

Typische Ergebnisse, die in der Zweiphasentelomerisation mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln als zweiter 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 zweiter 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  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 0.6 mmol tppts, 20 mL Wasser, 12.5 mL organisches Lösungsmittel, 300 mmol Ammoniak, 75 mmol Butadien,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $t=1.5$  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<sup>[16]</sup>.

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  $80^\circ\text{C}$  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 organischen 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

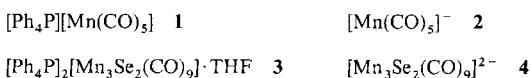
- [1] A. Behr, W. Keim, *Erdoel Erdgas Kohle* **1987**, *3*, 126.
- [2] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524.
- [3] P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 219.
- [4] T. Horvath, F. Joo, *Aqueous 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 4 356 333, **1982**.
- [8] A. Durocher, W. Keim, *Erdoel Kohle* **1976**, *29*, 31.
- [9] E. Kuntz (Rhône-Poulenc), DE-B 27 335 16, **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. Mentrech, 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. Fakhretdinov, G. A. Tolstikov, U. M. Dzhemilev, *Neftekhimiya (Engl. Trans.)* **1979**, *19*, 468.
- [15] C. F. Hobbs, D. E. McMackins (Monsanto), US-A 4 100 194, **1978** und US-A 4 130 590, **1978**.
- [16] S. S. Divekar, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, R. V. Gholap, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, L1.
- [17] R. Gärtner, B. Cornils, H. Springer, P. Lappe (Ruhrchemie), DE-B 3 235 030, **1982** [Chem. Abstr. **1984**, *101*, P55331t].

## $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ , der erste quadratisch-pyramidalen Pentacarbonylkomplex im Komplexsalz $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ , und $[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ , der erste Mangankomplex mit einer gemischten Carbonyl-Selenido-Ligandsphäre\*\*

Renate Seidel, Birgit Schnautz und Gerald Henkel\*

Professor Hans Georg von Schnerring  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Während die Chemie schwefelhaltiger Übergangsmetallkomplexe sehr weit entwickelt ist<sup>[1]</sup>, gibt es vergleichsweise wenige analoge Selenido- und Tellurido-Verbindungen<sup>[2]</sup>. Bei Synthesen von Chalkogenido-Komplexen mit neuartigen chemischen Eigenschaften konnten wir kürzlich die Verbindungen  $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$  und  $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$  durch Oxidation von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit  $\text{Na}_2\text{Te}_2$  herstellen und charakterisieren<sup>[3]</sup>. Wir berichten nun über eine überraschende Disproportionierung von  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ , die bei der Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{Se}$  in Lösungsmitteln wie Methanol oder THF eintritt. Dabei entsteht neben  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  2 mit  $[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]^{2-}$  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  $-120^\circ\text{C}$  charakterisiert<sup>[4]</sup>.



[\*] 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 isostrukturrell mit  $[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$  beschrieben<sup>[6]</sup>. 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**<sup>[6]</sup> sowie die von Bard et al. beschriebene Struktur des schwefelhaltigen Analogons **6**<sup>[7]</sup> mit Tieftemperatur-Röntgenbeugungsdaten verfeinert<sup>[4]</sup> 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  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ <sup>[8]</sup> (phen = 1,10-Phenanthrolin) und  $[\text{Mn}(\text{thf})_6][\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ <sup>[9]</sup> – nicht die erwartete trigonal-bipyramidal Struktur aufweist, die auch

für das isoelektronische Molekül  $[\text{Fe}(\text{CO}_5)]$  charakteristisch ist<sup>[10]</sup>. Es ist überraschenderweise nahezu perfekt quadratisch-pyramidal (Punktsymmetrie  $C_{4v}$ , Abb. 1) und weist damit eine ähnliche räumliche Anordnung der CO-Liganden wie protoniertes  $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ <sup>[11]</sup> 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

