

- [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. Gaudé, 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,  $\alpha=106.06(1)$ ,  $\beta=90.55(1)$ ,  $\gamma=115.63(1)^\circ$ ;  $V=303.5 \times 10^6$  pm $^3$ ,  $2\theta_{\max}=62^\circ$ , Mo $_{\text{Ka}}$  ( $\lambda=71.073$  pm), Graphit-Monochromator, CAD4 ( $\omega$ -scan),  $T=293$  K, 2361 gemessene Reflexe, LP-Korrektur, 7  $\Psi$ -Scans, SHELLX-97, 64 Parameter (B und N isotrop verfeinert), Restelektronendichte 5.1 e Å $^{-3}$ ,  $R_1=0.030$  für 1657  $F_o > 4\sigma(F_o)$  und 0.041 für alle 1915 Daten,  $wR2=0.069$ , 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,  $\alpha=106.05(8)$ ,  $\beta=90.73(8)^\circ$ ,  $\gamma=115.52(8)^\circ$ ,  $V=295.5 \times 10^6$  pm $^3$ ,  $2\theta_{\max}=66^\circ$ , Mo $_{\text{Ka}}$  ( $\lambda=71.073$  pm), Graphit-Monochromator, Stoe-IPDS ( $\varphi$ -Scan),  $T=293$  K, 3864 gemessene Reflexe, LP-Korrektur, X-Shape, SHELLX-97, 110 Parameter, Restelektronendichte 3.6 e Å $^{-3}$ ,  $R_1=0.033$  für 1830  $F_o > 4\sigma(F_o)$  und 0.036 für alle 1966 Daten,  $wR2=0.086$ , 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: Programm Paket 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  $\text{Ln}_3\text{B}_2\text{N}_4$  wurde für  $\text{Ln}=\text{Ce}$  eine Volumenanomalie 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 $_3$ S $_4$  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] Programm Paket 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<sub>84</sub>: Trennung von drei Konstitutionsisomeren des Fullerens C<sub>84</sub> und der Enantiomere von D<sub>2</sub>-C<sub>84</sub> 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<sub>84</sub> um das dritthäufigste Fullerene handelt,<sup>[1]</sup> ist seine Chemie noch so gut wie unerforscht. Computerstudien haben gezeigt, daß bei diesem höheren Fullerens theoretisch 24 der Regel isolierter Fünfringe (isolated pentagon rule, IPR) gehorrende Konstitutionsisomere möglich sind, von denen ein D<sub>2</sub>- und ein D<sub>2d</sub>-symmetrisches die stabilsten sind.<sup>[2]</sup> Diese beiden Isomere sind in der Tat die Hauptkomponenten der C<sub>84</sub>-Fraktion von Fullerenuß, und das Verhältnis D<sub>2</sub>-C<sub>84</sub>:D<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub> beträgt ca. 2:1. Ihre chromatographische Trennung erwies sich als äußerst schwierig, und mehrere Jahre lang konnten sie nur als Mischung isoliert und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch<sup>[3]</sup> oder mit anderen Methoden charakterisiert werden. Die erfolgreiche Trennung durch recyclierende HPLC und die vollständige Charakterisierung dieser beiden Isomere wurden erst kürzlich von Shinohara und Mitarbeitern beschrieben.<sup>[4]</sup> Die Struktur des D<sub>2d</sub>-Isomers wurde eindeutig von Balch et al. bewiesen, indem sie die Komplexverbindung  $[(\eta^2\text{-D}_{2d}\text{-C}_{84})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2] \cdot 4\text{C}_6\text{H}_6$  als bisher einziges charakterisiertes Derivat eines C<sub>84</sub>-Isomers synthetisierten und seine Kristallstruktur lösten.<sup>[5]</sup> Obwohl beim D<sub>2</sub>-symmetrischen Hauptisomer vier mögliche Strukturen mit den <sup>13</sup>C-NMR-Daten übereinstimmen,<sup>[3, 4]</sup> liegt aufgrund der Erfahrung mit den Isomeren eines anderen höheren Fulleren, C<sub>78</sub>,<sup>[6]</sup> und aufgrund der vorläufigen 2D-NMR-Daten (INADEQUATE) der C<sub>84</sub>-Isomere<sup>[7a]</sup> die Vermutung nahe, daß in allen veröffentlichten Arbeiten das Rechnungen zufolge energetisch tiefstliegende Isomer isoliert wurde. Untersuchungen der C<sub>84</sub>-Fraktion von Fullerenuß

