

Abb. 2. Kalottenmodell von **1**. Die Seitenansicht entspricht Abbildung 1 oben.

sen. Versuche zur Übertragung des geschilderten Prozesses auf verwandte Liganden sind ebenfalls in Arbeit.

Die Bildung des Komplexes **1** ist ein Beispiel für die Selbstorganisation einer diskreten organisch-anorganischen Struktur, bei der ausgehend von einem Multikomponentensystem auf einen Schlag insgesamt elf Teilchen, darunter zwei Arten von Liganden und eine Sorte von Metall-Ionen spontan und in definierter Weise zusammengesetzt werden. Diese Bildung eines diskreten supramolekularen Verbandes genügt den Anforderungen auf allen drei Ebenen der molekularen Programmierung und des Informations-Inputs: Erkennung, Orientierung, Termination.

Eingegangen am 14. Oktober 1992 [Z 5624]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [2] J.-M. Lehn in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, und VCH, Weinheim, **1992**, S. 447.
- [3] A. Pfeil, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 838.
- [4] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *27*, 2565; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095.
- [5] T. M. Garrett, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 557.
- [6] Siehe auch: E. C. Constable, R. Chotaila, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 64, zit. Lit.
- [7] R. Krämer, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [8] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490.
- [9] a) R. Köhler, R. Kirmse, R. Richter, J. Sieler, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *537*, 133; b) J. R. Bradbury, J. L. Hampton, D. P. Martone, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2392.
- [10] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645.
- [11] M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 733.
- [12] R. Krämer, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [13] R. Nasielski-Hinkens, M. Benedek-Vamos, D. Maetens, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 179.
- [14] A. Masschelein, A. Kirsch-De Mesmaeker, C. Verhoeven, R. Nasielski-Hinkens, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *129*, L13.
- [15] B. Kohn, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 522.
- [16] J. Nasielski, C. Moucheron, D. Verhoeven, R. Nasielski-Hinkens, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2573.
- [17] D. Z. Rodgers, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3904.
- [18] J. R. Hall, M. R. Litzow, R. A. Plowman, *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 2124; E. Müller, C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 849.
- [19] FAB- und Electrospray-Massenspektrometrie wurden bereits zur Identifizierung von in Lösung gebildeter Komplexe aus verschiedenen Liganden und Metall-Ionen eingesetzt; aus solchen Daten können direkt Informationen über Komplexbildegungsgleichgewichte erhalten werden: P. Baxter, A.

Van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, unveröffentlicht.

