

eine einfache Drehung zur Deckung bringen lassen. Eine von ihnen scheint dabei mit einem Anteil von ca. 64% energetisch etwas günstiger zu sein.

Die beiden  $\text{CoS}_4$ -Tetraeder sind nun in ganz charakteristischer Weise verzerrt, denn die ideale Geometrie würde nicht nur zu sehr spitzen Valenzwinkeln von ca.  $39^\circ$  an den Brückenschwefelatomen führen, sondern gleichzeitig auch einen unrealistisch kurzen Metall-Metall-Abstand von etwa  $1.52 \text{ \AA}$  bewirken. Die beobachtete Struktur geht aus einer idealen tetraedrischen Anordnung hervor, wenn die Schwefelatome an den Spitzen der Bipyramide so lange auseinandergezogen werden, bis die Bindungswinkel an den Brückentomen einen mittleren Wert von  $65.4^\circ$  erreichen. Der Co-Co-Abstand verlängert sich synchron dazu auf den Wert von  $2.491 \text{ \AA}$ , während sich der Abstand zwischen den drei Schwefelatomen der verbrückenden Liganden im Mittel auf  $3.362 \text{ \AA}$  verkürzt. Der mittlere ( $\mu$ -S)-Co-( $\mu$ -S)-Valenzwinkel ist demzufolge mit  $93.58^\circ$  auch sehr klein.

Die Co-S-Bindungen der terminalen Thiolatoliganden sind nicht völlig parallel zur Co-Co-Achse. Wir sehen in der leichten Verkipfung um  $8.1^\circ$  die Ursache für das Auftreten von drei unterschiedlich großen S-Co-( $\mu$ -S)-Valenzwinkeln (Mittelwerte bei  $115.3$ ,  $123.2$  und  $129.1^\circ$ ). Die mittleren Co-( $\mu$ -S)- und Co-S-Bindungslängen sind mit  $2.307$  und  $2.210 \text{ \AA}$  (gemeinsamer Mittelwert:  $2.283 \text{ \AA}$ ) etwas kürzer als in anderen Thiolatocobalt(II)-Komplexen; dies zeigt sich besonders deutlich im Vergleich mit dem zweikernigen Komplex-Anion  $[\text{Co}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_6]^{2-}$ , bei dem jedes Co-Atom an zwei terminale und zwei verbrückende Thiolatoliganden gebunden ist. Hier liegen die entsprechenden Werte bei  $2.355$  und  $2.270 \text{ \AA}$  für die *syn*- sowie bei  $2.363$  und  $2.273 \text{ \AA}$  für die *anti*-Konformation<sup>[2]</sup>.

Am Beispiel von *syn*- und *anti*- $[\text{Co}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_6]^{2-}$ <sup>[2]</sup> wird auch deutlich, daß der Übergang von der Kanten- zur Flächenverknüpfung in Komplexen mit tetraedrischen  $\text{CoS}_4$ -Einheiten und monofunktionellen Liganden einen drastischen Einfluß auf den Co-Co-Abstand hat. Im Vergleich zu **1** resultiert eine Verlängerung um  $0.554$  auf  $3.045(2) \text{ \AA}$  (+22.2%) für das *anti*- und um  $0.529$  auf  $3.020(3) \text{ \AA}$  (+21.2%) für das *syn*-Isomer.

Etwas anders ist es bei Komplexen, die aufgrund spezifischer Ligandeneinflüsse unter Spannung stehen, beispielsweise bei  $[\text{Co}_2(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_3]^{2-}$  mit kantenverknüpften  $\text{CoS}_4$ -Tetraedern<sup>[9]</sup>. Die bifunktionellen Liganden sind hier so gebunden, daß der zentrale  $\text{Co}_2(\mu\text{-S})_2$ -Vierring deutlich gefaltet ist. Obwohl sich der Co-Co-Abstand dadurch auf  $2.786(1) \text{ \AA}$  verkürzt, ist er immerhin noch um  $0.3 \text{ \AA}$  länger als in der Titelverbindung **1**.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Komplexchemie mit Thiolatoliganden erheblich vielseitiger ist, als man bisher annehmen konnte. Wir meinen, daß die überraschende Bildung flächenverknüpfter tetraedrischer Koordinationszentren durch spezifische elektronische Eigenschaften der Liganden kontrolliert wird. Erste experimentelle Hinweise auf die Existenz neuartiger Eisenthioate mit bitetraedrischen  $\text{Fe}_2\text{S}_5$ -Zentren liegen uns bereits vor.

