

- [1] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 262–265; M. Wörle, H. Meyer zu Altenschildesche, R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **1998**, 264, 107–114; F. E. Rohrer, Dissertation, ETH Zürich, **1997**; O. Reckeweg, Dissertation, Universität Tübingen, **1998**.
- [2] T. Sato, T. Endo, S. Kashima, O. Fukunaga, M. Iwata, *J. Mater. Sci.* **1983**, 18, 3054–3062.
- [3] J. Gaude, P. L'Haridon, J. Guyader, J. Lang, *J. Solid State Chem.* **1985**, 59, 143–148.
- [4] P. Rogl, H. Klesnar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 2634–2639.
- [5] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] Strukturdaten $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$: farbloser Kristall, Triklin, $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=661.3(1)$, $b=687.0(1)$, $c=779.8(1)$ pm, $\alpha=106.06(1)$, $\beta=90.55(1)$, $\gamma=115.63(1)^\circ$; $V=303.5 \times 10^6$ pm³, $2\theta_{\text{max}}=62^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=71.073$ pm), Graphit-Monochromator, CAD4 (ω -scan), $T=293$ K, 2361 gemessene Reflexe, LP-Korrektur, 7 ψ -Scans, SHELX-97, 64 Parameter (B und N isotrop verfeinert), Restelektronendichte $5.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $R1=0.030$ für 1657 $F_o > 4\sigma(F_o)$ und 0.041 für alle 1915 Daten, $wR2=0.069$, $\text{GOF}=1.09$. $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$: schwarzer Kristall, triklin, $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=658.3(4)$, $b=677.5(5)$, $c=773.0(5)$ pm, $\alpha=106.05(8)$, $\beta=90.73(8)^\circ$, $\gamma=115.52(8)^\circ$, $V=295.5 \times 10^6$ pm³, $2\theta_{\text{max}}=66^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=71.073$ pm), Graphit-Monochromator, Stoe-IPDS (φ -Scan), $T=293$ K, 3864 gemessene Reflexe, LP-Korrektur, X-Shape, SHELX-97, 110 Parameter, Restelektronendichte $3.6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $R1=0.033$ für 1830 $F_o > 4\sigma(F_o)$ und 0.036 für alle 1966 Daten, $wR2=0.086$, $\text{GOF}=1.07$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410417 ($\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$) und -410598 ($\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$) angefordert werden.
- [7] P. Rogl, H. Klesnar, *J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 99–104.
- [8] Extended-Hückel-Methode: Programmpaket BICON-CEDiT von M. Brändle, R. Rytz, G. Calzaferri, Universität Bern, **1997**.
- [9] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [10] In der Reihe der Lanthanoide $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_4$ wurde für $\text{Ln}=\text{Ce}$ eine Volumen-anomalie angenommen, die auf die Gegenwart von Ce^{4+} zurückgeführt wurde (vgl. Lit. [4]).
- [11] Alternativ zum Konfigurationsübergang könnten Defekte in der Struktur von $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$ das Auftreten schwarzer Kristalle hervorrufen. Zur Gemischvalenz von Sm_3S_4 siehe: H. Heim, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 2084–2092.
- [12] R. Boese, A. H. Maulitz, P. Stellberg, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1887–1889.
- [13] H. Hess, B. Reiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 381, 91–102.
- [14] P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 49–69.
- [15] Programmpaket CACAO: C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 399–402.
- [16] Die Struktur des $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ -Moleküls am globalen Minimum ist D_{3h} -symmetrisch: F. Ramondo, L. Bencivenni, G. Portalone, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1991**, 236, 29–39.

Die Chemie von C_{84} : Trennung von drei Konstitutionsisomeren des Fulleren C_{84} und der Enantiomere von D_2 - C_{84} durch die „Bingel-Retro-Bingel“-Strategie**

Jeanne Crassous, José Rivera, Nicolette S. Fender, Lianhe Shu, Luis Echegoyen,* Carlo Thilgen, Andreas Herrmann und François Diederich*

Obwohl es sich bei C_{84} um das dritthäufigste Fulleren handelt,^[1] ist seine Chemie noch so gut wie unerforscht. Computerstudien haben gezeigt, daß bei diesem höheren Fulleren theoretisch 24 der Regel isolierter Fünfringe (isolated pentagon rule, IPR) gehorchende Konstitutionsisomere möglich sind, von denen ein D_2 - und ein D_{2d} -symmetrisches die stabilsten sind.^[2] Diese beiden Isomere sind in der Tat die Hauptkomponenten der C_{84} -Fraktion von Fullerenruß, und das Verhältnis D_2 - C_{84} : D_{2d} - C_{84} beträgt ca. 2:1. Ihre chromatographische Trennung erwies sich als äußerst schwierig, und mehrere Jahre lang konnten sie nur als Mischung isoliert und ¹³C-NMR-spektroskopisch^[3] oder mit anderen Methoden charakterisiert werden. Die erfolgreiche Trennung durch recyclingende HPLC und die vollständige Charakterisierung dieser beiden Isomere wurden erst kürzlich von Shinohara und Mitarbeitern beschrieben.^[4] Die Struktur des D_{2d} -Isomers wurde eindeutig von Balch et al. bewiesen, indem sie die Komplexverbindung $[(\eta^2\text{-}D_{2d}\text{-}\text{C}_{84})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2] \cdot 4\text{C}_6\text{H}_6$ als bisher einziges charakterisiertes Derivat eines C_{84} -Isomers synthetisierten und seine Kristallstruktur lösten.^[5] Obwohl beim D_2 -symmetrischen Hauptisomer vier mögliche Strukturen mit den ¹³C-NMR-Daten übereinstimmen,^[3, 4] liegt aufgrund der Erfahrung mit den Isomeren eines anderen höheren Fulleren, C_{78} ,^[6] und aufgrund der vorläufigen 2D-NMR-Daten (INADEQUATE) der C_{84} -Isomere^[7a] die Vermutung nahe, daß in allen veröffentlichten Arbeiten das Rechnungen zufolge energetisch tiefstliegende Isomer isoliert wurde. Untersuchungen der C_{84} -Fraktion von Fullerenruß

