

- nahezu identische Verteilung von („an“)reduzierten Mo-Zentren, H<sub>2</sub>O- und OH-Liganden vorliegt und daß in **1** an den Verknüpfungsstellen der Ringe eine symmetrische O=Mo—O—Mo(H<sub>2</sub>O)↔(H<sub>2</sub>O)Mo—O—Mo=O-Fehlordnung gefunden wird. Die Interpretation der Fehlordnung an den Verknüpfungsstellen ist chemisch motiviert. Kristallographisch könnte die Verteilung der Elektronendichte grundsätzlich auch mit dem Vorliegen der Einheit HO—Mo—O—Mo—OH interpretiert werden. Für unsere Deutung spricht, daß wir die angegebene Fehlordnung in anderen Strukturen mit analoger Verknüpfung auflösen konnten und die vergleichbare O=Mo(H<sub>2</sub>O)↔(H<sub>2</sub>O)Mo=O-Fehlordnung darüber hinaus in zahlreichen Verbindungen gefunden wird. Ferner ist bei allen Molybdänatomen mit zwei (*trans*-ständigen) oder drei nicht verbrückenden Sauerstoffliganden (insgesamt 52) immer ein Atom dieses Typs zweifach protoniert (Vorliegen eines H<sub>2</sub>O-Liganden). Die Na<sup>+</sup>-Ionen sind im weiträumigen, von H<sub>2</sub>O-Molekülen aufgespannten Gitter sowie in den Kanälen oder zentralen Hohlräumen wie bei vergleichbaren Silicaten so fehlgeordnet, daß nicht alle Positionen ermittelt werden konnten. Daher wurden zur Sicherheit mehrere Natriumanalysen an Einkristallen durchgeführt. Der dabei erhaltene etwas höhere Na-Wert als der Formel von **1** entspricht, korreliert mit dem Befund, daß ein entsprechend hoher Chlorgehalt elementaranalytisch gefunden wurde (<ca. 0.4% Na und Cl). Wegen des Vorliegens von ca. 1000 Atomen in der asymmetrischen Einheit von **1** ist davon auszugehen, daß es sich um eine der kompliziertesten anorganischen Strukturen handelt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406337 angefordert werden. – Die Abbildungen wurden mit dem Programm DIAMOND („Diamond, Informationssystem für Kristallstrukturen“ von Dr. K. Brandenburg, Universität Bonn) erstellt.
- [7] Die angegebene Formel weist unter anderem wegen der Größe der Baueinheiten, der Komplexität der Struktur und der Qualität der Messung – aber auch wegen der Fehlordnung – eine Fehlerbreite auf. Die Zahl der Sauerstoff- und Molybdänatome sollte unter Berücksichtigung der Fehlordnung, die nur in den {Mo<sub>2</sub>}-Gruppen auftritt, 409 ± 5 bzw. 144 ± 2 betragen und die Anionenladung 15 ± 3 (vgl. Lit. [6]) sein. Das Ergebnis der manganometrischen Titration und der Extinktionskoeffizient der IVCT-Bande bei höherer Energie des Typs Mo<sup>V</sup> → Mo<sup>VI</sup> zeigen, daß in **1** wie in **2** (ohne Berücksichtigung der elektronisch inerten, diamagnetischen Mo(NO)-Gruppen) 33 ± 3 Molybdänzentren (formal) reduziert sind, die wie in **2** (vgl. Lit. [3]) unter den {Mo<sub>1</sub>}- und {Mo<sub>8</sub>}-Gruppen zu finden sind [8]. Der entsprechend der Anionenladung von **2** [3 a] sich ergebende Wert für die Zahl der Elektronen im 4d-Pseudoband (aufgespannt durch „Mo<sup>V</sup>-Zentren“) stimmt nahezu mit diesem Wert (33 ± 3) überein, wenn man die angegebene untere Fehlergrenze (20 – als realistische Anionenladung) zugrunde legt.
- [8] Die gemischvalente Verbindung **1** weist eine gewisse Phasenbreite bezüglich der Stöchiometrie auf, ein Phänomen, das in Metall-Chalkogenid-Festkörperstrukturen sicherlich verbreiterter ist, als häufig angenommen wird („... progress is still blocked by a slavish devotion to the cult of the molecule and a naive faith in the general applicability of Dalton's laws of chemical combination.“: N. N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, Butterworths, London, 1968, S. 5). Diesen Typ von Verbindung findet man übrigens häufig bei gemischvalenten Übergangsmetallchalkogeniden, die aber gerade deshalb wichtige physikalische Eigenschaften – z. T. sogar die der Supraleitung – haben können (*Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg.: K. Prassides), Kluwer, Dordrecht, 1991). Das Anion von **1** hat interessanterweise die gleiche Zusammensetzung wie die Wasserstoff-Molybdänbronze H<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub> (Elektronen- und Protonenleiter sowie –speicher; siehe auch *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides* (Hrsg.: C. Schlenker), Kluwer, Dordrecht, 1989).
- [9] Siehe z. B.: A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1995, S. 1462–1463.
- [10] P. Ball, *Designing the Molecular World*, Princeton University Press, Princeton, 1994, S. 66–73; *Chemie der Zukunft – Magie oder Design?*, VCH, Weinheim, 1996, S. 73–82; Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, VCH, Weinheim, 1992.
- [11] S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, 382, 313.
- [12] Vgl. auch *Biomimetic Materials Chemistry* (Hrsg.: S. Mann), VCH Publishers, New York, 1996.
- [13] G. Nicolis, I. Prigogine, *Exploring Complexity*, Freeman, New York, 1989.
- [14] **2** zeigt interessante Katalysatoreigenschaften bei der Bildung neuartiger Kohlenstoffkäfige (Sir H. Kroto, persönliche Mitteilung).

