Abb. 2. Schematische Darstellung einer aus **2** gebildeten Vesikel.

von **1b** sowie auf Wasserstoffbrückenbindungen, was durch IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt werden konnte. Die Bindungseigenschaften von **2** wurden in Chloroform und Wasser mit NMR- und UV/VIS-Titrationsexperimenten untersucht^[12]. Resorcin und das Resorcinderivat **3** bilden mit **2** in Chloroform 1:1-Einschlußkomplexe, die Komplexierungskonstanten K_a betragen 3400 bzw. 500 M^{-1} . Diese Werte ähneln denjenigen, die mit **1b** als Wirt erhalten wurden ($K_a = 2600$ bzw. 700 M^{-1}). Die Verbindung **3** wird in Wasser unter der CAC von **2** und einem Wirt-Gast-Verhältnis von 1:1 mit einer Komplexbildungskonstante von $K_a = 3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ gebunden. Dieser Wert ist sehr hoch verglichen mit dem in Chloroform erhaltenen, liegt aber in einer Größenordnung, wie sie auch für amphiphile Cyclophane^[13] und nichtionische Gäste gefunden wird. Titrationsexperimente mit **2** bei einer Konzentration, die über der CAC lag, deuteten darauf, daß nur 50% der molekularen „Körbe“ in der Lage sind, ein Gastmolekül zu binden. In einem gesonderten Experiment konnten wir durch Elektronenmikroskopie absichern, daß die Vesikel-Struktur durch die Bindung eines Gastes nicht zerstört wird. Die Titrationskurve konnte nur unter der Annahme angepaßt werden, daß die Hälfte der Wirtmoleküle an der Bindung der Gäste beteiligt sind. In diesem Fall erhielten wir eine gute Korrelation für einen 1:1-Komplex mit einer Komplexbildungskonstante von $K_a = 4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. Dieses Ergebnis deutet darauf, daß nur die Vertiefungen an der Außenfläche der Golfbälle für die Gastmoleküle zugänglich sind und daß der innere Teil der Aggregate nicht erreicht werden kann.

Wir haben damit gezeigt, daß molekulare Objekte mit sehr guten Bindungseigenschaften aus starren Wirtmolekülen mit zwei Schwanzgruppen und zwei Ammoniumgruppen gebildet werden können. Weitere Untersuchungen zielen darauf, diese Aggregate durch Polymerisation zu stabilisieren. Eine denkbare Anwendung dieser Polymere besteht in der chromatographischen Trennung organischer Moleküle. Dazu synthetisieren wir gegenwärtig auch chirale Derivate von **3**.

Eingegangen am 19. Februar 1994 [Z 6699]

[1] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York, 1982.[2] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, 72, 1525.[3] T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5401.[4] A. P. H. J. Schenning, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 7077.[5] F. M. Menger, Y. Yamasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3840.[6] S. Muñoz, J. Mallén, A. Nakano, Z. Chen, I. Gay, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1705.[7] **2**: Schmp. 210 °C; ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.86$ (t, 6H, CH_2CH_3), 1.24 (s, 52H, CH_2), 1.80 (m, 4H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.30 (s, 6H, CH_3 Tosylat), 4.6–3.2 (m, 42H, CH_2N , CH_2O , NCH_2Ar), 5.61 (d, 4H, NCH_2Ar), 6.58 (s, 4H, ArH), 7.13 (m, 14H, ArH, ArH Tosylat), 7.81 (d, 4H, ArH Tosylat); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3080\text{--}2980$ (ArH), 2960–2820 (CH_2 und

CH_3), 1707 (C=O), 1640–1590 (C=C), 1480–1420 (CH_2 und CH_3), 1350 (C–N) 1150–1050 (C–O–C); IR (D_2O , $5 \times 10^{-4} \text{ M}$): $\tilde{\nu} = 1692 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); FAB-MS (Nitrobenzylalkohol) m/z (%): 1525 (50) [M – Tos], 1339 (100) [M – Me – 2Tos]. Korrekte Elementaranalyse (C,H,N,S) für $\text{C}_{66}\text{H}_{140}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{S}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

[8] R. P. Sijbesma, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3122.[9] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed. 1952–*, Bd. V/4, **1952**, S. 595.[10] R. P. Haugland, *Molecular Probes*, 5. Aufl. 1992–1994, Molecular Probes, Eugene, **1992**.[11] R. P. Sijbesma, A. P. M. Kentgens, E. T. G. Lutz, J. H. van der Maas, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8899.[12] Die Komplexbildungskonstanten in Chloroform wurden ^1H -NMR-spektroskopisch durch die Verfolgung der chemischen Verschiebung geeigneter Protonensignale des Wirtes und Gastes und UV/VIS-spektroskopisch durch die Verfolgung der Extinktion des Gastes **3** bei 438 nm in Abhängigkeit von dessen Konzentration ($0\text{--}2 \times 10^{-4} \text{ M}$) bestimmt. In beiden Titrationsexperimenten lag die gleiche Wirtkonzentration vor ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$). NMR-Messungen in Wasser konnten zu diesem Zweck nicht durchgeführt werden, da in den Spektren infolge der Aggregation von **2** breite Signale erhalten wurden. Unter der CAC von **2** wurde die Extinktion von **3** bei 450 nm in Abhängigkeit der Gastkonzentration ($0\text{--}1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$) bei einer konstanten Wirtkonzentration von $2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$ verfolgt. Bei einer Konzentration über der CAC von **2** wurde die Extinktion von **3** bei 534 nm in Abhängigkeit der Gastkonzentration ($0\text{--}5 \times 10^{-4} \text{ M}$) mit einer konstanten Wirtkonzentration von $2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$ verfolgt. Der Fehler in den Bestimmungen der Komplexbildungskonstanten beträgt etwa 10% für die Experimente in Chloroform und etwa 50% für die Experimente in Wasser.[13] Y. Murakami, J. Kikuchi, T. Ohno, O. Hayashida, M. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7672.

