

- 148.9, 147.5, 146.6, 135.7, 127.3, 127.1, 126.9, 126.6, 115.0, 108.6, 106.9, 102.1, 71.5, 71.4, 71.4, 70.5, 70.3, 69.2, 68.9, 65.2, 49.5. – **7·2PF₆**: Ausbeute 82%; Schmp. 270°C (Zers.); UV/Vis (1.25 × 10⁻³ M): λ_{max} (ε) = 473 nm (87); HRMS: ber. für [M – PF₆]⁺ (C₄₇H₅₅F₆N₃O₁₂P): 998.3428, gef.: 998.3384; ¹H-NMR (1.60 × 10⁻² M): δ = 8.80 (d, ³J = 6 Hz, 2H), 8.65 (d, ³J = 6 Hz, 2H), 7.96 (d, ³J = 6 Hz, 2H), 7.90 (d, ³J = 6 Hz, 2H), 7.59 (d, ³J = 8 Hz, 2H), 7.19 (t, ³J = 8 Hz, 2H), 6.92 (s, 2H), 6.71 (d, ³J = 8 Hz, 2H), 4.64 (t, ³J = 5 Hz, 2H), 4.40 (s, 3H), 4.13 (m, 4H), 3.88 – 4.03 (m, 10H), 3.58 – 3.77 (m, 20H); ¹³C-NMR (1.60 × 10⁻² M): δ = 166.5, 155.2, 151.0, 147.3, 147.0, 127.7, 127.4, 126.4, 123.4, 115.1, 106.9, 71.4, 71.4, 71.3, 70.5, 70.4, 70.0, 69.2, 49.6, 49.1, 38.7. – **8·2PF₆**: Ausbeute 91%; Schmp. 270°C (Zers.); UV/Vis (1.30 × 10⁻² M): λ_{max} (ε) = 466 nm (245); HRMS: ber. für [M – 2PF₆]⁺ (C₅₂H₅₇N₃O₁₂): 915.3942, gef.: 915.3949; ¹H-NMR (2.50 × 10⁻² M): 8.85 (br. s, 2H), 8.69 (br. s, 2H), 7.90 (br. s, 2H), 7.83 (br. s, 2H), 7.69 (br. d, ³J = 7 Hz, 2H), 7.32 – 7.50 (m, 4H), 7.11 (br. t, ³J = 7 Hz, 2H), 6.83 (s, 2H), 6.64 (br. d, ³J = 7 Hz, 2H), 5.93 (br. s, 2H), 4.41 (br. s, 3H), 4.05 (br. s, 4H), 3.89 (br. s, 8H), 3.60 – 3.80 (m, 20H); ¹³C-NMR (2.50 × 10⁻² M): δ = 154.9, 150.8, 148.1, 147.2, 146.4, 142.3, 141.6, 134.6, 132.4, 131.5, 129.2, 127.0, 126.6, 126.5, 122.9, 114.9, 106.8, 71.5, 71.2, 70.5, 70.4, 70.2, 69.2, 64.9, 49.6. – **9·2PF₆**: Ausbeute 60%; Schmp. 270°C (Zers.); UV/Vis (1.60 × 10⁻² M): λ_{max} (ε) = 472 nm (255); HRMS: ber. für [M – PF₆]⁺ (C₉₈H₆₁F₆N₃O₁₂P): 1136.3897, gef.: 1136.3885; ¹H-NMR (1.58 × 10⁻² M): δ = 8.88 (d, ³J = 7 Hz, 2H), 8.60 (d, ³J = 7 Hz, 2H), 8.27 (d, ³J = 7 Hz, 2H), 7.74 (br. d, ³J = 5 Hz, 2H), 7.63 (d, ³J = 8 Hz, 2H), 7.54 (d, ³J_{AB} = 8 Hz, 2H), 7.50 – 7.40 (m, 5H), 7.36 (d, ³J_{AB} = 8 Hz, 2H), 7.20 (t, ³J = 8 Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.75 (d, ³J = 8 Hz, 2H), 5.78 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 4.15 (t, ³J = 4 Hz, 4H), 4.03 (t, ³J = 4 Hz, 4H), 3.90 (t, ³J = 4 Hz, 4H), 3.77 (t, ³J = 4 Hz, 4H), 3.59 – 3.72 (m, 16H); ¹³C-NMR (1.58 × 10⁻² M): δ = 165.5, 155.0, 151.0, 150.0, 146.5, 146.4, 134.7, 133.5, 132.7, 131.2, 131.1, 130.6, 130.4, 129.2, 127.8, 127.2, 126.5, 123.0, 71.4, 70.4, 70.4, 70.1, 69.1, 65.8, 65.1.
