

Arbeitsvorschrift

In einem typischen Experiment gibt man ein Äquivalent des Elektrophils zur Lösung von **1a**, **b** in THF bei -78°C . (Für die Synthese von **2a** wird leicht feuchtes AlCl_3 als HCl -Quelle verwendet.) Das Reaktionsgemisch wird aus einer Entfernung von 10–20 cm mit einer normalen Projektorlampe (300 W) für 2–3 h bestrahlt. Während dieser Zeit ändert sich die Farbe der Lösung von hellgelb nach blau. Die Verbindungen **2a–e** werden säulenchromatographisch (Silicagel, -30°C) gereinigt (10% THF/ CH_2Cl_2 für **2a**, CH_2Cl_2 für **2b** und 2% THF/ CH_2Cl_2 für **2c–e**) und aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert (Ausbeuten: 80% für **2a**, 68% für **2b**, 77% für **2c** und 51% für **2d**). Die Verbindung **2e** wurde nur mit 20% Ausbeute und etwa 80% Reinheit isoliert.

Eingegangen am 20. Dezember 1991 [Z 5086]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 107133-58-4; **1b**, 140903-07-7; **2a**, 140926-02-9; **2b**, 140903-08-8; **2c**, 140903-09-9; **2d**, 140903-10-2; **2e**, 140903-11-3; $\text{ClC}(\text{O})\text{CMe}_3$, 3282-30-2; $\text{ClC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe}$, 100-07-2; $\text{ClSi}(\text{CMe}_3)_2\text{Ph}$, 140903-06-6.

- [1] A. Mayr, C. M. Bastos, *Prog. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [2] F. R. Kreissl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 632.
- [3] S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **1984**, 3, 476.
- [4] R. N. Vrtis, S. Liu, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Organometallics* **1991**, 10, 275.
- [5] a) F. R. Kreissl, W. Sieber, M. Wolfgruber, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 493; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 631; b) *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1419.
- [6] J. B. Sheridan, D. B. Poursreau, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1988**, 7, 289.
- [7] G. A. McDermott, A. M. Dorries, A. Mayr, *Organometallics* **1987**, 6, 925.
- [8] **1b**: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2002$ (s), 1930 (s) (CO).
- [9] A. Mayr, M. A. Kjelberg, K. S. Lee, M. F. Asaro, T. Hsieh, *Organometallics* **1987**, 6, 2610.
- [10] J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 1.
- [11] Charakteristische spektroskopische Daten der Verbindungen **2a–e**.
2a: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 1.36$ (virt. t, $J = 4.2$ Hz, 18H; PMe_3), 7.3–7.8 (m, 5H; Ph), 10.30 (br, 1H; OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 194.3$ (PhCCO), 229.3 (PhCCO), 238.5 (CO); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3250$ (m, OH), 1941 (s, CO); (CH_2Cl_2 , 25°C): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1940$, 1925 (CO). – **2b**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 1.41$ (virt. t, $J = 4.4$ Hz, 18H; PMe_3), 1.45 (s, 9H; CMe_3), 7.40–8.14 (m, 5H; Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 173.0$ (C=O), 212.1 (PhCCO), 224.2 (PhCCO), 233.8 (t, $J(\text{P,C}) = 6.2$ Hz, CO); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1945$ (s, CO), 1744 (m, C=O). – **2c**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 1.43$ (virt. t, $J = 4.3$ Hz, 18H; PMe_3), 3.91 (s, 3H; MeO), 7.0–8.3 (m, 9H; Ph, C_6H_4); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 165.6$ (C=O), 213.2 (PhCCO), 225.8 (t, $J(\text{P,C}) = 5$ Hz; PhCCO), 233.4 (t, $J(\text{P,C}) = 6$ Hz; CO); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1954$ (s, CO), 1742 (m, C=O). – **2d**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 1.18$ (s, 9H; CMe_3), 1.63 (virt. t, $J = 4.4$ Hz, 6H; PMe_2Ph), 1.85 (t, $J(\text{P,H}) = 4.4$ Hz, 6H; PMe_2Ph), 7.1–7.6 (m, 15H; Ph, C_6H_4); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 171.9$ (C=O), 213.3 (t, $J(\text{P,C}) = 4.5$ Hz; PhCCO), 223.3 (t, $J(\text{C,P}) = 4.5$ Hz; PhCCO), 233.2 (t, $J(\text{P,C}) = 6.0$ Hz; CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1945$ (s, CO), 1744 (m, C=O). – **2e**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 1.22$ (s, 9H; CMe_3), 1.40 (virt. t, $J = 4.3$ Hz, 18H; PMe_3), 6.9–7.8 (m, 15H; Ph, SiPh_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 211.9$ (PhCCO), 225.3 (PhCCO), 233.3 (CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1943$ (s, CO), 1649 (w, CCO).
- [12] J. M. Jenkins, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1407.
- [13] Kristallographische Daten für **2a** und **2c**. **2a**: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{W}$, $M = 553.06$, $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 8.668(2)$, $b = 25.76(1)$, $c = 9.541(4)$ Å, $\beta = 102.79(4)^{\circ}$, $V = 2078(3)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.768$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 60.93$ cm $^{-1}$, 1533 unabhängige Reflexe beobachtet, $3^{\circ} < 2\theta < 47.9^{\circ}$, $R = 0.029$, $R_w = 0.037$. **2c**: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{W}$, $M = 687.19$, $Pca2_1$ (Nr. 29), $a = 15.584(1)$, $b = 12.599(1)$, $c = 13.962(1)$ Å, $\beta = 90.0^{\circ}$, $V = 2741.3(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.665$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 46.40$ cm $^{-1}$, 2206 unabhängige Reflexe beobachtet, $3^{\circ} < 2\theta < 60^{\circ}$, $R = 0.035$, $R_w = 0.034$, alle Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ($\lambda = 0.71069$ Å), ω -2 θ -Scan, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit Standard-Schweratommethoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, TEXRAY Programme. Für **2c** wurden beide Enantiomere untersucht. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56078, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] a) D. C. Brower, K. R. Birdwhistell, J. L. Templeton, *Organometallics* **1986**, 5, 94; b) W. J. Sieber, M. Wolfgruber, N. H. Tran-Huy, H. R.