Synthese und Struktur von $\text{C}_{76}(\text{S}_8)_6$: ein erster Schritt zur Kristallographie der höheren Fullereene**

Rudi H. Michel, Manfred M. Kappes, Peter Adelman und Georg Roth*

„Höhere Fullereene“ – jene molekularen allotropen Formen des Kohlenstoffs mit mehr als 70 Atomen pro Molekül – haben jüngst sowohl bei präparativ arbeitenden Chemikern als auch bei Theoretikern großes Interesse gefunden. Sie sind in geringen Mengen im „Krätschmer-Huffman-Ruß“^[1] enthalten, der hauptsächlich aus C_{60} und C_{70} besteht. C_{76} ist das kleinste der häufigeren „höheren Fullereene“ (C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84}), von denen kleinere Mengen bereits chromatographisch getrennt werden konnten^[2–6]. Die Topologie und Molekülstruktur von C_{76} wurde mit mehreren theoretischen Methoden untersucht^[7–10]. Eine detaillierte Vorhersage der C–C-Bindungslängen des C_{76} -Moleküls auf der Basis von ab-initio-Rechnungen mit SCF-Hartree-Fock-Methoden, stammt von Colt und Scuseria^[9]. Es gibt zwei mögliche C_{76} -Isomere, die der „Regel der isolierten Fünfringe“ gehorchen, diese haben D_2 - oder aufgrund von Jahn-Teller-Verzerrung T_d -Symmetrie. Das stabilere Isomer von C_{76} soll die D_2 -Form sein. Ettl et al.^[5] konnten diese Molekülsymmetrie durch ^{13}C -NMR-Messungen an C_{76} in Lösung bestätigen. Als chirale Spezies kommt C_{76} in einer „rechtsdrehenden“ und in einer „linksdrehenden“ Form vor. Beide Formen sind energetisch entartet und sollten zu gleichen Teilen (racemi-

[*] Dr. G. Roth, Dr. P. Adelman
Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Nukleare Festkörperphysik
Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe
Telefax: Int. +7247/82-4624

R. H. Michel, Prof. M. M. Kappes
Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe

[**] M. M. K. dankt dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Unterstützung für das „Pilotprogramm Fullereene“.

ches Gemisch) entstehen. Die kinetische Trennung der beiden chiralen Isomere ist erst kürzlich gelungen^[11]. Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit der Vorhersage der elektronischen Struktur des Moleküls^[12, 13].

Bedingt durch die Seltenheit des Materials – die gesamte weltweite Produktion an reinem C_{76} liegt wahrscheinlich in der Größenordnung von 10–100 mg – konnten bisher nur wenige der theoretischen Vorhersagen experimentell überprüft werden. Insbesondere gibt es zur Zeit kaum Informationen über die Festkörpereigenschaften und über die Struktur von C_{76} und seinen Verbindungen^[14]. In einer Rastertunnelmikroskopie (STM)-Studie an mehreren höheren Fullerenen konnten Li et al.^[15] zeigen, daß reines C_{76} dichtest gepackte Schichten zu bilden scheint. Eine Kristallstrukturbestimmung ist bisher weder von reinem C_{76} noch von einer C_{76} -Verbindung bekannt.

Wir beschreiben nun die Darstellung und die Strukturbestimmung der ersten C_{76} -Verbindung, $C_{76}(S_8)_6$. Hierbei handelt es sich um ein weiteres Mitglied der Familie der Fulleren-Schwefel-Addukte mit der allgemeinen Formel $C_{2n}(S_8)_m$ ^[16–19], die aus einer Kombination aus Fullerenen und S_8 -Ringen bestehen. Ihre Struktur ist eng verwandt mit derjenigen der Verbindung $C_{70}(S_8)_6$ ^[18]. Wie die C_{70} -Verbindung, die in Ermangelung eines geordneten C_{70} -Einkristalls die erste Strukturbestimmung des C_{70} -Moleküls im festen Zustand mit atomarer Auflösung ermöglichte, gelingt mit $C_{76}(S_8)_6$ die Bestimmung von C-C-Bindungslängen mit Beugungsmethoden an einem nur schwach (van-der-Waals-Wechselwirkungen) durch die Matrix gestörten Fullerenmolekül. Zudem eröffnet das Material zum ersten Mal die Möglichkeit, Messungen an einem strukturell wohldefinierten kristallinen Festkörper aus C_{76} durchzuführen.

C_{76} wurde aus fullerenhaltigem Ruß isoliert, der nach der Krätzscher-Huffmann-Methode hergestellt worden war^[1]. Der Toluolextrakt des Rußes wurde grob mit Flüssigkeitschromatographie auf einer Aluminiumoxid-Säule, mit einer 5proz. und einer 15proz. Lösung von Toluol in *n*-Hexan als Eluent, vorgeordnet. Über die Zusammensetzung und die Menge des so gewonnenen, mit C_{76} angereicherten Ausgangsmaterials für die weitere Reinigung wurde bereits zusammenfassend berichtet^[20]. In Kürze: Die Isolierung von C_{76} mit HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) wurde mit einer Buckyclutcher-Säule durchgeführt^[21]. Drei aufeinanderfolgende Reinigungsschritte mit zwei aus drei Komponenten bestehenden Eluenten waren erforderlich. Nach dem ersten Schritt (50% Toluol, 40% *n*-Hexan, 10% Dichlormethan, 6 mL min⁻¹) wurde im zweiten und dritten Schritt ein Eluent verwendet (28% Toluol, 55% *n*-Hexan, 17% Dichlormethan, 6 mL min⁻¹), der für die C_{76}/C_{78} -Auflösung optimiert worden war. Die so erhaltene Reinheit war größer als 99%^[22]. Während des gesamten Trennvorgangs wurde so weit wie möglich unter Lichtausschluß gearbeitet. Im dritten Schritt wurde mit Stickstoff gespült, um den Einfluß von Luftsauerstoff zu minimieren. Nach dem letzten Reinigungsschritt wurden die so gewonnenen C_{76} -Lösungen unter 0 °C bis zur Entfernung des Eluenten gelagert. Beim Entfernen des Eluenten am Rotationsverdampfer wurde ein Erwärmen über 40 °C vermieden. Der Feststoff wurde aus CS_2 umkristallisiert und bis zum Gebrauch unter Stickstoff bei niedriger Temperatur gelagert und transportiert.

