

- aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme stimmen mit den gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **1a**, **1b** und **2** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58049 angefordert werden.
- [6] Zur Struktur von  $(\text{PPh}_3)_4[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  vgl. auch M. Laing, P. M. Kiernan, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 221.
- [7] A. Broll, A. Simon, H. G. von Schnerring, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969, 367, 1.
- [8] Vgl. auch A. Müller, E. Krickemeyer, V. Wittneben, H. Bögge, M. Lemke, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1512.
- [9] J. C. Wildervanck, F. Jellinck, *J. Less-Common Met.* 1971, 24, 73; N. W. Alcock, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 1965, 19, 79; V. J. Federov, *Chalcogenides of Refractory Transition Metals. Quasi One-dimensional Compounds (russ.)*, „Nauka“, Novosibirsk, 1988.
- [10] Die Metallzentren sollten in  $\text{Re}_2\text{S}$ , auch nach den ESCA-Daten ( $E_{\text{p}}$ -Werte in eV) (etwa) in der formalen Oxidationsstufe +IV vorliegen:  $E_{\text{p}}$ -Werte (Re  $4f_{7/2}$ ):  $\text{Re}_2\text{S}_7$ : 41.8 (Au  $4f_{7/2}$ , 84.0); zum Vergleich:  $\text{Re}^{\text{IV}}\text{S}_2$ : 42.0 (Au  $4f_{7/2}$ , 84.0),  $(\text{PPh}_3)_4[\text{Re}^{\text{VII}}\text{S}_4]$ : 43.6 (C  $1s_{\text{int}}$ , 285.0);  $(\text{PPh}_3)_4[\text{Re}^{\text{V}}\text{S}(\text{S}_4)_2]$ : 43.0 (C  $1s_{\text{int}}$ , 285.0), 3: 42.3 (C  $1s_{\text{kont}}$ , 285.0).
- [11] A. Müller, V. Fedin, K. Hegetschweiler, W. Amrein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 1795.
- [12] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* 1980, 92, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 875. Dies ist in Einklang mit dem Befund, daß sich aus  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  beim Erhitzen in Lösung in Gegenwart von  $\text{S}_x^{2-}$ -Ionen dreikernige  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Cluster (sogar quantitativ: A. Müller, E. Krickemeyer, *Inorg. Synth.* 1990, 27, 47) und aus  $[\text{ReO}_4]^-$  entsprechend vierkernige  $\text{Re}^{\text{IV}}$ -Cluster [3] bilden.
- [13] Vgl. beispielsweise A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1985, S. 1099.
- [14] Erstmals beobachtet bei der Bildung von  $[\text{W}_3\text{S}_9]^{2-}$  und  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]^{2-}$  aus tetraedrischen  $\text{d}^0$ -Thioanionen (vgl. Lit. bei A. Müller, *Polyhedron* 1986, 5, 323).

## $\text{C}_{60}\text{H}_4$ : Kinetik und Thermodynamik der mehrfachen Addition an $\text{C}_{60}$ \*\*

Craig C. Henderson, Celeste McMichael Rohlfing,  
Roger A. Assink und Paul A. Cahill\*

Die Regiochemie der Addition von XY an Fullerene ist theoretisch und experimentell intensiv untersucht worden<sup>[1–3]</sup>. Bei  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  und wahrscheinlich auch den höheren Fullerenen werden sowohl die kinetischen als auch die thermodynamischen Produkte durch eine „lokalisierte“ Addition erhalten, d.h. durch 1,2-Addition an eine 6-6-Bindung oder durch 1,4-Addition an einen Sechsring. Bei  $\text{C}_{70}$  führt die Addition an eine 6-6-Bindung in der Nähe der Molekülpole zu den stabilsten Produkten, was durch Berechnungen und Experimente bestätigt wird. Für Produkte der 1,4-Addition an einen Sechsring in der Äquatorregion des  $\text{C}_{70}$ -Moleküls werden jedoch nur geringfügig höhere Energien vorhergesagt. Fragen zur Regiochemie sowohl der kinetischen als auch der thermodynamischen Produkte der mehrfachen Addition an  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{70}$  wurden bislang nicht geklärt, sind aber von großer Bedeutung bei der chemischen Modifizierung der Fullerenen in Hinblick auf Anwendungen, die von pharmazeutischen bis hin zu materialwissenschaftlichen reichen. Wir berichten nun über die Synthese, Isolierung, Charakterisierung und Gleichgewichtseinstellung einiger Isomere von  $\text{C}_{60}\text{H}_4$ . In Verbindung mit ab-initio-Hartree-Fock-Rechnungen wurde so ein Einblick in die Regiochemie der mehrfachen Addition an  $\text{C}_{60}$  gewonnen. Bemerkenswert ist, daß das Hauptprodukt der kinetisch kontrollierten Hydroborierung und das thermodynamisch stabilste