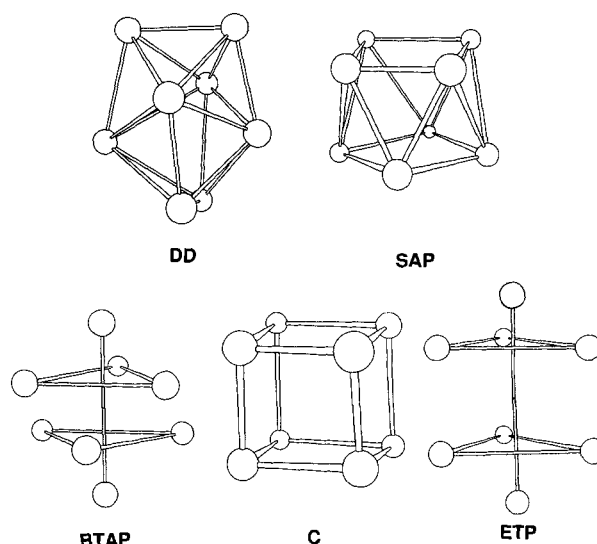
Schmidt, H. Heiss, P. Hofmann, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 341.

- [15] D. Mootz, J. Hocken, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1697.
- [16] E. O. Fischer, P. Friedrich, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 327.
- [17] J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, I. Moore, F. G. A. Stone, A. Stringer, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 100, 23.
- [18] P. J. Stang, M. Boehshar, H. Wingert, T. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3272.
- [19] K. A. Belsky, M. F. Asaro, S. Y. Chen, A. Mayr, *Organometallics*, im Druck.

