

getrocknet.^[15] TBAP wurde vor Gebrauch aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum bei 40 °C getrocknet. 3-Benzylthiazoliumbromid wurde durch Reaktion des entsprechenden Thiazols mit Benzylbromid bei 80 °C dargestellt und durch Umkristallisation aus Aceton gereinigt. Cyclovoltammetriemessungen wurden mit einem elektrochemischen BAS 100B Analyzer in entgastem MeCN ausgeführt mit 0.10 M Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat (TBAP) als Leitelektrolyt. Die Pt-Arbeitslektrode (BAS) wurde mit einer BAS-Aluminiumoxid-Poliersuspension poliert und vor Gebrauch mit Aceton gespült. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht. Die Referenzelektrode war Ag/AgNO₃ (0.01 M), die gemessenen Potentialwerte wurden durch Addition von 0.29 V in Werte vs. SCE umgerechnet.^[16] Alle elektrochemischen Messungen wurden unter Argon bei Atmosphärendruck ausgeführt. ESR-Spektren wurden mit einem JEOL-JES-RE1-XE-Gerät bei einer Mikrowellenleistung unterhalb der Sättigungsgrenze aufgenommen. Der Modulationsgrad war so gewählt, daß ein Optimum zwischen Auflösung und Signal-Rausch(S/N)-Verhältnis des gemessenen ESR-Spektrums gegeben war. Die *g*-Werte und Hyperfeinkopplungskonstanten wurden mit einem Mn²⁺-Marker geeicht. Die Computersimulation der ESR-Spektren wurde mit einer Calleo-ESR-Version 1.2 (Calleo Scientific) auf einem Macintosh-PC ausgeführt.

Eingegangen am 18. September,
veränderte Fassung am 13. November 1997 [Z 10944]

Stichwörter: Coenzyme • Cyclovoltammetrie • ESR-Spektroskopie • Radikale • Thiamin

- [1] a) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3719–3726; b) L. O. Krampitz, *Annu. Rev. Biochem.* **1969**, 38, 213–240; c) R. Kluger, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 863–876.
- [2] L. J. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7, 40–46.
- [3] a) L. P. Hager, *J. Biol. Chem.* **1957**, 229, 251–263; b) G. E. Schulz, Y. A. Müller, *Science* **1993**, 259, 965–967.
- [4] a) K. Uyeda, J. C. Rabinowitz, *J. Biol. Chem.* **1971**, 246, 3120–3125; b) L. Kersch, D. Oesterhelt, *Eur. J. Biochem.* **1981**, 116, 595–600.
- [5] a) F. Jordan, Z. H. Kudzin, C. B. Rios, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4415–4416; b) F. G. Bordwell, A. Y. Satish, F. Jordan, C. B. Rios, A. C. Chung, *ibid.* **1990**, 112, 792–797; c) X. Zeng, A. Chung, M. Haran, F. Jordan, *ibid.* **1991**, 113, 5842–5849; d) G. Barletta, W. P. Huskey, F. Jordan, *ibid.* **1992**, 114, 7607–7608; e) C. C. Chiu, K. Pan, F. Jordan, *ibid.* **1995**, 117, 7027–7028; f) C. C. Chiu, A. Chung, G. Barletta, F. Jordan, *ibid.* **1996**, 118, 11026–11029; g) G. L. Barletta, Y. Zou, W. P. Huskey, F. Jordan, *ibid.* **1997**, 119, 2356–2369.
- [6] D. Hilvert, R. Breslow, *Bioorg. Chem.* **1984**, 12, 206–220.
- [7] a) S. Shinkai, T. Yamashita, T. Kusano, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2543–2546; b) *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4947–4952; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 563–568.
- [8] a) S. Ohshima, N. Tamura, T. Nabeshima, Y. Yano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 712–713; b) A. Takaki, K. Utsumi, T. Kajiki, T. Kuroi, T. Nabeshima, Y. Yano, *Chem. Lett.* **1997**, 75–76.
- [9] a) H. Inoue, K. Higashiura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 549–550; b) H. Inoue, S. Tamura, *ibid.* **1985**, 141–142; c) *ibid.* **1986**, 858–859.
- [10] a) S.-W. Tam-Chang, L. Jimenez, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2616–2639; b) P. Mattei, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1434–1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1341–1344; c) *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 1555–1588.
- [11] a) T. Ugai, S. Tanaka, S. Dokawa, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **1943**, 63, 296–300; b) W. Tagaki, H. Hara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 891; c) J. A. Zoltewicz, J. K. O'Halloran, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1713–1718; d) R. Breslow, E. Kool, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1635–1638; e) F. Diederich, H.-D. Lutter, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8438–8446; f) Y.-T. Chen, G. L. Barletta, K. Haghighi, J. T. Cheng, F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7714–7722.
- [12] Die positiveren Oxidationspotentiale O-methylierter aktiver Aldehyd-Analoga sind bekannt. Die Bildung einer radikalischen Zwischenstufe bei der elektrochemischen Oxidation wurde aufgrund der chemisch nachgewiesenen Bildung eines Dimers am C2 α -Atom vorgeschlagen; siehe: G. Barletta, A. C. Chung, C. B. Rios, F. Jordan, J. M. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8144–8149.