## Außergewöhnliche Schichtstruktur bei Fulleriden: Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften eines kaliumhaltigen Salzes mit C<sub>60</sub><sup>2-</sup>-Ionen\*\*

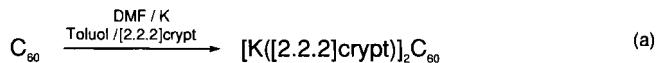
Thomas F. Fässler,\* Annette Spiekermann, Michael E. Spahr und Reinhart Nesper

Professor Hans Georg von Schnerring zum 66. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung der Supraleitfähigkeit<sup>[1]</sup> und des Ferromagnetismus<sup>[2]</sup> von Alkalimetall(A)-Fulleriden A<sub>3</sub>C<sub>60</sub> stehen Untersuchungen zum Magnetismus und zur Struktur von Verbindungen, die C<sub>60</sub><sup>n-</sup>-Ionen (n = 1–6) enthalten, im Mittelpunkt des Interesses.<sup>[3, 4]</sup> Eine Vielzahl von Interkalationsverbindungen wurde hergestellt, häufig werden allerdings polykristalline Pulver erhalten, die Anionen mit statistischer Orientierungsordnung enthalten.<sup>[3, 5–7]</sup>

Für das Verständnis der physikalischen Eigenschaften der Interkalationsverbindungen<sup>[8]</sup> ist insbesondere die Kenntnis der molekularen Strukturen der C<sub>60</sub><sup>n-</sup>-Anionen und ihrer Wechselwirkung untereinander wichtig.<sup>[9]</sup> Symmetrierniedrigende Gitterschwingungen und intermolekulare Wechselwirkungen der Fullerid-Ionen werden beim Elektron-Phonon-Mechanismus der Supraleitfähigkeit diskutiert.<sup>[10–12]</sup> Die dreifache Entartung des LUMOs in MO-Modellen von C<sub>60</sub><sup>n-</sup><sup>[13]</sup> hat entartete Grundzustände der Anionen zur Folge,<sup>[14]</sup> was zu einer Symmetrierniedrigung der Moleküle führen kann.<sup>[15]</sup> Während C<sub>60</sub><sup>2-</sup>- und C<sub>60</sub><sup>3-</sup>-Ionen die erwarteten paramagnetischen Eigenschaften aufweisen,<sup>[16]</sup> wird über die Art des Grundzustandes von C<sub>60</sub><sup>2-</sup> kontrovers diskutiert.<sup>[3, 17, 18]</sup>

Kürzlich beschrieben wir die Synthesen und Strukturen von [K([2.2.2]crypt)]-Salzen<sup>[19]</sup> mit paramagnetischen Trianionen der schwereren Homologen des Kohlenstoffs (E<sub>9</sub><sup>3-</sup> mit E = Ge, Sn, Pb).<sup>[20]</sup> Die Salze wurden in guten Ausbeuten gebildet. Beim Versuch, das Trianion von C<sub>60</sub> zu synthetisieren [Gl. (a)] und als