### Experimentelles

Sämtliche Arbeitsschritte wurden in Handschuharbeitskästen unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) durchgeführt.

Zu einer Lösung von  $1.23 \text{ g}$  ( $12.5 \text{ mmol}$ ) Natriumisopropanthiolat in  $20 \text{ mL}$  Methanol/DMF (1:1) wird unter ständigem Rühren langsam eine Lösung von  $1.46 \text{ g}$  ( $5 \text{ mmol}$ )  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in  $20 \text{ mL}$  Methanol getropft. Die Reaktionslösung färbt sich dabei schwarz. Sie wird nach beendeter Zugabe der Cobaltsalzlösung mit  $0.55 \text{ g}$  ( $5 \text{ mmol}$ )  $\text{Me}_4\text{NCl}$  versetzt und filtriert. Das Filtrat wird mit  $25 \text{ mL}$  Diethylether versetzt und bei  $-26^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Im Verlauf weniger Tage fallen schwarze quaderförmige Kristalle aus. Ausbeute:  $1.51 \text{ g}$  ( $2.66 \text{ mmol}$ ,  $53.2\%$ ), korrekte C,H,N-Analyse.

UV/VIS (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) =  $294$  ( $4500$ ),  $332$  ( $4900$ ),  $351$  ( $5300$ ),  $388$  ( $5600$ ),  $538$  ( $500$ ),  $598$  ( $500$ ),  $778$  ( $300$ ).

Eingegangen am 6. Juni 1992 [Z 5392]

CAS-Registry-Nummern:

**2**, 143293-41-8; **Co**, 7440-48-4.

- [1] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769, zit. Lit.
- [2] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 418, zit. Lit.
- [3] W. Tremel, M. Kriege, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3886, zit. Lit.
- [4] C. Pulla Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 428.
- [5] D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann, L. Zapf, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 321.
- [6] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1498.
- [7] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *134*, 195.
- [8] Kristallstrukturanalyse: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler,  $150 \text{ K}$ , empirische Absorptionskorrektur, SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung;  $\text{C}_{19}\text{H}_{47}\text{NS}_3\text{Co}_2$ ,  $M = 567.75$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 10.755(3)$ ,  $b = 10.733(3)$ ,  $c = 25.957(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.60(2)^\circ$ ,  $V = 2935 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.282 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.47 \text{ mm}^{-1}$ , Transmissionsbereich  $0.585$ – $0.528$ , Kristalldimensionen  $0.32 \times 0.27 \times 0.24 \text{ mm}$ ,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$ ,  $6392$  unabhängige Reflexe,  $R(R_w) = 0.0533$  ( $0.0583$ ) für  $4254$  beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $273$  Variable, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen fixiert ( $U_H = 1.2 U_C$ ), ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56492, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 634.

