

tes^[4]. Die Nitroolefine sind leicht zugänglich^[5], Et₂Zn (Schering) und (Octyl)₂Zn^[6] wurden als Reinsubstanzen eingesetzt und im jeweiligen etherischen Solvens gelöst, (iPr)₂Zn und (tBu)₂Zn wurden salzfrei nach einer kürzlich publizierten Vorschrift^[1b] in situ hergestellt.

Die Reaktion ist empfindlich auf sterische Hinderung in den Reaktanten (siehe Beispiele **1c**, **5c**, **7**)^[7]; sie gelang uns weder mit Diallyl-, Dibenzyl- und Diphenylzink noch mit 3,3-Dimethyl-1-nitrobuten (führen nur zur Isolierung von Michael-Addukten).

Die hier beschriebene Substitutionsreaktion ist vor allem aus zwei Gründen bemerkenswert: a) Die Nitrogruppe verhält sich nur in Sonderfällen als Abgangsgruppe^[8] und ist an einer Doppelbindung normalerweise der wohl beste „Aktivator“ für eine Michael-Addition^[9]. b) Vinylische C-C-Kupplungen werden gewöhnlich mit Halogeniden und metallorganischen Verbindungen durchgeführt und bedürfen im allgemeinen der Pd- oder Ni-Katalyse (z.B. Heck-Reaktion)^[2c, 10].

Da die Edukte für die zu **1–7** führenden Kupplungen ungleich leichter zugänglich sind (Aldehyd oder Keton + CH₃NO₂)^[5] als die entsprechenden Vinylhalogenide oder -metallderivate, könnte die hier vorgestellte Reaktion trotz bisher mäßigen Ausbeuten^[11] in gewissen Fällen sogar für präparative Zwecke nützlich sein^[12].

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift: Zu 1.00 g (5.58 mmol) 1-(4-Methoxyphenyl)-2-nitroethen in 25 mL THF läßt man bei Raumtemperatur unter Argon eine Lösung von 1.4 Äquiv. Et₂Zn in THF (2 M) tropfen. Nach einer Stunde wird die Reaktion unter Eiskühlung durch Zugabe von 20 mL gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung abgebrochen, eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt, über Celite filtriert, und mit Et₂O gewaschen (alternativ können auch die ausgefallenen Zinksalze durch Zugabe von 2 M HCl gelöst werden), die organische Phase mit 50 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbleibende Öl wird über Kieselgel (14 × 3 cm, ca. 70 mL Trockenvolumen) chromatographisch filtriert, wobei 1-(4-Methoxyphenyl)-1-buten mit ca. 400 mL C₅H₁₂/CH₂Cl₂ (5:1) als unpolarste Fraktion eluiert wird. Der Rückstand der Fraktion wird für etwa 10 min [13] bei ca. 0.1 Torr vom Laufmittel restlos befreit und besteht aus reinem **1e**. Spektroskopische Daten [14] von 1-(4-Methoxyphenyl)-1-buten: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 6.30 (d, J_{H2} = 16 Hz, 1H; H₁), 6.08 (dt, J_{H1} = 15.8 Hz, J_{H3} = 6.3 Hz, 1H; H₂); IR (CHCl₃): ν[cm⁻¹] = 966.

Eingegangen am 13. August 1992 [Z 5516]