Die Züchtung eines $C_{76}(S_8)_6$ -Einkristalls in der notwendigen Größe und Qualität ist bei der kleinen Menge an verfügbarem Material – wenige hundert µg im gegebenen Fall – eine besondere Herausforderung. Die folgende Vorgehensweise führte schließlich zum Erfolg:

Durch langsames Eindampfen im Vakuum, einer Lösung von C_{76} und Schwefel im Überschuß in CS_2 bei Raumtemperatur konnten Einkristalle gewonnen werden. Eine Kapillare (1 mm

Innendurchmesser, einseitig offen) mit 1 mm³ der Lösung wurde mit dem geschlossenen Ende in ein „ CS_2 -Heizbad“ getaucht, wobei der Gesamtdruck so eingestellt wurde, daß das CS_2 -Bad leicht siedete. Dadurch wird sowohl die Temperatur als auch der Dampfdruck von CS_2 über der Lösung stabilisiert. Der äußere Behälter wurde vorsichtig von unten erwärmt, um einen kleinen Temperaturgradienten zu erzeugen. Dies hilft, die ungewollte Übersättigung der Lösung an der Oberfläche und an der Behälterwand zu vermeiden. Die so erhaltenen Kristalle sind isometrisch mit Kantenlängen bis zu 0.5 mm. Mit CCl_4 kann überschüssiger Schwefel entfernt werden. Eine zusätzliche Schwierigkeit ist die häufige Verzwilligung der Kristalle (Rotationszwilling um die *c*-Achse).

Temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen^[23] zeigten keinen Hinweis auf einen Phasenübergang zwischen Raumtemperatur und 180 K. Wir konzentrieren uns hier auf die Tieftemperaturdaten, da sie eine bessere $\sin\theta/\lambda$ -Auflösung ermöglichen.

Die Struktur (Abb. 1) wurde, was die 26 symmetrieunabhängigen Schwefelatome angeht, mit Direkten Methoden in der

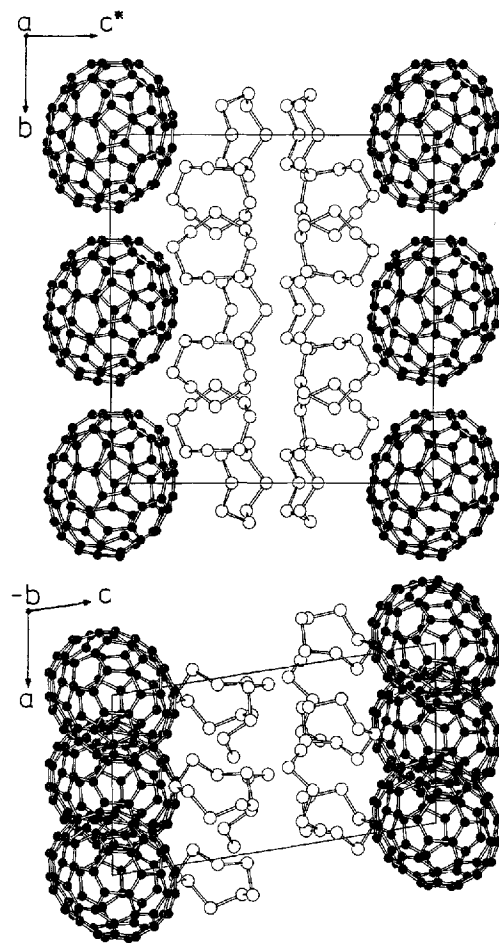


Abb. 1. Die Struktur von $C_{76}(S_8)_6$, projiziert entlang der *a*- (oben) und entlang der *b*-Achse (unten), gefüllte Kreise: Kohlenstoff-, leere Kreise: Schwefelatome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein Enantiomer in Orientierung I gezeichnet.

Raumgruppe Cm ^[24] gelöst. Die Anordnung der Schwefelatome ist ähnlich der in $C_{70}(S_8)_6$ ^[18]; Sie bilden Schichten (hier in der *a*-*b*-Ebene), die aus einer recht komplexen Anordnung von vier symmetrisch nicht äquivalenten S_8 -Ringen (in der normalen „Kronen“-Konfiguration) bestehen. Zwei dieser Ringe sind

durch die Spiegelebene der Raumgruppe C_m symmetrieebunden. Die Schwefel-Schwefel-Bindungslängen variieren von 2.038 Å bis 2.056 Å (Mittelwert: 2.046(4) Å), und die dazugehörigen Bindungswinkel liegen nahe bei 108°, in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten, die in Allotropen von elementarem Schwefel beobachtet werden^[25]. Wie in $C_{70}(S_8)_6$ bilden die Fullerene in $C_{76}(S_8)_6$ zwischen diesen Schwefelschichten Ebenen, die aus einer pseudo-hexagonalen Anordnung dicht gepackter Fullerenmoleküle bestehen. Der „Packungsabstand“ von Schwerpunkt zu Schwerpunkt beträgt 10.4 Å entlang a und 11.5 Å entlang der Diagonalen der a - b -Ebene (bei 180 K). Die Verbindung ist ein typischer van-der-Waals-Festkörper mit kürzesten Kohlenstoff-Schwefel-Abständen auf benachbarten Molekülen, die von 3.3 Å an aufwärts reichen. Dünne Schichten von $C_{76}(S_8)_6$ zeigen – eine weitere Analogie zu $C_{70}(S_8)_6$ – einen ausgeprägten Pleochroismus (grün/gelb) in der Ebene der dichtest gepackten Fullerenmoleküle.