- [6] Tabellen mit den chemischen Verschiebungen ausgewählter Signale der ¹H-NMR-Spektren von **6·2PF₆** – **9·2PF₆** bei unterschiedlichen Konzentrationen sind in den Hintergrundinformationen enthalten.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **6·2PF₆**: C₄₄H₅₄N₂O₁₀·2PF₆·4PhH·0.5MeCN, M_r = 1393.8, monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), a = 22.497(5), b = 17.912(4), c = 34.814(10) Å, β = 103.67(2)°, V = 13632(6) Å³, Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.358 g cm⁻³, $\mu(\text{Cu_Ka})$ = 13.8 cm⁻¹, $F(000)$ = 5832, T = 213 K. Ein orangefarbener Block (0.40 × 0.40 × 0.27 mm) wurde vermessen. 3477 unabhängige Reflexe, Diffraktometer: Siemens P4/RA, Cu_{Kα}-Strahlung (Graphitmonochromator), ω -Scans. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Aufgrund der wenigen beobachteten Daten wurden lediglich Sauerstoff- und Stickstoffatome der geordneten Cyclophanteilstrukturen anisotrop verfeinert – die Kohlenstoffatome und alle Nichtwasserstoffatome der fehlgeordneten Teile eines Polyetherarms (für den zwei teilweise besetzte Orientierungen identifiziert wurden), wurden isotrop verfeinert. Die aromatischen Ringe wurden als idealisierte starre Körper verfeinert. Die Hexafluorophosphat-Gegenionen lagen fehlgeordnet vor, wobei in jedem Fall zwei teilweise besetzte Orientierungen identifiziert wurden, von denen nur die Atome der jeweils dominierenden Orientierung anisotrop verfeinert wurden. Die eingeschlossenen Benzol-Lösungsmittelmoleküle waren über Positionen mit voller und mit Teilbesetzung verteilt und wurden als ideale starre Körper isotrop verfeinert. Die zu 50% besetzte MeCN-Lage wurde isotrop verfeinert. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 ergab R_1 = 0.114 und wR_2 = 0.305 für 2202 unabhängige beobachtete Reflexe [$|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$, $2\theta \leq 106^\circ$] und 496 Parameter. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101199“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Ein neueres Beispiel für einen cyclischen homodimeren Komplex, der im wesentlichen über N–H···O- und C–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird: P. R. Ashton, I. Baxter, S. J. Cantrill, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1344 – 1347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1294 – 1297.