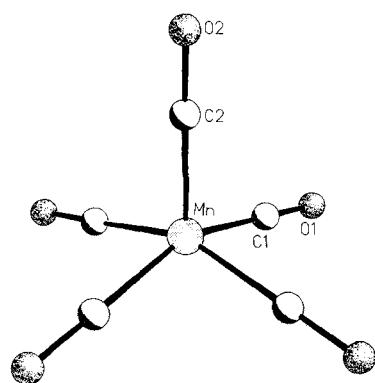


Abb. 1. Struktur von **2** in Kristallen von **1**. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Mn-C1 1.809(2) (4  $\times$ ), Mn-C2 1.794(3), C1-O1 1.159(2), C2-O2 1.155(4); C1-Mn-C1 102.6(1) (4  $\times$ ), C1-Mn-C1 154.7(1) (2  $\times$ ) und 87.3(1) (4  $\times$ ), Mn-C1-O1 179.5(2), Mn-C2-O2 180.

zu  $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$  beobachtete Aufweitung des  $C_{\text{ax}}\text{-Mn-}C_{\text{eq}}$ -Valenzwinkels um ca. 5 auf 102.6(1) $^\circ$ . Im Kristall besetzt **2** eine vierzählige Drehachse.

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse enthalten Kristalle von **3** neben den dreikernigen gemischtkovalenten 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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zu der diamagnetischen Referenzverbindung  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{SeMe})(\text{CO})_9]$ <sup>[12]</sup> 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<sup>[13]</sup>) 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

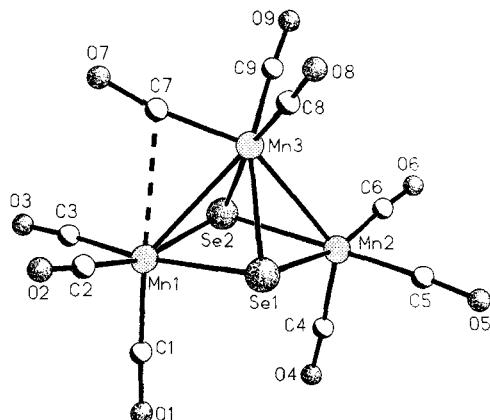


Abb. 2. Struktur von **4** in Kristallen von **3**. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Mn1-Mn2 3.647(2), Se1-Se2 3.171(2), Mn1-Mn3 2.803(3), Mn2-Mn3 2.724(2), Mn1-Se1 2.407(2), Mn1-Se2 2.402(2), Mn1-C1 1.769(9), Mn1-C2 1.805(8), Mn1-C3 1.804(6), Mn1-C7 2.726(7), Mn2-Se1 2.458(2), 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).

$\text{M}_3\text{Se}_2$ -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 (Mn1-Se1,2 = 2.407(2), 2.402(2)  $\text{\AA}$ ; Mn2-Se1,2 = 2.458(2), 2.439(2)  $\text{\AA}$ ) 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 zu grunde, 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 [Mn1-C7 = 2.726(7)  $\text{\AA}$ ] 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).

