

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<sup>[24]</sup> 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  $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ <sup>[24b]</sup>. 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  $[\text{Cd} \subset [2.2.2]\text{Cryptand}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ <sup>[25]</sup>) ergeben gut aufgelöste Viellinien-Spektren mit einer kleinen Nullfeldaufspaltung,  $D = 220 \text{ G}$  (Abb. 3).

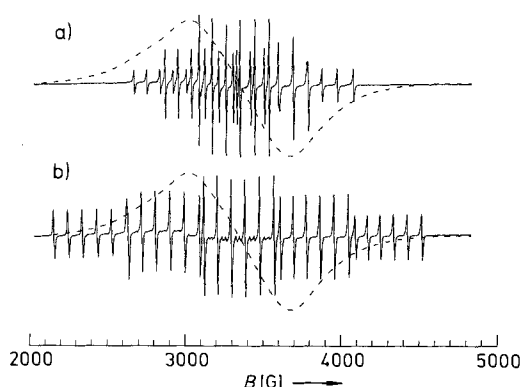


Abb. 3. EPR-Spektrum (X-Band) von  $1-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  in einer  $[\text{Cd} \subset [2.2.2]\text{-Cryptand}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ -Matrix (1%) bei  $21^\circ\text{C}$ . a) Spektrum eines Einkristalls bei senkrechter Ausrichtung des Feldes zur Hauptachse. b) Parallele Ausrichtung. Das 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  $\text{N}_2$  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. Grützmaier, 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  $\text{CD}_3\text{CN}$ . b) EPR in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $21^\circ\text{C}$ ),  $1-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ :  $g = 2.03$ ,  $A_{\text{iso}} = 91 \text{ G}$ ,  $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ :  $g = 2.02$ ,  $A_{\text{iso}} = 93 \text{ G}$ .
- [25] K. S. Hagen, unveröffentlicht. Kristallstrukturanalyse:  $[\text{Cd} \subset [2.2.2]\text{-Cryptand}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ : Trigonale Raumgruppe  $P3_21$ ,  $a = 8.968(3)$ ,  $c = 10.677(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 743.7(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ . Dieser Einschlußkomplex weist eine stärkere trigonale Verzerrung und Abweichung von kubischer Symmetrie auf als **1** (Cd-N 2.389, Cd-O 2.498  $\text{ \AA}$  (3)).
- [26] Korrekte C,H,N,S-Analyse für  $1-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ . Das Salz schmilzt nicht unter  $330^\circ\text{C}$ .
- [27] Kristallstrukturanalyse:  $1-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ . Trigonale Raumgruppe  $P3_21$ ,  $a = 8.905(3)$ ,  $c = 21.140(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 1449.6(9) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.671 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ . 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<sup>[1]</sup>. Dieser Mechanismus spielt möglicherweise auch bei der Elektronenübertragung in lebenden Organismen eine Rolle<sup>[2, 3]</sup>.

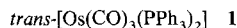
Silber(I)-salze sind gängige Reagentien zur Erzeugung von organischen und metallorganischen Radikalen durch Ein-Elektronen-Oxidation und sind eine der Grundlagen der Photoindustrie. In einer früheren Arbeit konnte die Bildung eines Intermediats bei der Oxidation von  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{AgPF}_6$  spektroskopisch nachgewiesen werden, isolieren und charakterisieren ließ sich diese Zwischenstufe aufgrund ihrer Kurzlebigkeit jedoch nicht<sup>[4]</sup>.

[\*] 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.

Beim Zerfall dieser Zwischenstufe entstand das Radikal  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$  und Silbermetall. Auf spektroskopische Befunde stützt sich auch die Vermutung, daß die Einelektronen-Oxidation von  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4\{\mu\text{-(MeO)}_2\text{PN(}i\text{Et)P(OMe)}_2\}_2]$  mit Silber(I)-salzen über einen „Inner-sphere“-Komplex verläuft, d.h. sich die Koordinationssphären der Reaktanten durchdringen. Es gelang jedoch nicht, Einkristalle dieser Zwischenstufe zu isolieren<sup>[5]</sup>. Wir berichten nun über die Kristallstruktur einer Zwischenstufe mit Metall-Metall-Bindung aus einer analogen Reaktion, die als Modell für einen Vorläuferkomplex bei Elektronentransfer-Reaktionen zwischen metallorganischen Verbindungen und Silber(I)-salzen angesehen werden kann.