- [1] a) B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1383–1385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1321–1323; b) J. L. von dem Bussche-Hünnefeld, D. Seebach, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5719–5730.
- [2] a) Das Michael-Addukt war nahezu racemisch. b) Eine „falsche“ nucleophile Addition von Alkyl₂Zn an das Nitroolefin ist um viele Zehnerpotenzen benachteiligt [pK_s(ArCH₂Alkyl) > 35, pK_s(AlkylCH₂NO₂) ca. 10]. c) Andere Lewis-Säuren, z.B. 2.8 Äquiv. MgBr₂/MgCl₂ in Et₂O (Suspension), bewirken vollständig selektive Michael-Addition [z.B. 94% Ausbeute an 2-(4-Methoxyphenyl)-1-nitrobutan aus 1-(4-Methoxyphenyl)-2-nitroethen und Et₂Zn in Et₂O bei 20 °C]. d) Zugabe von 6 Äquiv. 1,3-Dimethyl-2-oxo-hexahydropyrimidin (DMPU) (T. Mukhopadhyay, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 385–391) erhöhte die Ausbeute von **1e** auf 44%. e) In Gegenwart von [Pd{P(C₆H₅)₃}₄] bildet sich **1e** nur in 22% Ausbeute. Wir glauben nicht, daß für die beobachtete Substitution ein „Schmutzeffekt“ durch Metallverunreinigungen in den Dialkylzinkverbindungen verantwortlich ist, da diese nicht nur aus unterschiedlichen Quellen stammten, sondern auch verschiedenen Reinigungsoperationen unterzogen wurden.
- [3] Neben dem Michael-Addukt (ca. 40%) bilden sich ca. 5% eines Doppeladduktes Aryl-CH(Alkyl)-CH(Alkyl)-NO₂.
- [4] Geprüft mit (Z)-1-Nitro-2-phenylethen (D. B. Miller, P. W. Flanagan, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2112–2120; D. Seebach, A. K. Beck, J. Golinsky, J. N. Hay, T. Laube, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 162–172).
- [5] a) H. G. Padeken, O. von Schick, A. Segnitz in *Methoden Org. Chem.* (Houben Weyl), 4th Ed. **1971**, Band X1, S. 342–360; b) H. Ohta, N. Kobayashi, K. Ozaki, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1802–1804.

- [6] K. Nützel in *Methoden Org. Chem.* (Houben Weyl), 4th Ed. **1973**, Band 13/2a, S. 595.
- [7] Mit 2-Nitro-1-phenyl-1-propen [5a] trat keine Substitution mehr ein.
- [8] R. Tamura, A. Kamimura, N. Ono, *Synthesis* **1991**, 423–434; N. Kornblum, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 71–78; D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia* **1979**, *33*, 1–18, zit. Lit.
- [9] *Nitroalkanes and Nitroalkenes in Synthesis (Tetrahedron)* **1990**, *46*, 7313–7598; A. G. M. Barrett, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 95–127.
- [10] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke in *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, Kap. 14.4–14.5, S. 710–727; b) R. F. Heck in *Palladium in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1985**.
- [11] Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus (Hinweise siehe [2]) sind im Gange und könnten zu Ausbeuteverbesserungen führen.
- [12] Es ist schwierig mit der Wittig-Horner-Reaktion, der McMurry-Kupplung oder anderen Olefinierungsmethoden oder der partiellen Hydrierung von Acetylen erfolgreich zu konkurrieren.
- [13] Insbesondere bei dem entsprechenden Furyl- und Phenyl-Derivat wegen höherer Flüchtigkeit kürzer.
- [14] Die vinyllischen Protonen der Verbindungen **1**, **2b**, **3** und **5a** haben im ¹H-NMR-Spektrum chemische Verschiebungen bei δ = 6.3 bis 6.5 (H₁) und 6.0 bis 6.2 (H₂). H₁ und H₂ koppeln untereinander mit 15 bis 16 Hz, H₂ zu H₃ mit ca. 6.2 Hz. Die IR-Spektren der Verbindungen **1** bis **6** weisen für 1,2-disubstituierte (E)-Olefine charakteristische intensive Banden zwischen 953 und 972 cm⁻¹ auf.

Optimierung der Herstellung und Trennung von Fullerenen**

Von Andreas Mittelbach, Wolfgang Höhle,
Hans Georg von Schnering*, Jürgen Carlsen, Rolf Janiak
und Helmut Quast*

Die Beobachtung, daß binäre Alkalimetallverbindungen wie K₃(C₆₀)^[1] supraleitend werden, war unmittelbarer Anstoß für unsere Experimente mit Fullerenen. Einerseits erhofften wir zusätzliche Impulse bei der Suche nach supraleitenden Verbindungen^[2], andererseits interessierte uns K₃(C₆₀) als Analogon zu Zintl-Phasen wie Li₃B₁₄, Li₂B₆ und Li₆B₁₉ (Elektronentransfer mit strukturellen Konsequenzen)^[3].

Fullerene^[4] können durch Laserverdampfung^[5], Verdampfung von Graphit im Lichtbogenofen^[6], durch Plasma-Entladung^[7] oder im Hochfrequenzofen^[8] unter reduziertem Inertgasdruck hergestellt werden. Diese Verfahren liefern in der Regel Ruß mit einem Gehalt von bis zu 44% Rohfullerenen^[7, 9], bestehend aus C₆₀ und C₇₀ im Verhältnis 85:15 sowie einem geringen Anteil an höheren Fullerenen. Trennung und Isolierung der Fullerene gelingt durch Extraktion mit Toluol und anschließender Chromatographie oder durch Chromatographie direkt aus dem Ruß^[10].

