

[NEt₄]-**3** (61 % Ausbeute). IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2115\text{vw}, 2092\text{m}, 2053\text{mw}, 2028\text{vs}, 2005\text{s}, 1994\text{sh}, 1953\text{ms}, 1885\text{mw cm}^{-1}$; ¹H-NMR ([D]₈thf, 193 K): $\delta = -15.74$; ¹³C-NMR ([D]₈thf, 193 K): $\delta = 192.1$ (1), 187.8 (1).

Eine Probe von [NEt₄]-**3** (30 mg, 0.018 mmol) in CD₂Cl₂ wurde bei 193 K mit CF₃SO₃H (1.8 μL , 0.020 mmol) versetzt. Die Farbe der Lösung änderte sich von gelborange zu farblos; IR-spektroskopisch wurde gezeigt, daß sich [Re₅(μ -H)₅(CO)₂₀] quantitativ gebildet hatte. Die Lösung wurde durch Florosil filtriert und eingeeengt. Die Umkristallisation aus CH₂Cl₂/n-Hexan gab farblose Kristalle von [Re₅(μ -H)₅(CO)₂₀]. IR (thf): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2107\text{m}, 2094\text{w}, 2038\text{vs}, 2013\text{s}, 1968\text{mw cm}^{-1}$; ¹H-NMR ([D]₈thf, 193 K): $\delta = -17.22$; ¹³C-NMR ([D]₈thf, 193 K): $\delta = 182.5$ (1), 180.8 (1).

Eingegangen am 27. Februar 1998 [Z11530]

Stichwörter: Carbonylkomplexe • Cluster • Hydride • Isobalbeziehungen • Rhenium

- [1] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- [2] a) N. Masciocchi, A. Sironi, G. D'Alfonso, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9395; b) M. J. Bennet, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, W. L. Hutcheon, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6232; c) D. K. Huggins, W. Fellmann, J. M. Smith, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4841.
- [3] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789.
- [4] L. M. Venanzi, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *43*, 251.
- [5] Siehe auch: M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, M. Moret, A. Sironi, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 291, zit. Lit.
- [6] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, M. Moret, A. Sironi, *Organometallics* **1996**, *15*, 3876.
- [7] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *Organometallics* **1997**, *16*, 4129.
- [8] A. Albinati, R. M. Bullock, B. J. Rappoli, T. F. Koetzle, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1414.
- [9] L. Carlucci, G. D'Alfonso, D. M. Proserpio, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] a) Kristallstrukturdaten: **3**: C₂₈H₂₄N₂O₂₀Re₅, $M_r = 1625.48$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 9.880(4)$, $b = 19.548(8)$, $c = 21.580(9)$ Å, $\beta = 101.10(1)^\circ$, $V = 4090(3)$ Å³ (durch Kleinst-Fehlerquadrat-Verfeinerung der Reflexe mit $0 < \theta < 23^\circ$), $Z = 4$, $T = 293$ K, Graphit-monochromatisierte MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\rho_{\text{ber.}} = 2.640$ Mg m⁻³, $F(000) = 2936$, gelber Kristall $0.45 \times 0.27 \times 0.22$ mm, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 14.818$ mm⁻¹, Absorptionskorrektur mit SADABS, relative Transmission 0.646–1.000, SMART-Diffraktometer, ω -Scan, Bildweite 0.3°, maximale Zeit pro Bild 20 s, $\theta = 1.9$ – 27.0° , $-12 < h < 12$, $-23 < k < 24$, $-26 < l < 26$, 33 719 Reflexe, davon 8132 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0297$), kein Zerfall des Kristalls, Lösung durch Direkte Methoden (SIR96)^[11] und darauffolgende Fourier-Synthesen, anisotrope Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F_o^2 (SHELX97),^[12] Wasserstoffatome mit einem Reitermodell verfeinert, Daten/Parameter = 8132/487, $\text{GOF}(F_o^2) = 0.995$, $R1 = 0.0386$ und $wR2 = 0.0653$ für alle Daten, $R1 = 0.0267$ und $wR2 = 0.0622$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Gewichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0363 P)^2 + 1.8818 P]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$, max./min. Restelektro-nendichte 1.863/–1.588 e Å⁻³. b) Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101153“ 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).
- [11] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Programm zur Strukturverfeinerung*, **1997**.
- [13] Kristallstrukturdaten: **4**: C₂₀H₅O₂₀Re₅, $M_r = 1496.24$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 9.316(1)$, $b = 18.511(2)$, $c = 19.431(2)$ Å, $\alpha = 77.12(1)$, $\beta = 88.17(1)$, $\gamma = 85.69(1)^\circ$, $V = 3256.9(6)$ Å³ (durch Kleinst-Fehlerquadrat-Verfeinerung der Reflexe mit $0 < \theta < 23^\circ$), $Z = 4$, $T = 293$ K, Graphit-monochromatisierte MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\rho_{\text{ber.}} = 3.051$ Mg m⁻³, $F(000) = 2640$, farbloser Kristall $0.28 \times 0.08 \times 0.06$ mm, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 18.592$ mm⁻¹, Absorptionskorrektur mit SADABS, relative Transmission 0.480–1.000, SMART-Diffraktometer, ω -Scan, Bildweite 0.3°, maximale Zeit pro Bild 40 s, $\theta = 2.2$ – 28.3° , $-12 < h < 12$, $-24 < k < 24$, $-25 < l < 25$, 37 916 Reflexe, davon 14 444 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0379$), Kristallzerfall 1.1 %, Lösung durch Direkte Methoden (SIR96)^[11] und anschließende Fourier-Synthesen, anisotrope Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F_o^2 (SHELX97),^[12] Wasserstoffatome mit einem Reitermodell verfeinert, Daten/Parameter = 14 444/811, $\text{GOF}(F_o^2) = 0.789$, $R1 = 0.0445$ und $wR2 = 0.0446$ für alle Daten, $R1 = 0.0240$ und $wR2 = 0.0427$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Gewichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0128 P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$, max./min. Restelektro-nendichte 1.080/–1.208 e Å⁻³.^[10b]
- [14] a) C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 26; b) C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1996**, 969; c) C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1996**, 975; d) C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 191; e) M. Schollenberger, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 350.
- [15] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2509.
- [16] S. T. Rao, E. Westhof, M. Sundaralingam, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 421.
- [17] Zum Vergleich: Bei [Mn₅(μ_5 -In)(CO)₂₀]^[14e] beträgt $\tau_m = 46.9^\circ$ und $P = 99.2^\circ$, was einer Briefumschlag-Konformation entspricht.