- [13] Die Bildung aktiver Aldehyde aus *o*-Tolylaldehyd ($\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$) wurde durch UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen.^[5e]
- [14] S. Fukuzumi, Y. Tokuda, T. Kitano, T. Okamoto, J. Otera, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8960–8968; J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill, New York, **1972**.
- [15] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Elmsford, **1966**.
- [16] C. K. Mann, K. K. Barnes, *Electrochemical Reactions in Non-aqueous Systems*, Marcel Dekker, New York, **1990**.

Erzeugung „nackter“ Fluoridionen in unerreich hohen Konzentrationen aus einem Fluoropalladium-Komplex**

Vladimir V. Grushin*

Nachdem vor einiger Zeit erste zuverlässige Quellen für schwach solvatisierte („nackte“) Fluoridionen gefunden worden waren, erschienen auch schon Berichte über eine Reihe von interessanten Reaktionsmustern und Anwendungen des F[−]-Ions, die auf seine außergewöhnlich starke Basizität und Nucleophilie in schwach polaren Medien hinweisen.^[1–8] Die Zahl der bislang bekannten Quellen für „wirklich nackte“ F[−]-Ionen beschränkt sich allerdings auf fünf „onium“-Verbindungen, die keine β -Wasserstoffatome enthalten, da so die Hofmann-Eliminierung vermieden wird.^[1, 2, 6–8] Diese Salze sind allesamt sehr hygroskopisch und zum Teil nur schlecht löslich. Hier wird ein neuer, völlig anderer Weg zur Gewinnung von hochreaktiven nackten Fluoridionen in bisher unerreich hohen Konzentrationen beschrieben. Wir untersuchten eine leicht zugängliche metallorganische Fluorverbindung, die stabil, unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit und zugleich nicht hygroskopisch ist, und fanden, daß sie wirkungsvoll als Träger für nackte Fluoridionen eingesetzt werden kann, die sich durch Chloridionen leicht freisetzen lassen. Unsere kürzlich durchgeführte Untersuchung ergab, daß im Komplex [(Ph₃P)₂Pd(X)Ph] die Halogenidionen in wasserfreiem CH₂Cl₂ in der Reihenfolge F[−] > Cl[−] > Br[−] > I[−] schwächer gebunden werden [Gl. (1)].^[9] Sobald sich nach Zusammengeben der Komponenten bei Raumtemperatur das Gleichgewicht nach Gleichung (1) eingestellt hat, bleibt das



X = I, Br, Cl, F; X' = I, Br, Cl

[*] Prof. Dr. V. V. Grushin^[+]
Department of Chemistry,
Wilfrid Laurier University
Waterloo, Ontario N2L 3C5 (Kanada)

[+] Gegenwärtige Anschrift:
DuPont CR&D, E328/306,
Experimental Station
Wilmington, DE 19880-0328 (USA)
Fax: (+1) 302-695-8281
E-mail: vlad.grushin-1@usa.dupont.com

[++] Diese Arbeit wurde von der Firma DuPont und der Wilfrid Laurier University unterstützt. Ich danke Dr. V. A. Petrov (DuPont) für Diskussionen.

