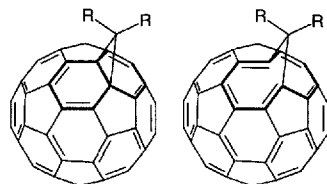


# 61,61-Bis(trimethylsilylbutadiinyl)-1,2-dihydro-1,2-methanofulleren[60]: Kristallstruktur bei 100 K und elektrochemische Umwandlung in ein leitfähiges Polymer\*\*

Harry L. Anderson, Corinne Boudon, François Diederich\*, Jean-Paul Gisselbrecht, Maurice Gross\* und Paul Seiler\*

Methanofullerene gehören zu den am besten untersuchten kovalenten Fullenderivaten<sup>[1]</sup>. Die Methanobrücke kann dabei entweder an einer Kondensationsstelle zwischen zwei Sechsringen (6-6-methanoüberbrückt) oder an einer zwischen einem Fünf- und einem Sechsring (5-6-methanoüberbrückt) anelliert werden. Wie die Methanoannulene<sup>[2]</sup> können die Methanofullerene als geschlossene und geöffnete 6-6- bzw. 5-6-methanoüberbrückte Valenzisomere (6-6- bzw. 5-6-geschlossene und 6-6- bzw. 5-6-geöffnete Struktur) vorliegen, je nachdem ob eine transannuläre Bindung in der Methanoannuleneinheit des Fulleren vorliegt oder nicht (Schema 1).



Schema 1. Die beiden möglichen, an einer 6-6-Kondensationsstelle überbrückten isomeren Methanofullerene: das nachgewiesene 6-6-geschlossene (links) und das nicht nachgewiesene 6-6-geöffnete (rechts). Die Untereinheiten vom Methanoannulene-Typ sind hervorgehoben.

Seit der ersten Synthese von Methanofullerenen durch Wudl et al.<sup>[3]</sup> wurden deren Strukturen kontrovers diskutiert. Ursprünglich wurden für die 6-6-methanoüberbrückten Derivate 6-6-geöffnete Strukturen vorgeschlagen, da eine schlecht aufgelöste und daher nicht sehr aussagekräftige Kristallstruktur von 61,61-Bis(4-bromphenyl)-1,2-dihydro-1,2-methanofulleren[60]<sup>[4]</sup> einen transannulären Abstand zwischen den Brückenkopfatomen C(1) und C(2) von etwa 1.84 Å ergeben hatte. Ähnliche Werte wurden auch bei einigen partiell geöffneten 1,6-Methano[10]annulenen bestimmt<sup>[5]</sup>. NMR-Untersuchungen<sup>[6, 7]</sup> und theoretischen Betrachtungen<sup>[8]</sup> zufolge weisen 6-6-methanoüberbrückte Fullerene hingegen eine 6-6-geschlossene Struktur mit einem Cyclopropanring auf. Die von den Substituenten am Methano-C-Atom scheinbar unabhängige Bevorzugung der 6-6-geschlossenen gegenüber der 6-6-geöffneten Struktur<sup>[8b]</sup> wurde mit dem in C<sub>60</sub> festgestellten günstigen Bindungsmuster vom [5]Radialen-Typ erklärt. Dabei sind die kurzen Bindungen mit einem höheren Doppelbindungscharakter die exocyclischen an den Fünfringen<sup>[6c, 8b]</sup>.

Hier berichten wir über eine Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse (100 K) von 61,61-Bis(trimethylsilylbutadiinyl)-1,2-dihydro-1,2-methanofulleren **1**<sup>[9]</sup>. Mit den dabei erstmals akkurat

bestimmten Röntgenbeugungsdaten eines 6-6-methanoüberbrückten Fulleren kann nun endgültig dessen 6-6-geschlossene Struktur bestätigt werden<sup>[\*]</sup>. Darüber hinaus wird gezeigt, daß die elektrochemische Polymerisation von **1** zu einem an Luft stabilen, elektrisch leitfähigen Film führt.

**1** wurde in zwei geordneten kristallinen Modifikationen **1a** und **1b** aus CS<sub>2</sub> bzw. Toluol erhalten<sup>[10]</sup>. **1a** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit vier Molekülen **1** und zwei Molekülen CS<sub>2</sub> in der Elementarzelle, **1b** in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  mit zwei Molekülen **1** und vier Molekülen Toluol. Bei der Beschreibung der Molekülgeometrie beziehen wir uns hauptsächlich auf die genauer bestimmte Struktur von **1b**<sup>[11]</sup>; die Struktur von **1a** ist im Rahmen der Standardabweichungen mit der von **1b** identisch.