Die beiden optimalen Orientierungen (siehe unten) des C_{76} -Moleküls wurden durch systematische, schrittweise Suche gefunden^[26]. Abbildung 2 zeigt zwei entsprechende eindimensio-

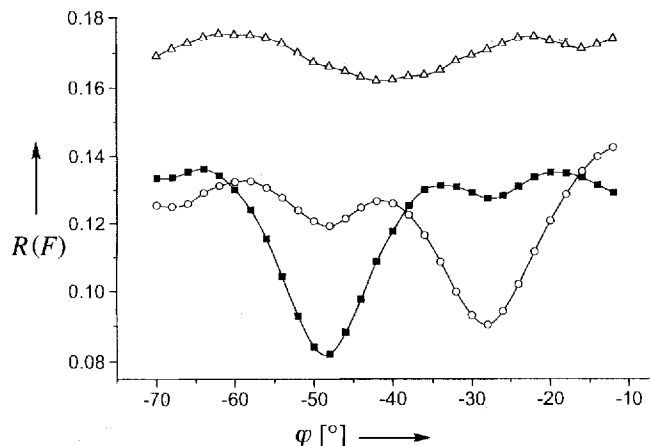


Abb. 2. $R(F)$ -Werte ($|F| > 20\sigma(|F|)$) der C_{76} -Isomere, aufgetragen gegen den Rotationswinkel φ um die längste Molekülachse. ■: D_2 -Isomer nahe an Orientierung I. ○: nahe an Orientierung II. Alle anderen Winkel und die Schwerpunkte wurden an ihren optimalen Werten fixiert; △: entsprechende Darstellung für das T_d -Isomer zum Vergleich (Drehung um eine fünfzählige Molekülachse, die senkrecht zur Spiegelebene ausgerichtet ist).

nale Schnitte durch den Parameter-Raum für die optimalen Orientierungen der D_2 -Isomere zusammen mit dem entsprechenden Verlauf für das T_d -Isomer. Letzteres paßt deutlich schlechter zu den gemessenen Daten als das D_2 -Isomer. Wir werten diesen Umstand als Beleg für die klare Dominanz des D_2 -Isomers. Wir haben zwei unterschiedlich orientierte Enantiomerenpaare des D_2 - C_{76} -Moleküls gefunden, die sich den gleichen Platz im $C_{76}(S_8)_6$ teilen. Ihre Schwerpunkte stimmen überein und liegen auf der Spiegelebene. Jedoch stimmt keine der drei zweizähligen Drehachsen der vier Moleküle mit irgendeiner der kristallographischen Achsen überein. Ausgehend von einer Referenzorientierung mit der längsten, zweitlängsten und mit der kürzesten Molekülachse entlang der b_f -, a_f - bzw. der c_f -Achsen eines fixen orthogonalen Koordinatensystems (mit a_f , b_f , c_f parallel zu den a -, b -, c^* -Achsen der kristallographischen Einheitszelle), sind Rotationswinkel von ungefähr -48° um b_f , $+17^\circ$ um a_f und -7° um c_f notwendig (in der Reihenfolge b_f , a_f , c_f), um die erste optimale Orientierung (I) zu erreichen. Das zweite, etwas weniger bevorzugte Minimum kann durch Drehung um -32° , -17° und $+6^\circ$ (Orientierung II) erreicht wer-

den. Die Enantiomere werden dann jeweils durch die Spiegelebene der Raumgruppe erzeugt. Wegen der allgemeinen Ausrichtung der C_{76} -Moleküle fallen die Einhüllenden der beiden Enantiomere nicht zusammen^[27]. Alle vier Moleküle scheinen dieselbe Position auf statistische Weise (räumlich unkorreliert) zu besetzen. Die beiden Vertreter eines jeden Enantiomerenpaares treten – symmetriebedingt – gleich häufig auf, jedoch ist die Besetzung der ersten Orientierung(I) etwas höher.

Die resultierenden Besetzungszahlen (2×0.28 und 2×0.22) sind, wie auch die Rotationswinkel der beiden Enantiomerenpaare, temperaturabhängig. Der Grund dafür ist vermutlich, daß sowohl die beiden Orientierungen als auch ihr Besetzungsverhältnis schon während des Kristallwachstums eingefroren werden und es anscheinend bei tiefen Temperaturen kein dynamisches Gleichgewicht gibt.

Trotz der häufigen Überlagerung vieler Kohlenstoffatompositionen reicht die Auflösung der bei 180 K erhaltenen Beugungsdaten^[23] nicht nur für eine Identifizierung der beiden Orientierungspaare aus, sondern auch für eine halbquantitative Bestimmung von Bindungslängen. Zu diesem Zweck wurden während der Strukturverfeinerung Nebenbedingungen^[28] für die Bindungslängen eingeführt^[29, 30]. Es sollte angemerkt werden, daß diese Nebenbedingungen so gewählt wurden, daß sie keinen Einfluß auf die daraus resultierende *mittlere* Bindungslänge des „idealisierten“ C_{76} -Moleküls haben^[31]. Bild 3 zeigt eine Projektion des C_{76} -Moleküls entlang der drei zweizähligen Molekülachsen.

