

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**, *84*, 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. Chotalia, *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. Kohne, 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 Komplexierungsgleichgewichte 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. Cianio, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944, zit. Lit. Siehe auch: S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Cianio, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493.
- [23] a) Kristallstrukturdaten: Geeignete Einkristalle des Komplexes  $\mathbf{1} \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung von  $\mathbf{1} \cdot (\text{BF}_4)_2$  in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (anfänglich auf die Temperatur von flüssigem  $\text{N}_2$  in Luft abgekühlt) bei Raumtemperatur erhalten. Ein Einkristall wurde aus einem Cluster von Kristallen ausgeschnitten und auf einem nichtrotierenden Goniometerkopf montiert (Philips PW1100/16-Diffraktometer).  $M = 4104.9$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 33.978$  (10),  $b = 30.141$  (9),  $c = 20.840$  (6)  $\text{\AA}$ ,  $V = 19846 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{theor.}} = 1374$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 33.755 \text{ cm}^{-1}$  (Graphitmonochromator). Insgesamt wurden 9377 Reflexe bei  $-100^\circ\text{C}$  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 erhältene Rohdatensatz wurden nach der Lehmann-Larsen-Methode [23 c] in Intensitäten umgerechnet. Die Intensitäten von drei Reflexen, die während der gesamten Datenaufnahme als Standard stündlich 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 ( $\text{C}-\text{H} = 0.95 \text{ \AA}$ ) und isotrope Temperaturfaktoren wie  $B(\text{H}) = 1.3 \text{ BeqV}$  ( $\text{\AA}^2$ ) in die Struktur faktorenberechnungen einge führt, aber nicht verfeinert. Der Gesamttemperaturfaktor der Struktur ist hoch ( $5.4 \text{ \AA}^2$ ), 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;  $\sigma^2(F^2) = \sigma^2_{\text{counts}} + (PF)^2$ ,  $R(F) = 0.103$ ,  $Rw(F) = 0.147$ . Die Koeffizienten für Streufaktoren und anomale 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 Koningsveld, 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. B* **1970**, *26*, 274; *ibid. A* **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, CB3 0EW, Cambridge, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

## Umsetzung von Buckminsterfulleren C<sub>60</sub> mit ortho-Chinodimethan: ein neuer Zugang zu stabilen C<sub>60</sub>-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

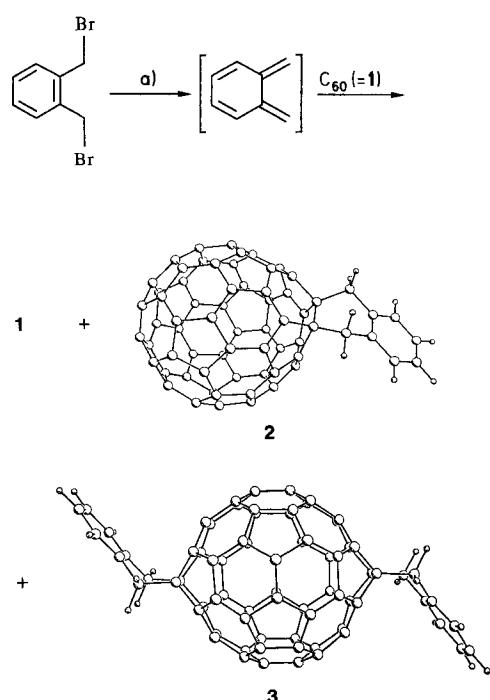
[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. P. Belik, Dipl.-Chem. A. Gügel, J. Spickermann  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, D-6500 Mainz

[\*\*] 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<sup>[1]</sup>, die Entdeckung faszinierender Materialeigenschaften von Fullerenen und Fullerenderivaten<sup>[2]</sup> sowie die Entwicklung effizienter Verfahren zur Trennung von Fullerengemischen<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup>. Diese Einseitigkeit hat folgende Gründe: 1)  $C_{60}$  **1** ist ein außerordentlich stabiles Molekül, welches die meisten Reaktionspartner nur reversibel addiert<sup>[5]</sup>, 2) Fullerene und Fullerendarivate sind nur wenig löslich, 3) die Strukturaufklärung von Fullerendarivaten ist wegen der großen Anzahl von möglichen Reaktionsprodukten und Isomeren äußerst komplex und 4) zur Trennung der Fullerendarivate sind leistungsfähige chromatographische Methoden notwendig. Dennoch gibt es bereits Arbeiten, in denen über erfolgreiche Synthesen und Isolierungen von Fullerenderivaten berichtet wird<sup>[6]</sup>. 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** erschien uns *o*-Chinodimethane<sup>[7]</sup> besonders gut geeignet. Sie können, unterschiedlich funktionalisiert, *in situ* dargestellt werden<sup>[8]</sup> 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<sup>[9]</sup>. 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).



