

Metall-Metall-Bindung zu oxidieren, könnte erklären, warum dieses Ion bei derartigen Oxidationen so wirksam ist. Die bei der Knüpfung der starken Metall-Metall-Bindung und bei der räumlichen Umverteilung in den Koordinationsphären von Os und Ag freierwerdende Energie reicht offenbar aus, um den Elektronentransfer und damit die Isolierung von **2** zu ermöglichen. Die Bildung von Silberketten kann ebenfalls eine Rolle spielen. Wir haben eine Induktionsperiode (die einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung gehorcht) beim weiteren Elektronentransfer von **2** in Dichlormethan beobachtet, die anscheinend mit der Bildung von Silbermetall einhergeht. Das gemessene Redoxpotential von  $\text{Ag}^+$  bezieht sich auf seine Reduktion zu Silbermetall. Eine Elektronentransfer-Reaktion würde aus **2** demnach zunächst ein solvatisiertes Ag-Atom freisetzen, das ein Intermediat mit höherem Energieinhalt sein könnte.

### Experimentelles

Alle Experimente wurden unter  $\text{N}_2$  in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. **1** wurde nach der Methode von Collman und Roper [6] hergestellt.

**2:** Unter Lichtausschluß wurden zu einer Mischung aus **1** (40 mg, 0.050 mmol) und  $\text{Ag}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$  (11 mg, 0.050 mmol) 10 mL THF gegeben und die entstandene Mischung 10 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und der hellbraune Rückstand mit 15 mL Benzol extrahiert. Nach Filtration wurde die Benzol-Lösung auf ca. 5 mL eingeeignet und 30 mL Pentan hinzugefügt. Dabei fielen 14 mg **2** (27% Ausb.) aus. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $2 \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$  erhielt man nach mehrtägiger Lagerung der Benzol/Pantan-Lösung bei  $5^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 15. November 1991 [Z 5020]

- [1] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 155.
- [2] H. B. Gray, B. G. Malmström, *Biochemistry* **1989**, 28, 7499.
- [3] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265.
- [4] P. K. Baker, N. G. Connelly, B. M. R. Jones, J. P. Maher, K. R. Somers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 579.
- [5] D. W. Engel, R. J. Haines, E. C. Horsfield, J. Sundermeyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1457.
- [6] J. P. Collman, W. R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 88, 3504.
- [7] J. K. Stalick, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 419.
- [8]  $E_{1/2} = 0.065 \text{ V}$  für  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vs.  $\text{Ag}/0.1 \text{ M } \text{AgNO}_3$  als Bezugselektrode in Acetonitril: M. J. Therien, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4037;  $E_{1/2} = -0.005 \text{ V}$  für  $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  unter den gleichen experimentellen Bedingungen.
- [9] a) A. Sykes, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8252; b) R. Usón, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 171; c) D. M. P. Mingos, M. J. Watson, *Transition Met. Chem.* **1991**, 16, 285; d) D. J. Liston, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6643; e) P. Braunein, T. M. G. Carneiro, D. Matt, A. Tiripicchio, M. T. Carmellini, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 748; f) R. Usón, J. Fornies, M. Tomás, I. Ara, J. M. Casas, A. Martín, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2253.
- [10] Kristallstrukturanalyse von  $2 \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$ : Monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 11.042(2)$ ,  $b = 13.431(3)$ ,  $c = 27.709(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.05(1)^\circ$ ,  $V = 4033.2(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.744 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 3.767 \text{ mm}^{-1}$ , Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, 7134 unabhängige Reflexe, davon 4332 mit  $F_0 \geq 6.0 \sigma (F_0)$ ,  $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , Empirische Absorptionskorrektur (Psi-Scan). Strukturverfeinerung mit Direkten Methoden,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.066$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55999, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] a) N. G. Connelly, A. R. Lucy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 43; b) N. G. Connelly, A. R. Lucy, J. D. Payne, A. M. R. Galas, W. E. Geiger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1879.
- [12] C. Q. Simpson, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1641.
- [13] a) F. W. B. Einstein, T. Jones, R. K. Pomeroy, P. Rushman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2707; b) H. B. Davis, F. W. B. Einstein, P. G. Glavina, T. Jones, R. K. Pomeroy, P. Rushman, *Organometallics* **1989**, 8, 1030; c) R. J. Batchelor, H. B. Davis, F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2036.
- [14] IR von **1**:  $\nu(\text{CO})$ : 1890  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); 1892  $\text{cm}^{-1}$  (THF); IR von **2**:  $\nu(\text{CO})$ : 1925(s), 1946(s), 2006(w)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$ : 1674  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $\nu(\text{CO})$ : 1927(s), 1946(s), 2010(w)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$ : 1676  $\text{cm}^{-1}$  (THF).
- [15] M. J. Therien, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3697.

