

Achse induziert – im Gegensatz zur parallelen (*l*/*e*) 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 $\mathbf{1}-(CF_3SO_3)_2$ zeigt ein breites Signal bei $g = 2.03$; Pulver- und ausgerichtete Einkristall-Proben von $\mathbf{1}-(CF_3SO_3)_2$ 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).

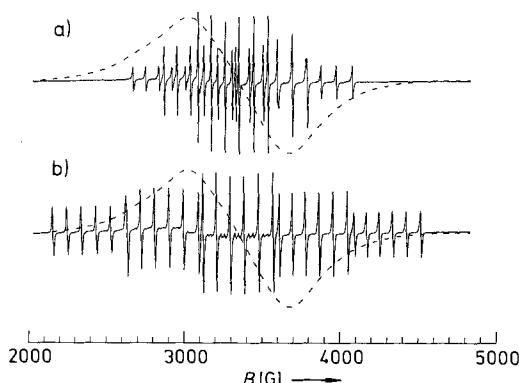


Abb. 3. EPR-Spektrum (X-Band) von $\mathbf{1}-(CF_3SO_3)_2$ in einer $[Cd \subset [2.2.2]\text{-Cryptand}](CF_3SO_3)_2$ -Matrix (1%) bei 21 °C. a) Spektrum eines Einkristalls bei senkrechter Ausrichtung des Feldes zur Hauptachse. b) Parallel ausgerichtet. Das gestrichelt gezeichnete Signal stammt von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

Experimentelles

Das Triflat-Salz von $\mathbf{1}$ erhält man als farblose, analytisch reine [26], zur Röntgenstrukturanalyse [27] geeignete hexagonale Plättchen in 80% Ausbeute, wenn man Diethylether in eine Lösung äquimolarer Mengen $Mn(CF_3SO_3)_2$ · 2CH₃CN und Cryptand unter N₂ 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 Einschlüßkomplexes wird durch das Symbol ⊂ 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 *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-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 μ_B im Festkörper und gelöst in CD_3CN . b) EPR in CH_3CN (21 °C), $\mathbf{1}-(CF_3SO_3)_2$: $g = 2.03$, $A_{iso} = 91$ 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 $P\bar{3}21$, $a = 8.968(3)$, $c = 10.677(7)$ Å, $V = 743.7(6)$ Å³, $Z = 1$. Dieser Einschlüßkomplex weist eine stärkere trigonale Verzerrung und Abweichung von kubischer Symmetrie auf als $\mathbf{1}$ ($Cd-N = 2.389$, $Cd-O = 2.498$ Å (3)).
- [26] Korrekte C,H,N,S-Analyse für $\mathbf{1}-(CF_3SO_3)_2$. Das Salz schmilzt nicht unter 330 °C.
- [27] Kristallstrukturanalyse: $\mathbf{1}-(CF_3SO_3)_2$. Trigonale Raumgruppe $P\bar{3}c1$, $a = 8.905(3)$, $c = 21.140(8)$ Å, $V = 1449.6(9)$ Å³, $\rho_{ber.} = 1.671$ g cm⁻³, $Z = 2$, 702 Reflexe, $T = 225$ K, Mo_{Kα}-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(PPh₃)₂] mit AgPF₆ 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.

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 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4\{\mu\text{-(MeO)}_2\text{PN}(\text{Et})\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$ 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^[5]. 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-bipyramidal gebaut^[6, 7], jedoch anfälliger gegenüber einer Einelektronen-Oxidation^[8]. Wie Tabelle 1 zu entnehmen, ist die Oxidation von **1** mit $\text{Ag}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ in CH_2Cl_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

trans-[Os(CO)₃(PPh₃)₂] **1**

dal gebaut^[6, 7], jedoch anfälliger gegenüber einer Einelektronen-Oxidation^[8]. Wie Tabelle 1 zu entnehmen, ist die Oxidation von **1** mit $\text{Ag}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ in CH_2Cl_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

[(CO)₃(Ph₃P)₂OsAg(O₂CCF₃)] **2**

$\text{Os}^0 \rightarrow \text{Ag}^I$ -Elektronentransfer vorausgeht. Dieser 1:1-Komplex ist nun ein strukturchemischer Beweis, daß bei der Ag^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 Ag^+ und Übergangsmetallkomplexen^[9].