[\*] Dr. P. A. Cahill, Dr. C. C. Henderson, Dr. C. M. Rohlfing, Dr. R. A. Assink  
Chemistry of Organic Materials, Sandia National Laboratories  
Albuquerque, NM 87185-0368 (USA)  
Telefax: Int. + 505/844-9624

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy (Laboratory Directed Research and Development Program, DE-AC04-94AL85000) gefördert.

Isomer von  $\text{C}_{60}\text{H}_4$  1,2,3,4- $\text{C}_{60}\text{H}_4$  **1** ist (Abb. 1), in dem die vier Wasserstoffatome an benachbarte 6-6-Bindungen addiert wurden<sup>[4, 5]</sup>.

Die Hydroborierung von  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{70}$  führte zu einem Isomer  $\text{C}_{60}\text{H}_2$ <sup>[1]</sup> und zu zwei Isomeren  $\text{C}_{70}\text{H}_2$ <sup>[2]</sup>, die alle Produkte von 1,2-Additionen an 6-6-Bindungen sind. Diese Produkte sind auf

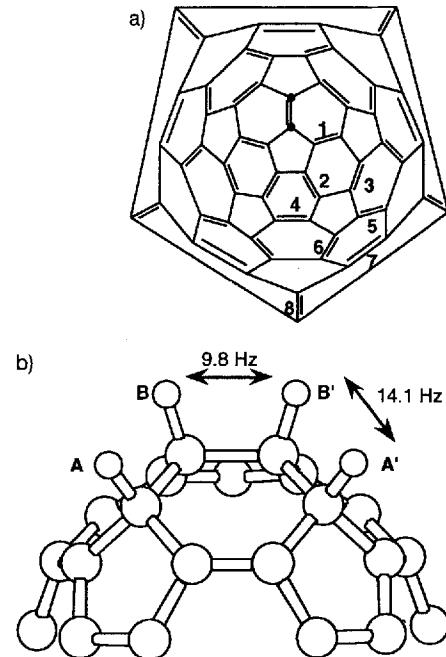


Abb. 1. a) Veranschaulichung der acht Isomere von  $\text{C}_{60}\text{H}_4$ , die aus 1,2-Additionen an 6-6-Bindungen von  $\text{C}_{60}$  hervorgehen, durch Numerierung der Bindungen von  $\text{C}_{60}$ , von denen jeweils eine zusätzlich zur zentralen Bindung (●=●) hydriert ist. Die Zahlen entsprechen den im Text für die Isomere verwendeten Formelnummern [6]. b) Teilstruktur von 1 mit Angabe der  $^3J(\text{H}, \text{H})$ -Werte.

allen Rechenniveaus die thermodynamisch bevorzugten Isomere. Nach semiempirischen Rechnungen sollten sich bei  $\text{C}_{60}\text{H}_4$  die höchste und die niedrigste Bildungsenergie der Isomere, die durch eine Addition an 6-6-Bindungen zugänglich sind (Abb. 1a), nur um  $3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  unterscheiden<sup>[6]</sup>. Vier der acht Isomere liegen danach nur maximal  $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem energieärmsten Isomer 4 („orthogonale“ Addition der  $\text{H}_2$ -Paare, vgl. Abb. 1a). Diese Werte sind jedoch fragwürdig, da kürzlich veröffentlichte Ergebnisse darauf hindeuten, daß semiempirische Rechnungen für die nahe beieinander liegenden Energien der Fullerenisomere nicht verlässlich sind<sup>[7, 8]</sup>. Wir haben daher auch ab-initio-Rechnungen der identifizierten Isomere durchgeführt.