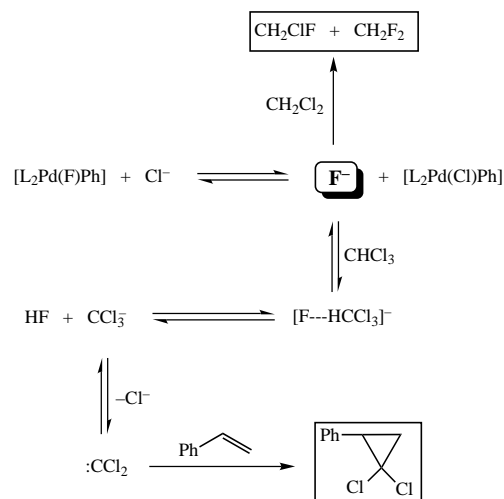
System in allen Fällen unverändert, außer wenn $X = F$ ist. Beim Lösen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{F})\text{Ph}]^{[10]}$ und $[\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{Ph}]\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 ist das Gleichgewicht nach Gleichung (1) instabil; es verschiebt sich langsam (im Laufe von 5–8 h bei 20 °C) zum Chlorokomplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Cl})\text{Ph}]$. Dieser Befund deutet darauf hin, daß nackte F^- -Ionen entstehen die die Hofmann-Eliminierung des Ammoniumions verursachen. Eine NMR-Untersuchung des Reaktionsgemischs bestätigte tatsächlich das Vorliegen des Chlorokomplexes [^{31}P -NMR: $\delta = 24.1$ (s)] und von HF_2^- [^{19}F -NMR: $\delta = -150$ (d), $J(\text{H}, \text{F}) = 121$ Hz).^[11] Genauso reagierten Benzyltriethylammoniumbromid und -iodid.^[12]

Um die Hofmann-Eliminierung auszuschließen, wurden die Benzyltriethylammoniumsalze durch $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]\text{Cl}$ ([PPN]Cl) ersetzt. Ein typisches Experiment wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt (Tabelle 1); demnach führt

Tabelle 1. Fluorierung von Dichlormethan (0.7 mL) mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{F})\text{Ph}]$ (0.065 mmol) und [PPN]Cl (0.093 mmol); ^{19}F -NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs.

<i>t</i> [min]	[(Ph ₃ P) ₂ Pd(F)Ph]	Produktverteilung [Mol-%]			
		F^-	HF_2^-	CH_2ClF	CH_2F_2
10	75	18	4	3	–
35	62	10	5	16	7
90	46	7	5	27	15
180	25	Spuren	6	38	31
420	Spuren	–	7	52	41

die Reaktion zwischen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{F})\text{Ph}]$ und [PPN]Cl in CH_2Cl_2 (siehe Schema 1) zu den Hauptprodukten CH_2ClF und CH_2F_2 ($\delta = -170$ (t), $J(\text{H}, \text{F}) = 48$ Hz). Im frühen Stadium der Reaktion liegt F^- in erheblicher Konzentration



Schema 1. L = PPh_3 .

vor ($\delta = -109$ (s), $\Delta\nu_{1/2} = 30$ –45 Hz), während nur geringe Mengen HF_2^- gebildet werden. In dem Maße, in dem die selektive Fluorierung des Lösungsmittels unter *extrem milden Bedingungen* rasch fortschreitet, nehmen die Resonanzsignale des F^- -Ions und des Fluoropalladium-Komplexes in ihrer

Intensität ab. Nucleophile Austauschreaktionen mit Dichlormethan sind selten,^[13] und die Fluorierung von CH_2Cl_2 mit Metallfluoriden, ein Prozeß mit möglicherweise industrieller Bedeutung,^[14] erfordert normalerweise sehr hohe Temperaturen (180–300 °C) und Drücke.^[15, 16] Erwartungsgemäß entstehen keine Fluormethane, wenn der Fluoropalladium-Komplex und [PPN]Cl in mit Wasser gesättigtem CH_2Cl_2 reagieren (ca. 0.2%; Stoffmengenverhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{F} = 2:1$).