[*] Prof. L. Echegoyen, Dr. N. S. Fender, Dr. L. Shu

Department of Chemistry
University of Miami
Coral Gables, FL 33124 (USA)
Fax: (+1) 305-284-4571
E-mail: echegoyen@miami.edu

Prof. Dr. F. Diederich, Dr. C. Thilgen, Dr. A. Herrmann
Laboratorium für Organische Chemie
ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1109
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

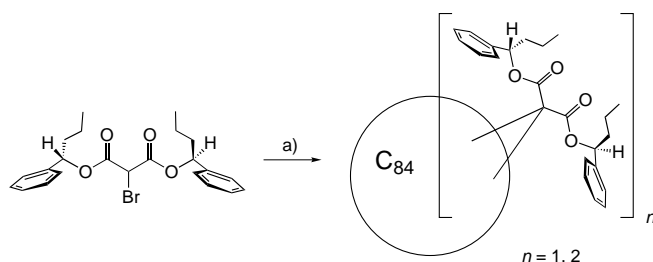
Dr. J. Crassous
Laboratoire de Stéréochimie et Interactions Moléculaires
Ecole Normale Supérieure de Lyon
46, Allée d'Italie, F-69364 Lyon Cédex 07 (Frankreich)

Prof. J. Rivera
Department of Chemistry
Pontifical Catholic University of Puerto Rico
Ponce, Puerto Rico 00731 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, von der US National Science Foundation (CHE-9313018) und von der Hoechst AG unterstützt. Wir danken Prof. A. Collet (Lyon) für seine Unterstützung und Dr. Monica Šebova für die NMR-Messungen.

durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[3c, 7] oder von entsprechenden endohedralen ^3He -Komplexen durch ^3He -NMR-Spektroskopie^[8] lieferten jeweils Hinweise auf das Vorliegen kleiner Mengen weiterer Isomere, von denen bisher allerdings keines isoliert wurde. Wir stellen hier ein leistungsfähiges Verfahren zur Isolierung reiner Konstitutionsisomere höherer Fullerene vor, das eine Trennung definierter kovalent aufgebaute Zwischenverbindungen beinhaltet^[9] und das von der kürzlich eingeführten Bingel-Retro-Bingel-Reaktionssquenz Gebrauch macht.^[10, 11] Es beruht auf der Tatsache, daß kovalente Addukte isomerer höherer Fullerene sehr viel leichter als die nicht funktionalisierten Stammverbindungen getrennt werden können. Mit dieser Methode gelang es uns, nicht nur die beiden wohl bekannten Hauptisomere von C_{84} , sondern auch ein Nebenisomer rein zu isolieren und spektroskopisch zu charakterisieren. Darüber hinaus beschreiben wir die Anwendung dieses Verfahrens zur Trennung der optischen Antipoden von $D_2\text{-C}_{84}$.^[12] Schließlich werden widersprüchliche Berichte zur Elektrochemie verschiedener C_{84} -Isomere^[13, 14] klargestellt.

Die C_{84} -Fraktion (52 mg, 0.052 mmol)^[15] eines an höheren Fullerenen angereicherten Rußextrakts der Firma Hoechst wurde in *o*-Dichlorbenzol (*o*-DCB) bei 20 °C in Gegenwart von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) mit Bis[(*S*)-1-phenylbutyl]-2-brommalonat^[16] umgesetzt (Schema 1). Die



Schema 1. Herstellung von Mono- und Bis-Addukten verschiedener C_{84} -Isomere durch Bingel-Cyclopropanierung. a) C_{84} , DBU, *o*-DCB, Ar, 20 °C, 14 h.

anschließende säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ (1/1) \rightarrow CH_2Cl_2) gab vier Fraktionen, die laut matrixunterstützter Laserdesorptions/ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) reines C_{84} sowie Mono-, Bis- bzw. Tris-Addukte enthielten. Die Fraktion der Mono-Addukte wurde durch HPLC ((*S,S*)-Whelk-O, 250 \times 10 mm, Hexan/ CH_2Cl_2 (7/3), Fließgeschwindigkeit 2 mL min⁻¹) weiter in vier Hauptkomponenten **1a–d** getrennt, von denen zwei (**1a** (0.8 mg, 1 %) und **1d** (2.5 mg, 3.5 %)) rein isoliert und charakterisiert wurden (Tabelle 1). Die Bis-Addukt-Fraktion lieferte bei der weiteren Trennung (HPLC, Macherey-Nagel-Nucleosil-100-7- SiO_2 , 250 \times 21 mm, Hexan/ CH_2Cl_2 (7/3), Fließgeschwindigkeit 6 mL min⁻¹) sechs Hauptprodukte **IIa–f**, von denen vier (**IIa** (13.8 mg, 15 %), **IId** (6 mg, 7 %), **IIe** (3 mg, 3.5 %) und **IIf** (7 mg, 8 %)) isoliert und charakterisiert wurden. Die Symmetrie der entsprechenden Produkte wurde ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch ermittelt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 1. Produkte, die nach der Bingel-Reaktion mit der C_{84} -Fraktion von Fullerenruß isoliert wurden (Schema 1).

Addukte	HPLC-Frakt.	Ausb. [%]	Symmetrie ^[a]	Derivat von	Strukturzuordnung
Mono-Add. ^[b]	Ia	1	C_2	$D_{2d}\text{-C}_{84}$	1
	Id	3.5	C_1	neues Isomer	keine
Bis-Add. ^[c]	IIa	15	D_2	$D_{2d}\text{-C}_{84}$	2
	IIb	7	C_2	$D_2\text{-C}_{84}$	3a–8a
	IIe	3.5	C_2	$D_2\text{-C}_{84}$	3b–8b
	IIf	8	C_1	neues Isomer	keine

[a] Die Zuordnung der Symmetrie beruht auf der für die PhCHO-Gruppen (^1H - und ^{13}C -NMR) sowie für die Brückenkopf- und Methanobrücken- $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Atome (^{13}C -NMR) gemessenen Signale. [b] Zwar enthielten die Fraktionen **Ib** und **Ic** die Hauptprodukte, aber ihre Trennung war äußerst schwierig. [c] Die Fraktionen **IIb** und **IIc** überlappen stark und konnten daher nicht getrennt werden; ihre Gesamtmenge entspricht etwa der von Fraktion **IIa**.