Mit den bisherigen Verfahren^[11–13] können nur geringe Mengen Fullerene getrennt werden (z.B. 400 mg Extrakt^[14, 15] in 4–6 Stunden, nach 11 Stunden mit 32 mg Ausbeute an C₆₀^[11] oder nach 25 Stunden mit 170 mg C₆₀^[13]), die Trennungen sind unvollständig oder nur an speziellen Säulenmaterialien möglich. Nur das von Gügel et al.^[16] beschriebene Verfahren trennt befriedigende Mengen Fullerenmisch (5 g in 24 Stunden), jedoch gelingt keine Basislinientrennung, was zu großen Zwischenfraktionen führt.

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dipl.-Chem. A. Mittelbach, Dr. W. Höhle
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. H. Quast, Dr. J. Carlsen, Dr. R. Janiak
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[**] Wir danken Herrn Doz. Dr. H. Schmidt (Universität Halle) für vorbereitende Arbeiten und Herrn Dr. T. P. Martin (Max-Planck-Institut Stuttgart) für die Aufnahme der Flugzeit-Massenspektren.

Bei unseren Untersuchungen verwendeten wir zur Herstellung der Fullere eine Gleichstromofen^[17]. Dieser bietet bei gleichem Elektrodendurchmesser den Vorteil eines nur geringen Kathodenabbrandes (Abb. 1). Werden höhere

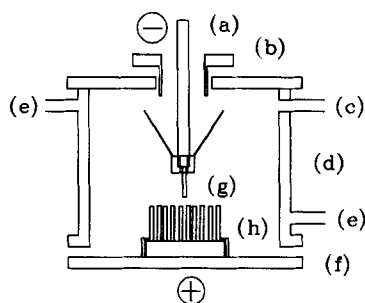


Abb. 1. Skizze des Lichtbogenofens (nicht maßstabgerecht): a) Kathodenanschluß, wassergekühlt, b) Isolierung, c) Inertgas-Vakuum-Anschluß, d) wassergekühlter Edelstahlbehälter, e) Kühlwasseranschluß, f) wassergekühlte Grundplatte, g) Kathode $\varnothing = 6,15\text{ mm}$, h) dichte Anordnung von Anoden $\varnothing = 6,15\text{ mm}$.

Stromstärken angelegt, wird das C_{60}/C_{70} -Verhältnis (bisher 85:15) stark zugunsten von C_{70} verändert. Bei Gleichstrom mit 400 A (bisher ca. 100–200 A Gleichstrom, Wechselstrom) erhält man Gemische mit bis zu 50% C_{70} (Abb. 2).

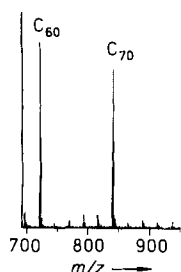


Abb. 2. Flugzeit-Massenspektrum [18] des Rußes. Auf der Ordinate ist Ionen/Zeitkanal aufgetragen.

Die nachfolgende Extraktion mit Toluol führt zu stark mit C_{70} angereicherten C_{60}/C_{70} -Gemischen. Leider sind die Kenntnisse über Vorgänge im Plasma noch sehr lückenhaft. Alle Hypothesen zur Bildung der Fullere basieren auf der Existenz isolierter C-Atome als Grundeinheit^[19]. Wir vermuten, daß durch die verwendete hohe Stromstärke ein räumlich ausgedehnter Bereich höherer Temperatur und ein stärkerer Temperaturabfall die Bildung von C_{70} begünstigen.

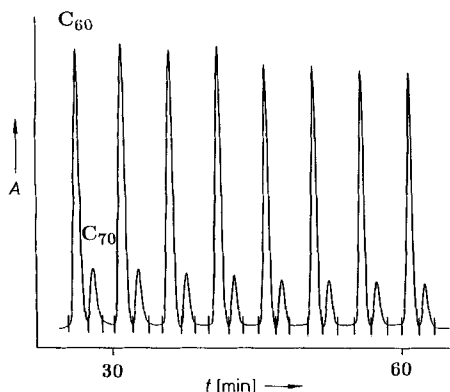


Abb. 3. Chromatogramm (Detektorwellenlänge 300 nm) mit Schnittpunkten der Fraktionen der präparativen Trennung an Kieselgel mit Hexan. A = Absorption.