Salz in kristalliner Form zu isolieren, wurde [K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>C<sub>60</sub> **1** in Form rautenförmiger, transparent roter Kristalle erhalten. Unseres Wissens ist bisher nur eine Einkristallstrukturanalyse einer Verbindung mit geordneten Dianionen, (PPN)<sub>2</sub><sup>+</sup>C<sub>60</sub><sup>2-</sup><sup>[18]</sup> beschrieben, wobei allerdings die Fullereneinheiten durch die Kationen vollständig voneinander getrennt sind. Wir berichten hier über die Struktur und die magnetischen Eigenschaften eines außergewöhnlichen alkalimetallhaltigen Fulleridsalzes, in dem schichtweise geordnete C<sub>60</sub><sup>2-</sup>- und [K([2.2.2]crypt)]<sup>+</sup>-Ionen auftreten.

Einkristallstrukturanalyse<sup>[21]</sup> bei Raumtemperatur ergab für **1** die Raumgruppe C2/c. In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle konnte allerdings nur eine [K([2.2.2]crypt)]-Einheit lokalisiert werden. Eine Untersuchung der Kristalle bei

[\*] Dr. T. F. Fässler, A. Spiekermann, Dipl.-Chem. M. E. Spahr, Prof. R. Nesper  
Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich  
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. + 1/632-1149  
E-mail: faessler@inorg.chem.ethz.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich gefördert. Wir danken Dipl.-Chem. H.-J. Muhr, Dr. M. Wörle und Prof. L. Venanzi für wertvolle Hinweise.

tieferen Temperaturen führte zu einer Intensitätszunahme vieler schwacher Reflexe. Mit dem bei 113 K gesammelten Datensatz konnten in der Differenzfourieranalyse neben der  $[K([2.2.2]\text{-crypt})]$ -Einheit auch Fragmente eines Fullereneinheit moleküls identifiziert werden. Die weitere Verfeinerung mit einem lokalisierten Modell für  $C_{60}$  führte schließlich in der azentrischen Raumgruppe  $Cc$  zum Erfolg. Pro  $C_{60}$ -Molekül liegen zwei  $[K([2.2.2]\text{-crypt})]$ -Einheiten vor (Abb. 1 a). In der Koordinationsspäre der

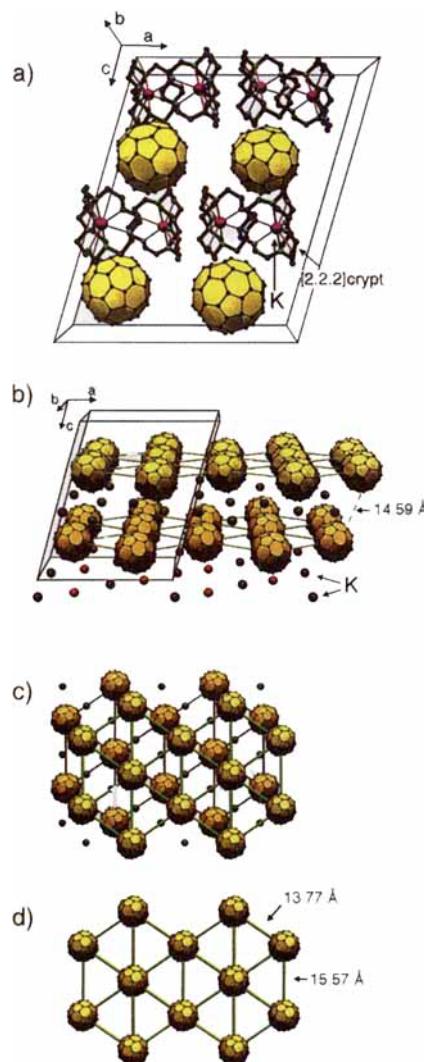


Abb. 1. a) Struktur von 1·4 Toluol im Kristall. Elementarzelle mit Blick in Richtung der  $b$ -Achse. Die Fullereneinheiten liegen geordnet vor und sind schichtweise durch  $[K([2.2.2]\text{-crypt})]$ -Ionen voneinander getrennt. Die ebenfalls geordneten Lösungsmittelmoleküle sind nicht dargestellt. b)–d) Anordnung der Fullerid-Ionen in Schichten. Von den  $[K([2.2.2]\text{-crypt})]$ -Einheiten sind nur die Kaliumatome dargestellt. Die  $C_{60}$ -Anionen bilden eine verzerrte hexagonal dichten Kugelpackung; b) Ansicht entlang der  $b$ -Achse; c) Ansicht senkrecht zur  $ab$ -Ebene; d) eine verzerrte hexagonale Schicht.