Ein Übergangsmetall im Würfel: [$\text{Mn}^{2+} \subset [2.2.2]\text{Cryptand}$], ein Einschlußkomplex mit einem von sechs O- und zwei N-Donorzentren würfelförmig umgebenen Zentralatom**

Von Karl S. Hagen*

Diskrete Komplexe der Actinoiden, Lanthanoiden und der frühen Übergangsmetalle, in denen das Zentralatom achtfach koordiniert ist, sind weit verbreitet. In der Regel treten jedoch nur zwei Arten von Koordinationspolyedern auf: das Dodecaeder (DD, Punktgruppe D_{2d}) und das quadratische Antiprisma (SAP, D_{4d})^[1–3]. Rechnungen auf der Basis von abstoßenden Ligand-Ligand-Wechselwirkungen^[3–4] oder mit Hückel-Methoden^[5] ergaben energetisch höherliegende Hyperflächen für andere Koordinationsgeometrien wie die hexagonale Bipyramide (HB, D_{6h}), das zweifach überdachte trigonale Antiprisma (BTAP, D_{3d}), das zweifach endständig-überdachte trigonale Prisma (ETP, D_{3h}), das zweifach überdachte trigonale Prisma (BTP, C_{2v}), das quadratische Prisma (SP, D_{4h}) und den Würfel (C, O_h) (Schema 1). In den seltenen Fällen, in denen ein Metall-Ion der mittleren und späten Übergangsmetalle achtfach koordiniert vorliegt, sind die Liganden überwiegend zweizählig und ihr „Bißwinkel“ ist klein, wie beispielsweise bei NO_3^-



Schema 1.

[*] Prof. K. S. Hagen
Department of Chemistry, Emory University
1515 Pierce Drive, Atlanta, GA 30322 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Research Committee der Emory University gefördert.

(51.8–53.7°)^[6]. Es sind jedoch Mn^{II} ,^[7] Fe^{II} ,^[8] und Ag^{I} -Sandwich-Komplexe^[9] mit vierzähligen Kronenethern bekannt; wir haben jüngst analog gebaute Sandwich-Komplexe mit SAP-Geometrie mit kleinen, zweiwertigen Metall-Ionen der ersten Übergangsreihe (Fe^{II} und Mn^{II}) und makrocyclischen Tetraaza-Liganden hergestellt^[10].

Makrobicyclische Liganden wurden verwendet, um Komplexen mit sechsfach koordiniertem Zentralatom ungewöhnliche kinetische, thermodynamische oder stereochemische Eigenschaften zu verleihen^[11]. Man kann daher auch von Komplexen mit Achtfachkoordination strukturelle Besonderheiten erwarten, wenn man Liganden wie Lehns makrobicyclische Diazapolyoxa-Cryptanden einsetzt^[12]. Dies wurde bereits im Falle von [2.2.2]Cryptaten mit den großen Kationen Cs^+ ^[14] und K^+ ^[15] beobachtet, deren Koordinationspolyeder die seltene – in diesen Fällen leicht trigonal-verzerrte – ETP-Geometrie aufweisen. Die Koordinationspolyeder der Na^+ -[2.2.2]Cryptate nähern sich durch eine Drehung der Dreiecksflächen stärker der BTAP-Geometrie an. Eine noch stärkere Annäherung an eine BTAP- oder C-Geometrie sollte mit kleineren sphärischen Kationen wie dem High-spin- d^5 -Mangan(II)-Ion möglich sein. Übergangsmetall-[2.2.2]Cryptate konnten noch nicht isoliert werden, obwohl es bereits Untersuchungen gibt, die auf eine schwache Bindung in protischen Medien hindeuten^[17]. Dies sollte jedoch kein Hinderungsgrund dafür sein, diese Komplexe nicht aus aprotischen Medien isolieren zu können.

Es gelang uns in der Tat, das CF_3SO_3^- -Salz von $[\text{Mn}^{2+} \subset [2.2.2]\text{Cryptand}]$ **1** zu isolieren, den ersten diskreten Komplex eines achtfach koordinierten Übergangsmetalls mit idealisiert kubischer Symmetrie und den ersten Übergangsmetall-Komplex mit diesem Liganden. So stehen einer Vielzahl von Cryptaten mit Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und einigen Lanthanoid-Ionen^[18] nur zwei strukturell charakterisierte Übergangsmetall-Cryptate gegenüber. Dies sind ein Co^{II} -^[19] und ein Ni^{II} -Cryptat^[20] mit dem kleineren [2.2.1]Cryptanden, in denen das Zentralatom sieben- bzw. sechsfach koordiniert ist.