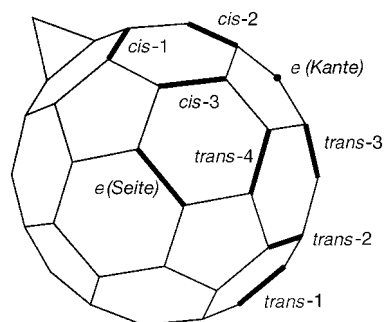
Regioselektive, durch einen Kronenether-Spacer kontrollierte Synthese von *trans*-1-Fulleren-Bisaddukten: Alkalimetallionen-abhängige Redox-eigenschaften von Fulleren-Kronenether-Konjugaten**

Jean-Pascal Bourgeois, Luis Echegoyen,*
Monia Fibbioli, Ernö Pretsch* und
François Diederich*

Seit der Einführung der Spacer-kontrollierten Fernfunktionalisierung von Fullerenen^[1–3] wurde eine Vielzahl zweifach cyclopropanierter [60]Fullenderivate regio- und stereoselektiv^[2] durch Makrocyclisierung der Kohlenstoffkugel mit Bismalonat-Derivaten in einer doppelten Bingel-Reaktion hergestellt.^[4] Während diese Reaktion einen einfachen Zugang zu Bis(methano)fullerenen mit *cis*-2-, *cis*-3-, *e*-, *trans*-4- und *trans*-3-Additionsmustern ermöglichte (Abb. 1),^[5]

[*] Prof. Dr. L. 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. E. Pretsch, Prof. Dr. F. Diederich,
Dipl.-Chem. J.-P. Bourgeois, Dipl.-Chem. M. Fibbioli
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1109
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

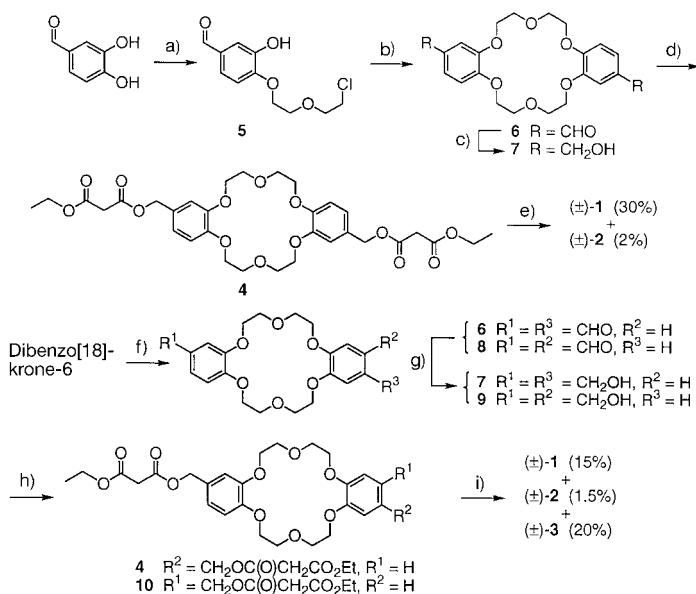
[**] Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, die US National Science Foundation (CHE-9313018) und ein Fogarty-Stipendium (1 F06 TW-02231-01 für L.E.) der National Institutes of Health (USA) unterstützt.

