

Typische Ergebnisse, die in der Zweiphasenelomerisation mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln als zweite Phase erhalten wurden, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Ohne den Zusatz der organischen Phase und in Wasser als Katalysatorphase (Tabelle 2, Nr. 1) werden, unter sonst gleichen Bedingungen, bevorzugt primäre (**1**, **2**) und sekundäre Amine **3** gebildet. Die Löslichkeit von Butadien in der wäßrigen Katalysatorphase reicht aus, um mittlere Umsätze zu gewährleisten. Jedoch sind die Octadienylamine **1** und **2** geringfügig in der wäßrigen Phase löslich, so daß in beträchtlichem Ausmaß die Konsekutivreaktion zu den sekundären Aminen **3** stattfindet. Ähnliche Ergebnisse erhält man mit Ethylacetat als zweite Phase (Tabelle 2, Nr. 4), da Ethylacetat besser mit Wasser mischbar ist als die übrigen organischen Lösungsmittel und sich nicht zur Extraktion der primären Octadienylamine eignet. Toluol erweist sich als gutes Extraktivlösungsmittel; die primären Amine werden mit einer Selektivität von 88 % gebildet.

Tabelle 2. Telomerisation von 1,3-Butadien und Ammoniak in Zweiphasensystemen; Einfluß des organischen Lösungsmittels [a].

Nr.	zweite Phase	Selektivitäten [%]			Gesamtausbeute [%] [b]
		1+2	3	4	
1	–	60,5	30	–	41
2	Toluol	88	6	–	55
3	Pentan	79	16	–	61
4	Ethylacetat	53	18	–	40

[a] Versuchsbedingungen: 0.15 mmol Pd(OAc)₂, 0.6 mmol tppts, 20 mL Wasser, 12.5 mL organisches Lösungsmittel, 300 mmol Ammoniak, 75 mmol Butadien, T=80 °C, t=1.5 h. [b] Gesamtausbeute bezogen auf Butadien.

Die Gesamtumsätze zeigen, daß die zweite Phase einen signifikanten Einfluß auf den Stofftransport der Edukte und Produkte zwischen der wäßrigen und der organischen Phase ausübt. Es ist bekannt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten bei Zweiphasenprozessen durch den Stofftransport limitiert werden^[16].

In einer halbkontinuierlichen Versuchsanlage, bestehend aus einem 900 mL-Reaktor und einem gekoppeltem Abscheider, konnte die wäßrige Katalysatorphase bisher bis zu zehnmal mit geringem Aktivitäts- und ohne Selektivitätsverlust recycelt werden. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Zweiphasenkatalyse geeignet ist, um Konsekutivreaktionen kaum wasserlöslicher Primärprodukte zu vermeiden. Weitere Anwendungen – etwa auf dem Gebiet der Hydroformylierung von Alkinen – sind denkbar.

Experimentelles

In einem typischen Experiment wurden 0.15 mmol Palladium(II)acetat und 0.6 mmol tppts (hergestellt nach der Vorschrift von Gärtner et al. [17]), in 5 mL Wasser in einem mit Inertgas gespülten Autoklaven (75 mL) vorgelegt. Zu dieser wäßrigen Phase wurden direkt 20 mL einer 27.13 molaren wäßrigen Ammoniaklösung (300 mmol) und 12.5 mL organische Phase (meist Toluol) gegeben. Anschließend wurden 5.8 mL (4.1 g) Butadien (75 mmol) in den Autoklaven einkondensiert. Der Autoklav wurde in ein auf 80 °C vorgeheiztes Ölbad gehängt und das Gemisch mit einem Magnetkern gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Autoklav gekühlt und entspannt. Die beiden Phasen wurden in einem Scheidetrichter getrennt und die wäßrige Phase mit 10 mL organischem Lösungsmittel extrahiert. In die vereinigten organischen Phasen wurde der interne Standard *n*-Hexanol eingewogen und eine Probe entnommen, die über Molsieb getrocknet wurde. Diese Probe wurde gaschromatographisch analysiert (PONA, 50 m, 1.5 bar Helium). In der wäßrigen sowie in der Gasphase konnten in keinem Fall Produkte nachgewiesen werden. Die Versuchsergebnisse sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Eingegangen am 19. Februar 1996 [Z 8830]

Stichworte: Amine • Homogene Katalyse • Palladiumverbindungen • Telomerisation • Zweiphasenkatalyse