Kaliumatome befinden sich zwei Stickstoff- und sechs Sauerstoffatome des Cryptandmoleküls mit Abständen, die typisch für Kaliumkationen sind;<sup>[20]</sup> die Ladung des Fullereneinheit moleküls beträgt damit  $-2$ . Zusätzlich liegen pro Formeleinheit von 1 vier geordnete Toluolmoleküle vor. Die  $C_{60}$ -Anionen sind geordnet, allerdings weisen die 60 kristallographisch unabhängigen Kohlenstoffatome größere Auslenkungsparameter auf als die anderen Atome.

Die beiden unterschiedlichen Bindungslängen des  $C_{60}$ -Moleküls (6-6- bzw. 5-6-Ringverknüpfungen) wurden je gemeinsam verfeinert. Die resultierenden Bindungslängen von  $1.39(1)$  bzw.  $1.45(1)$  Å sind im Rahmen der Standardabweichung ( $3\sigma$ -Schranke) als identisch anzusehen; sie folgen aber dem Trend kürzerer 6-6-Ringverknüpfungen, die zudem aufgeweiteter sind als die des neutralen  $C_{60}$ -Moleküls (Durchschnittswerte für 6-6- und 5-6-Verknüpfungen:  $C_{60}$   $1.355(9)$  bzw.  $1.449(3)$  Å,<sup>[21]</sup>  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+ \text{C}_{60}^- \cdot \text{CS}_2$   $1.389(3)$  bzw.  $1.449(3)$  Å,<sup>[23]</sup>  $(\text{PPN})_2^+ \text{C}_{60}^-$   $1.399(2)$  bzw.  $1.449(3)$  Å).<sup>[18]</sup>

Die Fullerid-Ionen liegen in verzerrt hexagonalen Schichten vor (Abb. 1 b–d), welche parallel zur  $ab$ -Ebene verlaufen und durch  $[K([2.2.2]\text{-crypt})]$ -Kationen voneinander getrennt sind. Die Abstände zwischen den Schwerpunkten der Fullerid-Ionen betragen innerhalb einer Anionenschicht  $13.77(4 \times)$  und  $15.57(2 \times)$  Å, Abstände zwischen den Schichten  $14.59$  Å ( $2 \times$ ) sowie vier größere  $15.48(2 \times)$  und  $17.46(2 \times)$ . Die Koordinationszahl 12 ergibt sich aus einer verzerrten, hexagonal dichten Packung der Fullerid-Ionen. Kurze intermolekulare C-H-Wechselwirkungen mit Wasserstoffatomen der Toluol- und Cryptandmoleküle (davon vier im Bereich von  $2.59$  und  $2.70$  Å) könnten ein Grund für das „Einrasten“ der  $C_{60}$ -Moleküle sein.

Die an Pulvern von 1 durchgeführten ESR-Untersuchungen ergaben bei Raumtemperatur ein isotropes Signal mit einem  $g$ -Wert von  $2.01$ .<sup>[24]</sup> Die Suszeptibilitätsmessungen<sup>[25]</sup> zeigen einen temperaturabhängigen Paramagnetismus an, der nicht mit dem Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden kann (Abb. 2).

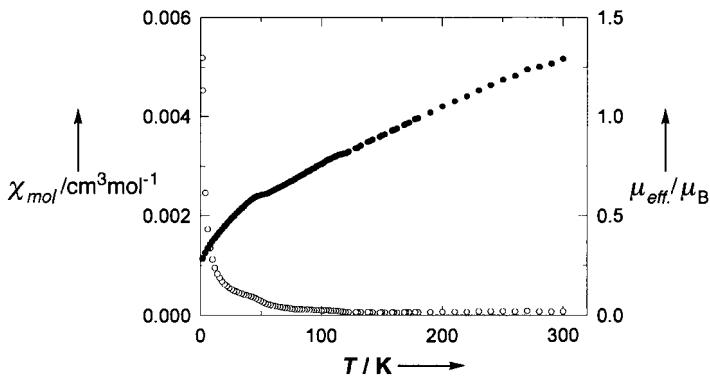


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität [25]  $\chi_{\text{mol}}$  (○) und des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  (●).

