

- 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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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**.<sup>[16c]</sup> Gelbe Plättchen ( $0.5 \times 0.4 \times 0.3$  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  $P\bar{1}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.368 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $a = 14.218(7)$ ,  $b = 25.562(13)$ ,  $c = 25.916(13) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 84.18(3)$ ,  $\beta = 74.84(3)$ ,  $\gamma = 89.81(4)^\circ$ ,  $V = 9042(8) \text{ Å}^3$ . Die Struktur wurde beginnend mit einem einzelnen, durch eine PATTSEE-Orientierungssuche ausgerichteten Fulleren und anschließende „tangent expansion“ in  $P\bar{1}$  gelöst. Die Verfeinerung durch Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-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**.<sup>[16c]</sup> Gelbe Rhomben ( $0.1 \times 0.1 \times 0.015$  mm) wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Lösung von **1** in  $\text{EtOAc}/\text{PhH}$  gezüchtet und enthielten eine große Menge ungeordneter Lösungsmittelmoleküle ( $\text{C}_{200.5}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_{20}\text{P}_2\text{S}$ ,  $M_r = 3050.16$ ): Monoklin, Raumgruppe  $P2(1)/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.580 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $a = 29.17(2)$ ,  $b = 17.986(9)$ ,  $c = 27.37(2) \text{ Å}$ ,  $\beta = 116.75(5)^\circ$ ,  $V = 12821(13) \text{ Å}^3$ . Strukturlösung mit Patterson-Methoden. Die Verfeinerung durch Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Analyse (SHELXTL PLUS; Schweratome isotrop, Bindungslängen und Winkel der teilweise fehlgeordneten Ethylmalonatgruppen mit SHELX-DIFFIX-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,  $\omega$ -Scans,  $\lambda = 1.54178 \text{ Å}$ . 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 CB21EZ (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 $\text{C}_{76}$ 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<sup>[1]</sup> häufig als eine milde, vielseitige Methode zur Einführung einer oder mehrerer Methanobrücken in  $\text{C}_{60}$ <sup>[2]</sup> und höhere Fullerene verwendet worden.<sup>[3]</sup> 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.<sup>[4, 5]</sup> 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.<sup>[6]</sup>

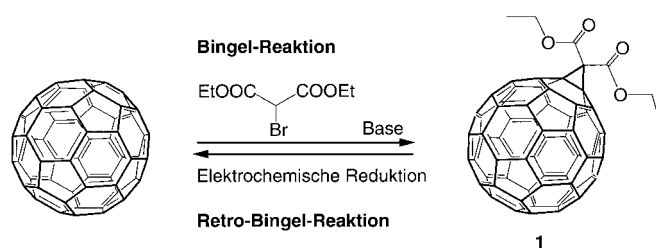
Es ist ebenso bekannt, daß die meisten Methanofullerene unter den Bedingungen der Cyclovoltammetrie (CV) und der Gleichgewichts-Voltammetrie an der rotierenden Scheibenelektrode (GGV) sehr stabil sind.<sup>[7]</sup> Eine bemerkenswerte Ausnahme hiervon wurde von Haddon, Wudl und Mitarbeitern<sup>[8]</sup> 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  $\text{C}_{60}$  zurückreagierte.<sup>[9]</sup> 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.<sup>[7c, 10]</sup> Wir beschreiben hier erstmals die Retro-Bingel-Reaktion (Schema 1) als eine allgemeine elektrochemische Synthesemethode<sup>[11, 12]</sup> zur Entfernung von Di(alkoxycarbonyl)methano-Brücken aus Methanofullerenen und illustrieren die Einsatzfähigkeit der Reaktion mit der Herstellung reiner  $\text{C}_{76}$ -Enantiomere.<sup>[13, 14]</sup>

Elektrochemische Untersuchungen an Diethyl-1,2-methano[60]fulleren-61,61-dicarboxylat **1** und ähnlichen  $\text{C}_{60}$ -Monoaddukten 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  
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-1109  
E-mail: diderich@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.