Das Cryptat **1** (Abb. 1) besteht aus einem Mn^{II} -Ion, das vollständig vom Cryptanden eingeschlossen ist. Das Metallkation befindet sich auf einer kristallographischen D_3 -Lage und ist deutlich von den CF_3SO_3^- -Ionen getrennt. Die dreizählige Achse verläuft durch das Mn- und die beiden N-Atome

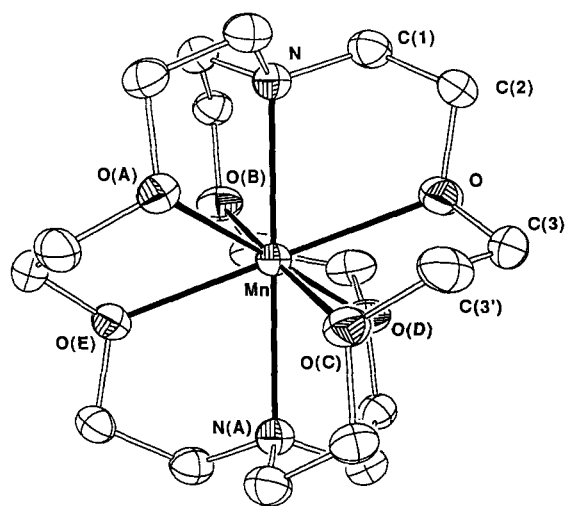


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn–N 2.406(4), Mn–O 2.393(2), $\text{N} \cdots \text{N(A)}$ 4.81, $\text{O} \cdots \text{O(E)}$ 4.79; N–Mn–O 69.4(1), N–Mn–O(C) 110.6(1), O–Mn–O(A) 108.3(1), O–Mn–O(C) 69.4(1), O–Mn–O(D) 74.0(1), O–Mn–O(E) 177.3(1), N(1)–Mn–N(1') 111.4(2), N(1)–Mn–N(3) 144.2(2).

me; die drei zweizähligen Achsen gehen durch das Mn-Atom und halbieren jeweils die C3–C3'-Bindungen. Die Achtfachkoordination des Mn-Atoms in **1** (mit kristallographisch bedingter BTAP-Symmetrie) wird durch die sechs O-Atome (die symmetrieäquivalent sind) und zwei symmetrieverwandte N-Atome erreicht. Wie in Abbildung 2 verdeutlicht, liegen diese Atome an den Eckpunkten eines Würfels, der das Mn-Atom einschließt, was diesem Cryptat idealisiert kubische Symmetrie verleiht (Punktgruppe O_h). Die Kantenlängen

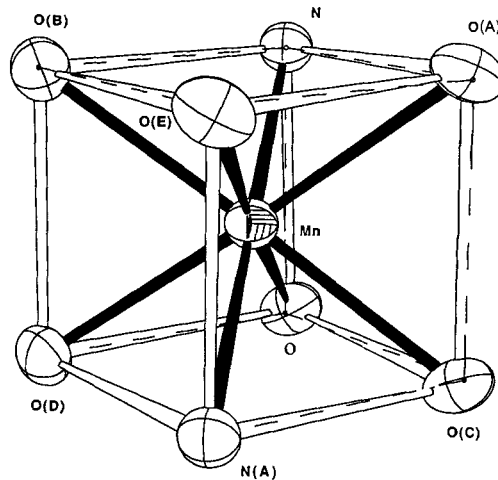


Abb. 2. Zentraler Bereich von **1**. Gezeigt ist die kubische Anordnung der O- und N-Donorzentren um Mn^{2+} mit der bestmöglichen Anpassung an einen idealen Würfel der Kantenlänge 2.777 Å (gestrichelte Linien). Winkel [°] und Bindungslängen [Å] des dargestellten Würfels: O–N–O(A) 90.5, N–O–O(C) 92.6, N–O–O(D) 89.3, O(C)–O–O(D) 87.6; $\text{N} \cdots \text{O}$ 2.733, $\text{O} \cdots \text{O(C)}$ 2.724, $\text{O} \cdots \text{O(D)}$ 2.881.