Gemäß den Erfahrungen bei der Funktionalisierung anderer höherer Fullerene sollte die nucleophile Cyclopropanierung von C_{84} vorzugsweise an den 6-6-Bindungen (Bindungen zwischen zwei Sechsringen) erfolgen, da diese die höchste Krümmung und die höchste π -Bindungsordnung aufweisen.^[9] Sowohl $D_2\text{-C}_{84}$ als auch $D_{2d}\text{-C}_{84}$ beinhalten zehn 6-6-Bindungen mit einer stärker ausgeprägten lokalen Krümmung,^[9b, 15, 17] und drei davon weisen auch die höchste π -Bindungsordnung auf (Abbildung 1).^[17] Unter Berücksichtigung eines potentiellen Angriffs achiraler oder chiraler Malonate an den zehn meistgekrümmten Bindungen beider

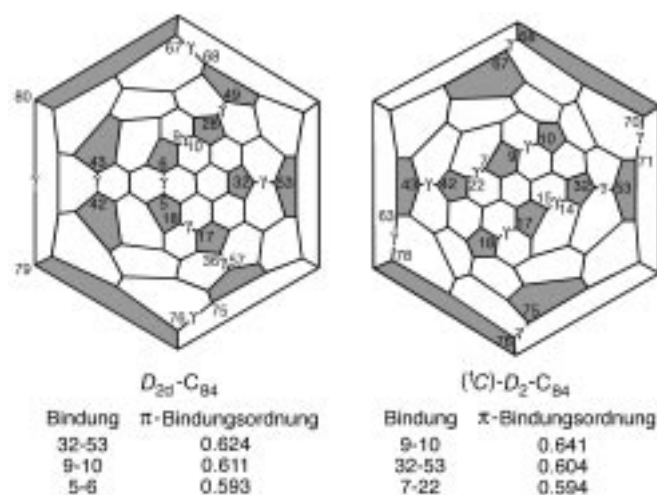


Abbildung 1. Schlegel-Diagramme von $D_{2d}\text{-C}_{84}$ und $(^1\text{C})\text{-D}_2\text{-C}_{84}$ mit den zehn meistgekrümmten Bindungen, die entsprechend einem früher vorgestellten Modell zur qualitativen Abschätzung der lokalen Krümmung^[15] als Bindungen vom Typ γ bezeichnet werden. Die höchsten π -Bindungsordnungen findet man bei $D_{2d}\text{-C}_{84}$ für die γ -Bindungen C(32)-C(53) (π -Bindungsordnung 0.624), C(9)-C(10) (0.611) und C(5)-C(6) (0.593) sowie bei $D_2\text{-C}_{84}$ für die γ -Bindungen C(9)-C(10) (0.614), C(32)-C(53) (0.604) und C(7)-C(22) (0.594).^[17] Es werden die IUPAC-Numerierungsschemata für die C_{84} -Isomere^[18] sowie das früher eingeführte Konfigurationsdeskriptoren-System (^1C ; f = Fulleren; C = clockwise, im Uhrzeigersinn) zur Beschreibung der absoluten Konfiguration von inhärent chiralen Fullerenen oder Fullerenderivaten mit einem chiralen Funktionalisierungsmuster benutzt.^[19]

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von Mono- und Bis-Addukten des Fullerenes C₈₄.^[a]

1 (Produkt aus der Fraktion **Ia**): UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 704 (380), 637 (670), 555 (sh, 1200), 525 (sh, 1500), 478 (2300), 435 (sh, 3500), 410 (sh, 6700), 384 (11 500), 340 (sh, 10 000), 296 (21 800), 276 (24 900), 255 (sh, 38 100); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.46–7.29 (m, 10H), 6.15 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 2.16–2.08 (m, 2H), 2.00–1.82 (m, 2H), 1.49–1.21 (m, 4H), 0.98 (t, J = 7.4 Hz, 6H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 40 mm [Cr(acac)₃], acac = Acetylacetonat): δ = 163.70, 148.00, 147.79, 146.39, 145.98, 145.81, 144.70, 143.65, 143.57, 143.39, 143.27, 143.23, 142.61, 142.58, 142.37, 141.80, 141.40, 141.27, 139.16, 138.85, 138.48, 138.46, 136.13, 135.86, 135.38, 135.00, 134.83, 134.02, 133.76, 133.73, 128.36, 128.26, 126.84, 79.57, 58.95, 37.69, 31.71, 18.65, 13.91

2 (Produkt aus der Fraktion **IIa**): UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 720 (2300), 646 (1800), 570 (2600), 485 (sh, 5300), 458 (10 400), 430 (13 700), 395 (31 500), 363 (sh, 17 400), 310 (sh, 17 400), 310 (sh, 53 300), 286 (87 900), 268 (sh, 105 500), 257 (sh, 111 000); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.47–7.28 (m, 20H), 6.22 (t, J = 7 Hz, 4H), 2.22–2.14 (m, 4H), 2.01–1.94 (m, 4H), 1.48–1.37 (m, 4H), 1.33–1.22 (m, 4H), 1.01 (t, J = 7.4 Hz, 12H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 40 mm [Cr(acac)₃]): δ = 163.94, 146.72, 146.51, 143.65, 143.58, 143.26, 143.21, 142.03, 142.01, 141.68, 141.56, 139.86, 139.85, 138.92, 137.86, 136.39, 136.24, 136.03, 135.74, 134.60, 134.56, 128.39, 128.28, 128.01, 126.90, 126.31, 126.28, 79.65, 58.29, 49.31, 37.76, 18.71, 13.70

