

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 $10\text{--}20\text{ cm}$ mit einer normalen Projektionslampe (300 W) für $2\text{--}3\text{ h}$ 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; $\text{Cl}(\text{O})\text{CMe}_3$, 3282-30-2; $\text{Cl}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{--OMe}$, 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. Pourreau, 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): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2002 (s), 1930 (s) (CO).
- [9] A. Mayr, M. A. Kjelsberg, 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): δ = 1.36 (virt. t, J = 4.2 Hz, 18H; PMMe_3), 7.3–7.8 (m, 5H; Ph), 10.30 (br, 1H; OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): δ = 194.3 (PhCCO), 229.3 (PhCCO), 238.5 (CO); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3250 (m, OH), 1941 (s, CO); (CH_2Cl_2 , 25°C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1940, 1925 (CO). – **2b**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ = 1.41 (virt. t, J = 4.4 Hz, 18H; PMMe_3), 1.45 (s, 9H; CMe_3), 7.40–8.14 (m, 5H; Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): δ = 173.0 (C=O), 212.1 (PhCCO), 224.2 (PhCCO), 233.8 (t, $J(\text{P},\text{C})$ = 6.2 Hz; CO); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1945 (s, CO), 1744 (m, C=O). – **2c**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ = 1.43 (virt. t, J = 4.3 Hz, 18H; PMMe_3), 3.91 (s, 3H; MeO), 7.0–8.3 (m, 9H; Ph, C_6H_4); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): δ = 165.6 (C=O), 213.2 (PhCCO), 225.8 (t, $J(\text{P},\text{C})$ = 5 Hz; PhCCO), 233.4 (t, $J(\text{P},\text{C})$ = 6 Hz; CO); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1954 (s, CO), 1742 (m, C=O). – **2d**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ = 1.18 (s, 9H; CMe_3), 1.63 (virt. t, J = 4.4 Hz, 6H; PMMe_2Ph), 1.85 (t, $J(\text{P},\text{H})$ = 4.4 Hz, 6H; PMMe_2Ph), 7.1–7.6 (m, 15H; Ph, C_6H_4); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): δ = 171.9 (C=O), 213.3 (t, $J(\text{P},\text{C})$ = 4.5 Hz; PhCCO), 223.3 (t, $J(\text{C},\text{P})$ = 4.5 Hz; PhCCO), 233.2 (t, $J(\text{P},\text{C})$ = 6.0 Hz; CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1945 (s, CO), 1744 (m, C=O). – **2e**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ = 1.22 (s, 9H; CMe_3), 1.40 (virt. t, J = 4.3 Hz, 18H; PMMe_3), 6.9–7.8 (m, 15H; Ph, SiPh_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): δ = 211.9 (PhCCO), 225.3 (PhCCO), 233.3 (CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1943 (s, CO), 1649 (w, CO).
- [12] J. M. Jenkins, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1407.
- [13] Kristallographische Daten für **2a** und **2c**. **2a**: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$, M = 553.06, $P2_1/n$ (Nr. 14), a = 8.668(2), b = 25.76(1), c = 9.541(4) Å, β = 102.79(4)°, 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**: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$, M = 687.19, $Pca2_1$ (Nr. 29), a = 15.584(1), b = 12.599(1), c = 13.962(1) Å, β = 90.0°, 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, MoK_α -Strahlung, (λ = 0.71069 Å), ω -2θ-Scan, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit Standard-Schweratommethode, 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.
 - 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.

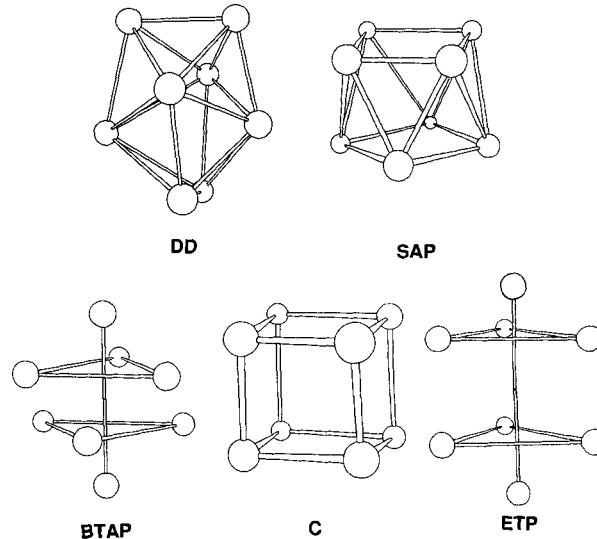
- [15] D. Mootz, J. Hocken, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1697.
- [16] E. O. Fischer, P. Friedrich, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 327.
- [17] J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, I. Moore, 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:

