

- [3] H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1830–1833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1760–1763.
- [4] H. Jiao, R. Nagelkerke, H. A. Kurtz, R. V. Williams, W. T. Borden, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5921–5929.
- [5] H.-D. Martin, T. Urbanek, R. Walsh *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5532–5534.
- [6] R. Huisgen, F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 36–38; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 83–87.
- [7] J.-L. Andrés, O. Castaño, A. Morreale, R. Palmeiro, R. Gomperts, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 203–207.
- [8] O. Castaño, R. Notario, R. Gomperts, J.-L. M. Abboud, R. Palmeiro, J.-L. Andrés, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4949–4951.
- [9] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, **1976**.
- [10] H. Iwamura, K. Morio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3599–3603.
- [11] M. V. Basilevsky, *Chem. Phys.* **1977**, *24*, 81–89.
- [12] P. Valtazanos, K. Ruedenberg, *Theor. Chem. Acta* **1986**, *69*, 281–307.
- [13] Gaussian 98, Revision A.6, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [14] Die G2(MP2)- und G2-Prozeduren wurden von Pople und Mitarbeitern<sup>[15, 16]</sup> eingeführt, um zuverlässige theoretische Voraussagen zu machen. Beide Methoden unterscheiden sich in ihrem Gebrauch von Additivitätsnäherungen, aber sie beruhen beide auf dem QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)-Niveau mit MP2(full)/6-31g(d)-optimierten Geometrien. Skalierte HF/6-31G(d)-Nullpunkts-Schwingungsenergien und Korrekturen höheren Niveaus werden hinzugefügt, um die restlichen Mängel auszugleichen.
- [15] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1293–1298.
- [16] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, *94*, 7221–7230.
- [17] Diese Prozedur wird an anderer Stelle mit weiteren Beispielen für VRI-Punkte in der Familie der  $(CH)_8$ -Isomere beschrieben werden.

## Tripeldeckerartige Koordination eines Fullerene-Trianions in $[K([18]krone-6)]_3 \cdot [\eta^6,\eta^6\text{-C}_{60}](\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2$ – Einkristall-Strukturbestimmung und magnetische Eigenschaften\*\*

Thomas F. Fässler,\* Rudolf Hoffmann,  
Stefan Hoffmann und Michael Wörle

*Professor Hans-Herbert Brintzinger  
zum 65. Geburtstag gewidmet*

Molekulare Leiter gelten als aussichtsreiche Kandidaten für Hochtemperatursupraleiter, da neben großen Phononenfrequenzen Bänder mit kleiner Dispersion und somit großer Zustandsdichte am Fermi-Niveau ( $E_F$ ) möglich sind. Als faszinierende Verbindungsklasse erweisen sich die Alkalimetall(A)-Fulleride  $A_3\text{C}_{60}$ , die Sprungtemperaturen bis 40 K aufweisen.<sup>[1, 2]</sup> Die Trianionen des Fullerens  $\text{C}_{60}$  spielen eine entscheidende Rolle für das Verständnis der Supraleitfähigkeit und daher ist die Frage nach dem elektronischen Grundzustand von  $[\text{C}_{60}]^{3-}$  und den intermolekularen Wechselwirkungen von besonderem Interesse. Ein  $\text{C}_{60}$ -Molekül mit  $I_h$ -Symmetrie weist ein dreifach entartetes LUMO mit  $t_{1u}$ -Symmetrie auf, welches mit maximal sechs Elektronen besetzt werden kann. In  $A_3\text{C}_{60}$ -Verbindungen bilden diese Orbitale ein schmales elektronisches Band, welches zur Hälfte mit Elektronen besetzt ist und somit für die metallische Leitfähigkeit verantwortlich ist (Abbildung 1). Die Besetzung des

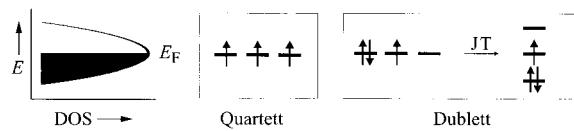


Abbildung 1. Das dreifach entartete HOMO des  $[\text{C}_{60}]^{3-}$ -Ions in  $I_h$ -Symmetrie (Mitte) und die resultierende Zustandsdichte (DOS) des entsprechenden halbgefüllten Bandes in  $K_3\text{C}_{60}$  (links). Bei Dublettzuständen besteht die Möglichkeit einer Jahn-Teller(JT)-Verzerrung (rechts).