Abb. 1. Positionsbezeichnungen für Bisaddukte von C_{60} .

erwies sich die Entwicklung von ausgedehnten, konformativ starren Spacern, die die Kohlenstoffkugel vollständig umspannen und somit den zweiten Addenden in die *trans*-2- und vor allem die *trans*-1-Stellung lenken, als besonders schwierig.^[6] Unter den bis zu acht regioisomeren C_{60} -Bisaddukten, die in unterschiedlichen doppelten Additionen ohne Spacer gebildet werden,^[7,8] fallen die *trans*-1-Derivate aus kinetischen und statistischen Gründen zumeist in sehr geringer Ausbeute an. So lieferte die von Hirsch und Mitarbeitern^[5,7] untersuchte stufenweise Bingel-Reaktion mit Diethyl-2-brommalonat das *trans*-1-Bisaddukt nur in 0,8–2 % Ausbeute nach mühseliger Trennung der Regioisomere. Ein regioselektiver Zugang zu einem *trans*-1-Bisaddukt wurde von Kräutler et al. über eine elegante topochemische Reaktion erreicht, in der zwei Anthraceneinheiten über eine Cycloaddition an die beiden Pole des Fulleren addiert werden.^[9]

Wir beschreiben hier die regioselektive Bingel-Makrocyclisierung von C_{60} mit einem neuen Bismalonat, das einen Dibenzo[18]krone-6-Spacer enthält. Sie liefert das planarchirale *trans*-1-Bisaddukt (\pm)-**1** in bis zu 30 % Ausbeute. Elektrochemische Untersuchungen an der Reihe der isomeren *trans*-1-, *trans*-2- und *trans*-3-Bisaddukte (\pm)-**1**, (\pm)-**2** bzw.

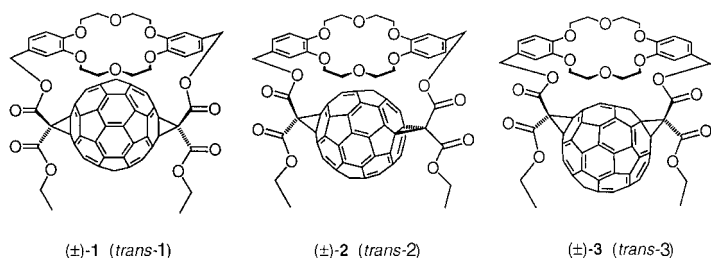
Zur Synthese von (\pm)-**1** (Schema 1) wurde 3,4-Dihydroxybenzaldehyd regioselektiv zu **5** alkyliert.^[12] Die durch einen Templateffekt der K^+ -Ionen^[13] unterstützte Makrocyclisie-



Schema 1. Synthese der Fulleren-Kronenether-Konjugate (\pm)-**1**, (\pm)-**2** und (\pm)-**3**. a) $Cl(CH_2)_2O(CH_2)_2Cl$, K_2CO_3 , DMF, 80 °C, 36 h, 20 %; b) K_2CO_3 , DMF, KPF₆, 80 °C, 36 h; 45 %; c) $NaBH_4$, MeOH, 20 °C, 1 h, 70 %; d) $ClCOCH_2CO_2Et$, Pyridin, CH_2Cl_2 , 20 °C, 1 h, 70 %; e) C_{60} , I_2 , 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 20 °C, 1 h; f) Urotropin, CF_3COOH , 80 °C, 24 h, 20 %; g) $NaBH_4$, $CHCl_3$, 20 °C, 36 h, 55 %; h) $ClCOCH_2CO_2Et$, NEt_3 , DMF, 20 °C, 1 h, 75 %; i) C_{60} , I_2 , DBU, PhMe, 20 °C, 12 h.

rung von **5** lieferte den Dialdehyd **6**, der zum Diol **7** reduziert und anschließend in das Bismalonat **4** überführt wurde.^[14] Die doppelte, modifizierte Bingel-Reaktion^[2a,b] von **4** mit C_{60} lieferte schließlich das *trans*-1-Bisaddukt (\pm)-**1** (30 %) neben einer geringen Menge des *trans*-2-Derivates (\pm)-**2** (2 %). Ersten Untersuchungen zufolge läßt sich die Regioselektivität bei der Addition von **4** an C_{60} durch Zusatz von KPF₆ noch weiter steigern, allerdings auf Kosten der Gesamtausbeute; dieser Metallionen-Templateffekt wird derzeit weiter untersucht. Durch doppelte Formylierung der Dibenzo[18]krone-6-Einheit (nach der Smith-Variante^[15] der Duff-Reaktion^[16]) wurde ein 1:1-Gemisch der *anti*- und *syn*-Isomere **6** und **8** erhalten.^[17] Deren Reduktion zu **7** bzw. **9**, Überführung in die Bismalonate **4** bzw. **10** und anschließende Umsetzung des Gemisches unter den Bedingungen der modifizierten Bingel-Reaktion lieferte die *trans*-1- ((\pm)-**1**, 15 %), *trans*-2- ((\pm)-**2**, 1,5 %) und *trans*-3-Isomere ((\pm)-**3**, 20 %), die säulenchromatographisch (SiO_2 (5–40 μm), $AcOEt/PhMe$ 1/1) getrennt wurden. Somit führt die Umsetzung des *syn*-Isomeres **10**, das den weniger ausgedehnten Spacer enthält, regioselektiv zum *trans*-3-Derivat (\pm)-**3**.