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

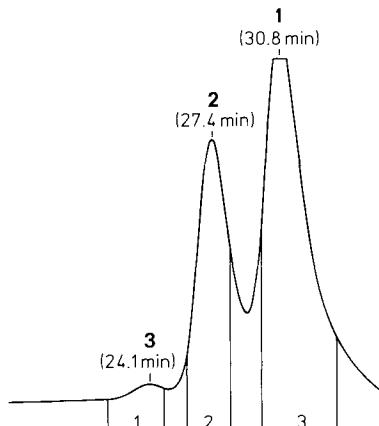
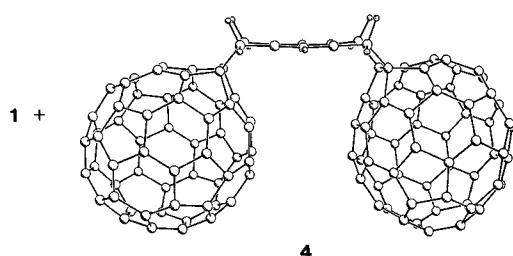
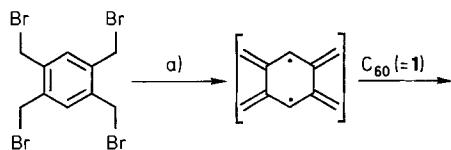


Abb. 1. Trennung von **1**, **2** und **3** mit den Schnittpunkten für die Fraktionen 1, 2 und 3. Säule: 20 × 600 mm; stationäre Phase: Shodex K-2001-Polystyrolgel, 5 µm, 50 Å; mobile Phase: 5 mL min<sup>-1</sup> Toluol; Detektion: UV bei 340 nm; Injektionsmenge: 1 mL der Toluollösung.

Die Reversibilität von Additionsreaktionen hat sich vielfach als zentrales Problem der  $C_{60}$ -Chemie erwiesen<sup>[5]</sup>. Anhand des Elugramms des Rohprodukts sowie der Massenspektren der Fraktionen 1 und 2<sup>[11]</sup> 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 <sup>13</sup>C-NMR-Signale im Bereich aromatischer Kohlenstoffatome. Man findet hier 17 Signale, die auf eine  $C_{2v}$ -Symmetrie des Moleküls (bedingt durch schnelle Ringinversion der Cyclohexen-Einheit) 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 <sup>13</sup>C-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<sup>[12]</sup> 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 Fullerenechemie. 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 <sup>1</sup>H-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- $\alpha$ -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  $\alpha$ -Chinodimethanen.

### Experimentelles

Versuchsdurchführung:  $C_{60}$  **1** (100 mg, 0.139 mmol) [13] 1,2-Bis(brommethyl)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 eingengegt, der braune Feststoff in 10 mL Toluol aufgenommen und die Lösung durch einen 0.25  $\mu$ m 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<sup>-2</sup> 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  $\mu$ L Durchflußzelle (Lichtweg: 0.1 mm); Fraktionsampler: 201 C; Säule: 20  $\times$  600 mm gefüllt mit Polystyrolgel (5  $\mu$ m, 50 Å); Injektionsmenge: 1 mL der Toluollösung; mobile Phase: 5 mL min<sup>-1</sup> Toluol.

Fr. 1: 7% **3** (Ausbeute bezogen auf umgesetztes  $C_{60}$ ); MS (FD):  $m/z$  822 ([ $M$  von **2** – 2H]<sup>+</sup>, 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,  $C_6D_6$ , 28 °C):  $\delta$  = 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:  $\delta$  = 4.70 (s, 4H;  $CH_2$ );  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $C_6D_6$ , 80 °C,  $J$ -moduliertes Spinecho für  $^{13}C$ ):  $\delta$  = 45.28 (Benzyl-C); 66.09 (aliphat. 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):  $\delta$  = 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. Holczer, 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 Tetraphenylcyclopentadienon 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 Größenauschlußmechanismus 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-Instrument) 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 Ölumpenvakuum bei 200 °C kann das Toluol vollständig entfernt werden. Das toluolfreie  $C_{60}$  wurde für weitere Umsetzungen verwendet.

[14] Pumpen, Detektor und Fraktionssammler der Fa. Gilson (Abimed Analyse-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-fluorenylidene)-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.