LUMOs von molekularem  $\text{C}_{60}$  mit drei zusätzlichen Elektronen lässt energetisch tiefliegende Quartett- ( $^4A$ ) und Dublettzustände ( $^2H$  und  $^2T$ ) erwarten, wobei die Dublettzustände Jahn-Teller-instabile Systeme sind und eine strukturelle Verzerrung verursachen können (Abbildung 1).<sup>[3–5]</sup> Trotz dieser interessanten Befunde, gibt es bis heute keine Einkristall-Untersuchung zur Strukturbestimmung der binären supraleitenden Phasen. Verfeinerungen auf der Basis von

[\*] Prof. T. F. Fässler,<sup>[+]</sup> R. Hoffmann, S. Hoffmann,<sup>[+]</sup> Dr. M. Wörle  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich  
Universitätstraße 6, 8092 Zürich (Schweiz)

[+] Neue Adresse:  
Eduard-Zintl-Institut  
Hochschulstraße 10, 64289 Darmstadt (Deutschland)  
Fax: (+49) 6151-166029  
E-mail: faessler@ac.chemie.tu-darmstadt.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich, vom Schweizerischen Nationalfonds und durch ein Stipendium des BMFT/FCI (S.H.) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Heiko Lueken, Aachen, für wertvolle Hinweise und Herrn Prof. Reinhard Nesper, ETH Zürich, für seine Unterstützung.

Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten an Pulvern geben wegen überlappender Reflexe Anlass zu kontroversen Diskussionen über die Natur der Orientierungsfehlordnung der Fullereneinheiten in  $K_3C_{60}$ .<sup>[6-8]</sup>

Im Rahmen unserer Untersuchungen über lösliche Zintl-Ionen der Kohlenstoffgruppe<sup>[9, 10]</sup> berichteten wir kürzlich auch über die Reduktion von  $C_{60}$  mit Kalium in DMF und die Kristallisation eines Fullerene-Dianions mit Hilfe von Cryptanden. In  $[K([2.2.2]\text{crypt})]_2[C_{60}](\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_4 \mathbf{2}^{[11]}$  liegen nach dem Prinzip einer dichten Kugelpackung Schichten von  $[C_{60}]^{2-}$ -Ionen vor, welche durch die sperrigen  $[K^+([2.2.2]\text{crypt})]$ -Einheiten voneinander getrennt sind (Abbildungen 2 a und b).<sup>[12]</sup> Beim Versuch, homoatomare Anionen der schwereren

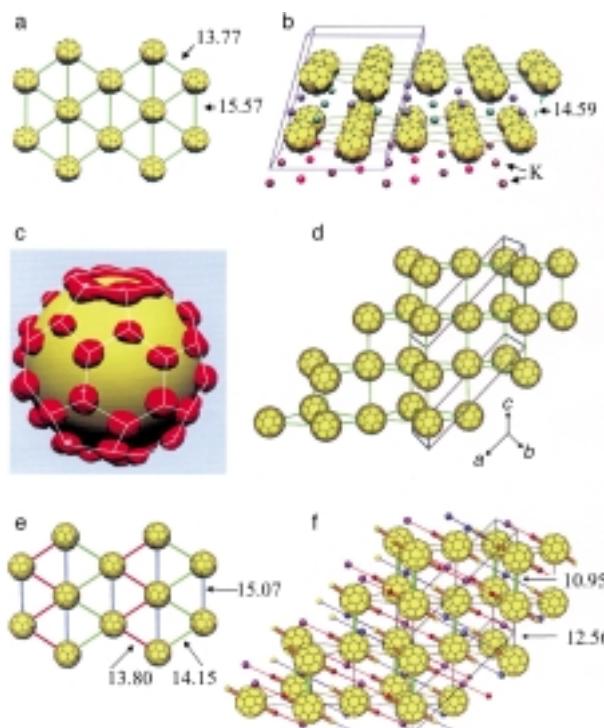


Abbildung 2. a) Schichten mit verzerrt hexagonaler Anordnung der Fullereneinheiten in der Struktur von **2** im Kristall. b) Anordnung der Fullereneinheiten in **2**; statt der  $[K([2.2.2]\text{crypt})]$ -Einheiten sind lediglich die K-Atome (Kugeln) dargestellt. c) Dreidimensionale Darstellung einer Fläche gleicher Elektronendichte im Bereich des C<sub>60</sub>-Moleküls in **1** aus einer Fourier-Rechnung. Die weißen Linien deuten das C<sub>60</sub>-Polyeder an. Die oberen sechs Atome koordinieren das K-Atom (siehe auch Abbildung 3 a). d) Anordnung der Fullereneinheiten in **1**. Es liegt eine verzerrte hexagonal primitive Anordnung vor. Winkel zwischen den Schwerpunkten der Fullereneinheiten in der Ebene senkrecht zur *c*-Achse: 57.8°, 56.9° und 65.3°. e) Eine Schicht von Fullereneinheiten in **1** in einer Ebene senkrecht zur *c*-Achse. f) Struktur von **2** im Kristall; statt der  $[K([18]\text{kronen-6})]$ -Einheiten sind lediglich die K-Atome (Kugeln) dargestellt (K1 ist blau, K2 violett, K3 rot und K4 gelb dargestellt). Zur Verdeutlichung der Packung sind die K-K-Abstände als dünne Linien eingezeichnet.