Der Os-Komplex **1**, das höhere Homologe des eingangs erwähnten Fe-Komplexes, ist wie dieser trigonal-bipyrami-



dal gebaut<sup>[6, 7]</sup>, jedoch anfälliger gegenüber einer Einelektronen-Oxidation<sup>[8]</sup>. Wie Tabelle 1 zu entnehmen, ist die Oxidation von **1** mit  $\text{Ag}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  thermodynamisch stärker begünstigt als in THF. Führt man diese Reaktion nun in THF durch und extrahiert nach Entfernen des Lösungsmittels den Rückstand mit Benzol, so läßt sich der Os-Ag-Komplex **2** kristallin erhalten, der offensichtlich dem



$\text{Os}^0 \rightarrow \text{Ag}^{\text{I}}$ -Elektronentransfer vorausgeht. Dieser 1:1-Komplex ist nun ein struktureller Beweis, daß bei der  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Oxidation einer metallorganischen Verbindung Zwischenstufen mit Metall-Metall-Bindung auftreten. Dieser Komplex unterscheidet sich darüber hinaus von der Mehrzahl von 1:2-Addukten aus  $\text{Ag}^+$  und Übergangsmetallkomplexen<sup>[9]</sup>.

Tabelle 1. Redoxseigenschaften von  $\text{Ag}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$  und  $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  aus cyclovoltammetrischen Messungen [a].

Solvens	$(E_p)_{\text{red}}(\text{Ag}^+) [\text{V}]$	$(E_p)_{\text{ox}}(\text{Os}^0) [\text{V}]$	$\Delta E_p [\text{V}]$ [b]
THF	0.17	0.13	+0.04
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.41	0.04 [c]	+0.37
$\text{CH}_3\text{CN}$	-0.20 [d]	0.08	-0.28

[a] Experimentelle Bedingungen:  $[\text{AgO}_2\text{CCF}_3] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  (aus Löslichkeitsgründen  $< 0.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), Leitelektrolyt  $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6] = 0.1 \text{ M}$ ,  $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$ , Vorschubgeschwindigkeit =  $200 \text{ mVs}^{-1}$ , Platin-Arbeits- und Hilfselektrode gegen  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (0.1 M in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), keine  $iR$ -Kompensation. [b]  $\Delta E_p = (E_p)_{\text{red}}(\text{Ag}^+) - (E_p)_{\text{ox}}(\text{Os}^0)$ . [c]  $(E_p)_{\text{ox}}$  von **2** beträgt 0.55 V unter den gleichen experimentellen Bedingungen. [d]  $\text{Ag}^+$  wird in  $\text{CH}_3\text{CN}$  durch die Bildung von  $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$  stabilisiert.

Wie die Röntgenstrukturanalyse von **2** zeigt, ist das Os-Atom verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, und das  $\text{Ag}^+$ -Ion nähert sich dem Os-Atom äquatorial (Abb. 1). Die Winkel zwischen der Ag-Os-Bindung und den benachbarten CO-Liganden betragen  $69.0^\circ$  und  $73.5^\circ$ , die CO-Liganden können daher als halbverbrückend bezeichnet werden<sup>[10]</sup>. Diese geringfügige strukturelle Umordnung wurde auch im 1:2-Addukt  $[\text{Ag}(\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\eta\text{-C}_5\text{H}_5))_2](\text{PF}_6)$  beobachtet, dessen Kation als Ag-stabilisiertes Radikal angesehen werden kann<sup>[11]</sup>. Die Linearität der halbverbrückenden CO-Liganden in **2** legt nahe, daß die Ag-CO-Wechselwirkung im Ganzen abstoßend ist<sup>[12]</sup>. Es ist bekannt, daß 18e-Os-Kom-

plexe mit CO und Phosphanliganden Lewis-Basen sind, die Addukte mit Metall-Metall-Bindung bilden<sup>[13]</sup>, obwohl Os in diesen Komplexen annähernd oktaedrisch koordiniert ist. Das  $\text{Ag}^+$ -Ion in **2** ist, wie häufig in  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Komplexen, annähernd linear koordiniert. Der Ag-Os-Abstand von  $2.712(1) \text{ \AA}$  ist mit einer dativen Bindung  $\text{Os} \rightarrow \text{Ag}^+$  in Einklang.