Schema 1.

der Voltammetrie bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV s}^{-1}$  reversibel verlaufen.<sup>[7b, 8]</sup> Unsere CV-Daten stimmen dabei mit diesen früheren Befunden überein (Abb. 1).

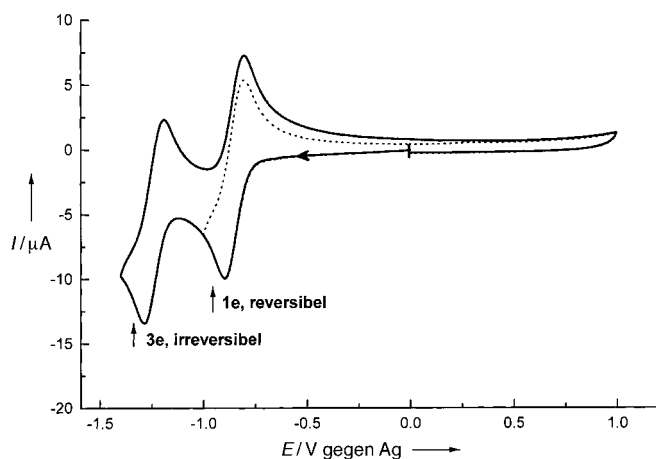


Abb. 1. CV von **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ), Vorschubgeschwindigkeit  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , Glaskohlenstoff-Arbeitslektrode. Die gestrichelte Linie entspricht einem Scan mit einem Umkehrpotential von  $-1 \text{ V}$  gegen die Ag-Draht-Pseudo-Referenzelektrode. Die durchgezogene Linie entspricht einem Scan mit einem Umkehrpotential von  $-1.4 \text{ V}$ . Eingezeichnet sind die Potentiale, die bei der potentiostatischen Coulometrie angelegt wurden.

Die chemische Irreversibilität des zweiten Reduktionsschrittes wird erst bei sehr niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten sichtbar. Nach diesen Vorversuchen reduzierten wir **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) bei 293 K zunächst elektrochemisch bei konstantem Potential zum Monoanion (bei  $-1.2 \text{ V}$  gegen eine Ag-Draht-Pseudo-Referenzelektrode).<sup>[15]</sup> Die übertragene Ladung entsprach genau einem Elektron pro Molekül, und das dabei entstehende Monoanion war unter den experimentellen Bedingungen sehr stabil. So konnte innerhalb von 30 min keine Zersetzung festgestellt werden. Unerwartet verlief hingegen die potentiostatische Elektrolyse (PSE) zum Dianion (bei  $-1.55 \text{ V}$  gegen Ag) (Abb. 1), da die übertragene Ladung weiteren drei Elektronen pro Molekül anstelle lediglich eines Elektrons entsprach.

Deutliche Änderungen im CV wiesen darauf hin, daß eine chemische Reaktion stattgefunden haben mußte. Nach 30 min Elektrolyse lieferte die Rückoxidation der Lösung bei  $0 \text{ V}$  (gegen Ag) nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ( $\text{SiO}_2$ , Toluol) reines  $\text{C}_{60}$  in über 80 % Ausbeute (Tabelle 1). Wir weisen ausdrücklich darauf hin, daß die ersten beiden Reduktionsschritte cyclovoltammetrisch bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV s}^{-1}$  vollständig reversibel sind

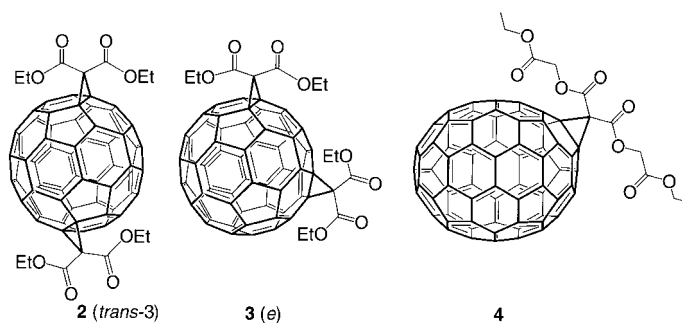
Tabelle 1. Retro-Bingel-Reaktion unter PSE-Bedingungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Edukt	Produkt	Ausb. [%]
<b>1</b>	$\text{C}_{60}$	82
<b>2</b>	$\text{C}_{60}$	75
<b>3</b>	$\text{C}_{60}$	75
<b>4</b>	$\text{C}_{70}$	70
<b>5</b>	$\text{C}_{76}$	5 <sup>[a]</sup>
<b>6</b>	<i>ent</i> - $\text{C}_{76}$	9 <sup>[a]</sup>

[a] Nicht optimiert.