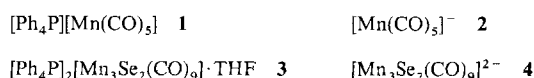
- [1] A. Behr, W. Keim, *Erdoel Erdgas Kohle* **1987**, 3, 126.
- [2] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524.
- [3] P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, 34, 219.
- [4] T. Horvath, F. Joo, *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, **1995**.
- [5] B. Cornils, E. Wiebus, *CHEMTECH* **1995**, 25, 33.
- [6] W. Keim, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, 56, 850.
- [7] Y. Noriaki, T. Masuliko (Kuraray), US-A 4356333, **1982**.
- [8] A. Durocher, W. Keim, *Erdoel Kohle* **1976**, 29, 31.
- [9] E. Kuntz (Rhône-Poulenc), DE-B 2733516, **1978**.
- [10] G. Pfeiffer, S. Chan, A. Bendayan, B. Waegell, J.-P. Zahra, *J. Mol. Catal.* **1990**, 59, 1.
- [11] J. Pennequin, A. Mortreux, F. Petit, J. Mentech, B. Thiriet, FR 2 693 188, **1994**.
- [12] E. Monflier, P. Bourdauducq, J.-L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux, *J. Mol. Catal.* **1995**, 97, 29.
- [13] a) T. Mitsuyasu, M. Hara, J. Tsuji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 345; b) J. Tsuji, M. Takahashi, *J. Mol. Catal.* **1981**, 10, 107.
- [14] R. N. Fakhretudinov, G. A. Tolstikov, U. M. Dzhemilev, *Neftekhimiya (Engl. Trans.)* **1979**, 19, 468.
- [15] C. F. Hobbs, D. E. McMackins (Monsanto), US-A 4100194, **1978** und US-A 4130590, **1978**.
- [16] S. S. Divekar, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, R. V. Gholap, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* **1994**, 91, 1.
- [17] R. Gärtner, B. Cornils, H. Springer, P. Lappe (Ruhrchemie), DE-B 3235030, **1982** [*Chem. Abstr.* **1984**, 101, P55331t].

[Mn(CO)₅][–], der erste quadratisch-pyramidale Pentacarbonylkomplex im Komplexsalz [Ph₄P][Mn(CO)₅][–], und [Mn₃Se₂(CO)₉]^{2–}, der erste Mangankomplex mit einer gemischten Carbonyl-Selenido-Ligandsphäre**

Renate Seidel, Birgit Schnautz und Gerald Henkel*

Professor Hans Georg von Schnering
zum 65. Geburtstag gewidmet

Während die Chemie schwefelhaltiger Übergangsmetallkomplexe sehr weit entwickelt ist^[1], gibt es vergleichsweise wenige analoge Selenido- und Tellurido-Verbindungen^[2]. Bei Synthesen von Chalkogenido-Komplexen mit neuartigen chemischen Eigenschaften konnten wir kürzlich die Verbindungen [Co₁₁Te₇(CO)₁₀]^{2–} und [Co₄Te₂(CO)₁₁] durch Oxidation von [Co₂(CO)₈] mit Na₂Te₂ herstellen und charakterisieren^[3]. Wir berichten nun über eine überraschende Disproportionierung von [Mn₂(CO)₁₀], die bei der Umsetzung mit Na₂Se in Lösungsmitteln wie Methanol oder THF eintritt. Dabei entsteht neben [Mn(CO)₅][–] **2** mit [Mn₃Se₂(CO)₉]^{2–} **4** der erste Mangankomplex mit einer gemischten Carbonyl-Selenido-Ligandsphäre. **2** und **4** wurden als Tetraphenylphosphoniumsalze **1** bzw. **3** isoliert und durch vollständige Röntgenstrukturanalysen bei –120 °C charakterisiert^[4].



[*] Prof. Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. R. Seidel, Dipl.-Chem. B. Schnautz
Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg
Telefax: Int. +203/3792110
E-mail: biohenkel@uni-duisburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie dem Fonds der chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. E. Bill (Mülheim an der Ruhr) herzlich für die magnetischen Messungen.

Der mit **4** verwandte Komplex $[\text{MnFe}_2\text{Se}_2(\text{CO})_9]^-$ ^[5] wurde kürzlich synthetisiert und als isostrukturell mit $[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$ beschrieben^[6]. Die Strukturanalyse wurde auf der Basis eines fehlgeordneten Modells durchgeführt, bei dem zwei der drei Metallplätze statistisch von Mn und Fe besetzt sind. Wegen der ungewöhnlichen Koordinationsmerkmale von **4** (s.u.) haben wir zu Vergleichszwecken auch die bereits von Dahl et al. beschriebene Struktur der verwandten Verbindung **5**^[6] sowie die von Bard et al. beschriebene Struktur des schwefelhaltigen Analogons **6**^[7] mit Tieftemperatur-Röntgenbeugungsdaten verfeinert^[4] und diese Daten als Referenzmaterial verwendet.