[\*] 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  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-1109  
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

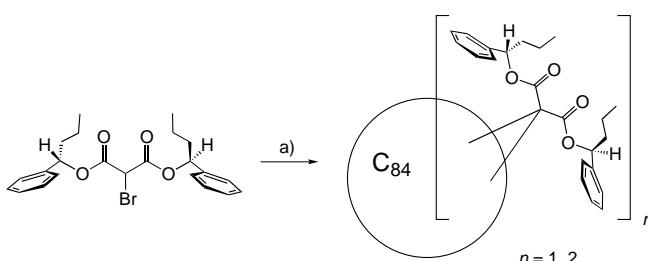
Dr. J. Crassous  
Laboratoire de Stéréochimie et Interactions Moléculaires  
Ecole Normale Supérieure de Lyon  
46, Allée d'Italie, F-69364 Lyon Cédex 07 (Frankreich)

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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie<sup>[3c, 7]</sup> oder von entsprechenden endohedralem  $^3\text{He}$ -Komplexen durch  $^3\text{He}$ -NMR-Spektroskopie<sup>[8]</sup> 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 aufgebauter Zwischenverbindungen beinhaltet<sup>[9]</sup> und das von der kürzlich eingeführten Bingel-Retro-Bingel-Reaktionssquenz Gebräuch macht.<sup>[10, 11]</sup> 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 wohlbekannten Hauptisomere von  $\text{C}_{84}$ , 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  $D_2\text{-C}_{84}$ .<sup>[12]</sup> Schließlich werden widersprüchliche Berichte zur Elektrochemie verschiedener  $\text{C}_{84}$ -Isomere<sup>[13, 14]</sup> klargestellt.

Die  $\text{C}_{84}$ -Fraktion (52 mg, 0.052 mmol)<sup>[15]</sup> 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<sup>[16]</sup> umgesetzt (Schema 1). Die



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

anschließende säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  (1/1) →  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gab vier Fraktionen, die laut matrixunterstützter Laserdesorptions/ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) reines  $\text{C}_{84}$  sowie Mono-, Bis- bzw. Tris-Addukte enthielten. Die Fraktion der Mono-Addukte wurde durch HPLC ((*S,S*)-Whelk-O, 250 × 10 mm, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (7/3), Fließgeschwindigkeit 2 mL min<sup>-1</sup>) weiter in vier Hauptkomponenten **Ia–d** getrennt, von denen zwei (**Ia** (0.8 mg, 1%) und **Id** (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- $\text{SiO}_2$ , 250 × 21 mm, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (7/3), Fließgeschwindigkeit 6 mL min<sup>-1</sup>) 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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch ermittelt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 1. Produkte, die nach der Bingel-Reaktion mit der  $\text{C}_{84}$ -Fraktion von Fullerenruß isoliert wurden (Schema 1).

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

[a] Die Zuordnung der Symmetrie beruht auf der für die PhCHO-Gruppen ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) sowie für die Brückenkopf- und Methanobrückens-C(sp<sup>3</sup>)-Atome ( $^{13}\text{C}$ -NMR) gemessenen Signale. [b] Zwar enthielten die Fraktionen **Id** 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  $\text{C}_{84}$  vorzugsweise an den 6-6-Bindungen (Bindungen zwischen zwei Sechsringen) erfolgen, da diese die höchste Krümmung und die höchste  $\pi$ -Bindungsordnung aufweisen.<sup>[9]</sup> Sowohl  $D_2\text{-C}_{84}$  als auch  $D_{2d}\text{-C}_{84}$  beinhalten zehn 6-6-Bindungen mit einer stärker ausgeprägten lokalen Krümmung,<sup>[16b, 15, 17]</sup> und drei davon weisen auch die höchste  $\pi$ -Bindungsordnung auf (Abbildung 1).<sup>[17]</sup> Unter Berücksichtigung eines potentiellen Angriffs achiraler oder chiraler Malonate an den zehn meistgekrümmten Bindungen beider