des Würfels betragen 2.7333 Å ($\text{N} \cdots \text{O}$) und 2.724 Å ($\text{O} \cdots \text{O}$). Diese Werte gelten für Donoratome, die mit dem Mn-Atom und den CH_2 -Einheiten fünfgliedrige Ringe bilden. Der O–O-Abstand zwischen den O-Atomen getrennter Untereinheiten des Cryptanden beträgt 2.881 Å. Die L–Mn–L-Bißwinkel innerhalb der fünfgliedrigen Ringe betragen 69.4(1)°; gehören die beiden O-Atome verschiedenen Ringen an, beträgt dieser Winkel jedoch 74.0(1)°. Die mittlere Abweichung irgendeines von je vier N- und O-Atomen, die eine Würffläche aufspannen, von diesen Flächen beträgt 0.017 Å, der Abstand des Mn-Atoms zu den sechs Würfflächen beträgt jeweils 1.383 Å. Die Koordinationsstellen der O-Atome weichen lediglich um 0.073 Å von den Ecken eines perfekt innenzentrierten Würfels der Kantenlänge 2.777 Å ab (Abb. 2). Die Mn–O-Bindungslängen sind aufgrund der Symmetrie gleichlang und innerhalb der Fehlergrenzen für die Mn–N-Bindungslängen 2.406(4) Å. Wie für eine höhere Koordinationszahl zu erwarten, sind die Mn–L-Bindungen beträchtlich länger als in Komplexen, in denen Mn^{II} sechsfach koordiniert ist, aber in etwa gleich denen im quadratisch-antiprismatischen Dikation $[\text{Mn}(\text{cyclen})]^{2+}$ (2.384–2.435 Å)^[10] (cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan). Die einzigen anderen bekannten diskreten würfförmigen Komplexe sind $[\text{La}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ ^[21] ($\text{bpyO}_2 = 2,2'$ -Bipyridin- N,N' -dioxid) und das Anion in $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{U}(\text{NCS})_8]^{12-}$.

Die große Flexibilität des [2.2.2]Cryptanden zeigt sich in der Länge der Würfel-diagonalen $\text{N} \cdots \text{N}$. Mit 4.462 Å gehört der N–N-Abstand zu den kürzesten bisher bekannten von [2.2.2]Cryptaten und ist beträchtlich geringer als in $[\text{Cs}^+ \subset [2.2.2]\text{Cryptand}]$ (6.1 Å)^[14] und im leeren Cryptanden (6.872 Å)^[23].

Das Metallatom hat eine schiefe (oblique, ob) Anordnung der C3–C3'-Gruppen des Liganden entlang der dreizähligen

Achse induziert – im Gegensatz zur parallelen (*lel*) Konfiguration des Cryptanden und der Cryptate größerer Kationen. Dies erzeugt ein chirales Dikation, das in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe als 1:1-Gemisch beider Enantiomere vorliegt. Die starke Änderung der Konformation des Liganden bei der Komplexbildung und das Fehlen von Kristallfeld-Stabilisierungsenergie im Falle des High-spin- d^5 -Mangan(II)-Ions^[24] legt nahe, daß dieser Komplex kinetisch labil ist. Er ist jedoch stabil in wasserfreiem Acetonitril; sein EPR-Spektrum in Acetonitril unterscheidet sich deutlich vom EPR-Spektrum von $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ^[24b]. Ein Spektrum von pulverförmigem $1-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ zeigt ein breites Signal bei $g = 2.03$; Pulver- und ausgerichtete Einkristallproben von $1-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ in einer diamagnetischen Matrix (1% in $[\text{Cd} \subset [2.2.2]\text{Cryptand}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ^[25]) ergeben gut aufgelöste Viellinien-Spektren mit einer kleinen Nullfeldaufspaltung, $D = 220 \text{ G}$ (Abb. 3).