In Kristallen von **1** werden die Ladungen von **2** von Tetraphenylphosphonium-Ionen kompensiert. Auffällig ist, daß **2** – anders als in Kristallen von $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ^[8] (phen = 1,10-Phenanthrolin) und $[\text{Mn}(\text{thf})_6][\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ^[9] – nicht die erwartete trigonal-bipyramidale Struktur aufweist, die auch für das isoelektronische Molekül $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ charakteristisch ist^[10].

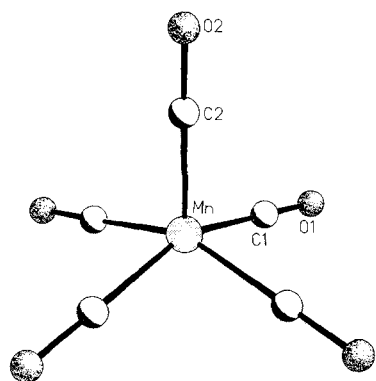


Abb. 1. Struktur von **2** in Kristallen von **1**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn-C1 1.809(2) (4×), Mn-C2 1.794(3), C1-O1 1.159(2), C2-O2 1.155(4); C1-Mn-C2 102.6(1) (4×), C1-Mn-C1 154.7(1) (2×) und 87.3(1) (4×), Mn-C1-O1 179.5(2), Mn-C2-O2 180.

Es ist überraschenderweise nahezu perfekt quadratisch-pyramidal (Punktsymmetrie C_{4v} , Abb. 1) und weist damit eine ähnliche räumliche Anordnung der CO-Liganden wie protoniertes $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ ^[11] auf. Diese strukturellen Gemeinsamkeiten könnten auf die Existenz eines stereochemisch aktiven freien Elektronenpaares in **2** hinweisen. Gegen eine solche Hypothese spricht jedoch die im Vergleich

zu $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ beobachtete Aufweitung des $C_{ax}\text{-Mn-C}_{eq}$ -Valenzwinkels um ca. 5 auf 102.6(1)°. Im Kristall besetzt **2** eine vierzählige Drehachse. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse enthalten Kristalle von **3** neben den dreikernigen gemischtvalenten Komplexionen **4** und Tetraphenylphosphonium-Ionen strukturstabilisierende THF-Moleküle im Verhältnis 1:2:1. Die Beschreibung von **4** als Komplex-Ion mit einer ungeraden Zahl an Valenzelektronen wurde durch magnetische Messungen abgesichert. Danach zeigt **4** den erwarteten Paramagnetismus ($\mu_{\text{eff}} = 1.8 \mu_B$ für **3** bei 100 K), der sich auch an den signifikant verbreiterten Resonanzen der Phenylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum im Vergleich zu der diamagnetischen Referenzverbindung $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{SeMe})(\text{CO})_9]$ ^[12] widerspiegelt.

4 weist im Einklang mit den magnetischen Eigenschaften (siehe oben) insgesamt 49 Valenzelektronen auf und unterschreitet damit bei zwei Mn-Mn-Bindungen den nach der 18-Elektronen-Regel (PSEP-Theorie^[13]) erwarteten Wert um eins. Das Schweratomgerüst ist eine leicht verzerrte quadratische Pyramide mit alternierend angeordneten Mn- und Se-Atomen in der Grundfläche und einem dritten Mn-Atom an der Spitze (Abb. 2).

Während dieses Bauprinzip auch im analog zusammengesetzten **5** auftritt, unterscheiden sich **4** und **5** in der Anordnung der Carbonyl-Liganden um das Metallatom an der Spitze der

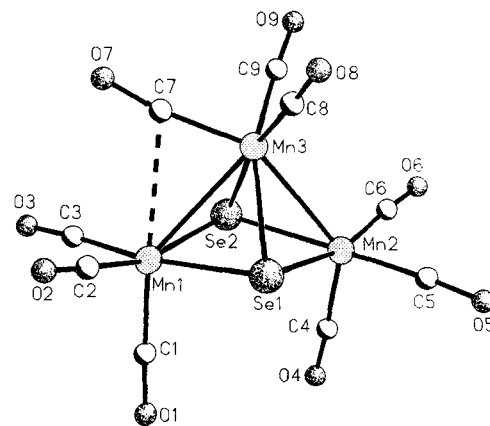


Abb. 2. Struktur von **4** in Kristallen von **3**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn1...Mn2 3.647(2), Se1...Se2 3.171(2), Mn1-Mn3 2.803(3), Mn2-Mn3 2.724(2), Mn1-Se1 2.407(2), Mn1-Se2 2.402(2), Mn1-C1 1.769(9), Mn1-C2 1.805(8), Mn1-C3 1.804(6), Mn1-C7 2.726(7), Mn2-Se1 2.458(2), Mn2-Se2 2.439(2), Mn2-C4 1.768(8), Mn2-C5 1.793(6), Mn2-C6 1.793(8), Mn3-Se1 2.446(2), Mn3-Se2 2.444(2), Mn3-C7 1.794(7), Mn3-C8 1.775(7), Mn3-C9 1.783(8); Mn3-C7-O7 171.0(8).