Homologe der Kohlenstoffgruppe in einer Eintopsynthese herzustellen, wählten wir den Weg der Reduktion der Elemente Zinn und Blei mit Alkalimetallen im geschmolzenen Kronenether [18]Krone-6.<sup>[13-16]</sup> Die Übertragung des Synthesewegs auf Fullerene ermöglichte uns nun die strukturelle Charakterisierung eines Salzes mit geordneten Tri-

anionen des Fullerenes C<sub>60</sub> am Einkristall. Wir berichten im Folgenden über Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften von  $[K([18]\text{kronen-6})]_3[C_{60}](\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2 \mathbf{1}$ .

In dem bei 313 K flüssigen Kronenether [18]Krone-6 löst sich Kalium mit tiefblauer Farbe. Zu der Schmelze wird Kohlenstoff in Form von C<sub>60</sub> gegeben. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe wird dem Reaktionsgemisch wenig DMF zugesetzt. Kristalle der Titelverbindung erhält man durch Überschichten des Reaktionsextrakts mit Toluol in Form schwarzer Quader, die nach dem Zerreissen rötlich schimmern [Gl. (1)].



Das Ergebnis der Einkristall-Strukturanalyse bei 110 K ist in den Abbildungen 2 c-f und 3 gezeigt.<sup>[17]</sup> In der asymmetrischen Einheit liegen eine Hälfte des C<sub>60</sub>-Moleküls und vier

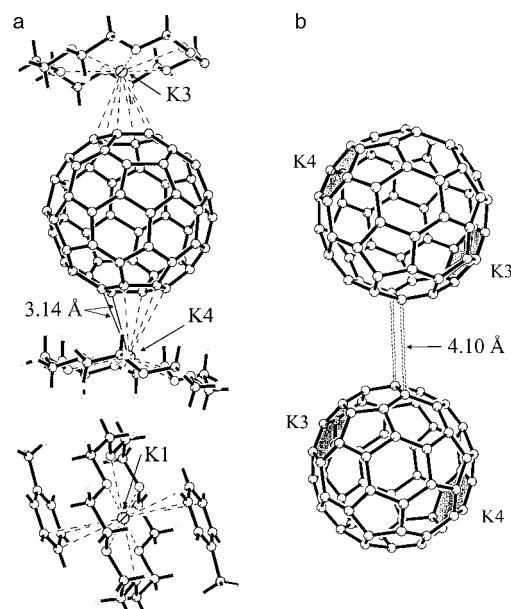


Abbildung 3. a) Relative Anordnung einer  $[K([18]\text{kronen-6})]_2[\eta^6,\eta^6-\text{C}_{60}]$ -Einheit (oben) und einer  $[K([18]\text{kronen-6})](\eta^3-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2$ -Einheit (unten; siehe auch Packung im Kristall in Abbildung 2 f). b) Anordnung von zwei Fullereneinheiten entlang der *c*-Achse. Die gestrichelten Linien geben die kürzesten intermolekularen C-C-Abstände wieder (vgl. grün eingezogene Abstände in Abbildung 2 f).

K-Atome. Unter Berücksichtigung der Atomlagen auf speziellen Positionen ergeben sich drei K-Atome pro C<sub>60</sub>-Molekül und somit eine dreifach negative Ladung für das C<sub>60</sub>-Anion. Die Kaliumatome sind jeweils an die sechs O-Atome des Kronenethers gebunden. Zwei Kaliumatome werden zusätzlich von zwei gegenüberliegenden Sechsecken des C<sub>60</sub>-Polyeders koordiniert und die anderen beiden von jeweils zwei Toluolmolekülen (Abbildung 3 a).

Von den an das Fullerenanion koordinierten K-Atomen weist K3 sechs nahezu gleiche Abstände zu den C-Atomen auf (je zweimal 3.279, 3.257 und 3.238 Å). K4 ist gegenüber den Flächennormalen durch das Zentrum des Sechsecks in Richtung der 5:6-Ringverknüpfung versetzt (je zweimal 3.386, 3.261 und 3.138 Å; die kürzesten Abstände sind in