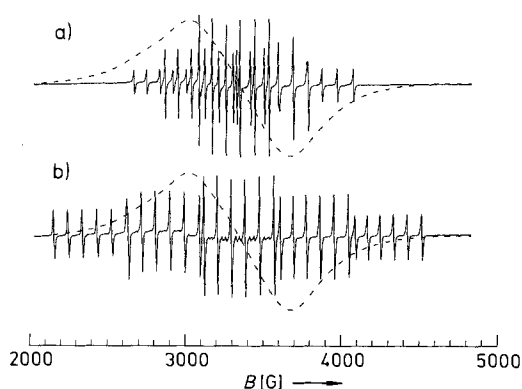


Abb. 3. EPR-Spektrum (X-Band) von $1-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ in einer $[\text{Cd} \subset [2.2.2]\text{-Cryptand}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ -Matrix (1%) bei 21 °C. a) Spektrum eines Einkristalls bei senkrechter Ausrichtung des Feldes zur Hauptachse. b) Parallele Ausrichtung. Das gestrichelte Signal stammt von einer unverdünnten Probe von pulverförmigem $1-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

Experimentelles

Das Triflat-Salz von **1** erhält man als farblose, analytisch reine [26], zur Röntgenstrukturanalyse [27] geeignete hexagonale Plättchen in 80% Ausbeute, wenn man Diethylether in eine Lösung äquimolarer Mengen $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ und Cryptand unter N_2 diffundieren läßt.

Eingegangen am 1. Oktober 1991,
ergänzte Fassung am 12. März 1992 [Z 4944]

CAS-Registry-Nummern:

$1-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 141319-70-2; $[\text{Cd} \subset [2.2.2]\text{Cryptand}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 141394-64-1.

- [1] S. J. Lippard, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 109–193.
- [2] M. G. B. Drew, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 24, 179–275.
- [3] D. L. Keppert, *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, 24, 179–249.
- [4] I. G. Shterev, G. S. Nikolov, N. Trendafilova, R. Kirov, *Polyhedron* **1991**, 10, 393–402.
- [5] J. K. Burdett, R. Hoffmann, R. C. Fay, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2553–2568.
- [6] C. Bellitto, L. Gastaldi, A. A. G. Tomlinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 989; J. G. Bergman, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1208.
- [7] B. B. Hughes, R. C. Haltiwanger, C. G. Pierpont, M. Hampton, G. L. Blackmer, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1801–1803.
- [8] K. Meier, G. Rihs, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 879–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 858–859.
- [9] P. G. Jones, T. Gries, H. Grützner, H. W. Roesky, J. Schimkowiak, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 357–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 376.
- [10] M. Sakuta, K. S. Hagen, unveröffentlicht.
- [11] a) J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3500–3502; b) E. Larsen, G. N. La Mar, B. E. Wagner, J. E. Parks, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2652–2668; c) A. M. Sargeson, *Chem. Br.* **1979**, 15, 23–27; d) A. M. Sargeson, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 1603–1619; e) P. Comba, A. M. Sargeson, L. M. Engelhardt, J. M. Harrowfield, A. H. White, E. Horn, M. R. Snow, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2325–2327; f) T. J. McMurray, M. W. Hosseini, T. M. Garrett, F. E. Hahn, Z. E. Reyes, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7196–7198.