[16] Die Intensität der Absorptionsbanden von  $\nu(\text{CO})$  bei 1975 und 2045  $\text{cm}^{-1}$  sowie von  $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$  bei 1694 und 1644  $\text{cm}^{-1}$  nimmt in einem konstanten Verhältnis zu. Verglichen mit  $\nu(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$  bei 1676  $\text{cm}^{-1}$  in **2** und 1692  $\text{cm}^{-1}$  in  $[\text{Bu}_4\text{N}](\text{O}_2\text{CCF}_3)$ , ist die Verschiebung der Absorptionsbande einer der  $\text{O}_2\text{CCF}_3^-$ -Gruppen nach höherer Wellenzahl (1694  $\text{cm}^{-1}$ ) mit einer ionischen  $\text{O}_2\text{CCF}_3^-$ -Einheit in Einklang und die Verschiebung der Absorptionsbande der zweiten  $\text{O}_2\text{CCF}_3^-$ -Gruppe nach niedriger Wellenzahl (1644  $\text{cm}^{-1}$ ) ist typisch für eine  $\text{O}_2\text{CCF}_3^-$ -Gruppe, wenn sie als zweizähniger Ligand fungiert. Die relativen Lagen der Absorptionsbanden sind daher einem Komplex der Formel  $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\eta^2-\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$  zuzuordnen. Die Absorptionsbande bei 1892  $\text{cm}^{-1}$  tritt auch in **1** auf.

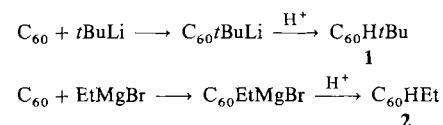
[17] IR-Spektrum des Endprodukts der thermischen Umsetzung von **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\nu(\text{CO})$ : 1977(s) und 2046(s)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $(\text{O}_2\text{CCF}_3^-)$ : 1691  $\text{cm}^{-1}$ . Zum Vergleich: Der bekannte Komplex  $[\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , hergestellt nach der Methode von Collman und Roper [6], verstärkt die Intensität dieser Absorptionsbanden, wenn man ihn der Reaktionslösung zusetzt. Die Absorptionsbande der unkoordinierten  $\text{O}_2\text{CCF}_3^-$ -Gruppe in  $[\text{Bu}_4\text{N}](\text{O}_2\text{CCF}_3)$  erscheint in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 1691  $\text{cm}^{-1}$ .

### Titration von $\text{C}_{60}$ : eine Methode zur Synthese von Organofullerenen\*\*

Von Andreas Hirsch\*, Antonio Soi und Heinrich R. Karfunkel

Die Synthese definierter Organofullerenen ist immer noch eine große Herausforderung. Bis jetzt sind nur wenige Arbeiten bekannt, die die Darstellung isomerenreiner Einzelsubstanzen beschreiben<sup>[1–4]</sup>. Mögliche organische Reaktionen von  $\text{C}_{60}$  sind: 1) die Addition von Nucleophilen<sup>[5, 6]</sup>, 2) die Addition von Dienen und 1,3-Dipolen<sup>[3, 6]</sup>, 3) die Addition von Radikalen<sup>[7]</sup>. Da es sich bei  $\text{C}_{60}$  um ein polyfunktionelles Molekül handelt, wird bei Verwendung eines großen Überschusses an Reaktant, z. B. an Nucleophil, eine Myriade verschiedener Reaktionsprodukte gebildet<sup>[6]</sup>. Isomerenreine Einzelsubstanzen lassen sich aus solchen Reaktionsmischungen nicht mehr isolieren.