Abbildung 3a als durchgezogene Linien dargestellt). Die unsymmetrische Koordination der K-Atome äußert sich auch in den Winkeln zwischen den gemittelten Ebenen durch die sechs O-Atome der Kronenether und den Sechseckebenen des Fullerens: Die Winkel bei K3 und K4 betragen  $1.3^\circ$  bzw.  $9.7^\circ$ . Die Toluolmoleküle, welche die Koordination der beiden anderen Kaliumatome K1 und K2 sandwichartig vervollständigen, binden als  $\eta^3$ -Liganden mit drei deutlich kürzeren K-C-Abständen ( $3.230(8)$ – $3.517(5)$  Å) gegenüber drei längeren Abständen ( $3.738$ – $4.054$  Å). Die Koordination von Kaliumionen durch aromatische Systeme ist bekannt.<sup>[18]</sup> Der kürzeste K-C-Abstand in **1** ist kleiner als die K-C-Abstände in Kaliumkomplexen mit  $\eta^6$ -koordinierenden neutralen aromatischen Molekülen. So liegen in  $[\text{K}^+(\text{dibenzo}[18]\text{kronen}-6)](\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$  die K-C-Abstände im Bereich von  $3.29$  bis  $3.50$  Å<sup>[18]</sup> und in Kaliumkomplexen mit cyclophanartigen Fullerene(dibenzo[18]kronen-6)-Liganden, welche infolge der kovalenten Verknüpfung der Kronenether-einheit mit dem Fullereneinheit einen festgelegten Abstand zwischen dem Hexagon von  $\text{C}_{60}$  und den Sauerstoffatomen des Kronenethers aufweisen, beträgt der kürzeste Abstand  $3.42$  Å.<sup>[19]</sup> Die kürzeren K-C-Abstände in **1** sind auf die erhöhte Ladung des Fullerids und auf sterische Faktoren zurückzuführen. Die konvexe Oberfläche des Fullerens ermöglicht im Vergleich zu planaren aromatischen Kohlenwasserstoffen eine stärkere Annäherung von  $\text{C}_{60}$  an das K-Atom der  $[\text{K}^+(\text{[18]kronen}-6)]$ -Einheit.

Von besonderem Interesse ist die Koordination der Kaliumatome in **1** im Vergleich zu der im supraleitenden  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ , welches ein kubisch flächenzentriertes Gitter der Fullereneinheiten mit Kalium in den Oktaeder- und den Tetraederlücken bildet. In einem Modell von  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  mit zwei Orientierungsfehlordnungen des  $\text{C}_{60}$ -Moleküls ist das K-Atom in der Tetraederlücke von vier Sechsecken der vier nächsten  $\text{C}_{60}$ -Moleküle mit einem ähnlichen K-C-Abstand von  $3.27$  Å umgeben. Die K-C-Abstände der K-Atome in den Oktaederlücken betragen  $3.69$  Å.<sup>[6, 20, 21]</sup>

Wie die Packungsbilder der Abbildungen 2d–f zeigen, liegen parallel zur *b*- und senkrecht zur *c*-Richtung in Analogie zu dichtesten Kugelpackungen Schichten von  $\text{C}_{60}$ -Molekülen vor. Die Abstände zwischen den Schwerpunkten der Fulleridionen einer Schicht betragen  $13.80$  ( $2\times$ ),  $14.15$  ( $2\times$ ) und  $15.07$  Å ( $2\times$ ) und entsprechen ungefähr den Abständen in den Schichten der Verbindung **2**. Während in **2** die Schichten im Sinne einer hexagonal dichten Packung der Fulleridionen gestapelt sind (Abbildungen 2a und b), liegen in **1** die Schichten direkt übereinander und bilden eine nur leicht verzerrte hexagonal primitive Anordnung (Abbildungen 2d und f). Die Schichten sind leicht gewellt, sodass kürzere und längere Abstände zwischen den Anionen auftreten. Der kürzeste Abstand der Fulleridschwerpunkte beträgt  $10.95$  Å und ist wesentlich kleiner als der in **2** (Abbildung 2b), doch deutlich länger als der in den kubisch flächenzentrierten Gittern der supraleitenden Alkalimetall-Intercalationsverbindungen  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  mit  $10.07$  ( $\text{K}_3\text{C}_{60}$ ) bis  $10.25$  Å ( $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ ).<sup>[2]</sup>

Die  $\text{C}_{60}$ -Anionen der Titelverbindung sind geordnet, wie man an der dreidimensionalen Verteilung der Elektronendichte um die Zentren der Atomlagen des Fullereneinheitsmoleküls

in Abbildung 2c erkennen kann. Die beiden unterschiedlichen C-C-Abstände in  $\text{C}_{60}$  (6:6- bzw. 5:6-Ringverknüpfung) wurden jeweils gemeinsam verfeinert und konvergieren zu  $1.380(5)$  bzw.  $1.460(5)$  Å. Dies entspricht nahezu den Werten, die für ungeladene  $\text{C}_{60}$ -Moleküle bestimmt wurden.<sup>[22–24]</sup> Eine Angleichung der Längen der beiden Bindungstypen, wie sie bei anderen Anionen tendenziell zu sehen ist,<sup>[25]</sup> tritt hier nicht auf.<sup>[17]</sup>