Produkt aus der Fraktion **IIc**:^[b] UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 620 (2100), 550 (4400), 470 (8300), 447 (10 700), 418 (14 500), 399 (15 600), 377 (17 300), 327 (sh, 31 600), 305 (sh, 43 600), 264 (93 300); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.32–7.14 (m, 20H), 6.06–6.02 (m, 4H), 2.09–2.00 (m, 4H), 1.89–1.81 (m, 4H), 1.47–1.42 (m, 4H), 1.37–1.26 (m, 4H), 0.95 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 6H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 40 mm [Cr(acac)₃]): δ = 163.66, 163.53, 148.53, 146.54, 146.07, 145.48, 144.83, 144.68, 144.37, 144.20, 144.09, 143.97 (2 ×), 143.76, 142.93, 142.38, 142.17, 141.91, 141.40, 141.28, 141.10 (2 ×), 140.24, 140.15, 139.77, 139.53, 139.18, 138.98, 138.84, 138.81, 138.75, 137.98, 137.94, 136.87, 136.21, 136.14, 134.58, 134.33, 133.99, 133.17, 133.15, 132.13, 131.87, 131.59, 128.30, 128.22, 128.10, 126.94, 126.69, 126.64, 79.51, 79.21, 58.78, 56.23, 47.12, 37.65, 37.58, 18.56, 13.56

Produkt aus der Fraktion **Id**: UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 569 (2200), 482 (sh, 5400), 454 (6900), 405 (10 500), 358 (13 000), 320 (sh, 18 800), 267 (sh, 46 800); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.40–7.27 (m, 10H), 6.09–6.05 (m, 2H), 2.11–2.05 (m, 2H), 1.91–1.85 (m, 2H), 1.50–1.30 (m, 4H), 0.98 (t, J = 7.5 Hz, 6H), 0.96 (t, J = 7.5 Hz, 6H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 40 mm [Cr(acac)₃]): δ = 163.81, 161.41, 152.91, 148.00, 147.55, 147.19, 147.07, 146.91, 146.36, 146.23, 146.21, 145.96, 144.44, 143.57, 143.44, 143.34, 142.94, 142.84, 142.70, 142.56, 142.18, 141.89, 141.88, 141.83, 141.46, 141.41, 141.36, 141.30, 140.11, 140.06, 140.03, 139.48, 139.16, 139.14, 139.08, 138.90, 138.88, 138.75, 138.49, 135.82, 135.48, 135.07, 133.72, 133.44, 132.99, 132.96, 132.70, 131.46, 128.38, 128.36, 128.26, 128.14, 126.88, 126.72, 79.39, 79.34, 59.31, 58.37, 37.71, 37.61, 18.66, 18.30, 13.91, 13.64

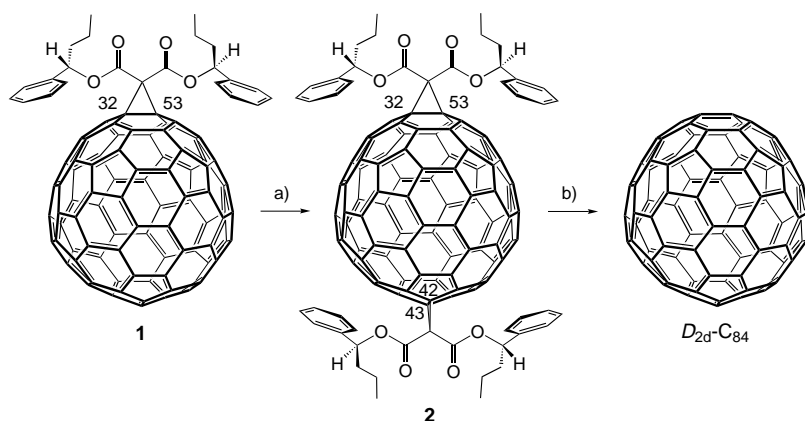
Produkt aus der Fraktion **IIf**: UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 704 (600), 617 (sh, 1300), 502 (sh, 4700), 457 (7800), 399 (20 200), 390 (sh, 20 000), 364 (sh, 20 000), 320 (sh, 35 400), 295 (55 400), 265 (sh, 75 900); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.40–7.19 (m, 20H), 6.13 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 6.09 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 5.95 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 5.91 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 2.17–2.00 (m, 2H), 2.00–1.82 (m, 4H), 1.82–1.70 (m, 2H), 1.50–1.20 (m, 8H), 0.97 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 0.95 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 0.91 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 0.88 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 40 mm [Cr(acac)₃]): δ = 163.95, 163.90, 163.40, 163.29, 147.29, 147.24, 147.20, 147.05, 146.77, 146.67, 146.48, 146.31, 146.13, 145.85, 145.75, 145.49, 145.37, 145.35, 145.23, 144.94, 144.90, 144.86, 144.73, 144.63, 144.49, 144.45, 144.41, 144.09, 143.43, 143.21, 143.19, 141.90, 141.75, 141.71, 141.60, 141.52, 141.49, 139.50, 139.42, 139.22, 139.19, 138.79, 138.74, 138.36, 138.33, 138.14, 138.11, 137.87, 137.59, 137.01, 136.89, 136.62, 136.36, 135.25, 135.19, 134.97, 134.94, 134.79, 134.69, 134.48, 134.43, 133.49, 133.44, 132.96, 132.83, 131.56, 131.43, 128.70, 128.65, 128.23, 128.14, 128.09, 128.07, 127.88, 126.84, 126.76, 126.56, 126.39, 79.26, 79.22, 79.19, 79.02, 58.94, 56.60, 56.52, 49.11, 37.74, 37.54, 37.50, 18.55, 18.52, 18.47, 18.42, 13.81, 13.55, 13.49, 13.47

[a] Für jede Verbindung wurde auch ein CD-Spektrum sowie ein korrektes MALDI-TOF-Massenspektrum erhalten. [b] Die Daten der Produkte aus den Fraktionen **IIc** und **IIf** sind einander sehr ähnlich; die Charakterisierung des letzteren wird Teil einer ausführlichen Veröffentlichung sein.