### Fullerenzucker: Herstellung enantiomerenreiner, spiroverknüpfter C-Glycoside von $\text{C}_{60}$ \*\*

Von Andrea Vasella\*, Peter Uhlmann,  
Christian A. A. Waldruff, François Diederich\*  
und Carlo Thilgen

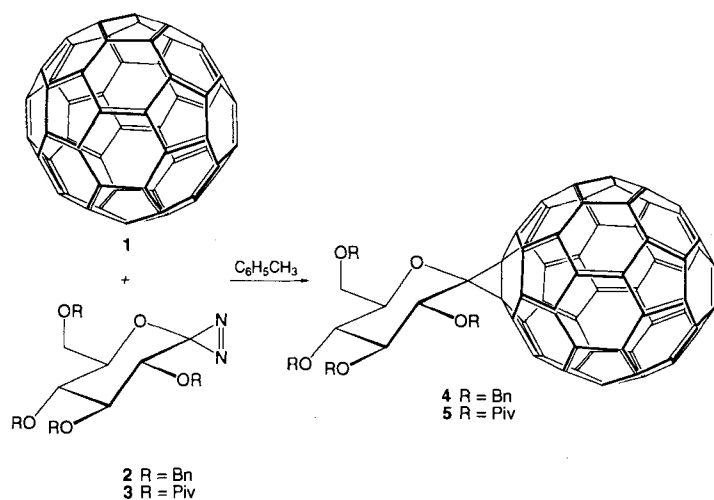
Waren es zunächst nur die Fullerene selbst und ihre physikalischen Eigenschaften, die im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses standen, so befassen sich seit einiger Zeit Syntheschemiker auch mit der Funktionalisierung der kugelförmigen Kohlenstoffmoleküle, insbesondere mit der von  $\text{C}_{60}$ . Als Beispiele hierfür können die Hydrierung<sup>[1]</sup>, Halogenierung<sup>[2]</sup>, Epoxidierung<sup>[3]</sup>, die Bildung exohedraaler Übergangsmetallkomplexe<sup>[4]</sup>, Cycloadditionen und Carbenadditionen<sup>[5]</sup> sowie Alkylierungen und Arylierungen angeführt werden<sup>[6]</sup>. Wie für die Anzahl reaktiver Zentren in Fullerenen erwartet, wurden bei vielen Derivatisierungen bisher nicht trennbare Gemische aus Konstitutionsisomeren sowie Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl eingeführter Reste erhalten. In einigen Fällen ist es gelungen, die Funktionalisierung so zu steuern<sup>[2–5]</sup>, daß definierte, reine Verbindungen entstehen.

[\*] Prof. A. Vasella, P. Uhlmann, C. A. A. Waldruff  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)  
Prof. F. Diederich, Dr. C. Thilgen  
Laboratorium für Organische Chemie  
ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Glycosylidencarbene, 9. Mitteilung. Wir danken D. Nanz, T. Plüss und O. Zerbe für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie V. Purghart, Spectronex AG, für die Aufnahme der Massenspektren. – 8. Mitteilung: A. Linden, A. Vasella, C. Witzig, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

Wir beschreiben hier die Herstellung und vollständige Charakterisierung der Fullerenzucker **4** und **5**, die durch Reaktion von  $C_{60}$  mit nucleophilen Glycosylidencarbenen in guten Ausbeuten erhalten werden. Diese spiroverknüpften, C-Glykosid-artigen Verbindungen sind nicht nur dadurch von Interesse, daß sie die ersten chiralen und enantiomerenreinen Fullenderivate sind, sondern auch, weil sie – nach Abspaltung der Zuckerschutzgruppen – als amphiphile buckyballs den Zugang zum Studium des biochemischen und pharmakologischen Potentials dieser faszinierenden Verbindungsklasse eröffnen sollten.

Alkyl- und acylgeschützte 1-Aziderivate von Monosacchariden setzen sich als Vorstufen von nucleophilen oder amphiphilen Carbenen mit acceptor- und donorsubstituierten Alkenen zu spiroverknüpften Glycosylidencyclopropanen um<sup>[7–9]</sup>. Analog dazu reagierte das *O*-benzylgeschützte Diazirin **2**<sup>[10]</sup> mit  $C_{60}$  **1** und ergab in 55% Ausbeute (74% bezogen auf umgesetztes **1**) das einheitliche, monoglycosylierte Addukt **4** (Schema 1). Hinweise auf zweifache oder sogar mehrfache Carbenadditionen an das Fullerenmolekül als hauptsächliche Nebenreaktionen wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie erhalten. Die stark unterschiedlichen  $R_f$ -Werte von **1** und **4** ( $\Delta R_{f(Toluol)}$ : 0.38,  $SiO_2$ ) erleichtern die chromatographische Abtrennung von **4** und die nahezu vollständige Rückgewinnung von nicht umgesetztem **1**. Analog dazu ergab das *O*-pivaloylierte Diazirin **3**<sup>[9]</sup> in 54% Ausbeute (76% bezogen auf umgesetztes **1**) das Additionsprodukt **5** ( $\Delta R_{f(Toluol)}$ : 0.67).