Die an frisch hergestellten, mikrokristallinen Pulvern gemessenen ESR-Spektren zeigen bei Raumtemperatur ein breites isotropes Signal bei  $g=2.001$  (Linienbreite  $4.08$  mT) und weisen auf eine Lokalisierung der Elektronen hin.<sup>[26]</sup> Eine Simulation des Signals<sup>[27, 28]</sup> lässt eine zweite, überlagerte, schmale Linie mit geringer Intensität bei  $g=2.000$  (Linienbreite  $0.80$  mT) erkennen. Ähnliche Spektren werden auch bei binären Phasen der nominellen Zusammensetzung  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  ( $\text{A}=\text{K}-\text{Cs}$ )<sup>[29]</sup> und elektrochemisch gebildeten Anionen<sup>[30, 31]</sup> erhalten. Die ESR-Spektren von  $\text{C}_{60}^{n-}$ -Ionen ( $n=1-3$ ) werden kontrovers diskutiert.<sup>[32]</sup> Neben einer breiten Linie findet man in einigen Fällen ebenfalls ein überlagertes, scharfes Signal geringerer Intensität. Unklar ist bisher, ob diese Linie einem zweiten Spinzustand oder einem Fulleriden mit anderer Ladung zuzuordnen ist. Vor kurzem wurde für das Monoanion  $\text{C}_{60}^-$  vorgeschlagen, dass diese schmale Linie durch Oxidation mit Sauerstoff unter möglicher Bildung eines Fullerendioxoradikals hervorgerufen wird.<sup>[33, 34]</sup> Wir beobachten bei **1** eine Intensitätszunahme der schmalen Linie, wenn die Probe mit Luft in Kontakt tritt.

Die paramagnetische Eigenschaft wird durch temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen bestätigt. Das magnetische Verhalten folgt dem Curie-Weiss-Gesetz; durch Auswertung der Daten im Temperaturbereich  $80$ – $280$  K wurden die Parameter  $C=0.373(3)$  emu K mol $^{-1}$ ,  $\theta=-4.0(5)$  K und  $\chi_0=200\times 10^{-6}$  emu mol $^{-1}$  erhalten (Abbildung 4).<sup>[35]</sup> Somit be-

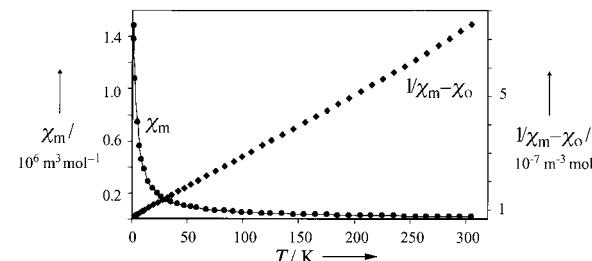


Abbildung 4. Die Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_m$  (●) und des reziproken temperaturabhängigen Anteils  $1/(\chi_m - \chi_0)$  (◆).

rechnet sich das magnetische Moment zu  $1.73\mu_{\text{B}}$ , was dem Wert für ein isoliertes Spin-Dublett ( $S=\frac{1}{2}$ ) entspricht. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen lassen die kürzesten intermolekularen C-C-Abstände nur sehr schwache Wechselwirkungen zwischen den Anionen erwarten und weisen die Titelverbindung als ein verdünntes magnetisches Spinsystem aus. Interessant ist dennoch der Befund, dass in **1** die Kohlenstoffatome zweier Fullereneinheiten in der Art einer [2+2]-Cycloaddition der 5:6-Ringverknüpfung bis auf  $4.10$  Å angenähert sind (Abbildung 3b). Eine Analogie findet sich bei  $\text{RbC}_{60}$ , für welches ein eindimensionales Polyfullerid

diskutiert wird, das durch [2+2]-Cycloadditionen von 6:6-Ringverknüpfungen der Fullerentmoleküle gebildet wird.<sup>[36, 37]</sup>

Im Allgemeinen ist die Untersuchungen der elektronischen Zustände von C<sub>60</sub>-Trianionen erschwert, da die Anionen in Lösung disproportionieren und mit unterschiedlicher Ladung vorliegen und bei Festkörperproben entweder die genaue Zusammensetzung oder der strukturelle Aufbau der Verbindungen nicht bekannt ist.<sup>[30, 31, 38–40]</sup> Die effiziente Synthese einkristalliner Proben einer molekularen Verbindung mit [C<sub>60</sub>]<sup>3-</sup>-Ionen in Form der Titelverbindung ermöglichte eine umfassende Studie der Struktur-Eigenschafts-Beziehung in Fulleriden mit Trianionen. Die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften belegen, dass in der Verbindung überwiegend Trianionen in Dublettzuständen vorliegen. Eine partielle Disproportionierung in zwei- und vierfach geladene Anionen, wie sie bei den [K([2.2.2]crypt)]-Salzen von [Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> und [Pb<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> festgestellt wurde,<sup>[41]</sup> kann ausgeschlossen werden.