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

Solvans	$(E_p)_{\text{red}}(\text{Ag}^+)$ [V]	$(E_p)_{\text{ox}}(\text{Os}^0)$ [V]	ΔE_p [V] [b]
THF	0.17	0.13	+0.04
CH_2Cl_2	0.41	0.04 [c]	+0.37
CH_3CN	-0.20 [d]	0.08	-0.28

[a] Experimentelle Bedingungen: $[\text{AgO}_2\text{CCF}_3] = 2 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2] = 1 \times 10^{-3}$ M (aus Löslichkeitsgründen $< 0.5 \times 10^{-3}$ M in CH_3CN), Leitelektrolyt $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6] = 0.1$ M, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, Vorschubgeschwindigkeit = 200 mVs^{-1} , Platin-Arbeits- und Hilfselektrode gegen Ag/AgNO_3 (0.1 M in CH_3CN), 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] Ag^+ wird in CH_3CN 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 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 und 73.5°, die CO-Liganden können daher als halbverbrückend bezeichnet werden^[10]. Diese geringfügige strukturelle Umordnung wurde auch im 1:2-Addukt $[\text{Ag}(\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5))_2](\text{PF}_6)$ beobachtet, dessen Kation als Ag-stabilisiertes Radikal angesehen werden kann^[11]. Die Linearität der halbverbrückenden CO-Liganden in **2** legt nahe, daß die Ag-CO-Wechselwirkung im Ganzen abstoßend ist^[12]. Es ist bekannt, daß 18e-Os-Komplexe mit CO und Phosphanliganden Lewis-Basen sind, die Addukte mit Metall-Metall-Bindung bilden^[13], obwohl Os in diesen Komplexen annähernd oktaedrisch koordiniert ist. Das Ag^+ -Ion in **2** ist, wie häufig in Ag^I -Komplexen, annähernd linear koordiniert. Der Ag-Os-Abstand von 2.712(1) Å ist mit einer dativen Bindung $\text{Os} \rightarrow \text{Ag}^+$ in Einklang.

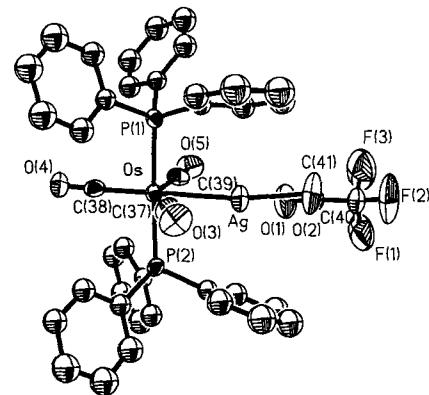


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Os-Ag 2.712(1), Os-P(1) 2.386(2), Os-P(2) 2.396(2), Os-C(37) 1.936(11), Os-C(38) 1.904(12), Os-C(39) 1.912(10), Ag-O(2) 2.287(12), C(37)-O(3) 1.142(14), 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 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Das Oxidationspotential von **2** in CH_2Cl_2 ist ebenfalls um 0.51 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 Zersetzungspprodukte 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 CH_2Cl_2 zeigt ein Triplett-Signal bei $g = 2.053$, $A_p = 18.7 \text{ G}$ ^[15]. In CH_3CN ist **2** über mehrere Stunden stabil, in CH_2Cl_2 und THF entstehen jedoch Silbermetall und andere Oxidationsprodukte. Die Elektronenübertragung ist in CH_2Cl_2 schneller als in THF. Diese relativen Stabilitäten korrespondieren mit den berechneten Redoxpotentialen ΔE_p aus Tabelle 1. Die Endprodukte des $\text{Os}^0 \rightarrow \text{Ag}^I$ -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^[16]. In CH_2Cl_2 bildet sich der bekannte Komplex *trans*-[OsCl₂(CO)₂(PPh₃)₂]^[17].