Um gezielt nucleophile Additionen an eine einzelne Doppelbindung in  $\text{C}_{60}$  zu erreichen und so die Ausbeute an Monoaddukten zu optimieren, haben wir verdünnte Lösungen von  $\text{C}_{60}$  in Toluol mit *tert*-Butyllithium und Ethylmagnesiumbromid titriert. Die Konzentrationen von  $\text{C}_{60}$ , Mono- und Mehrfachaddukten in Abhängigkeit von der Zugabe des Nucleophils haben wir quantitativ durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt. Dafür wurden die primär gebildeten Fulleride durch Protonierung mit methanolischer HCl in  $\text{C}_{60}\text{H}_7\text{Bu}$  **1** bzw.  $\text{C}_{60}\text{HEt}$  **2** überführt (Schema 1). Auf diese Weise kann die Bildung von Produkten und



Schema 1. Synthese der Organofullerenen **1** und **2**.

der Verbrauch von  $\text{C}_{60}$  durch Auswertung der Peakflächen sehr genau verfolgt werden (Abb. 1). Die simultane Aufnahme von UV/VIS-Spektren (200–500 nm) mit Hilfe eines Diodearrays ermöglichte die zweifelsfreie Zuordnung der HPLC-Peaks zu den Verbindungen. Da auch andere anioni-

[\*] Dr. A. Hirsch, A. Soi

Institut für Organische Chemie der Universität

Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Dr. H. R. Karfunkel

Ciba Geigy AG, Basel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

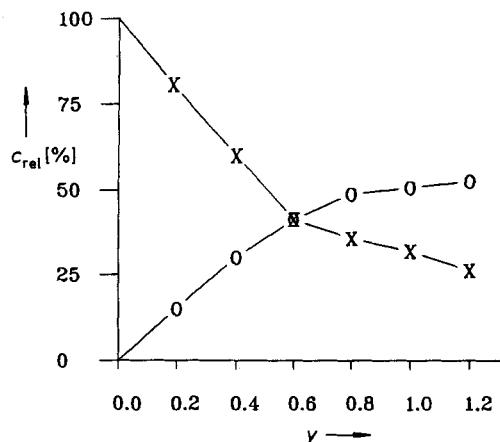


Abb. 1. Ergebnis der Titration von  $C_{60}$  mit *tert*-Butyllithium.  $\times$  = Menge an  $C_{60}$  in % relativ zur Ausgangskonzentration  $c_A$  ( $c_A = 1.66 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\circ$  = Konzentration von 1 relativ zu der von  $C_{60}$ ;  $y$  = Äquivalente *t*BuLi. Für Einzelheiten siehe *Experimentelles*.

sche Nucleophile wie Amide, Hydride, Alkoholate und Thiolate ähnlich mit  $C_{60}$  reagieren<sup>[6]</sup>, sollte diese Synthesemethode eine große Vielfalt monofunktionalisierter Fullerenen als isomerenreine Einzelsubstanzen zugänglich machen.

Die maximale Ausbeute an 1 betrug etwa 50 %. Wenn die Konzentration an  $C_{60}$  zu klein wird (< 25 %), gewinnen Nebenreaktionen, obwohl heterogen, wie  $C_{60}/t\text{BuLi} + t\text{BuLi} \rightarrow C_{60}/t\text{Bu}_2\text{Li}_2$ , zunehmend an Bedeutung (Abb. 2). In einem

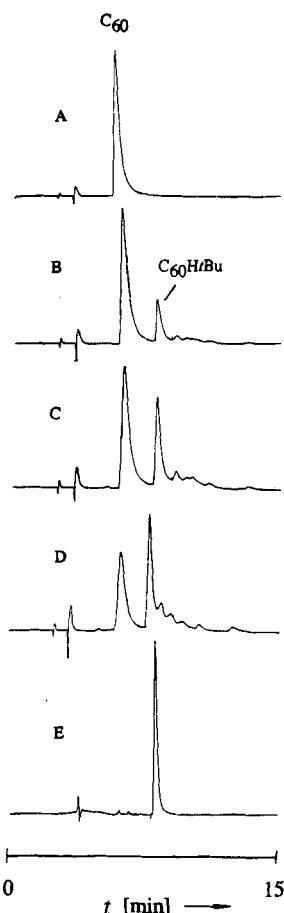


Abb. 2. HPLC-chromatographische Verfolgung der Reaktion von  $C_{60}$  mit *t*BuLi (siehe auch *Experimentelles*).  $C_{60}$  vor der *t*BuLi-Zugabe (A) sowie nach der Zugabe von 0.4 Äquiv. (B), 0.8 Äquiv. (C), 1.2 Äquiv. *t*BuLi (D, E). Gereinigtes 1. Experimentelle Bedingungen: Beckman-Kieselgelsäure (25 × 0.4 cm); Partikelgröße 5 µm; Eluent *n*-Hexan; Druck 4700 kPa; Fließgeschwindigkeit 0.8 mL min<sup>-1</sup>; Detektion bei 340 nm.