M_3Se_2 -Pyramide. Offensichtlich führt eine elektronische Ungleichheit des Mn1- und des Mn2-Zentrums in **4** dazu, daß eine asymmetrische Carbonylbrücke (C7-O7) zwischen dem Mn3- und dem Mn1-Zentrum gebildet wird, die in **5** fehlt. Diese Ungleichheit kommt besonders deutlich im Vergleich der Mangan-Selen-Bindungslängen ($\text{Mn1-Se1,2} = 2.407(2), 2.402(2) \text{ Å}$; $\text{Mn2-Se1,2} = 2.458(2), 2.439(2) \text{ Å}$) zum Ausdruck. Wir führen sie auf unterschiedliche Oxidationsstufen der Manganzentren zurück, deren gemeinsamer Mittelwert + 0.67 ist. Legt man nun die beobachteten Bindungslängen und Koordinationszahlen zugrunde, muß den Atomen Mn1 und Mn3 formal die Oxidationsstufe +1 zugeordnet werden, während für Mn2 ein Wert von 0 resultiert. Die Molekülsymmetrie ist C_s , und die Manganzentren liegen in der Spiegelebene. Sie sind alle drei quadratisch-pyramidal von jeweils drei CO- und zwei Se-Liganden umgeben, wenn man die schwächere Wechselwirkung der asymmetrischen Brücke $[\text{Mn1-C7} = 2.726(7) \text{ Å}]$ außer acht läßt. Berücksichtigt man diese, weist Mn1 eine verzerrte oktaedrische Koordination auf. Im Gegensatz dazu umgeben die drei CO- und die zwei Se-Liganden das Fe3-Atom in **5** trigonal-bipyramidal (Abb. 3).

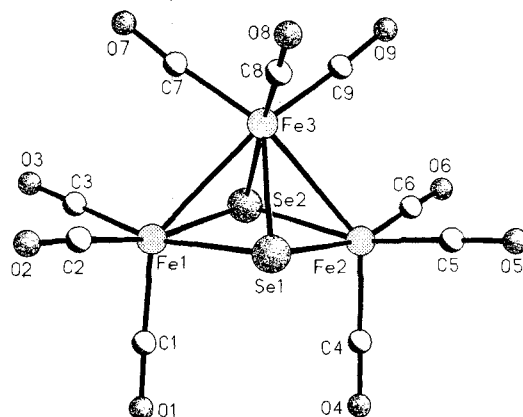


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å]: Fe1...Fe2 3.520(1), Se1...Se2 3.105(1), Fe1-Fe3 2.657(1), Fe2-Fe3 2.645(1), Fe1-Se1 2.351(1), Fe1-Se2 2.359(1), Fe1-C1 1.790(5), Fe1-C2 1.822(5), Fe1-C3 1.821(6), Fe2-Se1 2.354(1), Fe2-Se2 2.358(1), Fe2-C4 1.780(5), Fe2-C5 1.801(7), Fe2-C6 1.798(5), Fe3-Se1 2.354(1), Fe3-Se2 2.375(1), Fe3-C7 1.790(6), Fe3-C8 1.801(6), Fe3-C9 1.798(5).

Die CO-Liganden ordnen sich dabei so um Fe₃ an, daß Fe1 und Fe2 gleich umgeben sind. Sie sind chemisch äquivalent und weisen etwa gleich lange Fe-Se-Bindungen auf (Fe1-Se1,2 = 2.351(1), 2.359(1) Å; Fe2-Se1,2 = 2.354(1), 2.358(1) Å). Die Molekülsymmetrie ist C_s, wobei die Spiegelebene durch die beiden Selenatome und das Fe₃-Zentrum verläuft. In der gemischtvalenten Verbindung **5** weist Fe₃ formal die Oxidationsstufe + 2 auf, während Fe1 und Fe2 formal einwertig sind.

