

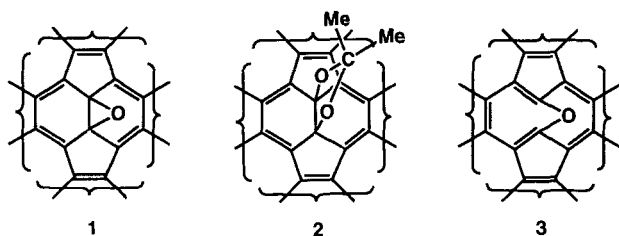
- [1] T. Koscielski, D. Sybilska, J. Jurczak, *J. Chromatogr.* **1983**, *280*, 131–134; D. W. Armstrong, D. J. Ward, R. D. Armstrong, T. E. Beesley, *Science* **1987**, *232*, 1132–1135; W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 989–990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 979–980; W. A. König, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1989**, *37*, 471–476; V. Schurig, H.-P. Nowotny, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 969–986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 939–956.
- [2] D. D. MacNicol, D. S. Rycroft, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2173–2176; T. Murakami, K. Harata, S. Morimoto, *Chem. Lett.* **1988**, 533–556.
- [3] K. Harata, K. Uekama, M. Otagiri, F. Hirayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 497–502; J. A. Hamilton, L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5833–5841.
- [4] W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, E. von der Bey, *HRC8CC J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **1988**, *11*, 506–509.
- [5] J. Canceill, L. Lacombe, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6993–6996.
- [6] W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1020–1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 992–1027.
- [7] C. Betzel, W. Saenger, B. E. Hingerty, G. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7545–7557.
- [8] J. Maple, U. Dinur, A. T. Hagler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, *85*, 5350–5354; wir haben das CVFF-Kraftfeld ohne Kreuzterme mit harmonischem Potential verwendet.

Reaktion von C₆₀ mit Dimethyldioxiran zu einem Epoxid und einem 1,3-Dioxolan-Derivat**

Von Yiannis Elemen, Scott K. Silverman, Chimin Sheu, Michelle Kao, Christopher S. Foote*, Marcos M. Alvarez und Robert L. Whetten*

Seit ihrer Entdeckung^[1] haben Fullerene viel Aufmerksamkeit erregt^[2–4]. Zwar können C₆₀ und C₇₀ im Gramm-Maßstab hergestellt werden^[5, 6], Untersuchungen zur Reaktivität dieser neuen Verbindungen stehen dennoch erst am Anfang, und nur wenige Produkte wurden vollständig charakterisiert. Hierzu gehören Addukte von C₆₀ mit OsO₄^[7, 8], anderen Metallkomplexfragmenten^[9–11] und Diphenylcarben^[12].

C₆₀ läßt sich zwar leicht reduzieren und reagiert bereitwillig mit Nucleophilen, seine Oxidation bereitet dagegen große Schwierigkeiten^[13–17]. Dioxirane wurden zur Darstellung von Epoxiden verwendet, die sonst nur schwer zugänglich sind^[18–26]. Hier berichten wir über die Reaktion von C₆₀ mit Dimethyldioxiran, die zu einem Epoxid C₆₀O und zu einem 1,3-Dioxolan-Derivat führt.



C₆₀ reagiert mit Dimethyldioxiran zu **1** und **2**, die in Form dunkler, stabiler Kristalle erhalten werden können. Lösungen von **2** in Toluol sind gelb, die von **1** purpurfarben (ähnlich wie die von C₆₀). Abbildung 1a und 1b zeigen die UV/

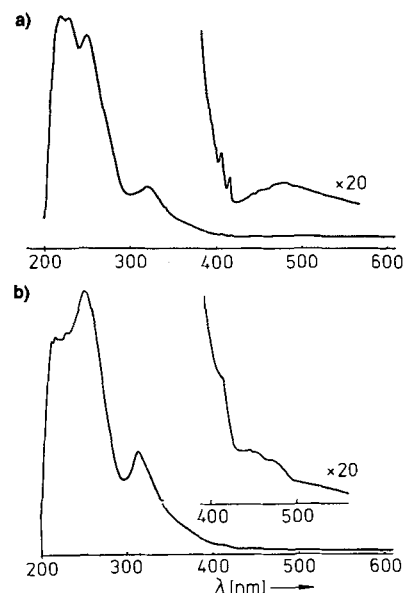


Abb. 1. UV/VIS-Spektren a) von C₆₀O **1** und b) des C₆₀-1,3-Dioxolans **2** in *n*-Hexan.

VIS-Spektren von **1** bzw. **2**. Abbildung 2a zeigt das FT-IR-Spektrum von **1**. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **1** (Abb. 3a) besteht aus 17 Signalen, wovon vier je zwei Kohlenstoffatomen und dreizehn je vier Kohlenstoffatomen entsprechen. Sowohl die Zahl der Signale als auch ihr Intensitätsverhältnis sind mit einem C_{2v}-symmetrischen C₆₀-Addukt in Einklang. Auch das Osmiumtetroxid-Addukt, welches NMR-spektroskopisch detailliert untersucht wurde^[27], weist diese Symmetrie auf.