Kontrollexperiment wurde eine Übertitration durchgeführt: Nach der Zugabe von etwa 1.2 Äquivalenten *tert*-Butyllithium nahm die Konzentration von 1 wieder ab und die von Mehrfachaddukten deutlich zu. Die Titration mit dem weniger reaktiven Ethylmagnesiumbromid lieferte eine maximale Ausbeute an 2 von etwa 80 %. Die Mehrfachaddition ist hier weniger stark ausgeprägt. Die Chromatogramme in Abbildung 2 zeigen das Auftreten von fünf weiteren, kleinen Peaks bei längeren Retentionszeiten, die den Bis- bis Hexaaddukten zugeordnet werden. Während die UV/VIS-Spektren von 1 und 2 dem von  $C_{60}$  sehr ähneln, werden die Spektren der Mehrfachaddukte (Diodesarray-Scans) zunehmend unstrukturierter, was schließlich zu einem breiten Tailing von 200 nm bis in den sichtbaren Bereich führt. Beinahe dasselbe Verhalten wurde bereits in der Fulleroidreihe  $C_{61}\text{Ph}_2-C_{66}\text{Ph}_{12}$ <sup>[3]</sup> beobachtet.

1 und 2 wurden durch präparative Umkehrphasen-HPLC rein erhalten<sup>[8]</sup>. Die Mehrfachaddukte wurden in diesem Fall zuerst eluiert und zusammen aufgefangen. Das Massenspektrum der Mischung der *tert*-Butyl-Addukte weist Peaks für die Bis-, Tri- und Tetraaddukte (*m/z* 836, 894 bzw. 952) auf<sup>[9]</sup>. 1 und 2 wurden massenspektrometrisch sowie IR-, UV/VIS- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 1). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen nur ein Signal für

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Monoaddukte 1 und 2.

<b>1:</b> $M = 778.78$ ; MS(FAB): $m/z$ 779 ( $M^+$ , 15%), 720 ( $M^+ - C_4H_9 - H$ , 100%); UV/VIS( <i>n</i> -Hexan): $\lambda_{\max}[\text{nm}] = 213, 248(\text{sh}), 257, 308(\text{sh}), 326, 408(\text{sh}), 435, 464, 484, 640$ ; IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2959(\text{s}), 2922(\text{s}), 2866(\text{w}), 1462(\text{s}), 1427(\text{m}), 1396(\text{w}), 1369(\text{s}), 1188(\text{m}), 1094(\text{m}), 902(\text{m}), 763(\text{w}), 730(\text{s}), 582(\text{w}), 567(\text{w}), 553(\text{w}), 542(\text{w}), 526(\text{s})$ und 513(w); <sup>1</sup> H-NMR(400 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$ , 25 °C): $\delta = 6.67$ (s, 1 H; CH), 2.09 (s, 9 H; $\text{CH}_3$ ). Analyse berechnet für $C_{64}\text{H}_{10}$ : C 98.71, H 1.29%; gefunden C 98.82, H 0.97%.
<b>2:</b> $M = 750.73$ ; MS(FAB): $m/z$ 750 ( $M^+$ , 20%), 748 ( $M^+ - 2\text{H}$ , 25%), 721 ( $M^+ - C_4H_9$ , 100%); UV/VIS( <i>n</i> -Hexan): $\lambda_{\max}[\text{nm}] = 214, 248(\text{sh}), 258, 308(\text{sh}), 326, 408(\text{sh}), 436, 465, 484, 640$ ; IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2959(\text{m}), 2922(\text{s}), 2866(\text{m}), 1452(\text{s}), 1427(\text{m}), 1380(\text{m}), 1261(\text{m}), 1184(\text{m}), 1101(\text{w}), 580(\text{w}), 572(\text{w}), 563(\text{w}), 553(\text{w}), 542(\text{w}), 526(\text{s}), 523(\text{w})$ ; <sup>1</sup> H-NMR(250 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$ , 25 °C): $\delta = 6.45$ (s, 1 H; CH), 3.52 (q, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.4 Hz, 2 H; $\text{CH}_2$ ), 2.09 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.4 Hz, 3 H; $\text{CH}_3$ ).

die Fullerenprotonen bei tiefem Feld und auch nur das Vorliegen einer Art von Ethyl- oder *tert*-Butylgruppe. Daraus folgt, daß jeweils nur ein Isomer von 1 und 2, nämlich das Produkt einer Addition an eine 6-6-Bindung von  $C_{60}$ , gebildet worden ist. Die Tieffeldlage der Signale belegt den starken elektronenziehenden Einfluß des Fullerenkerns. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Mischungen der Mehrfachaddukte zeigen zwei charakteristische Trends: 1) Bei zunehmender Substituentenzahl nimmt der elektronenziehende Einfluß des Fullerenkerns ab (geringere Tieffeldverschiebungen) und 2) Mehrfachaddukte bestehen aus vielen Regioisomeren, die eine große Zahl von Protonensignalen hervorrufen, was schließlich zu sehr breiten NMR-Signalen führt<sup>[6, 10]</sup>.