Isomere wurden alle möglichen Mono- und Bis-Addukt-Strukturen anhand von Molekülmodellen auf ihre Symmetrie hin untersucht. Diese Analyse ergab, daß für das C₂-symmetrische Mono-Addukt der Fraktion **Ia** vier Strukturen in Frage kamen: Drei davon sind von D_{2d}-C₈₄ und die verbleibende von D₂-C₈₄ abgeleitet. Ein weiteres, äußerst wertvolles Auswahlkriterium hinsichtlich der Struktur waren die Circular dichroismus(CD)-Spektren der nichtracemischen Verbindungen. Während optisch aktive Fullerenderivate mit achiralen Fullerengerüsten oder Funktionalisierungsmustern schwache Cotton-Effekte aufweisen ($\Delta\epsilon \approx 1-10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sind Fullerene mit inhärent chiralen Stammgerüsten oder Funktionalisierungsmustern durch starke Cotton-Effekte mit $\Delta\epsilon$ -Werten von bis zu $200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und höher gekennzeichnet.^[9, 16] Das CD-Spektrum des Mono-Addukts aus der Fraktion **Ia** wies nur schwache Cotton-Effekte mit $\Delta\epsilon$ -Werten bis zu $3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf. Von den drei möglichen, C₂-symmetrischen Mono-Addukten des achiralen Fullerenes D_{2d}-C₈₄ weist nur die Verbindung **1**, die aus der nucleophilen Addition an die Bindung mit der höchsten π -Bindungsordnung (C(32)-C(53)) hervorgeht, ein achirales Funktionalisierungsmuster auf und wird demzufolge dem Mono-Addukt der Fraktion **Ia** zugeordnet (Schema 2). Bemerkenswerterweise entstand der Komplex $[(\eta^2\text{-D}_{2d}\text{-C}_{84})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2] \cdot 4 \text{ C}_6\text{H}_6$ ebenfalls durch Addition an diese Bindung.^[5]

Das D₂-symmetrische Bis-Addukt aus der Fraktion **IIa** zeigte im CD-Spektrum ebenfalls nur schwache Cotton-Effekte ($\Delta\epsilon < 3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). In Anbetracht seiner hohen Ausbeute (Tabelle 1) und der weiter unten beschriebenen Ergebnisse der Retro-Bingel-Reaktion muß es sich dabei um ein Derivat von D_{2d}-C₈₄ mit einem achiralen Funktionalisierungsmuster handeln. Die CD- und NMR-Daten sprechen eindeutig für die Bildung des Bis-Addukts **2**, das aus der Cyclopropanierung an den Bindungen C(32)-C(53) und C(42)-C(43) hervorgeht (Schema 2). Die Vermutung liegt nahe, daß **2** als bemerkenswertes D₂-symmetrisches Bis-Addukt mit einem achiralen Fullerengerüst durch Cyclopropanierung von **1** gebildet wird. Die Verbindungen **1** und **2** sind die ersten vollständig charakterisierten organischen Derivate von C₈₄.

Bei den Produkten der Fraktionen **IIc** und **IIf** handelt es sich um C₂-symmetrische Bis-Addukte mit spiegelbildlichen CD-Spektren und großen Cotton-Effekten. Solche Spektren sind charakteristisch für Diastereomerenpaare, bei denen die chiroptischen Beiträge der Enantiomeren, inhärent chiralen Fullerengerüste oder Funktionalisierungsmuster diejenigen der chiralen Addenden bei weitem übertreffen.^[16] Die UV/Vis-Spektren der beiden Diastereomere (Tabelle 2) unterscheiden sich stark von denen des D_{2d}-C₈₄-Bis-Addukts **2**, was darauf hindeutet, daß es sich um Derivate von D₂-C₈₄ handelt. Nach der Durchführung der Retro-Bingel-Reaktion und der elektrochemischen Untersuchungen an den zugrundeliegenden Fullerenenantomeren (siehe unten) konnte diese Annahme eindeutig bestätigt werden. Insgesamt kommen sechs C₂-symmetrische Konstitutionsisomere, von denen jedes als Diastereomerenpaar auftritt (**3a/3b–8a/8b**), für die Produkte der Fraktionen **IIc** und **IIf** in Frage. Eine weitere Unterscheidung ist aber derzeit anhand der Zahl der NMR-Signale nicht möglich.^[20]



Schema 2. Umsetzung des D_{2d} - C_{84} -Mono-Addukts **1** zum Bis-Addukt **2** und Freisetzung des zugrundeliegenden Stammfullerens durch Retro-Bingel-Reaktion. a) Bis[(*S*)-1-phenylbutyl]-2-brommalonat, DBU, *o*-DCB. b) Potentiostatische Elektrolyse, CH_2Cl_2 .

Die UV/Vis-Spektren der C_1 -symmetrischen Mono- und Bis-Addukte aus den Fraktionen **Id** und **IIf** unterschieden sich ebenfalls stark von denen der Derivate sowohl von D_2 - als auch von D_{2d} - C_{84} . Dieser erste Hinweis dafür, daß die entsprechenden Produkte bei der Cyclopropanierung eines bis dahin unbekannten Konstitutionsisomers von C_{84} gebildet wurden, wurde durch die Ergebnisse der Retro-Bingel-Reaktion und der nachfolgenden elektrochemischen Untersuchungen (siehe unten) bestätigt.

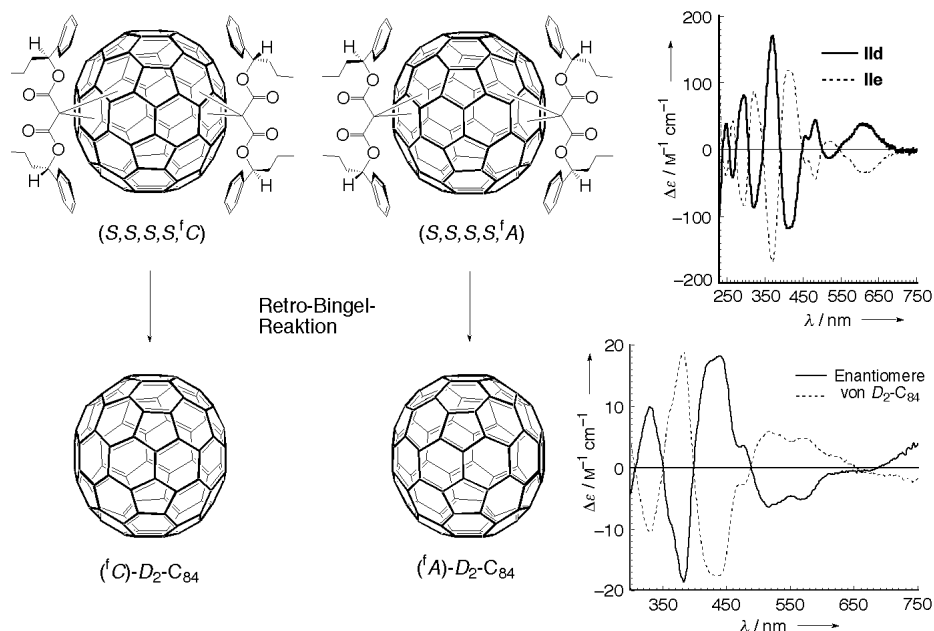
Bei elektrochemischen Untersuchungen durch Cyclovoltammetrie (CV) oder Osteryoung-Rechteckwellen-Voltammetrie (Osteryoung square wave voltammetry, OSWV) in CH_2Cl_2 (+0.12 M Bu_4NPF_6) unterlagen die Mono- (Fraktionen **Ia** und **Id**) und die Bis-Addukte (Fraktionen **IIa** und **IIb–f**) von C_{84} jeweils mindestens vier Reduktionsschritten, von denen meist nur der erste bei 298 K reversibel war. Die chemische Reversibilität nimmt bei tieferen Temperaturen deutlich zu.