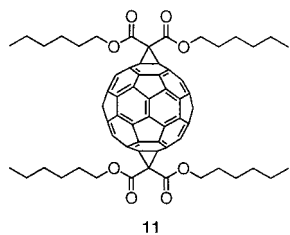
Die relative Position der beiden Cyclopropanringe auf der C_{60} -Oberfläche der drei Fulleren-Kronenether-Konjugate wurde 1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und UV/Vis-spektroskopisch ermittelt. So haben die Kronenether-Spacer keinen Einfluß auf die UV/Vis-Absorptionen der Kohlenstoffkugeln oberhalb 300 nm, und die Spektren der drei Isomere entsprechen den für *trans*-1-, *trans*-2- bzw. *trans*-3-Bis(diethylmalonat)-



(\pm)-**3** ergaben erstmals einen signifikanten Einfluß der Kationenkomplexierung auf die Redoxeeigenschaften der Kohlenstoffkugel in Fulleren-Kronenether-Konjugaten,^[2c,10] wobei die räumliche Nähe des Fulleren und des Kronenether-gebundenen Kations entscheidend ist. Die Dibenzo[18]krone-6-Einheit wurde als Spacer gewählt, da ihre Form und Ausdehnung laut Computersimulationen geeignet erschien, die zweite Bingel-Addition des Bismalonats **4** in die *trans*-1-Stellung zu lenken.^[11] Im *trans*-1-Produkt (\pm)-**1** nimmt der Kronenether-Makrocyclis eine tangentielle Orientierung zur Fullerenoberfläche ein.

Addukte beschrieben.^[2a, b, 7, 8] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stützen die C_2 -Symmetrie von $(\pm)\text{-1}$ und $(\pm)\text{-2}$ sowie die C_1 -Symmetrie von $(\pm)\text{-3}$. Diese Symmetriezuordnungen bestätigen eindeutig, daß es sich bei $(\pm)\text{-1}$ und $(\pm)\text{-2}$ um *außen-außen*-Isomere bezüglich der Orientierung der beiden Ethoxycarbonylgruppen an den Methanobrücken-Kohlenstoffatomen handelt.^[2a, b] Auch wenn ein experimenteller Nachweis fehlt, so legen Computersimulationen doch überzeugend nahe, daß $(\pm)\text{-3}$ ebenfalls eine *außen-außen*-Struktur aufweist. Die Bildung von $(\pm)\text{-2}$ verlief hochdiastereoselektiv, da nur eines von zwei möglichen Diastereomeren, die sich durch die Orientierung des Dibenzo[18]krone-6-Spacers unterscheiden, isoliert werden konnte.

Das *trans*-1-Derivat $(\pm)\text{-1}$ wurde mit Cs_2CO_3 in wasserfreiem 1-Hexanol/THF (1/1; 20 °C, 3.5 h) zum D_{2h} -symmetrischen Bisaddukt **11** (34 %) umgeestert, dessen ^{13}C -NMR-Spektrum nur neun Signale für Fulleren-C-Atome und die erwarteten Peaks für vier äquivalente Hexylreste enthält. Unter allen möglichen regioisomeren Bisaddukten von C_{60} hat nur die *trans*-1-



Verbindung eine derart hohe Symmetrie.^[5] Die einfache Umwandlung von $(\pm)\text{-1}$ in **11** durch Umesterung belegt, daß die hier beschriebene Kronenether-Spacer-gestützte Synthese einen einfachen Zugang zu vielfältigen, auf *trans*-1-Bisaddukten von C_{60} aufbauenden molekularen Architekturen bietet.

Die Ionentransport-Eigenschaften von $(\pm)\text{-1}$ wurden mit einer ionenselektiven Elektrode untersucht, deren Membran aus dem Fulleren-Kronenether-Konjugat, NaTFPB (Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat), DOS (Bis(2-ethylhexyl)sebacat) und hochmolekularem PVC bestand.^[18] Diese Elektrode ist K^+ -selektiv und spricht nahezu nach Nernst auf alle untersuchten einwertigen Ionen an. Die potentiometrisch ermittelten Selektivitätskoeffizienten, $\log K_{\text{K}^+}^{\text{pot}}$, wurden mit der Methode der getrennten Lösungen^[19] bestimmt für $\text{J} = \text{Rb}^+$: -0.7 ± 0.2 , NH_4^+ : -0.9 ± 0.2 , Na^+ : -1.7 ± 0.2 , Cs^+ : -2.3 ± 0.4 , H^+ : -2.4 ± 0.3 , Li^+ : -2.7 ± 0.3 , Mg^{2+} : < -3.5 , Ca^{2+} : < -4.0 , Sr^{2+} : < -4.3 . Diese Reihenfolge der Selektivität weicht deutlich von der einer Ionenaustauscher-Membran ab (Hofmeister-Reihe)^[18a] und zeigt somit klar, daß $(\pm)\text{-1}$ als Ionophor wirkt. Effektive Komplexbildungskonstanten, $K_{\text{IL}}^{\text{eff}}$ (I: Alkalimetallion, L: Ligand), in derselben polymeren Membranphase wurden durch Vergleich des Ansprechens zweier Elektroden ermittelt, wobei die eine Membran den H^+ -selektiven Ionophor ETH2439 (siehe Experimentelles) sowie NaTFPB enthält und die andere zusätzlich noch $(\pm)\text{-1}$.^[18b] Unter Annahme einer 1:1-Komplekstöchiometrie wurden die $\log K_{\text{IL}}^{\text{eff}}$ -Werte für die folgenden Alkalimetallionen bestimmt: K^+ : 5.4 ± 0.2 , Na^+ : 4.0 ± 0.2 , Cs^+ : 3.3 ± 0.5 , Li^+ : 2.9 ± 0.3 . Die für K^+ , Na^+ und Li^+ erhaltenen Werte sind um 3.9, 2.7 bzw. 3.8 Größenordnungen kleiner als die, die für Valinomycin als Ligand in derselben Membranmatrix bestimmt wurden.^[18b, c]