Der theoretische Ansatz entspricht demjenigen, den wir bei unseren Untersuchungen der Isomere von  $\text{C}_{60}\text{H}_2$  und  $\text{C}_{70}\text{H}_2$  beschrieben haben<sup>[7]</sup>. Die acht Isomere von  $\text{C}_{60}\text{H}_4$  wurden mit GAUSSIAN92-Programmen<sup>[9]</sup> berechnet. Die vollständigen Geometrieoptimierungen wurden auf dem Hartree-Fock(HF)-Niveau unter Verwendung der 3-21G- und 6-31G\*-Basissätze vorgenommen, wobei letzterer einen Satz sphärischer harmonischer d-Funktionen an jedem Kohlenstoffatom enthielt. Die erhaltenen relativen HF/6-31G\*-Energien sind sehr wahrscheinlich gute Abschätzungen der relativen Freien Energien der  $\text{C}_{60}\text{H}_4$ -Isomere, da dieser Ansatz die relativen Energien der  $\text{C}_{70}\text{H}_2$ -Isomere bereits mit chemischer Genauigkeit liefert<sup>[8]</sup>. Im krasen Unterschied zu den MNDO-PM3-Ergebnissen sagen die Rechnungen mit beiden Basissätzen der ab-initio-Theorie 1,2,3,4- $\text{C}_{60}\text{H}_4$  **1** als das Isomer mit der niedrigsten Energie voraus (Tabelle 1). Die Struktur ist auf dem HF/6-31G\*-Niveau gegenüber

Tabelle 1. Relative Energien [kcal mol<sup>-1</sup>] für die C<sub>60</sub>H<sub>4</sub>-Isomere 1–8, jeweils basierend auf vollständig optimierten Geometrien.

Isomer	H an C	MNDO-PM3[6]	HF/3-21G	HF/6-31G*
1	1,2,3,4	3.3	0.0	0.0
2	1,2,7,21	3.5	6.1	6.6
3	1,2,16,17	2.4	8.1	8.5
4	1,2,18,36	0.0	3.2	4.0
5	1,2,34,35	0.2	4.1	4.9
6	1,2,33,50	0.4	3.5	4.2
7	1,2,51,52	0.6	3.9	4.8
8	1,2,55,60	0.5	3.9	4.8

dem energetisch nächsthöheren Isomer **4** um 4.0 und gegenüber dem energiereichsten Isomer **3** um 8.5 kcal mol<sup>-1</sup> bevorzugt<sup>[10]</sup>.

Die Reaktion von C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> mit BH<sub>3</sub>·THF (1 Äquiv.) lieferte ein Gemisch aus sechs Produkten, wobei 1,2,3,4-C<sub>60</sub>H<sub>4</sub> **1** etwa 50% der gesamten C<sub>60</sub>H<sub>4</sub>-Menge ausmachte (NMR-Untersuchung, Tabelle 2). Chromatographisch ließen sich jedoch nach

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten (400 MHz (sofern nicht anders angegeben), [D<sub>8</sub>]Toluol, 25 °C, TMS), Strukturzuordnung und prozentuale Zusammensetzung der Produkte der Hydroborierung von C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>.

Produkt	spektroskopische Daten	Isomer	Anteil [%]	isolierbar [a]
A	$\delta = 5.55$ (AB-Quartett, $\Delta\delta = 0.18$ , $^3J(H,H) = 15.8$ Hz)	unbekannt	20	ja
B	$\delta = 5.36$ (2H, s), $\delta = 5.05$ (AB-Quartett, $\Delta\delta = 0.24$ , $^3J(H,H) = 15.5$ Hz)	<b>4</b>	20	ja
C	$\delta = 5.03$ (AA'BB', $\Delta\delta = 0.75$ , $^3J_{AB} = 14.1 \pm 0.5$ , $^3J_{BB'} = 9.8 \pm 0.5$ , $^4J_{AB'} = -0.2 \pm 0.5$ , $^5J_{AA'} = 1.7 \pm 0.2$ Hz)	1	50	ja
D	$\delta = 5.85$ (AB-Quartett, 200 MHz, $\Delta\delta = 0.15$ , $^3J(H,H) = 15.5$ Hz)	unbekannt	7	nein
E	$\delta = 5.59$ (AB-Quartett, 200 MHz, $\Delta\delta = 0.15$ , $^3J(H,H) = 16.3$ Hz)	unbekannt	2	nein
F	$\delta = 6.33$ (s, 200 MHz)	<b>8</b>	1	nein