- [9] H. M. Colquhoun, C. A. O'Mahoney, D. J. Williams, *Polymer* **1993**, *34*, 218 – 221.
- [10] Der mittlere Abstand zwischen den Ebenen der Bipyridiniumeinheit und der 1,5-Dioxynaphthalin- und Resorcinringsysteme beträgt 3.42 bzw. 3.56 Å, und der N···N-Vektor der Bipyridiniumeinheit ist um 25° bezüglich der OC₁₀H₆O-Achse des 1,5-Dioxynaphthalinringsystems geneigt.
- [11] Eine Gänseblümchenkette kann acyclisch [a] oder cyclisch [c] sein; die Zahl steht für die Zahl der Wiederholungseinheiten.^[8] Man beachte, daß nur [c]Gänseblümchenketten eine maximale Besetzung der Erkennungsregionen aufweisen (Lit. [2b], S. 182 – 183), aber kleine cyclische Spezies (Supermoleküle) gegenüber großen, acyclischen Ketten (supramolekulare Aggregate) entropisch begünstigt sind.

Pt^{II}-gesteuerte Selbstorganisation eines zweikernigen, Fullerene-haltigen Cyclophans**

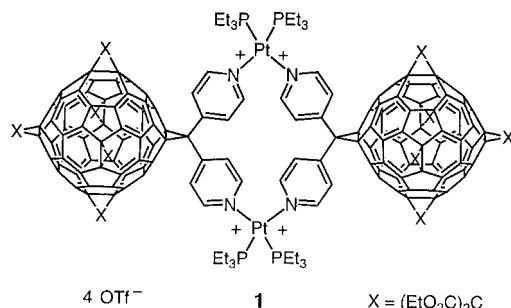
Tilo Habicher, Jean-François Nierengarten, Volker Gramlich und François Diederich*

Mit dem Ziel der Entwicklung Fullerene-haltiger supramolekulare Verbände und neuartiger Materialien^[1] ist C₆₀ in molekulare Mehrkomponentenverbindungen wie Rotaxane,^[2] Catenane^[3] und Oligopyridin-Ru^{II}-Komplexe eingebaut worden.^[4] Die besonderen Eigenschaften dieser C₆₀-Hybride haben unser Interesse am Aufbau noch komplexerer zwei- und dreidimensionaler Strukturen geweckt, deren Synthese durch Selbstorganisation von mehrzähligen Liganden mit Übergangsmetall-Zentren möglich sein sollte.^[5] Dieses Prinzip wurde in den Arbeitsgruppen von Fujita,^[6] Stang^[7, 8] und anderen^[9] erfolgreich zur Konstruktion spektakulärer molekulärer Architekturen wie nanometergroßer, mehrkerniger Quadrate und dreidimensionaler Objekte angewendet.^[10]

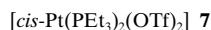
Hier beschreiben wir die Synthese und Struktur des Fullerene-haltigen, starren, zweikernigen Metallacyclophans **1**, das durch Selbstorganisation des neuartigen Fullerenzigan- den **2** mit Pt^{II}-Zentren erhalten wurde. Für die Synthese von **1** wurde Di(4-pyridyl)chlormethan **5**, das in zwei Stufen ausgehend von 4-Pyridincarbaldehyd **3** über **4**^[11] zugänglich ist, unter den Bedingungen der Bingel-Cyclopropanierung^[12] zum

[*] Prof. F. Diederich, Dipl.-Chem. T. Habicher
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 16321109
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch
Dr. J.-F. Nierengarten
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, C. N. R. S.
23 rue du Loess, F-67037 Strasbourg (Frankreich)
Dr. V. Gramlich
Laboratorium für Kristallographie, ETH-Zentrum
Sonneneggstrasse 5, CH-8092 Zürich (Schweiz)

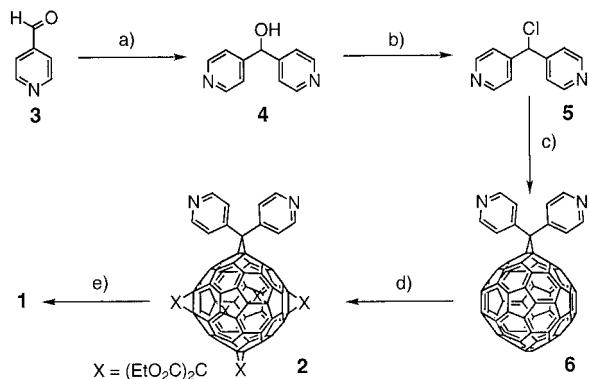
[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und durch ein Kekulé-Doktorandenstipendium für T. H. vom Stipendienfonds des Verbandes der Deutschen Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn P. Seiler für hilfreiche Diskussionen über die Röntgenstrukturanalysen und Dr. M. Sebova für die NMR-Messungen.



Fulleren-Monoaddukt **6** umgesetzt (Schema 1).^[13] Versuche zur Komplexbildung mit **6** und **7** führten zu einem schwarzen,



völlig unlöslichen Niederschlag. Um die Löslichkeit des erwarteten Komplexes zu erhöhen, stellten wir in einer von Hirsch und Mitarbeitern beschriebenen kontrollierten Addi-



Schema 1. Synthese des Cyclophans **1**. a) 4-Lithiopyridin, Et₂O, -78→20°C, 52%; b) 1. Methansulfonylchlorid, NEt₃, CH₂Cl₂, 2. CaCl₂, Me₂SO, 62%; c) C₆₀, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Toluol, 20°C, 32%; d) Brommalonsäurediethylester, DBU, 9,10-Dimethylnaphthalene (DMA), Toluol, 35%; e) **7**, CD₂Cl₂, 20°C, N₂, 91%.