(Abb. 1). Daher war es etwas unerwartet, daß die präparative potentiostatische Elektrolyse beim zweiten Reduktionspotential chemisch irreversibel war und überwiegend  $\text{C}_{60}$  lieferte. Der Mechanismus dieser Reaktion, die wir die Retro-Bingel-Reaktion nennen, ist bislang noch nicht vollständig verstanden, wird aber in unserem Labor weiter untersucht.

Die breite Anwendbarkeit der Retro-Bingel-Reaktion wurde durch PSE unter den oben beschriebenen Bedingungen mit den Bis-Bingel-Addukten<sup>[2]</sup> **2**<sup>[16]</sup> und **3**<sup>[7c]</sup> nachgewiesen, die direkt und in über 75 % Ausbeute in  $\text{C}_{60}$  übergeführt wurden (Tabelle 1). Wie bei **1** wurde die PSE beim zweiten



Reduktionspotential durchgeführt, allerdings entsprach die Zahl der übertragenen Elektronen ungefähr sechs pro Molekül anstatt vier. Die Reaktion ist nicht auf  $\text{C}_{60}$ -Derivate beschränkt; das  $\text{C}_{70}$ -Monoaddukt **4**<sup>[17]</sup> reagiert ebenfalls sauber in 70 % Ausbeute zu  $\text{C}_{70}$ .

Wir verfolgten die Retro-Bingel-Reaktion der Verbindung **4** durch CV: Der erste Reduktionsschritt ist vollständig reversibel (Abb. 2a), wohingegen der zweite Reduktionsschritt elektrochemisch irreversibel ist (Abb. 2b). Die präparative Elektrolyse bei dem Potential, das dem zweiten irreversiblen Reduktionsschritt entspricht ( $-1.3 \text{ V}$  gegen Ag), führt, nicht unerwartet, zu einem Nettoladungstransfer von vier Elektronen pro Molekül, wobei **4** in  $\text{C}_{70}$  umgewandelt wird. Diese Umwandlung verläuft schrittweise über Zwischenprodukte, was sich durch das Auftreten von neuen Wellen im CV zwischen  $0$  und  $-0.5 \text{ V}$  (gegen Ag) bemerkbar macht. (Abb. 2c). Die Zwischenprodukte verschwanden schließlich, als der Umsatz zu reinem  $\text{C}_{70}$  vollständig war (Abb. 2d). Diese intermediären Spezies sind als möglicher Schlüssel zum Mechanismus der Retro-Bingel-Reaktion derzeit Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Hawkins und Meyer gelang die kinetische Racematspaltung des inhärent chiralen Fullerenes  $D_2$ - $\text{C}_{76}$  in kleinem Maßstab durch die asymmetrische Sharpless-Osmylierung.<sup>[14a]</sup> Bei einem Vergleich der von ihnen beschriebenen Circulari-