[a] Nichtisolierbare Produkte isomerisieren oder zersetzen sich bei der chromatographischen Trennung.

weitgehender Abtrennung der Ausgangsverbindung nur drei Produkte nachweisen (Abb. 2). Das Isomer **1** (= C) wird als letzte Verbindung auf einer Buckyclutcher-I-HPLC-Säule<sup>[11]</sup> mit Toluol/Hexan (1/1) vollständig von den anderen C<sub>60</sub>H<sub>4</sub>-Produkten getrennt. Die Gesamtausbeute an C<sub>60</sub>H<sub>4</sub>-Produkten (nichtkorrigierte Peakflächen) beträgt <2% bezogen auf C<sub>60</sub> und 10%, wenn C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> als Ausgangsmaterial verwendet wird. Ein Gemisch der C<sub>60</sub>H<sub>4</sub>-Isomere A und B isomerisiert auf einer mit Platin dotierten Buckyclutcher-I-Säule zu **1**. Dies legt nahe, daß **1** das thermodynamisch stabilste Isomer ist, ein Ergebnis, das in Einklang mit den ab-initio-Berechnungen ist.

Das 400MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** in [D<sub>8</sub>]Toluol zeigt ein AA'BB'-Spinsystem, das bei  $\delta = 5.03$  zentriert ist (Abb. 3a). Eine Simulation dieses Spektrums ist in Abbildung 3b wiedergegeben. Die gute Übereinstimmung der beiden Spektren liefert einen deutlichen Beleg für die Struktur des Produkts. Die in der Simulation verwendeten Parameter sind  $\Delta\delta = 300$  Hz,  $^3J_{AB} = 14.1 \pm 0.5$ ,  $^3J_{BB'} = 9.8 \pm 0.5$ ,  $^4J_{AB'} = -0.2 \pm 0.5$  und  $^5J_{AA'} = 1.7 \pm 0.2$  Hz. Die Variation dieser Werte über die angegebenen Fehlergrenzen hinaus führt zu erheblichen Unterschieden zwischen gemessenem und simuliertem Spektrum.

Die AB-Kopplung zwischen den Wasserstoffatomen an einer 6-6-Bindung beträgt 14.1 Hz, was dem Wert von 15.7 Hz bei C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> nahekommt. Die BB'-Kopplung zwischen den Wasser-

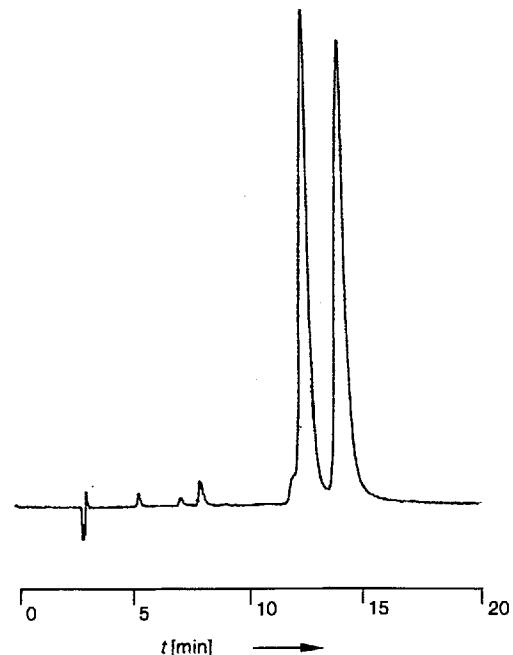


Abb. 2. Chromatogramm des Produktgemisches aus der Reaktion von BH<sub>3</sub> mit C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>, Detektion bei 340 nm, vorgereinigt durch Abtrennung der Ausgangsverbindung (Buckyclutcher-I-Säule, 10 mm × 25 cm, Hexan/Toluol (1/1), Fließgeschwindigkeit 4.5 mL min<sup>-1</sup>). Verbindungen (Elutionszeiten [min]): Lösungsmittel (3.05), C<sub>60</sub> (5.24), C<sub>70</sub> (7.07), C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> (7.96), Schulter von E, Gemisch aus A und B (12.44), 1 (13.97). A und B wurden mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (18/82) als Eluens nach dem Entfernen von 1 getrennt.