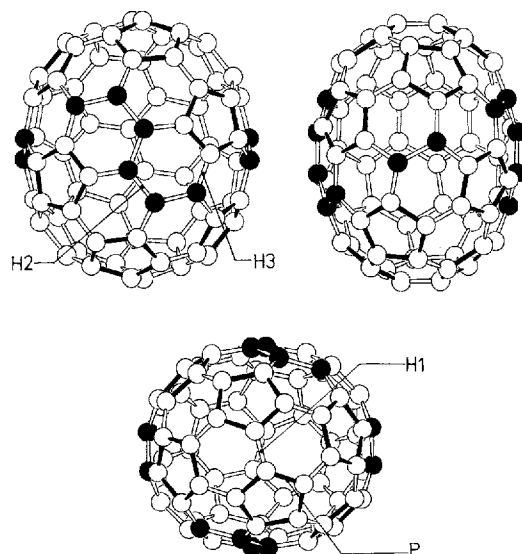


Abb. 3. D_2 - C_{76} (ein Enantiomer), projiziert entlang den drei Hauptachsen des Moleküls. Bindungen vom Typ „P“ auf dem vorderen Teil des Moleküls sind durch schwarze „Bindungsstäbe“ symbolisiert und C-Atome auf „Pyren-ähnlichen“ Plätzen als schwarze Kreise.

Die Gesamtabmessungen des C_{76} -Moleküls^[32] betragen 8.77(1), 7.77(1) und 6.92(1) Å, in guter Übereinstimmung mit den vorhergesagten Werten (8.79, 7.64 bzw. 6.68 Å^[5]; 8.82, 7.71 bzw. 6.83 Å^[9]). Darüber hinaus wurde die Anordnung der Bindungen, wie sie mit Rechnungen nach der SCF-HF-Methode^[9] vorhergesagt wurden, experimentell bestätigt: Bindungen, die einem Fünfeck und einem Sechseck („P“) gemeinsam angehören, sind lange Bindungen (gef. 1.436(4) Å, ber. 1.453 Å^[9], durchgezogene Linien in Bild 3), jene, die die Ecken zweier Fünfecke verbinden und an zwei Sechsecken („H1“) beteiligt sind, sind die kürzesten Bindungen im Molekül (gef. 1.376(7) Å,

ber. 1.370 Å^[9]). Dies führt zu der bekannten „Bindungslängenalternanz“ in der Nähe der „Polkappen“ von C₇₆ (entlang der längsten zweizähligen Molekülachse gesehen), wie sie am deutlichsten bei C₆₀^[33], aber auch um die Polkappen von C₇₀^[18] beobachtet wird. Um den Äquator herum ist diese Anordnung aus topologischen Gründen weder in C₇₀ noch in C₇₆ möglich. Im Falle von C₇₆ führt dies in guter Näherung zu zwei weiteren Gruppen von Bindungen, 12 Bindungen vom Typ „H2“, die die 16 Atome (pro Molekül) in den „Pyren-ähnlichen“^[3] Regionen verbinden, die zu den drei Sechsringen gehören – sie sind die längsten C-C Bindungen des Moleküls (gef. 1.485(8) Å, ber. 1.482 Å^[9]) – und Bindungen vom Typ „H3“ (topologisch ähnlich „H1“), die die Ecken der Fünfringe mit den „Pyren-ähnlichen“ Bereichen verbinden (gef. 1.409(6) Å, ber. 1.404 Å^[9]). Wegen der ausgeprägten Fehlordnung^[34] des C₇₆-Moleküls in C₇₆(S₈)₆ verbietet sich ein weitergehender Vergleich zwischen berechneten und experimentell ermittelten Bindungslängen^[28].

An diesem Punkt scheint eine Anmerkung zu den prinzipiellen Grenzen dieser Arbeit angebracht. Wir möchten betonen, daß eine „Lösung“ der Struktur (im klassischen kristallographischen Sinn) nur für die Schwefelatome möglich war. Die Orientierungsfehlordnung des C₇₆-Moleküls verhindert ein solches Vorgehen (ohne Bezug auf die erwartete Gestalt des Moleküls) beim Fullerenmolekül. Noch wichtiger ist, daß kristallchemische Erfahrung, die normalerweise äußerst hilfreich, wenn nicht sogar entscheidend ist, um einen Strukturvorschlag zu beurteilen, in diesem Fall sehr wenig nützt. Die Überlagerung von mehreren C₇₆-Molekülen auf dem gleichen Platz führt unausweichlich zu „unvernünftig kurzen“, scheinbaren intramolekularen C-C-Abständen. Andererseits reicht das derzeitige kristallchemische Wissen zu intermolekularen Abständen (vom van-der-Waals-Typ) in solchen Verbindungen nicht aus, um eine Molekülorientierung der anderen a priori vorzuziehen. Es bleibt daher das Problem, daß weder die Richtigkeit noch die alleinige Gültigkeit des hier vorgestellten Strukturmodells schlüssig bewiesen werden kann^[35]. Dieses Problem ist solchen Fällen inhärent, in denen der größere Teil der Struktur fehlgeordnet ist, und es wird mit zunehmendem Grad der Fehlordnung und abnehmender Symmetrie des fehlgeordneten Moleküls größer. In diesem Sinne sollten Strukturmodelle mit ausgeprägter molekularer Fehlordnung – wie im hier diskutierten Fall – nicht als das „letzte Wort“ in bezug auf die entsprechenden Strukturen angesehen werden.