Um den Einfluß der Kationenkomplexierung auf die Redox Eigenschaften der Fulleren-Kronenether-Konjugate

$(\pm)\text{-1}$ – $(\pm)\text{-3}$ zu erörtern, wurden cyclovoltammetrische Messungen in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1) durchgeführt.^[20] Abbildung 2 zeigt das Cyclovoltammogramm (CV) von $(\pm)\text{-1}$ sowohl in Anwesenheit eines Äquivalentes an [2.2.2]Cryptand als auch

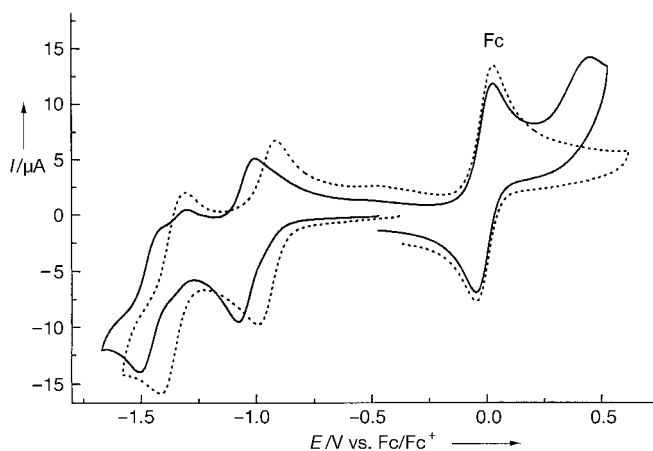


Abb. 2. Cyclovoltammogramme für $(\pm)\text{-1}$ bei 100 mV s^{-1} Vorschubgeschwindigkeit an einer Glaskohlenstoffelektrode. Durchgezogene Linie: Lösung der freien Verbindung $(\pm)\text{-1}$ in Gegenwart von 1 Äquiv. [2.2.2]Cryptand; unterbrochene Linie: Lösung von $(\pm)\text{-1}$ in Gegenwart von 10 Äquiv. KPF_6 .

in Anwesenheit eines zehnfachen Überschusses an KPF_6 . Der Cryptand wurde zugesetzt, um sicherzustellen, daß der Kronenether in Abwesenheit des Kaliumsalzes völlig unkomplexiert vorliegt, da im FAB-Massenspektrum von freiem $(\pm)\text{-1}$ Peaks auftreten, die den Na^+ - und K^+ -Komplexen entsprechen. Der erste Reduktionsprozeß am Fullerenraster des freien Kronenether-Konjugates $(\pm)\text{-1}$ ist quasireversibel ($\Delta E_{\text{pp}} = 70 \text{ mV}$) und erfolgt bei $E_{1/2} = -1.04 \text{ V}$ gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+ ; Tabelle 1). Der zweite Reduktions-

Tabelle 1. Redoxpotentiale [V gegen Fc/Fc^+] von $(\pm)\text{-1}$ – $(\pm)\text{-3}$ und **11**.^[a]

	+ [2.2.2]Cryptand ^[b]		+ KPF_6 ^[c]	
	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$
$(\pm)\text{-1}$	-1.04 (70)	-1.51 ^[d]	-0.95 (79)	-1.36 (104)
$(\pm)\text{-2}$	-1.02 (79)	-1.48 ^[d]	-0.97 (75)	-1.43 ^[d]
$(\pm)\text{-3}$	-1.05 (83)	-1.47 ^[d]	-1.01 (77)	-1.46 ^[d]
11	-0.94 (77)	-1.36 (80)	-0.95 (85)	-1.36 (93)

[a] In $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1) in Gegenwart von 0.1 M Bu_4NPF_6 . Als Referenz diente Fc/Fc^+ in der Meßlösung; es wurde eine Glaskohlenstoff-Miniaturarbeits-elektrode verwendet. In Klammern ist ΔE_{pp} [mV] angegeben. [b] 1 Äquiv. [2.2.2]Cryptand. [c] 10 Äquiv. KPF_6 . [d] Nur das kathodische Potential ist angegeben.

prozeß am Fullerenraster ist komplizierter; das CV enthält zwei sehr dicht aufeinanderfolgende Wellen (Abb. 2), weshalb kein Versuch unternommen wurde, $E_{1/2}$ für diesen Prozeß zu quantifizieren.

Ein genauerer Blick auf das CV läßt erkennen, daß sogar die Welle des ersten Reduktionsschrittes eine Schulter bei positiverem Potential enthält, die jedoch nicht so gut aufgelöst ist wie die beim zweiten Reduktionsschritt. Der bei +0.4 V auftretende, chemisch irreversible Oxidationsprozeß muß dem zugesetzten Cryptanden zugeordnet werden. Zu-