$[\text{Mn}^{2+} \subset \text{[2.2.2]} \text{Cryptand}]$, 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 Dodekaeder (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 höherliegendere 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 zweizähnig und ihr „Bilzwinkel“ 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 Übergangssreihe (Fe^{II} und Mn^{II}) und makrocyclischen Tetraaza-Liganden hergestellt^[10].

Makrobicyclische Liganden wurden verwendet, um Komplexe 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 Diazopolyoxa-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-d⁵-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 CF₃SO₃⁻-Salz von [Mn²⁺ ⊂ [2.2.2]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 Metall-Ion befindet sich auf einer kristallographischen D₃-Lage und ist deutlich von den CF₃SO₃⁻-Ionen getrennt. Die dreizählige Achse verläuft durch das Mn- und die beiden N-Atome;

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 symmetriäquivalent 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

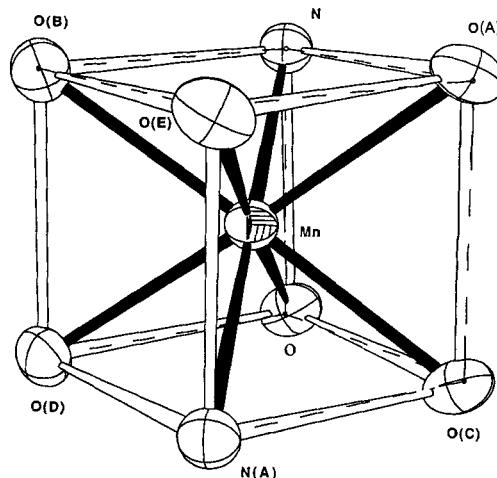


Abb. 2. Zentraler Bereich von **1**. Gezeigt ist die kubische Anordnung der O- und N-Donorzentren um Mn²⁺ mit der bestmöglichen Anpassung an einen idealen Würfel der Kantenlänge 2.777 Å (gestrichelte Linien). Winkel [°] und Bindungslängen [Å] des dargestellten Würfels: O-N-O(A) 90.5, N-O-O(C) 92.6, N-O-O(D) 89.3, O(C)-O-O(D) 87.6; N···O 2.733, O···O(C) 2.724, O···O(D) 2.881.

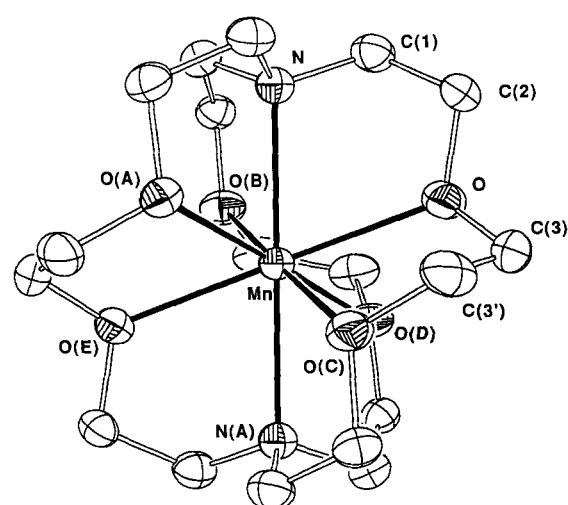


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn-N 2.406(4), Mn-O 2.393(2), N···N(A) 4.81, O···O(E) 4.79; N-Mn-O 69.4(1), N-Mn-O(C) 110.6(1), O-Mn-O(A) 108.3(1), O-Mn-O(C) 69.4(1), O-Mn-O(D) 74.0(1),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

des Würfels betragen 2.733 Å (N···O) und 2.724 Å (O···O). Diese Werte gelten für Donoratome, die mit dem Mn-Atom und den CH₂-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 Würfelfläche aufspannen, von diesen Flächen beträgt 0.017 Å, der Abstand des Mn-Atoms zu den sechs Würfelflächen 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 [Mn(cyclen)]²⁺ (2.384–2.435 Å)^[10] (cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan). Die einzigen anderen bekannten diskreten würfelförmigen Komplexe sind [La(bpyO₂)₄]³⁺^[21] (bpyO₂ = 2,2'-Bipyridin-N,N'-dioxid) und das Anion in (Et₄N)₄[U(NCS)₈]^[22].