Die vorliegenden Ergebnisse weisen darauf hin, daß es in Komplexen der Zusammensetzung [M₃X₂(CO)₉]^z (X = S, Se, Te; z = -2, -1, 0, +1) dann zur Bildung einer asymmetrischen Carbonylbrücke kommt, wenn die beiden Metallzentren in der Grundfläche der M₃X₂-Pyramide elektronisch nicht äquivalent sind. Dabei wird das höher oxidierte Metallzentrum durch die Brücke stabilisiert, eventuell durch eine pπ_{CO}-d_M-Wechselwirkung. Der Übergang von der nichtverbrückten (**5**, Abb. 3) zur verbrückten Form (**4**, Abb. 2) geht mit einer 30°-Drehung des apicalen M(CO)₃-Fragmentes um dessen lokale Symmetrieachse und einer anschließenden Verkippung um ca. 15° in Richtung auf M1 einher. Dabei tritt ein Wechsel von der trigonal-bipyramidalen zur quadratisch-pyramidalen Koordination auf.

Wir sind mit diesen Ergebnissen nun in der Lage, das Problem der Fe/Mn-Verteilung im Komplexion [MnFe₂Se₂(CO)₉]⁻ (siehe oben) zu lösen. Nach Literaturangaben ist diese Verbindung isostrukturell mit **5**^[5]. Tatsächlich weist sie jedoch die erstmals in **4** identifizierte charakteristische asymmetrische Carbonylbrücke auf und ist deshalb nicht wie **5**, sondern eher wie **4** aufgebaut. Unter Berücksichtigung der individuellen M-Se-Abstände ergibt unsere Analyse, daß die Positionen der Metallzentren in der Grundfläche der M₃Se₂-Pyramide vermutlich nicht statistisch, sondern in geordneter Weise von Mangan (Position M1) und von Eisen (Position M2) besetzt sind. Dabei wird das formal höher oxidierte Metallzentrum (hier Mn) durch die asymmetrische Carbonylbrücke im Einklang mit unserer oben formulierten Hypothese stabilisiert.

Obwohl asymmetrische Carbonylbrücken in der Chemie sehr weit verbreitet sind^[14], gibt es nur sehr wenige weitere Beispiele für eine wie in **4** auftretende bindende Wechselwirkung mit dem unerwartet langen Mn...C-Abstand. Eine bedeutende, bislang unentdeckte asymmetrische Brücke dieses Typs findet sich in der [Fe₃S₂(CO)₉]-Einheit der als King-Komplex bekannten Verbindung [Fe₃S₂(CO)₉][Fe₂(S₂)(CO)₆]^[15]. Diese weist überraschenderweise den für **4** typischen langen M...C-Abstand auf, obwohl die beiden Fe-Atome in der Basis der Fe₃S₂-Pyramide chemisch äquivalent sein sollten. Die im Vergleich mit der Anordnung in **5** ungewöhnliche Stellung des apicalen Fe(CO)₃-Fragmentes wird von Dahl et al. als alternative Konformation beschrieben^[15]. Nach unseren Erkenntnissen müssen wir aber auch hier vom Vorliegen einer asymmetrischen Carbonylbrücke ausgehen. Um zu klären, ob es sich um eine Ausnahme von unserer Hypothese handelt, haben wir die Verbindung [Fe₃S₂(CO)₉] **6** in reiner Form kristallisiert und untersucht. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse^[4] sind Kristalle von **6** auch bei -120 °C noch isotyp mit Kristallen von **5**; in der Struktur treten keine Carbonylbrücken auf. Die Erklärung für das unerwartete Verhalten von [Fe₃S₂(CO)₉] im Komplex-Addukt findet sich in der Anordnung der beiden Komponenten im Kristall. Diese sind so gepackt, daß die Komplexe in der Tat als Charge-Transfer-Addukte vorliegen, bei denen dreikernige [Fe₃S₂(CO)₉]- und zweikernige [Fe₂(S₂)(CO)₆]-Moleküle alternierend über 3.15 Å lange intermolekulare S...S-Brücken zu unendlichen eindimensionalen Strängen verknüpft sind (Abb. 4).