Die Trennung des C_{60}/C_{70} -Gemisches erfolgt durch Mitteldruckchromatographie nach zwei Verfahren (A, B), die beide von dem bei 200 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Fulleregemisch ausgehen. Beim Verfahren A extrahiert man das Fulleregemisch mit Hexan (Extraktion in einem Heißdampfextraktor oder Druckextraktion aus einer Vorsäule im Nebenschluß, die mit einer Mischung aus Kieselgel und dem Fulleregemisch gefüllt ist), bringt die so erhaltene gesättigte oder übersättigte Lösung direkt auf die Trennsäule und eluiert mit Hexan. Als Trennsäule wird eine Glassäule mit hoher Bodenzahl ($N = 14000$) und gutem Symmetrieindex ($SI \leq 1,05$) verwendet^[20]. Dieses Verfahren kann auch quasikontinuierlich durchgeführt werden. Zum Beispiel können die Injektionen im Abstand von ca. 5–10 min erfolgen (Abb. 3), wobei gleichzeitig 6–3 Portionen mit je 50 mL des Extraktes getrennt werden. Je nach Konzentration des Extraktes werden auf diese Weise bis zu 400 mg Fullere pro Stunde getrennt (Abb. 4).

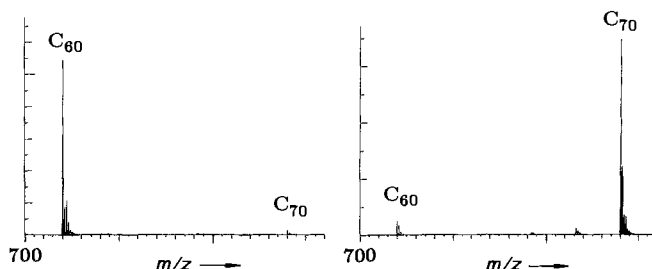


Abb. 4. Flugzeit-Massenspektrum [18] nach der präparativen Trennung auf Kieselgel mit Hexan mit nur zwei Fraktionen (Abb. 3). Auf der Ordinate ist Ionen/Zeitkanal aufgetragen.

Beim Verfahren B wird mit Toluol/Acetonitril^[21] (75:25) an einer Glassäule, gefüllt mit C18-Reversed-Phase-Kieselgel, chromatographiert. Das Fulleregemisch bringt man durch Extraktion unter Druck mit Toluol/Acetonitril (75:25) aus einer im Nebenschluß geschalteten Vorsäule auf, die mit einer Mischung von Reversed-Phase-Kieselgel und Rohfulleren (12:1) gefüllt ist. Die Injektionen erfolgen alle 15–20 min mit einer Dauer von 45 s, womit pro Stunde bis zu 300 mg Fullere getrennt werden (Abb. 5). Im Chroma-

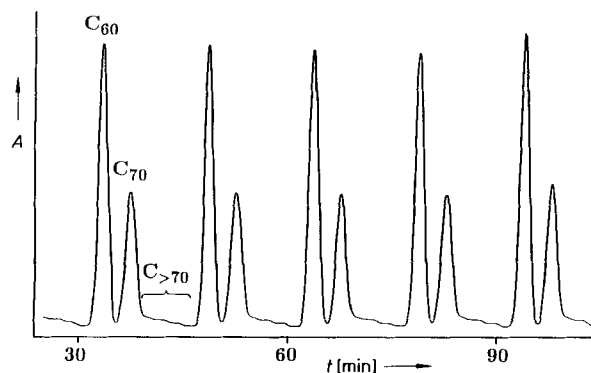


Abb. 5. Chromatogramm (Detektorwellenlänge 300 nm) der präparativen Trennung an C18-Reversed-Phase-Kieselgel mit Toluol/Acetonitril (75:25). A = Absorption.

togramm von Verfahren B sind die höheren Fullere wie C_{76} , C_{78} usw. erkennbar. Diese können nach Anreicherung ebenfalls getrennt werden.