Ein gänzlich anderer Reaktionsverlauf war zu beobachten, wenn Chloroform anstelle von CH_2Cl_2 verwendet wurde (Schema 1). Fünf Minuten nach dem Auflösen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{F})\text{Ph}]$ (0.067 mmol) und [PPN]Cl (0.096 mmol) in trockenem CHCl_3 (0.7 mL) waren im ^{19}F -NMR-Spektrum die Signale der fluorhaltigen Ausgangsverbindung ($\delta = -276$ (br. t), $J(\text{H}, \text{F}) = 13$ Hz, 37%) sowie von HF_2^- ($\delta = -164$ (d), $J(\text{H}, \text{F}) = 126.6$ Hz, 3%) und F^- ($\delta = -141$ (s), $\Delta\nu_{1/2} = 9$ Hz, 60%) zu erkennen. In den nächsten 2–3 h traten keine wesentlichen Veränderungen dieser Signale auf, und erst einen Tag später ließen sich geringe Anteile (ca. 1%) CHF_3 ($\delta = -79$ (d), $J(\text{H}, \text{F}) = 79.2$ Hz) und CHCl_2F ($\delta = -81$ (d), $J(\text{H}, \text{F}) = 53.3$ Hz) nachweisen.^[11] In dieser Zeit haben auch die Intensitäten der Signale von Pd-F und F^- leicht abgenommen; entsprechend stieg der HF_2^- -Anteil auf etwa 15%. Als nach 5 Tagen die vollständige Umwandlung des Fluoropalladium-Komplexes eingetreten war, zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum der blaßgelben, klaren Lösung nurmehr scharfe Singulets für $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Cl})\text{Ph}]$ ($\delta = 24.1$) und $[\text{PPN}]^+$ ($\delta = 21.5$).

In einem ähnlichen Experiment wurde dem Reaktionsgemisch Styrol zugesetzt (dreifacher Überschuß), nachdem sich das Gleichgewicht zwischen dem Fluoropalladium-Komplex, HF_2^- und F^- in Chloroform eingestellt hatte [< 10 min; $[\text{PPN}]\text{Cl}:[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{F})\text{Ph}] = 3.3:1$] und das System eine Stunde danach noch keine wesentlichen Veränderungen aufwies. Dies hatte zur Folge, daß die Intensität der Resonanzsignale für F^- und Pd-F sofort abnahm, während das Dublett von HF_2^- intensiver wurde.^[17] Nach ca. 8 h war die Reaktion beendet; es war 1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropan entstanden, das ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert und quantifiziert wurde (ca. 40% Ausbeute). Offensichtlich war im Verlauf der Reaktion Dichlorcarben gebildet worden.

In Schema 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Wie sich aus dem gewählten Stoffmengenverhältnis von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{F})\text{Ph}]$ zu CH_2Cl_2 (ca. 6×10^{-4}) und den Daten in Tabelle 1 folgern läßt, war CH_2ClF wenigstens um drei Größenordnungen reaktiver gegenüber F^- als CH_2Cl_2 . Chloroform ist viel acider als CH_2Cl_2 , zugleich aber nicht elektrophil genug für einen nucleophilen Austausch durch F^- .^[18] Unser System hat offenbar Ähnlichkeit mit der phasentransferkatalysierten Bildung von $:\text{CCl}_2$ aus CHCl_3 und Alkalimetallen.^[19] Durch Zugabe von Styrol zum Reaktionsgemisch werden alle Gleichgewichte zugunsten der Bildung von $:\text{CCl}_2$ verschoben, das irreversibel durch das Olefin abgefangen wird, so daß das Cyclopropanderivat entsteht.