Wir konnten zeigen, daß die Beugungsdaten, die für C₇₆(S₈)₆ gemessen wurden, mit der postulierten chiralen D₂-Struktur von C₇₆ vereinbar sind und zusätzlich konnten wir einige grundlegende halbquantitative Aspekte seiner „Bindungsordnung“ durch Beugungsmethoden etablieren. Ein bemerkenswerter kristallchemischer Aspekt ist, daß die Kombination des großen Fulleren C₇₆ mit den recht „sperrigen“ S₈-Ringen wie im Fall von C₇₀(S₈)₆ zu einem strukturell ähnlichen und vergleichsweise wohldefinierten heteromolekularen van-der-Waals-Festkörper führt. Dieser ermöglicht wiederum, obwohl intrinsisch fehlgeordnet, selbst bei Raumtemperatur atomare Auflösung für das Fullerenmolekül. Der Grund, warum in den meisten der Fulleren-Schwefel-Addukte bei Raumtemperatur die Fullereneneinheiten nicht rotieren, ist vermutlich in der spezifischen Wechselwirkung der Fullerene mit den Schwefelringen (möglicherweise wegen der Nucleophilie von Schwefel, wie in Lit.^[36] vorgeschlagen) zu suchen.

Eine wirklich substantielle Verbesserung der Qualität der für die C-C-Bindungslängen in C₇₆ erhaltenen Werte kann nur durch Beugungsexperimente an entsprechenden Verbindungen mit nur einem Enantiomer erwartet werden. Die kinetische

Racematspaltung der beiden C₇₆-Enantiomere durch asymmetrische Osmylierung, wie erst kürzlich durch Hawkins und Meyer gezeigt^[11], hat jetzt einen möglichen Syntheseweg zu solchen Verbindungen eröffnet.

Eingegangen am 3. Dezember 1993 [Z 6536]

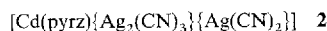
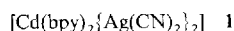
- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [2] H. Aijie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8630–8633.
- [3] F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 119–126.
- [4] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch, *Science* **1992**, 252, 548–551.
- [5] R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R. L. Whetten, *Nature* **1991**, 353, 149–153.
- [6] K. Kikuchi, N. Nakahara, M. Honda, S. Suzuki, K. Saito, H. Shiromaru, K. Yamauchi, I. Ikemoto, T. Kramochi, S. Hino, Y. Achiba, *Chem. Lett.* **1991**, 1607–1610.
- [7] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 2861–2862.
- [8] B. L. Zhang, C. Z. Wang, K. M. Ho, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 193, 225–230.
- [9] J. R. Colt, G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10265–10268.
- [10] O. Ori, M. D'Mello, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 49–54.
- [11] J. M. Hawkins, A. Meyer, *Science* **1993**, 260, 1918–1920.
- [12] H. P. Cheng, R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 44–48.
- [13] G. Orlandi, F. Zerbetto, P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 441–445.
- [14] S. Hino, K. Matsumoto, D. Hasegawa, H. Inokuchi, T. Morikawa, T. Takahashi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 38–42.
- [15] Y. Z. Li, J. C. Patrin, M. Chander, J. H. Weaver, K. Kikuchi, Y. Achiba, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 10867–10872.
- [16] G. Roth, P. Adelman, *Appl. Phys. A* **1993**, 56, 169–174.
- [17] G. Roth, P. Adelman, R. Knitter, *Mater. Lett.* **1993**, 16, 357–363.
- [18] G. Roth, P. Adelman, *J. Phys. I* **1992**, 2, 1541–1548; H. B. Bürgi, P. Venugopalán, D. Schwarzenbach, F. Diederich, C. Thilgen, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2155–2159.
- [19] N. D. Kusch, I. Majchrzak, W. Ciesielski, K. Wozniak, T. M. Krygowski, *J. Phys. I* **1993**, 3, 1987–1991.
- [20] R. H. Michel, H. Schreiber, R. Gierden, F. Hennrich, J. Rockenberger, R. D. Beck, C. Lehner, P. Adelman, J. F. Armbruster, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1994**, 98, 975–979.
- [21] Regis Chemical Company, 5 µm Teilchengröße, 10 mm × 250 mm.
- [22] Die Reinheit wurde massenspektroskopisch abgeschätzt. HPLC-Analysen zeigten eine Verunreinigung von ≈ 5% zu längeren Retentionszeiten. Da das Massenspektrum keinen Hinweis auf Fullerene mit größeren Massen als C₇₆ zeigte, könnte die Verunreinigung von C₇₆-Oxid stammen.
- [23] Unverzerrter Einkristall, Dimensionen 0.08 × 0.09 × 0.36 mm³, Vierkreisdiffraktometer, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator, N₂-Kryostat, Gitterparameter: 295 K: *a* = 10.506(2), *b* = 20.624(4), *c* = 19.563(3) Å, β = 98.8(1)°, 180 K: *a* = 10.410(3), *b* = 20.500(6), *c* = 19.480(5) Å, β = 98.8(1)°, thermische Ausdehnungskoeffizienten (1/ΔT) · Δ*d*/Δ*T* wenig unter Raumtemperatur: 9.3 × 10^{−5}, 6.1 × 10^{−5} und 4.4 × 10^{−5} K^{−1} entlang der *a*-, *b*- bzw. *c*-Achse. Datensammlung bei 180 K: Vollkugel 0–20°, Halbkugel 20–40°, asymmetrische Einheit 40–55°, 2θ, sinθ/λ = 0...0.65 Å^{−1}, 4830 symmetrienunabhängige Reflexe, 3487 mit |*F*|² > 2σ|*F*|², μ = 12.9 cm^{−1}, *R*_{int} = 0.03, *R*_{sigma} = 0.048.
- [24] Unter den drei möglichen Raumgruppen, die konsistent mit den systematischen Auslöschungen sind, konnten C2 und C2/m ausgeschlossen werden, da die endgültige Anordnung der Schwefelatome nicht mit diesen Symmetrien konform ist. Die Auslenkungsellipsoide einiger Schwefelatome sind entlang der *b*-Achse gestreckt. Ein Vergleich der Daten bei 295 K mit denen bei 180 K legt nahe, daß diese Auslenkung hauptsächlich durch statische Orientierungsfehlordnung entsteht. Vermutlich spiegelt dies die Tatsache wieder, daß der C₇₆-Teil der Struktur der Spiegelsymmetrie nur in einem statistischen Sinne unterliegt, während die Spiegelsymmetrie lokal nicht erfüllt ist. Alle Versuche, die Struktur in der Raumgruppe C1 (einschließlich pseudomerodrischer und racemischer Verzerrung) zu verfeinern, schlugen fehl. Darüber hinaus gibt es in dem gesamten gemessenen Temperaturbereich keinen Hinweis (durch Reflexaufspaltung der Linien oder Verletzung der Intensitätssymmetrie) für eine Abweichung von der gemittelten monoklinen Symmetrie.
- [25] R. Steudel in *Studies in Inorganic Chemistry*, Vol. 5, (Hrsg.: A. Müller, B. Krebs), Elsevier, Amsterdam **1984**, S. 3–37.
- [26] Ein einzelnes C₇₆-Molekül (D₂ und T_d) wurde jeweils als „Sonde“ benutzt. Die näherungsweisen Koordinaten der Atome wurden uns freundlicherweise von den unter Lit. [8] genannten Autoren zur Verfügung gestellt. Der Parameterraum ist sechsdimensional mit drei Orientierungsvariablen (den Euler-Winkeln) und zusätzlich drei Variablen für die Schwerpunktslage, die allerdings