C₇₀-Anreicherung des Fullerenmischens: Der Lichtbogenofen [17] (Abb. 1) wird mit Graphitelektroden [22] bestückt, mehrfach evakuiert (2 Pa) und mit Helium (Reinheitsgrad 4.6) geflutet. Abschließend wird ein Innendruck von ca. 8×10^3 Pa Helium eingestellt. Man zündet den Lichtbogenofen bei geringerer Stromstärke und führt die Elektroden zusammen. Nun wird die Stromstärke auf 400 A bei 58 V (maximal 18 kW Leistung) erhöht. Während des Verdampfungsvorganges steigt der Innendruck bis auf 2×10^4 Pa an. Nach Schmelzversuchen mit W-Elektroden werden bei 400 A und 58 V Temperaturen von über 3000 K sicherlich erreicht; unsere Schätzungen liegen bei 5000 K an der Elektrode, bis 15000 K im Plasma. Dabei werden 7–10 g Graphit pro Stunde verdampft. Anschließend wird der gebildete Ruß gesammelt und 24 h lang mit Toluol extrahiert. Ohne weitere Extraktion (wie z.B. nach Lit. [6,8]) erhält man das Fullerenmisch nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum in einer Ausbeute von 7–10%.

Verfahren A: Chromatographie mit Hexan an Kieselgel [23]. Glassäule (70 × 6 cm) gefüllt nach Lit. [20] mit Kieselgel LiChroprep Si60 15–25 µm der Fa. Merck. Eluens Hexan, Fließgeschwindigkeit 100 mL min⁻¹ bei 1.6×10^6 Pa. Das Fullerenmisch extrahiert man zunächst ca. 45 min mit 200 mL Hexan im Heißdampfextraktor, um anhaftende Verunreinigungen zu entfernen. Dieser Extrakt wird verworfen. Danach extrahiert man auf die gleiche Weise ca. 4–6 Stunden lang mit weiteren 400 mL Hexan. Dieser Extrakt wird in Portionen von je 50 mL im Abstand von 5–10 min auf die Säule injiziert. Anschließend werden die reinen Fullerene mit Hexan eluiert.

Verfahren B: Chromatographie mit Toluol/Acetonitril an C18-Reversed-Phase-Kieselgel [23]. Glassäule (70 × 6 cm) gefüllt mit C18-Reversed-Phase-Kieselgel Europrep 60–30 C18 20–45 µm der Fa. Knauer. In Abänderung von Lit. [20] erfolgt die Füllung mit Methanol/Wasser im Verhältnis von 95:5; $N = 5000$, $SI \leq 1.25$. Eluens Toluol/Acetonitril (75:25), Fließgeschwindigkeit: 72 mL min⁻¹ bei 1.8×10^6 Pa. Das Fullerenmisch wird mit Reversed-Phase-Kieselgel im Verhältnis 1:12 locker vermisch und in eine Glassäule (25 × 4 cm) gegeben, die im Nebenschluß geschaltet, mit Lösungsmittel gefüllt ist und ständig unter Druck steht. Durch Umleiten des Lösungsmittelflusses durch diese Vorsäule wird der Extrakt während ca. 45 s auf die oben beschriebene Säule injiziert. Anschließend werden die reinen Fullerene mit Toluol/Acetonitril (75:25) eluiert [24].

Eingegangen am 30. Juli 1992 [Z 5492]

- [1] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, F. A. Thiel, *Nature* **1991**, 350, 320; A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *ibid.* **1991**, 350, 600.
- [2] H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 574.
- [3] H. G. von Schnering, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **1988**, 31, 41; G. Mair, Dissertation, Universität Stuttgart, **1984**; G. Mair, R. Nesper, H. G. von Schnering in Jahresbericht des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung, Stuttgart, **1984**.
- [4] Übersicht siehe z.B.: *Fullerenes: synthesis, properties, and chemistry of large carbon clusters* (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Kuck), American Chemical Society, Washington, DC, **1992**. Eine Folge von Artikeln in *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 98–175.
- [5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [6] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1991**, 347, 354.
- [7] D. H. Parker, P. Wurz, K. Chatterjee, K. R. Lykke, J. E. Hurst, M. J. Pellin, J. C. Hemminger, D. M. Gruen, L. M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7499.
- [8] M. Jansen, G. Peters, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 223.
- [9] 8%: R. Taylor, J. P. Hare, A. Abdul-Sada, H. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1423; 10%: 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, R. E. Ciufolini, R. N. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8634; 14%: H. Aiji, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Shriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *ibid.* **1990**, 94, 8630; 25–35%: 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. Kuch, *Science* **1991**, 252, 548.
- [10] K. Chatterjee, D. H. Parker, P. Wurz, K. R. Lykke, D. M. Gruen, L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3253; K. C. Khemani, M. Prato, F. Wudl, *ibid.* **1992**, 57, 3254.
- [11] A. M. Vasallo, A. J. Palmisano, L. S. K. Pang, M. A. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 60.
- [12] M. S. Meier, J. P. Selegue, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1924.