- [20] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138; C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [21] G. R. Newkome, Z.-q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, M. J. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 849; G. R. Newkome, G. R. Baker, M. J. Saunders, P. S. Russo, V. K. Gupta, Z.-q. Yao, J. E. Miller, K. Bouillion, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 752.
- [22] Schrittweiser Aufbau von verzweigten vielkernigen Komplexen: G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944, zit. Lit. Siehe auch: S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493.
- [23] a) Kristallstrukturdaten: Geeignete Einkristalle des Komplexes $1-(\text{BF}_4)_2\text{F}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung von $1-(\text{BF}_4)_2$ in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (anfänglich auf die Temperatur von flüssigem N_2 in Luft abgekühlt) bei Raumtemperatur erhalten. Ein Einkristall wurde aus einem Cluster von Kristallen ausgeschnitten und auf einen nichtrotierenden Goniometerkopf montiert (Philips-PW1100/16-Diffraktometer). $M = 4104.9$, monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/c$, $a = 33.978$ (10), $b = 30.141$ (9), $c = 20.840$ (6) Å, $V = 19846$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1374$, $Z = 4$, $\mu(\text{Cu}_K\alpha) = 33.755$ cm⁻¹ (Graphitmonochromator). Insgesamt wurden 9377 Reflexe bei -100°C aufgenommen, wobei die Temperatur durch eine Gasstromvorrichtung eigener Konstruktion erreicht und konstant gehalten wurde. Für alle Berechnungen wurde das Softwarepaket Enraf-Nonius Molen/VAX [23 b] benutzt, mit Ausnahme eines eigenen Datenreduktionsprogramms. Der durch schrittweises Abtasten erhaltene Rohdatensatz wurde nach der Lehmann-Larsen-Methode [23 c] in Intensitäten umgerechnet. Die Intensitäten von drei Reflexen, die während der gesamten Datenaufnahme als Standard stündliche gemessen wurden, zeigten eine Abnahme von 46%; es wurde daher eine zweite Aufnahme mit zwei Kristallen durchgeführt. Mit dem ersten wurden die Daten für $3^\circ < \theta < 35^\circ$ gemessen, mit dem zweiten die verbleibenden Daten. Für jeden der Kristalle wurde eine Absorptionskorrektur für eine lineare Abnahme der Intensität um 16% durchgeführt. Nach unabhängigen Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen, wobei letztere auf Psi-Scans basierten, wurde der Korrelationsfaktor zwischen beiden Datensätzen aus 120 gemeinsamen Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Die Struktur wurde mit dem Programm MULTAN [23 d] gelöst. Nach Verfeinerung der Schweratome wurden die Wasserstoffatome des Kerns über ihre berechneten Koordinaten ($\text{C}-\text{H} = 0.95$ Å) und isotrope Temperaturfaktoren wie $B(\text{H}) = 1.3$ Beqv (C°) Å² in die Strukturfaktorberechnungen eingeführt, aber nicht verfeinert. Der Gesamttemperaturfaktor der Struktur ist hoch (5.4 Å²), was auf eine gewisse Fehlordnung und ein geringes Beugungsvermögen hindeutet; die Genauigkeit ist daher geringer als üblicherweise zu erwarten. Vollständige Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate; $\sigma^2(F^2) = \sigma^2_{\text{counts}} + (pI)^2$, $R(F) = 0.103$, $R_w(F) = 0.147$. Die Koeffizienten für Streufaktoren und anormale Dispersion stammen aus Lit. [23 e]. b) B. A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4-SDP in Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. Van Koningveld, G. C. Bassi), Delft University Press, **1978**, S. 64–71; c) M. S. Lehmann, F. K. Larsen, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1974**, *30*, 580; d) G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *ibid.* **1970**, *26*, 274; *ibid.* **1971**, *27*, 368; e) D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV*, The Kynoch Press, Birmingham, **1974**, Tafeln 2.2b und 2.3.1; f) weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Umsetzung von Buckminsterfulleren C_{60} mit ortho-Chinodimethan: ein neuer Zugang zu stabilen C_{60} -Derivaten**

Von Pavel Belik, Andreas Gügel, Jochen Spickermann und Klaus Müllen*

Die Entwicklung eines effizienten Verfahrens zur Herstellung von Fullerenen durch Krätschmer et al. im Jahre

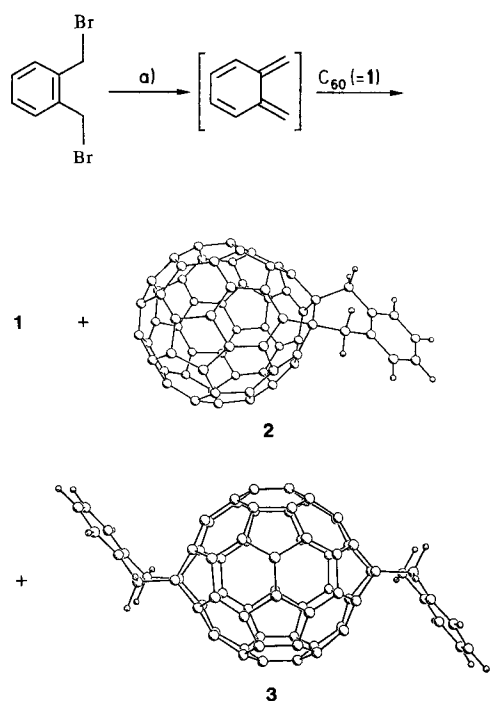
[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. P. Belik, Dipl.-Chem. A. Gügel, J. Spickermann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[**] Herrn Dipl.-Chem. Uwe Koch danken wir für die Formelbilder. Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem Förderzeichen 13N6076 gefördert.