Wie erwartet, sind die Butadiinsubstituenten in **1b** (Abb. 1) annähernd symmetrisch angeordnet, so daß das Molekül nahe-

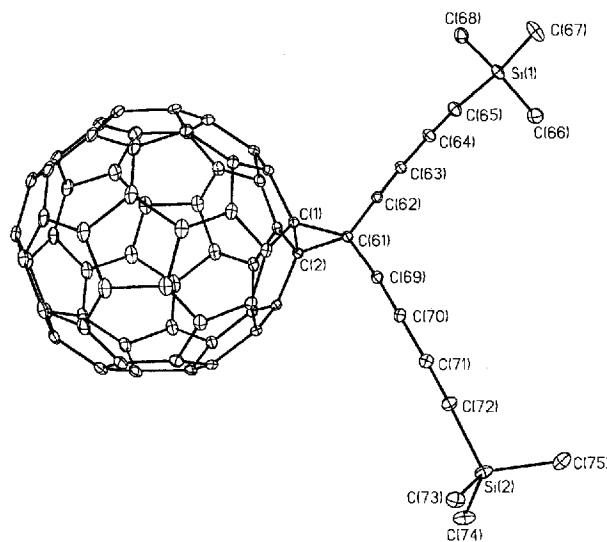
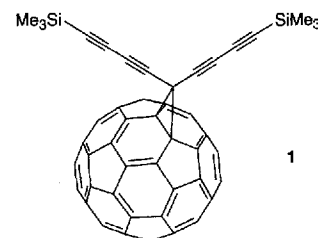


Abb. 1. Molekülstruktur von **1b**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen von 30 %. Ausgewählte Bindungslängen [Å] [11] und -winkel [°]: C(1)-C(61) 1.536, C(2)-C(61) 1.542, Si(1)-C(65) 1.849, C(65)-C(64) 1.210, C(64)-C(63) 1.372, C(63)-C(62) 1.201, C(62)-C(61) 1.440, C(61)-C(69) 1.440, C(69)-C(70) 1.207, C(70)-C(71) 1.372, C(71)-C(72) 1.212, C(72)-Si(2) 1.852; C(2)-C(1)-C(61) 59.4, C(1)-C(2)-C(61) 59.1, C(1)-C(61)-C(2) 61.5, C(62)-C(61)-C(69) 116.7.

zu C<sub>2v</sub>-Symmetrie aufweist. Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2 angegeben<sup>[4]</sup>. Die Länge der 6-6-Bindung C(1)-C(2) beträgt 1.574(3) Å, was nahe am berechneten Wert von 1.55(1) Å für eine 6-6-geschlossene Struktur liegt<sup>[8b]</sup>. Mit Ausnahme des Dreirings stimmt die Geometrie der überbrückten Pyracyleneinheit (Abb. 2) gut mit den kürzlich für Dibenzohomopyracen **2**<sup>[2c, 12]</sup> (Abb. 3) erhaltenen Ergebnissen überein. In **1b** sind die C-C-Bindungen des Cyclopropanrings etwa 0.02–0.04 Å länger als die in **2**. Die Geometrie des Dreirings in

[\*] Prof. Dr. F. Diederich, P. Seiler, Dr. H. L. Anderson  
Laboratorium für Organische Chemie  
ETH-Zentrum  
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/261-3524

Prof. Dr. M. Gross, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht  
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps  
Solide U.R.A. au C.N.R.S. n° 405  
Faculté de Chimie, Université Louis Pasteur  
1 et 4, rue Blaise Pascal, B.P. 296, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. H.L.A. dankt dem Engineering and Physical Science Research Council (Großbritannien) für ein Postdoktorandenstipendium.

[\*] Anmerkung bei der Umbruchkorrektur (29. Juli 1994): Über eine Röntgenstrukturanalyse eines anderen Methanofulleren wurde soeben berichtet: J. Osterodt, M. Nieger, V. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1607.