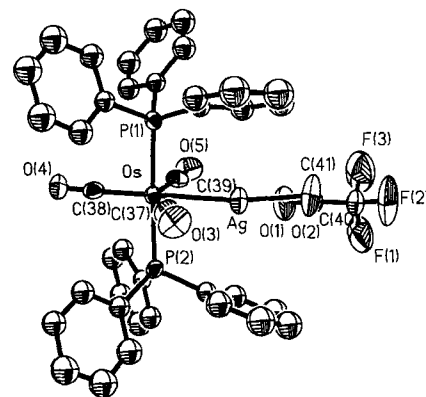


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Os-Ag  $2.712(1)$ , Os-P(1)  $2.386(2)$ , Os-P(2)  $2.396(2)$ , Os-C(37)  $1.936(11)$ , Os-C(38)  $1.904(12)$ , Os-C(39)  $1.912(10)$ , Ag-O(2)  $2.287(12)$ , C(37)-O(3)  $1.142(14)$ , C(38)-O(4)  $1.145(15)$ , C(39)-O(5)  $1.165(12)$ , C(41)-O(1)  $1.223(19)$ , C(41)-O(2)  $1.233(15)$ ; P(1)-Os-P(2)  $174.5(1)$ , P(1)-Os-Ag  $91.8(1)$ , P(2)-Os-Ag  $85.4(1)$ , Ag-Os-C(37)  $73.5(4)$ , Ag-Os-C(39)  $69.0(3)$ , C(37)-Os-C(38)  $113.7(5)$ , C(38)-Os-C(39)  $103.8(4)$ , Os-Ag-O(2)  $170.8(2)$ .

IR-Spektren von **2** in Lösung zeigen, daß die  $\nu(\text{CO})$ -Schwingung verglichen mit **1** um mehr als  $30 \text{ cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Das Oxidationspotential von **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist ebenfalls um  $0.51 \text{ V}$  positiver als das von **1**, wie cyclovoltammetrische Messungen ergaben (Tabelle 1). Wird **2** in THF gelöst, so erscheint im EPR-Spektrum ein schwaches Triplett-Signal, das durch Hyperfeinkopplung mit den zwei Phosphan-Liganden weiter aufgespalten ist ( $g = 2.006$ ,  $A_p = 16.3 \text{ G}$  (THF);  $g = 2.005$ ,  $A_p = 15.0 \text{ G}$  (Toluol)). Die Intensität des Triplett-Signals nimmt ab und verschwindet schließlich ganz, sobald Silbermetall und auch andere Zersetzungsprodukte auftreten. Dieses EPR-Signal ordnen wir dem kurzlebigen Radikal  $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$  zu, das sich langsam aus **2** in Lösung bildet. Zum Vergleich: Das EPR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigt ein Triplett-Signal bei  $g = 2.053$ ,  $A_p = 18.7 \text{ G}$ <sup>[15]</sup>. In  $\text{CH}_3\text{CN}$  ist **2** über mehrere Stunden stabil, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF entstehen jedoch Silbermetall und andere Oxidationsprodukte. Die Elektronenübertragung ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  schneller als in THF. Diese relativen Stabilitäten korrespondieren mit den berechneten Redoxpotentialen  $\Delta E_p$  aus Tabelle 1. Die Endprodukte des  $\text{Os}^0 \rightarrow \text{Ag}^{\text{I}}$ -Elektronentransfers sind  $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)](\text{O}_2\text{CCF}_3)$  und **1**, die bei der Disproportionierung des Kations in  $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2](\text{O}_2\text{CCF}_3)$ , einem 17-Elektronen-Radikal entstehen<sup>[16]</sup>. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bildet sich der bekannte Komplex  $\text{trans-}[\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[17]</sup>.

Sowohl  $\alpha$ -MO-Rechnungen als auch qualitative Kristallfeldstudien sagen voraus, daß das HOMO des trigonal-bipyramidalen **2**, das sich vom  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ableitet und sich in der Äquatorebene befindet ( $z$ -Achse als axial), doppelt entartet ist<sup>[15]</sup>. Die Struktur von **2** im Kristall legt nahe, daß die Lewis-Säure  $\text{Ag}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$  mit diesem Orbital in Wechselwirkung tritt und schließlich ein Elektron daraus entfernt. Die Fähigkeit von  $\text{Ag}^+$ , metallorganische Verbindungen durch Bildung eines Inner-sphere-Komplexes mit

Metall-Metall-Bindung zu oxidieren, könnte erklären, warum dieses Ion bei derartigen Oxidationen so wirksam ist. Die bei der Knüpfung der starken Metall-Metall-Bindung und bei der räumlichen Umverteilung in den Koordinationssphären von Os und Ag freiwerdende Energie reicht offenbar aus, um den Elektronentransfer und damit die Isolierung von **2** zu ermöglichen. Die Bildung von Silberkeimen kann ebenfalls eine Rolle spielen. Wir haben eine Induktionsperiode (die einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung gehorcht) beim weiteren Elektronentransfer von **2** in Dichlormethan beobachtet, die anscheinend mit der Bildung von Silbermetall einhergeht. Das gemessene Redoxpotential von  $\text{Ag}^+$  bezieht sich auf seine Reduktion zu Silbermetall. Eine Elektronentransfer-Reaktion würde aus **2** demnach zunächst ein solvatisiertes Ag-Atom freisetzen, das ein Intermediat mit höherem Energieinhalt sein könnte.