Den ^{31}P -NMR-Spektren zufolge ist das jeweilige Organopalladiumhalogenid $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{X})\text{Ph}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I) bei allen Reaktionen das einzige Produkt, das Phosphor und Palladium enthält. Erstaunlicherweise bleibt die Pd-C-Bindung auch in Gegenwart von so reaktiven Spezies wie

nacktem F^- , HF , HF_2^- , CCl_3^- und $:CCl_2$ intakt. Die Rolle des Palladiums beschränkt sich in unserem System auf die eines Trägers von F^- , das nach Freisetzung als starkes Nucleophil oder starke Base reagieren kann. Ungewöhnlich hohe Konzentrationen des Fluorids lassen sich leicht erreichen, indem man einfach die beiden nicht hygroskopischen Reaktanten in einem trockenen, wenig polaren Lösungsmittel in Lösung bringt. Darüber hinaus läßt sich die Fluoridkonzentration durch Variation des Stoffmengenverhältnisses von Fluoropalladium-Komplex zu $[PPN]Cl$ sehr genau einstellen.

Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1) Für die Darstellung hochreaktiver nackter F^- -Ionen wurde ein neues Verfahren entwickelt; 2) Vorsicht ist geboten bei Untersuchungen von Anionen-Austauschreaktionen an Fluorometall-Komplexen in chlorierten aliphatischen Lösungsmitteln; 3) die Reaktivität des nackten Fluorids scheint von der Beschaffenheit seines Gegenions abzuhängen. So fluoriert wasserfreies $[Me_4N]F$ zwar leicht Chloroform, reagiert aber mit CH_2Cl_2 langsamer zu CH_2ClF .^[11] Das HF_2^- -Ion ist in Lösungen von Methylurotropiniumfluorid in Dichlormethan oder Chloroform die einzige ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachweisbare Spezies.^[8] Unser $Pd-F/[PPN]Cl$ -System fluoriert CH_2Cl_2 glatt zu einer Mischung aus CH_2ClF und CH_2F_2 , während in der langsameren Reaktion mit Chloroform nur geringe Mengen fluorierter Methane entstehen.

Experimentelles

Die chlorierten Lösungsmittel wurden im Vakuum von P_2O_5 in ein 5 mm-NMR-Rohr überführt, das den Fluoropalladium-Komplex und $[PPN]Cl$ enthielt. Das NMR-Rohr wurde unter Stickstoff abgeschmolzen und in den Probenkopf eines Varian VXR-200-NMR-Spektrometers eingebracht. Da der Palladiumkomplex vollständig umgesetzt war, wurde in einem Experiment der reine Chlorokomplex $[(Ph_3P)_2Pd(Cl)Ph]$ aus dem Reaktionsgemisch in einer Ausbeute von 96% isoliert; seine 1H - und ^{31}P -NMR-Daten waren identisch mit denen einer authentischen Probe.

Eingegangen am 13. Oktober 1997 [Z11030]

Stichwörter: Fluorierungen • Fluor • Fluorid-Ionen • Palladium

- [1] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619.
- [2] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1372.
- [3] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 292.
- [4] K. O. Christe, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2850, zit. Lit.
- [5] K. O. Christe, E. C. Kurtis, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson in *Inorganic Fluorine Chemistry Toward the 21st Century* (Hrsg.: J. S. Thrasher, S. H. Strauss), ACS Symp. Ser. 555, American Chemical Society, Washington, DC, USA, **1994**.
- [6] K. M. Harmon, B. A. Southworth, K. E. Wilson, P. K. Keefer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7294.
- [7] A. R. Mahjoub, X. Zhang, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 261.
- [8] R. Z. Gnann, R. I. Wagner, K. O. Christe, R. Bau, G. A. Olah, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 112.
- [9] J. P. Flemming, V. V. Grushin, **1997**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] S. L. Fraser, M. Yu. Antipin, V. N. Khroustalyov, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4769.