stoffatomen an einer 6-5-Bindung beträgt 9.8 Hz. Der Grund für diese kleinere Kopplungskonstante ist unklar, der Wert ist aber für vicinale, *cis*-ständige Wasserstoffatome plausibel. Die AB'-Kopplungskonstante ist mit -0.2 Hz nahe bei 0, was wie-

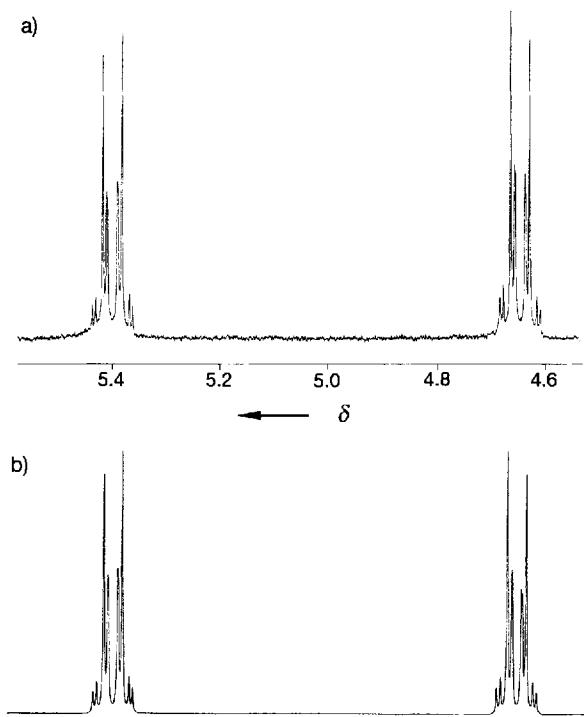


Abb. 3. a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** (400 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 25 °C, TMS). b) Mit einer Linienverbreiterung von 0.1 Hz simuliertes Spektrum. Kopplungskonstanten siehe Tabelle 2. Die Kopplungskonstante in C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> beträgt  $^3J_{AB} = 15.7$  Hz (6-6-Bindung).

derum in Einklang mit der angenommenen Orientierung der C-H-Bindungen zueinander steht<sup>[12]</sup>. Schließlich koppeln die terminalen AA'-Wasserstoffatome über die Doppelbindung des Sechsringes, was zu einer kleinen positiven Kopplungskonstanten von 1.7 Hz führt. Das gemessene Spektrum läßt sich eindeutig dem 1,2,3,4-Isomer **1** zuordnen. Die einzige weitere Struktur, die ein solches Spektrum liefern würde, ist das 1,6,7,8-Isomer, das bei der 1,2-Addition von Wasserstoff an zwei durch eine 6-5-Bindung getrennte 6-5-Bindungen entstünde. Die Bildung dieses Isomers ist jedoch unwahrscheinlich, da eine X<sub>2</sub>-Addition an 6-5-Bindungen von C<sub>60</sub> nie experimentell beobachtet wurde und die Rechnungen ergeben, daß sie auf allen Theorieniveaus mindestens 20 kcal mol<sup>-1</sup> energetisch ungünstiger als die Addition an 6-6-Bindungen ist.

Die in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Isomere A – E gemessenen Kopplungskonstanten sind sämtlich in Einklang mit 1,2-Additionen an 6-6-Bindungen. Die Zuordnung des Produktes F mit einem Signal bei  $\delta$  = 6.33 zu **8** ist unsicher, jedoch in Einklang mit der Tatsache, daß das C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>-Signal stark tieffeldverschoben ist ( $\delta$  = 5.93). Alle anderen Signale von C<sub>60</sub>H<sub>4</sub>-Produkten sind gegenüber denen von C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> zu höherem Feld verschoben. B kann eindeutig der Verbindung **4** zugeordnet werden, die spektroskopischen Daten der Produkte A, D und E passen allerdings zu jedem der übrigen fünf Isomeren. Wir beabsichtigen, die Strukturen dieser Isomeren durch Röntgenstrukturanalysen aufzuklären.