- [12] J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 49–57; J.-M. Lehn, *Science* **1985**, 227, 849–856.
- [13] Abkürzungen: [2.2.2]Cryptand: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan; [2.2.1]Cryptand: 4,7,13,16,21-pentaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.5]tricosan; cyclen: 1,4,7,10-tetraazacyclododecane. Die Bildung eines Einschlußkomplexes wird durch das Symbol \subset angezeigt.
- [14] a) D. Moras, B. Metz, R. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 29, 388–396; b) R. H. Huang, D. L. Ward, M. E. Kuchenmeister, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5561.
- [15] D. Moras, B. Metz, R. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 29, 383–388.
- [16] D. Moras, R. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 29, 396–403.
- [17] a) F. Arnaud-Neu, B. Spiess, M.-J. Schwing-Weill, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 2633–2643; b) G. Anderegg, *ibid.* **1981**, 64, 1790–1795.
- [18] R. Hilgenfeld, W. Saenger in *Host Guest Complex Chemistry/Macrocycles* (Hrsg.: F. Vögtle, E. Weber), Springer, Berlin, **1985**, S. 43–124.
- [19] F. Mathieu, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 816.
- [20] S. B. Larson, J. N. Ramsden, S. H. Simonsen, J. J. Lagowski, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, 39, 1646–1648.
- [21] A. R. Al-Karaghoul, R. O. Day, J. S. Wood, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3702–3706.
- [22] R. Countryman, W. S. McDonald, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, 33, 2212.
- [23] B. Metz, D. Moras, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 423–429.
- [24] a) Das magnetische Moment bei Raumtemperatur beträgt $5.7 \mu_B$ im Festkörper und gelöst in CD_3CN . b) EPR in CH_3CN (21 °C), $1-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$: $g = 2.03$, $A_{\text{iso}} = 91 \text{ G}$, $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$: $g = 2.02$, $A_{\text{iso}} = 93 \text{ G}$.
- [25] K. S. Hagen, unveröffentlicht. Kristallstrukturanalyse: $[\text{Cd} \subset [2.2.2]\text{-Cryptand}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$: Trigonale Raumgruppe $P3_21$, $a = 8.968(3) \text{ \AA}$, $c = 10.677(7) \text{ \AA}$, $V = 743.7(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$. Dieser Einschlußkomplex weist eine stärkere trigonale Verzerrung und Abweichung von kubischer Symmetrie auf als **1** (Cd-N 2.389, Cd-O 2.498 Å (3)).
- [26] Korrekte C,H,N,S-Analyse für $1-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. Das Salz schmilzt nicht unter 330 °C.
- [27] Kristallstrukturanalyse: $1-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. Trigonale Raumgruppe $P3_21$, $a = 8.905(3) \text{ \AA}$, $c = 21.140(8) \text{ \AA}$, $V = 1449.6(9) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.671 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$. 702 Reflexe, $T = 225 \text{ K}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $2\theta = 60^\circ$ Einkristall-Diffraktometer. Strukturlösung mit Patterson (SHELXS-86)- und Differenz-Fourier-Methoden. $R = 0.0398$, $R_w = 0.056$. 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.

$[(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{OsAg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$, eine Modellverbindung für Intermediate bei Elektronentransfer-Reaktionen**

Von Lin Song und William C. Trogler*

Elektronentransfer-Reaktionen wurden in den letzten Jahren gründlich untersucht; über die Struktur von Komplexen, die der eigentlichen Elektronenübertragung vorangehen, ist allerdings noch recht wenig bekannt, da diese kurzlebig und instabil sind. Die Marcus-Theorie des Elektronentransfers zwischen einem Donor D und einem Acceptor A postuliert die Zusammenlagerung der Reaktanten zu einem metastabilen D-A-Komplex, an den sich der Elektronentransfer anschließt^[1]. Dieser Mechanismus spielt möglicherweise auch bei der Elektronenübertragung in lebenden Organismen eine Rolle^[2, 3].

Silber(I)-salze sind gängige Reagentien zur Erzeugung von organischen und metallorganischen Radikalen durch Ein-Elektronen-Oxidation und sind eine der Grundlagen der Photoindustrie. In einer früheren Arbeit konnte die Bildung eines Intermediats bei der Oxidation von $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit AgPF_6 spektroskopisch nachgewiesen werden, isolieren und charakterisieren ließ sich diese Zwischenstufe aufgrund ihrer Kurzlebigkeit jedoch nicht^[4].

* Prof. W. C. Trogler, L. Song
Department of Chemistry, 0506
University of California, San Diego
9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093-0506 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-88-15958) gefördert.