### Experimentelles

Zur Durchführung der Reduktion in flüssigem [18]Krone-6 bei 313 K werden in ein 20-mL-Schlenk-Rohr 800 mg (3.00 mmol) [18]Krone-6 und 98 mg (2.5 mmol) Kalium eingewogen. Das Gemenge wird auf 313–323 K erhitzt, sodass der Kronenether gerade schmilzt. Zu dieser intensiv blau gefärbten Schmelze werden 100 mg (0.14 mmol) C<sub>60</sub> gegeben und das Gemisch wird 1 h gerührt. Nach dem Erkalten werden 3.0 mL Dimethylformamid (DMF) zugefügt und das Gemenge 15 min im Ultraschallbad behandelt. Die so erhaltene, dunkelrote Lösung wird filtriert und mit 4.5 mL Toluol überschichtet. Das Produkt kristallisiert im Laufe von zwei Wochen. Alternativ kann die Reduktion in DMF durchgeführt werden. In ein 20-mL-Schlenk-Rohr werden 21.6 mg (0.56 mmol) Kalium und 100 mg (0.14 mmol) C<sub>60</sub> eingewogen. Dazu werden 4 mL DMF gegeben und es wird ca. 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von Grün über Violett nach Rot. Die so erhaltene rote Lösung wird auf 202 mg (0.75 mmol) [18]Krone-6 filtriert, eine halbe Stunde im Ultraschallbad behandelt und anschließend mit 5 mL Toluol überschichtet. Das Produkt fällt im Laufe von ein bis zwei Wochen in Form schwarzer Quader an. Ausbeute für die zweite Methode: 145 mg (57.1% bezogen auf C<sub>60</sub>). Elementaranalyse (C<sub>110</sub>H<sub>88</sub>O<sub>18</sub>K<sub>3</sub>, 1815.19 g mol<sup>-1</sup>): ber. (gef.) [%]: C 72.79 (71.33), H 4.89 (5.18), K 6.46 (6.39).

Eingegangen am 23. Dezember 1999 [Z 14459]