Die experimentellen Befunde für 1 und 2 werden durch die Ergebnisse von AM1-Rechnungen (MOPAC 6.0)<sup>[11]</sup> bestätigt. Berechnet wurden  $C_{60}\text{H}_2$ ,  $C_{60}\text{HCH}_3$  und  $C_{60}\text{H}_2\text{tBu}$  als 5-6- und als 6-6-Addukte. Dabei resultierten die 6-6-Addukte als signifikant stabiler (Tabelle 2), ihre Energien (AM1-

Tabelle 2. Berechnete Energien (AM1-Bildungswärmen) [kcal mol<sup>-1</sup>] von  $C_{60}\text{H}_2\text{tBu}$ ,  $C_{60}\text{HCH}_3$  und  $C_{60}\text{H}_2$  als 5-6- und 6-6-Addukte.

	$C_{60}\text{H}_2\text{tBu}$	$C_{60}\text{HCH}_3$	$C_{60}\text{H}_2$
5-6	940.2	947.7	950.0
6-6	922.1	929.2	931.2

Bildungswärmens) sind jeweils fast 20 kcal mol<sup>-1</sup> niedriger als die der 5-6-Addukte. Die Kohlenstoffatome, an denen die Addition erfolgt ist, sind sp<sup>3</sup>-hybridisiert. Die berechnete Bindungslänge zwischen diesen Kohlenstoffatomen ist etwa 1.57 Å und die Bindungsordnung 0.93. Die Fullereneproto-nen sind stark entschirmt (Mulliken-Partialladung +0.16 in 1), was in Einklang mit der Tieffeldverschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals ( $\delta = 6.67$ ) ist. Die Berechnung der Zwischenstufe C<sub>60</sub>/Bu<sup>-</sup> zeigt, daß die negative Ladung nicht delokalisiert ist (Abb. 3)<sup>[12]</sup>. Die signifikant höchste Elektronendichte befindet sich an dem C-Atom, das dem sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffatom über die 6-6-Bindung hinweg direkt benachbart ist.

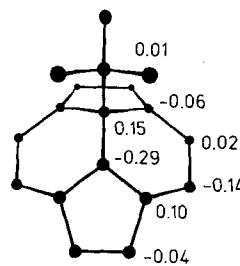


Abb. 3. AM1-Elektronendichten (Mulliken-Partialladungen) der vom nucleophilen Angriff betroffenen Pyracycleneinheit in der Zwischenstufe C<sub>60</sub>/Bu<sup>-</sup>.

Die hier beschriebene Titrationsmethode ermöglicht die quantitative Kontrolle von nucleophilen Additionen an Fullerene C<sub>60</sub>, was eine wichtige Voraussetzung für die Synthese und Trennung von spezifischen Additionsprodukten in vernünftigen Ausbeuten ist. Der Angriff an eine 6-6-Doppelbindung führt zu isomerenreinen Einzelsubstanzen. Damit könnte ein allgemeiner Zugang zu den Organofullerenen C<sub>s</sub>-C<sub>60</sub>RR' und D<sub>2d</sub>-C<sub>60</sub>R<sub>2</sub> mit R = C-, H-, N-, P-, O- oder S-Substituent gefunden sein.

#### Experimentelles

Für ein typisches Experiment wurden 30 mg C<sub>60</sub> in 50 mL Toluol gelöst. Aus dieser Lösung wurden 200 µL entnommen und eine Verdünnungsreihe in n-Hexan [1.66, 0.83, 0.42 und 0.17 (10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) in 10 mL] für die HPLC-Kalibrierung hergestellt. Dies ermöglicht die Bestimmung jeder C<sub>60</sub>- und Monoaddukt-konzentration innerhalb dieses Konzentrationsbereichs. Die Nucleophile