Sowohl Xα-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^[15]. 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 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 Koordinationsphären von Os und Ag freierwerdende Energie reicht offenbar aus, um den Elektronentransfer und damit die Isolierung von **2** zu ermöglichen. Die Bildung von Silberketten 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 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 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 eingeeignet 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/Pantan-Lösung bei 5°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 CH_2Cl_2 vs. $\text{Ag}/0.1 \text{ M } \text{AgNO}_3$ 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 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ 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. Braunein, 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, $P2_1/n$, $a = 11.042(2)$, $b = 13.431(3)$, $c = 27.709(5) \text{ Å}$, $\beta = 101.05(1)^\circ$, $V = 4033.2(14) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.744 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.767 \text{ mm}^{-1}$, Mo $K\alpha$ -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 cm^{-1} (CH_2Cl_2); 1892 cm^{-1} (THF); IR von **2**: $\nu(\text{CO})$: 1925(s), 1946(s), 2006(w) cm^{-1} , $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$: 1674 cm^{-1} (CH_2Cl_2); $\nu(\text{CO})$: 1927(s), 1946(s), 2010(w) cm^{-1} , $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$: 1676 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 cm^{-1} sowie von $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$ bei 1694 und 1644 cm^{-1} nimmt in einem konstanten Verhältnis zu. Verglichen mit $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$ bei 1676 cm^{-1} in **2** und 1692 cm^{-1} in $[\text{Bu}_4\text{N}](\text{O}_2\text{CCF}_3)$, ist die Verschiebung der Absorptionsbande einer der O_2CCF_3^- -Gruppen nach höherer Wellenzahl (1694 cm^{-1}) mit einer ionischen O_2CCF_3^- -Einheit in Einklang und die Verschiebung der Absorptionsbande der zweiten O_2CCF_3^- -Gruppe nach niedriger Wellenzahl (1644 cm^{-1}) ist typisch für eine O_2CCF_3^- -Gruppe, wenn sie als zweizähniger 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 cm^{-1} tritt auch in **1** auf.

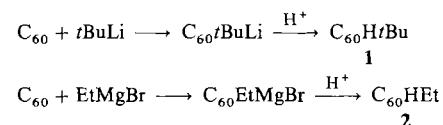
[17] IR-Spektrum des Endprodukts der thermischen Umsetzung von **2** in CH_2Cl_2 : $\nu(\text{CO})$: 1977(s) und 2046(s) cm^{-1} , $(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$: 1691 cm^{-1} . Zum Vergleich: Der bekannte Komplex $[\text{Os}(\text{Cl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, hergestellt nach der Methode von Collman und Roper [6], verstärkt die Intensität dieser Absorptionsbanden, wenn man ihn der Reaktionslösung zusetzt. Die Absorptionsbande der unkoordinierten O_2CCF_3^- -Gruppe in $[\text{Bu}_4\text{N}](\text{O}_2\text{CCF}_3)$ erscheint in CH_2Cl_2 bei 1691 cm^{-1} .

Titration von C_{60} : eine Methode zur Synthese von Organofullerenen**

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

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

Um gezielt nucleophile Additionen an eine einzelne Doppelbindung in C_{60} zu erreichen und so die Ausbeute an Monoaddukten zu optimieren, haben wir verdünnte Lösungen von C_{60} in Toluol mit *tert*-Butyllithium und Ethylmagnesiumbromid titriert. Die Konzentrationen von 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 $\text{C}_{60}\text{H}_7\text{Bu}$ **1** bzw. C_{60}HEt **2** überführt (Schema 1). Auf diese Weise kann die Bildung von Produkten und



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

der Verbrauch von 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 Diodearrays 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.