Dabei wird vermutlich Elektronendichte von der dreikernigen Komponente auf die Disulfidgruppe des Zweikernkomplexes

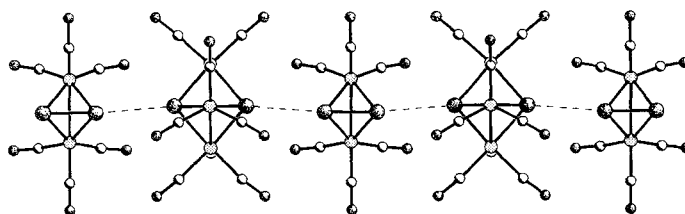


Abb. 4. Ausschnitt aus einer Kette von alternierenden [Fe₃S₂(CO)₉]- und [Fe₂(S₂)(CO)₆]-Einheiten in [Fe₃S₂(CO)₉][Fe₂(S₂)(CO)₆] (S...S = 3.157 Å).

xes übertragen, und das entstehende Elektronendefizit in [Fe₃S₂(CO)₉] wird von der asymmetrischen Carbonylbrücke ausgeglichen. Dies erklärt gleichzeitig auch, warum sich das Mößbauer-Spektrum von [Fe₃S₂(CO)₉][Fe₂(S₂)(CO)₆] von dem der isolierten Komplexe **5** und **6** signifikant unterscheidet^[16]. Die weitere Charakterisierung dieser und verwandter Charge-Transfer-Komplexe ist im Gang.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt.

1 und **3**: In eine Pyrex-Glasampulle (Länge 20 cm, Durchmesser 10 mm) werden 0.044 g (0.11 mmol) [Mn₂(CO)₁₀], 0.024 g (0.19 mmol) Na₂Se, 0.083 g (0.22 mmol) [Ph₄P]Cl und 1 mL THF eingefüllt. Anschließend wird der Ampulleninhalt unter Vakuum (10⁻³ mbar) mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und die Ampulle abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wird im Ofen bei 80 °C drei Tage lang getempert und danach im Kühlschrank bei 5 °C aufbewahrt. Im Verlauf von drei Tagen fallen gelbe plättchenförmige Kristalle von **1** neben dunkelroten Quadraten von **3** aus. IR(KBr) **1**: ν̄ = 1944, 1845 cm⁻¹ (C = O), **3**: 1979, 1943, 1890, 1859 cm⁻¹ (C = O).

5 und **6** wurden nach Lit. [17] synthetisiert. Die verwendeten Kristalle von besserer Qualität konnten als Nebenprodukte bei der Umsetzung von [Fe(CO)₅] mit Na₂S₂ und NiI₂ (**5**) bzw. von [Ph₄P]₂[Fe₂Se₆(CO)₁₂] [**18**] mit I₂ (**6**) erhalten werden.

Eingegangen am 8. Januar 1996 [Z 8701]

Stichworte: Charge-Transfer-Komplexe · Eisenverbindungen · Manganverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] a) B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769, zit. Lit.; b) I. G. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637.
- [2] a) L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1037; b) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenel, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277; c) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223; d) S.-P. Huang, M. G. Kanatzidis, *ibid.* **1994**, *130*, 509; e) J. W. Kolis, *ibid.* **1990**, *105*, 195.
- [3] R. Seidel, R. Klöß, S. Weißgräber, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2791.
- [4] Strukturanalysen: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler, T = 150 K, empirische Absorptionskorrekturen, SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter. – **1**: C₂₀H₂₀O₅PMn, M_r = 534.36, tetragonal, Raumgruppe P4/n, a = 13.166(4), c = 7.276(3) Å, V = 1261.25 Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.407 g cm⁻³, μ(Mo_{Kα}) = 0.62 mm⁻¹, Transmissionsbereich 0.984–0.801, Kristalldimensionen ca. 0.49 × 0.42 × 0.18 mm³, ω-scan, 2θ_{max} = 54°, 2875 Reflexe, davon 1384 unabhängig, R(R_w) = 0.0295 (0.0380) für 1221 beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)), 86 Variable, alle Schweratome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen. – **3**: C₆₁H₄₈O₁₀P₂Se₂Mn₃, M_r = 1325.67, monoklin, P2₁/c, a = 11.574(8), b = 46.18(2), c = 11.656(7) Å, β = 112.37(4)°, V = 5761.52 Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.528 g cm⁻³, μ(Mo_{Kα}) = 2.02 mm⁻¹, Transmissionsbereich 0.541–0.304, Kristalldimensionen ca. 0.38 × 0.22 × 0.17 mm³, ω-scan, 2θ_{max} = 54°, 12101 symmetrieunabhängige Reflexe, R(R_w) = 0.0649 (0.0549) für 7578 beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)), 694 Variable, alle Schweratome mit Ausnahme des fehlgeordneten THF-Moleküls anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen. – **5**: C₉O₉Se₂Fe₃, M_r = 577.56, triklin, P1, a = 6.748(1), b = 9.163(1), c = 13.044(1) Å, α = 93.97(1), β = 94.54(1), γ = 110.75(1)°, V = 747.75 Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 2.565 g cm⁻³, μ(Mo_{Kα}) = 7.78 mm⁻¹, Transmissionsbereich 0.977–0.323, Kristalldimensionen ca. 0.55 × 0.23 × 0.21 mm³, ω-scan, 2θ_{max} = 54°, 3266 symmetrieunabhängige Reflexe, R(R_w) = 0.0360 (0.0359) für 2761 beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)), 209 Variable, alle Atome anisotrop. –