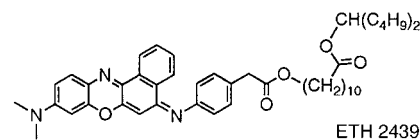
gabe von KPF₆ führt zu einer starken anodischen Verschiebung der Reduktionsschritte, wobei der erste Schritt um -0.95 V (gegen Fc/Fc^+) verschoben wird – eine Potentialänderung von 90 mV gegenüber dem der unkomplexierten Verbindung, die auf elektrostatische Effekte des in enger Nähe zur Kohlenstoffkugel gebundenen K^+ -Ions zurückgeführt wird. Die durch die K^+ -Komplexierung verschobenen Wellen sind im Einklang mit den bereits diskutierten schwachen Schultern, die im Spektrum der freien Verbindung auftreten. Für den zweiten Reduktionsprozeß des K^+ -Komplexes ist $\Delta E_{\text{pp}} = 100\text{ mV}$ und $E_{1/2} = -1.36\text{ V}$ gegen Fc/Fc^+ . Nach Zugabe eines zehnfachen Überschusses an $[\text{2.2.2}]\text{Cryptand}$ erhält man wieder das ursprüngliche, in Abwesenheit von KPF₆ gemessene CV, was die Reversibilität der K^+ -Komplexierung durch $(\pm)\text{-1}$ belegt.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei den CV-Untersuchungen der Verbindungen $(\pm)\text{-2}$ und $(\pm)\text{-3}$ erhalten; allerdings sind die durch die K^+ -Komplexierung bedingten anodischen Verschiebungen des ersten Redoxpaares mit 50 mV für $(\pm)\text{-2}$ und 40 mV für $(\pm)\text{-3}$ geringer (Tabelle 1). Die Reduktion der anodischen Verschiebung von 90 bei $(\pm)\text{-1}$ zu 40 mV bei $(\pm)\text{-3}$ läßt sich zwanglos mit dem zunehmenden Abstand zwischen dem Kronenether-gebundenen Kation und der Fullerenoberfläche erklären, der laut Computersimulationen mit der Änderung des Additionsusters von *trans*-1 zu *trans*-2 und zu *trans*-3 einhergeht.

Diese Untersuchung zeigt, daß eine signifikante Veränderung der Elektronenstruktur von Fullerenen in Kronenether-Konjugaten nur dann auftritt, wenn das gebundene Kation eng und fest auf der Fullerenoberfläche lokalisiert ist, wie dies beim Komplex von $(\pm)\text{-1}$ und, in geringerem Ausmaß, auch bei den Komplexen von $(\pm)\text{-2}$ und $(\pm)\text{-3}$ der Fall ist. In allen bisher beschriebenen Fulleren-Kronenether-Konjugaten war der Ionophorteil in wesentlich größerem Abstand zur Fullerenoberfläche positioniert, und dementsprechend wurden keine nennenswerten, durch Kationenkomplexierung hervorgerufenen elektrochemischen Effekte festgestellt. Die Bingel-Makrocyclisierung sollte ferner geeignet sein, um andere organische Chromophore^[2c] wie Porphyrine hinreichend nah zur Fullerenkugel zu fixieren und so tiefgehende Änderungen in den photophysikalischen und Redoxigenschaften des Fulleren zu induzieren.

Experimentelles

Membranherstellung und Potentialmessungen. Zur Herstellung der ISE-Membranen (ISE = ionenselektive Elektrode) löste man den Carrier und NaTFPB mit DOS und PVC (2:1 w/w) in THF (1.5 mL), gab die Lösung in einen auf einer Glasplatte fixierten Glasring ($\varnothing = 26\text{ mm}$) und ließ das Lösungsmittel über Nacht verdampfen. Die Zusammensetzungen der drei Membranen waren (in Klammern die Konzentrationen in mmol kg^{-1}): $(\pm)\text{-1}$ (6.3), ETH2439 (6.6) und NaTFPB (3.1); $(\pm)\text{-1}$ (7.4) und NaTFPB (3.7); ETH2439 (6.6) und NaTFPB (3.3). Aus jeder Membran wurden je drei 6-mm-Scheiben gestanzt und in Philips-Elektrodenkörper (IS-561, Glasbläserei Möller, Zürich) montiert. Die innere Referenzlösung war eine 0.01 M KCl-Lösung für die ISE-Membran, die nur $(\pm)\text{-1}$ als Carrier enthielt, und mit $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ AcOH/AcOK auf $\text{pH } 3.9$ gepufferte 0.1 M KCl-Lösung für die beiden anderen. Vor den Messungen wurden die ISE-Membranen über Nacht in den entsprechenden Referenzlösungen konditioniert. Die pH-Werte bestimmte man mit Metrohm-Glas- und Referenzelektroden. Alle Potentialmessungen wurden unter Rühren bei $21.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ durchgeführt.



ETH2439: Die Selektivitätskoeffizienten $K_{\text{HJ}}^{\text{pot}}$ wurden nach der Methode der getrennten Lösungen^[19] in 0.1 M Chloridlösungen bestimmt. Die effektiven Komplexbildungskonstanten $K_{\text{IL}}^{\text{eff}}$ wurden aus den bei $\text{pH } 11.0$ gemessenen $K_{\text{HJ}}^{\text{pot}}$ -Werten der beiden ETH2439-haltigen ISE-Membranen mit oder ohne Ligand $(\pm)\text{-1}$ (L) nach Gleichung (1) berechnet, wobei für

$$K_{\text{IL}}^{\text{eff}} = \frac{1}{L_{\text{T}} - R_{\text{T}}} \frac{K_{\text{HJ}}^{\text{pot}}(\text{mit L})}{K_{\text{HJ}}^{\text{pot}}(\text{ohne L})} \quad (1)$$

den Komplex IL die 1:1-Stöchiometrie vorausgesetzt wurde. Dabei sind L_{T} und R_{T} die Gesamtkonzentrationen von $(\pm)\text{-1}$ bzw. NaTFPB.^[18b] Die angegebenen Standardabweichungen erhielt man aus den Ergebnissen von drei verschiedenen Elektroden mit derselben Membran. Für die Potentialmessungen wurde eine von uns hergestellte Meßstation mit dem entsprechend angepaßten LabView-Programm verwendet.