Die Retro-Bingel-Reaktion wurde in einer entgasteten H-Zelle mit den Verbindungen der Fraktionen **Id**, **IIa** und **IIb–f** in CH_2Cl_2 durchgeführt. Die Mono- und Bis-Addukte wurden durch potentiostatische Elektrolyse an einer Pt-Drahtnetz-Arbeits Elektrode (100 mesh, 6.5 cm^2) bei Potentialen von 0.1 V unterhalb des dritten Reduktionspotentials reduziert und anschließend bei 0 V gegen Ag reoxidiert. Der Netto-Ladungstransfer betrug beim Mono-Addukt nach Reduktion und anschließender Reoxidation zwei Elektronen pro Molekül, während bei den Bis-Addukten sechs Elektronen pro Molekül übertragen wurden. Nachdem die reoxidierte Lösung ca. 14 h stehen gelassen wurde, fiel das gebildete C_{84} fast vollständig aus. Die chro-

matographische Reinigung an neutralem Aluminiumoxid (Toluol) gab die C_{84} -Isomere in Ausbeuten zwischen 22 und 94 %. Die MALDI-TOF-massenspektrometrische Untersuchung dieses Materials ergab allerdings, daß bei der Retro-Bingel-Reaktion im Verlauf der potentiostatischen Elektrolyse nicht nur reine C_{84} -Isomere, sondern in 10–20 % relativer Ausbeute auch die entsprechenden Methanofullerene $C_{84}CH_2$ durch Addition des Lösungsmittels CH_2Cl_2 an die Di- oder Trianionen des Fulleren gebildet wurden. Die Elektrosynthese von Methanofullerenen aus C_{60} und dihalogenierten Reagentien wie CH_2I_2 war schon von einigen von uns beschrieben worden.^[21] Die Methanofullerene konnten vom neuen Isomer sowie den D_{2d} - und D_2 - C_{84} -Isomeren durch HPLC auf einer

Buckyclutcher-Säule ($250 \times 4.6\text{ mm}$; Toluol, Fließgeschwindigkeit 2 mL min^{-1}) oder auf einer Lichrosorb-Si60-SiO₂-Säule ($250 \times 10\text{ mm}$; Hexan/Toluol (9/1), Fließgeschwindigkeit 1 mL min^{-1}) getrennt werden.

Die Retro-Bingel-Reaktion des Produkts aus der Fraktion **IIa** lieferte das bekannte D_{2d} - C_{84} -Isomer (Schema 2) mit seiner leuchtend grünen Farbe und dem entsprechenden UV/Vis-Spektrum;^[4] es war nicht CD-aktiv. Durch potentiostatische Elektrolyse des Diastereomerenpaares aus den Fraktionen **IIb** und **IIf** wurden beide Enantiomere von D_2 - C_{84} erhalten, und ihre spiegelbildlichen CD-Spektren (Schema 3) entsprachen denen, die Hawkins et al. für die durch kinetische Racematspaltung bei der asymmetrischen Osmylierung dieses Fulleren erhaltenen Produkte gemessen haben.^[12] Mit $\Delta\epsilon$ -Werten bis zu $20\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ weisen die inhärent chiralen



Schema 3. Herstellung der reinen Enantiomere von D_2 - C_{84} durch Retro-Bingel-Reaktion der Bis-Addukte aus den Fraktionen **IIb** und **IIf**, sowie CD-Spektren der diastereomeren Bis-Addukte (rechts oben) und der Fulleren-Enantiomere (rechts unten) in CH_2Cl_2 . Die absolute Konfiguration der Fullerenkäfige (C und A ; f = Fulleren; C = clockwise, im Uhrzeigersinn; A = anticlockwise, entgegen dem Uhrzeigersinn) wird durch die abgebildeten Strukturen wiedergegeben, wurde aber nicht experimentell bestimmt.

Enantiomere von D_2 -C₈₄ viel schwächere Cotton-Effekte auf als das kleinere, ebenfalls inhärent chirale D_2 -symmetrische C₇₆, bei dem $\Delta\epsilon$ -Werte bis zu 200 M⁻¹ cm⁻¹ gemessen wurden.^[11] Dies mag dadurch bedingt sein, daß die Chiralität von D_2 -C₇₆ ihren Ursprung in der länglichen, helical verdrehten Struktur hat,^[6] während D_2 -C₈₄ eine eher rundliche Form aufweist und in seiner Struktur nur leicht vom achiralen D_{2d} -C₈₄ abweicht. Obwohl Zerbetto und Mitarbeiter ein theoretisches CD-Spektrum für D_2 -C₈₄ berechnet haben,^[22] ermöglicht der Vergleich mit den experimentellen Daten – anders als bei C₇₆^[23] – keine akkurate Bestimmung der absoluten Konfiguration.

