

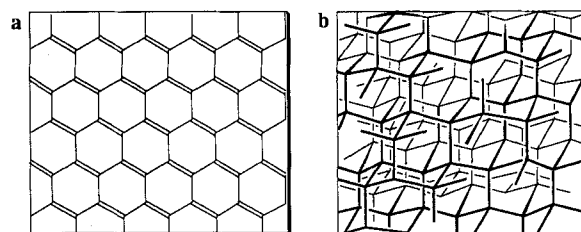
Strategien zum Aufbau molekularer und polymerer Kohlenstoffallotrope

Von François Diederich* und Yves Rubin

Das Leben auf der Erde beruht auf Verbindungen mit einem Kohlenstoffgerüst. Bis zum heutigen Tage haben Chemiker die Welt der Biomoleküle und Biopolymere um etwa 10^7 verschiedene synthetische Moleküle und Polymere erweitert, deren Struktur ebenfalls von der Bildung stabiler C-C-Bindungen abhängt. Obwohl die Stabilität von C-C-Bindungen seit über hundert Jahren wohlbekannt ist, waren Graphit und Diamant bis vor kurzem die einzigen auf der Erde in makroskopischen Mengen verfügbaren und strukturell charakterisierten Kohlenstoffallotrope. Mit der Darstellung makroskopischer Mengen an Buckminsterfulleren C_{60} und an höheren Fullerenen wie C_{70} , C_{76} , und C_{78} sowie der Erforschung der faszinierenden Eigenschaften dieser Kohlenstoffkugeln hat sich diese Situation inzwischen drastisch geändert. Im Laufe der kommenden Jahrzehnte wird der Entwurf, die Darstellung und das Studium neuer molekularer und polymerer allotroper Formen des Kohlenstoffs eine zentrale Stellung in der Chemie einnehmen. Dies wird zu einer wesentlichen Vertiefung unserer grundlegenden Kenntnisse über die aus Kohlenstoff aufgebaute Materie führen und – wie die aktuelle C_{60} -Forschung zeigt – völlig neue Perspektiven für technologische Entwicklungen bieten. Dieser Artikel gibt eine Übersicht über organisch-chemische Synthesestrategien für ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebaute Moleküle und Polymere, welche strukturell von den bekannten Graphit- und Diamant-Netzwerken und auch von den Fullerenen abweichen. Wir diskutieren auch die aktuelle Fullerenforschung, wobei wir besonderes Gewicht auf die Synthesestrategien legen wollen, welche zu den Fullerenen sowie deren Übergangsmetallkomplexen führen.

1. Einleitung

Bis vor kurzem waren Graphit und Diamant die beiden einzigen gut charakterisierten Kohlenstoffallotrope, die in makroskopischen Mengen zugänglich waren (Schema 1). Die technische Bedeutung dieser Netzwerke ist enorm^[1]. Graphit findet Verwendung als festes Schmiermittel, in Bleistiften, als Moderator in Kernreaktoren, und vor allem als Verstärkungsmittel in Kohlenstoffaser-Kompositwerkstoffen^[2]. Diamant ist vor allem für seine Härte und seinen



Schema 1. Netzwerk-Strukturen von Graphit (a) und Diamant (b).

hohen Brechungsindex bekannt. Er wird sowohl in der Schmuckindustrie wie auch in Bohrköpfen für die Rohölförderung benutzt. Neuerdings haben dünne Diamantfilme zur Verwendung in elektronischen Bauteilen sowie als Schutzschicht für Materialien und Werkzeuge großes Interesse geweckt^[3, 4]. Es wurde vorhergesagt, daß eine Vielzahl von

[*] Prof. Dr. F. Diederich ¹⁺, Dr. Y. Rubin
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, California 90024-1569 (USA)

[⁺] Neue Adresse:
Laboratorium für Organische Chemie
ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

weiteren ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebauten polymeren Netzwerken interessante Materialeigenschaften aufweisen sollten. Dies spornte uns dazu an, ein Forschungsprogramm zur Synthese von neuen molekularen und polymeren Kohlenstoffmodifikationen zu initiieren^[5–7].

Zusätzliches Interesse an Struktur und Eigenschaften neuer Kohlenstoffallotrope rührt von deren potentieller Bedeutung bei Verbrennungsprozessen und bei der Rußbildung her^[8,9]. Es wird ferner angenommen, daß ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebaute Moleküle in kohlenstoffreichen Sternen sowie im interstellaren Staub vorkommen, was während der beiden letzten Jahrzehnte in sehr starkem Maße die Aufmerksamkeit von Astronomen und Astrophysikern auf sich gezogen hat^[10,11]. Kohlenstoff ist das vierzehnthäufigste Element auf der Erde und das sechsthäufigste im gesamten Kosmos^[12]. Es ist daher nicht ungewöhnlich, daß eine Gruppe von Astrophysikern unter Leitung von Wolfgang Krätschmer und Donald Huffman über die erste Darstellung makroskopischer Mengen an C₆₀, der dritten allotropen Form des Kohlenstoffs, berichtete (siehe Schema 2)^[13]. Im Jahre 1990 beschrieben diese Forscher die Isolierung von C₆₀ aus Ruß, welcher durch Widerstandsheizung von Graphit unter Intergasatmosphäre erzeugt wurde. Die jetzt allgemein anerkannte käfigartige Struktur von C₆₀ in Form eines Ikosaeders mit abgestumpften Ecken wurde 1985 von Kroto und Smalley et al. an der Rice University vorhergesagt, um die außergewöhnliche Stabilität der C₆₀-Spezies in Kohlenstoffcluster-Gemischen, die bei der Laserverdampfung von Graphit entstehen, zu erklären^[14]. Zu Ehren des für seine geodätischen Dome bekannten amerikanischen Architekten Buckminster Fuller bezeichneten diese Forscher

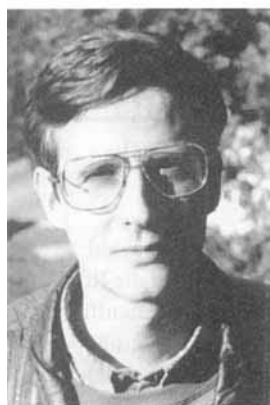
C₆₀ als „Buckminsterfulleren“. Obwohl andere Wissenschaftler die Stabilität und fußballähnliche Struktur schon lange vorhergesagt hatten^[5,15], war erst die Mitteilung der Gruppe an der Rice University für viele Chemiker und Physiker der Ansporn dafür, sowohl Struktur als auch Eigenschaften von Buckminsterfulleren theoretisch vorherzusagen^[11,16–18]. Das berechnete IR-Spektrum^[19] von C₆₀ erwies sich als essentiell für dessen Entdeckung. Im IR-Spektrum des von ihnen hergestellten Rußes fielen Krätschmer et al. vier schwache, sich aber deutlich vom breiten Hintergrundsignal abhebende Absorptionsbanden bei 1429, 1183, 577 und 528 cm⁻¹ auf^[20]. Der Vergleich mit den für C₆₀ berechneten Wellenzahlen (1600 ± 200, 1300 ± 200, 630 ± 100 und 500 ± 100 cm⁻¹) zeigte, daß der Ruß beträchtliche Mengen dieser Kohlenstoffkugel enthielt.

Schon vor der als Meilenstein geltenden C₆₀-Studie an der Rice University hatten Untersuchungen in den Exxon Research Laboratories zur relativen Häufigkeit der durch Laserverdampfung von Graphit erzeugten Kohlenstoffcluster im Jahre 1984 zu der erstaunlichen Beobachtung geführt, daß ausschließlich geradzahlige Cluster im Bereich von C₄₀–C₂₀₀ vorhanden waren^[21]. Kroto und Smalley erklärten 1985 das Auftreten dieser geradzahligen Spezies durch die Bildung einer ganzen Familie von Kohlenstoffkäfigen mit einem zentralem Hohlraum, die sie als Fullereene bezeichneten^[22]. Sie definierten Fullereene als ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebaute Moleküle der Zusammensetzung C_{20+2m}, welche die Form hohler, in sich geschlossener Netze aus zwölf Fünfringen und *m* Sechsringen haben. Das ellipsoidale C₇₀, welches zunächst von der Gruppe an der Rice University als zweithäufigste Kohlenstoffkugel neben C₆₀

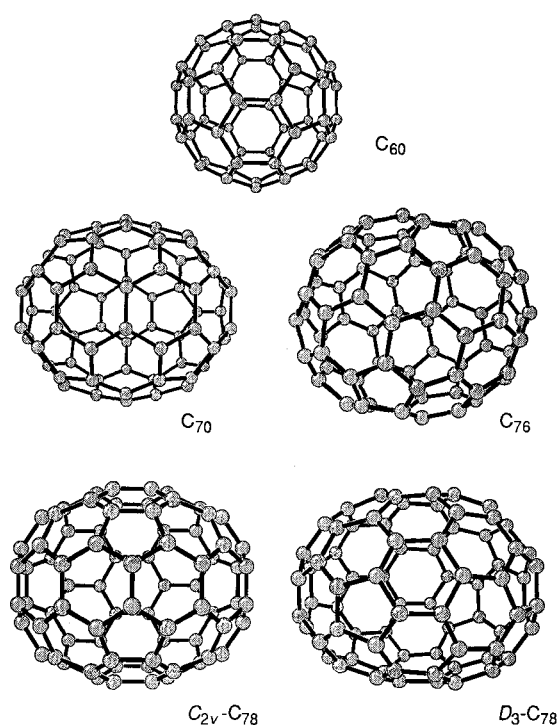
François Diederich wurde am 9. Juli 1952 in Ettelbrück im Großherzogtum Luxemburg geboren. Sein Chemiestudium an der Universität Heidelberg schloß er 1977 mit einer Diplomarbeit bei Heinz A. Staab am Max-Planck-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg ab, wo er im Jahre 1979 auch promovierte. Nach einem Postdoktoranden-Aufenthalt an der University of California at Los Angeles (UCLA) bei Orville L. Chapman von 1979–1981 trat er eine Stelle als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Organische Chemie am Max-Planck-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg an. Nach seiner Habilitation an der Universität Heidelberg im Jahr 1985 wurde er an die UCLA berufen, wo er 1989 zum Full Professor of Organic Chemistry ernannt wurde. Seit April 1992 ist er Professor für Organische Chemie an der ETH Zürich. Er wurde ausgezeichnet mit der Otto-Hahn-Medaille der Max-Planck-Gesellschaft, dem Camille-Dreyfus Teacher Scholar Award sowie dem Arthur C. Cope Scholar Award der American Chemical Society. Seine Forschungsinteressen sind ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebaute Moleküle und polymere Netzwerke, die molekulare Erkennung sowie die supramolekulare Chemie im allgemeinen.



Yves Rubin wurde am 9. März 1963 in Yverdon in der Schweiz geboren. Er studierte Chemie an der Universität Fribourg, wo er 1987 bei Albert Gossauer und Alexander von Zelewski seine Diplomarbeit anfertigte. Von 1987 bis 1991 war er Doktorand bei François Diederich an der UCLA, wo er sich mit Synthesen von ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebauten Molekülen und Netzwerken sowie mit der Isolierung und Charakterisierung der Fullereene C₆₀, C₇₀ und C₈₄ befaßte. Nach seiner Promotion arbeitete er als Postdoktorand an der Columbia University bei Ronald Breslow an der Entwicklung organischer Ferromagnete. Er wurde mit dem Saul Winstein Dissertation Award der UCLA ausgezeichnet und erhielt ein Postdoktoranden-Stipendium des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Seit Juli 1992 ist er Assistant Professor of Organic Chemistry an der UCLA und erhielt kürzlich einen Dreyfus New Faculty Award. Seine Forschungsinteressen beinhalten die Totalsynthese von C₆₀ und funktionalisierten C₆₀-Derivaten sowie die Darstellung und Untersuchung organischer Verbindungen mit neuartigen Materialeigenschaften.



identifiziert wurde^[14], trat auch in dem von Krätschmer und Huffman hergestellten Ruß als zweithäufigster Kohlenstoffkäfig auf^[13]. Bis heute sind darüber hinaus eine Reihe höherer Fullere, teils als reine Verbindungen^[23, 24], teils als Mischungen^[25, 26], isoliert und charakterisiert worden. Diederich und Whetten et al. isolierten das chirale, D_2 -symmetrische C_{76} ^[23] sowie die Isomere C_{2v} - C_{78} und chirales D_3 - C_{78} (Schema 2) in reiner Form^[24] und ermittelten die Strukturen dieser größeren Kohlenstoffkugeln ^{13}C -NMR-spektroskopisch. Die aktuelle Fullerenforschung ist in letzter Zeit Gegenstand einer Vielzahl von Übersichtsartikeln gewesen^[11, 16–18]. Wir verfolgen mit diesem Übersichtsartikel ein anderes Konzept. Wir wollen mögliche Synthesestrategien für C_{60} aufzeigen sowie einen Überblick über Komplexe von Übergangsmetallen mit Fullerenen als Teil eines allgemeineren Kapitels über Komplexe von Übergangsmetallen mit ausschließlich aus Kohlenstoffatomen aufgebauten Liganden geben.



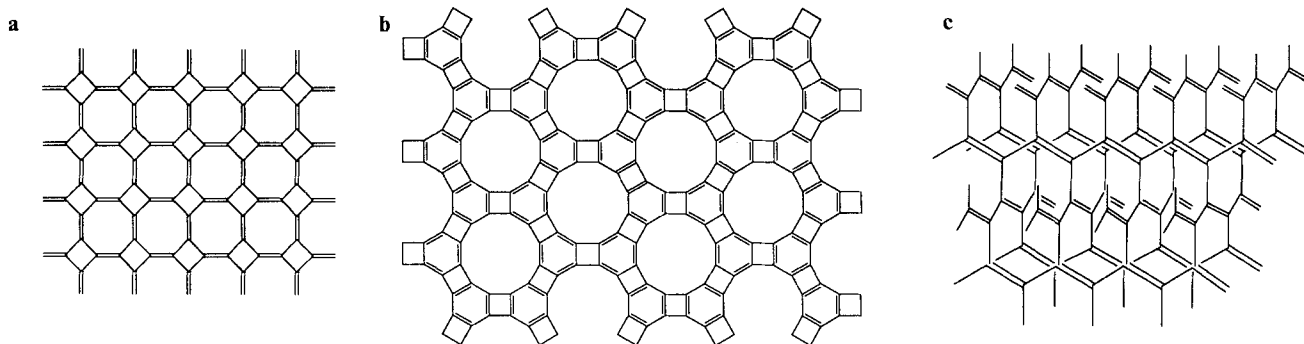
Schema 2. Molekülstrukturen der fünf in reiner Form isolierten Fullere.

Schon lange Zeit vor der Entdeckung von C_{60} und der sich anschließenden Entwicklung der Fullerenchemie war das Zusammenfügen von C-Atomen zu ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebauten Molekülen und Polymeren Gegenstand umfangreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten. Im Jahre 1942 konnten Hahn und Strassmann et al. die Bildung der Kohlenstoff-Ionen C^+ bis C_{15}^+ massenspektrometrisch im Dampf einer hochfrequenten elektrischen Entladung zwischen Graphitelektroden beobachten^[27]. Weitere massenspektrometrische Untersuchungen führten zur Entdeckung von noch größeren Kohlenstoff-Ionen mit bis zu 21 C-Atomen^[28]. Mit Einführung der Laserverdampfungstechnik in den frühen achtziger Jahren wurden Kohlenstoffmoleküle und -Ionen zum Objekt intensiver experimenteller und theoretischer Studien^[29–33]. Moleküle und Ionen von

C_2 bis $>\text{C}_{600}$ wurden in den durch Laserverdampfung von Graphit^[21] und anderen kohlenstoffreichen Materialien^[34] erhaltenen Teilchenstrahlen nachgewiesen, und anhand der Ergebnisse einer Vielzahl theoretischer Studien konnten diesen Molekülen und Ionen mögliche Strukturen zugeordnet werden. Ionen-Cyclotron-Resonanz-Experimente haben sich als besonders wertvoll erwiesen, da sich damit massenselektierte Ionenstrahlen mit einer beträchtlichen Lebensdauer erzeugen lassen, mit denen die Untersuchung sowohl chemischer als auch physikalischer Eigenschaften dieser Ionen möglich ist. Alternativ hierzu wurden die spektroskopischen Eigenschaften von einigen der kleineren, durch Laserverdampfung von Graphit oder Photolyse von Acetylen dargestellten Ionen in Tieftemperatur-Matrices studiert. Eine umfassende Zusammenstellung der bis April 1989 durchgeführten Gasphasen- und Matrix-Untersuchungen an Kohlenstoffmolekülen und -Ionen wurde von Weltner und Van Zee vorgelegt^[29]. Für die kleineren Moleküle von C_2 bis C_9 ^[35] wurden lineare kettenförmige und –sogar für so kleine Verbindungen wie C_3 – auch cyclische Strukturen vorgeschlagen^[36]. Die Theoretiker stimmen darin überein, daß die größeren Moleküle von C_{10} bis C_{29} monocyclische Strukturen haben, und die experimentellen Ergebnisse konnten mit diesen Strukturvorschlägen in Einklang gebracht werden^[37]. Hoffmann hat anhand von Extended-Hückel-Rechnungen vorhergesagt, daß die neutralen Ringe mit $[4n + 2]$ C-Atomen wie C_{14} , C_{18} oder C_{22} aromatische Systeme mit energetisch besonders günstigen Elektronenarrangements sind und eine besonders hohe relative Stabilität haben sollten^[38]. Kohlenstoffmoleküle im Bereich von C_{30} bis C_{40} hingegen sind vergleichsweise sehr reaktiv^[39]. Jenseits von C_{40} überwiegen Fullerenstrukturen^[40].

In der Literatur findet man eine Vielzahl phantasievoller, praktikabler und auch unpraktikabler, von Graphit und Diamant abweichenden Strukturen für zweidimensionale (2-D) und dreidimensionale (3-D), ausschließlich aus Kohlenstoffatomen aufgebaute Netzwerke. Bereits im Jahre 1946 schlug Riley^[8, 41] in einer Arbeit über amorphen Kohlenstoff und dessen Verbrennungsprodukte ein 3-D-Netzwerk aus miteinander verbundenen Hexaphenylbenzol-Einheiten vor. Eine Vielfalt bemerkenswerter 2-D-Netzwerke wurde 1968 von Balaban et al. vorgeschlagen^[42]. Schema 3 zeigt zwei dieser interessanten Strukturen, welche in neueren Arbeiten desselben Autors^[12] durch weitere 2-D und 3-D-Kohlenstoff-Netzwerke ergänzt wurden. Auch Hoffmann et al. haben besonderes Interesse an Strukturen dieser Art gezeigt^[7, 43]. So zeigt Schema 3c die von dieser Gruppe entworfene dreidimensionale, möglicherweise metallische Netzstruktur mit in zwei Dimensionen verlaufenden unendlichen Polyketten. Sie weist keine Konjugation in der dritten Dimension auf^[44, 45].

Die ersten ernsthaften Anstrengungen zur Darstellung von ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebauten Molekülen wurden 1981 von Chapman und seiner Gruppe an der University of California at Los Angeles (UCLA) unternommen. Bereits zu diesem Zeitpunkt war Chapman von der Fußballstruktur des C_{60} -Moleküls und dessen besonderer Stabilität überzeugt und begann deshalb mit Versuchen zu seiner Synthese^[46]. Diese Bemühungen, die sich von 1981 bis 1990 erstreckten, sind in vier UCLA-Dissertationen dokumentiert, und einige der dort behandelten Synthesestrategien werden später besprochen. 1986 begannen Diederich et al.

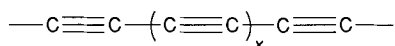


Schema 3. Repräsentative zwei- (a, b) und dreidimensionale (c) Kohlenstoff-Netzwerke. Netzwerk a und b wurde von Balaban et al. [42], Netzwerk c von Hoffmann et al. [43] vorgeschlagen.

mit einem Forschungsprogramm zur rationalen Synthese neuer, von den Fullerenen abweichender Kohlenstoffallotropen^[47]. Dieser Übersichtsartikel faßt die Fortschritte bei den Syntheseversuchen zur Darstellung von ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebauten Stäben, Ringen, Netzwerken und Kugeln zusammen.

2. Polyine als Vorläufer zu molekularen Kohlenstoffstäben

Eine faszinierende Perspektive der Kohlenstoffchemie ist die Herstellung unendlicher eindimensionaler Stäbe, die aus Alkineinheiten bestehen (Schema 4)^[30c]. Man erwartet, daß

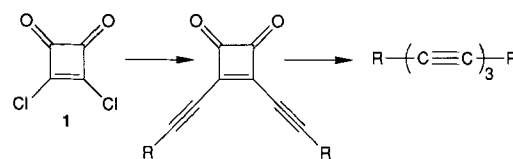


Schema 4. Ein unendliches, eindimensionales Polyin.

solche unendlichen linearen Polyine, die als „Carbin“ oder „Chaoit“^[48, 49] bezeichnet wurden, eindimensionale Leiter sind, und Rechnungen sagen eine ungewöhnliche Vielfalt an Soliton- und Polaron-Zuständen voraus^[50]. Die Berichte über ihre Darstellung sind widersprüchlich: Materialien, welche durch oxidative Polykondensation von Acetylen, durch Dehydrochlorierung von Polyvinylidenchlorid $(\text{CHCl})_x$ ^[51] oder durch Erhitzen von pyrolytischem Graphit auf Temperaturen von 2700 bis 3000 K erhalten wurden, zeigen nur wenig reproduzierbare Strukturmerkmale^[48, 52]. Es ist anzunehmen, daß die Stabilität von Carbin, welches laut Rechnungen^[50] die acetylenische Form $\cdot\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{C}\cdot$ gegenüber der cumulenischen Form $:\text{C}=(\text{C}=\text{C})_n=\text{C}:$ bevorzugen soll, stark durch Polymerisationen zwischen den Kettensträngen, wie Cyclisierungen vom Diels-Alder-Typ oder $[n + m]$ -Cycloadditionen zwischen Cumuleneinheiten, beeinträchtigt wird^[53].