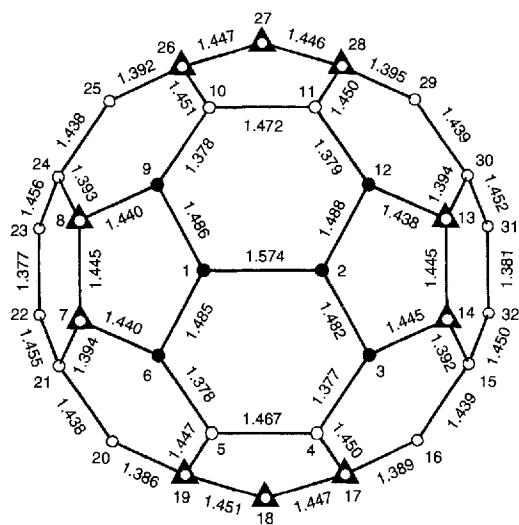


Abb. 2. Detail der Struktur von **1b**; die Methanobrücke zwischen C(1) und C(2) wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Atome mit dem kürzesten Abstand zum Schwerpunkt  $Z_0$  der  $C_{60}$ -Kugel sind mit Dreiecken, die mit dem größten Abstand zu  $Z_0$  sind schwarz markiert. Ausgewählte Bindungswinkel [°] [11]: C(2)-C(1)-C(6) 115.8, C(2)-C(1)-C(9) 116.4, C(6)-C(1)-C(9) 106.0, C(1)-C(2)-C(3) 116.6, C(1)-C(2)-(12) 116.1, C(3)-C(2)-C(12) 105.9, C(2)-C(3)-C(4) 122.6, C(2)-C(3)-C(14) 108.0, C(4)-C(3)-C(14) 120.0, C(1)-C(6)-C(5) 122.6, C(1)-C(6)-C(7) 108.0, C(5)-C(6)-C(7) 119.9, C(1)-C(9)-C(8) 107.6, C(1)-C(9)-C(10) 122.6, C(8)-C(9)-C(10) 119.9, C(2)-C(12)-C(11) 122.6, C(2)-C(12)-C(13) 107.8, C(11)-C(12)-C(13) 119.7. Abstände der C-Atome zum Schwerpunkt  $Z_0$ : C(1) 3.726, C(2) 3.722, C(3) 3.557, C(4) 3.538, C(5) 3.532, C(6) 3.557, C(7) 3.519, C(8) 3.520, C(9) 3.567, C(10) 3.542, C(11) 3.541, C(12) 3.564, C(13) 3.515, C(14) 3.521, C(15) 3.532, C(16) 3.534, C(17) 3.523, C(18) 3.514, C(19) 3.519, C(20) 3.537, C(21) 3.536, C(22) 3.546, C(23) 3.539, C(24) 3.536, C(25) 3.540, C(26) 3.528, C(27) 3.520, C(28) 3.527, C(29) 3.536, C(30) 3.528, C(31) 3.541, C(32) 3.543.

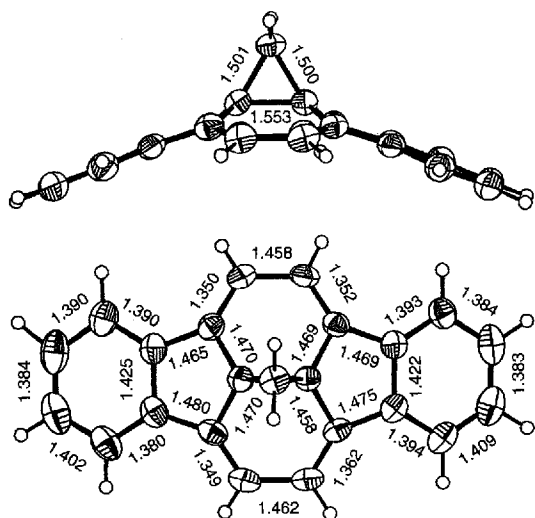


Abb. 3. Struktur des Dibenzohomopyracylens **2** im Kristall [2c, 12]. Seitenansicht (oben), Aufsicht (unten).

**1b** ähnelt stark der einiger gespannter [n.1.1]Propellane<sup>[13]</sup>, bei denen akkurate Strukturbestimmungen C-C-Bindungslängen von etwa 1.58 Å für die zentrale Bindung und 1.52 Å für die anderen Cyclopropanbindungen lieferten.

Die Spannung an den Brückenkopfaten C(1) und C(2) geht aus der Analyse der Bindungswinkel hervor, die beträchtlich von der idealen Tetraedergeometrie abweichen. Die jeweils drei Bindungswinkel zwischen den Fulleren-C-Atomen an C(1) und C(2) liegen dabei zwischen 105.9 und 116.6°. Die Summe dieser Winkel beträgt hier 338.2 bzw. 338.6° und übersteigt da-

mit den Idealwert von 328° um ca. 10°. Die Bindungswinkel an den übrigen Fulleren-C-Atomen betragen zwischen 107.1 und 108.7° (Mittelwert 108.0°) in den Fünfringen und zwischen 119.3 und 120.9° (Mittelwert 120.0°) in den Sechsringen.