- [13] K. Jinno, K. Yamamoto, T. Ueda, H. Nagashima, K. Itoh, J. C. Fetzer, W. R. Biggs, *J. Chromatogr.* **1992**, 594, 105.
- [14] P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1050.
- [15] Die Trennung von 400 mg Extrakt an Al₂O₃-Säulenmaterial erfolgt in 4–6 Stunden; F. Diederich, ETH Zürich, persönliche Mitteilung (17. September 1992).
- [16] A. Gügel, M. Becker, D. Hammel, L. Mindach, J. Räder, T. Simon, M. Wagner, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 644.
- [17] Lichtbogenofen mit Lichtbogenschmelzgenerator LSG 400 der Fa. E. Bühler, Tübingen. Modifiziert durch Änderung der Bodenplatte mit Halterung für die Kathoden, Verbesserung der Kühlung durch Deckelkühlung sowie Einbau eines modifizierten Hitzeschildes. Ofendurchmesser 250 mm, Volumen 18 L.
- [18] Laserwellenlänge zur Verdampfung war 520 nm mit 5 mJ Puls⁻¹ auf einer Fläche von ca. 1 mm². Laserwellenlänge zur Ionisierung war 193 nm mit 100 mJ Puls⁻¹ auf einer Fläche von ca. 1 mm². Analysator: Channel Plates der Fa. Hamamatsu, Japan.
- [19] R. E. Smalley, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 98; T. Wakabayashi, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 465; T. W. Ebbesen, J. Tabuchi, K. Tanigaki, *ibid.* **1992**, 191, 336; R. Kerner, K. A. Penson, K. H. Bennemann, *Europhys. Lett.* **1992**, 19, 363.
- [20] G. Helmchen, B. Glatz, *Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie*, Universität Stuttgart, **1978**; E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 1137.
- [21] Toluol/Acetonitril wurde bisher im Verhältnis 1:1 für HPLC-Trennungen verwendet: F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science* **1991**, 254, 1768.
- [22] Spektalkohlen der Fa. Ringsdorffwerke GmbH, Bonn-Bad Godesberg, 6,15 × 305 mm.
- [23] Glassäulen nach Lit. [20] gefertigt. Einfach-Dosierpumpe FC1 mit Pumpkopf K110 und 0.2-l-Pulsationsdämpfer der Fa. LEWA, Leonberg. 50 mL-Proben-Injektionsschleife und UV-Detektor 87.00 (Detektorwellenlänge 300 nm) der Fa. Knauer, Berlin.
- [24] Anmerkung bei der Korrektur (9. November 1992): Von W. A. Scrivens, P. V. Bedworth, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7917 wurde über die Trennung von Gramm-Mengen C₆₀ durch Blitzchromatographie an Aktivkohle (Norite A)/Kieselgel-Gemischen mit Toluol berichtet.

C₆₀ und C₇₀ im Körbchen? – Untersuchungen an Mono- und Multischichten aus Azakronenverbindungen und Fullerenen

Von François Diederich, Jochem Effing, Ulrich Jonas, Ludovic Jullien, Thomas Plesnivý, Helmut Ringsdorf*, Carlo Thilgen und David Weinstein

Schon in mehreren Publikationen sind das Spreitungsverhalten von Fullerenen an der Luft/Wasser-Grenzfläche und die Herstellung von Langmuir-Blodgett(LB)-Filmen auf festen Trägern beschrieben worden^[1–4]. Die Ergebnisse sind teilweise widersprüchlich. Das Verhalten der reinen Fullerene C₆₀ und C₇₀ an der Luft/Wasser-Grenzfläche deutet eher auf einen kollabierten Film als auf eine homogene Monoschicht hin. Selbst Mischfilme aus C₆₀ und Fettsäuren oder langkettigen Alkoholen im äquimolaren Verhältnis^[2–4] zeigen nicht die erwarteten Flächen, sondern lassen ebenfalls auf C₆₀-Aggregate schließen. Diese Befunde konn-

[*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dipl.-Chem. J. Effing, U. Jonas, Dr. L. Jullien, Dipl.-Chem. T. Plesnivý
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, W-6500 Mainz
Prof. Dr. F. Diederich, Dr. C. Thilgen
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich (Schweiz)
D. Weinstein
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, CA 90024-1596 (USA)