Schema 1. Synthese der Fullerenzucker **4** und **5**. Bn = Benzyl, Piv = Pivaloyl.

Elementaranalysen und NMR-Daten belegen, daß **4** und **5** Monoadditionsprodukte sind. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** zeigt das für *O*-benzylgeschützte, in der <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-Konformation vorliegende Glucosederivate typische Signal- und Kopplungsmuster. Diese Signale sind im Vergleich zu denjenigen der bekannten *O*-benzylgeschützten Glycosylidencyclopropanerivate<sup>[7]</sup> tieffeldverschoben, wobei das Signal für das Proton an C2 am stärksten verschoben ist ( $\Delta\delta \approx 1$ ). Die Signale des Glycosylidenrestes von **5** sind im Vergleich zu denen bekannter, analoger Cyclopropane<sup>[9]</sup> ebenfalls zu tieferem Feld verschoben. Dies gilt auch hier insbesondere für das Signal des Protons an C2 ( $\delta = 6.77$ ), wobei die Kopplungskonstante <sup>2,3</sup>J (3.9 Hz) in **5** auf eine Deformation der Sesselkonformation schließen läßt, vermutlich als Folge der sterischen Wechselwirkung des C<sub>60</sub>-Rests mit der Pivaloyloxgruppe an C2.

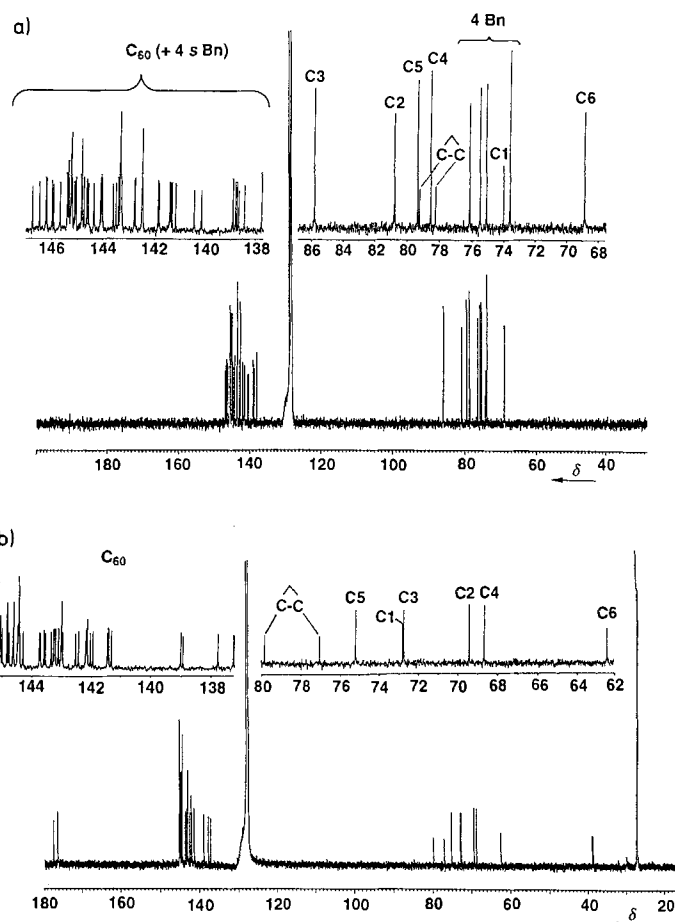


Abb. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (150.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) von **4** (a) und **5** (b).