tert-Butyllithium (1.7 M in Pentan) und Ethylmagnesiumbromid (0.4 M in THF) wurden in Portionen von 0.2 Äquivalenten relativ zu C<sub>60</sub> zugegeben. Um die Bildung von Mehrfachaddukten weitgehend zu unterdrücken, wurden die Reaktanten unter intensivem Rühren der Reaktionsmischung langsam zugetropft, was einen hohen lokalen Überschuß an Nucleophil verhinderte. Nach erfolgter Monoaddition bildete sich ein feiner, schwarzer Niederschlag des Lithium- oder Magnesiumfullerids, der aufgrund des Rührens homogen suspendiert war. Nach jeder Nucleophiladdition wurden 200 µL der Reaktionsmischung entnommen, in einem Meßkolben mit methanolischer HCl gequencht und mit n-Hexan auf ein Volumen von 10 mL für die quantitative HPLC-Analyse verdünnt. Um die Konzentration von C<sub>60</sub> mit denen der Monoaddukte 1 und 2 vergleichen zu können, wurden die Extinktionskoeffizienten bei 340 nm, der HPLC-Detektionswellenlänge, bestimmt. Nach Beendigung der Titrationen wurden die Reaktionsmischungen mit 4 mL 0.01 M HCl in Methanol gequencht, was zu einem spontanen Auflösen des Niederschlags führte; anschlie-ßend wurde das Lösungsmittel abgezogen. Die Isolierung von 1 und 2 erfolgte mit präparativer HPLC.

Eingegangen am 27. März 1992 [Z 5265]

- [1] J. M. Hawkins, T. A. Lewis, S. D. Loren, A. Meyer, J. R. Heath, Y. Shabato, R. J. Saykally, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6250.
- [2] Y. Elemes, S. K. Silverman, C. Shen, M. Kao, C. S. Foote, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 351.
- [3] T. Suzuki, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarson, *Science* **1991**, *254*, 1186.
- [4] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science* **1991**, *252*, 1160.
- [5] A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1309.
- [6] F. Wudl, A. Hirsch, K. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. Webb in *Fullerenes* (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Kuck) (*ACS Symp. Ser.* **1992**, *481*, 161).
- [7] P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *Science* **1991**, *254*, 1183.
- [8] Beckman-Umkehrphasensäule C18, ultrasphere ODS mit den Dimensionen 25 × 1 cm, Partikelgröße 5 µm; Eluent Chloroform/Acetonitril 60/40, Druck 7600 kPa, Fließgeschwindigkeit 3.2 mL min<sup>-1</sup>; Detektion bei 340 nm und mit mehreren Diodenarray-Scans.
- [9] Der Grund dafür, daß die Massen von C<sub>60</sub>H<sub>5</sub>tBu<sub>5</sub> und C<sub>60</sub>H<sub>6</sub>tBu<sub>6</sub> weder im FAB- noch im FD-Massenspektrum auftreten, kann sowohl in der geringen Konzentration dieser Verbindungen als auch in der starken Fragmentierungstendenz der tert-Butylgruppe liegen. Der Peak *m/z* 720 ist das stärkste Signal in den Spektren, obwohl HPLC-chromatographisch kein C<sub>60</sub> mehr detektierbar ist.
- [10] G. A. Olah, I. Busci, C. Lambert, R. Aniszfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma, G. Prakash, G. K. Surya, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9287.
- [11] J. J. P. Stewart, Programm QCPE-445, MOPAC 6.0 **1990**; M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [12] Die AM1-Rechnungen für die Anionen C<sub>60</sub>CH<sub>3</sub><sup>-</sup> und C<sub>60</sub>H<sup>-</sup> ergeben annähernd dieselben Resultate.

## BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

### Gefahrstoffe an Hochschulen. Textausgabe der TRGS 451.

Von P. Rinze. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. VII, 50 S., Broschur DM 25.00., bei Mindestabnahme von 10 Exemplaren DM 22.00. – ISBN 3-527-28482-6.

Nun ist sie also heraus, die Textausgabe der TRGS 451 als Auslegung und Ergänzung der GefStoffV, erstellt und betreut von vielen tüchtigen Leuten und gutgeheißen von der GDCh. Es ist also sehr amtlich, wie wir mit GefStoff uzgh, damit wird nicht den Kadi im Labor und den Lehrstuhl im Zuchthaus haben. Wie bekannt, darf ab dato nur noch Diplom(bio)chemiker werden, wer dies Büchlein auswendig kann – daher sind die DM 25 für 50 Seiten sicher nicht zu viel, sondern die Dinge sehr reell und symptomatisch zu sehen.

Zum ersten muß man's im eigenen Interesse ernst nehmen, weil es eine bestimmte Sorte von Leuten gibt, die davon