- [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] 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.
- [3] M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2665.
- [4] W. H. Green, Jr., S. M. Gorun, G. Fitzgerald, P. W. Fowler, A. Ceulemans, B. C. Titeca, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14892.
- [5] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2909.
- [6] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. Kaner, F. Diederich, K. Holczer, *Nature* **1991**, *351*, 632.
- [7] K. M. Allen, W. I. E. David, J. M. Fox, R. M. Ibberson, M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 764.
- [8] J. E. Fischer, G. Bendele, R. Dinnebier, P. W. Stephens, C. L. Lin, N. Bykovetz, Q. Zhu, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, *56*, 1445.
- [9] T. F. Fässler in *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1612.
- [10] T. F. Fässler, U. Schütz, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1866.
- [11] [2.2.2]crypt = [2.2.2]Cryptand = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan.
- [12] T. F. Fässler, A. Spiekermann, M. Spahr, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 486.
- [13] [18]Krone-6 = 1,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan.
- [14] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3339.
- [15] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 543.
- [16] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Chimia* **1998**, *52*, 158.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **1**: Ein Kristall mit den Abmessungen 0.50 × 0.30 × 0.25 mm<sup>3</sup> wurde nach Abdickantieren des Lösungsmittels und Waschen mit Toluol in einer Glaskapillare montiert. Gitterkonstanten bei 110 K:  $a = 32.306(7)$ ,  $b = 15.065(3)$ ,  $c = 23.493(5)$  Å,  $\beta = 133.44(3)$ °,  $V = 8303$  Å<sup>3</sup>; Raumgruppe *C2/m* (Nr. 12),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.452$  g cm<sup>-3</sup>. Datensammlung: STOE-IPDS-Diffraktometer, MoKα-Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 48.22$ ° (Bildplattenabstand 80 mm, Drehwinkel 0.7°, 257 Bilder). 24011 Reflexe, davon 6445 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 8.8\%$ ).  $R_1 = 8.23\%$  und  $wR_2 = 21.36\%$  für 4679 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ;  $R_1 = 11.21\%$  und  $wR_2 = 23.83\%$  für alle Reflexe; 626 Parameter davon 49 gekoppelt. Werden alle Parameter des Fullerens unabhängig voneinander verfeinert, werden sechs längere (1.62–1.64 Å, 5:6-Ringverknüpfungen) und zwölf kürzere C-C-Abstände (1.31–1.35 Å, 6:6-Ringverknüpfungen) erhalten. Bei diesem Modell korrelieren die Parameter, daher wurde der Verfeinern mit gekoppelten Abstandsparametern der Vorzug gegeben. Einige Restelektronendichtheimaxima (<1.47 e Å<sup>-3</sup>) über den Flächen des C<sub>60</sub>-Polyeders lassen vermuten, dass neben der Hauptorientierung des Fulleren eine Nebenorientierung mit sehr viel kleinerer Population vorliegt, welche gegenüber der Hauptorientierung um den Vektor K3-K4 um ca. 90° gedreht ist. Das Molekül mit der Nebenorientierung durchbricht die Spiegelebene. Eine Verfeinern von zwei weiteren Fullerenmolekülen neben dem mit der Hauptorientierung ist wegen Korrelationen zwischen den Parametern nicht möglich. Ein Zwillingsmodell, welches die Daten in analoger Weise anpassen könnte, führt ebenfalls zu keiner Verbesserung der Verfeinern. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-138621“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [18] J. L. Atwood, *J. Incl. Phenom.* **1985**, *3*, 13.
- [19] J.-P. Bourgeois, P. Seiler, M. Fibbioli, E. Pretsch, F. Diederich, L. Echegoyen, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1572.
- [20] C<sub>60</sub>-Trianionen liegen auch in K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>·14THF vor. Die Röntgenstrukturbestimmung an einem Einkristall gibt zwar die Anordnung der Ionen wieder, doch erlauben starke Fehlordnungen der THF-Moleküle keine stabile Verfeinern der Atomlagen des Fulleren. Unter der Annahme eines stark verzerrten Fullerenmoleküls findet man, dass die K-Atome ebenfalls durch gegenüberliegende Sechsecke eines Fullerenmoleküls koordiniert werden. Eine zweite Sorte K-Atome verbrückt jeweils zwei Fullerenmoleküle über deren 6:6-Ringverknüpfungen.<sup>[21]</sup>
- [21] C. Janiak, S. Mühlé, H. Hemling, *Polyhedron* **1995**, *15*, 1559.
- [22] 1.355(9) bzw. 1.47(2) Å: S. Liu, Y. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* **1991**, *254*, 408.
- [23] 1.387(3) bzw. 1.450(3) Å: H.-B. Bürgi, B. E., D. Schwarzenbach, S. Liu, Y. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 640.
- [24] 1.391 bzw. 1.455 Å: 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.
- [25] Durchschnittswerte der Abstände für die 6:6- und 5:6-Ringverknüpfungen in Fulleriden. K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>: 1.400(4) bzw. 1.45(1)<sup>[6]</sup>, 1.400(6) bzw. 1.453(5)<sup>[7]</sup> und nach theoretischen Untersuchungen 1.408 bzw. 1.445;<sup>[7]</sup> [K<sup>+</sup>([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[C<sub>60</sub>]<sup>2-</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: 1.39(1) bzw. 1.45(1);<sup>[12]</sup> [PPN<sup>+</sup>]<sub>2</sub>[C<sub>60</sub>]<sup>2-</sup> (PPN<sup>+</sup> = Bis(triphenylphosphoraniminium): 1.399(2) bzw. 1.449(3);<sup>[42]</sup> [Ba<sup>2+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][C<sub>60</sub>]<sup>2-</sup> · NH<sub>3</sub>: 1.398(5) bzw. 1.447(4);<sup>[43]</sup> [Ni(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[C<sub>60</sub>]<sup>2-</sup> · CS<sub>2</sub>: 1.389(3) bzw. 1.449(3);<sup>[44]</sup>
- [26] Die ESR-Spektren wurden auf einem EMX-080-Spektrometer der Firma Bruker mit Diphenylpicrylhydrazyl als externem Standard aufgenommen.
- [27] G. P. Lazos, B. M. Hoffmann, C. G. Franz, *POWFIT (QCPE no. 265)*, *Program for Anisotropic EPR Spectra Simulation*, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington (USA).

- [28] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes ESR*, Cambridge University Press, Cambridge, **1986**.
- [29] F. Bensebaa, B. Xiang, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10258.
- [30] M. M. Khaled, R. T. Carlin, P. C. Trulove, G. R. Eaton, S. S. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3465.
- [31] S. S. Eaton, A. Kee, R. Konda, G. R. Eaton, P. C. Trulove, R. T. Carlin, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6910.
- [32] S. S. Eaton, G. R. Eaton, *Appl. Magn. Reson.* **1996**, *11*, 155.
- [33] P. L. Boulas, R. Subramanian, M. T. Jones, K. M. Kadish, *Appl. Magn. Reson.* **1996**, *11*, 239.
- [34] Y. L. Hwang, C. C. Yang, K. C. Hwang, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 7971.
- [35] Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer MPMS5S der Firma Quantum Design in einem Magnetfeld der Stärke 2T mit einer frisch hergestellten Probe aus zerkleinerten Einkristallen (Einwaage 30 mg) durchgeführt. Als Probenhalter diente ein Suprasilröhren mit 4 mm Durchmesser, dessen Signal experimentell korrigiert wurde. Die Parameter  $C$  (Curie-Konstante),  $\theta$  (Curie-Temperatur) und  $\chi_0$  (temperaturunabhängiger Anteil der magnetischen Suszeptibilität) wurden durch Anpassen entsprechend der Formel  $\chi_m = C/(T - \theta) + \chi_0$  im oberen Temperaturbereich ermittelt. Bei drei mikrokristallinen Proben aus unterschiedlichen Ansätzen liegen die Werte für  $C$ ,  $\theta$  und  $\chi_0$  im Bereich von 0.373 bis 0.402 emu Kmol $^{-1}$ ,  $-3.3^\circ$  bis  $-4.3^\circ$  bzw.  $200 \times 10^{-6}$  bis  $670 \times 10^{-6}$  emu mol $^{-1}$ .
- [36] S. Pekker, L. Forró, L. Mihály, A. Jánossy, *J. Solid State Commun.* **1994**, *90*, 349.
- [37] P. W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Jánossy, S. Pekker, G. Oszlányi, L. Forró, *Nature* **1994**, *370*, 636.
- [38] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotube*, Academic Press, New York, **1996**.
- [39] P. C. Trulove, R. T. Carlin, G. R. Eaton, S. S. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6265.
- [40] P. Bhayappa, P. Paul, J. Stinchcombe, D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11004.
- [41] T. F. Fässler, M. Hunziker, M. Spahr, H. Lueken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 692.
- [42] P. Paul, Z. Xie, R. Bau, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5145.
- [43] K. Himmel, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3437.
- [44] W. C. Wan, X. Liu, G. M. Sweeney, W. E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9580.