1990^[1], die Entdeckung faszinierender Materialeigenschaften von Fullerenen und Fullerenderivaten^[2] sowie die Entwicklung effizienter Verfahren zur Trennung von Fullerenmischen^[3] führten dazu, daß in den letzten zwei Jahren eine kaum überschaubare Zahl an Publikationen zu dieser Stoffklasse erschien. Diese Arbeiten befaßten sich vorrangig mit physikalisch-chemischen Aspekten von Fullerenen, weniger mit deren Funktionalisierung^[4]. Diese Einseitigkeit hat folgende Gründe: 1) C_{60} **1** ist ein außerordentlich stabiles Molekül, welches die meisten Reaktionspartner nur reversibel addiert^[5], 2) Fullerene und Fullerenaddukte sind nur wenig löslich, 3) die Strukturaufklärung von Fullerenaddukten ist wegen der großen Anzahl von möglichen Reaktionsprodukten und Isomeren äußerst komplex und 4) zur Trennung der Fullerenaddukte sind leistungsfähige chromatographische Methoden notwendig. Dennoch gibt es bereits Arbeiten, in denen über erfolgreiche Synthesen und Isolierungen von Fullerenderivaten berichtet wird^[6]. Im folgenden stellen wir einen neuen Zugang zu stabilen C_{60} -Derivaten vor.

Zur Addition an das elektronenarme, leicht Radikale addierende „Super-Alken“ C_{60} **1** erschienen uns *o*-Chinodimethane^[7] besonders gut geeignet. Sie können, unterschiedlich funktionalisiert, in situ dargestellt werden^[8] und bilden sehr reaktive Diene, die selbst mit wenig reaktiven Dienophilen [4+2]-Cycloaddukte bilden.

Eine einfache Methode zur Erzeugung von *o*-Chinodimethan ist die Iodid-induzierte 1,4-Eliminierung an 1,2-Bis-(brommethyl)benzol, die üblicherweise in Dimethylformamid (DMF) durchgeführt wird^[9]. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von C_{60} **1** in DMF muß mit [18]Krone-6 als Phasentransferkatalysator die Synthese auf Toluol übertragen werden. Wird C_{60} **1** mit 1 Äquivalent 1,2-Bis-(brommethyl)benzol, 2,2 Äquivalenten KI sowie 8.1 Äquivalenten [18]Krone-6 in siedendem Toluol 6 h umgesetzt, so entstehen das Monoaddukt **2** (88% bezogen auf umgesetztes C_{60}) und das Bisaddukt **3** (7%). Nicht umgesetztes C_{60} **1** (37.8% bezogen auf eingesetztes C_{60}) wird zurückgewonnen (Schema 1).



Schema 1. Umsetzung von C_{60} mit *o*-Chinodimethan (für **3** ist stellvertretend nur eines der möglichen Isomere abgebildet) [15]. a) KI, [18]Krone-6, Toluol, Rückfluß.

1, **2** und **3** wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) an Polystyrolgel mit Toluol als Laufmittel getrennt^[10] (Abb. 1). Da die Reaktionsprodukte in Toluol ausreichend löslich sind (Löslichkeit des Monoaddukts: ca. 30 mg mL⁻¹), ist die Trennung von Zehngramm-Mengen Rohprodukt pro Tag auf einer 20 × 600 mm-Säule möglich^[13].

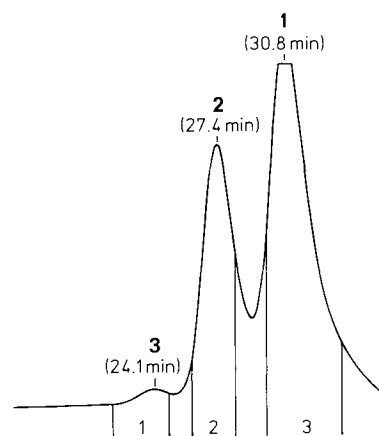
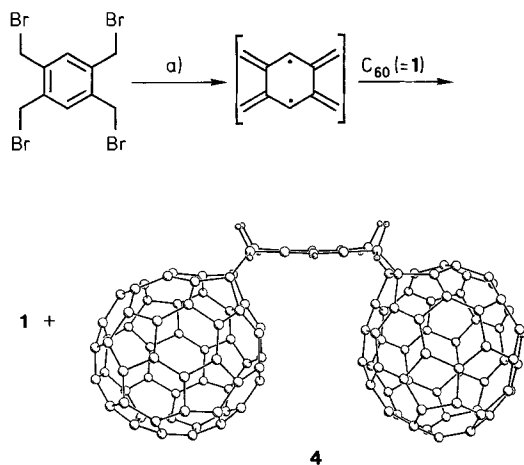