### Experimentelles

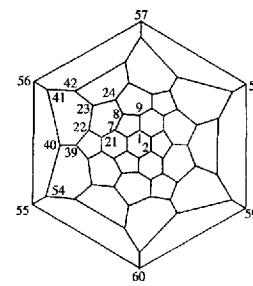
Zu einer Lösung von 10 mg (14  $\mu$ mol) C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> [1] in 15 mL Toluol wurden 14  $\mu$ L einer 1.0 M Lösung von BH<sub>3</sub> in THF bei 0 °C unter Argon gegeben. Das Gemisch wurde 45 min bei 0 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt (45 min) und durch die Zugabe von 1.0 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Durch präparative Chromatographie auf einer Bucky-clutcher-1-Säule (10 mm  $\times$  25.0 cm, Toluol/Hexan (1/1)) wurde die C<sub>60</sub>H<sub>4</sub>-Fraktion abgetrennt. Die Gesamtausbeute an C<sub>60</sub>H<sub>4</sub>-Produkten betrug 10 %. Das sind weniger als die Ausbeuten von 20 – 30 % an C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>, die aus C<sub>60</sub> unter ähnlichen Bedingungen erhalten wurden. (Die C<sub>60</sub>H<sub>4</sub>-Isomere wurden zunächst als Nebenprodukte (< 1 % Ausbeute) in dieser Reaktion erhalten.) Positiv-Ionen-FAB-MS (Produktgemisch):  $m/z$  724.0309, berechnet 724.0313 (kein Hinweis auf C<sub>60</sub>H<sub>6</sub>). Drei C<sub>60</sub>H<sub>4</sub> Isomere wurden getrennt (Tabelle 2). Das UV/VIS-Spektrum von C (= 1) in Toluol/Hexan (1/1) zeigt ein Tailing ab 290 nm mit einer Schulter bei 342 nm und ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 442 nm, die beide für dieses Substitutionsmuster charakteristisch sein könnten. Positiv-Ionen-FAB-MS:  $m/z$  724.0309, berechnet 724.0313. Für A wurde ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 325 nm und schwache Absorptionsmaxima bei 410 und 430 nm gemessen. Bei B fehlen ausgeprägte Maxima, Schultern treten bei 330, 380 und 425 nm und eine breite Absorptionsbande bei 475 nm auf. Die Verbindungen können nur als konzentrierte Lösungen erhalten werden (1 mg mL<sup>-1</sup>), die gewöhnlich bei Licht und an Luft gehandhabt werden können. Die Lösungen sind bei –20 °C unbegrenzt haltbar, das Entfernen des Lösungsmittels führt aber zu Feststoffen, die sich nicht vollständig wieder lösen lassen.

Die Produkte A und B, die zuvor von C (= 1) getrennt worden waren, wurden auf einer Buckyclutcher-1-Säule eluiert, die eine ungewöhnlich hohe Restmenge an Platin aus der Herstellung der Buckyclutcher-Liganden enthielt. Wiederholte Eluerungen führten zur Umwandlung von A und B in C.

Eingegangen am 28. Oktober 1993,  
ergänzte Fassung am 27. Dezember 1993 [Z 6462]

- [1] Zu C<sub>60</sub>XY siehe a) C. C. Henderson, P. A. Cahill, *Science* **1993**, *259*, 1885; b) A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 766; c) A. Hirsch, T. Grosser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1061; d) N. Matsuzawa, D. A. Dixon, T. Fukunaga, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7594; e) C. C. Henderson, P. A. Cahill, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 570; f) S. Ballenweg, R. Gleiter, W. Krätschmer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3737.
- [2] Zu C<sub>70</sub>XY siehe Lit [7]; H. R. Karfunkel, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1468; Lit [1c]; C. C. Henderson, C. M. Rohlfing, P. A. Cahill, vorgestellt bei der Tagung der American Chemical Society, August 1993.
- [3] Eine neue Übersicht zur Chemie der Fullerene: R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1993**, *363*, 685; siehe auch A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138.