Das effektive magnetische Moment steigt mit der Temperatur stark an und erreicht bei  $300$  K einen Wert von  $1.29 \mu_{\text{B}}$ . Dieser Wert liegt unter dem für ein isoliertes Spin-Triplett ( $S = 1$ ) erwarteten von  $2.83 \mu_{\text{B}}$  und im Bereich der Werte anderer Fulleridsalze mit Dianionen.<sup>[28]</sup> Die Abnahme des effektiven magnetischen Moments mit abnehmender Temperatur könnte durch starke antiferromagnetische Kopplungen oder durch die Zunahme von Spin-Singulett-Zuständen ( $S = 0$ ) hervorgerufen werden. Die verhältnismäßig großen Abstände zwischen den Zentren der  $C_{60}^-$ -Ionen im Kristall von mehr als  $13.77$  Å lassen für dieses magnetisch verdünnte Spinsystem nur sehr schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen erwarten. Dagegen werden für das Dianion ein Singulett-Grundzustand und ein energetisch sehr tiefliegender Triplett-Zustand diskutiert.<sup>[3, 14, 17c]</sup>

Die Fullerendianionen weisen ein stärker verdünntes Spinsystem auf als andere Verbindungen. So sind die kürzesten Abstände zwischen den Zentren der Fullerid-Ionen um ca.  $1$  Å größer als bei ähnlichen Verbindungen.<sup>[16, 18]</sup> Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Buckminsterfullerenen inner-

halb der Anionenschichten können ausgeschlossen werden, so daß weitere spektroskopische Untersuchungen an Dianionen von  $C_{60}$  im Festkörper möglich sind.

## Experimentelles

10.8 mg (0.28 mmol) Kalium und 50.0 mg (0.07 mmol)  $C_{60}$  wurden unter Argon mit 3 mL frisch destilliertem Dimethylformamid (DMF) versetzt. Das Gemisch wurde 20 h gerührt. Zu der intensiv dunkelroten Lösung wurden 104.6 mg (0.28 mmol) [2.2.2]Crypt gegeben, anschließend wurde die Lösung mit 1 mL Toluol überschichtet. Das kristalline Produkt wurde nach mehreren Tagen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gebildet und nach Dekantieren des Lösungsmittels und Waschen mit Toluol im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 50 mg (38%); Elementaranalyse für 1·3 DMF ( $C_{102}\text{H}_{150}\text{K}_2\text{N}_7\text{O}_{12}$ ): ber.: C 71.21, H 5.25, N 5.53, K 4.42; gef.: C 70.70, H 5.11, N 4.97, K 4.29.

Eingegangen am 7. August 1996 [Z 9433]