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **4** und **5** (Abb. 1) zeigen im Bereich von  $\delta = 68–86$  bzw.  $62–75$  die Signale von C2 bis C6 bei typischen Verschiebungswerten. Die Signale bei  $\delta = 74.04$  bzw.  $72.81$  (vermutlich C1) und je zwei Signale gleicher, aber geringerer Intensität bei  $78.24$  und  $79.29$  (**4**) bzw.  $77.05$  und  $79.84$  (**5**) lassen – in Analogie zu bekannten Glycosylidencyclopropanerivaten<sup>[7, 9]</sup> – auf das Vorhandensein einer Cyclopropanstruktur schließen. Im Bereich von  $\delta = 137–147$

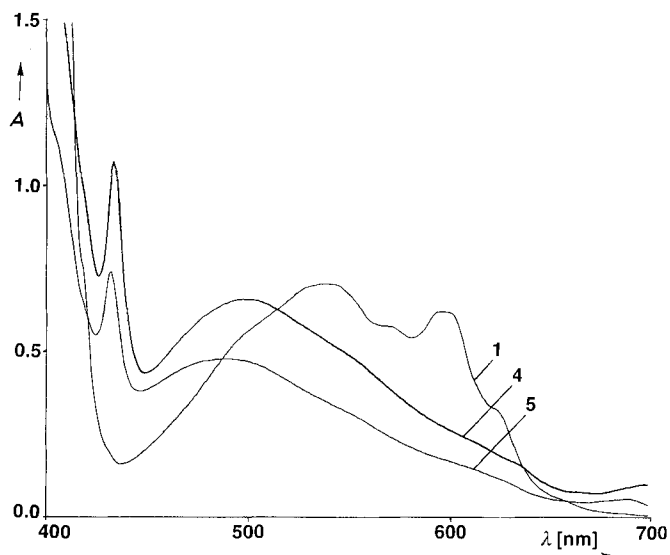


Abb. 2. UV/VIS-Spektren (Toluol) von **1**, **4** und **5**.

sind 44 bzw. 48 Singulets (teilweise überlagerte Signale) des  $C_{60}$ -Rests zu beobachten.

Die IR-Spektren von **4** und **5** weisen neben den üblichen Banden des Glycosylierungsrests vier (1426, 1186, 574, 526  $cm^{-1}$ ) bzw. drei (1428, 574, 527  $cm^{-1}$ ) typische Banden der  $C_{60}$ -Einheit auf.

Bei den nahezu identischen UV/VIS-Spektren (Abb. 2) von **4** und **5**, mit Absorptionsmaxima bei 499 bzw. 489 nm ( $\epsilon = 2660$  bzw. 1802) und 433 bzw. 432 nm ( $\epsilon = 1629$  bzw. 1163), ist dieselbe Abschwächung der  $C_{60}$ -Feinstruktur (im Bereich von 500–650 nm) und ähnliche Absorptionsmaxima (496 und 429 nm) wie bei den UV/VIS-Spektren des Oxids von Buckminsterfulleren zu beobachten<sup>[3b]</sup>.

Von besonderem Interesse sind die sich stark unterscheidenden CD-Spektren (Abb. 3) von **4** und **5**, die mehrere Maxima aufweisen. Es bleibt abzuklären, ob die Unterschiede