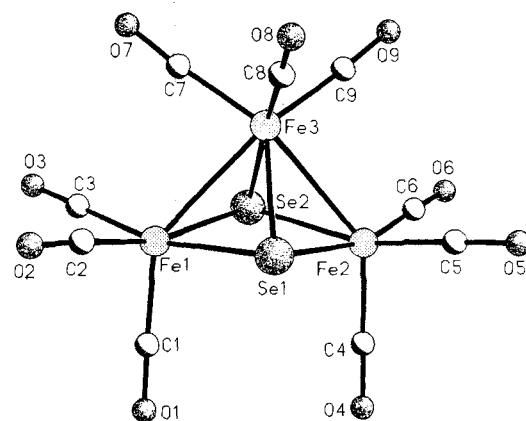


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ]: Fe1-Fe2 3.520(1), Se1-Se2 3.105(1), Fe1-Fe3 2.657(1), Fe2-Fe3 2.645(1), Fe1-Se1 2.351(1), Fe1-Se2 2.359(1), Fe1-C1 1.790(5), Fe1-C2 1.822(5), Fe1-C3 1.821(6), Fe2-Se1 2.354(1), Fe2-Se2 2.358(1), Fe2-C4 1.780(5), Fe2-C5 1.801(7), 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 gemischvalenten 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  $[M_3X_2(CO)_9]^z$  ( $X = S, Se, Te; z = -2, -1, 0, +1$ ) dann zur Bildung einer asymmetrischen Carbonylbrücke kommt, wenn die beiden Metallzentren in der Grundfläche der  $M_3X_2$ -Pyramide elektronisch nicht äquivalent sind. Dabei wird das höher oxidierte Metallzentrum durch die Brücke stabilisiert, eventuell durch eine  $\pi_{CO}-d_M$ -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 Verkipfung 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 in dem Komplexion  $[MnFe_2Se_2(CO)_9]^-$  (siehe oben) zu lösen. Nach Literaturangaben ist diese Verbindung isostrukturrell mit **5**<sup>[5]</sup>. 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  $M_3Se_2$ -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<sup>[14]</sup>, 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  $[Fe_3S_2(CO)_9]$ -Einheit der als King-Komplex bekannten Verbindung  $[Fe_3S_2(CO)_9][Fe_2(S_2)(CO)_6]$ <sup>[15]</sup>. Diese weist überraschenderweise den für **4** typischen langen M ··· C-Abstand auf, obwohl die beiden Fe-Atome in der Basis der  $Fe_3S_2$ -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<sup>[15]</sup>. 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  $[Fe_3S_2(CO)_9]$  **6** in reiner Form kristallisiert und untersucht. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse<sup>[4]</sup> 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  $[Fe_3S_2(CO)_9]$  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  $[Fe_3S_2(CO)_9]$ - und zweikernige  $[Fe_2(S_2)(CO)_6]$ -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 Zweikernkomple-

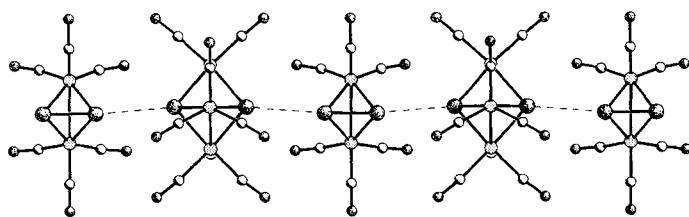


Abb. 4. Ausschnitt aus einer Kette von alternierenden  $[Fe_3S_2(CO)_9]$ - und  $[Fe_2(S_2)(CO)_6]$ -Einheiten in  $[Fe_3S_2(CO)_9][Fe_2(S_2)(CO)_6]$  ( $S \cdots S = 3.157$  Å).

xes übertragen, und das entstehende Elektronendefizit in  $[Fe_3S_2(CO)_9]$  wird von der asymmetrischen Carbonylbrücke ausgeglichen. Dies erklärt gleichzeitig auch, warum sich das Mößbauer-Spektrum von  $[Fe_3S_2(CO)_9][Fe_2(S_2)(CO)_6]$  von dem der isolierten Komplexe **5** und **6** signifikant unterscheidet<sup>[16]</sup>. 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)  $[Mn_2(CO)_{12}]$ , 0.024 g (0.19 mmol)  $Na_2Se$ , 0.083 g (0.22 mmol)  $[Ph_4P]Cl$  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 Quadern von 3 aus. IR(KBr) 1:  $\tilde{\nu} = 1944, 1845\text{ cm}^{-1}$  ( $C = O$ ), 3: 1979, 1943, 1890, 1859  $\text{cm}^{-1}$  ( $C = O$ ). **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  $Na_2S_2$  und  $NiI_2$  (**5**) bzw. von  $[Ph_4P]_2[Fe_6Se_6(CO)_{12}]$  [18] mit  $I_2$  (**6**) erhalten werden.