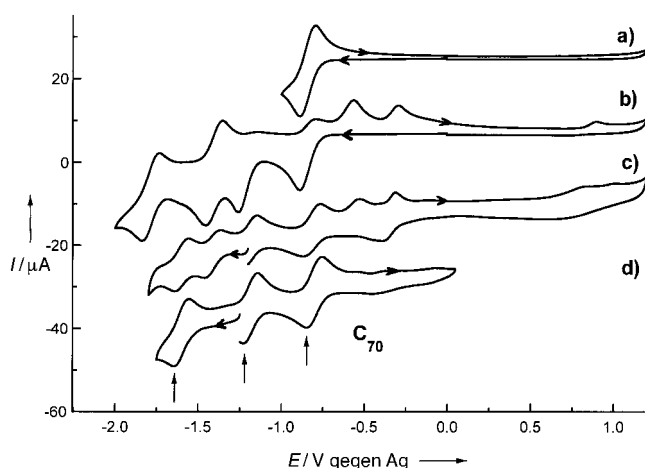
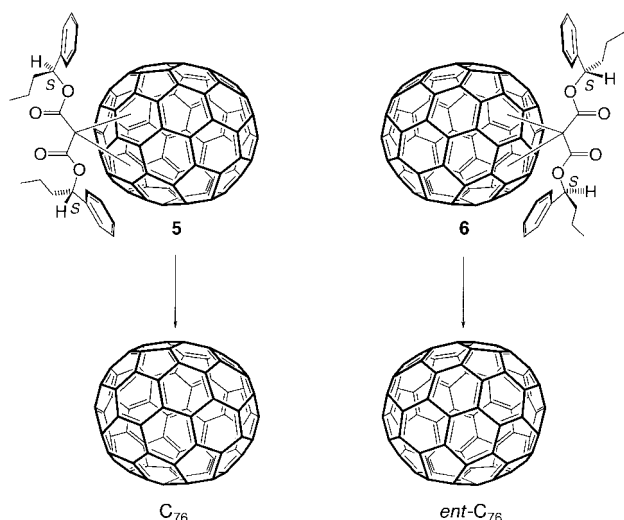


Abb. 2. CV von **4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.1M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ), Vorschubgeschwindigkeit  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode. a) Scan vor der Elektrolyse, der die Reversibilität des ersten Reduktionsschrittes erkennen läßt. b) Scan mit einem Umkehrpotential von  $-2 \text{ V}$  (gegen Ag), der eindeutig die Irreversibilität der folgenden Reduktionsschritte, einschließlich des zweiten, erkennen läßt. c) Voltammogramm, aufgenommen nach der Elektrolyse der Lösung mit einem Nettoladungstransfer von vier Elektronen pro Molekül. Der Scan wurde am Ruhepotential, bei etwa  $-1.25 \text{ V}$  (gegen Ag), gestartet. d) Gleiches Verfahren wie bei (c), aber nach einer Wartezeit von ungefähr 30 min. Bemerkenswerterweise treten fast ausschließlich die ersten drei Reduktionswellen von reinem  $\text{C}_{70}$  auf.

chroismus(CD)-Spektren der  $\text{C}_{76}$ -Enantiomere<sup>[14a]</sup> mit den Spektren einer Vielzahl der von uns hergestellten, optisch aktiven, kovalenten Derivate von  $\text{C}_{76}$ <sup>[18]</sup> stellten wir einen großen und unerwarteten Unterschied in der Größe der Cotton-Effekte fest. Während die CD-Spektren der kovalenten  $\text{C}_{76}$ -Derivate Banden mit  $\Delta\epsilon$ -Werten bis zu  $250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  enthalten, weisen die Spektren der Enantiomere des reinen Fulleren nach Hawkins und Meyer lediglich Banden mit  $\Delta\epsilon$ -Werten bis zu  $32 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[14a, 19]</sup> Um die chiroptischen Eigenschaften von  $\text{C}_{76}$  erneut zu untersuchen, stellten wir dieses höhere Fulleren in enantiomerenreiner Form durch die Retro-Bingel-Reaktion her (Schema 2). Wir setzten die



Schema 2. Retro-Bingel-Reaktion der diastereomerenreinen  $\text{C}_{76}$ -Monoaddukte **5** und **6**. Die Position des Malonat-Addenden ist nicht genau bekannt; sie wurde unter Vorbehalt zugeordnet. Die CD-Spektren beweisen jedoch eindeutig, daß es sich bei den beiden Verbindungen um ein Diastereomerenpaar handelt.<sup>[18, 21]</sup>

optisch aktiven, diastereomerenreinen  $\text{C}_{76}$ -Monoaddukte **5** und **6** mit enantiomeren Kohlenstoffgrundgerüsten<sup>[18]</sup> für die PSE ein. Nach Aufarbeitung durch HPLC<sup>[20]</sup> wurden die beiden  $\text{C}_{76}$ -Enantiomere in geringen Ausbeuten (ca. 5–10 %) erhalten. Diese Ausbeuten konnten bisher aufgrund der beschränkten Verfügbarkeit des Ausgangsmaterials nicht optimiert werden.