- ungefähr bekannt ist, sobald die Anordnung der Schwefelringe bestimmt war. $R(F)$ -Werte (4197 Reflexe) für die Verfeinerung mit starren Molekülen: Schwefel allein: 0.020, mit Orientierung I: 0.078, Orientierung I + II: 0.06. Die Tatsache, daß diese R -Werte schon sehr nahe an dem inneren R -Wert von 0.03 liegen, bedeutet, daß die experimentell bestimmte Gestalt des Moleküls schon sehr nahe an der theoretisch vorhergesagten liegt. Zusätzlich wurde versucht, das Molekül durch Aufsuchen der einzelnen Kohlenstoffatome aus sukzessiven Fourier-Synthesen aufzubauen. Die so gewonnene Tabelle beinhaltet die meisten der tatsächlich durch schrittweise Orientierungssuche gefundenen Atompositionen. Wegen der Überlagerung von vier Molekülen auf dem gleichen Platz, ist es aber nahezu unmöglich die Fourier-Peaks den vier einzelnen C_{76} Molekülen zweifelsfrei zuzuordnen, ohne dabei Bezug auf die Gestalt des Moleküls zu nehmen.
- [27] Für die zweite Orientierung resultiert aus der Überlagerung der beiden Enantiomerenpaare fast dieselbe Einhüllende wie für die erste Orientierung, jedoch ist die lokale Anordnung der C-Atome verschiedentlich und eindeutig nicht identisch mit der Anordnung, die man durch Anwendung einer zweizähligen Achse oder durch Vertauschen der beiden Enantiomere erhalten hätte. Auf den letzten Fall „korrekte Orientierung aber falsches Isomer“ ist im übrigen das flache Nebenminimum in Abbildung 2 zurückzuführen. Außer diesem existieren noch eine Reihe weiterer flacher lokaler Minima.
- [28] Die ideale Symmetrie des „freien“ Moleküls wurde durch die Nebenbedingung erzwingen, daß Abstände, die unter der idealisierten Symmetrie gleich sind, innerhalb einer Standardabweichung von 0.01 Å gleich sein sollten. Diese Nebenbedingung macht Gruppen aus jeweils vier Atomen (ineinander überführt durch die drei zweizähligen Molekülachsen) äquivalent, wodurch sich die Zahl der unabhängigen Kohlenstoffatome des C_{76} -Moleküls von 76 auf 19 und die Zahl der verschiedenen C-C-Bindungen von 114 auf 30 reduziert. Äquivalente Bindungen auf den beiden Molekülen mit verschiedener Orientierung wurden auf die gleiche Weise aneinander gebunden. Die 30 C-C-Bindungen, die man erhält, wenn alle Variablen unter diesen Nebenbedingungen frei verfeinert werden, reichen von 1.25 bis 1.55 Å. Dieser breite Bereich spiegelt die hochgradige Überlagerung der Atome verschiedener Moleküle auf dem gleichen Platz wider. Deshalb wurden die 30 unabhängigen Bindungen des idealisierten Moleküls weiter in vier Klassen topologisch äquivalenter Bindungen (siehe Text) eingeteilt, die unter der Nebenbedingung einer geschätzten Standardabweichung von 0.03 Å gleich sein sollten. Diese gemittelten Abstände wurden frei verfeinert. Nebenbedingungen dieser Art werden vom Verfeinerungsprogramm als zusätzliche „weiche Daten“ behandelt. Die relative Gewichtung der Beugungsdaten und der Nebenbedingungen ist jedoch ein heikles Problem. Genaue Betrachtet, hängen die Bindungslängen tatsächlich von der Gewichtung (und auch von der Art der gewählten Nebenbedingungen) ab. Die angenommene Standardabweichung unterschätzt daher sehr wahrscheinlich die tatsächlichen Fehler, weshalb das hier aufgezeigte Bild nur als Näherung betrachtet werden sollte.
- [29] Vollmatrix, Methode der kleinsten Fehlerquadrate [30], isotroper Auslenkungsparameter ($u = 0.044(1) \text{ Å}^2$) für alle Kohlenstoffatome, 692 Variablen, $R(F) = 0.0395$ für 3487 beobachtete, $R(F') = 0.0634$ für alle Daten, Definitionen siehe Lit. [30]. Goodness of fit (g.o.f.) aller Daten: 1.055, g.o.f. einschließlich der Nebenbedingungen: 0.941. Größter Peak in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese unter 0.49 Elektronen pro Å³, lokalisiert auf der Einhüllenden des Moleküls. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-380024 angefordert werden.
- [30] G. M. Sheldrick, Program System SHELXL-93, *J. Appl. Crystallogr.*, eingereicht.
- [31] Sie beinhalten jedoch, daß der Einfluß der van-der-Waals-Bindung auf die einzelnen C-C-Bindungslängen des C_{76} -Moleküls vernachlässigbar ist. Eine derartige Annahme erscheint im vorliegenden Fall vernünftig, da die experimentelle Genauigkeit für die Bestimmung der einzelnen Bindungslängen bei weitem nicht ausreicht, die erwarteten kleinen Deformationen in der Größenordnung von 0.01 Å zu identifizieren; siehe auch Q. M. Zhang, J. Y. Yi, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2633–2636.
- [32] Hier definiert als zweimal der Abstand vom Schwerpunkt des Moleküls zu den Atomen, die um die drei zweizähligen Molekülachsen gruppiert sind. Es ist nicht ganz klar, welche Definitionen die Autoren von Lit. [5] und Lit. [9] benutzt haben.
- [33] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Mathewman, K. Prassides, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, P. R. M. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147–149; S. Liu, Y. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* **1991**, *254*, 408–410; H. B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y. Lu, M. M. Kappes, J. Ibers, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 667–669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 640–643.
- [34] Die Unordnung in dieser Verbindung ist vermutlich intrinsisch: Ein zweiter, viel kleinerer Kristall aus dem gleichen Ansatz, der bei Raumtemperatur untersucht wurde, zeigte qualitativ ähnliche Fehlernordnungserscheinungen.
- [35] Die Dimensionalität des Parameterraums wird mehr als verdoppelt (sechs Rotations-, sechs Translations-, ein zusätzlicher Besetzungsparameter), wenn man das zweite Enantiomerenpaar hinzufügt. Für eine „verifizierte Lösung“ des Problems wäre es notwendig, den R -Wert in einem räumlich ausreichend dichten Netz dieses 13dimensionalen Raums zu bestimmen – was bei der gegebenen Größe der Struktur praktisch unmöglich ist. Was wir tatsächlich getan haben ist, das Problem in einem sechsdimensionalen Schnitt durch den 13dimensionalen Raum zu behandeln. Leider gibt es in einem solchen Fall keine Garantie dafür, daß die Lösung in diesem Unterraum auch das globale Optimum im wirklichen 13dimensionalen-Parameterraum ist.
- [36] R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1993**, *363*, 685–693.