Die Produkte der Fraktionen **Id** und **IIf** lieferten bei der Retro-Bingel-Reaktion ein neues, CD-inaktives C₈₄-Isomer, dessen UV/Vis-Spektrum sich in beiden Fällen von denen der Isomere D_2 - und D_{2d} -C₈₄ unterscheidet (Abbildung 2). Leider

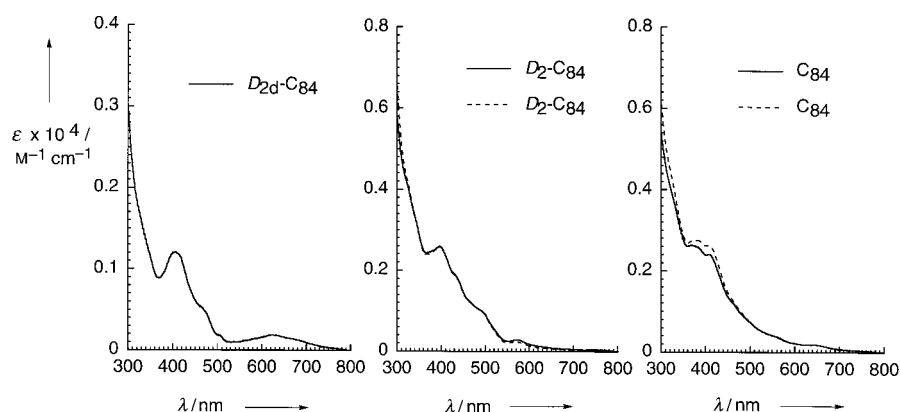


Abbildung 2. UV/Vis-Spektren von D_{2d} -C₈₄ (links), den beiden Enantiomeren von D_2 -C₈₄ (Mitte) und dem neuen achiralen Isomer, dessen Struktur noch nicht bekannt ist (rechts). Im letzteren Fall sind die UV/Vis-Spektren der beiden Proben abgebildet, die durch Retro-Bingel-Reaktion der Produkte aus den Fraktionen **Id** und **IIf** erhalten wurden.

reichten die Substanzmengen nicht für eine ¹³C-NMR-spektroskopische Charakterisierung aus, so daß die Symmetrie dieses Isomers nicht bestimmt werden konnte.

Die Redox Eigenschaften der drei C₈₄-Konstitutionsisomere wurden durch OSWV in einer mikroelektrochemischen Zelle (wasserfreies Pyridin, +0,1 M Bu₄NPF₆) bestimmt.^[24] Die Peak-Potentiale (in V gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺)) sind in Tabelle 3 aufgelistet. Für die ersten vier Reduktionsschritte werden beim D_{2d} - und beim D_2 -Isomer sehr ähnliche Potentiale gemessen, wobei die Abstände zwischen den Reduktionsstufen konstant und in beiden Fällen nahezu

Tabelle 3. Peak-Potentiale E_p von Konstitutionsisomeren des Fullerens C₈₄, gemessen durch OSWV in Pyridin (+0,1 M Bu₄NPF₆).

E_p	zugeordnete C ₈₄ -Isomere			Lit. [14]	
	D_2	D_{2d}	neues Isomer	D_2	D_{2d}
E^1 [b]	-0.56	-0.55	-0.42	-0.65	-0.46
E^2	-0.88	-0.86	-0.73	-0.98	-0.77
E^3	-1.24	-1.20	-1.46	-1.34	-1.58
E^4	-1.67	-1.59	-1.90	-1.75	-1.98
E^5		-2.40			

[a] Bei 295 K. [b] Potentiale [V] gegen Fc/Fc⁺.

gleich groß waren (etwa 400 mV). Darüber hinaus gibt es beim D_{2d} -Isomer eine gut aufgelöste fünfte Reduktionsstufe bei wesentlich niedrigerem Potential; sie liegt etwa 800 mV unterhalb der vierten. Daraus geht klar hervor, daß das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) quasi zweifach entartet ist, und das LUMO+1 energetisch viel höher liegt. Die Redox Eigenschaften des dritten, neuen Isomers unterscheiden sich deutlich von denen des D_2 - und des D_{2d} -Isomers, wobei ein großer Abstand zwischen der zweiten und dritten Reduktionsstufe zu beobachten ist. Dies deutet darauf hin, daß das LUMO beim neuen Isomer nicht entartet ist.

Die elektrochemischen Daten der Isomere D_2 - und D_{2d} -C₈₄ stehen in vollem Einklang mit denen früherer Veröffentlichungen,^[13] mit Ausnahme einer neueren Publikation von Anderson et al.^[14] Diese Gruppe untersuchte die elektrochemischen Eigenschaften von zwei durch HPLC getrennten

Isomeren (Tabelle 3), denen sie aufgrund ihres Mengenverhältnisses und aufgrund früherer Arbeiten die D_2 - bzw. die D_{2d} -symmetrische Struktur zuordneten. Während die Redox Eigenschaften des D_2 -Isomers mit den oben beschriebenen übereinstimmen, stehen die dem D_{2d} -Isomer zugeschriebenen Potentiale im Widerspruch zu den von uns und anderen Gruppen^[13] gemessenen Werten; sie entsprechen vielmehr der Verbindung, die hier als „neues Isomer“ bezeichnet wurde. Aufgrund unserer Ergebnisse schließen wir, daß Anderson et al. neben D_2 -C₈₄ nicht das D_{2d} -symmetrische, sondern vielmehr dieses „neue Isomer“ isoliert hatten.

Eingegangen am 18. Januar 1999 [Z12920]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1613–1617

Stichwörter: Bingel-Reaktion • Circulardichroismus • Elektrochemie • Fullere

- [1] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch, *Science* **1991**, 252, 548–551.
- [2] a) D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 7603–7613; b) B. L. Zhang, C. Z. Wang, K. M. Ho, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7183–7185; c) K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 397–400; d) D. Bakowies, M. Kolb, W. Thiel, S. Richard, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 200, 411–417; e) S. Okada, S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 252, 94–100.
- [3] a) K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho, Y. Achiba, *Nature (London)* **1992**, 357, 142–145; b) D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, R. Taylor, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 3117–3118; c) R. Taylor, J. Langley, A. G. Avent, T. J. S. Dennis, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1029–1036; d) C. Thilgen, F. Diederich, R. L. Whetten in *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, New York, **1993**, S. 53–82.
- [4] a) T. J. S. Dennis, T. Kai, T. Tomiyama, H. Shinohara, *Chem. Commun.* **1998**, 619–620; b) K. M. Allen, T. J. S. Dennis, M. J. Rosseinsky, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6681–6689.