Materialien, die dem Carbin nahe kommen, sind die von Walton et al. dargestellten ausgedehnten linearen Polyine mit bis zu 16 konjugierten Acetyleneinheiten^[54]. Während die Darstellung stabiler Lösungen von $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_{12}\text{H}$ durch Abspaltung endständiger Triethylsilyl-Schutzgruppen noch gelang, waren die längeren Polyine nur als Derivate mit sperrenden endständigen Et_3Si -Schutzgruppen stabil. Als wir uns für die Synthese längerer linearer Polyine des Typs $\text{X}-(\text{C}\equiv\text{C})_x-\text{Y}$ mit zur Erzeugung der unsubstituierten C_x -

Spezies thermisch oder photochemisch abspaltbaren Endgruppen X und Y zu interessieren begannen, stellten wir fest, daß nur wenige Darstellungsverfahren für derartige Verbindungen bekannt waren^[55, 56]. Längerkettige Polyine wurden meist ausgehend von terminalen Mono- oder Diinen mühsam schrittweise durch Cadiot-Chodkiewicz^[57], Eglinton-Glaser^[58] oder Hay-Kupplungen^[59] erhalten. Es gab kein bequemes, allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung linearer Polyine mit einer ungeraden Anzahl von $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheiten. Aus diesem Grunde entwickelten wir eine allgemeine Methode zur Synthese symmetrisch und unsymmetrisch substituierter Polyine ausgehend vom leicht zugänglichen 3,4-Dichlor-3-cyclobuten-1,2-dion **1**^[60]. Wie in Schema 5 gezeigt, macht dieses Verfahren von der Tatsache Gebrauch, daß die 3-Cyclobuten-1,2-dion-Einheit, welche die beiden Carbonylgruppen in pyrolytischen oder photolytischen Reaktionen leicht abspaltet, ein Acetylen-Synthon ist^[61–63].



Schema 5. Synthese von Polyinen mit einer ungeraden Zahl von $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen.

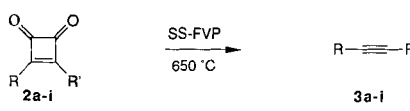
Obwohl die Quadratsäure und ihre Derivate sehr gut untersucht sind^[61, 64, 65], war bis dahin kein 3,4-Dialkynyl-3-cyclobuten-1,2-dion – die Schlüsselverbindung bei der neuen Polyinsynthese – dargestellt worden. Wir entwickelten zwei Verfahren zur Synthese dieser farbigen Verbindungen in guten bis sehr guten Ausbeuten, wobei wir Organozinn^[66] und Organokupferverbindungen^[67] einsetzten (Tabelle 1)^[60, 68, 69]. Die Struktur des Bis(phenylethynyl)-Derivats **2a** wurde röntgenkristallographisch bestimmt. Da die Mehrzahl der 3,4-Dialkynyl-3-cyclobuten-1,2-dione nur wenig flüchtig und ihre thermische Stabilität nur gering ist, konnten die beiden Carbonylgruppen nicht mit der konventionellen Flash-Vakuum-Pyrolyse (FVP)^[70] abgespalten und so die linearen Polyine erhalten werden. Aus diesem Grunde entwickelten wir die „Solution-Spray-Flash-Vakuum-Pyrolyse“ (SS-FVP) als potentiell verallgemeinerbare präparative Methode zur Pyrolyse von thermisch instabilen Verbindungen hoher Molmasse^[60]. Bei diesem Verfahren werden benzolische Lö-

Tabelle 1. Herstellung der 3,4-Dialkynyl-3-cyclobuten-1,2-dione **2a–g**.


R	Produkt	Ausb. [%], Fp, physikalische Eigenschaften
Tributylzinn-Methode ($M = \text{SnBu}_3$) [a]		
Ph	2a	70, 114–115 °C, orange Nadeln
$\text{PhC}\equiv\text{C}$	2b	11, > 184 °C, tiefrote Kristalle
$n\text{Pr}$	2c	51, gelbes Öl
Me_3Si	2d	30, 95–97 °C, gelbe Nadeln
$i\text{Pr}_3\text{Si}$	2f	80, 37–38 °C, gelbe Nadeln
Kupferacetylid-Methode ($M = \text{Cu}$) [b]		
Me_3Si	2d	27
$t\text{BuMe}_2\text{Si}$	2e	68, 57–59 °C, orange Kristalle
$i\text{Pr}_3\text{Si}$	2f	59
$\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C}$	2g	26, instabiles braunes Öl

[a] Bedingungen: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 20 °C. [b] Bedingungen: Umsetzung des Alkins mit $n\text{BuLi}$, gefolgt von CuI ; anschließend Alkinylierung von **1** in THF, 20 °C.

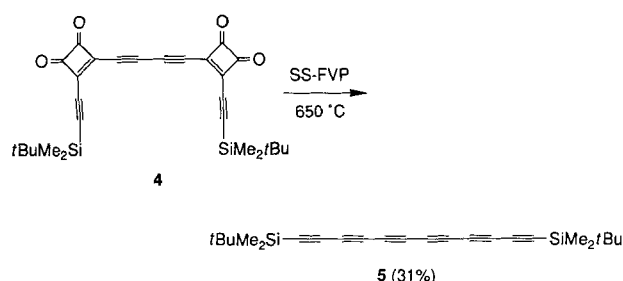
sungen der 3,4-Dialkynyl-cyclobuten-1,2-dione **2a–i** durch eine Kapillarröhre als Aerosol^[71] in ein mit Quarzringen gefülltes heißes Pyrolyserohr aus Quarzglas eingesprüht. Auf diese Weise wurden die Triine und Pentaine **3a–i** in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten erhalten (Tabelle 2). Mit diesem

Tabelle 2. Herstellung der linearen Polyine **3a–i** durch Solution-Spray-Flash-Vakuum-Pyrolyse (SS-FVP).


Dion	R	R'	Produkt (Ausb. [%])
2a	$\text{PhC}\equiv\text{C}$	$\text{PhC}\equiv\text{C}$	3a (97)
2b	$\text{PhC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}$	$\text{PhC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}$	3b (59)
2c	$n\text{PrC}\equiv\text{C}$	$n\text{PrC}\equiv\text{C}$	3c (78)
2d	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$	3d (99)
2e	$t\text{BuMe}_2\text{SiC}\equiv\text{C}$	$t\text{BuMe}_2\text{SiC}\equiv\text{C}$	3e (99)
2f	$i\text{Pr}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$	$i\text{Pr}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$	3f (95)
2h	$i\text{Pr}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}$	$i\text{Pr}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}$	3h (42)
2i	$i\text{Pr}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$	3i (71)

Verfahren gelang es sogar, das Bis(cyclobutendion) **4** in das Hexain **5** zu überführen (31 % Ausbeute, Schema 6). Wie in der von Fowler beschriebenen Lösungsmittel-unterstützten Sublimation^[72] wird auch bei der SS-FVP-Methode der Übergang des Feststoffs in die Gasphase durch die blitzartige Verdampfung des Benzols erleichtert.

Diese neue Methode zur Darstellung symmetrisch und unsymmetrisch geschützter linearer Polyine sollte die Synthese

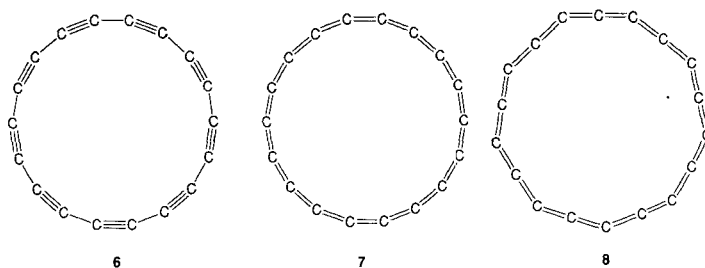
Schema 6. Darstellung des Hexains **5**.

längerer molekularer Kohlenstoffstäbe mittels oxidativer Kupplungsreaktionen sehr erleichtern und einen Zugang zum Studium linearer C_x -Spezies verschiedener Länge eröffnen. Darüber hinaus könnte die topochemische^[73] oder die thermische Polymerisation geeigneter Polyin-Derivate im festen Zustand zu Leiterpolymeren^[74], zum Beispiel mit Fernordnung der Spinausrichtung^[75] oder nichtlinearen optischen Eigenschaften^[76] führen.

3. Cyclo[n]kohlenstoffe

3.1. Definitionen und Vorhersagen der Struktur

Als erstes Ziel unserer Versuche zur Synthese von ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebauten Molekülen wählten wir das cyclische Polyin C_{18} **6** (Schema 7)^[47]. Dieses gehört zu der neuen Klasse von Verbindungen, die wir als Cyclo[n]kohlenstoffe bezeichnen. Wie bei den [n]Annulenen^[77, 78] gibt n die Anzahl der die monocyclische Struktur bildenden Kohlenstoffatome an. Eine der möglichen interessanten Eigenschaften von Cyclo[18]kohlenstoff **6** könnte eine besondere aromatische Stabilisierung sein, da das Molekül zwei senkrecht aufeinander stehende konjugierte π -Elektronensysteme mit jeweils $[4n + 2]$ Elektronen aufweist.

Schema 7. Berechnete Strukturen für C_{18} .

Extended-Hückel^[38] und semiempirischen MNDO-Rechnungen zufolge^[32, 37b] bevorzugt C_{18} eine monocyclische gegenüber einer linearen Struktur. Diese Vorhersagen wurden durch ab-initio-MO-Rechnungen weiter konkretisiert. Interessanterweise lieferten Rechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus widersprüchliche Ergebnisse^[47, 79a]. SCF-Rechnungen mit einem 3-21G- oder einem größeren Basissatz lassen vermuten, daß die cyclische acetylenische D_{9h} -Struktur **6** mit alternierenden Bindungslängen den Grundzustand darstellt und energetisch günstiger ist als die cumulenischen D_{18h} - und D_{9h} -Strukturen **7** bzw. **8**. Optimierungen auf MP2-Niveau unter Berücksichtigung der Valenzelektronenkorrelation führten zum entgegengesetzten Ergebnis und bevorzugten die D_{18h} -Struktur **7** gegenüber **6** und **8** (Tabelle 3)^[79a]. Diese Diskrepanz sollte durch die Synthese von Cyclo[18]kohlenstoff ausgeräumt werden können^[79b].

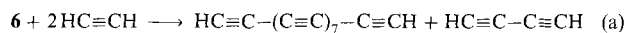
Eine Fülle an Daten sprach dafür, daß die Ringspannung die cyclische Polyin-Struktur **6** nicht instabiler macht als andere cyclische Verbindungen auch und **6** daher bei Raumtemperatur isolierbar sein sollte. Die Spannung in den monocyclischen Strukturen **6–8** rührt hauptsächlich von der Verkleinerung der Bindungswinkel vom Idealwert 180° auf

Tabelle 3. Relative Energien, Bindungslängen und -winkel der optimierten Cyclo[18]kohlenstoff-Strukturen **6–8** [47, 79a].

Methode	Basissatz	6	Struktur 7	8
Relative Energien [kcal mol⁻¹]				
SCF	3-21G	0.0	53.8	37.6
	[4s3p1d]	0.0	68.7	35.2
	[5s4p3d2f]	0.0	71.5	
36-MP2 ^[a]	[4s3p1d]	54.6	0.0	108.8
72-MP2 ^[b]	[5s4p3d2f]	85.7	0.0	
Bindungslängen [Å]				
SCF	3-21G	1.362 (C–C)	1.265	1.271
		1.199 (C≡C)		
	[4s3p1d]	1.375 (C–C)		1.277
		1.194 (C≡C)		
36-MP2	[4s3p1d]		1.277	
Bindungswinkel [°]				
SCF	3-21G	160	160	170.4
				149.6
36-MP2	[4s3p1d]	160		175
	[4s3p1d]		160	

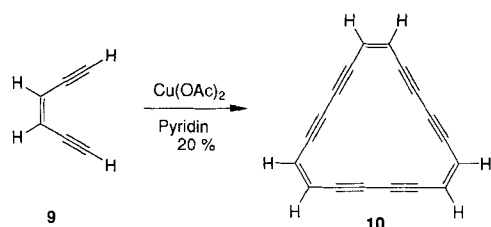
[a] Korrelation von 36 Valenzelektronen. [b] Korrelation von 72 Valenzelektronen.

ca. 160° her. Diese Verbiegung an einem sp-hybridisierten Acetylen- oder Allen-C-Atom erfordert etwa 4 kcal mol⁻¹, was zu einer Gesamtspannungsenergie von 72 kcal mol⁻¹ führt^[80]. Stabile gespannte Cycloalkyne mit C≡C–C-Bindungswinkeln um 160° und sogar von nur 145.8° sind bekannt^[81]; der Leser sei in diesem Zusammenhang auch auf einige ausgezeichnete Übersichten verwiesen^[82, 83]. Schließlich zeigte eine computergestützte Abschätzung der Stabilität von **6**, daß die Energiebilanz für die isodesmische Reaktion, die in Gleichung (a) zusammengefaßt ist, 76 kcal mol⁻¹ beträgt, was weit weniger als die zum Bruch einer zwischen zwei Acetyleneinheiten gelegenen C–C-Einfachbindung erforderlichen 130 kcal mol⁻¹ ist.

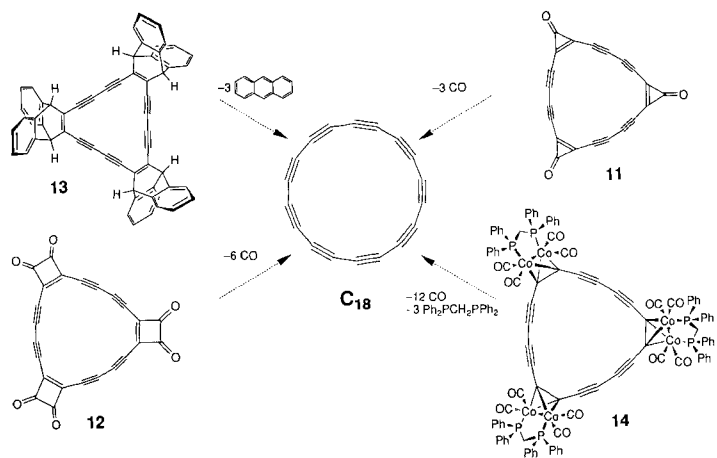


3.2. Synthesewege zu Cyclo[18]kohlenstoff

Alle Strategien, die wir zur Darstellung von Cyclo[18]kohlenstoff verfolgten, basierten auf der gleichen retrosynthetischen Analyse. Bei der oxidativen Kupplung von (Z)-Hexen-1,5-diin **9** erhielten Sondheimer und Okamura im Jahre 1967 ausschließlich das gelbe Trimer **10** (Schema 8)^[84, 85]. In Analogie hierzu versuchten wir „Hexadehydroannulene“ vom Typ **10** – allerdings mit entsprechenden Abgangsgruppen statt der peripheren Wasserstoffatome – darzustellen und durch Extrusion der funktionellen Gruppen im letzten Syntheseschritt zu C₁₈ zu gelangen. Die vier verfolgten Strategien sind in Schema 9 gezeigt.



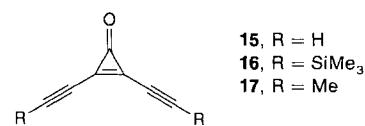
Schema 8. Synthese des Hexadehydro[18]annulens **10** nach Sondheimer[84].



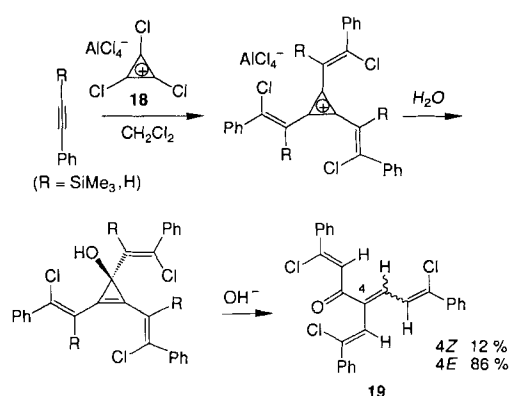
Schema 9. Die vier verfolgten Synthesewege zu Cyclo[18]kohlenstoff (gezeigt ist die acetylenische Struktur **6**).

3.2.1. Der Cyclopropenon-Weg zu Cyclo[18]kohlenstoff

Wie 3-Cyclobutendione sind auch Cyclopropenone dafür bekannt, in pyrolytischen^[62b, 82b] und photolytischen^[63] Reaktionen leicht Kohlenmonoxid unter Bildung von Acetylenen abzuspalten. Aus diesem Grunde ging einer der möglichen Synthesewege von **15** aus, welches durch oxidative Cyclisierung **11** und – unter Extrusion von drei CO-Molekülen – schließlich Cyclo[18]kohlenstoff liefern könnte (Schema 9). Während Dialkylcyclopropenone wie **15–17** (Schema 10) nicht bekannt waren^[86], war eine Vielzahl von anderen disubstituierten Cyclopropenonen durch Reaktion von Arenen^[87], Alkinen^[88] oder Alkenen^[88, 89] mit Trichlorcyclopropenyliumsalzen, erhalten durch Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit einer Lewis-Säure wie Aluminiumtrichlorid, dargestellt worden. Wir hofften, 2,3-Dialkylcyclopropenone durch Reaktion von Alkyltrimethylsilanen mit Trichlorcyclopropenyliumtetrachloroaluminat **18**^[90] als Elektrophil in Analogie zur Darstellung von Alkylketonen

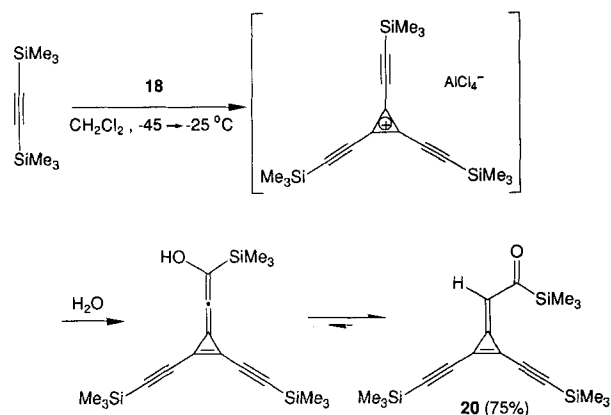


Schema 10. Die Dialkylcyclopropenone **15–17**.

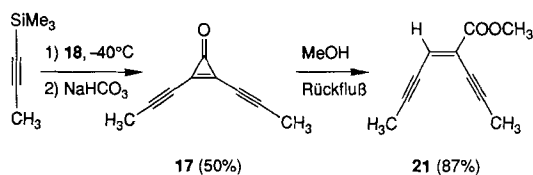


Schema 11. Reaktion von **18** mit Phenylacetylen-Derivaten. Das Dinitrophenylhydrazon von **19** wurde röntgenographisch charakterisiert.

aus Alkynyltrimethylsilanen mit Acylhalogeniden synthetisieren zu können^[91]. Die Schemata 11–13 zeigen einige der erstaunlichen Ergebnisse, die wir im Verlaufe dieser Studien erzielen^[68b]. Das einzige 2,3-Dialkynylcyclopropenon-Derivat, das wir erhalten konnten, war die Verbindung **17** (Schema 13). Diese reagiert mit Methanol glatt zum Endiin **21**^[92].

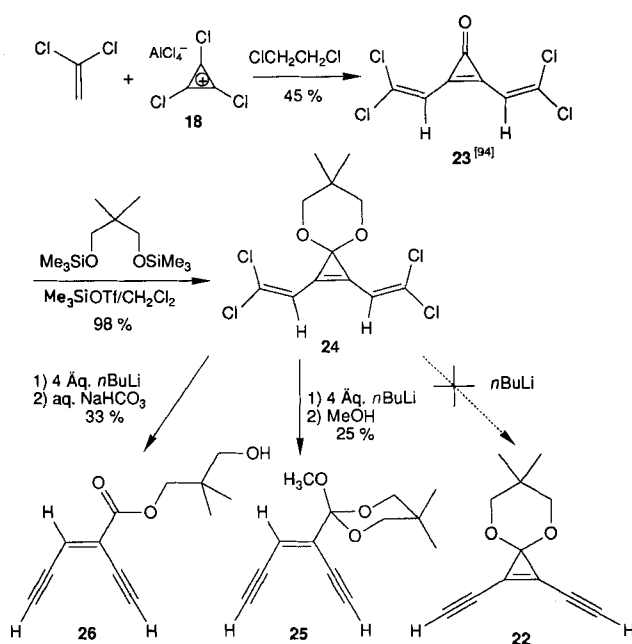


Schema 12. Reaktion von **18** mit Bis(trimethylsilyl)acetylen.



Schema 13. Darstellung des 2,3-Bis(1-propynyl)cyclopropen-1-ons **17**.

Bei einer weiteren Variante des Cyclopropenon-Wegs zu Cyclo[18]kohlenstoff versuchten wir, das geschützte Derivat **22**, welches zum Trimer cyclisiert und anschließend durch Abspalten der Schutzgruppen in die Verbindung **11** überführt werden sollte, zu synthetisieren (Schema 14)^[93]. Als



Schema 14. Versuche zur Synthese des Ketals **22**. OTf = OSO₂CF₃.

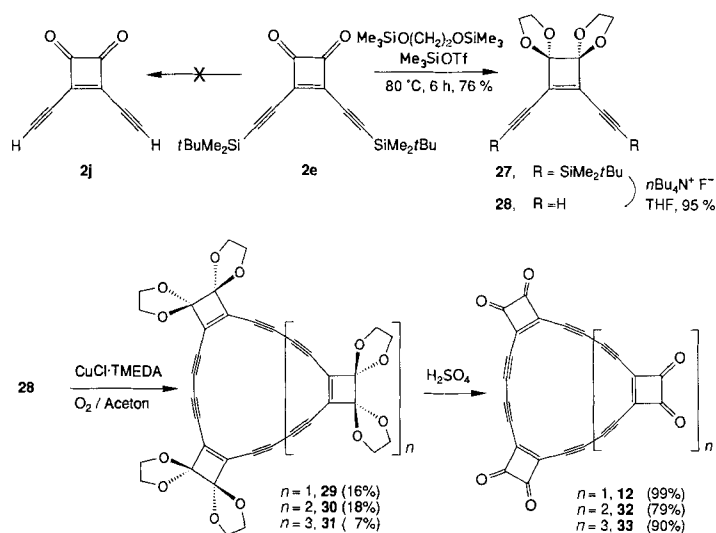
Vorläufer von **22** wurde das Ketal **24** in nahezu quantitativer Ausbeute aus **23** dargestellt^[94]. Alle Versuche zur Umwandlung von **24** in **22**^[95] führten jedoch nur zur Öffnung des Cyclopropenrings^[96].

Der Cyclopropenon-Weg zu Cyclo[18]kohlenstoff ist kurz und elegant. Allerdings muß die Chemie der 2,3-Dialkynylcyclopropenone zunächst noch weiter entwickelt werden, bevor dieser Weg beschritten werden kann. Zum jetzigen Zeitpunkt ist das Bis(1-propynyl)-Derivat **17** der einzige Vertreter dieser Verbindungsklasse.