tion von Brommalonsäurediethylester in Gegenwart von 9,10-Dimethylnaphthalen (DMA) das gelbe, C_{2v}-symmetrische Fulleren-Hexakisaddukt **2**^[14] (Schmp. > 270°C) her.^[15]

Die pseudooktaedrische relative Position der Addenden und die all-äquatoriale Funktionalisierung im Hexakisaddukt **2** wurden durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen (Abb. 1).^[16] Die Elementarzelle enthält vier Fullerenmoleküle in zwei leicht unterschiedlichen Konformationen, vier Benzolmoleküle sowie Ethylacetat. Die Flexibilität der Malonsäureestergruppen und die nur teilweise verfeinerten Ethylacetatmoleküle verursachen eine leichte Fehlordnung in der Struktur. Trotz dieser Fehlordnung konnte der Dipyridylmethanofullerenkern der Struktur gut verfeinert werden. Der C(pyr)-C-C(pyr)-Bindungswinkel am quartären C-Atom der Dipyridylmethanobrücke beträgt 113(1)° (pyr = Pyridin).

Durch Mischen äquimolarer Mengen an **2** und **7** wurde das vierfach positiv geladene Cyclophan **1** als Tetrakis triflatsalz quantitativ erhalten (Triflat = Trifluormethansulfonat). Die NMR-spektroskopischen Daten (¹H, ¹³C, ¹⁹F und ³¹P; CD₂Cl₂) stimmen mit der Bildung einer einzigen, hochsymmetrischen

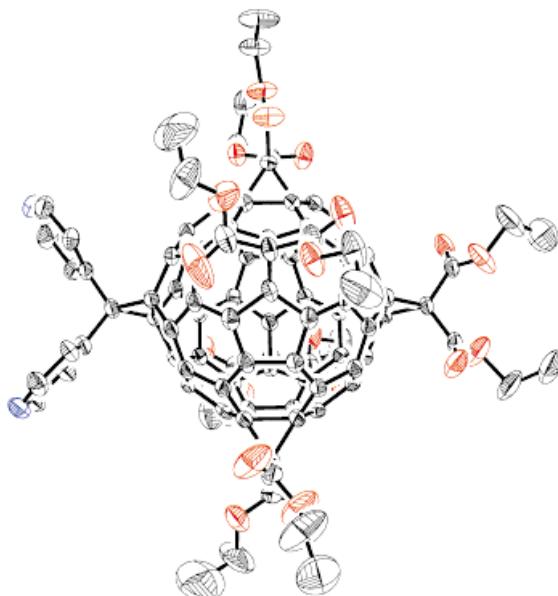


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Nur eines der beiden Konformere ist abgebildet.

Verbindung (D_{2h}) überein. Auf die Anwesenheit der Triflat-Gegenionen weisen sowohl das typische ¹⁹F-NMR-Signal ($\delta = -79.1$) als auch die charakteristischen IR-Banden (1027, 1111, 1153 cm⁻¹) hin. Das ³¹P-NMR-Spektrum enthält ein Singulett mit Pt-Satelliten für die äquivalenten P-Atome. Dieses Signal ($\delta = -4.56$) ist gegenüber dem von **7** ($\delta = 8.95$) durch die Komplexbildung hochfeldverschoben. Besonders aussagekräftig sind die chemischen Verschiebungen der Pyridyl- und Phosphanprotonen im ¹H-NMR-Spektrum. Die Signale der α - und β -Protonen an den Pyridylringen von **1** sind gegenüber denen von **2** um $\Delta\delta = 0.62$ bzw. 0.32 tieffeldverschoben, und das CH₂P-Signal ist gegenüber dem von **7** um $\Delta\delta = 0.16$ hochfeldverschoben. Diese Hochfeldverschiebung bei **1**, die den Tieffeldverschiebungen der CH₂P-Signale anderer molekularer Quadrate gegenübersteht,^[8a, b, d-f] kann durch den abschirmenden Einfluß der benzoïden Ringe der benachbarten Fulleren-Hexakisaddukte erklärt werden.^[17]