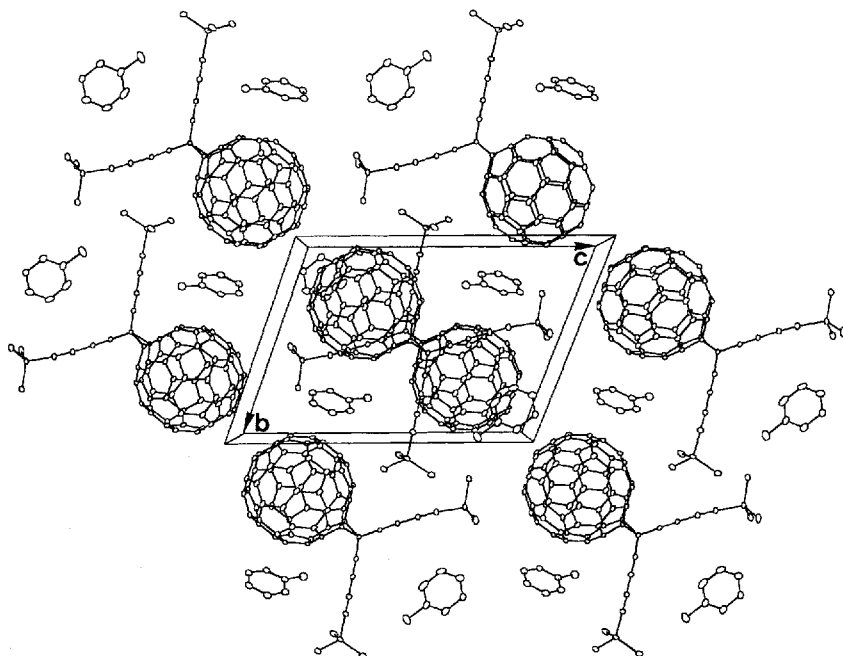
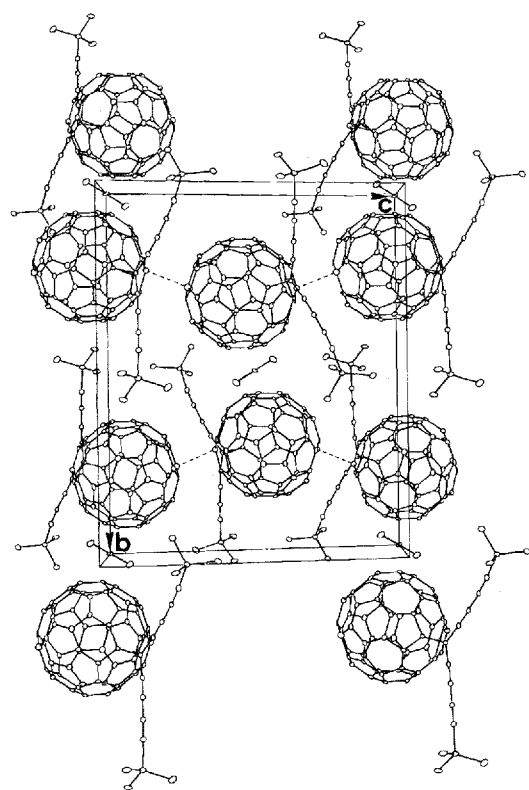
Mit Ausnahme der Bindungen, die Bestandteil eines C(1) oder C(2) enthaltenden Ringes sind, betragen die Längen der 5-6-Bindungen des  $C_{60}$ -Gerüsts zwischen 1.438 und 1.457 Å (Mittelwert 1.449(5) Å)<sup>[11]</sup> und die der 6-6-Bindungen zwischen 1.377 und 1.397 Å (Mittelwert 1.391(5) Å). Das [5]Radialen-Bindungsmuster von  $C_{60}$  bleibt also erhalten. Die kürzesten 6-6-Bindungen befinden sich am Rand der überbrückten Pyracyleneinheit (z.B. C(3)-C(4) 1.377 Å, Mittelwert 1.378 Å) sowie an zwei der vier äquatorialen Positionen: C(22)-C(23) und C(31)-C(32) (Mittelwert 1.379 Å). Diese Bindungen haben den höchsten Doppelbindungscharakter und sollten die höchste Reaktivität gegenüber Nucleophilen aufweisen<sup>[14]</sup>. Die Längen der 6-6-Bindungen in der gegenüberliegenden, in Abbildung 2 nicht gezeigten Hemisphäre betragen zwischen 1.383 und 1.395 Å.