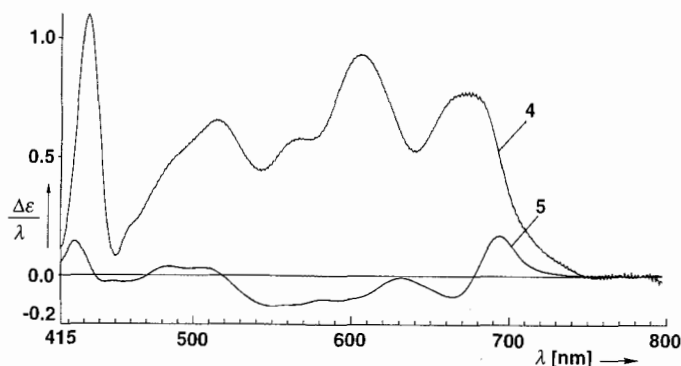


Abb. 3. CD-Spektren  $[\Delta\epsilon/\lambda]$  von **4** (Toluol,  $c = 0.402$  mm) und **5** (Toluol,  $c = 1.19$  mm).

direkt durch die Schutzgruppen bedingt sind oder indirekt durch eine Konformationsänderung des  $C_{60}$ -Gerüsts. Die Interpretation der CD-Spektren, der Beweis für die Regioselektivität der Anlagerung, die Natur der Cyclopropaneinheit und die Abspaltung der Schutzgruppen sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

### Experimentelles

**4:** Zu einer Lösung von 35 mg (0.049 mmol) **1** in 35 mL Toluol werden unter Argonatmosphäre bei 23 °C 26.7 mg (0.049 mmol) **2** zugegeben. Die Lösung wird 3 h gerührt, wobei allmählich eine Farbänderung von violett nach weinrot eintritt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der braune Rückstand durch Flash-Chromatographie ( $SiO_2$ , Toluol) getrennt. Neben 33 mg (55%) **4** werden 9 mg (26%) nicht umgesetztes **1** zurückgewonnen. Das Produkt kann durch Zugabe von Methanol zu einer Lösung von **4** in Toluol als braunes Pulver gefällt werden.  $R_f$  ( $SiO_2$ , Toluol): 0.43; UV/VIS (Toluol):  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 433 (2660), 499 (1629); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3060w, 3027w, 2920w, 2855w, 1604w, 1536w, 1495m, 1452m, 1426m ( $C_{60}$ ), 1402w, 1359m, 1319w, 1249w, 1208m, 1186w ( $C_{60}$ ), 1155m, 1089s, 1073s, 1028m, 1002m, 907w, 840w, 799w, 732s, 695s, 645w, 594w, 574w ( $C_{60}$ ), 562w, 550w, 526s ( $C_{60}$ ), 479w, 462w;  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.35–7.06 (m; 20 arom. H), 5.11 (d,  $^3J(H,H) = 11.2$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 5.01 (d,  $^3J(H,H) = 10.8$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 4.95 (d,  $^3J(H,H) = 10.8$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 4.94 (d,  $^3J(H,H) = 8.3$  Hz; H-C2), 4.92 (d,  $^3J(H,H) \approx 10.8$  Hz;  $H_A-C6$ ), 4.68 (d,  $^3J(H,H) = 12.2$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 4.64 (d,  $^3J(H,H) = 10.7$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 4.53 (d,  $^3J(H,H) = 12.2$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 4.42 (pseudo-t,  $^3J(H,H) \approx 8.0$  Hz; H-C3), 4.25 (dd,  $^3J(H,H) = 7.8$ , 9.8 Hz; H-C4), 4.18 (ddd,  $^3J(H,H) = 2.0$ , 3.0, 9.9 Hz; H-C5), 3.89 (dd,  $^3J(H,H) = 3.3$ , 11.0 Hz;  $H_A-C6$ ), 3.82 (dd,  $^3J(H,H) = 2.0$ , 11.0 Hz;  $H_B-C6$ );  $^{13}C$ -NMR (600 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 7.47–7.14 (m; 20 arom. H), 5.13 (d,  $^3J(H,H) = 11.1$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 5.09 (d,  $^3J(H,H) = 11.2$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 5.04 (d,  $^3J(H,H) = 11.2$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 5.00 (d,  $^3J(H,H) = 11.1$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 4.91 (d,  $^3J(H,H) = 7.9$  Hz; H-C2), 4.90 (d,  $^3J(H,H) = 11.0$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 4.81 (d,  $^3J(H,H) = 11.3$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 4.64 (pseudo-t,  $^3J(H,H) \approx 7.9$  Hz; H-C3), 4.60 (d,  $^3J(H,H) = 12.1$  Hz, 1H;  $PhCH_2$ ), 4.56 (dd,  $^3J(H,H) = 7.9$ , 9.8 Hz; H-C4), 4.51 (pseudo-dt,  $^3J(H,H) \approx 9.8$ , 2.6 Hz; H-C5), 4.50 (d,