Eingegangen am 11. März 1998 [Z11571]

Stichwörter: Cyclovoltammetrie • Elektrochemie • Fulleren • Ionophore

- [1] a) L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2434–2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2339–2342; b) L. Isaacs, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1636–1639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1466–1469; c) L. Isaacs, F. Diederich, R. F. Haldimann, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 317–342; d) 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.
- [2] a) J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2242–2244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2101–2103; b) 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; c) 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.
- [3] a) L.-L. Shiu, K.-M. Chien, T.-Y. Liu, T.-I. Lin, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1159–1160; b) G.-X. Dong, J.-S. Li, T.-H. Chan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1725–1726; c) E. Nakamura, H. Isobe, H. Tokuyama, M. Sawamura, *Chem. Commun.* **1996**, 1747–1748; d) C. K.-F. Shen, K.-M. Chien, C.-G. Juo, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9242–9244; e) M. Taki, S. Sugita, Y. Nakamura, E. Kasashima, E. Yashima, Y. Okamoto, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 926–932; f) H. Isobe, H. Tokuyama, M. Sawamura, E. Nakamura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5034–5041; g) C. K.-F. Shen, H.-H. Yu, C.-G. Juo, K.-M. Chien, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 744–748.
- [4] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.
- [5] A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437–438.
- [6] Die Spacer-kontrollierte Synthese eines *trans*-1-Bis(Diels-Alder)-Adduktes von C_{60} wurde in einem Concepts-Beitrag vorgeschlagen; eine Charakterisierung des Produktes wurde aber bisher nicht beschrieben: Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1009–1016.
- [7] F. Djojo, A. Herzog, I. Lamparth, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1537–1547.
- [8] Q. Lu, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4764–4768.
- [9] B. Kräutler, T. Müller, J. Maynollo, K. Gruber, C. Kratky, P. Ochsenbein, D. Schwarzenbach, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1294–1296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1204–1206.
- [10] a) F. Diederich, U. Jonas, V. Gramlich, A. Herrmann, H. Ringsdorf, C. Thilgen, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2445–2453; b) J. Osterodt, M. Nieger, P.-M. Windscheif, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2331–2336;

- c) F. Arias, Q. Xie, Y. Wu, Q. Lu, S. R. Wilson, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6388–6394; d) S. N. Davey, D. A. Leigh, A. E. Moody, L. W. Tetler, F. A. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 397–398; e) A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, P. Belik, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 601–603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 559–561; f) A. Kraus, A. Gügel, P. Belik, M. Walter, K. Müllen, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9927–9940; g) U. Jonas, F. Cardullo, P. Belik, F. Diederich, A. Gügel, E. Harth, A. Herrmann, L. Isaacs, K. Müllen, H. Ringsdorf, C. Thilgen, P. Uhlmann, A. Vasella, C. A. A. Waldruff, M. Walter, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 243–251; h) F. Arias, L. Echegoyen, S. R. Wilson, Q. Lu, Q. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1422–1427; i) D. A. Leigh, A. E. Moody, F. A. Wade, T. A. King, D. West, G. S. Bahra, *Langmuir* **1995**, *11*, 2334–2336; j) F. Arias, L. A. Godínez, S. R. Wilson, A. E. Kaifer, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6086–6087; k) J. Osterodt, A. Zett, F. Vögtle, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4949–4962; l) F. Arias, P. Boulass, Y. Zuo, O. Domínguez, M. Gómez-Kaifer, L. Echegoyen in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Vol. 3 (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ (USA), **1996**, S. 165–176; m) A. Ikeda, C. Fukuhara, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1997**, 407–408; n) S. Wang, R. M. Leblanc, F. Arias, L. Echegoyen, *Langmuir* **1997**, *13*, 1672–1676; o) P. S. Baran, R. R. Monaco, A. U. Khan, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8363–8364; p) M. Kawaguchi, A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 2, 179–184.
- [11] Kraftfeldsimulationen wurden mit dem im Programm Insight II 95.0 des Discover-2.9.7-Programmpakets (Biosym Technologies, San Diego, **1997**) implementierten CVFF-Kraftfeld durchgeführt. Nach den Berechnungen wurde die Stabilitätsreihenfolge *trans*-1 > *trans*-2 > *trans*-3 für die Produkte der Addition von **4** an C₆₀ vorhergesagt.
- [12] A. Reitz, M. A. Avery, M. S. Verlander, M. Goodman, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4859–4863.
- [13] a) C. J. Pedersen, *Org. Synth. Collect. Vol.* **1972**, *6*, 395–400; b) R. N. Greene, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1793–1796.
- [14] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie FAB-Massenspektrometrie charakterisiert. Für alle Fullerenderivate wurden zusätzlich die UV/Vis-Spektren gemessen; für alle Verbindungen ohne Fullerenkomponente wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [15] W. E. Smith, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3972–3973.
- [16] J. C. Duff, *J. Chem. Soc.* **1941**, 547–550.
- [17] F. Wada, H. Hirayama, H. Namiki, K. Kikukawa, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1473–1474.
- [18] a) E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3083–3132; b) E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 295–302; c) E. Bakker, M. Willer, M. Lerchi, K. Seiler, E. Pretsch, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 516–521.
- [19] G. G. Guilbault, R. A. Durst, M. S. Frant, H. Freiser, E. H. Hansen, T. S. Light, E. Pungor, G. Rechnitz, N. M. Rice, T. J. Rohm, W. Simon, J. D. R. Thomas, *Pure Appl. Chem.* **1976**, *48*, 129–132.
- [20] Die elektrochemischen Messungen wurden in einer wasserfreien CH₃CN/CH₂Cl₂-Mischung (1/1, 5 mL) in Gegenwart von 0.1 M Bu₄NPF₆ in einer Ar-Atmosphäre durchgeführt, wobei die Konzentration des Analyten typischerweise 0.5 mM betrug. Das angegebene Lösungsmittelgemisch wurde aus Löslichkeitsgründen gewählt. [2.2.2]Cryptand und KPF₆ wurden direkt als Feststoffe zugegeben. Für alle Messungen wurde ein Potentiostat/Galvanostat (EG&G Princeton Applied Research Model 263A) verwendet. Eine Glas-kohlenstoff-Minielektrode diente als Arbeitselektrode, eine Ag/AgCl-Elektrode von Bioanalytical Systems wurde als Referenzelektrode verwendet, und 0.5 mM Fc wurde als interner Potential-Standard zugesetzt. Die Gegenelektrode war ein Platindraht. Ein typisches CV wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹ gemessen ohne Kompensation für den Widerstand der Lösung.