- [11] K. O. Christe, W. W. Wilson, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *47*, 117.
- [12] Aufgrund der geringeren Affinität von Br^- und insbesondere I^- gegenüber dem Pd -Zentralatom waren die F^- -Konzentrationen in diesen Versuchen geringer, so daß die Reaktionen auch langsamer abliefen (1–3 Tage).
- [13] Für ein Beispiel einer S_N2 -Reaktion mit CH_2Cl_2 siehe: S. Bekkevol, I. Svorstol, H. Hoeiland, J. Songstad, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1983**, *37*, 935.
- [14] a) *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II: a Critical Review* (Hrsg.: M. Hudlicky, A. E. Pavlath), American Chemical Society, Washington, DC, USA, **1995**; b) *Organofluorine Chemistry. Principles and Applications* (Hrsg.: R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow), Plenum, New York, USA, **1994**; c) K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 2. Aufl. VCH, Weinheim, **1993**.
- [15] a) Die Fluorierung von CH_2Cl_2 mit MF ist seit über 100 Jahren bekannt: C. Chabrie, *Compt. Rend.* **1890**, *110*, 1202. Die Reaktion von KF mit CH_2Cl_2 in Ethylenglykol ergibt CH_2ClF (19%) und CH_2F_2 (17%). Eine Tabelle, die diese und verwandte Reaktionen zusammenfaßt, ist enthalten in: R. D. Chambers, *Fluorine Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1973**, S. 22. Alle diese Prozesse erfordern sehr drastische Bedingungen.
- [16] a) Die Fluorierung von CH_2Cl_2 mit Übergangsmetallfluoriden in höchster Oxidationsstufe (W. W. Dukat, J. H. Holloway, E. G. Hope, M. R. Rieland, P. J. Townson, R. L. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1429) und Oxofluoriden (J. H. Holloway, E. G. Hope, P. J. Townson, R. L. Powell, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *76*, 105) erfolgt unter milden Bedingungen.
- [17] Ein Triplett bei $\delta = -163$ mit $J_{D,F} = 18.8 \text{ Hz}^{[11]}$ von DF_2^- wurde beobachtet, wenn $CDCl_3$ anstelle von $CHCl_3$ verwendet wurde.
- [18] Die Reaktivität von CH_mCl_n nimmt in S_N2 -Reaktionen in der Reihenfolge CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 ab: in der gleichen Reihenfolge steigt sie in halophilen Prozessen. Siehe N. S. Zefirov, D. A. Makhon'kov, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 615.
- [19] E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1993**.

In verbrückte Calix[5]arenmoleküle verpackte Fullerene**

Takeharu Haino, Manabu Yanase und Yoshimasa Fukazawa*

Die Entwicklung von Wirtmolekülen, die Fullerene einschließen, ist für die direkte Reinigung von Fullerenen interessant,^[1] obwohl sie auch chromatographisch getrennt und gereinigt werden können.^[2] Die selektive Bildung eines Clathrates von *p*-tert-Butylcalix[8]aren mit C_{60} wurde bereits erfolgreich bei der Isolierung von C_{60} eingesetzt.^[1a,b] Dieses Clathrat hat eine micellenförmige Struktur, und der Wirt schließt sowohl C_{60} als auch C_{70} ein. Die Selektivität $C_{60}:C_{70}$ ist dabei etwa 5:1.^[1c] Daher ist die Entwicklung und Synthese von Wirtmolekülen mit umgekehrter Selektivität von besonderem Interesse. Wir berichteten, daß Calix[5]arene Rezeptoren sind, die in organischen Lösungsmitteln mit C_{60} eine starke

[*] Prof. Dr. Y. Fukazawa, Dr. T. Haino, M. Yanase
Department of Chemistry, Faculty of Science
Hiroshima University
1-3-1 Kagamiyama Higashi-Hiroshima City 739 (Japan)
Fax: (+81) 824-24-0724
E-mail: fukazawa@sci.hiroshima-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area (09238239) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur unterstützt.