3.2.2. Der 3-Cyclobuten-1,2-dion-Weg zu Cyclo[18]kohlenstoff

3.2.2.1. Cyclobuten-anellierte Dehydro[n]annulene: bemerkenswert stabile [4n + 2]- und [4n]- π -Elektronen-Perimeter

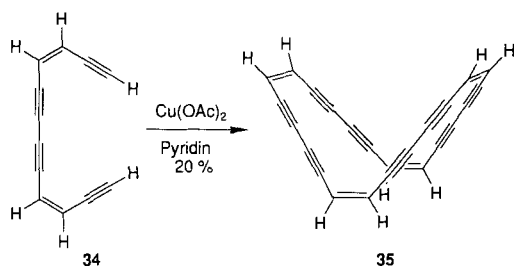
Der direkte Zugang zum makrocyclischen Vorläufer **12** beim Cyclobutendion-Weg zu Cyclo[18]kohlenstoff (Schema 9) setzt die oxidative Cyclisierung des Diethynyl-Derivats **2j** voraus (Schema 15). Alle Versuche zur Darstellung dieser Verbindung, z.B. durch Abspaltung der Silyl-Schutzgruppen von den Vorläufern **2d–f**, schlugen jedoch wahrscheinlich aufgrund ihrer extremen Reaktivität als Michael-Acceptor fehl. Deshalb wurde das Diketal **27** aus dem Dion **2e** hergestellt, was allerdings ungewöhnlich drastische Reaktionsbedingungen erforderte^[68b]. Verbindung **27** lieferte ohne Schwierigkeiten das Diethynyl-Derivat **28**, welches unter den Bedingungen der Hay-Kupplung^[59] in guter Gesamtausbeute zu den drei Cyclobuten-anellierten Dehydroannulenen **29–31** cyclisiert wurde.



Schema 15. Synthese der Kohlenoxide **12**, **32** und **33**.

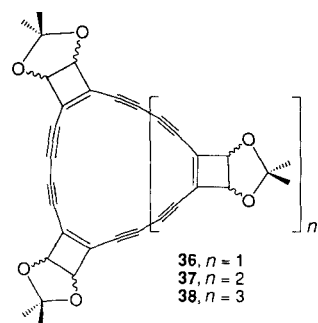
Der Vergleich zwischen den Makrocyclen **29–31** und den von Sondheimer et al. dargestellten verwandten Dehydroannulenen **10** und **35**^[84, 97] zeigte eine deutliche Auswirkung der Cyclobuten-Anellierung auf Struktur und Reaktivität der Makrocyclen (Schemata 8, 15 und 16). Die oxidative Kupplung von **9** führte ausschließlich zur Bildung des Trimers **10**, eines planaren, diatropen, hochlabilen Hexade-

hydro[18]annulens, das bei einer Temperatur von etwa 85 °C explodiert. Das Octadehydro[24]annulen **35**, dargestellt durch Dimerisierung von **34** (Schema 16), ist ein nichtplanares, Cyclooctatetraen(COT)-artig geformtes, atropes Molekül, das ebenfalls sehr labil ist, und beim Erhitzen zur Explosion neigt. In deutlichem Gegensatz hierzu führt die oxidative Kupplung von **28** zu den drei Verbindungen **29–31**, wobei das Tetramer **30** in bester Ausbeute anfällt. ¹H-NMR- und UV/VIS-Spektroskopie zeigten, daß das blaßgelbe Trimer **29** ein planarer diatroper 18 π -Elektronen-Perimeter, das orange-rote Tetramer **30** ein paratropes 24- π -Elektronen-Perimeter, und das leuchtend gelbe Pentamer **31** (30 π -Elektronen) ein konformativ flexibleres atropes System ist^[68, 98]. Alle



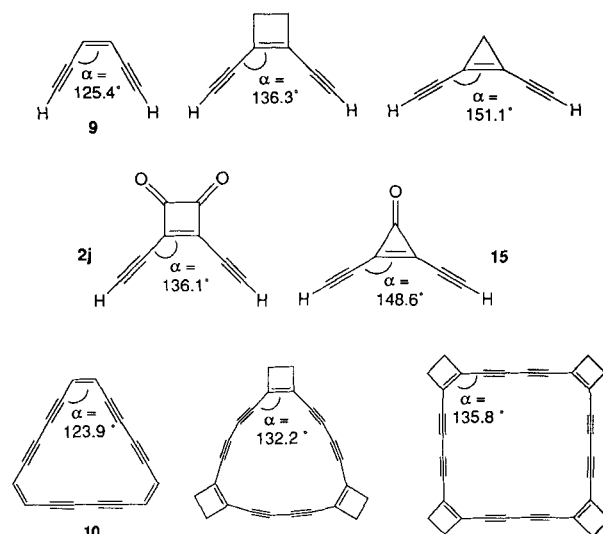
Schema 16. Darstellung des Octadehydro[24]annulens **35** nach Sondheimer [97].

drei Makrocyclen sind bei Raumtemperatur an der Luft beständig. Die ankondensierten Cyclobutenringe stabilisieren besonders den planaren [24]Annulen-Perimeter und sind hauptsächlich für die bevorzugte Bildung des Tetramers **30** bei den oxidativen Kupplungsreaktionen verantwortlich. Untersuchungen an einer zweiten Serie von Dehydroannulenen (**36–38**) mit ankondensierten Cyclobutenringen führten zu ähnlichen Ergebnissen (Schema 17)^[68b].



Schema 17. Die Dehydroannulene **36–38**.

Die sowohl von uns als auch von Sondheimer et al. beobachteten bevorzugten Ringgrößen und Konformationen konnten anhand von Kraftfeldrechnungen (MM2-Kraftfeld)^[99] und semiempirischen AM1-Rechnungen^[100] reproduziert werden^[98]. Einige der Ergebnisse sind in Schema 18 gezeigt. Es sind eher sterische als elektronische (z.B. $[4n + 2]$ vs. $[4n]\pi$ -Elektronen) Faktoren, welche die Struktur bestimmen. Die Rechnungen zeigen, daß die Stammverbindung, das Endiin **9**, mit ihrem C=C–C-Bindungswinkel $\alpha = 125.4^\circ$ sich am besten in ein planares Trimer (idealer Bindungswinkel $\alpha = 120^\circ$) sowie in ein nichtplanares Tetramer vom COT-Typ (idealer Bindungswinkel $\alpha = 120^\circ$), nicht aber in ein pla-



Schema 18. Über AM1 berechnete C=C–C-Bindungswinkel α an Endiin-Einheiten.

nares Tetramer mit einem idealen Bindungswinkel von 135° einbauen läßt. Im Gegensatz dazu paßt sich die Diethinylcyclobuten-Einheit **28** mit ihrem weiten C=C–C-Bindungswinkel $\alpha = 136.1^\circ$ nahezu spannungsfrei in das planare Tetramer ($\alpha = 135.8^\circ$) ein, während ihr Einbau in das planare Trimer **29** zu einer beträchtlichen Winkelspannung und einer Verbiegung der Diin-Strukturelemente führt, wie es die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **12** zeigt (Abb. 1).

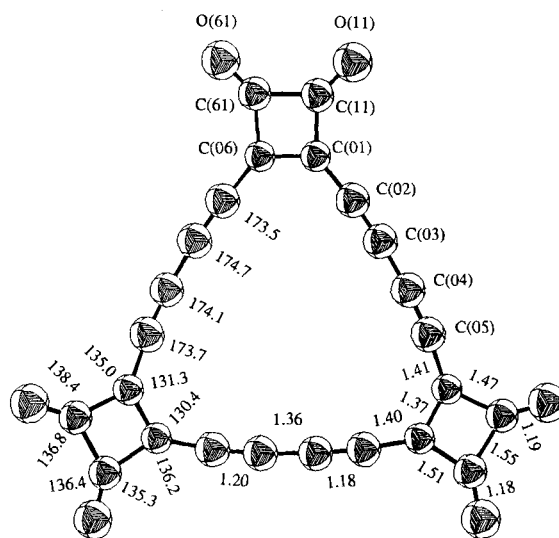


Abb. 1. Struktur des Kohlenoxids $C_{24}O_8$ **12** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Bindungswinkel $^\circ$ sind angegeben.

Die gegenüber den Stammverbindungen **10** und **35** erhöhte Beständigkeit der Cyclobuten-anellierten Systeme **29–31** ist das Ergebnis der Versteifung des Ringgerüsts durch die Anellierung. Es ist eine wohlbekannte Tatsache der Annulenchemie, daß neben der Abwesenheit von transannularen sterischen Wechselwirkungen oder von Bindungswinkelspannung die Starrheit des Ringgerüsts eine unabdingbare Voraussetzung für dessen Stabilität ist^[101–104]. Starrheit und Planarität von Annulen-Perimetern kann durch Anellierung mit Arenen erzwungen werden^[105]. Allerdings wird

dabei die wirksame benzenoide Konjugation der annuleno-iden überlagert, wodurch zum Beispiel in $[4n + 2]$ - π -Elektronen-Perimetern der durch den Makrocyclus induzierte diamagnetische Ringstrom erheblich geschwächt wird. Im extremen Fall des Kekulens^[106], eines völlig stabilen, planaren Moleküls mit einem inneren [18]Annulen- und einem äußeren [30]Annulen-Perimeter, zeigen alle experimentellen Befunde, daß die benzenoide Aromatizität die makrocyclische Konjugation nahezu völlig unterdrückt^[107]. Eine Stabilisierung von Annulenen ohne Störung der makrocyclischen Konjugation kann durch Überbrücken der peripheren Kohlenstoffatome unter Erzwingung von Starrheit und Planarität erreicht werden^[108–111]. Die Starrheit von Annulenen wird ebenfalls durch den Einbau von acetylenischen Einheiten in die π -Elektronen-Perimeter erhöht^[77, 112]. Bei einer Vielzahl von Annulenen (z.B. den Porphyrinen und deren Analoga)^[78, 102, 113, 114] wird eine Planarisierung und Stabilisierung durch den Einbau von fünfgliedrigen aromatischen Heterocyclen wie Pyrrol und Furan in das makrocyclische π -Elektronensystem erreicht.

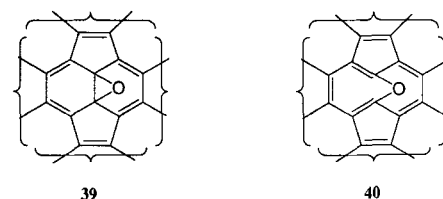
Die höhere kinetische Stabilität der stärker eingeebneten Cyclobuten-anellierten Dehydroannulene **29**, **30**, **36** und **37** gegenüber den Stammverbindungen **10** und **35** läßt sich mit energetisch aufwendigeren Out-of-plane-Verbiegungen erklären, die in der Regel zum Erreichen von Übergangszuständen notwendig sind^[98, 111]. Diese vorher nicht erkannte Stabilisierung durch Anellierung mit kleinen Cycloalkenen erfolgt ohne Störung des makrocyclischen π -Elektronensystems. Mills-Nixon-Effekte, d.h. die Lokalisierung von Doppelbindungen in aromatischen Systemen als Folge der durch die Anellierung mit kleinen Ringen bewirkten Spannung^[115], haben sich in benzenoiden und annuleno-iden Systemen als nicht besonders wirksam erwiesen^[116]. Es wird interessant sein, zu beobachten, wie die Anellierung mit kleinen Cycloalkenen Struktur und Stabilität weiterer Klassen von Annulenen beeinflusst^[117–119].

3.2.2.2. Die höheren Kohlenoxide $C_{8n}O_{2n}$: direkte Vorläufer von Cyclo[n]kohlenstoffen

Das Entfernen der Ketal-Schutzgruppen aus den Verbindungen **29–31** zur Darstellung der entsprechenden Kohlenoxide erwies sich als außerordentlich schwierig und gelang nur durch Lösen der Verbindungen in konzentrierter Schwefelsäure^[69]. Die hohe Empfindlichkeit der gebildeten Produkte erforderte ungewöhnliche Aufarbeitungsbedingungen. Verdünnen der schwefelsauren Lösungen mit Wasser führte zur augenblicklichen Polymerisierung der Produkte. Aus diesem Grunde wurden die schwefelsauren Lösungen mit 1,2-Dichlorethan extrahiert und die organischen Phasen mit pulverförmigem $CaCO_3$ neutralisiert, wobei man die Kohlenoxide $C_{24}O_6$ **12**, $C_{32}O_8$ **32** und $C_{40}O_{10}$ **33** in hohen Ausbeuten erhielt. Lösungen dieser Verbindungen in 1,2-Dichlorethan sind gelb-orange (**12**), rot (**32**), oder gelb (**33**) gefärbt. Die Röntgenstrukturanalyse des Oxids **12** (siehe Abb. 1) zeigt eine erhebliche Spannung im völlig planaren Annulen-Perimeter. Die drei höheren Kohlenoxide **12**, **32** und **33** erwiesen sich als äußerst empfindlich gegenüber Nucleophilen, welche durch anfängliche Michael-Addition Polymerisation auslösen. Mit Dienen wie Furan gehen sie leicht Diels-Alder-Reaktionen ein, was zu gespannten, an-

schließend polymerisierenden Derivaten führt. Sie sind bei Raumtemperatur stabil, explodieren jedoch bei 80 °C.

Weitere Kohlenoxide der Zusammensetzung C_xO_y haben neuerdings die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, obwohl die Gesamtzahl der Verbindungen dieser interessanten Klasse eher gering bleibt^[120–122]. In der Reihe der linearen Oxide vom Cumulen-Typ (C_nO_2)^[123] kam zu den bekannten Derivaten mit einer ungeraden Zahl an Kohlenstoffatomen, CO_2 und Kohlenboxid (C_3O_2), ein weiteres, 1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion ($O=C=C=C=C=O$, C_5O_2)^[124], hinzu. Analoge Verbindungen mit einer geraden Zahl an Kohlenstoffatomen haben sich dem experimentellen Nachweis lange Zeit entzogen^[125]. Rechnungen sagten vorher, daß sie einen Triplett-Grundzustand haben, was die hohe Reaktivität dieser Moleküle erklären würde^[125, 126]. Kürzlich gelang die Darstellung eines ersten cumulenischen Kohlenoxids mit einer geraden Zahl von C-Atomen, 1,2,3-Butatrien-1,4-dion ($O=C=C=C=O$, C_4O_2), sowohl in einer Argonmatrix^[125] als auch in der Gasphase^[126]. Als große Moleküle der Zusammensetzung C_xO_y sind die Fullerenoxide intensiv untersucht worden. Die Verbindung $C_{70}O$, ein Oxid von D_{5h} - C_{70} ^[25a], und auch $C_{60}O$ ^[127] fallen als Nebenprodukte bei der Herstellung von Fullerenen an, wenn die Widerstandsheizung des Graphits in einer Heliumatmosphäre mit Restspuren von Sauerstoff erfolgt. $C_{70}O$ entsteht auch bei der Verdampfung von Graphitstäben, welche zur Herstellung von endohedralen Lanthanverbindungen mit La_2O_3 dotiert sind^[128]. Es wurde berichtet, daß die elektrochemische Oxidation von C_{60} eine Mischung mehrerer Oxide der Zusammensetzung $C_{60}O_n$ ($n=1–4$) liefert^[129]. Reines $C_{60}O$ wurde durch Photooxidation von C_{60} in Benzol^[130] oder durch Reaktion des Fullerenes mit 2,2-Dimethyldioxiran dargestellt^[131]. Die ^{13}C -NMR-Spektren von $C_{60}O$ stützen die Epoxidstruktur **39** eher als die oxoverbrückte Annulenstruktur **40** (Schema 19)^[132]. Die weitere Entwicklung der Fulleren- sowie der Kohlenstoffchemie im allgemeinen wird zweifelsohne die Anzahl der Oxide und auch der Sulfide^[122f, 133] des Kohlenstoffs hochschnellen lassen.



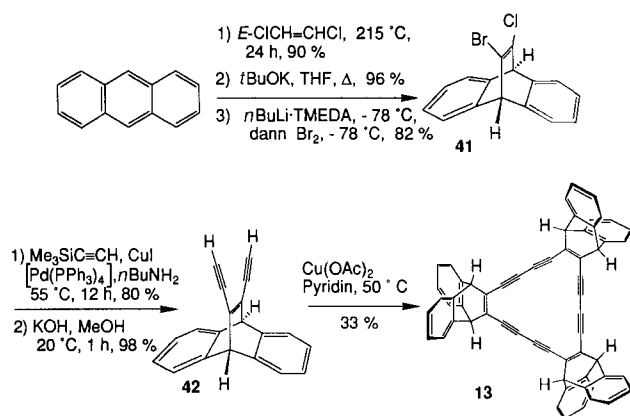
Schema 19. Epoxid- (**39**) und oxoverbrückte Annulen-Strukturen (**40**) der Fullerenoxide.

Die leichte Zugänglichkeit von **12**, **32** und **33** in Grammengen ermöglicht nun eine systematische Untersuchung der Umwandlung dieser Verbindungen in die Cyclokohlenstoffe C_{18} , C_{24} und C_{30} . In den Laser-Desorption-Fourier-Transformations(LD-FT)-Massenspektren dieser Verbindungen sieht man eine außerordentlich leicht erfolgende stufenweise Abspaltung von je zwei CO-Molekülen unter Bildung von C_{18} -, C_{24} - und C_{30} -Ionen^[69]. Erste IR-spektroskopische Untersuchungen von Matrix-isoliertem **12** lassen vermuten, daß die photolytische Extrusion von sechs CO-Molekülen aus **12** ein vielversprechender Weg zur Darstellung isolierbarer Mengen an Cyclo[18]kohlenstoff ist^[134]. Bestrahlung

($\lambda > 338 \text{ nm}$) von **12** ($\tilde{\nu}[\text{C}=\text{O}] = 1791 \text{ cm}^{-1}$) in einem 1,2-Dichlorethan-Glas bei 30 K liefert innerhalb von sechs Minuten quantitativ das Hexaketen ($\tilde{\nu}[\text{C}=\text{C}=\text{O}] = 2115 \text{ cm}^{-1}$). Anschließende Bestrahlung bei kürzerer Wellenlänge ($\lambda > 280 \text{ nm}$) für drei Stunden führt zum vollständigen Verschwinden der Ketenbande und zum Auftreten der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Absorptionsbande bei 2137 cm^{-1} . Dieser vielversprechende Weg wird derzeit weiter untersucht. Die Bedeutung der Cyclokokohlenstoffe bei der Entstehung der Fullerene in der Gasphase wird in Abschnitt 6 im Detail besprochen.

3.2.3. Der Retro-Diels-Alder-Weg zu Cyclo[18]kohlenstoff

In unserer ursprünglichen Strategie wählten wir das Hexadehydro[18]annulen **13** (Schema 9) als Vorläufer für Cyclo[18]kohlenstoff, weil es unter thermolytischen Bedingungen leicht drei Moleküle Anthracen unter Bildung von C_{18} abspalten sollte^[47]. Der Makrocyclus wurde ausgehend von Anthracen über das früher von Hart et al. beschriebene Bromchlor-Derivat **41** aufgebaut (Schema 20)^[135]. Während



Schema 20. Darstellung der C_{18} -Vorstufe **13**.

die Cyclobuten-anellierte Endiine bei Raumtemperatur beständig sind (z.B. **28**, Schema 15), ist das Endiin **42** in kristalliner Form sehr labil; in einem Falle explodierten die Kristalle spontan. Oxidative Kupplung von **42** unter Eglinton-Glaser-Bedingungen^[136] lieferte das rote cyclische Trimer **13** als einziges Produkt in einer Ausbeute von 33 %.

Im Gegensatz zu **42** und dem Stamm-Makrocyclus **10** ist das anellierte Hexadehydro[18]annulen **13** eine außerordentlich stabile Verbindung. Sie kann aus siedendem Pyridin umkristallisiert werden, ist an der Luft beständig und kann im festen Zustand unter N_2 ohne merkliche Zersetzung auf 250°C erhitzt werden. Es ist anzunehmen, daß zusätzlich zu der durch die Anellierung erzwungenen Versteifung (Abschnitt 3.2.2.1) die sterische Abschirmung des Annulengerüsts durch die sechs Benzolringe zur ungewöhnlichen Stabilität von **13** in bezug auf bimolekulare Reaktionen und Polymerisationen beiträgt. Die Kristallstrukturanalyse von **13** (Abb. 2) zeigt einen nahezu planaren 18gliedrigen Makrocyclus. Mit einem Mittelwert von 123.3° ist der $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ -Bindungswinkel α in **13** klein und kommt dem vergleichbaren Winkel in **42** nahe (Rechnungen: MM2, $\alpha = 125^\circ$, AM1, $\alpha = 127^\circ$)^[137]. Wie in Abschnitt 3.2.2.1 besprochen, erklärt diese sterische Übereinstimmung zwischen Monomer und

makrocyclischem Oligomer die bevorzugte Bildung eines cyclischen Trimers. ^1H -NMR-spektroskopischen Befunden zufolge ist **13** aromatisch: Die Diatropie von **13** spiegelt sich in der Entschirmung der Brückenkopf-Methinprotonen ($\delta = 5.89$) um $\Delta\delta = 0.75$ gegenüber den Methinprotonen in **42** ($\delta = 5.14$) wider.

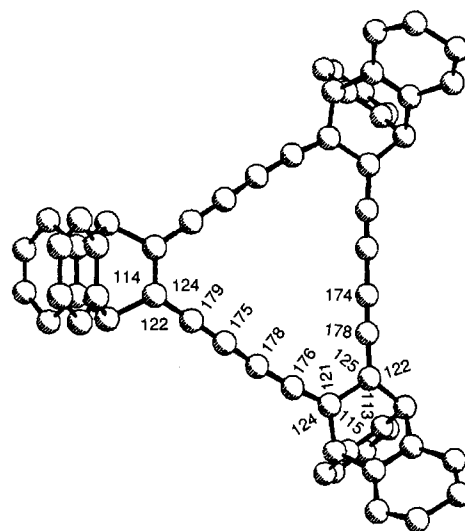


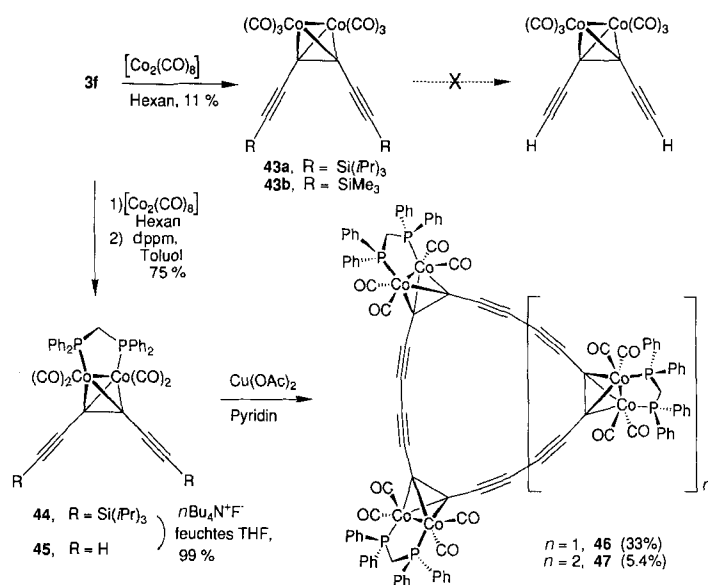
Abb. 2. Struktur des Hexadehydro[18]annulens **13** im Kristall. Wichtige Bindungswinkel [$^\circ$] sind angegeben.