Abb. 1. Trennung von **1**, **2** und **3** mit den Schnittpunkten für die Fraktionen 1, 2 und 3. Säule: 20 × 600 mm; stationäre Phase: Shodex K-2001-Polystyrolgel, 5 µm, 50 Å; mobile Phase: 5 mL min⁻¹ Toluol; Detektion: UV bei 340 nm; Injektionsmenge: 1 mL der Toluollösung.

Die Reversibilität von Additionsreaktionen hat sich vielfach als zentrales Problem der C_{60} -Chemie erwiesen^[5]. Anhand des Elugramms des Rohprodukts sowie der Massenspektren der Fraktionen 1 und 2^[11] kann man jedoch erkennen, daß die Addukte **2** und **3** weder bei der Reaktion noch im Massenspektrometer fragmentieren. Das Monoaddukt sublimiert ab ca. 400 °C ohne Zersetzung. Ein Trisaddukt kann nur in Spuren nachgewiesen werden.

Wichtige Strukturinformationen liefert die NMR-Spektroskopie. Daß die Addition an einer Sechsring/Sechsring-Doppelbindung stattfindet, belegt die Zahl der ¹³C-NMR-Signale im Bereich aromatischer Kohlenstoffatome. Man findet hier 17 Signale, die auf eine C_{2v} -Symmetrie des Moleküls (bedingt durch schnelle Ringinversion der Cyclohexeneinheit) hinweisen. Bei der Addition an einer Fünfring/Sechsring-Doppelbindung würde durch das Wegfallen einer Spiegelebene im Produkt eine niedrigere Symmetrie resultieren. Die chemische Verschiebung der ¹³C-NMR-Signale der beiden an der Addition beteiligten C_{60} -Kohlenstoffatome ($\delta = 66.09$) sowie die Zahl der Signale im Bereich aromatischer Kohlenstoffatome schließen weiterhin ein 1,6-substituiertes [10]Annulen^[12] als Struktureinheit aus, für das 18 Signale im gleichen Bereich zu erwarten wären. Die Ringinversion des Cyclohexenringes ist bei Raumtemperatur in der NMR-Zeitskala langsam, was leicht an der Aufspaltung der Signale der Methylenprotonen erkannt werden kann.

Diese Synthese ist wegen ihrer Selektivität sowie wegen der hohen Stabilität der Addukte eine wertvolle Bereicherung der präparativen Fullerenchemie. Ihre Anwendbarkeit wurde anhand der analog durchgeführten Umsetzung von C_{60} mit Bis-*o*-chinodimethan (Schema 2) überprüft, wobei das Bisaddukt **4** mit GPC isoliert und ¹H-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert werden konnte. Typisch für Verbindung **4** – einem hantelförmigem Molekül – ist die verglichen mit C_{60} deutlich geringere Löslichkeit sowie die geringfügig längere Elutionszeit auf der GPC-Säule (alle bisher von uns untersuchten Fullerenderivate eluieren vor C_{60}). Dies erschwert die Isolierung größerer Mengen **4** erheblich.



Schema 2. Umsetzung von C_{60} mit Bis-*o*-chinodimethan (für **4** ist stellvertretend nur das *cis*-Isomer abgebildet) [15]. a) KI, [18]Krone-6, Toluol, Rückfluß.

Momentan untersuchen wir, ob sich zur Polymerisation geeignete Addukte darstellen lassen, z.B. durch Umsetzung mit Carboxy- sowie Hydroxygruppen-funktionalisierten *o*-Chinodimethanen.