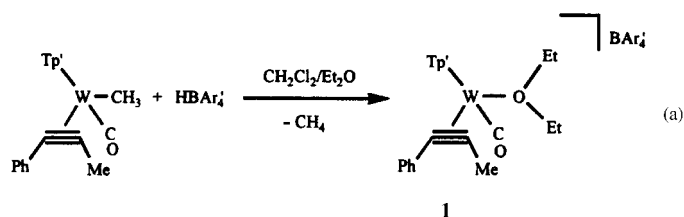
Spektren, Struktur, Ligandenaustausch und Reaktionen eines Ether-Wolfram(II)-Komplexes**

Thomas Brent Gunnoe, Jennifer L. Caldarelli, Peter S. White und Joseph L. Templeton*

Etherliganden können reversibel an Lewis-saure Metallzentren binden und dadurch reaktive Metallverbindungen stabilisieren; auf diese Art helfen sie dabei, Vorstufen für Katalysatoren aus diesen Metallverbindungen zu erhalten.^[1–6] Etherkomplexe von Elementen der 6. Nebengruppe^[6–11] wurden aus Alkylidenkomplexen^[7, 8] und durch Protonierung von [WCp*(Me)(CO)₃] mit HBAR'₄ in Ether hergestellt.^[9, 10] Bei Zugabe von Säure zu [WCp(H)(CO)₃] und Benzaldehyddimethylacetal entsteht der Etherkomplex [WCp(CO)₃(PhCH₂OMe)][X] (X = CF₃SO₃⁻, BAR'₄⁺; Ar' = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl).^[11] Wichtig sind in diesem Zusammenhang auch die Synthesen von Diethyl- und Dimethyletherkomplexen des Rheniums.^[12]

Uns gelang jetzt die Herstellung des Komplexes [WTp'(CO)(Et₂O)(PhC≡CMe)][BAR'₄] **1** (Tp' = Hydridotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat). Um die Frage zu klären, ob **1** eine geeignete Vorstufe für das reaktive Kation [WTp'(CO)(PhC≡CMe)]⁺ ist,^[13] untersuchten wir die Substitution des labilen Etherliganden durch Acetonitril und die Zersetzung von **1** in Dichlormethan.

Die Reaktion von [WMeTp'(CO)(PhC≡CMe)]^[14] mit HBAR'₄ in CH₂Cl₂/Et₂O (ca. 2:1) liefert **1** in einer Ausbeute von 70 % [Gl. (a)]. Dabei wechselt die Farbe von Dunkelblau



nach Hellblau und die Wellenzahl der CO-Streckschwingung nimmt von 1875 auf 1923 cm⁻¹ zu.

In Gegenwart eines Überschusses an Ether ist der Komplex **1** bei Raumtemperatur in Dichlormethan tagelang stabil. Ist kein Ether-Überschuß vorhanden, so zersetzt sich **1** jedoch rasch (in knapp zwei Stunden, siehe unten). Im festen Zustand ist **1** an der Luft wochenlang und in inerter Atmosphäre sogar unbegrenzt haltbar.

Das bei niedriger Temperatur (–80 °C) in CD₂Cl₂ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum von **1** deutet auf eine ein-

[*] Prof. Dr. J. L. Templeton, T. Brent Gunnoe, J. L. Caldarelli, P. S. White
Department of Chemistry
University of North Carolina at Chapel Hill
Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)
Fax: (+1) 919-962-2388
E-mail: joetemp@unc.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation (CHE-9727500) unterstützt. TBG dankt dem Department of Education für ein GAANN-Forschungstipendium.