- [4] Die Numerierung entspricht der in Abb. 2 in R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 813:



- [5] Die Isolierung von **1** wurde zunächst auf der Frühjahrstagung der Materials Research Society vorgestellt, San Francisco, CA, USA, April 1993. Auch die Bildung einiger C<sub>60</sub>H<sub>4</sub>- und C<sub>70</sub>H<sub>4</sub>-Isomere durch die Reduktion mit Diimid wurde beschrieben: R. Taylor, vortragen auf der Tagung der American Chemical Society, August 1993; A. G. Avent, A. D. Darwish, D. K. Heimbach, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. P. Parsons, C. Remmels, R. Roers, O. Ohashi, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 15. In Tabelle 1 dieser Veröffentlichung sollte Isomer 1,2,57,58 durch 1,2,55,60 ersetzt werden. Wir danken R. Taylor für einen Vorabdruck dieser Arbeit.

- [6] N. Matsuzawa, T. Fukunaga, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10747.
- [7] C. C. Henderson, C. M. Rohlfing, P. A. Cahill, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 383.

- [8] Für die Gleichgewichtseinstellung zwischen 7,8- und 1,9-C<sub>70</sub>H<sub>2</sub> wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten Differenz der Freien Energien ( $1.4 \pm 0.2$  kcal mol<sup>-1</sup>) und der Differenz der HF/6-31G\*–Gesamtenergien (1.3 kcal mol<sup>-1</sup>) erzielt: C. C. Henderson, C. M. Rohlfing, K. T. Gillen, P. A. Cahill, *Science*, im Druck. Das 1,9-Isomer ist sowohl das Produkt der kinetisch kontrollierten Hydroborierung/Hydrolyse als auch das thermodynamisch stabilste Isomer.

- [9] GAUSSIAN 92: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomber, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1992.

- [10] Die relativen Energien anderer C<sub>60</sub>H<sub>4</sub>-Isomere, besonders derjenigen mit einem 1,4-Additionsmuster, können innerhalb des Bereichs der Energien der Isomere liegen, die in Tabelle 1 aufgelistet sind.

- [11] C. J. Welch, W. H. Pirkle, *J. Chromatogr.* **1992**, *609*, 89.

- [12] L. M. Jackman, S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Pergamon, Oxford, **1969**, S. 336.

### Monoinvertiertes Tetra-*p*-tolylporphyrin: ein neues Porphyrinisomer\*\*

Piotr J. Chmielewski, Lechosław Łatos-Grażyński\*, Krystyna Rachlewicz und Tadeusz Głowiąk

Auf unserer Suche nach im zentralen Cyclus modifizierten Tetraarylporphyrin- und Metallotetraarylporphyrin-Analoga haben wir ein neues Isomer von 5,10,15,20-Tetra-*p*-tolylporphyrin (TTPH<sub>2</sub>) entdeckt: 2-Aza-21-carba-5,10,15,20-tetra-*p*-tolylporphyrin (CTTPH<sub>2</sub>) **1** (Schema 1)<sup>\*\*\*</sup>. Dieser neue Makrocyclus ist als vierzähniger Ligand von Interesse, der bemerkenswerterweise eine Kohlenstoff-Metall-Bindung mit dem C21-Atom ausbilden kann. Die spektralen Eigenschaften von **1** deu-

[\*] Prof. Dr. L. Łatos-Grażyński, Dr. P. J. Chmielewski, Dr. K. Rachlewicz, Prof. Dr. T. Głowiąk  
Institute of Chemistry, University of Wrocław  
14 F. Joliot-Curie St., PL-50383 Wrocław (Polen)  
Telefax: Int. + 48/22-348

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom State Committee for Scientific Research KBN (Grant 2 07329101) gefördert.

[\*\*\*] Anmerkung bei der Korrektur: Nach Annahme dieser Arbeit wurde die Synthese und Molekülstruktur von 2-Aza-21-carbatetraphenylporphyrin von H. Furuta, T. Asano und T. Ogawa veröffentlicht (*J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767). Unsere Schlüssefolgerungen bezüglich des Dissoziationsschemas (die Protonierung des peripheren Stickstoffatoms findet im ersten Schritt statt) und des CTTPH<sub>2</sub>-Verknüpfungsmechanismus widersprechen denjenigen von H. Furuta et al.  
PS der Redaktion: Auf beide Arbeiten wird ausführlich in einem Highlight über „Neue Porphyrin-Isomere“ eingegangen werden (J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, im Druck).