Ein 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. Hachene, 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. Kliß, S. Weißgräber, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2791.
- [4] Strukturanalysen: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer,  $Mo_K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler,  $T = 150$  K, empirische Absorptionskorrekturen, SHELLXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter. - 1:  $C_{20}H_{30}O_5PMn$ ,  $M_r = 534.36$ , tetragonal, Raumgruppe  $P4/n$ ,  $a = 13.166(4)$ ,  $c = 7.276(3)$  Å,  $V = 1261.25$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.407$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(Mo_K\alpha) = 0.62$  mm $^{-1}$ , Transmissionsbereich 0.984–0.801, Kristalldimensionen ca.  $0.49 \times 0.42 \times 0.18$  mm $^3$ ,  $\omega$ -scan,  $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$ , 2875 Reflexe, davon 1384 unabhängig,  $R(R_w) = 0.0295$  (0.0380) für 1221 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ), 86 Variable, alle Schweratome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen. - 3:  $C_{64}H_{148}O_{10}P_2Se_2Mn_3$ ,  $M_r = 1325.67$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 11.574(8)$ ,  $b = 46.18(2)$ ,  $c = 11.656(7)$  Å,  $\beta = 112.37(4)^\circ$ ,  $V = 5761.52$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.528$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(Mo_K\alpha) = 2.02$  mm $^{-1}$ , Transmissionsbereich 0.541–0.304, Kristalldimensionen ca.  $0.38 \times 0.22 \times 0.17$  mm $^3$ ,  $\omega$ -scan,  $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$ , 12101 symmetriunebhängige Reflexe,  $R(R_w) = 0.0649$  (0.0549) für 7578 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ), 694 Variable, alle Schweratome mit Ausnahme des fehlgeordneten THF-Moleküls anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen. - 5:  $C_9O_4Se_2Fe_3$ ,  $M_r = 577.56$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.748(1)$ ,  $b = 9.163(1)$ ,  $c = 13.044(1)$  Å,  $\alpha = 93.97(1)$ ,  $\beta = 94.54(1)$ ,  $\gamma = 110.75(1)^\circ$ ,  $V = 747.75$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.565$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(Mo_K\alpha) = 7.78$  mm $^{-1}$ , Transmissionsbereich 0.977–0.323, Kristalldimensionen ca.  $0.55 \times 0.23 \times 0.21$  mm $^3$ ,  $\omega$ -scan,  $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$ , 3266 symmetriunebhängige Reflexe,  $R(R_w) = 0.0360$  (0.0359) für 2761 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ), 209 Variable, alle Atome anisotrop. -

- 6:  $\text{C}_9\text{O}_2\text{S}_2\text{Fe}_3$ ,  $M_r = 483.76$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.682(2)$ ,  $b = 9.047(2)$ ,  $c = 12.998(3)$  Å,  $\alpha = 93.96(2)$ ,  $\beta = 94.42(2)$ ,  $\gamma = 111.03(2)$ °,  $V = 727.56$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.208$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.28$  mm<sup>-1</sup>, Transmissionsbereich 0.470–0.284, Kristalldimensionen ca.  $0.74 \times 0.28 \times 0.28$  mm<sup>3</sup>,  $\omega$ -scan,  $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$ , 3192 symmetriunehängige Reflexe,  $R(R_s) = 0.0231$  (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 $\text{C}_{80}^{*}$

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<sup>[11]</sup>. Alle bisher aus Krätschmer-Huffman(KH)-Fullerenruß<sup>[2]</sup> extrahierten luftstabilen Fullerene ( $\text{C}_{2n}$ ,  $n \geq 30$ ) enthalten sich nicht berührende oder isolierte Fünfringe (*isolated pentagon rule*, IPR). Dies ist nach Energiebetrachtungen verständlich. Das kleinste Fullerene, bei dem alle Fünfringe isoliert vorliegen, ist  $\text{C}_{60}$ . Nur eine Form, die der IP-Regel genügt, ist möglich: das wohlbekannte,  $I_h$ -symmetrische Polyeder<sup>[3]</sup>. Erst bei  $\text{C}_{70}$  wieder können alle Fünfringe isoliert vorliegen. Auch hier ist nur ein IPR-Isomer ( $D_{5h}$ - $\text{C}_{70}$ ) möglich, welches auch hergestellt werden kann<sup>[4]</sup>. Für alle  $\text{C}_{2n}$ -Käfige mit  $n > 35$  sind IPR-Isomere möglich. Außerdem gibt es für alle Fullerene oberhalb  $\text{C}_{74}$  mehr als ein IPR-Isomer. Tatsächlich werden oft verschiedene IPR-Isomere einer Clustergröße in extrahierbaren Mengen bei der Fullerenerußproduktion durch Graphitverdampfung in einer Bogenentladung<sup>[5, 6]</sup> und anderer Methoden<sup>[7]</sup> gebildet. Von fünf theoretisch möglichen