Die Röntgenkristallstrukturanalyse beweist eindeutig die [2+2]-Parallelogramm-artige Struktur^[7a] von **1** (Abb. 2).^[16] Es besteht kein Zweifel über die Identität der Verbindung, trotz der moderaten Verfeinerung der Gesamtstruktur, begründet durch 1. das hohe Molekulargewicht von **1** (C₂₄₀H₁₇₆F₁₂N₄O₅₂P₄Pt₂S₄, $M_r = 4818$), 2. die kleinen Kristalldimensionen, 3. die Fehlordnung in den Ethylgruppen der Phosphan- und Malonateinheiten sowie in den Triflat-Gegenionen und 4. den Einschluß größerer Mengen an ungeordneten Lösungsmittelmolekülen (EtOAc). Der starre Teil des Komplexes, bestehend aus den Fullerenen und dem zweikernigen Cyclophan, konnte gut verfeinert werden und weist einige interessante Details auf. Die Pt^{II}-Zentren sind quadratisch-planar koordiniert, es besteht aber eine signifikante Abweichung vom idealen 90°-Winkel. Die N-Pt-N-Winkel betragen nur 82.6(3)°, wogegen die P-Pt-P-Winkel auf 97.2(2)° aufgeweitet sind. Mit 113(2)° stimmen die C(pyr)-C-C(pyr)-Winkel an den quartären C-Atomen der Dipyridylmethanogruppen in **1** sehr gut mit denen des Liganden **2** überein.

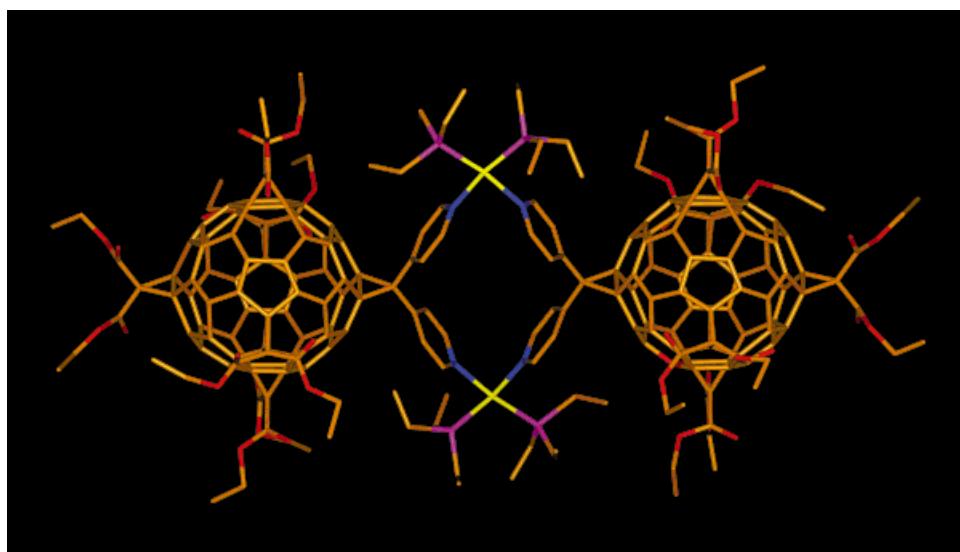


Abb. 2. Struktur des Tetrakations von **1** im Kristall. Die Gegenionen sind nicht abgebildet. Farben der Atome: C (golden), Pt (gelb), N (blau), P (violett).