$^3J(H,H) = 12.1$  Hz;  $PhCH_2$ ), 3.94 (d,  $^3J(H,H) = 2.7$  Hz, 2H; H-C6);  $^{13}C$ -NMR (150.7 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 146.76(s), 146.49(s), 146.24(s), 146.20(s), 145.99(s), 145.93(s), 145.67(s), 145.40(s), 145.38(s), 145.34(s), 145.27(s), 145.25(2s), 145.22(2s), 145.13(s), 145.09(s), 145.06(s), 144.85(s), 144.81(2s), 144.75(s), 144.64(s), 144.61(s), 144.57(s), 144.37(s), 144.34(s), 144.10(s), 144.06(s), 144.04(s), 144.02(s), 143.59(s), 143.48(s), 143.38(s), 143.30 ( $\approx 7s$ ), 143.25(s), 142.76(s), 142.73(s), 142.49(s), 142.47(s), 142.45(2s), 141.85(s), 141.81(s), 141.41(s), 141.36(s), 141.32(s), 141.18(s), 140.44(s), 140.15(s), 138.92(s), 138.81(s), 138.75(s), 138.68(s), 138.45(s), 137.77(s), 129.80–127.5(m), 85.82 (d; C3), 80.80 (d; C2), 79.34 (d; C5), 79.23(s), 78.55 (d; C4), 78.25(s), 76.17(t), 75.50(t), 75.10(t), 74.04 (s; C1), 73.62(t), 68.87 (d; C6); Low Density Time of Flight Mass Spectrum (LD-TOF-MS):  $m/z$  799 (5%), 721(100), 698(8), 267(5), 225(16), 212(5), 181(31), 163(14), 149(5), 123(9), 91 (90,  $[C_4H_4]^+$ ), 60(10); korrekte Elementaranalyse.