Die Laserpuls-Thermolyse zeigt deutlich, daß Cyclo[18]kohlenstoff durch dreifache Retro-Diels-Alder-Reaktion von **13** dargestellt werden kann (Schema 9). Dazu wurde ein Tantal-Stab mit einem dünnen Film von **13** beschichtet und dieser dann im Vakuum einer Molekülstrahl-Kammer in einen gepulsten Heliumstrahl eingebracht^[138]. Unter der Hitzeeinwirkung des XeCl-Laserpulses ($\Delta T > 1000 \text{ K}$) wurde der Makrocyclus desorbiert und ging Retro-Diels-Alder-Reaktionen ein, wobei nach sukzessiver Abspaltung der drei Anthracen-Einheiten Cyclo[18]kohlenstoff entstand. Alle geladenen Spezies wurden aus der Helium-gekühlten Desorptionswolke durch Anlegen eines elektrischen Feldes abgeleitet und die neutralen Spezies durch Zwei-Photonen-Ionisierungs-Resonanz-Massenspektrometrie nachgewiesen. Anthracen sowie Cyclo[18]kohlenstoff – zusammen mit Fragmenten von **13**, welche durch Abspaltung von nur einer oder zwei Anthracen-Einheiten entstanden waren – erwiesen sich als die bei weitem am häufigsten im Molekülstrahl auftretenden Neutralteilchen. Dies zeigt deutlich, daß unter den Bedingungen der Thermolyse die Retro-Diels-Alder-Reaktion zu Cyclo[18]kohlenstoff der wichtigsten Fragmentierungsweg von **13** ist. Bisher sind wir bei der Darstellung von Cyclo[18]kohlenstoff in präparativem Maßstab auf diesem Weg allerdings nicht erfolgreich gewesen: Sowohl Flash-Vakuum-Pyrolyse wie auch die Solution-Spray-Flash-Vakuum-Pyrolyse (siehe auch Abschnitt 2 und Tabelle 2) von **13** lieferten neben Anthracen nur polymeres Material.

3.2.4. Stabile Cobaltkomplexe von Cyclo[18]kohlenstoff und Cyclo[24]kohlenstoff

Der zuletzt eingeschlagene Weg zu Cyclokokohlenstoffen beinhaltet die Darstellung von Metallkomplexen von Cy-

clo[18]kohlenstoff und der größeren Cyclokokohlenstoffe als direkte Vorläufer der Kohlenstoffmoleküle^[139]. Eine Vielzahl von Übergangsmetallen bildet stabile Komplexe mit Alkinen^[140, 141]. Die Chemie der Metallkomplexe von gespannten Cycloalkinen und Arinen wurde kürzlich in einer Übersicht zusammengefaßt^[142]. Für unsere Arbeiten waren Alkin-Dicobaltkomplexe von besonderem Interesse,^[143] da bei der Komplexbildung von Alkinen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die beiden $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ -Winkel bis zu einem Wert von ca. 140° verbogen werden können^[144], und das Alkin durch Oxidation des Cobalts^[145, 146], durch Austausch des Alkin-Liganden^[147] oder durch Flash-Vakuum-Pyrolyse leicht aus dem Komplex freigesetzt wird^[148]. Hexacarbonyldicobalt-Fragmente sind daher nützliche Schutzgruppen zur Erleichterung von Cyclisierungsreaktionen durch Verbiegung von Alkin-Einheiten oder zur Stabilisierung gespannter Alkine^[146, 149, 150]. Die Synthese von Cyclo[18]kohlenstoff auf dem in Schema 21 gezeigten Weg erschien also recht vielversprechend.



Schema 21. Synthese der Cobaltkomplexe von C_{18} (**46**) und C_{24} (**47**). dppm = Bis(diphenylphosphino)methan.

Die Reaktion des Triins **3f** mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ lieferte, wie erwartet, den sterisch am wenigsten gehinderten Dicobaltkomplex **43a**, der sich jedoch als ziemlich instabil erwies. Alle Versuche, die Silyl-Schutzgruppen aus **43a** mit Fluorid-Ionen zu entfernen, führten zur vollständigen Zersetzung der Verbindung. Ein gleichfalls negatives Ergebnis erhielten wir für das TMS-Derivat **43b**, und das selbst unter sehr milden Abspaltungsbedingungen (K_2CO_3 , MeOH). Stabilisieren ließ sich **43a** mit dem verbrückenden Liganden dppm^[151], der leicht in **43a** eingeführt werden konnte^[152] und den thermisch und an der Luft stabilen Komplex **44** (Schema 21) lieferte. **44** wurde unter milden Bedingungen in den 1,3,5-Hexatriin-Komplex **45** überführt, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt werden konnte. Oxidative Kupplung nach dem Verdünnungsprinzip liefert die sehr stabilen Cobaltkomplexe **46** und **47** von Cyclo[18]kohlenstoff bzw. Cyclo[24]kohlenstoff, beide als glänzende schwarze Nadeln. Die Kristallstrukturanalyse von **46** (Abb. 3) zeigt eine beträchtliche Verbiegung der drei Butadiin-Einheiten inner-

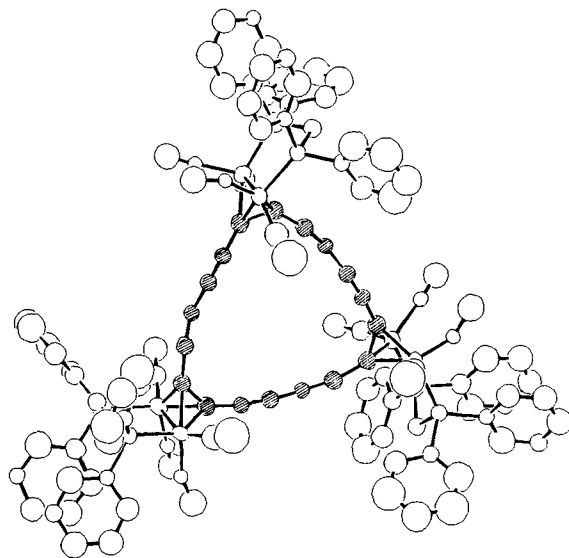
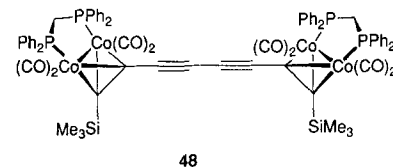


Abb. 3. Struktur des Hexacobalt-Komplexes **46** von Cyclo[18]kohlenstoff im Kristall. C-Atome im C_{18} -Ring sind als schattierte Kugeln wiedergegeben.

halb eines nahezu planaren C_{18} -Rings. Mit 161° erreichen einige der $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ -Winkel fast den für **6** erwarteten Verbiegungsgrad (Abschnitt 3.1). Vergleiche zwischen den Elektronenspektren des Monomers **45**, des Komplexes **48** mit zwei in direkter Konjugation stehenden Dicobalt-Einheiten (Schema 22)^[139] und der beiden Makrocyclen **46** und **47** legen eine beträchtliche cyclische Konjugation in beiden Cyclokokohlenstoff-Komplexen nahe^[153]. Leider schlugen bisher alle



Schema 22. Der Tetracobaltkomplex **48**.

Versuche, Cyclo[18]kohlenstoff und Cyclo[24]kohlenstoff von den koordinierenden Metallatomen in **46** und **47** zu befreien, fehl, was zum Teil an der erheblichen Stabilisierung der Komplexe durch die basischen Phosphorzentren der dppm-Liganden und der Abschirmung der Cobaltatome durch die sterisch anspruchsvollen Liganden liegt.

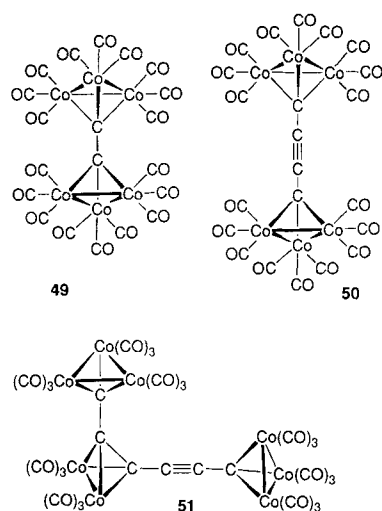
4. Übergangsmetallkomplexe mit ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebauten Liganden

Die mittlerweile gut zugänglichen Fullerene und die Konzeption weiterer molekularer und polymerer Kohlenstoffallotrope haben aufregende Perspektiven für die Chemie von Übergangsmetallkomplexen mit ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebauten Liganden eröffnet. Vor der Darstellung der Cyclokokohlenstoff-Komplexe (Abschnitt 3.2.4) und der Fulleren-Komplexe (Abschnitt 4.2) waren etliche stabile Komplexe kleiner linearer Kohlenstoff-Baueinheiten C_x ($x = 2 - 6$) bekannt.

4.1. Kleine, ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebaute Liganden in Organometallkomplexen

Metallcarbide MC_2 ($M = Ca, Th, U, Lu, Tb, La$), La_2C_3 , oder $Gd_2Cl_2C_2$, sowie die kovalenten Verbindungen Be_2C , SiC , und B_4C betrachten wir nicht als Kohlenstoff-Metall-Komplexe^[154, 155]. Das gleiche gilt für Graphit-Metall-Intercalationsverbindungen wie C_8K ^[154]. Es gibt aber ein paar Gruppen von echten Organometallkomplexen, bei denen ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebaute Einheiten als Liganden fungieren. Organometallkomplexe, in denen einzelne C-Atome innerhalb eines Carbonylmetallclusters stabilisiert werden, sind recht gängig und werden als Carbidocarbonyl-Clusterverbindungen bezeichnet^[156]. Zunächst nur als Laborkuriosität betrachtet, können sie jetzt routinemäßig dargestellt werden. Neben der Komplexierung von einzelnen Kohlenstoffatomen wurde über die Darstellung von C_2 -, C_4 -, und sogar C_6 -Carbidocarbonyl-Clusterverbindungen berichtet, und die Chemie dieser Verbindungen ist kürzlich in mehreren Übersichten zusammengefasst worden^[155a, 156–159].

Ein weiterer Typ von stabilen molekularen Komplexen mit Kohlenstoffliganden beruht auf der Chemie von Carbin(nona-carbonyl)tricobalt- und Alkin(hexacarbonyl)dicobalt-Komplexfragmenten^[160, 161]. Der C_2 -Komplex **49** (Schema 23) wurde durch Reaktion von $[Co_2(CO)_8]$ mit Hexachlorethan oder mit Diiodacetylen dargestellt^[162]. Im C_4 -Komplex **50**



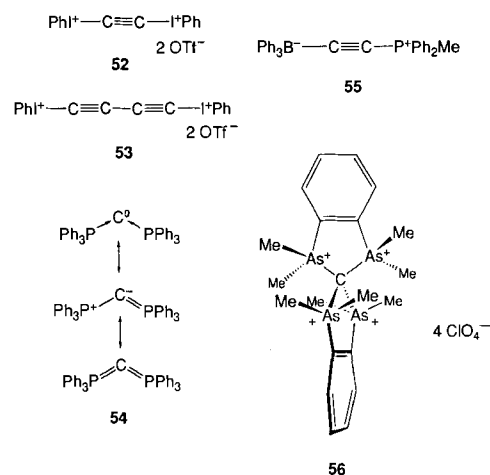
Schema 23. Strukturen von Cobaltkomplexen mit C_2 -, C_4 - und C_6 -Liganden.

trennt eine $C\equiv C$ -Einheit die beiden Carbin(nona-carbonyl)tricobalt-Hälften^[163a]. Im C_6 -Komplex **51**^[163b, c] trennt eine Butadiin-Einheit die Carbin(nona-carbonyl)tricobalt-Einheiten, und darüber hinaus überbrückt eine Hexacarbonyldicobalt-Einheit eine der beiden $C\equiv C$ -Bindungen. Der C_4 -Komplex **50** und der C_6 -Komplex **51** wurden nicht durch eine rationale Synthese, sondern bei der Reaktion von Chlor- oder Brommethinyl(nona-carbonyl)tricobalt mit Xylol oder Mesitylen erhalten. Alternativ dazu wurde der C_6 -Komplex **51** auch ausgehend von Hexachlorcyclopropan und $[Co_2(CO)_8]$ dargestellt^[163b].

Bei einer weiteren Klasse von Komplexen mit ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebauten Liganden werden zwei Übergangsmetallatome durch μ -Ethindiy-Einheiten verbrückt.

Obwohl Verbindungen, welche mit allen drei Valenzstrukturen ($M-C\equiv C-M$, $M=C=C=M$, und $M\equiv C-C\equiv M$) in Einklang stehen, dargestellt worden sind^[164a], beinhaltet die Mehrzahl der Komplexe eine $\mu-C\equiv C$ -Brücke. Beispiele sind $[(Co)_5Re)_2C_2]$ ^[164b], $[(Cp^*_2Sc)_2C_2]$ ^[164c] ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$), $[(Cp(CO)_2Ru)_2C_2]$ ^[164d] und $[(Cl(PBu_3)_2Pd)_2C_2]$ ^[164e]. Eine cumulenische Brücke wurde röntgenstrukturanalytisch im Tantal-Komplex $[(Me_3SiO)_3Ta)_2C_2]$ ^[164f] gefunden. Die $\mu-C_2$ -verbrückten zweikernigen Komplexe werden als reaktive Zwischenprodukte bei Acetylen-Umwandlungen an heterogenen Oberflächen und bei der Fischer-Tropsch-Synthese diskutiert^[164d, f].

Schließlich sind Verbindungen, in denen kleine molekulare Kohlenstoff-Einheiten, zum Beispiel Alkine, von zwei Halbmatalen (Ge, Sn, Pb, Sb, As , usw.) flankiert sind, keine Seltenheit. Interessant sind die Bis(iodonium)-Salze **52** und **53**, welche bei präparativen Umwandlungen als „stabile“ Formen von C_2 und C_4 benutzt werden können (Schema 24)^[165]. In ähnlicher Weise kann Verbindung **54** als C_1 -



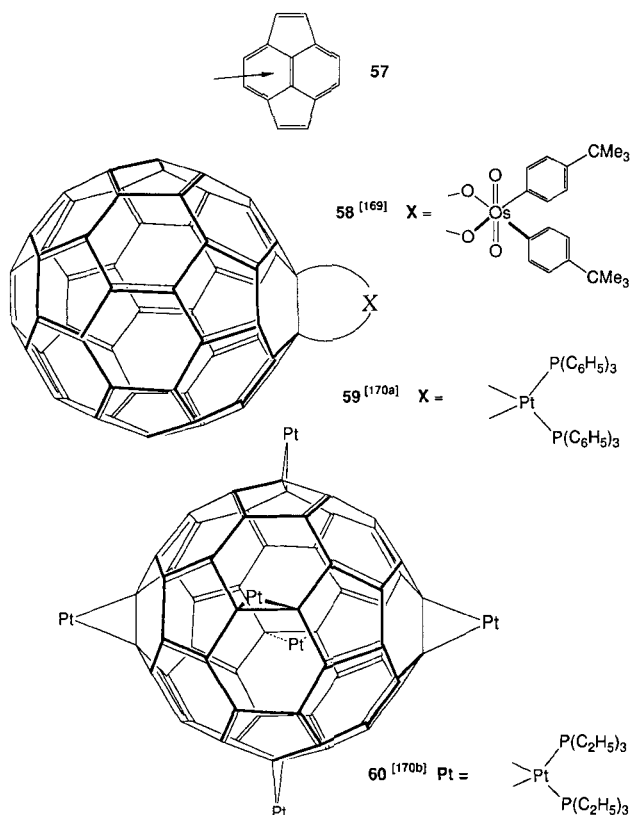
Schema 24. Kohlenstoffkomplexe mit Halbmatalen.

Komplex, bestehend aus zwei Elektronendonator-Phosphan-Einheiten und einem Elektronenacceptor-Kohlenstoffatom, verstanden werden^[166, 167]. Die Stabilisierung von C_2 in **55** durch einen Donor- und einen Acceptor-„Liganden“ gelang Bestmann et al.^[166]. Das Tetraarsoniumsalz **56** mit einer C_1 -Einheit in einer tetraedrischen Anordnung von positiv geladenen Arsenzentren wurde durch Reaktion von CBr_4 mit dem entsprechenden ditertiären Diarsan-Liganden dargestellt^[168].

4.2. Fulleren-Übergangsmetallkomplexe

4.2.1. Exohedrale Fullerenkomplexe

Von dem Augenblick an, wo die Fullerene C_{60} und C_{70} in makroskopischen Mengen zugänglich waren, stand die Synthese exohedraaler („außerhalb des Käfigs“) Übergangsmetallkomplexe im Mittelpunkt des Interesses. Durch Osmylierung stellten Hawkins et al. das C_{60} -Osmiumtetraoxid-Addukt **58** (Schema 25) dar. Dessen Röntgenstrukturanalyse lieferte den eindeutigen Beweis für die hochsymmetrische Käfigsstruktur von C_{60} von der Form eines Fußballs^[18b, 169].

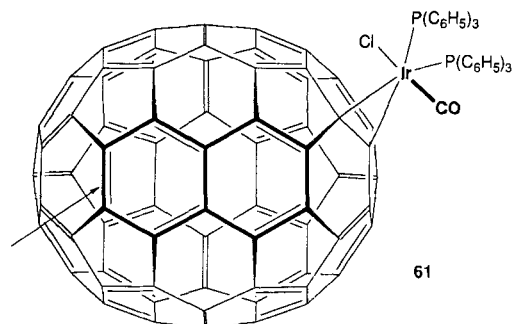


Schema 25. Übergangsmetallkomplexe von C_{60} durch Addition an die reaktiven Pyracen-artigen C-C-Doppelbindungen (im Pyracen **57** durch Pfeil markiert).

Kurz darauf wurde über die Darstellung und die Kristallstruktur des Platinkomplexes **59** berichtet^[170a]. Diese Strukturen zeigten, daß der freie Hohlraum im Inneren von C_{60} , welcher für den Einschluß eines Gasts zur Verfügung steht (Abschnitt 4.2.2.), einen Durchmesser von annähernd 3.5 Å hat. **58** und **59** entstehen durch Angriff an einer der reaktiven C=C-Bindungen in C_{60} , die sich im Zentrum der Pyracen-**(57)**-Untereinheiten in der Kohlenstoffkugel befinden. Sechs dieser reaktiven Doppelbindungen sind in einer pseudo-oktaedrischen Anordnung auf der Fulleren-Oberfläche verteilt. Wird C_{60} mit einem Überschuß an $[(C_2H_5)_3P]_4Pt$ in Benzol umgesetzt, so entsteht das sechsfach metallierte Derivat **60**, das durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte^[18f, 170b, 171].

Sowohl von C_{60} als auch von C_{70} wurden Iridiumkomplexe beschrieben^[172, 173], und die Kristallstrukturanalyse von **61** lieferte eine eindeutige Bestätigung der ellipsoidalen D_{5h} -symmetrischen Käfigstruktur^[173a] von der Form eines Rugbyballs, welche schon vorher aufgrund von ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen für C_{70} vorgeschlagen worden war (Schema 26)^[17d, g, 18k, 174]. Analog zu **58–60** bildet sich der Metallacyclus **61** an der reaktiven Pyracen-artigen Bindung. Zwei unterschiedliche Bindungen dieses Typs sind in C_{70} vorhanden: eine auf den stärker gekrümmten „Polkappen“ und eine in der eher abgeflachten zentralen Region des Moleküls. Allerdings bildet sich der Metallacyclus nur an der Doppelbindung auf der stärker gekrümmten Fläche des Kohlenstoffkäfigs. Die Komplexbildung durch Metalle wird von einer lokalen Verzerrung begleitet und die beiden koordinierenden Kohlenstoffatome ragen aus der C_{70} -Oberfläche hervor. Diese Verzerrung ist energetisch günstiger auf der

stärker gekrümmten Oberfläche, wo die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome von vorneherein in bedeutendem Maße rehybridisiert und stärker pyramidalisiert sind als in der eher abgeflachten äquatorialen Region.



Schema 26. Ein Iridium-Derivat von C_{70} ^[173a]. Der Pfeil markiert die weniger reaktive Pyracen-artige C-C-Doppelbindung.

Mit einem FT-Massenspektrometer konnte die Bildung der exohedralen Komplexkationen $[Ni(C_{60})_2]^+$ mit einer vermutlich Metallocen-artigen Struktur sowie $[MC_{60}]^+$ ($M=Fe, Co, Ni, Cu$) nachgewiesen werden^[175]. Im Gegensatz zu den im nächsten Abschnitt besprochenen endohedralen („innerhalb des Käfigs“) Komplexen benötigen diese Ionen nur eine relativ geringe Aktivierungsenergie zur Abspaltung des Metallatoms, wobei intaktes C_{60} zurückbleibt.

Bei einem Metalloporphyrin-Derivat hat man gefunden, daß das Fulleren-Radikalanion $C_{60}^{\cdot-}$ sich als sehr schwach koordinierendes Anion verhält^[176]. Durch Reaktion einer Lösung von $[Cr^{II}(tpp)]$ (tpp = Tetraphenylporphyrin) in THF mit einer Lösung von C_{60} in Toluol wurden purpur-schwarze Kristalle der Formel $[Cr^{III}(tpp)(thf)_2]^+ [C_{60}]^- \cdot thf$ erhalten. EPR-Studien in Lösung zeigten, daß das $C_{60}^{\cdot-}$ -Gegenion im Salz nicht in der Lage ist, mit THF um die axiale Bindungsstelle im Porphyrinato-Chrom(III)-Komplex zu konkurrieren.