**Stichworte:** Cryptanden · Fullerene · Magnetische Eigenschaften · Schichtverbindungen

- [1] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600.  
 [2] P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science* **1991**, *253*, 301.  
 [3] Für eine Übersicht über Fulleride siehe: M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, NY, **1996**.  
 [4] *Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: R. S. Ruoff, K. M. Kadish), The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ, **1995**.  
 [5] *Progress in Fullerene Research* (Hrsg.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), World Scientific Publishing, London, **1994**.  
 [6] O. Zhou, J. E. Fischer, N. Coustel, S. Kycia, Q. Zhu, A. R. McGhie, W. J. Romanow, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, D. E. Cox, *Nature* **1991**, *351*, 462; P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. Kaner, F. Diederich, K. Holczer, *ibid.* **1991**, *351*, 632.  
 [7] J. E. Fischer, G. Bendele, R. Dinnebier, P. W. Stephens, C. L. Lin, N. Bykovetz, Q. Zhu, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, *56*, 1445.  
 [8] R. M. Fleming, A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. C. Haddon, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, *Nature* **1991**, *352*, 787.  
 [9] M. P. Gelfand, J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1050; M.-Z. Huang, Y.-N. Xu, W. Y. Ching, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1648.  
 [10] F. C. Zhang, M. Ogata, T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 3452.  
 [11] G. Sparn, J. D. Thompson, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. B. Kaner, F. Diederich, K. Holczer, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1228.  
 [12] S. Chakravarty, M. P. Gelfand, S. Kivelson, *Science* **1991**, *254*, 970; C. M. Varma, J. Zaanen, K. Raghavachari, *ibid.* **1991**, *254*, 989.  
 [13] D. A. Bochvar, E. G. Gal'pern, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1973**, *209*, 610.  
 [14] F. Negri, G. Orlando, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 12909.  
 [15] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London A* **1937**, *161*, 220.  
 [16] R. E. Douthwaite, A. R. Brough, M. L. H. Green, *J. Chem. Comm.* **1994**, 267; A. Pénicaud, A. Pérez-Benítez, R. Gleason V, E. Muñoz, R. Escudero, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10392; U. Billow, M. Jansen, *J. Chem. Comm.* **1994**, 403; C. Janiak, S. Mühlé, H. Hemling, *Polyhedron* **1995**, *15*, 1559.  
 [17] a) P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11004; P. D. W. Boyd, P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, R. D. Bolksar, Y. Sun, C. A. Reed, *ibid.* **1995**, *117*, 2907; b) M. M. Khaled, R. T. Carlin, P. C. Trulove, G. R. Eaton, S. Eaton, *ibid.* **1994**, *116*, 3465; c) P. C. Trulove, R. T. Carlin, G. R. Eaton, S. Eaton, *ibid.* **1995**, *117*, 6265; siehe auch Lit. [3].  
 [18] P. Paul, Z. Xie, R. Bau, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4145; PPN = Bis(triphenylphosphoran)iminium.  
 [19] [2.2.2]Crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan.  
 [20] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5380; Z. Anorg. Allg. Chem. **1996**, *622*, 837; J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383.  
 [21] Kristallstrukturanalyse von 1·4 Toluol. Ein Kristallplättchen mit den Abmessungen  $0.30 \times 0.20 \times 0.08 \text{ mm}^3$  wurde nach dem Dekantieren des Lösungsmittels in einer Glaskapillare montiert. Gitterkonstanten bei  $293 \text{ K}$ :  $a = 23.84(2)$ ,  $b = 15.36(1)$ ,  $c = 28.90(2)$  pm,  $\beta = 112.00(6)^{\circ}$ ;  $V = 9814.9 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ; bei  $113 \text{ K}$ :  $a = 22.696(4)$ ,  $b = 15.580(2)$ ,  $c = 27.523(4)$  pm,  $\beta = 106.20(2)^{\circ}$ ;  $V = 9346.0 \times 10^6 \text{ pm}^3$ . Raumgruppe  $Cc$  (monoklin),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.365 \text{ g cm}^{-3}$ . Datensammlung: STOE IPDS,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max.}} = 48.28^{\circ}$  (Bildplattenabstand 80 mm),  $T = 113 \text{ K}$ , 26 093 Reflexe, davon 12 086 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 16.3\%$ ).  $R_1 = 10.9\%$  für 962 Parameter und 5228 Reflexen mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $wR = 28.3\%$  (gegen  $F^2$ ). Die Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (basiert auf  $F^2$ ) erfolgte mit SHELXS-86- bzw. SHELXL-93-Programmen (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Mit den bei Raumtemperatur als auch mit den bei tiefer Temperatur gesammelten Daten konnte mit Direkten Methoden in der Raumgruppe  $C2/c$  die [K([2.2.2]crypt)]-Einheit lokalisiert werden. Die Maxima der Differenzelektronendichte befanden sich auf einer Kugeloberfläche und wiesen teilweise Fünf- und Sechsringstrukturen auf. Für die Verfeinerung des Fullerenelektronenmoleküls wurden mehrere Modelle angewendet. Die Anpassung eines Modells mit vollständiger Orientierungsunterscheidung der Fullerenelektronenmoleküle durch die Verwendung einer Hohlkugel mit der integralen Elektronendichte von 60 C-Atomen (Besselfunktion) führte zu keiner signifikanten Verbesserung. In der Raumgruppe  $Cc$  standen die Differenzelektronendichtenmaxima mit einem lokalisierten Modell für  $C_{60}$  in Einklang und konnten weiter verfeinert werden. Eine Transformation der Koordinaten nach  $C2/c$  ergab, daß dort die zweizählige Drehachse des Fullerenelektronenmoleküls gegenüber der kristallographischen Drehachse geneigt ist. Eine Verfeinerung mit einem 50:50-Splitmodell führte zu einer schlechteren Anpassung der Daten und einer weniger gut aufgelösten Elektronendichte. Obwohl wir die Raumgruppe  $C2/c$  auf der Basis der vorliegenden Daten nicht endgültig ausschließen können, haben wir die Verfeinerung in  $Cc$  durchgeführt, und zwar in zwei Blöcken mit 460 gekoppelten Parametern (die Auslenkungsparameter benachbarter Kohlenstoffatome des Fullerenelektronenmoleküls wurden durch eine DELU-(SHELXL93)-Anweisung gekoppelt verfeinert). Größe und kleinste Restelektronendichte: 0.9 und  $-0.7 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100074“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/33 6033, E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).  
 [22] S. Liu, Y.-J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* **1991**, *254*, 408; W. I. E. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147.  
 [23] W. C. Wan, X. Liu, G. M. Sweeney, W. E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9580.  
 [24] ESR-Spektren wurden auf einem Varian-E-12-ESR-Spektrometer aufgenommen.  
 [25] Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (MPMS 5, Quantum Design) durchgeführt; Magnetfeldstärke: 1000 G, Probenhalter: Aluminiumtiegel in einem Suprasilröhrchen (Durchmesser: 5 mm), dessen Signal experimentell korrigiert wurde. Zur Ermittlung der paramagnetischen molaren Suszeptibilität wurden die diamagnetischen Anteile für zwei [K([2.2.2]crypt)]-Einheiten und drei DMF-Moleküle mit  $\chi_{\text{mol}}^{\text{dia.}} = -624.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  [26] von der molaren Gesamtsuszeptibilität subtrahiert. Die Beiträge von  $C_{60}$  zur Gesamtsuszeptibilität können wegen gleich großer dia- und paramagnetischer Anteile vernachlässigt werden [3, 27]. Mehrere Messungen (Einwaage je 30 mg) an analysenreinen Pulvern von 1·3 DMF, die aus unterschiedlichen Versuchsansätzen erhalten wurden, ergaben identische Temperaturabhängigkeiten. Kleine Beiträge durch molekularen Sauerstoff, die auch bei reinem  $C_{60}$  auftreten [27], können nicht ausgeschlossen werden. Weiterführende Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften und des Auftretens der Schulter bei ca. 50 K (Abb. 2) stehen noch aus.  
 [26] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, VCH, Weinheim, **1973**.  
 [27] R. C. Haddon, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, S. H. Glarum, R. Tycko, G. Dabbagh, A. R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Muisse, M. J. Rosseinsky, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, F. A. Thiel, K. Raghavachari, E. Cockayne, V. Elser, *Nature* **1991**, *350*, 46; R. S. Ruoff, D. Beach, J. Cuomo, T. McGuire, R. L. Whetten, F. Diederich, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3457; W. Luo, H. Wang, R. Ruoff, J. Cioslowski, S. Phelps, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 186.  
 [28]  $2.5 \mu_{\text{B}}$  in  $(\text{PPN})_3^+ \text{C}_{60}^- \text{Cl}^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  und  $1.0$  bis  $2.3 \mu_{\text{B}}$  in  $(\text{PPN})_2^+ \text{C}_{60}^-$  [17a]; ohne Angabe der diamagnetischen Korrektur.

Doppelhelicales Octaphenylen\*\*

Andrzej Rajca,\* Andrej Safronov, Suchada Rajca und Richard Shoemaker

Chirale  $\pi$ -konjugierte Moleküle und Polymere sind eine Herausforderung für synthetisch arbeitende Chemiker und als organische Materialien mit vielversprechenden elektronischen

[\*] Prof. A. Rajca, Dr. A. Safronov, Dr. S. Rajca, Prof. R. Shoemaker  
 Department of Chemistry  
 University of Nebraska  
 Lincoln, NE 68588 (USA)  
 Telefax: Int. + 402/472-9402  
 E-mail: arajca@unlinfo.unl.edu

[\*\*] Wir danken der National Science Foundation für ihre Unterstützung (DMR-9204826 und CHE-9510096). Dr. R. Cerny vom Nebraska Center for Mass Spectroscopy danken wir für die massenspektrometrischen Untersuchungen. Dr. C. R. Ross II danken wir für die Hilfe bei der Kristallstrukturanalyse und der Erstellung der Graphiken.