- 6: $C_{90}O_2S_2Fe_3$, $M_r = 483.76$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 6.682(2)$, $b = 9.047(2)$, $c = 12.998(3)$ Å, $\alpha = 93.96(2)$, $\beta = 94.42(2)$, $\gamma = 111.03(2)^\circ$, $V = 727.56$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.208$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.28$ mm⁻¹, Transmissionsbereich 0.470–0.284, Kristalldimensionen ca. $0.74 \times 0.28 \times 0.28$ mm³, ω -scan, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 3192 symmetriunabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0231$ (0.0292) für 2937 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 209 Variable, alle Atome anisotrop. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59402 angefordert werden.
- [5] M. Shieh, T.-F. Tang, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2797.
 [6] L. F. Dahl, P. W. Sutton, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1067.
 [7] A. J. Bard, A. H. Cowley, J. K. Leland, G. J. N. Thomas, N. C. Norman, P. Jutzi, C. P. Morley, E. Schlüter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1303.
 [8] B. A. Frenz, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1109.
 [9] G. Kong, G. N. Harakas, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3502.
 [10] B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, P. M. Pinder, A. B. Robiette, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 737.
 [11] a) S. J. La Placa, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1928; b) S. J. La Placa, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *ibid.* **1964**, *3*, 1491.
 [12] R. Seidel, G. Henkel, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
 [13] D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bond.* **1987**, *68*, 29.
 [14] R. H. Crabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 805.
 [15] C. H. Wei, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 493.
 [16] J. R. Dilworth, S. Morton, M. O'Connor, J. Silver, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *127*, 91.
 [17] W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *296*, 91.
 [18] R. Seidel und G. Henkel, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

Isolierung und Charakterisierung von C_{80}^{**}

Frank H. Hennrich, Rudi H. Michel, Achim Fischer, Sabine Richard-Schneider, Stefan Gilb, Manfred M. Kappes*, Dirk Fuchs, Martin Bürk, Kaoru Kobayashi und Shigeru Nagase

Es gilt als gesichert, daß Fullerene Käfigstrukturen aufweisen, die aus Fünf- und Sechsringen bestehen^[1]. Alle bisher aus Krätschmer-Huffman(KH)-Fullerenruß^[2] extrahierten luftstabilen Fullerene (C_{2n} , $n \geq 30$) enthalten sich nicht berührende oder isolierte Fünfringe (isolated pentagon rule, IPR). Dies ist nach Energiebetrachtungen verständlich. Das kleinste Fulleren, bei dem alle Fünfringe isoliert vorliegen, ist C_{60} . Nur eine Form, die der IP-Regel genügt, ist möglich: das wohlbekannte, I_h -symmetrische Polyeder^[3]. Erst bei C_{70} wieder können alle Fünfringe isoliert vorliegen. Auch hier ist nur ein IPR-Isomer (D_{5h} - C_{70}) möglich, welches auch hergestellt werden kann^[4]. Für alle C_{2n} -Käfige mit $n > 35$ sind IPR-Isomere möglich. Außerdem gibt es für alle Fullerene oberhalb C_{74} mehr als ein IPR-Isomer. Tatsächlich werden oft verschiedene IPR-Isomere einer Clustergröße in extrahierbaren Mengen bei der Fullerenrußproduktion durch Graphitverdampfung in einer Bogenentladung^[5, 6] und anderer Methoden^[7] gebildet. Von fünf theoretisch möglichen

C_{78} -IPR-Isomeren wurden drei nachgewiesen^[8]. Von C_{84} treten zwei der 24 theoretisch möglichen Isomere bevorzugt auf^[6, 9]. Durch die Bestimmung der relativen Mengen der IPR-Isomere, die bei gegebenen experimentellen Bedingungen entstehen, läßt sich möglicherweise verstehen, wie Kinetik und Energetik bei Wachstum und unimolekularer Dissoziation die Fullerenausbeuten in der KH-Synthese bestimmen. Bei der Isolierung und Charakterisierung vieler IPR- C_{2n} -Fullerene zwischen C_{76} und C_{96} ^[10], gab es drei bemerkenswerte Ausnahmen. C_{72} (ein IPR-Isomer), C_{74} (ein IPR-Isomer) und C_{80} (sieben IPR-Isomere) konnten bisher noch nicht isoliert werden^[11]. Dies wurde auf die geringe Häufigkeit oder das völlige Ausbleiben im Rußextrakt zurückgeführt. Wir berichten nun von der Isolierung und Charakterisierung des Fulleren C_{80} .