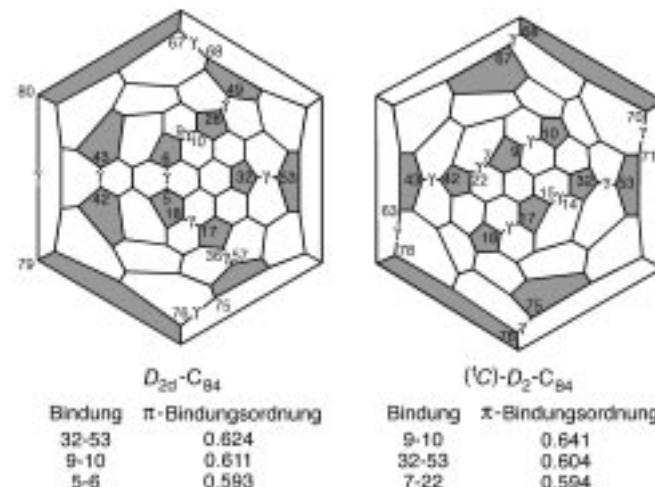


Abbildung 1. Schlegel-Diagramme von  $D_{2d}\text{-C}_{84}$  und  $(^{13}\text{C})\text{-D}_2\text{-C}_{84}$  mit den zehn meistgekrümmten Bindungen, die entsprechend einem früher vorgestellten Modell zur qualitativen Abschätzung der lokalen Krümmung<sup>[15]</sup> als Bindungen vom Typ  $\gamma$  bezeichnet werden. Die höchsten  $\pi$ -Bindungsordnungen findet man bei  $D_{2d}\text{-C}_{84}$  für die  $\gamma$ -Bindungen C(32)-C(53) ( $\pi$ -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  $\gamma$ -Bindungen C(9)-C(10) (0.614), C(32)-C(53) (0.604) und C(7)-C(22) (0.594).<sup>[17]</sup> Es werden die IUPAC-Numerierungsschemata für die  $\text{C}_{84}$ -Isomere<sup>[18]</sup> sowie das früher eingeführte Konfigurationsdeskriptoren-System ( $^1\text{C}$ ; f = Fulleren; C = clockwise, im Uhrzeigersinn) zur Beschreibung der absoluten Konfiguration von inhärent chiralen Fullerenen oder Fullenderivaten mit einem chiralen Funktionalisierungsmuster benutzt.<sup>[19]</sup>

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von Mono- und Bis-Addukten des Fullerenes C<sub>84</sub>.<sup>[a]</sup>