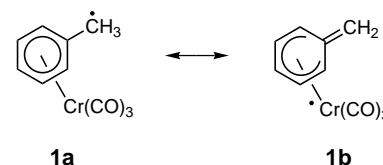
- [5] A. L. Balch, A. S. Ginwalla, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2227–2228.
- [6] F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119–126.
- [7] a) „Science and Technology of Fullerene Materials“: Y. Achiba, K. Kikuchi, Y. Aihara, T. Wakabayashi, Y. Miyake, M. Kainosho, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *359*, 3–9; b) A. G. Avent, D. Dubois, A. Pénicaud, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1907–1910.
- [8] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, W. E. Billups, C. Gesenberg, A. Gonzalez, W. Luo, R. C. Haddon, F. Diederich, A. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9305–9308.
- [9] a) C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2362–2374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2269–2280; b) C. Thilgen, F. Diederich, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 135–171.
- [10] F. Arias, Y. Yang, L. Echegoyen, Q. Lu, S. R. Wilson, in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1995**, S. 200–212.
- [11] R. Kessinger, J. Crassous, A. Herrmann, M. Rüttimann, L. Echegoyen, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2022–2025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1919–1922.
- [12] J. M. Hawkins, M. Nambu, A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7642–7645.
- [13] a) M. S. Meier, T. F. Guarr, J. P. Selegue, V. K. Vance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 63–65; b) Y. Yang, F. Arias, L. Echegoyen, L. P. F. Chibante, S. Flanagan, A. Robertson, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7801–7804; c) P. L. Bolas, M. T. Jones, R. S. Ruoff, D. C. Lorents, R. Malhotra, D. S. Tse, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7573–7579.
- [14] M. R. Anderson, H. C. Dorn, S. A. Stevenson, S. M. Dana, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 151–154.
- [15] A. Herrmann, F. Diederich, C. Thilgen, H.-U. ter Meer, W. H. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1689–1706.
- [16] A. Herrmann, M. Rüttimann, C. Thilgen, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1673–1704.
- [17] R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 813–824.
- [18] E. W. Godly, R. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1411–1434.
- [19] C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 183–199.
- [20] Die sechs C_2 -symmetrischen konstitutionsisomeren Bis-Addukte von D_2 - C_{84} resultieren aus der Cyclopropanierung an folgenden Bindungsparen vom Typ γ : C(9)-C(10)/C(75)-C(76), C(9)-C(10)/C(17)-C(18), C(9)-C(10)/C(67)-C(68), C(14)-C(15)/C(7)-C(22), C(14)-C(15)/C(63)-C(78) und C(14)-C(15)/C(70)-C(71); zur Numerierung von (i C)- D_2 - C_{84} siehe Abbildung 1.
- [21] P. L. Bolas, Y. Zuo, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **1996**, 1547–1548.
- [22] M. Fantì, G. Orlandi, G. Poggi, F. Zerbetto, *Chem. Phys.* **1997**, *223*, 159–168.
- [23] a) H. Goto, N. Harada, J. Crassous, F. Diederich, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1719–1723; b) G. Orlandi, G. Poggi, F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *224*, 113–117.
- [24] M. R. Anderson, H. C. Dorn, P. M. Burbank, J. R. Gibson in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1994**, S. 448–456.

Chiralitätstransfer bei der Elektronentransfer-getriebenen benzyllischen Umpolung von Aren-Cr(CO)₃-Komplexen**

Hans-Günther Schmalz,* Charles B. de Koning,*
Dirk Bernicke, Stephan Siegel und Anja Pfletschinger

Seit der Entdeckung der Arentricarbonylchromkomplexe im Jahre 1958^[1] wurde die Chemie dieser Verbindungsklasse intensiv untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß das Cr(CO)₃-Fragment die Arenliganden auf verschiedene Weise aktiviert und Transformationen ermöglicht, die mit den freien Arenen nicht realisierbar sind.^[2] Ferner konnte gezeigt werden, daß sich neue, konkurrenzfähige Strategien für die enantioselektive Synthese komplexer organischer Moleküle entwickeln lassen, wenn es gelingt, die chemischen und stereochemischen Eigenschaften der Komplexe gleichermaßen zu nutzen.^[3, 4] Während die überwältigende Mehrheit der Anwendungen von Aren-Cr(CO)₃-Komplexen auf polaren Reaktionen basiert, bei denen koordinativ gesättigte anionische oder kationische (18-Valenzelektronen(VE)-) Zwischenstufen durchlaufen werden,^[2] erkannte man erst in jüngster Zeit, daß auch solche Reaktionen von großem präparativen Nutzen sein können, bei denen Cr(CO)₃-komplexierte Benzylradikale eine Rolle spielen.^[5]

Eine kürzlich in diesem Laboratorium durchgeführte theoretische Untersuchung ergab, daß der Benzylradikal-Cr(CO)₃-Komplex **1a** besser durch die 17-VE-Resonanzformel **1b** beschrieben wird. Die berechnete Struktur weist eindeutig eine exocyclische C-C-Doppelbindung auf, und ein nennenswerter Anteil der Spindichte ist auf das Cr-Atom delokalisiert (Schema 1).^[6]



Schema 1. Resonanzformeln für das Cr(CO)₃-komplexierte Benzylradikal.

[*] Prof. Dr. H.-G. Schmalz, D. Bernicke, Dr. S. Siegel,
Dipl.-Chem. A. Pfletschinger
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Fax: (+49) 30-314-21105
E-mail: schmalz@wap0109.chem.tu-berlin.de

Dr. C. B. de Koning
Department of Chemistry, University of the Witwatersrand
PO WITS 2050, Johannesburg (Südafrika)
Fax: (+27) 11-339-7967
E-mail: dekonig@aurum.chem.wits.ac.za

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. C.B.deK. dankt der Foundation for Research Development (FRD) und der University of the Witwatersrand (Südafrika) für finanzielle Unterstützung. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Koch, Technische Universität Berlin, für Unterstützung und hilfreiche Diskussionen im Zusammenhang mit den quantenchemischen Rechnungen. Ferner danken wir der Chemetall GmbH für großzügige Chemikalienspenden.