Die Summe der Winkel an den Ecken des makrocyclischen Parallelogramms, gemessen an den zwei Pt-Atomen und an den zwei quartären C-Atomen der Dipyridylmethanogruppen, beträgt $390(5)^\circ$, doch erfordert ein perfekt planares Quadrat eine Winkelsumme von 360° . Bei den bisher beschriebenen Strukturen von über Metall-Zentren organisierten Vierecken sind zwei Situationen gut dokumentiert: 1. Die Winkelsumme ist kleiner als der erforderliche Wert, und deren Ausgleich führt zu einer gekrümmten Konformation.^[8a] 2. Die Winkelsumme beträgt 360° , und es liegt eine perfekt planare Konformation des Makrocyclus vor.^[8b, c] Eine viel größere Winkelsumme als die idealen 360° wie in **1** ist aber nach unseren Informationen noch nie beschrieben worden. Trotz des Winkels von $390(5)^\circ$ ist der hier beschriebene Makrocyclus planar; die maximale Abweichung der zwei Pt^{II}-Kerne, der quartären C-Atome und der N- und C₂-Atome der Pyridine von einer idealen, diesen Zentren eingepaßten Fläche beträgt nur 0.09 \AA . Die vier Pyridylringe sind bezüglich dieser Fläche nahezu orthogonal orientiert: Die maximale Abweichung ihrer besten Flächen vom rechten Winkel beträgt lediglich 2° . Wegen der nicht optimalen Winkelsumme kann eine Auswärtskrümmung an den Kanten des Parallelogramms erwartet werden, die trotz der moderaten Auflösung der Struktur auch festgestellt wird. Die Längen der Pt-P- und der Pt-N-Bindungen liegen mit $2.26(1)$ bzw. $2.10(5)\text{ \AA}$ im erwarteten Bereich. Der Hohlraum im zweikernigen Cyclophan ist klein; mit einem Pt-Pt-Abstand von $10.26(3)\text{ \AA}$ und einem Abstand zwischen den quartären C-Atomen von $7.42(6)\text{ \AA}$ bietet er bestenfalls Platz für die Einlagerung einer aliphatischen Kette.

Trotz der für die Synthese des Makrocyclus nicht optimalen Winkelverhältnisse wurde nur ein Komplex erhalten, und Oligomerenbildung wurde nicht festgestellt. Dieses Ergebnis unterstreicht das Potential dieser Metall-gesteuerten Selbstorganisation für den selektiven Aufbau noch komplexerer supramolekularer Fullerenestrukturen: durch Ersetzen weiterer Diethylmalonat-Addenden in **2** durch Dipyridylmethanogruppen sollten größere Verbände

wie Stäbe oder zwei- und dreidimensionale Fullerene-Netzwerke zugänglich werden.

Experimentelles

1: **7** (4.34 mg, $5.96\text{ }\mu\text{mol}$) wurde zu einer Lösung von **2** (11 mg, $6.55\text{ }\mu\text{mol}$) in CD_2Cl_2 (1 mL) unter Argon und unter Lichtausschluß gegeben. Die erhaltene Lösung wurde gerührt, bis das ¹H-NMR-Spektrum die vollständige Komplexbildung erkennen ließ (ca. 5 min). Umkristallisierten aus $\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PhH}/\text{Et}_2\text{O}$ lieferte **1** (13 mg, 91%). Gelbe Kristalle; Schmp. $> 250^\circ\text{C}$; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 271 (191400), 282 (185500), 318 (117200), 337 (99600), 437 (sh, 2700), 451 (sh, 1600); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1741\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$); 1153, 1111, 1027 (Triflat); ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 1.13\text{--}1.42$ (m, 96 H), 1.78 (br.t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 24 H), 4.23–4.46 (m, 40 H), 8.07 (d, $J = 6.6\text{ Hz}$, 8 H), 9.20 (br.d, 8 H); ¹³C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.03$, 14.26, 14.29, 14.35,

15.6–16.2 (m, CH_2P), 45.69, 46.26, 46.39, 46.81, 63.57, 63.67, 63.91, 69.47, 70.05 (2 \times), 70.26, 73.14, 131.08, 141.27, 141.82, 141.87, 141.93, 142.18, 143.03, 144.76, 145.93, 146.17, 146.22, 146.28, 146.82, 150.00, 152.29, 163.90, 164.06, 164.13 (2 \times); ¹⁹F-NMR (280 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -79.06$; ³¹P-NMR (120 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -4.56$ ($J_{\text{Pt},\text{P}} = 3134\text{ Hz}$).