Neben Fragen bezüglich der Isomerenverteilung und relativen Stabilitäten von leeren Käfigen ist C_{80} hinsichtlich des Bildungsmechanismus endohedral metalldotierter Käfige von Interesse. Diese können in einem modifizierten KH-Verfahren hergestellt werden. Bei lanthanoidhaltigen Fulleren^[12] liegen nach der Extraktion hauptsächlich Metallofullerene der Formel $M@C_{82}$ ^[13] und – bemerkenswerterweise – $M_2@C_{80}$ ^[14] vor. In beiden Fällen ist die Käfigstruktur noch nicht bestimmt. Neueste ab-initio-Rechnungen an $La_2@C_{80}$ – das in erster Näherung als $[(La^{3+})_2@C_{80}^{6-}]$ beschrieben werden kann – sagen einen vom I_h -Käfig abgeleiteten Grundzustand voraus, was im Gegensatz zu Rechnungen am leeren C_{80} steht, für das auf demselben Theorieniveau ein D_2 -Isomer als Grundzustand berechnet wurde (siehe unten)^[15].

Die Rußherstellung und die Extraktion wurde mit bereits beschriebenen Verfahren durchgeführt^[16]. Der Rußextrakt wurde mit präparativer HPLC in drei Schritten fraktioniert. Das optimierte Trennprotokoll^[17] bestand aus zwei Durchläufen, bei denen eine Cosmosil-PYE-Säule verwendet wurde (250×20 mm, Nacalai Tesque, Kyoto, Japan, Toluol als Eluent), gefolgt von einem dritten Durchlauf, bei dem eine Buckyclutcher-1-Prep-Trident-Tri-DNP-Säule (250×21.1 mm, Regis Technologies, Illinois, USA, Toluol als Eluent) zum Einsatz kam. Die Reinheit der isolierten C_{80} -Probe ($> 98\%$), deren Menge etwa 1 mg betrug, wurde durch analytische HPLC und Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrometrie (LD-TOF, N_2 -Laser) überprüft. Abbildung 1 zeigt das LD-TOF-Massenspektrum und ein UV/Vis-Spektrum der gelben C_{80}/CH_2Cl_2 -Lösung [stärkste Absorptionen: λ (ε [L mol⁻¹ cm⁻¹]) = 860 (1400), 775 (1400), 714 (1400), 596 (1700), 466 (2100), 420 (2400), 343 (3300),

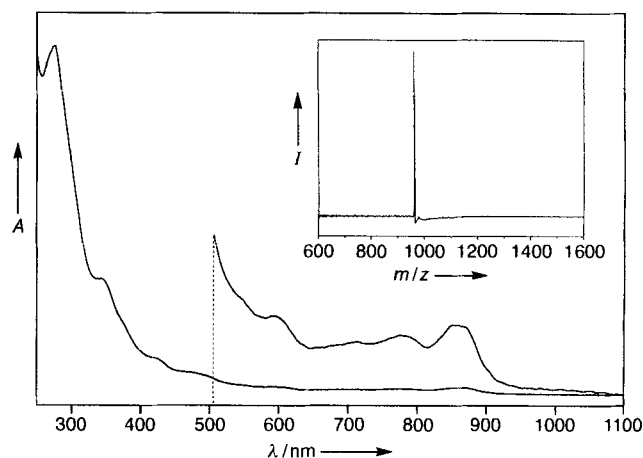


Abb. 1. UV/Vis-Spektrum von D_2 - C_{80} in CH_2Cl_2 (das um den Faktor 10 intensitätsverstärkte Spektrum ist im Bereich von 1100 bis ca. 500 nm abgebildet). Im Einschub ist das Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrum (337 nm) der reinen Probe dargestellt. A = Absorption.

[*] Prof. M. Kappes, F. H. Hennrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb
 Institut für Physikalische Chemie II der Universität
 Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe
 Telefax: Int. +721/608 3310
 E-mail: manfred.kappes@chemie.uni-karlsruhe.de
 Dr. D. Fuchs, M. Bürk
 Institut für Nukleare Festkörperphysik
 Forschungszentrum Karlsruhe, D-76021 Karlsruhe
 Dr. K. Kobayashi, Prof. S. Nagase
 Department of Chemistry, Faculty of Science
 Tokyo Metropolitan University
 Hachioji, Tokyo 192-03 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert. Wir danken Prof. H.-J. Knölker (Institut für Organische Chemie) für die Ermöglichung der NMR-Messung und Dr. Röttele für die Durchführung.