## Experimentelles

Alle Experimente wurden unter  $\text{N}_2$  in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. **1** wurde nach der Methode von Collman und Roper [6] hergestellt.

**2**: Unter Lichtausschluss wurden zu einer Mischung aus **1** (40 mg, 0.050 mmol) und  $\text{Ag}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$  (11 mg, 0.050 mmol) 10 mL THF gegeben und die entstandene Mischung 10 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und der hellbraune Rückstand mit 15 mL Benzol extrahiert. Nach Filtration wurde die Benzol-Lösung auf ca. 5 mL eingengt und 30 mL Pentan hinzugefügt. Dabei fielen 14 mg **2** (27% Ausb.) aus. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $2 \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$  erhielt man nach mehrtägiger Lagerung der Benzol/Pentan-Lösung bei  $5^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 15. November 1991 [Z 5020]

- [1] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 155.
- [2] H. B. Gray, B. G. Malmström, *Biochemistry* **1989**, 28, 7499.
- [3] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265.
- [4] P. K. Baker, N. G. Connelly, B. M. R. Jones, J. P. Maher, K. R. Somers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 579.
- [5] D. W. Engel, R. J. Haines, E. C. Horsfield, J. Sundermeyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1457.
- [6] J. P. Collman, W. R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 88, 3504.
- [7] J. K. Stalick, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 419.
- [8]  $E_{1/2} = 0.065 \text{ V}$  für  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vs.  $\text{Ag}/0.1 \text{ M AgNO}_3$  als Bezugselektrode in Acetonitril; M. J. Therien, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4037;  $E_{1/2} = -0.005 \text{ V}$  für  $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  unter den gleichen experimentellen Bedingungen.
- [9] a) A. Sykes, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8252; b) R. Usón, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 171; c) D. M. P. Mingos, M. J. Watson, *Transition Met. Chem.* **1991**, 16, 285; d) D. J. Liston, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6643; e) P. Braunstein, T. M. G. Carneiro, D. Matt, A. Tiripicchio, M. T. Carmellini, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 748; f) R. Usón, J. Fornies, M. Tomás, I. Ara, J. M. Casas, A. Martín, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2253.
- [10] Kristallstrukturanalyse von  $2 \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$ : Monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 11.042(2)$ ,  $b = 13.431(3)$ ,  $c = 27.709(5) \text{ Å}$ ,  $\beta = 101.05(1)^\circ$ ,  $V = 4033.2(14) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.744 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 3.767 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, 7134 unabhängige Reflexe, davon 4332 mit  $F_0 \geq 6.0\sigma(F_0)$ ,  $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , Empirische Absorptionskorrektur (Psi-Scan). Strukturverfeinerung mit Direkten Methoden,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.066$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55999, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] a) N. G. Connelly, A. R. Lucy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 43; b) N. G. Connelly, A. R. Lucy, J. D. Payne, A. M. R. Galas, W. E. Geiger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1879.
- [12] C. Q. Simpson, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1641.
- [13] a) F. W. B. Einstein, T. Jones, R. K. Pomeroy, P. Rushman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2707; b) H. B. Davis, F. W. B. Einstein, P. G. Glavina, T. Jones, R. K. Pomeroy, P. Rushman, *Organometallics* **1989**, 8, 1030; c) R. J. Batchelor, H. B. Davis, F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2036.
- [14] IR von **1**:  $\nu(\text{CO})$   $1890 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $1892 \text{ cm}^{-1}$  (THF); IR von **2**:  $\nu(\text{CO})$ : 1925(s), 1946(s), 2006(w)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$ : 1674  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $\nu(\text{CO})$ : 1927(s), 1946(s), 2010(w)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$ : 1676  $\text{cm}^{-1}$  (THF).
- [15] M. J. Therien, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3697.