Die meisten Fünf- und Sechsringe sind planar, und die Abweichungen von den mittleren Ebenen betragen weniger als 0.003 Å. Die größten Abweichungen (bis zu etwa 0.06 Å) treten in den C(1) oder C(2) enthaltenden Fünfringen auf. Abgesehen von C(1) und C(2) betragen die Abstände der Fulleren-C-Atome vom Schwerpunkt  $Z_0$  der  $C_{60}$ -Kugel zwischen 3.514 und 3.567 Å (Mittelwert 3.539(11) Å); die C(1)- $Z_0$ - und C(2)- $Z_0$ -Abstände sind mit 3.726 bzw. 3.722 Å beträchtlich größer. Wie in anderen Methanofullerenen ragen damit C(1) und C(2) aus der  $C_{60}$ -Oberfläche heraus<sup>[15]</sup>. Die Atome mit dem geringsten sowie dem größten Abstand zum Schwerpunkt  $Z_0$  sind in Abbildung 2 mit Dreiecken bzw. als schwarze Punkte markiert. Die Fullerenkugel ist entlang der zur Dreiringebene senkrechten Achse leicht komprimiert.

In der Kristallpackung von **1b** (Abb. 4) sind die benachbarten Fullerenmoleküle an den Ecken der Elementarzelle durch ein Inversionszentrum verknüpft. Der kürzeste intermolekulare C(60)···C(60)-Abstand durch das Inversionszentrum beträgt 3.30 Å. Es gibt zwei Sorten von Toluolmolekülen in der Elementarzelle. Eine befindet sich kristallographisch geordnet zwischen zwei Fullerenmolekülen, wobei die Ebenen der Toluolringe annähernd senkrecht zur  $Z_0$ - $Z_0$ -Achse (nicht eingezeichnet) stehen; sie weisen zwei kurze C···C-Abstände von 3.24 und 3.28 Å zu C(17) einer  $C_{60}$ -Kugel sowie einen Abstand von 3.34 Å zu C(44) einer weiteren Kugel auf. Die andere Sorte Toluolmoleküle ist leicht fehlgeordnet, bildet keine kurzen intermolekularen Abstände und liegt parallel zur *b,c*-Ebene zwischen zwei acetylenischen Substituenten.

Die interessantere Kristallpackung von **1a** ist in Abbildung 5 als Projektion auf die *b,c*-Ebene der monoklinen Elementarzelle gezeigt. Zwei Fullerenmoleküle sind durch ein Inversionszentrum verknüpft; zwischen ihnen ist ein CS<sub>2</sub>-Molekül positioniert, dessen Kohlenstoffatom auf dem Inversionszentrum liegt. Die kürzesten intermolekularen Abstände zwischen Lösungsmittelmolekül und  $C_{60}$ -Einheit (3.24 und 3.36 Å) treten zwischen dem Kohlenstoffatom des CS<sub>2</sub>-Moleküls und den Atomen der 5-6-Bindung C(44)-C(57) auf. Bemerkenswert ist der kurze intermolekulare Abstand zwischen der elektronenreichen 6-6-Bindung C(8)-C(24) und der elektronenarmen 5-6-Bindung C(33)-C(34) entlang der *c*-Achse (vier kurze C···C-Abstände, 3.04–3.32 Å; nur der kürzeste (C(8)···C(33)) ist in Abb. 5 gezeigt).

Viele Butadiine polymerisieren im festen Zustand zu Polydiacetylenen<sup>[16]</sup>. In den Kristallen von **1a** und **1b** sind die Butadieneinheiten jedoch zu weit voneinander entfernt, um diese topochemische Reaktion einzugehen. In Lösung kann **1** elektrochemisch unter Bildung eines unlöslichen, elektrisch leitfähigen

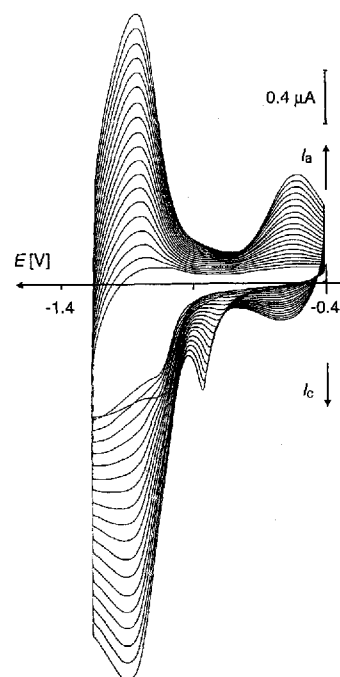
Abb. 4. Kristallpackung von **1b** (Blick entlang der *a*-Achse).Abb. 5. Kristallpackung von **1a** (Blick entlang der *a*-Achse).

Films auf der Oberfläche einer Platinkathode reduktiv polymerisiert werden.