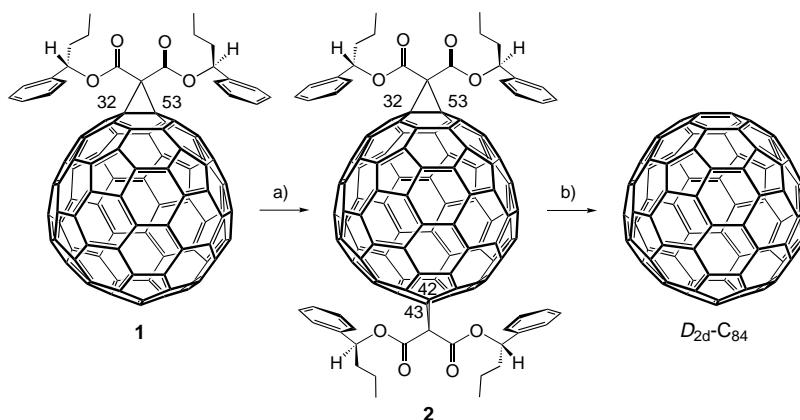
<b>1</b> (Produkt aus der Fraktion <b>Ia</b> ): UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]) = 704 (380), 637 (670), 555 (sh, 1200), 525 (sh, 1500), 478 (2300), 435 (sh, 3500), 410 (sh, 6700), 384 (11500), 340 (sh, 10000), 296 (21800), 276 (24900), 255 (sh, 38100); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz): $\delta$ = 7.46–7.29 (m, 10 H), 6.15 (t, $J$ = 7.1 Hz, 2 H), 2.16–2.08 (m, 2 H), 2.00–1.82 (m, 2 H), 1.49–1.21 (m, 4 H), 0.98 (t, $J$ = 7.4 Hz, 6 H); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 125.8 MHz, 40 mm [Cr(acac) <sub>3</sub> ], acac = Acetylacetonat): $\delta$ = 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, 13.56
<b>2</b> (Produkt aus der Fraktion <b>IIa</b> ): UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]) = 720 (2300), 646 (1800), 570 (2600), 485 (sh, 5300), 458 (10400), 430 (13700), 395 (31500), 363 (sh, 17400), 310 (sh, 17400), 310 (sh, 53300), 286 (87900), 268 (sh, 105500), 257 (sh, 111000); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz): $\delta$ = 7.47–7.28 (m, 20 H), 6.22 (t, $J$ = 7 Hz, 4 H), 2.22–2.14 (m, 4 H), 2.01–1.94 (m, 4 H), 1.48–1.37 (m, 4 H), 1.33–1.22 (m, 4 H), 1.01 (t, $J$ = 7.4 Hz, 12 H); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 125.8 MHz, 40 mm [Cr(acac) <sub>3</sub> ]): $\delta$ = 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 <b>IId</b> : <sup>[b]</sup> UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]) = 620 (2100), 550 (4400), 470 (8300), 447 (10700), 418 (14500), 399 (15600), 377 (17300), 327 (sh, 31600), 305 (sh, 43600), 264 (93300); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz): $\delta$ = 7.32–7.14 (m, 20 H), 6.06–6.02 (m, 4 H), 2.09–2.00 (m, 4 H), 1.89–1.81 (m, 4 H), 1.47–1.42 (m, 4 H), 1.37–1.26 (m, 4 H), 0.95 (t, $J$ = 7.4 Hz, 6 H), 0.94 (t, $J$ = 7.4 Hz, 6 H); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 125.8 MHz, 40 mm [Cr(acac) <sub>3</sub> ]): $\delta$ = 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 $\times$ ), 143.76, 142.93, 142.38, 142.17, 141.91, 141.40, 141.28, 141.10 (2 $\times$ ), 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 <b>Id</b> : UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]) = 569 (2200), 482 (sh, 5400), 454 (6900), 405 (10500), 358 (13000), 320 (sh, 18800), 267 (sh, 46800); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz): $\delta$ = 7.40–7.27 (m, 10 H), 6.09–6.05 (m, 2 H), 2.11–2.05 (m, 2 H), 1.91–1.85 (m, 2 H), 1.50–1.30 (m, 4 H), 0.98 (t, $J$ = 7.5 Hz, 6 H), 0.96 (t, $J$ = 7.5 Hz, 6 H); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 125.8 MHz, 40 mm [Cr(acac) <sub>3</sub> ]): $\delta$ = 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 <b>IIf</b> : UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]) = 704 (600), 617 (sh, 1300), 502 (sh, 4700), 457 (7800), 399 (20200), 390 (sh, 20000), 364 (sh, 20000), 320 (sh, 35400), 295 (55400), 265 (sh, 75900); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz): $\delta$ = 7.40–7.19 (m, 20 H), 6.13 (t, $J$ = 7.0 Hz, 1 H), 6.09 (t, $J$ = 7.0 Hz, 1 H), 5.95 (t, $J$ = 7.0 Hz, 1 H), 5.91 (t, $J$ = 7.0 Hz, 1 H), 2.17–2.00 (m, 2 H), 2.00–1.82 (m, 4 H), 1.82–1.70 (m, 2 H), 1.50–1.20 (m, 8 H), 0.97 (t, $J$ = 7.4 Hz, 3 H), 0.95 (t, $J$ = 7.4 Hz, 6 H), 0.91 (t, $J$ = 7.4 Hz, 3 H), 0.88 (t, $J$ = 7.4 Hz, 3 H); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 125.8 MHz, 40 mm [Cr(acac) <sub>3</sub> ]): $\delta$ = 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 **IId** und **IIe** 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 *C*<sub>2</sub>-symmetrische Mono-Addukt der Fraktion **Ia** vier Strukturen in Frage kamen: Drei davon sind von *D*<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub> und die verbleibende von *D*<sub>2</sub>-C<sub>84</sub> abgeleitet. Ein weiteres, äußerst wertvolles Auswahlkriterium hinsichtlich der Struktur waren die Circulardichroismus(CD)-Spektren der nichtracemischen Verbindungen. Während optisch aktive Fullerenderivate mit achiralen Fullerengerüsten oder Funktionalisierungsmustern schwache Cotton-Effekte aufweisen ( $\Delta\epsilon \approx 1\text{--}10 M^{-1}cm^{-1}$ ), sind Fullerene mit inhärent chiralen Stammgerüsten oder Funktionalisierungsmustern durch starke Cotton-Effekte mit  $\Delta\epsilon$ -Werten von bis zu  $200 M^{-1}cm^{-1}$  und höher gekennzeichnet.<sup>[9, 16]</sup> Das CD-Spektrum des Mono-Addukts aus der Fraktion **Ia** wies nur schwache Cotton-Effekte mit  $\Delta\epsilon$ -Werten bis zu  $3 M^{-1}cm^{-1}$  auf. Von den drei möglichen, *C*<sub>2</sub>-symmetrischen Mono-Addukten des achiralen Fullerens *D*<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub> weist nur die Verbindung **1**, die aus der nucleophilen Addition an die Bindung mit der höchsten  $\pi$ -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.<sup>[5]</sup>