4.2.2. Endohedrale Fulleren-Komplexe

Man kann davon ausgehen, daß die Erforschung endohedraler^[177] Komplexe eines der entwicklungsreichsten Gebiete der Fullerenchemie ist und einige spektakuläre Entdeckungen zu erwarten sind. Dies gilt sowohl für das grundlegende Verständnis neuartiger Molekülstrukturen als auch für das Gebiet der anwendungsbezogenen Materialwissenschaften. Schon im Jahre 1985 erhielten Smalley et al. durch Laserverdampfung von Graphit, der mit verschiedenen Metallsalzen imprägniert war, die ersten massenspektrometrischen Hinweise auf die Bildung von endohedralen Metall-Fulleren-Komplexen der Zusammensetzung MC_{60} ($M=La, K, Cs$) in der Gasphase^[18a, 178]. Die endohedralen Komplexe sind im Gegensatz zu den exohedralen recht stabil. So waren beträchtliche Mengen an Laserenergie zu ihrer Fragmentierung nötig, wobei durch sukzessive Abspaltung von C_2 -Einheiten schließlich Ionen wie $C_{36}La^+$, $C_{44}K^+$ oder $C_{48}Cs^+$ entstanden^[178b]. Die Metall-Ionen verbleiben solange in den fragmentierten Kohlenstoffschalen, wie letztere eine der Größe der Ionen entsprechende Käfigstruktur haben.

Ähnlich wie die ersten Berichte über die Bildung von stabilem C_{60} mit I_h -Symmetrie^[16, 17a, b] lösten die ersten Publikationen, in denen endohedrale Komplexe postuliert wurden, einige Kontroversen aus^[179]. Mit der kürzlich geglückten Isolierung^[180] kleiner Mengen löslicher endohedraler Lanthan- und Yttriumkomplexe aus Ruß, der durch Widerstands- oder Lichtbogenheizung von La_2O_3 - oder Y_2O_3 -dotiertem Graphit erhalten wurde, sind jedoch diese Zweifel zerstreut^[180–183]. Einer der mengenmäßig häufigsten Lanthan Komplexe ist LaC_{82} , eine gegen Luft und Feuchtigkeit beständige Verbindung, die aus dem Ruß zusammen mit C_{60} und freien höheren Fullerenen mit Lösungsmitteln wie Toluol, CS_2 oder Pyridin extrahiert werden kann. Die ebenfalls gebildeten endohedralen Komplexe LaC_{60} , LaC_{70} und LaC_{74} können zwar nicht mit Toluol extrahiert werden, lassen sich aber in luftbeständigen, durch Sublimation erhaltenen Filmen nachweisen^[180]. Sowohl EPR-^[182] als auch Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie^[181] zeigten, daß das zentrale La-Atom in LaC_{82} die formale Ladung $3+$ hat. Die mengenmäßig häufigsten Yttriumderivate sind ähnlich wie die Lanthanverbindungen zusammengesetzt. Auch Dimetallofullerene sind bekannt: Y_2C_{82} und La_2C_{80} wurden als luftbeständige endohedrale Komplexe aus dem Ruß extrahiert^[181, 183a, b].

Die endohedralen Metall-Fulleren-Komplexe entstehen in geringen Ausbeuten ($1–3\%$)^[182] und sind bisher nicht in reiner Form isoliert worden. Ihre Charakterisierung erfolgte bisher nur in Mischungen von metallhaltigen und freien Fullerenen. Obwohl es auf die endohedrale Natur der Komplexe eine Vielzahl von experimentellen Hinweisen wie Stabilität, EPR-Spektren, oder typische Fragmentierungsmuster in den Massenspektren gibt^[180–183], sind weder die Molekülstrukturen der einkapselnden Fullerene noch die Art der Fulleren-Metall-Wechselwirkungen bekannt. Da alle endohedralen Komplexe als Gemische gemeinsam mit freien Fullerenen isoliert wurden, können salzartige Strukturen wie $[LaC_{82}]^+C_{60}^-$ nicht ausgeschlossen werden. Strukturzuordnungen^[184a–c] beruhen derzeit hauptsächlich auf theoretischen Vorhersagen von Manolopoulos und Fowler, die ihr auf einem Spiral-Algorithmus beruhendes, äußerst erfolgreiches Suchprogramm für Fulleren-Geometrien mit Restricted-Hartree-Fock (RHF)-ab-initio-Rechnungen kombinierten, um energetisch günstige Geometrien von endohedralen Fulleren-Komplexen zu erzeugen^[184]. Außer einer detaillierten experimentellen Strukturanalyse sollten künftige Studien auch eine mehr quantitative Abschätzung der Stabilität^[183b] und Reaktivität dieser faszinierenden neuartigen Materialien zum Ziel haben^[185].

5. Kohlenstoff-Netzwerke

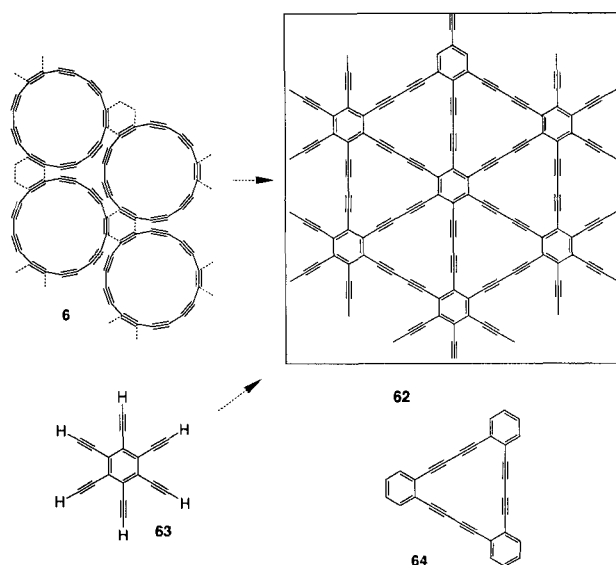
Wie schon in der Einleitung erwähnt, kann man sich alle Arten von Kohlenstoff-Netzwerken, die sich von den natürlich vorkommenden Formen Diamant und Graphit unterscheiden, ausmalen, und einige dieser hypothetischen Netzwerke wurden auch tatsächlich publiziert^[6, 7, 12, 42, 43]. Trotzdem wurde der Darstellung synthetischer polymerer Modifikationen des Kohlenstoffs seitens der Polymer- oder der organischen Synthesechemiker bisher nur wenig Beachtung geschenkt, was durch die Tatsache bedingt sein mag, daß die postulierten Netzwerke thermodynamisch weniger stabil sind als Graphit und Diamant, und man daher an-

nahm daß sich die unnatürlichen leicht in die natürlichen Allotrope umwandeln würden. Die aktuelle Fullerenforschung zeigt jedoch, daß in Anbetracht der zum Bruch stabiler C-C-Bindungen notwendigen sehr hohen Aktivierungsbarrieren solche Befürchtungen unbegründet sind. Die Standardbildungsenthalpie für kristallines C_{60} wurde zu $\Delta H_f^0(c) = 544.99 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt^[186]. Dies entspricht einem Wert von $9.08 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro C-Atom, was mit dem Wert $0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ für Graphit und $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ für Diamant verglichen werden muß. Ungeachtet dieser hohen thermodynamischen Instabilität ist C_{60} unter Normalbedingungen ein kinetisch völlig beständiges Molekül. Überträgt man diese Erkenntnisse auf wenig gespannte synthetische Kohlenstoff-Netzwerke, für die kein einfacher Mechanismus zur Umwandlung in Graphit oder Diamant existiert, so kann man davon ausgehen, daß diese eine hohe kinetische Stabilität aufweisen und somit isolierbar sein sollten.

Bei unseren derzeitigen Bemühungen^[93] zur Darstellung polymerer netzartiger Kohlenstoffallotrope haben wir die Zielverbindungen nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt: 1) Die Netzwerke sollten weder hochgespannt, noch sollten sie leicht in Graphit oder Diamant umwandelbar sein, 2) die neuen Verbindungen sollten das Potential zu interessanten Materialeigenschaften (z.B. elektrische Leitfähigkeit) in sich bergen und 3) sollten erfolgversprechende Synthesewege verfügbar sein. Das letzte Kriterium beinhaltet die „endliche molekulare Annäherung an unendliche Strukturen“^[187], d.h. die Synthese und das Studium von Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren, wobei die Eigenschaften ausgedehnter Netzwerke schließlich extrapoliert werden können.

5.1. Cyclokohlenstoffe als Vorläufer von Kohlenstoff-Netzwerken

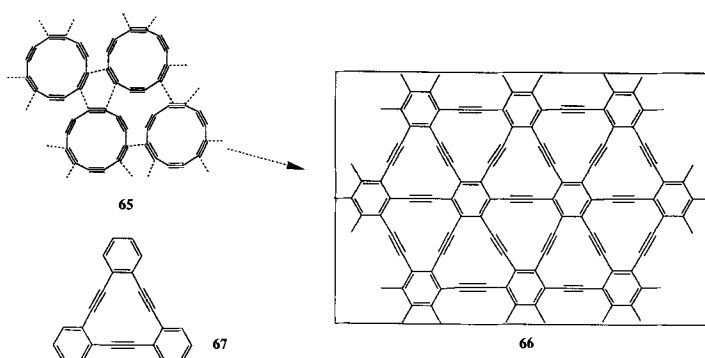
Ihre einzigartige elektronische Struktur macht Cyclo[n]-kohlenstoffe zu faszinierenden Zielmolekülen (Abschnitt 3.1). Darüber hinaus sind einige dieser C_n -Ringe Vorläufer von



Schema 27. Mögliche Synthesewege zum planaren Kohlenstoff-Netzwerk **62**. Eine Modellverbindung für eine Untereinheit von **62** ist **64**, das noch nicht dargestellt werden konnte.

interessanten zweidimensionalen Kohlenstoff-Netzwerken. Die kontrollierte Oligotrimerisierung^[149b] von Cyclo[18]-kohlenstoff **6** sollte beispielsweise zum makromolekularen Netzwerk **62** (Schema 27) führen. Ein weiterer potentieller Vorläufer von **62** ist Hexaethinylbenzol, welches von Vollhardt et al. synthetisiert wurde^[188]. Die Modellverbindung **64** für eine andere Untereinheit des Netzwerks entzog sich bisher ihrer Darstellung, da die Eglinton-Glaser-Kupplung von *ortho*-Diethinylbenzol nur zu einem Dimer, nicht aber zu einem Trimer führt^[136, 189].

Hochgespannter und vermutlich hochreaktiver Cyclo[12]-kohlenstoff **65** ist ein potentielles Monomer, welches in einer kontrollierten Trimerisierung das in der Literatur als „Graphin“ bekannte 2-D-Netzwerk **66** liefern sollte (Schema 28)^[6].

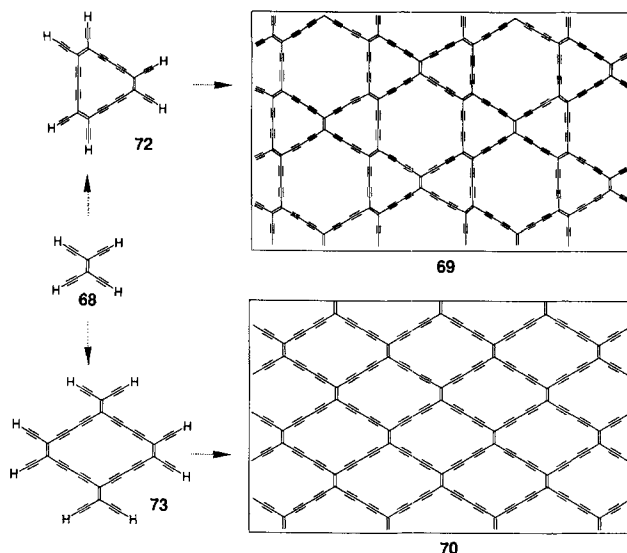


Schema 28. Von Cyclo[12]kohlenstoff **65** zum Graphin **66**. Eine Modellverbindung für eine Untereinheit von **66** ist das beständige **67**.

Die für den festen Zustand von **66** berechnete Bildungsenergie von $12.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro C-Atom ist recht niedrig. Graphin sollte ein Halbleiter mit einer breiten Bandlücke sein und interessante nichtlineare optische Eigenschaften mit einer hohen Suszeptibilität dritter Ordnung zeigen^[6]. Eine bekannte Modellverbindung für eine Untereinheit von **66** ist das beständige Tribenzotridehydro[12]annulen **67**^[190].

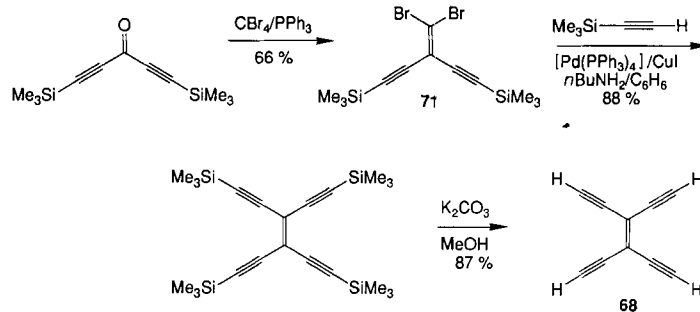
5.2. Von acyclischen acetylenischen Vorläufern abgeleitete zwei- und dreidimensionale Kohlenstoff-Netzwerke

Die zwei faszinierenden planaren Kohlenstoff-Netzwerke **69** und **70** sind geprägt durch die Abwesenheit größerer Spannung in einzelnen Bindungen und Bindungswinkel und können von „Tetraethinylethen“ (3,4-Diethinyl-3-hexen-1,5-diin) **68** als potentiell Monomer abgeleitet werden (Schema 29). Dieses kreuzkonjugierte Molekül entzog sich^[191] bis zum Jahre 1991 seiner Darstellung (Schema 30)^[192]. Sein einfaches IR-Spektrum wird durch vier Hauptbanden charakterisiert, welche der C–H-Valenzschwingung (3307 cm^{-1}), der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung (2102 cm^{-1}) und den beiden gekoppelten C–H-Deformationsschwingungen (symmetrisch und antisymmetrisch, 653 und 632 cm^{-1}) zugeordnet wurden, was durch ab-initio-Rechnungen neueren Datums bestätigt wurde^[193]. Da es sehr schwer sein dürfte, Feststoffe hoher Kristallinität durch direkte oxidative Kupplung von Tetraethinylethen darzustellen, verfolgen wir derzeit Synthesewege über die cyclischen Hexaethinyl- und Octaethinyl-Mo-



Schema 29. Planare, von Tetraethinylethen **68** abgeleitete Kohlenstoff-Netzwerke.

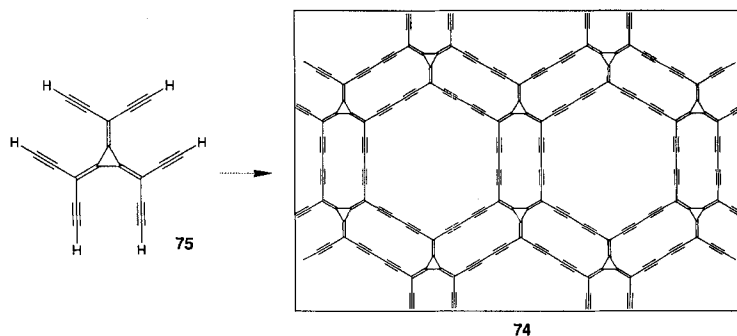
nomere **72** und **73**, welche auch für sich betrachtet lohnende Zielmoleküle sind.



Schema 30. Synthese von Tetraethinylethen **68**.

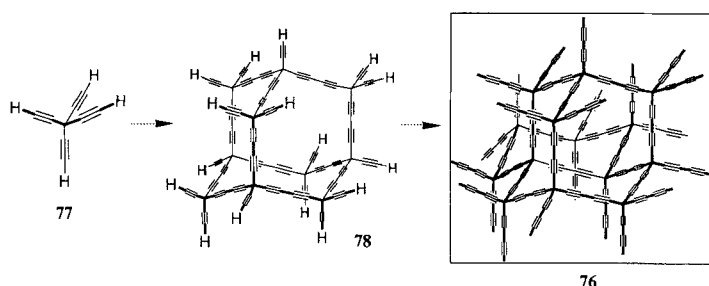
74, ein weiteres interessantes Kohlenstoff-Netzwerk (Schema 31), ist vom [3]Radialen **75** abgeleitet. Dieses wäre seinerseits aus dem Dibromid **71** anhand der von Iyoda et al. beschriebenen, von 1,1-Dibromolefinen ausgehenden Radialensynthese darzustellen^[194].

Die Netzwerke **69**, **70** und **74** werden zur Zeit in unseren Laboratorien auf ihre Realisierbarkeit hin untersucht. Zweifelsohne sind viele weitere polymere, ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebaute Netzwerke denkbar, deren Darstellung



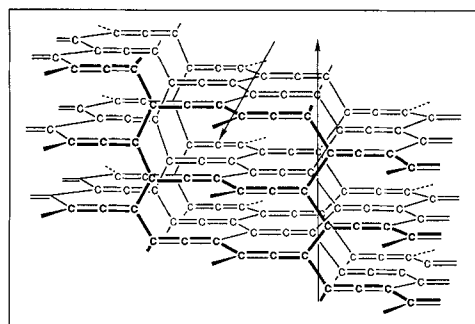
Schema 31. Planares, vom Radialen **75** abgeleitetes Kohlenstoff-Netzwerk.

eine Herausforderung ist und die neue Materialien mit ungewöhnlichen Eigenschaften sein könnten. Unter den möglichen dreidimensionalen Netzwerken^[6, 7, 12, 42, 43] ist die „Superdiamant“-Struktur **76** von besonderem Interesse, da sie wegen einer fehlenden ausgedehnten acetylenischen π -Konjugation als recht stabil angesehen werden kann. Bisher sind jedoch alle Versuche zur Darstellung des monomeren Vorläufers „Tetraethynylmethan“ **77** (Schema 32) fehlgeschlagen^[44, 195]. Derzeit werden in vielen Laboratorien Polyethinyl-Bausteine als Monomere für Kohlenstoff-Netzwerke oder für starre Polymere mit einem hohen C:H-Verhältnis entwickelt^[196, 197], und das von der Adamantan-Struktur abgeleitete Hexadecaethynyl-Derivat **78**, eine Zwischenstufe auf dem Weg zu **76**, ist ein weiteres interessantes Zielmolekül.



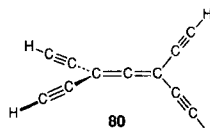
Schema 32. Von Tetraethynylmethan **77** zum Superdiamant-Netzwerk **76**.

Schließlich bildet das Kohlenstoffgerüst des Allens die monomere Grundeinheit für ein weiteres dreidimensionales Gitter (Schema 33). Das Netzwerk **79** wurde kürzlich von



79

Schema 33. Das dreidimensionale allenische Kohlenstoff-Netzwerk **79**. Die Pfeile zeigen die Richtungen der orthogonal angeordneten Ketten aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen im Gitter^[198]. Mit dem bisher nicht faßbaren Tetraethynyllallen **80** kann ein Netzwerk aufgebaut werden, das **79** ähnelt.



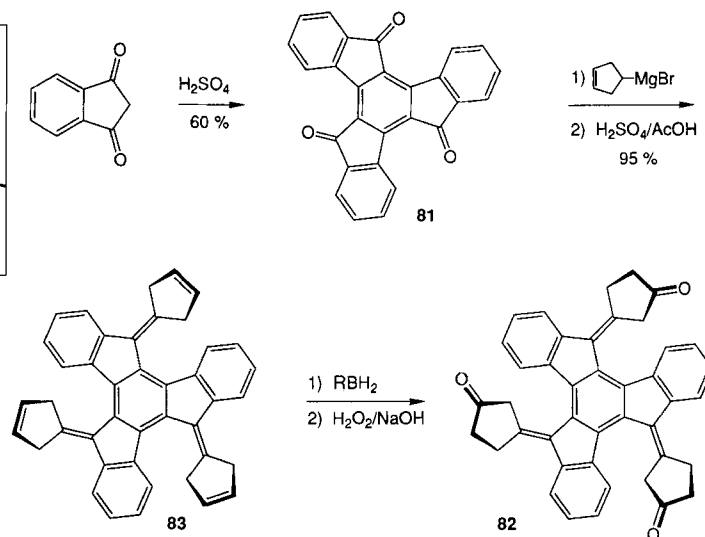
80

Elguero et al. vorgeschlagen^[198] und ist nahe verwandt mit der früher von Hoffmann eingeführten Struktur (Schema 3c). In beiden Netzwerken erstrecken sich zueinander senkrecht stehende Ketten von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen; in der früheren Struktur sind diese Ketten direkt miteinander verbunden, während sie in **79** durch sp -hybridisierte Kohlenstoffatome getrennt sind. Uns interessiert ein mit **79** verwandtes, vom bisher nicht faßbaren Tetraethynyllallen **80**^[44a] abgeleitetes Netzwerk. Die oxidative Kupplung des Monomers **80** kann zu einer ähnlichen Struktur wie **79** führen – allerdings mit Butadiin-Einheiten ($-C\equiv C-C\equiv C-$) statt Einfachbindungen zwischen den sp^2 -

hybridisierten Kohlenstoffatomen in den senkrecht zueinander stehenden Ketten.

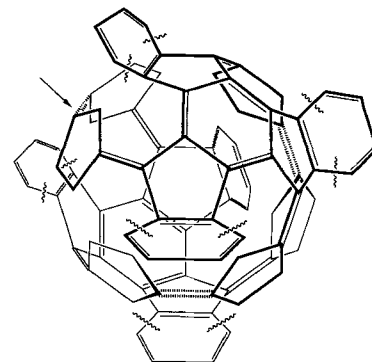
6. Auf dem Wege zur Totalsynthese von C_{60}

Die größte präparative Herausforderung der Organischen Chemie ist derzeit die „klassische“ Totalsynthese von C_{60} ! Seit 1981 haben Chapman et al. an der UCLA eine Vielzahl von Synthesewegen zum Buckminsterfulleren erprobt^[46]. Einer davon bestand im Versuch, das Fußball-Molekül aus zwei Hälften mit je 30 der insgesamt 60 notwendigen Kohlenstoffatome aufzubauen (Schemata 34 und 35)^[46c]. Bei



Schema 34. Synthese des Triketons **82**, einer möglichen Vorstufe im $[30\text{ C} + 30\text{ C}]$ -Ansatz zu C_{60} [46c, 199]. R = 1,1,2-Trimethylpropyl (Thexyl). Die Ausbeute bei der Umwandlung von **83** in **82** ist niedrig.