Die CD-Spektren von  $\text{C}_{76}$  und  $\text{ent-C}_{76}$  lassen das erwartete spiegelbildliche Profil erkennen (Abb. 3, Tabelle 2), wobei die Lagen der Banden vollständig mit den von Hawkins und

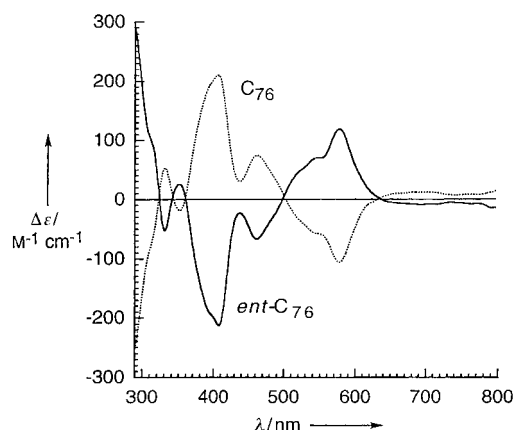


Abb. 3. CD-Spektren von  $\text{C}_{76}$  und  $\text{ent-C}_{76}$  in Toluol (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. CD-Spektren von  $\text{C}_{76}$  ( $c = 3.4 \times 10^{-6}$  in Toluol) und  $\text{ent-C}_{76}$  ( $c = 8.0 \times 10^{-6}$  in Toluol) im Bereich zwischen 290 und 800 nm. Beide Verbindungen wurden durch Retro-Bingel-Reaktion erhalten.

$\lambda$ [nm]	$\text{C}_{76}$ $\Delta\epsilon [\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	$\lambda$ [nm]	$\text{ent-C}_{76}$ $\Delta\epsilon [\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
315	$-73^{\text{[a]}}$	316	$+80^{\text{[a]}}$
331	$+53.4$	331	$-52.3$
352	$-18.8$	351	$+23.7$
391	$+186^{\text{[a]}}$	391	$-186^{\text{[a]}}$
406	$+210.4$	407	$-215.5$
463	$+74.1$	462	$-66.0$
519	$-32^{\text{[a]}}$	520	$+45^{\text{[a]}}$
541	$-55.8$	549	$+69.5$
578	$-106.3$	578	$+117.0$
629	$-6^{\text{[a]}}$	629	$+6^{\text{[a]}}$
694	$+9.7$	700	$-9.7$

[a] Schultern;  $\Delta\epsilon$ -Werte der Schultern sind wegen des Ablesefehlers ungenauer.

Meyer beschrieben übereinstimmen.<sup>[19]</sup> Im Unterschied dazu sind die Cotton-Effekte in unseren Spektren jedoch um nahezu eine Zehnerpotenz größer als die bereits veröffentlichten. Die  $\Delta\epsilon$ -Werte betragen bis zu  $210 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und stimmen daher wesentlich besser mit den für optisch reine  $\text{C}_{76}$ -Derivate wie **5** und **6** gemessenen Werten überein.<sup>[21]</sup> Zwei Erklärungen erscheinen uns für die von Hawkins und Meyer gemessenen, bemerkenswert kleinen Werte plausibel: Entweder war die optische Reinheit ihrer Proben nicht sehr hoch, oder deren Konzentration wurde nicht genau bestimmt.<sup>[22]</sup>