Das *D*<sub>2</sub>-symmetrische Bis-Addukt aus der Fraktion **IIa** zeigte im CD-Spektrum ebenfalls nur schwache Cotton-Effekte ( $\Delta\epsilon < 3 M^{-1}cm^{-1}$ ). In Anbetracht seiner hohen Ausbeute (Tabelle 1) und der weiter unten beschriebenen Ergebnisse der Retro-Bingel-Reaktion muß es sich um ein Derivat von *D*<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub> 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 *D*<sub>2</sub>-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 C<sub>84</sub>.

Bei den Produkten der Fraktionen **IId** und **IIe** handelt es sich um *C*<sub>2</sub>-symmetrische Bis-Addukte mit spiegelbildlichen CD-Spektren und großen Cotton-Effekten. Solche Spektren sind charakteristisch für Diastereomerpaare, bei denen die chiroptischen Beiträge der enantiomeren, inhärent chiralen Fullerengerüste oder Funktionalisierungsmuster diejenigen der chiralen Addenden bei weitem übertreffen.<sup>[16]</sup> Die UV/Vis-Spektren der beiden Diastereomere (Tabelle 2) unterscheiden sich stark von denen des *D*<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub>-Bis-Addukts **2**, was darauf hindeutet, daß es sich um Derivate von *D*<sub>2</sub>-C<sub>84</sub> handelt. Nach der Durchführung der Retro-Bingel-Reaktion und der elektrochemischen Untersuchungen an den zugrundeliegenden Fullererenenantiomeren (siehe unten) konnte diese Annahme eindeutig bestätigt werden. Insgesamt kommen sechs *C*<sub>2</sub>-symmetrische Konstitutionsisomere, von denen jedes als Diastereomerpaar auftritt (**3a/b**–**8a/b**), für die Produkte der Fraktionen **IId** und **IIe** in Frage. Eine weitere Unterscheidung ist aber derzeit anhand der Zahl der NMR-Signale nicht möglich.<sup>[20]</sup>



Schema 2. Umsetzung des  $D_{2d}$ -C<sub>84</sub>-Mono-Addukts **1** zum Bis-Addukt **2** und Freisetzung des zugrundeliegenden Stammfullerenen durch Retro-Bingel-Reaktion. a) Bis[(S)-1-phenylbutyl]-2-bromomalonat, DBU, *o*-DCB. b) Potentiostatische Elektrolyse, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