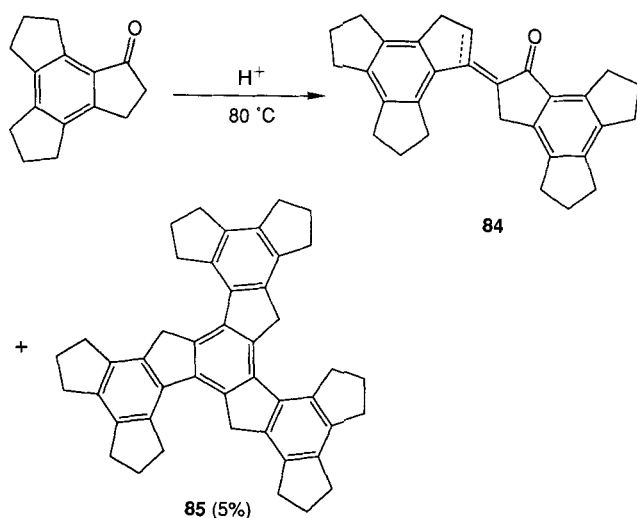
dieser Strategie könnte die dreifache McMurry-Kupplungsreaktion zwischen zwei Molekülen des Triketons **82** eine sphärische Struktur mit sechzig, für das Schließen zum C_{60} -Fußball richtig positionierten Kohlenstoffatomen liefern (Schema 34). Die Verbindung **82**^[199] mit sechs der zwölf Fünfringe von C_{60} wurde in wenigen Stufen ausgehend von 1,3-Indandion über den neuen Kohlenwasserstoff **83**, ein der



Schema 35. Aufbau einer sphärischen Vorstufe zu C_{60} durch dreifache McMurry-Kupplung zwischen zwei Molekülen des Triketons **82** [46c, 199]. Der Pfeil markiert die McMurry-Kupplungsposition.

Kristallstrukturanalyse zufolge stark verbogenes^[200] Molekül, erhalten^[46c].

Der in den Schemata 34 und 35 aufgezeigte Syntheseweg basiert auf einer [30 C + 30 C]-Aufteilung der Kohlenstoffkugel. Buckminsterfulleren könnte auch in einem [15 C + 45 C]-Ansatz aufgebaut werden, und zu diesem Zweck wurde die Verbindung **84** als Vorläufer zum C₄₅-Fragment **85** dargestellt. Letzteres wurde in geringer Ausbeute in der zu **84** führenden Kondensationsreaktion erhalten (Schema 36)^[201].



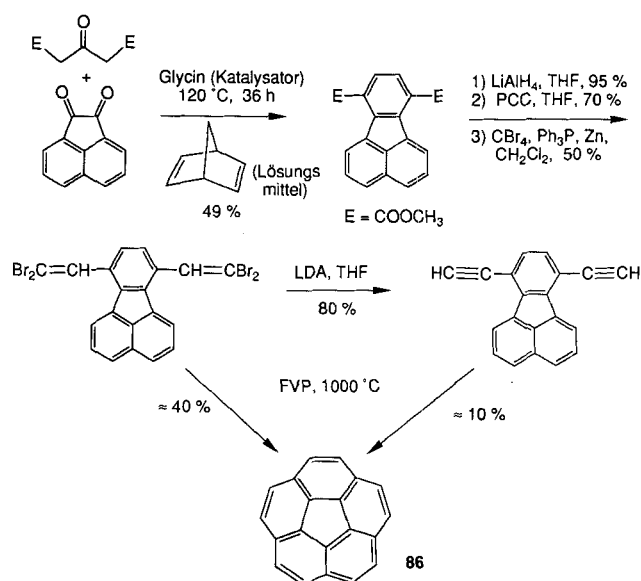
Schema 36. Synthese des Ketons **84**, einer Vorstufe zum C₄₅-Baustein **85** im [45 C + 15 C]-Ansatz zu C₆₀[201]. Das Isomer von **84** mit exocyclischer Doppelbindung entsteht zu 15%, das mit endocyclischer Doppelbindung (gestrichelt gezeichnet) zu 24%.

Gibt es noch einfachere präparative Zugänge zum Fullerengerüst? Analysen der Hyperflächen von C₁₀H₁₀ und C₂₀H₂₀ ergaben, daß alle unter der Bedingung käfigartiger Kohlenwasserstoff^[202] möglichen Umlagerungen letztlich zu Adamantan bzw. Dodecahedran führen^[203, 204]. Könnten ähnliche Umlagerungen auch bei C₆₀ stattfinden und, ausgehend von funktionalisierten oder hydrierten sphärischen oder gebogenen Molekülen mit 60 Kohlenstoffatomen, zur Fußballstruktur des Buckminsterfullerens führen? Das Entfernen von funktionellen Gruppen oder von Wasserstoffatomen am Ende einer solchen Synthese sollte kein großes Problem sein. Unter den milden Thermolysebedingungen verlieren viele C₆₀-Derivate ihre funktionellen Gruppen unter Rückbildung des intakten Fulleren^[181, 131, 205, 206]. Die wichtigste noch offene Frage lautet daher: „Wie nahe muß ein Molekül mit 60 C-Atomen der Fußballstruktur kommen, damit es zum Buckminsterfulleren umgelagert werden kann“? Diese Frage scheint uns aufs engste verknüpft zu sein mit dem Mechanismus, nach dem beim Verfahren von Krätschmer und Huffman^[36c] ausschließlich C₆₀ gebildet wird, bei dem die C-Atome in Form eines abgestumpften Ikosaeders angeordnet sind.

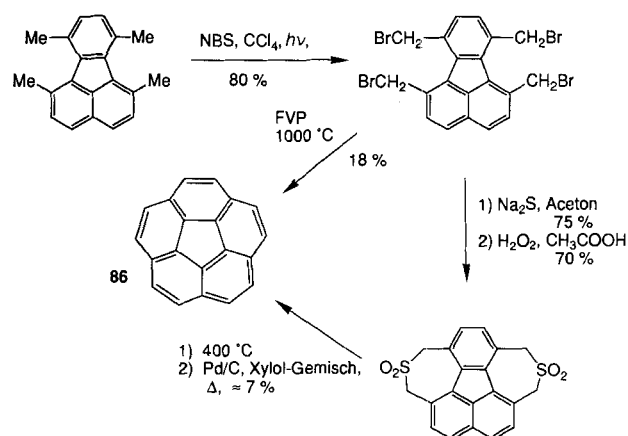
FT-massenspektrometrische Untersuchungen an den Cyclokohlenstoffen C₁₈, C₂₄ und C₃₀ zeigten unerwartete und faszinierende Ion-Molekül-Reaktionen, die von den Kohlenstoffringen zu Fulleren-Ionen führten^[69, 207]. Cyclo[30]kohlenstoff, entstanden aus dem Kohlenoxid **33**, reagierte fast ausschließlich zu C₆₀: Das Fragmentierungsmuster, das die Abspaltung von C₂-Einheiten zeigt, charakterisiert das neue

Ion als Fulleren. Der kleinere Ring mit 24 C-Atomen, erhalten aus dem Oxid **32**, dimerisiert zu C₄₈, gefolgt von der weiteren Anlagerung einer C₂₄-Einheit zu C₇₂. Dieses Ion reagiert unter Abspaltung einer C₂-Einheit fast ausschließlich zum C₇₀-Fulleren; C₆₀ wird bei dieser Reaktionsfolge nicht beobachtet^[207]. Obwohl Vorsicht beim Ziehen von Schlüssen für Synthesen im präparativen Maßstab geboten ist, lassen die Ergebnisse dieser laufenden Gasphasenstudien vermuten, daß Buckminsterfulleren durch Trimerisierung geeigneter Moleküle mit 20 C-Atomen, gefolgt von Umlagerungen und, falls nötig, der Abspaltung von überschüssigen funktionellen Gruppen, dargestellt werden könnte.

Das vielleicht geeignetste Molekül zur Überprüfung dieser Hypothese ist Corannulen **86** (C₂₀H₁₀)^[208, 46a], neben Pyracynen **57**^[209] eine weitere Untereinheit von C₆₀ mit Schlüssel-funktion. Die Verknüpfung von drei Corannulen-Einheiten würde zu einem [0.0.0]Corannulenophan, einem sphärischen C₆₀H₂₄-Molekül, führen, welches zum Buckminsterfulleren umgelagert und dehydriert werden könnte. Bis vor kurzem war das schüsselförmige Corannulen nur über die 17stufige, im Jahre 1966 von Barth und Lawton entwickelte Synthese



Schema 37. Corannulen-Synthese nach Scott et al. [46a, 208b]. PCC = Pyridiniumchlorochromat, LDA = Lithiumdiisopropylamid, FVP = Flash-Vakuum-Pyrolyse.



Schema 38. Corannulen-Synthese nach Siegel et al. [208c]. NBS = *N*-Bromsuccinimid.

(0.4 % Gesamtausbeute) zugänglich^[208a]. Die kurzen und ergiebigen Corannulen-Synthesen (Schemata 37 und 38), welche kürzlich von Scott et al.^[208b] bzw. Siegel et al.^[208c] entwickelt wurden, ermöglichen es nun, sein Potential als Vorläufer für C₆₀ zu testen.

7. Herstellung von Fullerenen: ein Vergleich zwischen Widerstands- und Lichtbogenheizung zum Verdampfen von Graphit

Seit der Entdeckung von Krätschmer und Huffman^[13] wurden die Verfahren zur Herstellung und Reinigung von Fullerenen von vielen Forschergruppen weiterentwickelt und verbessert. Die am weitesten verbreiteten Herstellungsmethoden für C₆₀ und höhere Fullerene sind heutzutage die ursprüngliche Widerstandsheizung^[13, 210] sowie die Lichtbogenheizung zur Verdampfung von Graphit unter Inertgasatmosphäre^[17a, 205a]. Für die Widerstandsheizung wurde ein praktischer Labortisch-Reaktor entwickelt^[211]. Weitere experimentelle Verfahren ermöglichen die Herstellung makroskopischer Mengen an Fullerenen in oxidierenden Benzolflammen^[212] und seit kurzem durch Verdampfen von Graphit oder amorphem Kohlenstoff in einem Hochfrequenzofen^[213].

Zur Reinigung der Fullerene wurde eine große Vielfalt an chromatographischen Verfahren eingesetzt. Gut trennen lassen sich C₆₀ und C₇₀ durch Schwerkraftchromatographie mit Hexan/Toluol-Gemischen an neutralem Aluminiumoxid^[214]. Wird diese in einem Soxhlet-Extraktor durchgeführt, so kann das Lösungsmittel wiedergewonnen werden, was den Lösungsmittelverbrauch deutlich verringert^[215]. Die höheren Fullerene konnten durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) an einer C18-Umkehrphasen-Säule mit einer Vielzahl von Eluenten wie Toluol/Acetonitril, Toluol/Methanol, oder reinem CS₂ effizient getrennt werden^[23, 24, 25b, 26]. Die beiden häufigsten Fullerene, C₆₀ und C₇₀, sind auch auf Pirkle-Säulen mit Hexan als mobiler Phase getrennt worden^[216a, b]. Auch Graphit hat sich als Trägermaterial für chromatographische C₆₀/C₇₀-Trennungen bewährt^[216c].

Die Übertragung der meisten zuvor beschriebenen Verfahren auf einen größeren Maßstab (> 500 mg) wird durch die geringe Löslichkeit der Fullerene in den beschriebenen Eluenten beschränkt. Für die Trennung größerer Mengen an Fullerenen scheint die Gelpermeationschromatographie mit reinem Toluol als mobiler Phase besonders effizient zu sein^[217]. Nicht-chromatographische Verfahren^[218] könnten in Zukunft als wertvolle Alternativen für Fulleren-Trennungen in Betracht gezogen werden: Die Darstellung und röntgenographische Untersuchung eines 3:1-Clathrats aus Hydrochinon und C₆₀ durch Ermer legt die Erforschung einer selektiven, auf dem Raumanpruch des Gasts beruhenden Clathratbildung als ökonomische Methode für die Trennung von Fullerenen in großem Maßstab nahe^[219].

Unerwartet kam die Feststellung, daß die beiden gängigsten Verfahren zur Fullerenproduktion, die Widerstands- und die Lichtbogenheizung zur Verdampfung von Graphit, zu ganz verschiedenen Produktverteilungen führen. Der an der UCLA durch Widerstandsheizung hergestellte Ruß enthält C₆₀ (ca. 65 %) und C₇₀ (ca. 30 %) als die beiden wichtigsten Komponenten und etwa 5 % an höheren Fullerenen^[18d].

Unter letzteren ist das chirale D₂-C₇₆ das wichtigste^[23], gefolgt von den C₇₈- und C₈₄-Fraktionen. Die C₇₈-Fraktion enthält zwei Isomere, C_{2v}-C₇₈ und D_{3h}-C₇₈, welche getrennt und in reiner Form isoliert wurden^[24]. Daneben konnten nach Anreicherung, auch geringe Mengen der höheren Fullerene C₉₀ und C₉₄ isoliert werden^[25a]. Eine jüngst durchgeführte Analyse der höheren Fulleren-Fraktionen hat gezeigt, daß auch C₉₆ in ähnlichen Mengen wie C₉₀ und C₉₄ vorhanden ist^[220]. Fraktionen von C₈₂, welches bevorzugt endohedrale Komplexe bildet (Abschnitt 4.2.2.), und von C₇₄ sind derart verdünnt, daß diese Fullerene nicht isoliert werden konnten. Die Bildung geringster Mengen dieser Kohlenstoffkugeln konnten wir nur massenspektrometrisch nachweisen^[220].

Achiba et al. hingegen erhielten bei der Rußproduktion im elektrischen Lichtbogen völlig unterschiedliche Ergebnisse^[26]. Diese Forscher isolierten eine beträchtliche Menge an C₈₂ und zeigten ¹³C-NMR-spektroskopisch, daß unter mehreren Isomeren ein C_{2v}-symmetrisches C₈₂, das 41 unabhängige Resonanzsignale zeigt, das häufigste ist^[221, 222]. Neben den zwei C₇₈-Isomeren, die an der UCLA gefunden wurden, konnten Achiba et al. noch ein drittes isolieren. Dieses Isomer hat ebenfalls C_{2v}-Symmetrie und dominiert im Produktgemisch^[222]. Dieses Isomer konnte zwar von unserer Arbeitsgruppe nicht gefunden werden, wir sagten jedoch interessanterweise mit MM3-Rechnungen vorher, daß es das stabilste sei^[24]. Ein weiterer Unterschied in der Produktverteilung scheint darin zu liegen, daß die Verdampfung von Graphit im Lichtbogen beträchtlich größere Mengen an C₉₀ und C₉₆ liefert. Die Fullerene C₇₆, C₇₈ und C₈₄ werden im Lichtbogenverfahren in ähnlicher Ausbeute erhalten^[26b]. Widerstands- und Lichtbogenheizung führen zu einer sehr ähnlichen C₈₄-Fraktion mit einem D_{2d}- (21 ¹³C-NMR-Signale) und einem D_{2d}-Isomer (11 ¹³C-NMR-Signale)^[222, 223].

Sämtliche höheren Fullerene, die von Diederich et al. sowie Achiba et al. isoliert und charakterisiert wurden, gehorchen der „Regel der isolierten Fünfecke“^[22, 184, 224], d. h. alle zwölf Fünfringe sind vollständig von Sechsringen umgeben, was zu Corannulen-Untereinheiten führt. Diese Regel liefert somit einen sicheren Wegweiser zur Identifizierung stabiler Fullerenstrukturen. Die signifikanten Unterschiede in der Produktverteilung bei Widerstands- und Lichtbogenheizung harren immer noch einer Erklärung. Es geht jedoch deutlich daraus hervor, daß weitere Herstellungsverfahren zu wieder anderen Produktverteilungen, möglicherweise mit höheren Anteilen an den sehr großen Fullerenen mit mehr als 100 Kohlenstoffatomen, die bisher nur als Mischungen isoliert wurden^[25a, c], führen könnten. Die Ursache der beobachteten Produktverteilungen ist offensichtlich eng verbunden mit dem Bildungsmechanismus der Fullerene bei Widerstands- oder Lichtbogenheizung. Die Aufklärung dieses Mechanismus^[11, 17a, 18a, 24, 25a, 184g-i, 225] ist eine der sowohl anspruchsvollsten als auch lohnendsten intellektuellen und experimentellen Herausforderungen der Fullerenchemie sowie der Kohlenstoffchemie im allgemeinen.

8. Schlußfolgerungen

Mit der spektakulären Entdeckung einer Methode zur Produktion makroskopischer Mengen an Fullerenen durch

Krätschmer und Huffman rückte die Erforschung der Chemie und Physik neuer Kohlenstoffallotrope, die seit den vierziger Jahren vorangetrieben wurde, ins Zentrum des naturwissenschaftlichen Interesses. Zunehmend bemüht man sich auch um die Darstellung molekularer und polymerer Kohlenstoffallotrope wie der in diesem Beitrag besprochenen Cyclokokohlenstoffe bzw. Netzwerke. Makroskopische Mengen anderer faszinierender Kohlenstoffallotrope sollten daher bald erhältlich sein. Von dieser Forschung sind bedeutende Fortschritte sowohl für das grundlegende Verständnis organischer Materie als auch für technische Anwendungen zu erwarten. Dieser Optimismus ist begründet in der explosionsartig wachsenden Zahl aufregender Entdeckungen seit Ende 1990, als makroskopische Mengen an Fullerenen zugänglich wurden. Seit diesem Zeitpunkt wurden die Strukturen völlig neuer, auf dem Element Kohlenstoff beruhender Materialien erforscht; sie reichen vom hochsymmetrischen C_{60} , das die Form eines abgestumpften Ikosaeders hat^[13], über das chirale, doppelt-helicale Fullerene C_{76} ^[23] über röhrenförmige Kohlenstoffasern^[226, 227] bis hin zu dreidimensionalen Kohlenstoff-Netzwerken mit der negativen Krümmung eines Sattels statt der positiven Krümmung der Fullerene^[228]. Synthese und Untersuchung von Alkalimetall-dotierten Fullerenen, die Supraleitfähigkeit zeigen^[18e, 229–231], die Darstellung eines organischen Ferromagneten auf Fulleren-Basis^[232] und die Umwandlung von Fullerenen zum Diamant^[233] sind nur die Spitze eines Eisbergs von Entdeckungen mit hohem technologischem Potential.

Mehrere Schlußfolgerungen können aus der aktuellen Erforschung der Fullerene und anderer Moleküle und Netzwerke aus reinem Kohlenstoff gezogen werden. Soll die Untersuchung von Chemie, Physik und Materialeigenschaften dieser Verbindungen Erfolge zeitigen, so ist ein hohes Maß an interdisziplinärer Zusammenarbeit erforderlich. Die Forschung auf diesem Gebiet trägt somit dazu bei, Kommunikationsbarrieren zwischen Wissenschaftlern innerhalb chemischer Institute sowie zwischen Instituten verschiedener Fachrichtungen zu überwinden. Auf diese Weise entdecken präparativ arbeitende organische Chemiker möglicherweise Techniken, die ihren Kollegen aus der Physik, der Physikalischen Chemie oder den Materialwissenschaften geläufig sind und deren Potential zur Darstellung organischer Verbindungen noch nicht untersucht wurde. Beispiele einer solchen interdisziplinären Befruchtung sind die Laserpuls-Thermolyse zur Erzeugung von Cyclo[18]kohlenstoff in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion sowie vor allem das Krätschmer-Huffmann-Verfahren zur Produktion von Fullerenen. Die Entdeckung dieses Verfahrens legt nahe, daß in interdisziplinärer Zusammenarbeit noch weitere unkonventionelle Darstellungsverfahren gefunden und ganze Klassen neuer Verbindungen durch das Überschreiten der Grenzen klassischer Synthesemethoden zugänglich gemacht werden können. Von den aktuellen Arbeiten über synthetische Kohlenstoffallotrope gehen auch deutliche Signale für organische Syntheschemiker aus. Die organische Synthese und die Entwicklung von Synthesemethoden sind ein lebendiger Teil der modernen organischen Materialwissenschaften. Die präparativen Herausforderungen auf diesem zukunftsorientierten Gebiet ähneln durchaus denen auf dem mehr etablierten Gebiet der Totalsynthese von Naturstoffen. Denkt man an das große technologische Potential der neuen Kohlenstoffallotrope, so bleibt zu hoffen, daß sich mehr synthetisch orientierte Che-

miker als bisher für diese lohnende Forschungsrichtung entscheiden.

Diese Arbeit wäre ohne die Förderung durch die National Science Foundation und das Office of Naval Research nicht möglich gewesen. Zusätzliche Unterstützung gewährten der Petroleum Research Fund der American Chemical Society, die NATO und das Kultusministerium des Großherzogtums Luxemburg. Ein weiterer wichtiger Faktor für die Entwicklung dieser Forschung war die stimulierende Umgebung am Department of Chemistry and Biochemistry der UCLA. Wir danken besonders den Professoren Orville Chapman, Ken Houk und Robert L. Whetten für ihr fortwährendes Interesse an dieser Arbeit. Ein herzliches Dankeschön geht auch an Dr. Roland Ettl und Dr. Carlo Thilgen sowie John Anthony, Armen Boldi, Nancy Goroff und Sophia Lin für ihre wissenschaftlichen Beiträge zu der hier beschriebenen Forschung. Nicht zuletzt bedanken wir uns bei Dr. Carolyn B. Knobler, die uns durch die Röntgenstrukturanalysen zahlreicher Schlüsselverbindungen essentielle Informationen lieferte.