## P<sub>6</sub>-Manganocen und P<sub>3</sub>-Cymantren: Konsequenzen des Einbaus von Phosphor- atomen in Mn-koordinierende Cyclopentadienyl-Liganden\*\*

Timothy Clark, Achim Elvers, Frank W. Heinemann,  
Matthias Hennemann, Matthias Zeller und  
Ulrich Zenneck\*

Professor Karl-Heinz Thiele zum 70. Geburtstag gewidmet

Das phosphorreiche Cyclopentadienyl-Analogon 3,5-Di-(*tert*-butyl)-1,2,4-triphospholyl **1** kann entweder aus *tert*-Butylphosphphaalkin an einem Übergangsmetall aufgebaut werden<sup>[1]</sup> oder als Triphospholyl-Anion **1**<sup>-</sup> auf Metallkationen übertragen werden.<sup>[2]</sup> Auf beiden Wegen werden Sandwichkomplexe mit diesem Liganden jedoch meist nur in geringen Ausbeuten erhalten, sodass wir 1-Triorganylstannylo-3,5-di-(*tert*-butyl)-1,2,4-triphosphole **2** als alternative Agentien zur Übertragung von **1** hergestellt haben.<sup>[3]</sup> Da erste orientierende Umsetzungsversuche von **2** mit Cobalt(i)- und Zinn(ii)-Verbindungen sehr erfolgreich verliefen, haben wir eine systematische Studie zur Eignung von **2** als Ausgangsverbindung zur Herstellung von Sandwich- und Halbsandwichkomplexen mit **1** als Liganden begonnen. Ziel des Projektes ist es, die Grenzen der Anwendbarkeit einfacher Analogiebetrachtungen zwischen phosphororganischer und organischer Chemie wie der P-C-Schrägbeziehung<sup>[4]</sup> oder der Isolobal аналогie<sup>[5]</sup> für die  $\pi$ -Ligandeneigenschaften von ungesättigten P-Heterocyclen experimentell zu eruieren und theoretisch nachzuholzen. Grundsätzlich sollten in den Heterocyclen C-R-Fragmente und Phosphoratome frei austauschbar sein, ohne die Eigenschaften der betrachteten Substanzen grundsätzlich zu verändern.<sup>[4]</sup> Wir sehen die Analogie zwischen Phosphor und Kohlenstoff immer dann als nicht mehr gegeben an, wenn sich formal analoge Stoffe wesentlich in ihren Reaktivitäten, spektroskopischen Eigenschaften oder räumlichen Strukturen unterscheiden.

Im Folgenden berichten wir über die Synthese und die Eigenschaften von Mangankomplexen mit **1** als Liganden. Wir interessieren uns für diese Substanzklasse, da wir uns insbesondere von den ESR-Spektren der paramagnetischen Oligophosphamanganocene direkte Informationen über das oder die einfach besetzten Molekülorbitale (SOMOs) versprechen. Die ESR-Parameter sollten Auskunft über den Grad der Verwandtschaft verschiedener Manganocenderivate geben können.

[\*] Prof. Dr. U. Zenneck, Dr. A. Elvers, Dr. F. W. Heinemann, M. Zeller  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-852-7367  
E-mail: zenneck@chemie.uni-erlangen.de  
Priv.-Doz. Dr. T. Clark, M. Hennemann  
Computer-Chemie-Centrum der Universität  
Nägelsbachstraße 25, 91054 Erlangen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A.E., M.H. und M.Z. danken dem DFG-Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ an der Universität Kaiserslautern und M.Z. der Studienstiftung des Deutschen Volkes für Stipendien.