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

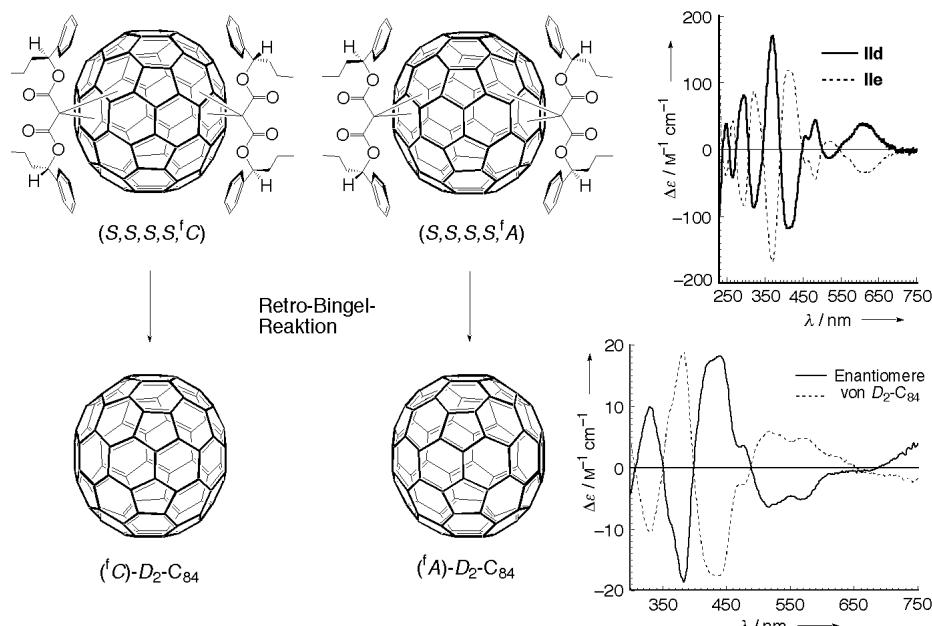
Bei elektrochemischen Untersuchungen durch Cyclovoltammetrie (CV) oder Osteryoung-Rechteckwellen-Voltammetrie (Osteryoung square wave voltammetry, OSWV) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (+0.12 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) unterlagen die Mono- (Fraktionen **Ia** und **Id**) und die Bis-Addukte (Fraktionen **IIa** und **IId-f**) von C<sub>84</sub> jeweils mindestens vier Reduktionsschritten, von denen meist nur der erste bei 298 K reversibel war. Die chemische Reversibilität nimmt bei tiefen Temperaturen deutlich zu.

Die Retro-Bingel-Reaktion wurde in einer entgasten H-Zelle mit den Verbindungen der Fraktionen **Id**, **IIa** und **IId-f** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt. Die Mono- und Bis-Addukte wurden durch potentiostatische Elektrolyse an einer Pt-Drahtnetz-Arbeitselektrode (100 mesh, 6.5 cm<sup>2</sup>) 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<sub>84</sub> fast vollständig aus. Die chro-

matographische Reinigung an neutralem Aluminiumoxid (Toluol) gab die C<sub>84</sub>-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<sub>84</sub>-Isomere, sondern in 10–20 % relativer Ausbeute auch die entsprechenden Methanofullerenen C<sub>84</sub>CH<sub>2</sub> durch Addition des Lösungsmittels CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an die Di- oder Trianionen des Fullerenen gebildet wurden. Die Elektrosynthese von Methanofullerenen aus C<sub>60</sub> und dihalogenierten Reagentien wie CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> war schon von einigen von uns beschrieben worden.<sup>[21]</sup> Die Methanofullerenen konnten vom neuen Isomer sowie den  $D_{2d}$ - und  $D_2$ -C<sub>84</sub>-Isomeren durch HPLC auf einer

Buckyclutcher-Säule (250 × 4.6 mm; Toluol, Fließgeschwindigkeit 2 mL min<sup>-1</sup>) oder auf einer Lichrosorb-Si60-SiO<sub>2</sub>-Säule (250 × 10 mm; Hexan/Toluol (9/1), Fließgeschwindigkeit 1 mL min<sup>-1</sup>) getrennt werden.