Experimentelles

Versuchsdurchführung: C_{60} **1** (100 mg, 0.139 mmol) [13] 1,2-Bis(bromomethyl)benzol (37 mg, 0.139 mmol), KI (50 mg, 0.3 mmol) und [18]Krone-6 (300 mg, 1.13 mmol) in 50 mL Toluol werden 6 h im Dunkeln (Argon-Atmosphäre) unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und wäscht mit 5proz. NaOH sowie H_2O . Das Reaktionsgemisch wird unter Vakuum zur Trockne eingedunstet, der braune Feststoff in 10 mL Toluol aufgenommen und die Lösung durch einen 0.25 μm Teflon-Membranfilter filtriert. Im Anschluß an die nachstehend beschriebene chromatographische Trennung wurde Fraktion 2 mit Methanol ausgefällt und der braune Feststoff 4 h bei 100 °C und 10^{-2} Torr getrocknet.

Chromatographie [3, 14]: Elutionspumpe: Masterpumpe: M 305 mit Pumpenkopf 25 SC; Injektionspumpe: M 306 mit Pumpenkopf 25 SC; Detektor: UV-Detektor M 115 mit 0.3 μL Durchflußzelle (Lichtweg: 0.1 mm); Fraktions-sammler: 201 C; Säule: 20 \times 600 mm gefüllt mit Polystyrolgel (5 μm , 50 Å); Injektionsmenge: 1 mL der Toluollösung; mobile Phase: 5 mL min^{-1} Toluol.

Fr. 1: 7% **3** (Ausbeute bezogen auf umgesetztes C_{60}); MS (FD): m/z 822 ($[M + 2 - H]^+$, 8%), 824 (M^+ von **2**, 7), 928 (M^+ , 100), 944 ($[M + O]^+$, 9), 1032 (M^+ von Trisaddukt, 4); UV/VIS ($CHCl_3$): unstrukturiert.

Fr. 2: 88% **2** (Ausbeute bezogen auf umgesetztes C_{60}); MS (FD): m/z 824 (M^+ , 100%), 840 ($[M + O]^+$, 2), 928 (M^+ von **3**, 2); UV/VIS ($CHCl_3$): C_{60} -ähnlich, jedoch weniger strukturiert; 1H -NMR (500 MHz, $C_2Cl_4D_2$, 28 °C): δ = 4.46 (d verbreitert, 2H; CH_2); 4.82 (d verbreitert, 2H; CH_2); 7.57–7.59, 7.69–7.71 (m, AA'BB'-System des Arens); Messung bei 125 °C: δ = 4.70 (s, 4H; CH_2); ^{13}C -NMR (125 MHz, $C_2Cl_4D_2$, 80 °C, *J*-moduliertes Spinecho für ^{13}C): δ = 45.28 (Benzyl-C); 66.09 (aliph. quartäre C_{60} -C-Atome); 128.02, 128.09 (H-subst. aromat. C-Atome); 135.76, 138.21, 140.20, 141.66, 142.13, 142.30, 142.62, 143.17, 144.78, 145.42, 145.49, 145.51, 145.85, 146.30, 146.52, 147.76 und 156.93 (17 Arensignale).

Fr. 3: 37.8% **1** (Ausbeute bezogen auf eingesetztes C_{60}).

4: 1H -NMR (500 MHz, CS_2 , 28 °C): δ = 4.79 (d verbreitert, 4H; CH_2); 5.27 (d verbreitert, 4H; CH_2); 8.18 (s, 2H; Aren).

Eingegangen am 12. September 1992 [Z 5569]

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [2] Siehe beispielsweise R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 127–134; P. W. Stephens, D. Cox, J. W. Lauher, L. Mihaly, J. B. Wiley, P. Allemand, A. Hirsch, K. Holzer, Q. Li, J. D. Thompson, F. Wudl, *Nature* **1992**, 355, 331–332; Y. Wang, L. Cheng, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1530–1532.
- [3] A. Gügel, M. Becker, D. Hammel, L. Mindach, J. Räder, T. Simon, M. Wagner, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 666–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 644–645; M. S. Meier, J. P. Selegue, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1924–1926.
- [4] Von den im Zeitraum 1.5.1992–25.8.1992 erschienenen 334 Publikationen befaßten sich nur 13 mit der Funktionalisierung von Fullerenen; siehe beispielsweise T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7300–7301.