Cyclovoltammogramme von Lösungen von  $C_{60}$  in  $CH_2Cl_2$  zeigen drei reversible Einelektronenreduktionsstufen bei  $-0.98$ ,  $-1.37$  und  $-1.83$  V (gegen Ferrocen), wohingegen für **1** beim ersten Durchlauf nur ein wohldefinierter Reduktionspeak bei  $-1.00$  V (gegen Ferrocen) gemessen wurde<sup>[17]</sup>. Wiederholte Spannungsdurchläufe mit  $0.1\text{ Vs}^{-1}$  ( $-0.40$  bis  $-1.30$  V, gegen

Ferrocen) führen bei diesem ersten Reduktionsschritt zu einem stetigen Anwachsen der voltammetrischen Strommaxima (Abb. 6). Im Verlauf der Reduktion schlägt sich ein unlösliches, wahrscheinlich polymeres Material auf der Platinoberfläche nieder und bildet einen stark anhaftenden, bei geringer Schichtdicke (20–50 Cyclen) leuchtend goldenen, bei größerer Schichtdicke (100–200 Cyclen) orangefarbenen Film. Wird die so beschichtete Elektrode nach sorgfältigem Spülen in eine frische Lösung von reinem  $Bu_4N^+PF_6^-$  (0.1 M) in  $CH_2Cl_2$  eingetaucht und cyclovoltammetrisch untersucht, treten der Reduktions- und der Oxidationspeak im Vergleich mit denen bei der ursprünglichen Lösung gemessenen immer noch bei gleicher Spannung und mit gleicher Intensität auf, was die Bildung eines immobilisierten elektroaktiven Überzugs auf der Elektrode bestätigt.

Die Oberfläche des Films wurde rasterelektronenmikroskopisch untersucht

Abb. 6. Iterative Cyclovoltammetrie von **1** in  $Bu_4N^+PF_6^-$  (0.1 M)/ $CH_2Cl_2$ , Pt-Elektrode, Geschwindigkeit der Potentialänderung:  $0.1\text{ Vs}^{-1}$  (19 Cyclen, gegen Ferrocen).

(Abb. 7). Sie erscheint homogen und läßt kleine ballähnliche Strukturen erkennen, wie sie auch nach der kathodischen Elektropolymerisation von Bis(4-pyridyl)acetylenruthenium-Komplexen beobachtet wurden<sup>[18]</sup>.

Die Tatsache, daß der Film im Verlauf der Elektrolyse von **1** trotz Bedeckung der Elektrodenoberfläche anwächst, setzt elektrische Leitfähigkeit voraus. Diese Schlußfolgerung wird dadurch gestützt, daß sich die mit dem Film bedeckten Elektroden bei bekannten Redoxsystemen elektrochemisch weitgehend normal verhalten<sup>[19]</sup>. Die Filme sind an Luft chemisch stabil. Darüber hinaus können sie als Elektrodenmaterial mit einem brauchbaren Elektroaktivitätsbereich eingesetzt werden (z.B. von  $-0.8$  bis  $+0.6$  V (gegen Ferrocen) in  $Bu_4N^+PF_6^-$  (0.1 M)/ $CH_2Cl_2$ )<sup>[20]</sup>.

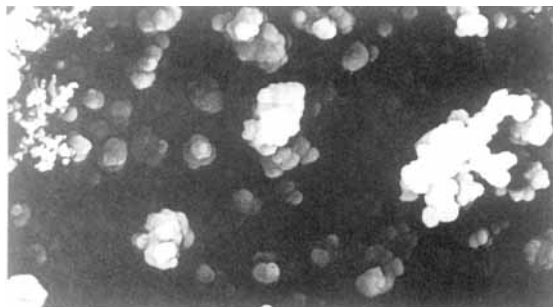


Abb. 7. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines durch Polymerisation von **1** auf einer Pt-Kathode erhaltenen Films (100 Cyclen), Vergrößerung:  $3 \times 10^3$ ,  $3 \text{ mm} \equiv 1 \mu\text{m}$ .

Über die reduktive elektrochemische Polymerisation einfacher Alkine<sup>[21]</sup> sowie einiger Metallkomplexe mit Alkynylpyridinliganden<sup>[18, 22]</sup> wurde berichtet, aber im allgemeinen fand dieser Typ der Elektropolymerisation bisher wenig Beachtung<sup>[23]</sup>.