Eingegangen am 12. Februar 1998 [Z11469]

Stichwörter: Cyclophane • Fullerene • N-Liganden • Platin • Supramolekulare Chemie

- [1] a) C. A. Mirkin, W. B. Caldwell, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5113–5130; b) M. Prato, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1097–1109; c) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537–546.
- [2] a) F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 781–782; b) N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 406–416.
- [3] P. R. Ashton, F. Diederich, M. Gómez-López, J.-F. Nierengarten, J. A. Preece, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1611–1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1448–1451.
- [4] a) M. Maggini, A. Donò, G. Scorrano, M. Prato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 845–846; b) D. Armsbach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecroft, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **1996**, 2009–2010; c) D. Armsbach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecroft, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 723–733.
- [5] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 139–197; b) J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1543–1550.
- [6] a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645–5647; b) M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1574–1576.
- [7] Für Übersichten über molekulare Quadrate siehe: a) P. J. Stang, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 19–27; b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518.
- [8] a) P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273–6283; b) P. J. Stang, K. Chen, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8793–8797; c) B. Olenyuk, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8221–8230; d) P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *Organometallics* **1996**, *15*, 904–908; e) J. A. Whiteford, C. V. Lu, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2524–2533;

- f) P. J. Stang, D. H. Cao, K. Chen, G. M. Gray, D. C. Muddiman, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5163–5168.
- [9] a) A. W. Schwabacher, J. Lee, H. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7597–7598; b) H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 616–624; c) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315; d) R. V. Slone, J. T. Hupp, C. L. Stern, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4096–4097.
- [10] a) M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649–1650; b) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469–471; c) M. Fujita, M. Aoyagi, F. Ibukuro, K. Ogura, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 611–612; d) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Organometallics* **1997**, *16*, 3094–3096.
- [11] F. L. Minn, C. L. Trichilo, C. R. Hurt, N. Filipescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3600–3610.
- [12] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.
- [13] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig durch ¹H- und ¹³C-NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie, durch FAB- oder MALDI-TOF-Massenspektrometrie sowie Elementaranalysen charakterisiert.
- [14] Für Hexakis(methano)fullerene siehe: a) L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2434–2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2339–2342; b) P. Seiler, L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1047–1058; c) L. Isaacs, F. Diederich, R. F. Haldimann, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 317–342; d) A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385–9386; e) I. Lamparth, A. Herzog, A. Hirsch, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5065–5075.
- [15] a) I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1755–1757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1607–1609; b) X. Camps, H. Schönberger, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 561–567; c) P. Timmerman, L. E. Witschel, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 6–20.
- [16] a) Röntgenstrukturanalyse von **2**.^[16c] Gelbe Plättchen (0.5 × 0.4 × 0.3 mm) wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Lösung von **2** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}/\text{PhH}$ gezüchtet und enthielten pro Formeleinheit ein Benzolmolekül sowie nur teilweise geordnete Ethylacetatmoleküle ($\text{C}_{120.75}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_{20}$, $M_r = 1862.74$). Triklin, Raumgruppe $\overline{P}1$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.368 \text{ g cm}^{-3}$, $a = 14.218(7)$, $b = 25.562(13)$, $c = 25.916(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.18(3)$, $\beta = 74.84(3)$, $\gamma = 89.81(4)^\circ$, $V = 9042(8) \text{ \AA}^3$. Die Struktur wurde beginnend mit einem einzelnen, durch eine PATTSEE-Orientierungssuche ausgerichteten Fullerene und anschließende „tangential expansion“ in $\overline{P}1$ gelöst. Die Verfeinerung durch Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Analyse (SHELXTL PLUS; Schweratome anisotrop, H-Atome fixiert mit auf stereochemischen Betrachtungen basierenden Positionen) ergab: $R(1) = 0.0964$ und $R_w(2) = 0.2564$ für 2554 Variablen, 756 Randbedingungen und 18545 beobachtete Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ und $1.74 \leq \theta \leq 50.01$. b) Röntgenstrukturanalyse von **1**.^[16c] Gelbe Rhomben (0.1 × 0.1 × 0.015 mm) wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Lösung von **1** in EtOAc/PhH gezüchtet und enthielten eine große Menge ungeordneter Lösungsmittelmoleküle ($\text{C}_{200.5}\text{H}_{5}\text{N}_2\text{O}_{20}\text{P}_2\text{S}$, $M_r = 3050.16$): Monoklin, Raumgruppe $P2(1)/c$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.580 \text{ g cm}^{-3}$, $a = 29.17(2)$, $b = 17.986(9)$, $c = 27.37(2) \text{ \AA}$, $\beta = 116.75(5)^\circ$, $V = 12821(13) \text{ \AA}^3$. Strukturlösung mit Patterson-Methoden. Die Verfeinerung durch Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Analyse (SHELXTL PLUS; Schweratome isotrop, Bindungslängen und Winkel der teilweise fehlgeordneten Ethylmalonatgruppen mit SHELX-DFIX-Instruktionen vorgegeben) ergab: $R = 0.109$ und $R_w = 0.092$ (basierend auf F) für 756 Variablen und 5549 beobachtete Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ und $1.70 \leq \theta \leq 35.10$. c) Allgemeines: Datensammlung bei 293 K, Picker-Stoe-Diffraktometer, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, ω -Scans, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101112“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] F. Cardullo, P. Seiler, L. Isaacs, J.-F. Nierengarten, R. F. Haldimann, F. Diederich, T. Mordasini-Denti, W. Thiel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 343–371.