Eingegangen am 13. März 1992 [A 877]
Übersetzt von Dr. Carlo Thilgen, Zürich

- [1] a) R. E. Kirk, D. F. Othmer, M. Grayson, D. Eckroth, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 3rd. Ed. 1978–1984, Vol. 4, 1978, 556–709; b) B. T. Kelly, *Physics of Graphite*, Applied Science Publishers, New Jersey, 1981; c) *The Properties of Diamond* (Hrsg.: J. E. Fields), Academic Press, London, 1979.
- [2] a) *Carbon Fibers and Their Composites*, (Hrsg.: E. Fitzer), Springer, Berlin, 1985; b) M. C. Reisch, *Chem. Eng. News*, 1987, 65(5), 9; c) A. M. Thayer, *ibid.* 1990, 68(30), 37; d) E. Fitzer, *Carbon* 1989, 27, 621; e) J. B. Donnet, R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, Dekker, New York, 1984; f) J. Delmonte, *Technology of Carbon and Graphite Fibre Composites*, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, 1981.
- [3] a) P. K. Bachmann, R. Messier, *Chem. Eng. News*, 1989, 67(20), 24; b) M. Simpson, *New Sci.* 1988, 117 (March 10), 50.
- [4] Aufgrund der Fortschritte in der Diamantfilm-Technologie wählte die Zeitschrift *Science* im Jahre 1990 Diamant als Molekül des Jahres, gefolgt von C_{60} ; R. L. Guyer, D. E. Koshland, Jr., *Science (Washington D.C.)* 1990, 250, 1640. Buckminsterfulleren wurde schließlich im Jahre 1991 von *Science* als Molekül des Jahres gewählt, (E. Culotta, D. E. Koshland, Jr., *Science (Washington D.C.)* 1991, 254, 1706); dieser Titel war C_{60} (und auch C_{70}) bereits im Jahre 1990 durch die *Angewandte Chemie* zuerkannt worden (*Angew. Chem.* 1991, 103, A-5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, A-7).
- [5] I. V. Stankevich, M. V. Nikerov, D. A. Bochvar, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 1984, 53, 640.
- [6] R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 6687.
- [7] K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, A. T. Balaban, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6742.
- [8] H. L. Riley, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 1950, 47, 565.
- [9] a) P. Gerhardt, S. Löffler, K. H. Homann, *Chem. Phys. Lett.* 1987, 137, 306; b) H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 2871.
- [10] A. E. Douglas, *Nature (London)* 1977, 269, 130.
- [11] H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* 1991, 91, 1213.
- [12] A. T. Balaban, *Comput. Math. Applic.* 1989, 17, 397.
- [13] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* 1990, 347, 354.
- [14] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* 1985, 318, 162.
- [15] a) D. E. H. Jones, *New Sci.* 1966, 32, 245; b) E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* 1970, 25, 854; c) Z. Yoshida, E. Osawa, *Aromatikusu* 1971, 174; d) D. A. Bochvar, E. G. Gal'pern, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1973, 209, 610; e) R. A. Davidson, *Theor. Chim. Acta* 1981, 58, 193.
- [16] a) R. F. Curl, R. E. Smalley, *Science (Washington D.C.)* 1988, 242, 1017; b) H. Kroto, *ibid.* 1988, 242, 1139.
- [17] a) R. F. Curl, R. E. Smalley, *Sci. Am.* 1991, 265 (10), b) R. E. Smalley, *Sciences (N. Y.)* 1991, 31 (March/April), 22; c) J. S. Miller, *Adv. Mater.* 1991, 3, 262; d) J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 1991, 103, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 70; e) F. Diederich, R. L. Whetten, *ibid.* 1991, 103, 695 bzw. 1991, 30, 678; f) H. Schwarz, *ibid.* 1992, 104, 301 bzw. 1992, 31, 293; g) H. W. Kroto, *ibid.* 1992, 104, 113 und 1992, 31, 111.
- [18] Die März-Ausgabe 1992 der *Accounts of Chemical Research* berichtet

- ausschließlich über Fulleren-Chemie: a) R. E. Smalley, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 98; b) J. P. Hare, H. W. Kroto, *ibid.* **1992**, 25, 106; c) J. E. Fischer, P. A. Heiney, A. B. Smith III, *ibid.* **1992**, 25, 112; d) F. Diederich, R. L. Whetten, *ibid.* **1992**, 25, 119; e) R. C. Haddon, *ibid.* **1992**, 25, 127; f) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. S. Malone, *ibid.* **1992**, 25, 134; g) J. H. Weaver, *ibid.* **1992**, 25, 143; h) J. M. Hawkins, *ibid.* **1992**, 25, 150; i) F. Wudl, *ibid.* **1992**, 25, 157; j) S. W. McElvany, M. M. Ross, J. H. Callahan, *ibid.* **1992**, 25, 162; k) R. D. Johnson, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, *ibid.* **1992**, 25, 169.
- [19] a) D. E. Weeks, W. G. Harter, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 4744; b) R. E. Stanton, M. D. Newton, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2141; c) S. J. Cyvin, E. Brendsdal, B. N. Cyvin, J. Brunvoll, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 143, 377; d) Z. C. Wu, D. A. Jelski, T. F. George, *ibid.* **1987**, 137, 291.
- [20] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 170, 167.
- [21] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3322.
- [22] R. E. Smalley, zitiert in: R. M. Baum, *Chem. Eng. News* **1985**, 63(51), 20.
- [23] a) R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R. L. Whetten, *Nature (London)* **1991**, 353, 149; b) Q. Li, F. Wudl, C. Thilgen, R. L. Whetten, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3994.
- [24] F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science (Washington, D. C.)* **1991**, 254, 1768.
- [25] a) 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 (Washington D. C.)* **1991**, 252, 548; b) J. C. Fetzer, E. J. Gallegos, *J. Polycycl. Arom. Comp.* **1992**, 2, 245; c) D. H. Parker, P. Würz, K. Chatterjee, K. R. Lykke, J. E. Hunt, M. J. Pellin, J. C. Hemminger, D. M. Gruen, L. M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7499; d) D. Ben-Amotz, R. G. Cooks, L. Dejarne, J. C. Gunderson, S. H. Hoke, II, B. Kahr, G. L. Payne, J. M. Wood, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 183, 149; e) H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, M. Takayama, A. Izuoka, T. Sugarawa, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8449; f) L. D. Lamb, D. R. Huffman, R. K. Workman, S. Howells, T. Chen, D. Sarid, R. F. Ziola, *Science (Washington, D. C.)* **1992**, 255, 1413; g) B. L. Zhang, C. Z. Whang, K. M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 193, 225; h) C. Smart, B. Eldridge, W. Reuter, J. A. Zimmerman, W. R. Creasy, N. Rivera, R. S. Ruoff, *ibid.* **1992**, 188, 171.
- [26] a) K. Kikuchi, N. Nakahara, M. Honda, S. Suzuki, K. Saito, H. Shiromaru, K. Yamauchi, I. Ikemoto, T. Kuramochi, S. Hino, Y. Achiba, *Chem. Lett.* **1991**, 1607; b) K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Honda, H. Matsumiya, T. Moriaki, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Saito, K. Yamauchi, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 188, 177.
- [27] O. Hahn, F. Strassmann, J. Mattauich, H. Ewald, *Naturwissenschaften* **1942**, 36, 541. Wir danken Professor R. E. Smalley (Rice University), daß er uns auf dieses und auch andere frühe Literaturzitate über seine e-mail-Fulleren-Bibliographie aufmerksam gemacht hat.
- [28] a) E. Dörnenburg, H. Hintenberger, *Z. Naturforsch. A* **1959**, 14, 765; b) H. B. Palmer, M. Shalef in *Physics and Chemistry of Carbon*, Vol. 4 (Hrsg.: J. R. Walker, Jr.), Deckker, New York, **1967**, S. 85–135.
- [29] W. Weltner, Jr., R. J. Van Zee, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1713.
- [30] a) Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 525; b) S. H. Yang, C. L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 139, 233; c) J. R. Heath, Q. Zhang, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 359; d) S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 220.
- [31] a) L. A. Bloomfield, M. E. Geusic, R. R. Freeman, W. L. Brown, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 121, 33; b) M. E. Geusic, M. F. Jarrold, T. J. McIlrath, R. R. Freeman, W. L. Brown, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 3862.
- [32] J. Bernhole, J. C. Phillips, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 3258.
- [33] D. C. Parent, S. W. McElvany, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2393.
- [34] H. Y. So, C. L. Wilkins, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1184.
- [35] a) J. R. Heath, R. A. Sheeks, A. L. Cooksy, R. J. Saykally, *Science (Washington, D. C.)* **1990**, 249, 895; b) C. A. Schmuttenmaer, R. C. Cohen, N. Pugliano, J. R. Heath, A. L. Cooksy, K. L. Busarow, R. J. Saykally, *ibid.* **1990**, 249, 897.
- [36] a) W. L. Brown, R. R. Freeman, K. Raghavachari, M. Schlüter, *Science (Washington, D. C.)* **1987**, 235, 860; b) J. M. L. Martin, J. P. François, R. Gijbels, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 187, 367; c) K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2463.
- [37] a) E. Dörnenburg, H. Hintenberger, J. Franzen, *Z. Naturforsch. A* **1961**, 16, 532; b) K. S. Pitzer, E. Clementi, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4477; c) N. Fürstenau, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1981**, 37, 135.
- [38] R. Hoffmann, *Tetrahedron* **1966**, 22, 521.
- [39] S. Yang, K. J. Taylor, M. J. Craycraft, J. Conceicao, C. L. Pettiette, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 144, 431.
- [40] G. von Helden, M.-T. Hsu, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 3835.
- [41] J. Gibson, M. Holohan, H. L. Riley, *J. Chem. Soc.* **1946**, 456.
- [42] A. T. Balaban, C. C. Rentia, E. Ciupitu, *Rev. Roum. Chim.* **1968**, 13, 231.
- [43] a) R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertész, P. H. Bird, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4831; b) R. L. Johnston, R. Hoffmann, *ibid.* **1989**, 111, 810.
- [44] a) A. H. Alberts, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 748; b) A. H. Alberts in *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology* - 4 (Hrsg.: P. J. Lemstra, L. A. Kleintjens), Elsevier Applied Science, London, **1990**, S. 396–401; c) Ein weiteres Kohlenstoff-Netzwerk: H. R. Karfunkel, T. Dressler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2285.
- [45] Eine humorvolle und kreative Betrachtung der Kohlenstoffallotrope: H. Hopf, H. Musso, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1984**, 32, 379 (April-Ausgabe!).
- [46] UCLA-Dissertationen: a) R. H. Jacobson, „*Searching for the Soccer Ball: an Unsuccessful Synthesis of Corannulene*“, **1986**; b) Y. Xiong, „*Part B. Syntheses of [1.1.1]Paracyclophane and Other Strained Aromatic Compounds, in Search for the Soccer Ball C₆₀*“, **1987**; c) D. Loguerio, Jr., „*Studies Toward a Convergent Synthesis of C₆₀*“, **1988**; d) D. Shen, „*Approaches to Soccerene (I_h-C₆₀) and Other Carbon Spheres*“, **1990**.
- [47] F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science (Washington, D. C.)* **1989**, 245, 1088.
- [48] a) A. M. Sladkov, Y. P. Kudryavtsev, *Usp. Khim.* **1963**, 32, 509; b) A. M. Sladkov, Y. I. Mikulin, *ibid.* **1982**, 51, 736; c) V. M. Mel'nichenko, A. M. Sladkov, Y. N. Nikulin, *Russ. Chem. Rev.* **1982**, 51, 421; d) A. G. Whittaker, *Nature (London)* **1978**, 276, 695; e) A. G. Whittaker, *Science (Washington, D. C.)* **1978**, 200, 763.
- [49] A. von Baeyer berichtete als erster über Versuche zur Darstellung ausgedehnter Polyine und Carbin-ähnlicher Materialien. Seine Veröffentlichung „Über Polyacetylenverbindungen“ (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, 18, 674) beginnt mit den Worten: „Wenn man sich die Aufgabe stellt, Verbindungen zu erzeugen, welche Ketten von reinen Kohlenstoffatomen erhalten...“; siehe auch: A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, 15, 50; *ibid.* **1885**, 18, 2269.
- [50] M. J. Rice, A. R. Bishop, D. K. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 2136.
- [51] K. Akagi, M. Nishiguchi, H. Shirakawa, Y. Furukawa, I. Harada, *Synth. Met.* **1987**, 17, 557.
- [52] P. P. K. Smith, P. R. Buseck, *Science (Washington, D. C.)* **1982**, 216, 984.
- [53] P. J. Stang, M. Ladika, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6437.
- [54] a) R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 4601; b) R. Eastmond, D. R. M. Walton, *ibid.* **1972**, 28, 4591; c) T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *ibid.* **1972**, 28, 5221.
- [55] U. Niedballa, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952–, Band 5/2a (Hrsg.: E. Müller, O. Bayer), **1977**, S. 913–962.
- [56] a) K. Sonogashira in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3, *Carbon-Carbon σ -Bond Formation* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 551–561; G. Märkl, P. Attenberger, J. Kellner, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3651.
- [57] a) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim. (Paris)* **1957**, 2, 819; b) F. Bohlmann, P. Herbst, H. Gleinig, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 948; c) J. A. Miller, G. Zweifel, *Synthesis* **1983**, 128.
- [58] a) C. Glaser, *Ann. Chem.* **1870**, 154, 137; b) G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Chem. Ind. (London)* **1956**, 737; c) G. Eglinton, W. McCrae, *Adv. Org. Chem.* **1963**, 4, 225.
- [59] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320.
- [60] Y. Rubin, S. S. Lin, C. B. Knobler, J. Anthony, A. M. Boldi, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6943.
- [61] a) A. H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961; b) A. H. Schmidt, W. Ried, *ibid.* **1978**, 1; c) H. Knorr, W. Ried, *ibid.* **1978**, 649; d) A. H. Schmidt, W. Ried, *ibid.* **1978**, 869.
- [62] a) H. Meier, *Synthesis* **1972**, 235; b) D. H. Wadsworth, B. A. Donatelli, *ibid.* **1981**, 285.
- [63] a) N. Obata, T. Takizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 2017; b) D. C. Zecher, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 153; c) R. Hochstrasser, J. Wirz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 181; d) D. E. Wellman, K. R. Lassila, R. West, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 965; e) H. Bock, W. Ried, U. Stein, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 673; f) C. Wentrup, R. Blanch, H. Briehl, G. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1874; g) O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr, *ibid.* **1973**, 95, 6134; h) D. R. Boate, L. C. Johnston, P. C. Kwong, E. Lee-Ruff, J. C. Scaiano, *ibid.* **1990**, 112, 8858; i) W. Sander, O. L. Chapman, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 398.
- [64] a) L. S. Liebeskind, R. W. Fengl, K. R. Wirtz, T. T. Shawe, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2482; b) L. S. Liebeskind, J. Zhang, *ibid.* **1991**, 56, 6379.
- [65] a) M. W. Reed, D. J. Pollart, S. T. Perri, L. D. Foland, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2477; b) S. L. Xu, M. Taing, H. W. Moore, *ibid.* **1991**, 56, 6104.
- [66] a) W. F. Goure, M. E. Wright, P. D. Davis, S. S. Labadie, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6417; b) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508; c) M. W. Logue, K. Teng, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2549.
- [67] M. W. Logue, G. L. Moore, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 131.
- [68] a) Y. Rubin, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6870; b) Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *ibid.* **1990**, 112, 1607.
- [69] Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 495.
- [70] a) U. E. Wiersum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1982**, 101, 317, 365; b) R. F. C. Brown, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, *Organic Chemistry Monographs*, Vol. 41, Academic Press, New York, **1980**.
- [71] a) M. G. Clancy, D. G. Hawkins, M. M. Hesabi, O. Meth-Cohn, S.

- Rhouati, *J. Chem. Res. Synop.* **1982**, 78; b) M. G. Clancy, M. M. Hesabi, O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1984**, 429.
- [72] J. Magrath, F. W. Fowler, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2171.
- [73] a) G. Wegner, *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 824; b) G. Wegner, *Chimia*, **1974**, 28, 475; c) G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1972**, 154, 35; d) G. Wegner, *Makromol. Chem. Suppl.* **1984**, 6, 347; e) R. Galli, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 1324; f) A. Bartlome, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *ibid.* **1991**, 74, 1264; g) M. Neuenschwander, A. Bartlome, *ibid.* **1991**, 74, 1489.
- [74] a) L. Yu, M. Chen, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 649; b) M. Yamaguchi, K. Torisu, K. Hiraki, T. Minami, *Chem. Lett.* **1990**, 2221; c) S. Okada, H. Matsuda, A. Masaki, H. Nakanishi, K. Hayamizu, *ibid.* **1990**, 2213; d) A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 282.
- [75] a) Y. V. Korshak, T. V. Medvedeva, A. A. Ovchinnikov, V. N. Spector, *Nature (London)* **1987**, 326, 370; b) J. H. Zhang, A. J. Epstein, J. S. Miller, C. J. O'Connor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 176, 271; c) D. W. Wiley, J. C. Calabrese, J. S. Miller, *ibid.* **1989**, 176, 277; d) K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9803.
- [76] a) D. F. Eaton, *Science (Washington, D.C.)* **1991**, 253, 281; b) A. W. Olsen, Z. H. Kafafi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7758; c) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**.
- [77] a) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 81; b) P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**; c) P. J. Garratt in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J. F. Stoddart, D. Barton, W. D. Ollis), Pergamon Press, Elmsford, **1979**, S. 361–410.
- [78] a) N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1385; b) M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1991**, 103, 1737 bzw. **1991**, 30, 1693.
- [79] a) V. Parasuk, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1049; b) Für monocyklisches C₁₀ wurde eine cumulenische D_{5h}-Grundzustandsgeometrie berechnet: J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 19.
- [80] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, **1968**.
- [81] a) J. Haase, A. Krebs, *Z. Naturforsch. A* **1972**, 27, 624; b) A. Krebs, H. Kimling, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 2074.
- [82] a) A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **1983**, 109, 189; b) H. Meier, *Synthesis* **1972**, 235; c) R. Gleiter, W. Schäfer, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 371; neuere Literatur über gespannte Cycloalkyne: d) X. M. Wang, R. J. Wang, T. C. W. Mak, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7790; e) W. C. Shakespeare, R. P. Johnson, *ibid.* **1990**, 112, 8578; f) M. J. Plater, C. W. Rees, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1315; g) R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 29; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 27.
- [83] Nicht-annulenoide makrocyclische Alkine: a) L. T. Scott, M. J. Cooney, D. W. Rogers, K. Dejoongruang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7244; b) L. T. Scott, M. J. Cooney, D. Johnels, *ibid.* **1990**, 112, 4054; c) L. T. Scott, M. Unno, *ibid.* **1990**, 112, 7823; d) A. de Meijere, F. Jaekel, A. Simon, H. Borrmann, J. Köhler, D. Johnels, L. T. Scott, *ibid.* **1991**, 113, 3935.
- [84] W. H. Okamura, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5991.
- [85] H. P. Figeys, M. Gelbock, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5139.
- [86] Darstellung eines Monoalkynylcyclopropenons: E. V. Dehmlov, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 6, 296.
- [87] S. W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4215.
- [88] R. Weiss, H. Kölbl, C. Schlierf, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2258.
- [89] K. Musigman, H. Mayr, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4517.
- [90] D. E. Wellman, K. R. Lassila, R. West, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 965.
- [91] C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 95.
- [92] K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1387.
- [93] Y. Rubin, Dissertation, **1991**, UCLA.
- [94] S. W. Tobey (Dow Chemical Company, Midland, MI), US-A 3 787 500, **1974**.
- [95] a) E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769; b) T. Liese, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2995.
- [96] a) D. L. Boger, C. E. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6695; b) M. Isaka, S. Matsuzawa, S. Yamago, S. Ejiri, Y. Miyachi, E. Nakamura, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4727; c) D. L. Boger, C. E. Brotherton, G. I. Georg, *Org. Synth.* **1987**, 65, 32.
- [97] R. M. McQuilkin, P. J. Garratt, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6682.
- [98] Y. Li, Y. Rubin, F. Diederich, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1618.
- [99] a) U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington, D.C., **1982**; b) N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8127; Quantum Chemistry Program Exchange No. 406.
- [100] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
- [101] M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1100.
- [102] a) E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 406; b) W. Haas, B. Knipp, M. Sicken, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1988**, 100, 448 bzw. **1988**, 27, 409; c) E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *ibid.* **1988**, 100, 450 bzw. **1988**, 27, 411.
- [103] S. Nakatsuji, S. Akiyama, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2623.
- [104] K. Yamamoto, M. Shibutani, S. Kuroda, E. Ejiri, J. Ojima, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 975.
- [105] U. E. Meissner, A. Gensler, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3.
- [106] H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger, D. Schweitzer, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3504.
- [107] Neuere theoretische Kontroverse über die Superaromatizität des Kekulens: a) J. Cioslowski, P. B. O'Connor, E. D. Fleischmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1086; b) J. Aihara, *ibid.* **1992**, 114, 865.
- [108] a) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1015; b) E. Vogel, *Isr. J. Chem.* **1980**, 20, 215.
- [109] a) V. Boekelheide, *Pure Appl. Chem.* **1975**, 44, 751; b) V. Boekelheide in *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata), Wiley, New York, **1973**, S. 46–79.
- [110] a) J. Ojima, E. Ejiri, T. Kato, S. Kuroda, S. Hirooka, M. Shibutani, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2467; b) J. Ojima, S. Fujita, M. Matsumoto, E. Ejiri, T. Kato, S. Kuroda, Y. Nozawa, H. Tatamitsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 534; c) J. Ojima, E. Ejiri, T. Kato, M. Nakamura, S. Kuroda, S. Hirooka, M. Shibutani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 831.
- [111] R. C. Haddon, L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 137.
- [112] M. Nakagawa in *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata), Wiley, New York, **1973**, S. 191–219.
- [113] G. Knübel, B. Franck, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1170.
- [114] a) J. L. Sessler, T. Murai, V. Lynch, M. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5586; b) A. K. Burrell, J. L. Sessler, M. J. Cyr, E. McGhee, J. A. Ibers, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 91; c) J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *ibid.* **1991**, 103, 1018 bzw. **1991**, 30, 977.
- [115] a) W. H. Mills, I. G. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2510; b) A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8277.
- [116] a) B. Halton, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 113; b) Y. Apeloig, D. Arad, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3241; c) R. H. Mitchell, P. D. Slowey, T. Kamada, R. V. Williams, P. J. Garratt, *ibid.* **1984**, 106, 2431.
- [117] a) G. M. Pilling, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1970; b) P. J. Beeby, R. T. Weavers, F. Sondheimer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 138.
- [118] P. J. Garratt, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 125.
- [119] E. Vogel, J. Sombroek, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1627.
- [120] a) M. F. D. Steinfatt, *Bull. Soc. Chim. Belge* **1985**, 94, 85, zit. Lit.; b) J. Sauer, B. Schröder, R. Wiemer, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 306; c) J. Sauer, B. Schröder, A. Mielert, *ibid.* **1967**, 100, 315; d) P. R. Hammond, *Science (Washington D.C.)* **1963**, 142, 502; e) H. S. Verter, H. Potter, R. Dominic, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 973; f) H. S. Verter, R. Dominic, *Tetrahedron* **1967**, 23, 3863; g) C. Nalliah, *ibid.* **1984**, 40, 4897; h) R. J. Van Zee, G. R. Smith, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 609.
- [121] Übersichten über Oxokohlenstoffe: a) G. Seitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 804; b) A. H. Schmidt, *Chem. Unserer Zeit* **1982**, 16, 57; c) R. West, *Oxocarbons*, Academic Press, New York, **1980**.
- [122] Weitere Arbeiten über Oxokohlenstoffe: a) R. West, D. L. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2577; b) R. West, H. Y. Niu, M. Ito, *ibid.* **1963**, 85, 2584; c) W. C. Herndon, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1983**, 103, 219; d) W. Städeli, R. Hollenstein, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 948; e) S. Skujins, J. Delderfield, G. A. Webb, *Tetrahedron* **1968**, 24, 4805; f) G. Frenking, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1410; g) Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *ibid.* **1990**, 102, 100 bzw. **1990**, 29, 70.
- [123] T. Kappe, E. Ziegler, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 491.
- [124] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, U. Schäfer, H. Balli, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 566; b) F. Holland, M. Winnewisser, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Ulrich, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, 130, 470.
- [125] G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Balli, W. Brandt, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 905.
- [126] D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 908.
- [127] J. M. Wood, B. Kahr, S. H. Hoke, II, L. Dejarne, R. G. Cooks, D. Ben-Amotz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5907.
- [128] R. B. Kaner, E. G. Gillan, F. Diederich, C. Thilgen, unveröffentlicht.
- [129] W. A. Kalsbeck, H. H. Thorp, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, 314, 363.
- [130] K. M. Cregan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, A. B. Smith, III, J. P. McCauley, Jr., D. R. Jones, R. T. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1103.
- [131] Y. Elemes, S. K. Silverman, C. Sheu, M. Kao, C. S. Foote, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 351.
- [132] a) E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 642; weitere Diskussionen:

- b) R. Arnz, J. W. de M. Carneiro, W. Klug, H. Schmickler, E. Vogel, R. Breuckmann, F.-G. Klärner, *ibid.* **1991**, 103, 702 bzw. **1991**, 30, 683.
- [133] Neuere Literatur über Kohlenstoffsulfide: a) G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Schrot, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1464; b) D. Sülzle, N. Beye, E. Fanghänel, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2411; c) D. Sülzle, H. Schwarz, *ibid.* **1989**, 122, 1803; d) G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, *ibid.* **1991**, 124, 2613; e) G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, G. Frenking, U. Jonas, *ibid.* **1992**, 125, 265; f) X. Yang, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3465.
- [134] N. Goroff, O. L. Chapman, F. Diederich, unveröffentlicht.
- [135] H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4427.
- [136] O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraith, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3614.
- [137] Y. Li (UCLA), unveröffentlicht.
- [138] J. Grottemeyer, U. Boesl, K. Walter, E. W. Schlag, *Org. Mass. Spectrom.* **1986**, 21, 645.
- [139] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4966.
- [140] a) W. Bonrath, K. R. Pörschke, G. Wilke, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 853; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 833; b) G. Peyronel, A. Ragni, E. F. Trogu, *Gazz. Chim. Ital.* **1967**, 97, 1327; c) M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 759; d) N. M. Boag, M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170; e) K. Nicholas, L. S. Bray, R. E. Davis, R. Pettit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 608.
- [141] Neuere Literatur über Übergangsmetall-Alkin-Komplexe: a) D. J. Wink, B. T. Creagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8585; b) R. A. Williams, T. P. Hanusa, *ibid.* **1990**, 112, 2454; c) J. B. Hartung, Jr., S. F. Pedersen, *ibid.* **1989**, 111, 5468; d) K. Takai, M. Tezuka, Y. Kataoka, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5310; e) A. Romero, D. Peron, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1410; f) A. Romero, A. Vegas, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 215; g) J. Breimair, M. Steinmann, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 7; h) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 197; i) N. L. Pocard, D. C. Alsmeyer, R. L. McCresy, T. X. Neenan, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 769; j) H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188; k) S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *ibid.* **1991**, 187; l) D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 700.
- [142] M. A. Bennett, H. P. Schwemlein, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1296.
- [143] a) G. Pályi, F. Piacenti, L. Markó, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1970**, 4, 109; b) R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, 12, 323.
- [144] a) P. H. Bird, A. R. Fraser, D. N. Hall, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1923; b) F. Baert, A. Guelzim, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, 40, 590; c) D. Gregson, J. A. K. Howart, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, 39, 1024; d) A. Meyer, A. Gorgues, Y. Le Floch, Y. Pineau, J. Guillevis, J. Y. Le Marouille, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 5181; e) P. Galow, A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, 253.
- [145] a) H. Petersen, H. Meier, *Nouv. J. Chim.* **1980**, 4, 687; b) Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 336.
- [146] P. Magnus, D. P. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 640.
- [147] G. Cetini, O. Gambino, R. Rossetti, E. Sappa, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 149.
- [148] N. T. Allison, J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, E. C. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1384.
- [149] Allgemeine Übersicht über Anwendungen der Organocobaltchemie in der Synthese: a) K. M. Nicholas, M. O. Nestle, D. Seyferth in *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis, Vol. II* (Hrsg.: H. Alper), Academic Press, New York, **1978**; b) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 539.
- [150] Anwendungen von Alkincarbonylcobalt-Komplexen in der Synthese: a) P. Magnus, P. A. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1626; b) M. E. Krafft, *ibid.* **1988**, 110, 968; c) P. Magnus, D. P. Becker, *ibid.* **1987**, 109, 7495; d) S. L. Schreiber, M. T. Klimas, T. Sammakia, *ibid.* **1987**, 109, 5749.
- [151] a) P. H. Bird, A. R. Fraser, D. N. Hall, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1923; b) B. E. Hanson, J. S. Mancini, *Organometallics* **1983**, 2, 126; c) *Aldrichimica Acta* **1983**, 16(4), 80, zit. Lit.
- [152] R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, 12, 323.
- [153] P. Sautet, O. Eisenstein, E. Canadell, *New. J. Chem.* **1987**, 11, 797.
- [154] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**; *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., VCH, Weinheim, **1985**.
- [155] a) M. Tachikawa, E. L. Mutterties, *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, 28, 203; b) J.-F. Halet, D. M. P. Mingos, *Organometallics* **1988**, 7, 51.
- [156] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 56.
- [157] a) P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 285; b) J. S. Bradley, *ibid.* **1983**, 22, 1; c) Aumann, R. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1982**, 30, 771; d) M. McPartlin, *Polyhedron* **1984**, 3, 1279.
- [158] a) E. H. Braye, L. F. Dahl, W. Hübél, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4633; b) A. Sirigu, M. Bianchi, E. Benedetti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 468; c) V. G. Albano, M. Sansoni, P. Chini, S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 651; d) V. G. Albano, P. Chini, G. Ciani, M. Sansoni, D. Strumolo, B. T. Heaton, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5027; e) J.-F. Halet, D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *ibid.* **1988**, 110, 87.
- [159] a) A. Ceriotti, G. Piro, G. Longoni, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *New. J. Chem.* **1988**, 12, 501; b) A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, N. Masciocchi, G. Piro, L. Resconi, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1402; c) A. Ceriotti, A. Fait, G. Longoni, G. Piro, L. Resconi, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5370; d) A. Ceriotti, A. Fait, G. Longoni, G. Piro, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *ibid.* **1986**, 108, 8091; e) P. D. Smith, B. R. James, D. H. Dolphin, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 39, 31.
- [160] G. Pályi, F. Piacenti, L. Markó, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1970**, 4, 109.
- [161] R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, 12, 323.
- [162] a) G. Bor, L. Markó, B. Markó, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 333; b) B. H. Robinson, W. S. Tham, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, P45; c) G. Varadi, G. Pályi, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 20, L33; d) M. D. Brice, B. R. Penfold, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1381.
- [163] a) R. J. Dellaca, B. R. Penfold, B. H. Robinson, W. T. Robinson, J. L. Spencer, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2204; b) D. Seyferth, R. J. Spohn, M. R. Churchill, K. Gold, F. R. Scholer, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 23, 237; c) R. J. Dellaca, B. R. Penfold, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1269.
- [164] a) M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 673; b) J. Heidrich, M. Steinmann, M. Appel, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Troglor, *Organometallics* **1990**, 9, 1296; c) M. St. Clair, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *ibid.* **1991**, 10, 525; d) G. A. Koutsantonis, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2316; e) H. Ogawa, K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Organometallics*, **1988**, 7, 2257; f) D. R. Neithamer, R. E. LaPointe, R. A. Wheeler, D. S. Richeson, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9056.
- [165] a) P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6437; b) P. J. Stang, A. M. Arif, C. M. Crittall, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 287. Übersicht: P. J. Stang, *ibid.* **1992**, 104, 281 bzw. **1992**, 31, 274.
- [166] H. J. Bestmann, H. Behl, M. Bremer, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1219.
- [167] a) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47, 391; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 907.
- [168] R. N. Collinge, R. S. Nyholm, M. L. Tobe, *Nature (London)* **1964**, 201, 1322.
- [169] a) J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. J. Hollander, *Science (Washington, D.C.)* **1991**, 252, 312; b) J. M. Hawkins, S. Loren, A. Meyer, R. Nunlist, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7770.
- [170] a) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science (Washington, D.C.)* **1991**, 252, 1160; b) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9408.
- [171] a) Herstellung des metallhaltigen C_{60} -Polymers $C_{60}Pd_n$: H. Nagashima, A. Nakaoka, Y. Saito, M. Kato, T. Kawanishi, K. Itoh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 377; b) Experimentelle Hinweise auf die Bildung eines stabilen dodecaedrischen „Metallo-Carbohedrens“, $Ti_8C_{12}^+$, in der Gasphase: B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Castleman, Jr., *Science (Washington, D.C.)* **1992**, 255, 1411; weitere Metallo-Carbohedrene M_8C_{12} ($M = V, Cr, Zr, Hf$): B. C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzza, W. Castleman, Jr., *ibid.* **1992**, 256, 515.
- [172] R. S. Koefod, M. F. Hudgens, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8957.
- [173] a) A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8953; b) A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3980.
- [174] a) R. D. Johnson, G. Meijer, J. R. Salem, D. S. Bethune, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3619; b) D. R. McKenzie, C. A. Davis, D. J. H. Cockayne, D. A. Muller, A. M. Vassallo, *Nature (London)* **1992**, 355, 622.
- [175] a) Y. Huang, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9418; b) Y. Huang, B. S. Freiser, *ibid.* **1991**, 113, 8186; c) L. M. Roth, Y. Huang, J. T. Schwedler, C. J. Cassidy, D. Ben-Amotz, B. Kahr, B. S. Freiser, *ibid.* **1991**, 113, 6298; d) Q. Jiao, Y. Huang, S. A. Lee, J. R. Gord, B. S. Freiser, *ibid.* **1992**, 114, 2726.
- [176] A. Pénicaud, J. Hsu, C. A. Reed, A. Koch, K. C. Khemani, P.-M. Allemand, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6698.
- [177] J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4139.
- [178] a) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7779; b) F. D. Weiss, J. L. Elkind, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *ibid.* **1988**, 110, 4464; c) R. E. Smalley, *Nat. Res. Rev.* **1991**, 43 (III), 3.
- [179] a) D. M. Cox, D. J. Trevor, K. C. Reichmann, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2457; b) D. M. Cox, K. C. Reichmann, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 1588.
- [180] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7564.
- [181] J. H. Weaver, Y. Chai, G. H. Kroll, C. Jin, T. R. Ohno, R. E. Haufler, T.

- Guo, J. M. Alford, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, A. Jain, G. Palmer, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.
- [182] R. D. Johnson, M. S. de Vries, J. Salem, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, *Nature (London)* **1992**, 355, 239.
- [183] a) M. M. Alvarez, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, K. S. Min, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10561; b) H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, M. Ohkohchi, Y. Ando, *ibid.* **1992**, 96, 3571; c) Hinweise auf die Bildung eines endohedralen Eisenkomplexes, FeC₆₀; T. Pradeep, G. U. Kulkarni, K. R. Kannan, T. N. Guru Row, C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2272; H. Shinohara, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, T. Komada, T. Shida, T. Kato, Y. Saito, *Nature (London)* **1992**, 357, 52; e) C. S. Yannoni, M. Hoinkis, M. S. de Vries, D. S. Bethune, J. R. Salem, M. S. Crowder, R. D. Johnson, *Science (Washington, D.C.)* **1992**, 256, 1191.
- [184] a) P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *Nature (London)* **1992**, 355, 428; b) D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 187, 1; c) D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, R. P. Ryan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 1225; d) D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 187, 1; e) D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 2861; f) P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, R. C. Batten, *ibid.* **1991**, 87, 3103; g) D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 7603; h) D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, *J. Chem. Phys.*, im Druck; i) P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, R. P. Ryan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 408.
- [185] Endohedrale Fulleren-Edelgas-Komplexe: a) T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrusák, W. Krätschmer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 884; b) M. M. Ross, J. H. Callahan, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5720; c) K. A. Caldwell, D. E. Giblin, C. S. Hsu, D. Cox, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8519; d) T. Weiske, J. Hrusák, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 459; e) T. Weiske, T. Wong, W. Krätschmer, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 183; f) T. Weiske, J. Hrusák, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 79.
- [186] H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 63.
- [187] a) J. Sauer, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 199; b) M. Shen, H. F. Schaefer III, C. Liang, J.-H. Liu, N. L. Allinger, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 497.
- [188] R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 268.
- [189] O. M. Behr, G. Eglinton, I. A. Lardy, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1151.
- [190] a) H. A. Staab, F. Graf, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1107; b) H. Irgartinger, L. Leiserowitz, G. M. J. Schmidt, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1119; c) J. W. Barton, M. K. Shepherd, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4967; d) J. D. Ferrara, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3326; e) C. Huynh, G. Linstumelle, *Tetrahedron* **1988**, 44, 6337.
- [191] a) Y. Hori, K. Noda, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3563; b) H. Hauptmann, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 498; c) H. Hopf, M. Kreutzer, *ibid.* **1990**, 102, 425 bzw. **1990**, 29, 393; d) H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1471.
- [192] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 698.
- [193] B. Ma, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 521.
- [194] a) M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1080; b) M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5371; c) Zur Verwendung von Radialen 75 als Vorstufe für Kohlenstoff-Netzwerke siehe auch H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 931.
- [195] a) J. A. Kremers, A. H. Alberts, persönliche Mitteilung; b) A. H. Alberts, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, 108, 242.
- [196] a) T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2489; b) T. X. Neenan, M. R. Callstrom, L. M. Scarmoutzos, K. R. Stewart, G. M. Whitesides, V. R. Howes, *Macromolecules* **1988**, 21, 3525; c) D. R. Rutherford, J. K. Stille, *ibid.* **1988**, 21, 3530; d) M. R. Callstrom, T. X. Neenan, R. L. McCreery, D. C. Alsmeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4954; e) P. E. Eaton, D. Stössel, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5138; f) J. Suffert, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 757; g) H. L. Anderson, *ibid.* **1992**, 33, 1101.
- [197] J. S. Moore, Z. Xu, *Macromolecules* **1991**, 24, 5893.
- [198] J. Elguero, C. Foces-Foces, A. L. Llamas-Saiz (Instituto de Química Médica, Madrid), persönliche Mitteilung. Wir danken Professor J. D. Dunitz (ETH Zürich) für den Hinweis auf diese Arbeit.
- [199] D. Loguerio, Jr., R. Moss, O. L. Chapman, unveröffentlicht. Wir danken Professor Orville Chapman (UCLA), daß er uns diese Ergebnisse zur Veröffentlichung im Rahmen dieser Übersicht überlassen hat.
- [200] Neuere Beispiele anderer nichtplanarer ausgedehnter Arene: a) K. Yamamoto, T. Harada, Y. Okamoto, H. Chikamatsu, M. Nakazaki, Y. Kai, T. Nakao, M. Tanaka, S. Harada, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3578; b) K. Yamamoto, Y. Saitho, D. Iwaki, T. Ooka, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1173; c) R. A. Pascal, Jr., D. M. Ho, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 13; d) R. A. Pascal, Jr., W. D. McMillan, D. Van Engen, R. G. Eason, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4660.
- [201] C. Fabre, A. Rassat, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. 2*, **1989**, 308, 1223.
- [202] *Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, **1990**.
- [203] a) P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3292; b) P. von R. Schleyer in Lit. [202], 1–38.
- [204] a) W.-D. Fessner, B. A. R. C. Murty, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 451; b) W.-D. Fessner, B. A. R. C. Murty, J. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, W. D. Roth, P. von R. Schleyer, A. B. McEwen, W. F. Maier, *ibid.* **1987**, 99, 484 und **1987**, 26, 452; c) W.-D. Fessner, H. Prinzbach, in Lit. [202], 353–405.
- [205] Beispiele für funktionalisierte Derivate von C₆₀, bei denen unter Thermolyse oder massenspektrometrischen Bedingungen über eine schnelle Rückverwandlung in die reinen Kohlenstoff-Bälle berichtet wurde: a) R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8634; b) F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, G. Srdanov in *Fullerenes: Syntheses, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters* (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Kuck) (*ACS Symp. Ser.* **1992**, 481, 161); c) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, Jr., E. Wasserman, *Science (Washington, D.C.)* **1992**, 256, 822; d) F. N. Tebbe, J. Y. Becker, D. B. Chase, L. E. Firment, E. R. Holler, B. S. Malone, P. J. Krusic, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9900; e) G. A. Olah, J. Bucsi, C. Lambert, R. Aniszfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sen Sharma, G. K. Surya Prakash, *ibid.* **1991**, 113, 9385; f) H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, *ibid.* **1991**, 113, 5475; g) P. R. Birkett, D. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature (London)* **1992**, 357, 479.
- [206] Weitere funktionalisierte Fullerene: a) A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1309; b) J. W. Bausch, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, D. S. Tse, D. C. Lorents, Y. K. Bae, R. Malhotra, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3205; c) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science (Washington, D.C.)* **1991**, 254, 1186; d) P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *ibid.* **1991**, 254, 1183; e) J. H. Holloway, E. G. Hope, R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 966; f) G. A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Aniszfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sen Sharma, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9387.
- [207] M. M. Ross, S. McElvany, J. Milliken, N. Goroff, Y. Rubin, F. Diederich, unveröffentlicht.
- [208] a) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 380; *ibid.* **1971**, 93, 1730; b) L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *ibid.* **1991**, 113, 7082; c) A. Borchardt, A. Fuchicello, K. V. Kilway, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *ibid.* **1992**, 114, 1921; d) L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *ibid.* **1992**, 114, 1920.
- [209] a) B. M. Trost, G. M. Bright, C. Frihart, D. Britelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 737; b) G. Schaden, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5385; c) B. Freiermuth, S. Gerber, A. Riesen, J. Wirz, M. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 738.
- [210] a) H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sen Sharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8630; b) R. L. Whetten, M. M. Alvarez, S. J. Anz, K. E. Schriver, R. D. Beck, F. Diederich, Y. Rubin, R. Ettl, C. S. Foote, A. P. Darmanyan, J. W. Arbogast, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, 206, 639.
- [211] A. S. Koch, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4543.
- [212] J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovskiy, A. L. Lafleur, M. E. Johnson, *Nature (London)* **1991**, 352, 139.
- [213] M. Jansen, G. Peters, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 223.
- [214] a) P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1050; b) R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1423.
- [215] K. C. Khemani, M. Prato, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3254.
- [216] a) J. M. Hawkins, T. A. Lewis, S. D. Loren, A. Meyer, J. R. Heath, Y. Shibato, R. J. Saykally, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 6250; b) W. H. Pirkle, C. J. Welch, *ibid.* **1991**, 56, 6973; c) A. M. Vassallo, A. J. Palmisano, L. S. K. Pang, M. A. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 60.
- [217] a) M. S. Meier, J. P. Selegue, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, im Druck; b) A. Gügel, M. Becker, D. Hammel, L. Mindach, J. Räder, T. Simon, M. Wagner, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 644.
- [218] D. M. Cox, R. D. Sherwood, P. Tindall, K. M. Krecgan, W. Anderson, D. Martella in *Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters* (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Kuck) (*ACS Symp. Ser.* **1992**, 481).
- [219] O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1339.

- [220] C. Thilgen, F. Diederich, unveröffentlicht. Wir danken Dr. G. Tschopp und Dr. M. Schär, Ciba-Geigy, Basel, für die Aufnahme der Matrix-unterstützten Laser-Desorptions-Time-of-Flight-Massenspektren.
- [221] Wir danken Professor Y. Achiba (Tokyo Metropolitan University), daß er uns einige seiner Ergebnisse vor der Veröffentlichung mitgeteilt hat.
- [222] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho, Y. Achiba, *Nature (London)* **1992**, 357, 142.
- [223] Wir danken Professor Y. Achiba (Tokyo Metropolitan University) für die Mitteilung der ^{13}C -NMR-Daten von C_{84} vor der Veröffentlichung.
- [224] H. W. Kroto, *Nature (London)* **1987**, 329, 529.
- [225] a) J. M. Hawkins, A. Meyer, S. Loren, R. Nunlist, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9394; b) T.-M. Chang, A. Naim, S. N. Ahmed, G. Goodloe, P. B. Shevlin (Auburn University), persönliche Mitteilung; c) T. Wakabayashi, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 465; d) T. W. Ebbesen, J. Tabuchi, K. Tanikagi, *ibid.* **1992**, 191, 336.
- [226] a) S. Iijima, *Nature (London)* **1991**, 354, 56; b) T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *ibid.* **1992**, 191, 336.
- [227] a) P. Labastie, R. L. Whetten, H.-P. Cheng, K. Holczer, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, im Druck; b) J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, eingereicht; c) K. Tanaka, K. Okahara, M. Okada, T. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 469.
- [228] a) T. Lenosky, X. Gonze, M. Teter, V. Elser, *Nature (London)* **1992**, 355, 333; b) S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, *ibid.* **1992**, 356, 776.
- [229] a) 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 (London)* **1991**, 350, 600; b) A. R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, F. A. Thiel, R. C. Haddon, *ibid.* **1992**, 355, 529.
- [230] a) K. Holczer, O. Klein, S.-M. Huang, R. B. Kaner, K. J. Fu, R. L. Whetten, F. Diederich, *Science (Washington, D.C.)* **1991**, 252, 1154; b) P. W. Stephens, L. Mihaly, J. B. Wiley, S.-H. Huang, R. B. Kaner, F. Diederich, R. L. Whetten, K. Holczer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1992**, 45, 543; c) P. W. Stephens, *Nature (London)* **1992**, 356, 383.
- [231] a) O. Zhou, G. B. M. Vaughan, Q. Zhu, J. E. Fischer, P. A. Heiney, N. Coustel, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, *Science (Washington, D.C.)* **1992**, 255, 833; b) J. P. McCauley, Jr., Q. Zhu, N. Coustel, O. Zhou, G. Vaughan, S. H. J. Idziak, J. E. Fischer, S. W. Tozer, D. M. Groski, N. Bykovetz, C. L. Lin, A. R. McGhie, B. H. Allen, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8537; c) C. Politis, V. Buntar, W. Krauss, A. Gurevich, *Europhys. Lett.* **1992**, 17 (2), 175.
- [232] a) P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science (Washington, D.C.)* **1991**, 253, 301; b) P. W. Stephens, D. Cox, J. W. Lauher, L. Mihaly, J. B. Wiley, P.-M. Allemand, A. Hirsch, K. Holczer, Q. Li, J. D. Thompson, F. Wudl, *Nature (London)* **1992**, 355, 331.
- [233] a) M. N. Regueiro, P. Monceau, J.-L. Hodeau, *Nature (London)* **1992**, 355, 237; b) siehe auch: R. Meilunas, R. P. H. Chang, S. Liu, M. M. Kappes, *Nature (London)* **1991**, 354, 271.