Eingegangen am 7. Juni 1994 [Z 7010]

- [1] F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, im Druck.
- [2] a) E. Vogel, *Isr. J. Chem.* **1980**, *20*, 215–224; b) *Pure Appl. Chem.* **1969**, *20*, 237–262; c) *ibid.* **1993**, *65*, 143–152.
- [3] a) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science (Washington DC 1883 -)* **1991**, *254*, 1186–1188; b) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157–161; c) S. Shi, K. C. Khemani, Q. C. Li, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10656–10657.
- [4] Zur Durchnummerierung: R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 813–824.
- [5] a) E. Vogel, T. Scholl, J. Lex, G. Hohlneicher, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 878–879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 869–870; b) H. B. Bürgi, E. Shefter, J. D. Dunitz, *Tetrahedron*, **1975**, *31*, 3089–3092; c) R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6426–6431.
- [6] a) A. Vasella, P. Uhlmann, C. A. A. Waldruff, F. Diederich, C. Thilgen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1383–1385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1388–1390; b) L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231–1250; c) L. Isaacs, F. Diederich, *ibid.* **1993**, *76*, 2454–2464.
- [7] M. Prato, V. Lucchini, M. Maggini, E. Stimpfl, G. Scorrano, M. Eiermann, T. Suzuki, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8479–8480.
- [8] a) K. Raghavachari, C. Sosa, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 223–228; b) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 391–394.
- [9] H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1427–1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1366–1368.
- [10] Zunächst versuchten wir, die Kristallstruktur von 61,61-Bis(trimethylsilyl-ethyl)-1,2-dihydro-1,2-methanofulleren[60] zu lösen. Aus Cyclohexan wurden große kubische Einkristalle gezüchtet, aber diese waren hochgradig fehlergeordnet und führten bei der Röntgenbeugung nur zu einer Auflösung von etwa 2.5 Å, so daß keine akkurate Struktur erhalten wurde. Orientierungsfehlernungen treten in derartigen Verbindungen häufig auf. Wir versuchten, dieses Problem durch Verlängerung der acetylenischen Substituenten zu umgehen, was uns zur Züchtung geeigneter Kristalle der Verbindung **1** veranlaßte. Kristallstrukturdaten für **1a** bei 100 K [(C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>Si<sub>2</sub>) · 1/2(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 1031.2]: Monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14),  $\rho_{\text{ver.}} = 1.57 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 10.230(3)$ ,  $b = 22.720(12)$ ,  $c = 19.316(11) \text{ Å}$ ,  $\beta = 103.37(4)^\circ$ ,  $V = 4368(4) \text{ Å}^3$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 1.5418 \text{ Å}$ . Einkristalle von **1a** wurden durch langsames Verdampfen einer CS<sub>2</sub>-Lösung erhalten. Bei Raumtemperatur und an der Luft verloren die Kristalle das Lösungsmittel sehr schnell; deshalb wurden sie bei etwa 250 K geschnitten und montiert. Alle untersuchten Kristalle lagen hauptsächlich als Zwillinge vor. Um den daraus resultierenden systematischen Fehler zu reduzieren, wurden alle Reflexe bei mindestens zwei unterschiedlichen Kristallorientierungen gemessen. Einige der stark kontaminierten Reflexe wurden nach der Datensammlung erneut auf dem Diffraktometer untersucht. Für die meisten konnte der Fehler beträchtlich reduziert werden; 15 Reflexe konnten nicht zufriedenstellend korrigiert werden und wurden bei der Analyse nicht berücksichtigt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit einer isotropen Extinktionskorrektur und einem exponentiell modifizierten Gewichtungsfaktor  $r = 4 \text{ Å}^2$  verfeinert.  $R(F) = 0.053$ ,  $wR(F) = 0.068$  für 722 Variable und 2872 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$  und  $\theta < 55^\circ$  (Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop; die Positionen letzterer beruhen auf stereochemischen Betrachtungen). Kristallstrukturdaten für **1b** bei 100 K [(C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>Si<sub>2</sub>) · 2(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 1159.3]: triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$  (Nr. 2),  $\rho_{\text{ver.}} = 1.42 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 12.580(1)$ ,  $b = 13.547(2)$ ,  $c = 17.984(2) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 109.08(1)$ ,  $\beta = 90.37(1)$ ,  $\gamma = 109.16(1)^\circ$ ,  $V = 2714(1) \text{ Å}^3$ . Enraf-Nonius-