- [5] Nach unserer Erfahrung addieren Verbindungen wie Allylmagnesiumbromid, Phenyllithium, Diphenylisobenzofuran oder Tetraphenylcyclopentadien reversibel an C_{60} , wobei die Retro-Reaktion zum Teil schon bei Raumtemperatur in Lösung stattfindet. Immer aber beobachtet man extensive Fragmentierung und Retro-Reaktionen der Addukte im Massenspektrometer unter FD- oder FAB-Bedingungen.
- [6] Beispielsweise J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. J. Hollander, *Science* **1991**, 252, 312–313; T. Suzuki, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarson, *ibid.* **1991**, 254, 1186–1188; A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 808–810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 766–768.
- [7] J. J. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 270–276; J. L. Charlton, M. M. Alauddin, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2873–2889.
- [8] Siehe beispielsweise P. G. Sammes, *Tetrahedron* **1976**, 32, 405–422; K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 539–556; W. Oppolzer, D. A. Roberts, T. G. C. Bird, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2017–2021; W. Oppolzer, D. A. Roberts, *ibid.* **1980**, 63, 1703–1705; R. Gray, C. G. Harruff, J. Krymowski, J. Peterson, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2892–2893; Y. Tamura, A. Wada, M. Sasho, Y. Kita, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4283–4286; T. Tuschka, K. Naito, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 70–76; Y. Ito, M. Nakatsuka, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 863–865; Shin-ichi Inaba, R. M. Wehmeyer, M. W. Forkner, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 339–344.
- [9] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1701–1705; M. P. Cava, A. A. Deana, K. J. Muth, *ibid.* **1959**, 81, 6458–6460.
- [10] Die die Trennung verursachenden Faktoren sind nicht bekannt. Ein reiner Größenausschlußmechanismus kann jedoch wegen der nur geringen Größenunterschiede der Produkte sowie wegen der sehr langen Retentionszeiten ausgeschlossen werden. Ähnlich gute Trennungen wurden jedoch auch bei anderen C_{60} -Additionsprodukten festgestellt.
- [11] Die FD-Massenspektren wurden auf einem ZAB 2-SE-FPD (VG-Instruments) gemessen. Die Probe wurde in CS_2 gelöst auf den Emitterfaden aufgebracht.
- [12] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1015–1039.
- [13] Das durch Chromatographie über Polystyrolgel gereinigte C_{60} (siehe Lit. [3]) enthält selbst nach Trocknen bei 80 mbar und 80 °C noch Toluol (nach TGA-Messungen 3 Äquiv.). Durch 24stündiges Trocknen im Ölpumpenvakuum bei 200 °C kann das Toluol vollständig entfernt werden. Das toluolfreie C_{60} wurde für weitere Umsetzungen verwendet.
- [14] Pumpen, Detektor und Fraktionsammler der Fa. Gilson (Abimed Analysen-Technik GmbH, Langenfeld); Säule der Fa. Showadenko.
- [15] Die Strukturen wurden mit dem Kraftfeldprogramm MOMO optimiert (H. Beck, M. Dyrbusch, E. Egert, MOMO, Version 1.0, Universität Frankfurt, 1991), die kartesischen Koordinaten in XP (XP-Interactive Molecular Graphics, Version 4.1, Siemens Analytical X-Ray Inst. Inc., 1990) übertragen und bearbeitet.

Darstellung des Tris(9-fluorenyliden)-cyclopropan-Dianions und verwandter Dianionen – [3]Radialene mit neuartigen elektronischen Eigenschaften**

Von Masahiko Iyoda*, Hiroyuki Kurata, Masaji Oda, Chiaki Okubo und Kichisuke Nishimoto*

Professor Emanuel Vogel zum 65. Geburtstag gewidmet

Nach der Hückel-MO-Theorie für cyclische Polyene wirken Fünfringe als Elektronenacceptoren, Dreiringe dagegen als Elektronendonoren. Es ist daher zu erwarten, daß die

- [*] Prof. Dr. M. Iyoda
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tokyo Metropolitan University
Hachioji, Tokyo 192-03 (Japan)
H. Kurata, Prof. Dr. M. Oda
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)
Prof. Dr. K. Nishimoto, C. Okubo
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka City University
Sumiyoshi-ku, Osaka 558 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der CIBA-Geigy Foundation (Japan) for the Promotion of Science sowie vom Ministry of Education, Science and Culture (Grant-in-Aid for Scientific Research No. 63540396) gefördert.