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



Schema 3. Herstellung der reinen Enantiomere von  $D_2$ -C<sub>84</sub> durch Retro-Bingel-Reaktion der Bis-Addukte aus den Fraktionen **Id** und **IIe**, sowie CD-Spektren der diastereomeren Bis-Addukte (rechts oben) und der Fullerene-Enantiomere (rechts unten) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die absolute Konfiguration der Fullerenkäfige (<sup>t</sup>C und <sup>t</sup>A; f = Fullerene; C = clockwise, im Uhrzeigersinn; A = anticlockwise, entgegen dem Uhrzeigersinn) wird durch die abgebildeten Strukturen wiedergegeben, wurde aber nicht experimentell bestimmt.

Enantiomere von  $D_2\text{-C}_{84}$  viel schwächere Cotton-Effekte auf als das kleinere, ebenfalls inhärent chirale  $D_2$ -symmetrische  $C_{76}$ , bei dem  $\Delta\epsilon$ -Werte bis zu  $200\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  gemessen wurden.<sup>[11]</sup> Dies mag dadurch bedingt sein, daß die Chiralität von  $D_2\text{-C}_{76}$  ihren Ursprung in der länglichen, helical verdrillten Struktur hat,<sup>[6]</sup> während  $D_2\text{-C}_{84}$  eine eher rundliche Form aufweist und in seiner Struktur nur leicht vom achiralen  $D_{2d}\text{-C}_{84}$  abweicht. Obwohl Zerbetto und Mitarbeiter ein theoretisches CD-Spektrum für  $D_2\text{-C}_{84}$  berechnet haben,<sup>[22]</sup> ermöglicht der Vergleich mit den experimentellen Daten – anders als bei  $C_{76}$ <sup>[23]</sup> – keine akkurate Bestimmung der absoluten Konfiguration.

Die Produkte der Fraktionen **Id** und **IIf** lieferten bei der Retro-Bingel-Reaktion ein neues, CD-inaktives  $C_{84}$ -Isomer, dessen UV/Vis-Spektrum sich in beiden Fällen von denen der Isomere  $D_2$ - und  $D_{2d}\text{-C}_{84}$  unterscheidet (Abbildung 2). Leider

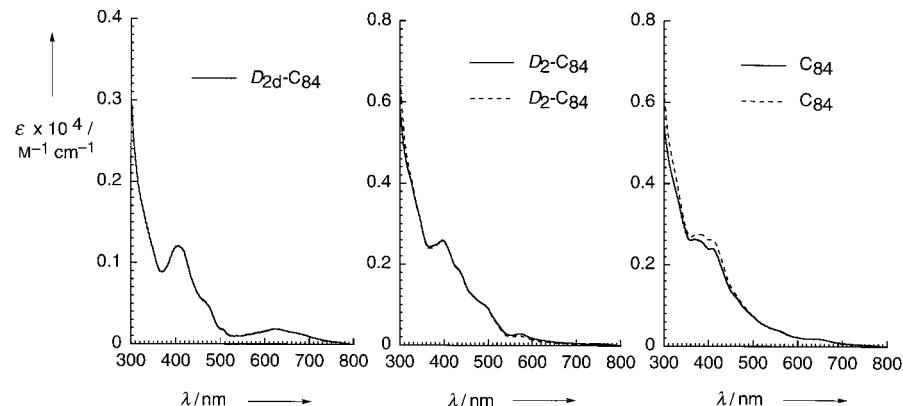


Abbildung 2. UV/Vis-Spektren von  $D_{2d}\text{-C}_{84}$  (links), den beiden Enantiomeren von  $D_2\text{-C}_{84}$  (Mitte) und dem neuen achiralen Isomer, dessen Struktur noch nicht bekannt ist (rechts). Im letzteren Fall sind die UV/Vis-Spektren der beiden Proben abgebildet, die durch Retro-Bingel-Reaktion der Produkte aus den Fraktionen **Id** und **IIf** erhalten wurden.

reichten die Substanzmengen nicht für eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung aus, so daß die Symmetrie dieses Isomers nicht bestimmt werden konnte.