CAD4-Diffraktometer, Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 1.5418 \text{ Å}$ . Einkristalle von **1b** wurden durch langsames Verdampfen einer Toluollösung erhalten. Um das Verdampfen des Lösungsmittels aus den Kristallen zu vermeiden, wurde ein Einkristall geschnitten und bei etwa 250 K montiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit einer isotropen Extinktionskorrektur und einem exponentiell modifizierten Gewichtungsfaktor  $r = 5 \text{ Å}^2$  verfeinert.  $R(F) = 0.049$ ,  $wR(F) = 0.052$  für 857 Variable und 8722 Reflexe mit  $F > 6\sigma(F)$  und  $\theta < 75^\circ$  (Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop; die Positionen letzterer ergaben sich aus stereochemischen Betrachtungen). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [11] Bei **1b** betragen die geschätzten Standardabweichungen 0.002–0.004 Å für die Bindungslängen sowie die Abstände der C-Atome zum Schwerpunkt Z, der Fullerenkugel und 0.1–0.3° für die Bindungswinkel. Die Standardabweichung  $s$  der Mittelwerte (in Klammern) wurde nach folgender Gleichung berechnet:  $s = [\sum (x_m - \langle x \rangle)^2 / (m-1)]^{1/2}$ .
- [12] Wir danken Prof. E. Vogel, D. J. Lex, H. Wrubel und C. König (Köln) für bisher unveröffentlichte Strukturdaten von **2**.
- [13] P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, A.-D. Schlüter, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7378–7380; P. Seiler, J. Belzner, U. Bunz, G. Szeimies, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 2100–2110.
- [14] a) A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437–439; b) C. C. Henderson, C. M. Rohlfing, R. A. Assink, P. A. Cahill, *ibid.* **1994**, *106*, 803–805 und **1994**, *33*, 786–788.
- [15] a) J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. J. Hollander, *Science (Washington DC 1883 -)* **1991**, *252*, 312–313; b) H. Irngartinger, C.-M. Köhler, U. Huber-Patz, W. Krätschmer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 581–584.
- [16] a) G. Wegner, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 443–454; b) J. D. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge University Press, **1987**, S. 116.
- [17] Für die elektrochemischen Messungen in wasserfreiem Dichlormethan (Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>−</sup> (0.1 M) als Leitsalz) wurde ein mit einem Itelec-IF3802-x-y-Plotter verbundener Bruker-EI30M-Potentiostat verwendet. Die Elektrolyse wurde in einer klassischen Dreielektrodenzelle durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinscheibenelektrode, als Gegenelektrode ein Platindraht und als Bezugslektrode eine wäßrige Ag/AgCl-Elektrode benutzt. Die Potentiale wurden auf Ferrocen als internen Standard bezogen.
- [18] J. M. Calvert, D. L. Peebles, R. J. Nowak, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3111–3119.
- [19] So zeigen beispielsweise Cyclovoltammogramme des Ferrocen/Ferricinium-Paares in Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>−</sup> (0.1 M)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aufgenommen mit einer vom Film überzogenen Pt-Elektrode, Maxima bei +0.44 V [(E<sub>pa</sub> + E<sub>pc</sub>)/2] gegen Ag/AgCl mit  $\Delta E_p = E_p^{\text{ox}} - E_p^{\text{red}} = 100 \text{ mV}$  bei 0.1 V s<sup>−1</sup>, mit einer blanken Pt-Elektrode wurde (E<sub>pa</sub> + E<sub>pc</sub>)/2 = +0.41 V gegen Ag/AgCl und  $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$  erhalten.
- [20] Mit unpolymersiertem C<sub>60</sub> modifizierte Elektroden sind beschrieben: a) C. Jehoulet, Y. S. Obeng, Y. T. Kim, F. Zhou, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4237–4247; b) W. Koh, D. Dubois, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4163–4165; c) R. G. Compton, R. A. Spackman, D. J. Riley, R. G. Wellington, J. C. Eklund, A. C. Fisher, M. L. H. Green, R. E. Douthwaite, A. H. H. Stephens, J. Turner, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *344*, 235–247.
- [21] C. I. Simionescu, M. Grovu, *Angew. Macromol. Chem.* **1983**, *111*, 149–163; C. I. Simionescu, M. Grovu, A. Duca, *ibid.* **1983**, *115*, 47–59.
- [22] P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, C. Ridgway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1460–1463.
- [23] J. Simonet, J. Rault-Berthelot, *Prog. Solid. State Chem.* **1991**, *21*, 1–48.

## Eine Antikörper-katalysierte 1,2-Umlagerung unter Beteiligung von C-C-Bindungen\*\*

Yuanwei Chen, Jean-Louis Reymond\* und Richard A. Lerner\*

Katalytische Antikörper erhält man durch Immunreaktion mit stabilen Analoga von Übergangszuständen chemischer Reaktionen. Mit dieser Methode, die erfolgreich auf eine Reihe

[\*] Prof. J.-L. Reymond, Prof. R. A. Lerner, Dr. Y. Chen  
Departments of Molecular Biology and Chemistry  
The Scripps Research Institute  
10666 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)  
Telefax: Int. + 619/554-9899

[\*\*] Wir danken den National Institutes of Health (GM 49736, J.-L. R.) für die finanzielle Unterstützung.