Herstellung von enantiomerenreinem C_{76} durch Retro-Bingel-Reaktion**

Roland Kessinger, Jeanne Crassous, Andreas Herrmann, Markus Rüttimann, Luis Echegoyen* und François Diederich*

Seit ihrer Entdeckung 1993 ist die Bingel-Reaktion^[1] häufig als eine milde, vielseitige Methode zur Einführung einer oder mehrerer Methanobrücken in C_{60} ^[2] und höhere Fullerene verwendet worden.^[3] Nach der ursprünglichen Vorschrift von Bingel erfolgt die Cyclopropanierung der Fullerene durch die Reaktion mit 2-Brommalonaten in Gegenwart einer Base. In der Zwischenzeit wurden allerdings leicht abgeänderte Verfahren publiziert, die die In-situ-Herstellung und Weiterreaktion der 2-Brom- und 2-Iodmalonate ermöglichen.^[4, 5] An Fullerene anellierte Cyclopropanringe sind sehr stabil und können weder thermisch noch durch naßchemische Methoden entfernt werden, obwohl unter den Bedingungen der Massenspektrometrie eine Fragmentierung vergleichsweise einfach stattfindet.^[6]

Es ist ebenso bekannt, daß die meisten Methanofullerene unter den Bedingungen der Cyclovoltammetrie (CV) und der Gleichgewichts-Voltammetrie an der rotierenden Scheibenelektrode (GGV) sehr stabil sind.^[7] Eine bemerkenswerte Ausnahme hiervon wurde von Haddon, Wudl und Mitarbeitern^[8] beim Monoanion des 1,2-Methano[60]fulleren-61,61-dinitrils festgestellt, das unter den CV-Bedingungen instabil war und, der Voltammetrie nach zu urteilen, zu C_{60} zurückreagierte.^[9] Des weiteren fiel der Elektrochemie-Arbeitsgruppe von Gross in Strasbourg die Zersetzung von Dianionen verschiedener Bis(methano)fullerene mit einem *cis*-2-Additionsmuster während ihrer CV- und GGV-Messungen auf; diese Beobachtungen veranlaßten schließlich die hier vorgestellten Untersuchungen.^[7c, 10] Wir beschreiben hier erstmals die Retro-Bingel-Reaktion (Schema 1) als eine allgemeine elektrochemische Synthesemethode^[11, 12] zur Entfernung von Di(alkoxycarbonyl)methano-Brücken aus Methanofullerenen und illustrieren die Einsatzfähigkeit der Reaktion mit der Herstellung reiner C_{76} -Enantiomere.^[13, 14]

Elektrochemische Untersuchungen an Diethyl-1,2-methano[60]fulleren-61,61-dicarboxylat **1** und ähnlichen C_{60} -Monoadddukten haben ergeben, daß die ersten beiden Reduktionsschritte elektrochemisch und chemisch auf der Zeitskala

[*] Prof. Dr. Luis Echegoyen

Department of Chemistry, University of Miami

Coral Gables, FL 33124 (USA)

Fax: (+1) 305-284-4571

E-mail: lechegoyen@umiami.ir.miami.edu

Prof. Dr. F. Diederich, Dipl.-Chem. R. Kessinger, Dr. J. Crassous,

Dr. A. Herrmann, Dipl.-Chem. M. Rüttimann

Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum

Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Fax: (+41) 1-632-1109

E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, von der US National Science Foundation (CHE-9313018), durch ein Fogarty-Stipendium der National Institutes of Health (1 F06 TW-02231-01 für L.E.) und von der Hoechst AG unterstützt.