Die große Flexibilität des [2.2.2]Cryptanden zeigt sich in der Länge der Würfeldiagonalen N···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 [Cs⁺ ⊂ [2.2.2]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 Komplexierung und das Fehlen von Kristallfeld-Stabilisierungsenergie im Falle des High-spin-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 $Mn(CF_3SO_3)_2$ ^[24b]. Ein Spektrum von pulverförmigem $1-(CF_3SO_3)_2$ zeigt ein breites Signal bei $g = 2.03$; Pulver- und ausgerichtete Einkristall-Proben von $1-(CF_3SO_3)_2$ in einer diamagnetischen Matrix (1% in $[Cd \subset [2.2.2]\text{Cryptand}](CF_3SO_3)_2$)^[25] ergeben gut aufgelöste Viellinien-Spektren mit einer kleinen Nullfeldaufspaltung, $D = 220$ G (Abb. 3).

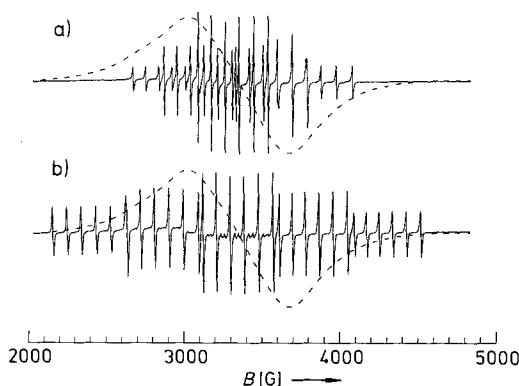


Abb. 3. EPR-Spektrum (X-Band) von $1-(CF_3SO_3)_2$ in einer $[Cd \subset [2.2.2]\text{-Cryptand}](CF_3SO_3)_2$ -Matrix (1%) bei 21 °C. a) Spektrum eines Einkristalls bei senkrechter Ausrichtung des Feldes zur Hauptachse. b) Parallel ausgerichtete Ausrichtung. Das gestrichelt gezeichnete Signal stammt von einer unverdünnten Probe von pulverförmigem $1-(CF_3SO_3)_2$.

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 $Mn(CF_3SO_3)_2$ $2\text{CH}_3\text{CN}$ und Cryptand unter N_2 diffundieren läßt.

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

CAS-Registry-Nummern:

$1-(CF_3SO_3)_2$, 141319-70-2; $[Cd \subset [2.2.2]\text{Cryptand}](CF_3SO_3)_2$, 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. Tredafilova, 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. Grützmacher, 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. Schweng-Weill, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2633–2643; b) G. Anderegg, *ibid.* **1981**, *64*, 1790–1795.
- [18] R. Hilgenfeld, W. Saenger in *Guest Host 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-Karaghoubi, 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), $1-(CF_3SO_3)_2$: $g = 2.03$, $A_{iso} = 91$ G, $Mn(CF_3SO_3)_2$: $g = 2.02$, $A_{iso} = 93$ G.
- [25] K. S. Hagen, unveröffentlicht. Kristallstrukturanalyse: $[Cd \subset [2.2.2]\text{-Cryptand}](CF_3SO_3)_2$: Trigonale Raumgruppe $P321$, $a = 8.968(3)$, $c = 10.677(7)$ Å, $V = 743.7(6)$ Å³, $Z = 1$. 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 $1-(CF_3SO_3)_2$. Das Salz schmilzt nicht unter 330 °C.
- [27] Kristallstrukturanalyse: $1-(CF_3SO_3)_2$. Trigonale Raumgruppe $P3c1$, $a = 8.905(3)$, $c = 21.140(8)$ Å, $V = 1449.6(9)$ Å³, $\rho_{ber.} = 1.671 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, 702 Reflexe, $T = 225$ K, $Mo_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $2\theta = 60^\circ$ 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.

$[(CO)_3(PPh_3)_2OsAg(O_2CCF_3)]$, 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 Reagenzien 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 *trans*- $[Fe(CO)_3(PPh_3)_2]$ 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.