Wir beabsichtigen nun, die Retro-Bingel-Reaktion zur Herstellung anderer enantiomerenreiner höherer Fullerene wie  $\text{D}_3\text{-C}_{78}$  oder  $\text{D}_2\text{-C}_{84}$  anzuwenden, ausgehend von diastereomerenreinen Malonat-Addukten. Weiterhin ermöglicht

die Aufeinanderfolge von Bingel-Reaktion und Retro-Bingel-Reaktion die Verwendung des Cyclopropanringes als eine neue Schutzgruppe für Fullerene, die in Anwesenheit anderer Addenden entfernenbar sein sollte. Hiermit stehen nun selektive Umkehrreaktionen sowohl für die Cyclopropanierung als auch für die Diels-Alder-Addition<sup>[7c, 23]</sup> zur Verfügung. Daher sollte unsere Spacer-kontrollierte Fernfunktionalisierung,<sup>[2c, d]</sup> mit der sich sowohl Cyclopropan- als auch Cyclohexenringe an Fullerene anknüpfen lassen, in Zukunft zu einer bislang unbekannten Vielfalt von Mehrfachaddukten führen, die durch andere Methoden nicht zugänglich sind.

### Experimentelles

Das C<sub>60</sub>-Monoaddukt **1** (11 mg, 12.5 µmol) und Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.8 g) als Elektrolyt wurden in eine von uns hergestellte elektrochemische Zelle (für eine vollständige Beschreibung siehe Lit. [12b]) gegeben. Die Zelle wurde entgast und evakuiert (10<sup>-6</sup> Torr), das über CaH<sub>2</sub> gelagerte Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (17 mL) wurde ebenfalls entgast und anschließend direkt über die Gasphase (10<sup>-6</sup> Torr) in die Zelle eingebracht. PSE bei 293 K mit einer Pt-Netz-Arbeits-elektrode (100 mesh, 6.5 cm<sup>2</sup>) bei -1.55 V (gegen eine Ag-Draht-Pseudo-Referenzelektrode, die von der Lösung durch eine Spitze aus Vycor getrennt ist) während 30 min und anschließende Rückoxidation der Lösung während 30 min bei 0 V (gegen Ag) lieferten nach Chromatographie mit Toluol über eine kurze Kieselgelsäule reines C<sub>60</sub> (7.4 mg, 82 %).

Eingegangen am 18. Februar 1998 [Z11492]