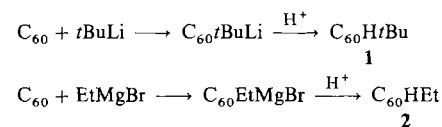
- [16] Die Intensität der Absorptionsbanden von  $\nu(\text{CO})$  bei 1975 und  $2045 \text{ cm}^{-1}$  sowie von  $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$  bei 1694 und  $1644 \text{ cm}^{-1}$  nimmt in einem konstanten Verhältnis zu. Verglichen mit  $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$  bei  $1676 \text{ cm}^{-1}$  in **2** und  $1692 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{Bu}_4\text{N}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ , ist die Verschiebung der Absorptionsbande einer der  $\text{O}_2\text{CCF}_3^-$ -Gruppen nach höherer Wellenzahl ( $1694 \text{ cm}^{-1}$ ) mit einer ionischen  $\text{O}_2\text{CCF}_3^-$ -Einheit in Einklang und die Verschiebung der Absorptionsbande der zweiten  $\text{O}_2\text{CCF}_3^-$ -Gruppe nach niedriger Wellenzahl ( $1644 \text{ cm}^{-1}$ ) ist typisch für eine  $\text{O}_2\text{CCF}_3^-$ -Gruppe, wenn sie als zweizähliger Ligand fungiert. Die relativen Lagen der Absorptionsbanden sind daher einem Komplex der Formel  $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\eta^2-\text{O}_2\text{CCF}_3)](\text{O}_2\text{CCF}_3)$  zuzuordnen. Die Absorptionsbande bei  $1892 \text{ cm}^{-1}$  tritt auch in **1** auf.
- [17] IR-Spektrum des Endprodukts der thermischen Umsetzung von **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\nu(\text{CO})$ : 1977(s) und  $2046(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$ :  $1691 \text{ cm}^{-1}$ . Zum Vergleich: Der bekannte Komplex  $[\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , hergestellt nach der Methode von Collman und Roper [6], verstärkte die Intensität dieser Absorptionsbanden, wenn man ihn der Reaktionslösung zusetzte. Die Absorptionsbande der unkoordinierten  $\text{O}_2\text{CCF}_3^-$ -Gruppe in  $[\text{Bu}_4\text{N}](\text{O}_2\text{CCF}_3)$  erscheint in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $1691 \text{ cm}^{-1}$ .

## Titration von $\text{C}_{60}$ : eine Methode zur Synthese von Organofullerenen\*\*

Von Andreas Hirsch\*, Antonio Soi und Heinrich R. Karfunkel

Die Synthese definierter Organofullerene ist immer noch eine große Herausforderung. Bis jetzt sind nur wenige Arbeiten bekannt, die die Darstellung isomerenreiner Einzelsubstanzen beschreiben<sup>[1-4]</sup>. Mögliche organische Reaktionen von  $\text{C}_{60}$  sind: 1) die Addition von Nucleophilen<sup>[5, 6]</sup>, 2) die Addition von Dienen und 1,3-Dipolen<sup>[3, 6]</sup>, 3) die Addition von Radikalen<sup>[7]</sup>. Da es sich bei  $\text{C}_{60}$  um ein polyfunktionelles Molekül handelt, wird bei Verwendung eines großen Überschußes an Reaktant, z. B. an Nucleophil, eine Myriade verschiedener Reaktionsprodukte gebildet<sup>[6]</sup>. Isomerenreine Einzelsubstanzen lassen sich aus solchen Reaktionsmischungen nicht mehr isolieren.

Um gezielt nucleophile Additionen an eine einzelne Doppelbindung in  $\text{C}_{60}$  zu erreichen und so die Ausbeute an Monoaddukten zu optimieren, haben wir verdünnte Lösungen von  $\text{C}_{60}$  in Toluol mit *tert*-Butyllithium und Ethylmagnesiumbromid titriert. Die Konzentrationen von  $\text{C}_{60}$ , Mono- und Mehrfachaddukten in Abhängigkeit von der Zugabe des Nucleophils haben wir quantitativ durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt. Dafür wurden die primär gebildeten Fulleride durch Protonierung mit methanolischer HCl in  $\text{C}_{60}\text{H}/\text{Bu}$  **1** bzw.  $\text{C}_{60}\text{HEt}$  **2** überführt (Schema 1). Auf diese Weise kann die Bildung von Produkten und



Schema 1. Synthese der Organofullerene **1** und **2**.

der Verbrauch von  $\text{C}_{60}$  durch Auswertung der Peakflächen sehr genau verfolgt werden (Abb. 1). Die simultane Aufnahme von UV/VIS-Spektren (200–500 nm) mit Hilfe eines Diodenarrays ermöglichte die zweifelsfreie Zuordnung der HPLC-Peaks zu den Verbindungen. Da auch andere anioni-

[\*] Dr. A. Hirsch, A. Soi  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen  
Dr. H. R. Karfunkel  
Ciba Geigy AG, Basel (Schweiz)

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