\* 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. +721/6083310  
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. Rötteler für die Durchführung.

$\text{C}_{78}$ -IPR-Isomeren wurden drei nachgewiesen<sup>[8]</sup>. Von  $\text{C}_{84}$  treten zwei der 24 theoretisch möglichen Isomere bevorzugt auf<sup>[6, 9]</sup>. 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 Fullerenausbeute in der KH-Synthese bestimmen. Bei der Isolierung und Charakterisierung vieler IPR- $\text{C}_{2n}$ -Fullerene zwischen  $\text{C}_{76}$  und  $\text{C}_{96}$ <sup>[10]</sup>, gab es drei bemerkenswerte Ausnahmen.  $\text{C}_{72}$  (ein IPR-Isomer),  $\text{C}_{74}$  (ein IPR-Isomer) und  $\text{C}_{80}$  (sieben IPR-Isomere) konnten bisher noch nicht isoliert werden<sup>[11]</sup>. Dies wurde auf die geringe Häufigkeit oder das völlige Ausbleiben im Rußextrakt zurückgeführt. Wir berichten nun von der Isolierung und Charakterisierung des Fullerens  $\text{C}_{80}$ .

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

Die Rußherstellung und die Extraktion wurde mit bereits beschriebenen Verfahren durchgeführt<sup>[16]</sup>. Der Rußextrakt wurde mit präparativer HPLC in drei Schritten fraktioniert. Das optimierte Trennprotokoll<sup>[17]</sup> 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  $\text{C}_{80}$ -Probe (>98%), deren Menge etwa 1 mg betrug, wurde durch analytische HPLC und Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrometrie (LD-TOF, N<sub>2</sub>-Laser) überprüft. Abbildung 1 zeigt das LD-TOF-Massenspektrum und ein UV/Vis-Spektrum der gelben  $\text{C}_{80}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung [stärkste Absorptionen:  $\lambda$  (ε[L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 860 (1400), 775 (1400), 714 (1400), 596 (1700), 466 (2100), 420 (2400), 343 (3300),

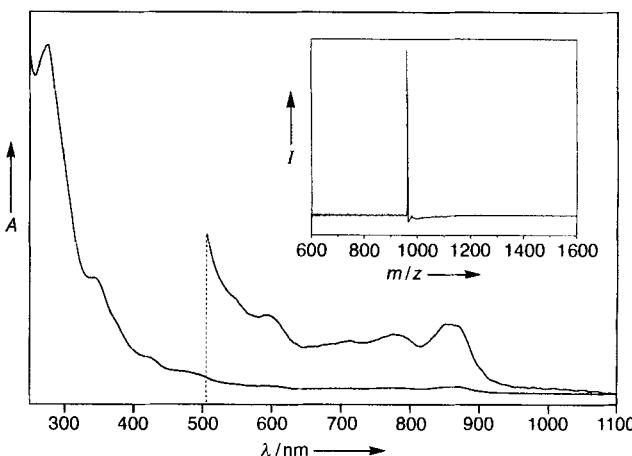


Abb. 1. UV/Vis-Spektrum von  $\text{D}_2\text{-C}_{80}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (das um den Faktor 10 intensitätsverstärkte Spektrum ist im Bereich von 1100 bis ca. 500 nm abgebildet). Im Einschub ist das Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrum (337 nm) der reinen Probe dargestellt.  $A$  = Absorption.