Die Redoxeigenschaften der drei  $C_{84}$ -Konstitutionsisomere wurden durch OSWV in einer mikroelektrochemischen Zelle (wasserfreies Pyridin,  $+0.1\text{M}$   $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) bestimmt.<sup>[24]</sup> Die Peak-Potentiale (in V gegen Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )) 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  $C_{84}$ , gemessen durch OSWV in Pyridin ( $+0.1\text{M}$   $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ).

$E_p$	zugeordnete $C_{84}$ -Isomere				
	diese Arbeit <sup>[a]</sup>		Lit. [14]		
	$D_2$	$D_{2d}$	neues Isomer	$D_2$	$D_{2d}$
$E^1$ <sup>[b]</sup>	– 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  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

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 Redoxeigenschaften 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  $D_{2d}\text{-C}_{84}$  stehen in vollem Einklang mit denen früherer Veröffentlichungen,<sup>[13]</sup> mit Ausnahme einer neueren Publikation von Anderson et al.<sup>[14]</sup> 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 Redoxeigenschaften 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<sup>[13]</sup> gemessenen Werten; sie entsprechen vielmehr der Verbindung, die hier als „neues Isomer“ bezeichnet wurde. Aufgrund unserer Ergebnisse schließen wir, daß Anderson et al. neben  $D_2\text{-C}_{84}$  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 • Fullerene

- [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. Kainoshio, 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. 2* **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.

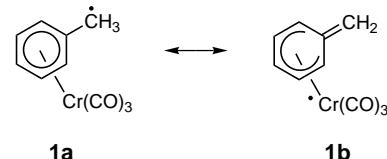
- [5] A. L. Balch, A. S. Ginwalla, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2227–2228.
- [6] F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119–126.
- [7] a) „Science and Technology of Fullerene Materials“: Y. Achiba, K. Kikuchi, Y. Aihara, T. Wakabayashi, Y. Miyake, M. Kainosh, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *359*, 3–9; b) A. G. Avent, D. Dubois, A. Pécaud, 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. Boulas, M. T. Jones, R. S. Ruoff, D. C. Lorentz, 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  $D_2\text{-C}_{84}$  resultieren aus der Cyclopropanierung an folgenden Bindungs-paaren vom Typ  $\gamma$ : 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  $(^1\text{C})\text{-}D_2\text{-C}_{84}$  siehe Abbildung 1.
- [21] P. L. Boulas, Y. Zuo, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **1996**, 1547–1548.
- [22] M. Fanti, 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 benzylischen Umpolung von Aren-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen\*\*

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

Seit der Entdeckung der Arentricarbonylchromkomplexe im Jahre 1958<sup>[1]</sup> wurde die Chemie dieser Verbindungsklasse intensiv untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß das Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragment die Arenliganden auf verschiedene Weise aktiviert und Transformationen ermöglicht, die mit den freien Arenen nicht realisierbar sind.<sup>[2]</sup> 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 gleichermäß zu nutzen.<sup>[3, 4]</sup> Während die überwältigende Mehrheit der Anwendungen von Aren-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen auf polaren Reaktionen basiert, bei denen koordinativ gesättigte anionische oder kationische (18-Valenzelektronen(VE)-) Zwischenstufen durchlaufen werden,<sup>[2]</sup> erkannte man erst in jüngster Zeit, daß auch solche Reaktionen von großem präparativen Nutzen sein können, bei denen Cr(CO)<sub>3</sub>-komplexierte Benzylradikale eine Rolle spielen.<sup>[5]</sup>

Eine kürzlich in diesem Laboratorium durchgeführte theoretische Untersuchung ergab, daß der Benzylradikal-Cr(CO)<sub>3</sub>-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).<sup>[6]</sup>



Schema 1. Resonanzformeln für das Cr(CO)<sub>3</sub>-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: dekonin@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 quanten-chemischen Rechnungen. Ferner danken wir der Chemetall GmbH für großzügige Chemikalienspenden.