**5:** Eine bei 45 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührte Lösung von 35 mg (0.049 mmol) **1** in 18 mL wasserfreiem Toluol wird mit einer eisgekühlten Lösung von 26 mg (0.049 mmol) **3** in 17 mL Toluol versetzt. Die Lösung wird 2 h bei 45 °C gerührt, wobei analog zur Herstellung von **4** ein Farbumschlag der Lösung eintritt. Aufarbeitung und Isolierung wie bei **4** ergibt neben 32 mg (54%) **5** 10 mg (28%) nicht umgesetztes **1**.  $R_f$  (Hexan/ $AcOEt$  4:1) 0.59 (**5**), 0.73 (**1**);  $R_f$  (Toluol) 0.14 (**5**), 0.81 (**1**); UV/VIS (Toluol):  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 432 (1802), 489 (1163); FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2971s, 2932m, 2871m, 1743s, 1479s, 1459m, 1428m ( $C_{60}$ ), 1397m, 1366m, 1277s, 1228w, 1207w, 1122s (br.), 1036m, 940w, 885w, 796w, 761w, 743w, 574w ( $C_{60}$ ), 563w, 527s ( $C_{60}$ ), 480w;  $^1H$ -NMR (600 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 6.77 (d,  $^3J(H,H) = 3.9$  Hz; H-C2), 5.98 (t,  $^3J(H,H) = 4.2$  Hz; H-C3), 5.90 (dd,  $^3J(H,H) = 4.3$ , 9.9 Hz; H-C4), 4.88 (ddd,  $^3J(H,H) = 2.1$ , 5.6, 9.7 Hz; H-C5), 4.62 (dd,  $^3J(H,H) = 1.8$ , 12.6 Hz;  $H_A-C6$ ), 4.43 (dd,  $^3J(H,H) = 5.7$ , 12.7 Hz;  $H_B-C6$ ), 1.27, 1.24, 1.21 (3s,  $4C(CH_3)_3$ );  $^{13}C$ -NMR (150.7 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 177.32 (s, C=O), 176.37 (s, C=O), 176.25 (s, C=O), 176.12 (s, C=O), 145.26(s), 145.17(s), 145.16(s), 145.13(s), 145.07(s), 145.06(s), 145.00(s), 144.84(s), 144.78(s), 144.65(s), 144.62(s), 144.49(s), 144.47(s), 144.44(s), 144.42(s), 144.30(s), 143.75(s), 143.72(s), 143.60(s), 143.55(s), 143.36(s), 143.29(s), 143.24(s), 143.21(s), 143.12(s), 143.11(s), 143.03(s), 143.01(s), 142.96(s), 142.54(s), 142.43(s), 142.19(s), 142.16(s), 142.13(s), 142.03(s), 141.94(s), 141.46(s), 141.43(s), 141.41(s), 141.31(s), 139.01(s), 138.94(s), 137.78(s), 137.25(s), 79.84(s), 77.05(s), 75.20 (d, C5), 72.81 (s, C1), 72.75 (d, C3), 69.43 (d, C2), 68.67 (d, C4), 62.48 (t, C6), 38.98, 38.76, 38.74, 38.62 (4s,  $4C(CH_3)_3$ ), 27.19, 27.06, 27.03, 26.87 (4q,  $12CH_3$ ); LD-TOF-MS:  $m/z$  720 (36%,  $C_{60}^+$ ), 224(4), 188(4), 110(3), 98(3), 85 (6,  $[C_4H_4O]^+$ ), 57 (100,  $[C_4H_4]^+$ ); korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 23. Juni 1992 [Z 5425]

- [1] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Haugem, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8634.
- [2] a) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, Jr., J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, Jr., E. Wassermann, *Science* **1992**, *256*, 822; b) G. A. Olah, I. Buci, C. Lambert, R. Aniszfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9385; c) J. H. Holloway, E. G. Hope, R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 966; d) H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J. E. Fischer, A. R. McGie, W. J. Romanow, J. P. McCannell, Jr., A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5475; e) P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, *357*, 479.
- [3] a) Y. Elemes, S. K. Silverman, C. Sheu, M. Kao, C. S. Foote, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 351; b) K. M. Creggan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, A. B. Smith III, J. P. McCauley, Jr., D. R. Jones, R. T. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1103; c) F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. M. Alvarez, S. J. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch, *Science* **1991**, *252*, 548.
- [4] a) J. M. Hawkins, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 150; b) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *ibid.* **1992**, *25*, 134; c) R. S. Koefod, M. F. Hudgens, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8957; d) A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, S. R. Parkin, *ibid.* **1991**, *113*, 8953; e) A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3980.
- [5] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157.
- [6] a) J. W. Bausch, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, D. S. Tse, D. C. Lorents, Y. K. Bae, R. Malhotra, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3205; b) G. A. Olah, I. Buci, C. Lambert, R. Aniszfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma, G. K. S. Prakash, *ibid.* **1991**, *113*, 9387; c) P. J. Krusic, E. Wasserman, K. F. Preston, J. R. Morton, P. N. Keizer, *Science* **1991**, *254*, 1183.
- [7] A. Vasella, C. A. A. Waldruff, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 585.
- [8] A. Vasella, C. Witzig, R. Husi, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1362.
- [9] L. Panza, A. Vasella, C. A. A. Waldruff, eingereicht bei *Helv. Chim. Acta*.
- [10] a) K. Briner, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1371; b) K. Briner, A. Vasella, *ibid.* **1990**, *73*, 1764.