**Stichwörter:** Cyclovoltammetrie • Elektrochemie • Enantiomerentrennung • Fullerene • Retro-Bingel-Reaktion

- [1] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957–1959.
- [2] a) A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 437–438; b) I. Lamparth, G. Schick, A. Hirsch, *Liebigs Ann.* **1997**, 253–258; c) F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, 271, 317–323; d) L. Isaacs, F. Diederich, R. F. Haldimann, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 2, 317–342.
- [3] C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2362–2374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2268–2280.
- [4] a) C. Bingel, vorgestellt auf der Konferenz *New Perspectives in Fullerene Chemistry and Physics*, Rom, **1994**; b) J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2242–2244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2101–2103.
- [5] X. Champs, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1595–1596.
- [6] Für einen Hinweis, daß der Bingel-Addend eventuell bei hohen Temperaturen entfernt werden kann, siehe: A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9385–9386.
- [7] a) D. M. Guldi, H. Hungerbühler, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9380–9385; b) C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaacs, H. L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1334–1344; c) 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.
- [8] M. Keshavarz-K., B. Knight, R. C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5149–5159.
- [9] Zur Ringöffnung von Cyclopropanen durch elektrochemische Reduktion siehe: J. Y. Becker in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group, Part 2* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 915–958.
- [10] R. Kessinger, M. Gómez-López, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Echegoyen, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [11] Zum Verlust von Fulleren-Addenden (H, Cl, Pt, Pd) während der elektrochemischen Reduktion unter CV-Bedingungen siehe: a) P. L. Boudas, F. D'Souza, C. C. Henderson, P. A. Cahill, M. Thomas Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13435–13437; b) T. F. Guarr, M. S. Meier, V. K. Vance, M. Clayton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9862–9863; c) F. N. Tebbe, J. Y. Becker, D. B. Chase, L. E. Firment, E. R. Holler, B. S. Malone, P. J. Krusic, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9900–9901; d) S. A. Lerke, D. H. Evans, P. J. Fagan, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 383, 127–132; e) S. A. Lerke, B. A. Parkinson, D. H. Evans, P. J. Fagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7807–7813; f) H. Nagashima, M. Nakazawa, T. Furukawa, K. Itoh, *Chem. Lett.* **1996**, 405–406.
- [12] Zur elektrochemischen Synthese von Fullerenaddukten siehe: a) C. Caron, R. Subramanian, F. D'Souza, J. Kim, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8505–8506; b) P. L. Boudas, Y. Zuo, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **1996**, 1547–1548.
- [13] R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R. L. Whetten, *Nature* **1991**, 353, 149–153.
- [14] a) J. M. Hawkins, A. Meyer, *Science* **1993**, 260, 1918–1920; b) J. M. Hawkins, M. Nambu, A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7642–7645.
- [15] Alle PSEs wurden in einer von uns hergestellten elektrochemischen Zelle (für eine vollständige Beschreibung siehe Lit. [12b]) ausgeführt. Sämtliche elektrochemischen Experimente wurden unter Verwendung eines Potentiostaten/Galvanostaten (EG&G Princeton Applied Research, Modell 263 A) durchgeführt.
- [16] J.-F. Nierengarten, T. Habicher, R. Kessinger, F. Cardullo, F. Diederich, V. Gramlich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 2238–2276.
- [17] a) A. Herrmann, M. Rüttimann, C. Thilgen, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1673–1704; b) C. Bingel, H. Schiffer, *Liebigs Ann.* **1995**, 1551–1553.
- [18] A. Herrmann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1741–1756.
- [19] CD-Spektrum von enantiomerenreinem C<sub>76</sub> ( $c = 3.8 \times 10^{-5}$  in Toluol);<sup>[14a]</sup>  $\lambda$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [m<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]): 315 (–11.7), 330 (+8.9), 354 (–4.2), 394 (+29.4), 405 (+31.6), 460 (+12.6), 541 (–11.1), 573 (–18.2), 639 (+2.5).
- [20] Präparative HPLC: Säule: Regis Buckyclutcher I Trident-Tri-DNP (10 mm), 500 × 21.1 mm; mobile Phase: *n*-Hexan/Toluol 60/40; Durchflußrate 8 mL min<sup>-1</sup>.
- [21] Die chiroptischen Eigenschaften von funktionalisierten chiralen Fullerenen und von Fullerenderivaten mit einem inhärent chiralen Additionsmuster werden hauptsächlich von der Chiralität des Kohlenstoffgrundgerüsts und nicht von der Chiralität der Addenden bestimmt.<sup>[17a, 18]</sup>
- [22] Wir bestimmten die Konzentrationen der Lösungen der Enantiomere anhand ihrer bekannten UV/Vis-Absorptionen: a) Lit. [13]; b) A. Herrmann, Dissertation, ETH Zürich, **1997**.
- [23] a) Y.-Z. An, G. A. Ellis, A. L. Viado, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6353–6361; b) F. Cardullo, L. Isaacs, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Chem. Commun.* **1996**, 797–799.

## Enantiomerenanreicherung von stereolabilen chiralen Spiroverbindungen durch dynamische HPLC an chiralen stationären Phasen\*\*

Klaus Lorenz, Eiji Yashima und Yoshio Okamoto\*

Die chromatographische Enantiomerentrennung an chiralen stationären Phasen (CSPs)<sup>[1–5]</sup> hat sich dank der jüngsten Fortschritte bei der Entwicklung von CSPs mit hoher Enantiomerenerkennungsfähigkeit zu einer sehr nützlichen Methode für die Analyse von chiralen Verbindungen und die präparative Trennung von Enantiomeren entwickelt. Darüber

[\*] Prof. Y. Okamoto, Dr. K. Lorenz, Dr. E. Yashima  
Department of Applied Chemistry  
Graduate School of Engineering  
Nagoya University  
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464–8603 (Japan)  
Fax: (+81) 52-789-3188  
E-mail: okamoto@apchem.nagoya-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft (JSPS) unterstützt. K. L. dankt der EU und der JSPS für ein gemeinsames Postdoktorandenstipendium.