Strukturen mit zwei und drei sich durchdringenden dreidimensionalen Untergittern in $[\text{Cd}(\text{bpy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ bzw. $[\text{Cd}(\text{pyrz})\{\text{Ag}_2(\text{CN})_3\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]$

Takayoshi Soma, Hidetaka Yuge und Toschitake Iwamoto*

Durch das Ersetzen von CN-Brücken in mehrdimensionalen CN-verknüpften Metallkomplexen durch NC-Ag-CN- oder NC-Ag-(CN)-Ag-CN-Einheiten gelang uns die Synthese von **1** ($\text{bpy} = 4,4'$ -Bipyridin) und von **2** ($\text{pyrz} = \text{Pyrazin}$), in deren Strukturen sich zwei bzw. drei Untergitter durchdringen. In beiden Verbindungen sind die dreidimensionalen Netzwerke ausschließlich aus koordinativen Bindungen aufgebaut. Strukturen mit drei in sich verschlungenen Untergittern wurden bisher noch nicht gefunden.



Ausgehend von $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Bausteinen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$: quadratisch-planar; $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Zn}$: tetraedisch) wurden schon eine Reihe topologisch unterschiedlicher, mehrdimensionaler Strukturen mit M-CN-Cd-Brücken hergestellt^[1–5]. Ersetzt man die CN-Gruppe in der ca. 5.5 Å langen M-CN-Cd-Einheit durch die lineare, zweizählige NC-Ag-CN- oder NC-Ag-(CN)-Ag-CN-Gruppe, so wird diese Brücke auf ca. 10.5 bzw. ca. 16 Å verlängert. Auf diese Weise erhielten wir im ersten Fall $[\text{Cd}(4\text{-methylpyridin})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$, 4-Methylpyridin, eine Verbindung mit zwei sich durchdringenden Netzwerken, im zweiten Fall den polymeren Komplex $[\text{Cd}(4\text{-methylpyridin})_4\{\text{Ag}_2(\text{CN})_3\}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$, der aus linearen Ketten besteht^[6] und bei dem 4-Methylpyridin nur als Hilfsligand zur Absättigung der oktaedrischen Koordinationssphäre der Cadmiumatome dient. Neuartige supramolekulare Strukturen sollten entstehen, wenn man verlängerte, lineare Brückenliganden als Abstandhalter zwischen den Cadmiumatomen verwendet.

Farblose Kristalle von **1** entstehen bei der Reaktion von CdCl_2 mit $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ im Molverhältnis 1:2 und einem geringen Überschuß an bpy in Wasser; der pH-Wert der Lösung wurde mit $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ auf 10 eingestellt. Kristalle von **2** wurden aus einer wäßrigen Lösung von $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, AgNO_3 und Pyrazin im Molverhältnis 1:2:1 unter den gleichen Bedingungen erhalten. Die postulierten Zusammensetzungen wurden durch Elementaranalysen bestätigt und die Strukturen durch eine Einkristallstrukturanalyse bestimmt^[7].

[*] Prof. Dr. T. Iwamoto, T. Soma, Dr. H. Yuge
Department of Chemistry, College of Arts and Sciences
University of Tokyo
Komaba, Meguro, Tokyo 153 (Japan)
Telefax: Int. + 3/3485-2904