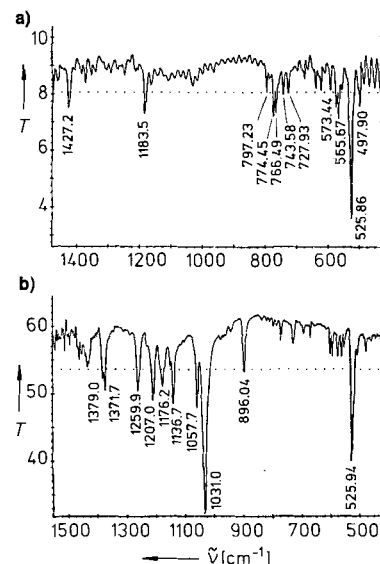


Abb. 2. FT-IR-Spektren (KBr-Preßlinge) a) von C₆₀O **1** und b) des C₆₀-1,3-Dioxolans **2**.

Das LD-TOF-Massenspektrum (Laser desorption time of flight)^[28, 29] von **1** enthält ein Signal für C₆₀O (*m/z* 736 ± 2, *M*⁺) sowie für C₆₀, welches durch Abspaltung eines Sauerstoffatoms entsteht. Ein schwaches Signal für *m/z* 736 erhält man auch im FAB-Massenspektrum (nicht abgebildet), jedoch ist die Sauerstoffabspaltung in diesem Fall wesentlich stärker ausgeprägt. Das Edukt enthält kein C₆₀O (LD-TOF-Massenspektrum), und das isolierte **1** ist nicht durch C₆₀

[*] Prof. C. S. Foote, Prof. R. L. Whetten, Dr. Y. Elemen, S. K. Silverman, C. Sheu, M. Kao, M. M. Alvarez
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, CA 90024-1569 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den U.S. National Institutes of Health (GM-20080) und der U.S. National Science Foundation (CHE89-11916) gefördert. Wir danken Dr. D. Cox für hilfreiche Diskussionen und eine Kopie von [30].

verunreinigt (HPLC). Folglich handelt es sich bei **1** um ein Monoepoxid von C_{60} , wobei der Sauerstoff eine C-C-Bindung überbrückt, die zwei Sechsringen gemeinsam ist, eine Bindungssituation, die auch in anderen C_{60} -Addukten vorliegt^[27].

Nachdem ein Großteil dieser Arbeiten abgeschlossen war, wurde uns von Chemikern bei Exxon und an der University of Pennsylvania mitgeteilt, daß es ihnen gelungen war, $C_{60}O$ photochemisch darzustellen und auch direkt aus Ruß zu isolieren^[30]. Die physikalischen Daten ihres Materials stimmen ausgezeichnet mit den oben beschriebenen überein. Die IR-Banden unterscheiden sich geringfügig bezüglich ihrer relativen Intensitäten, was wir auf das unterschiedliche Aufnahmemedium zurückführen (KBr-Preßling vs. Film). Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind ziemlich ähnlich, obwohl unterschiedliche Lösungsmittel verwendet wurden (CS_2 vs. C_6D_6). $C_{60}O$ sowie $C_{70}O$ konnten auch in der Gasphase nachgewiesen werden^[31]. Ein C_{70} -Oxid wird im Ruß neben anderen Fullerenen gebildet, wurde jedoch bisher nur mittels Massenspektrometrie und UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert^[6]. Kürzlich publizierte elektronische Untersuchungen besagen, daß das Dianion von C_{60} mit O_2 zu einer Reihe von C_{60} -Oxiden reagiert, die anhand von FAB-Massenspektren nachgewiesen, ansonsten jedoch nicht weiter charakterisiert wurden^[32].

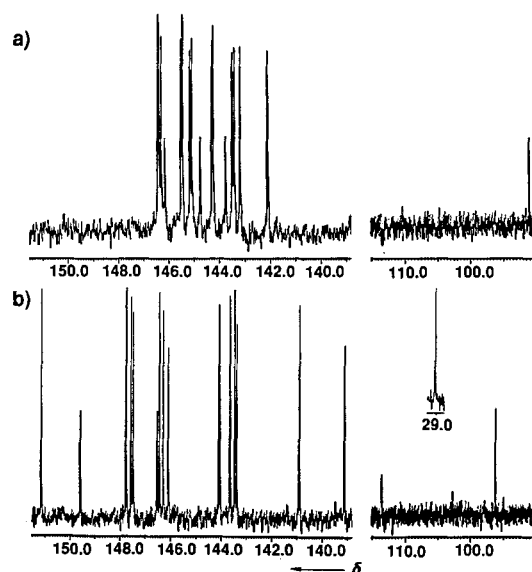


Abb. 3. ^{13}C -NMR-Spektren a) von $C_{60}O$ **1** und b) des C_{60} -1,3-Dioxolans **2** in CS_2 mit $[D_6]Aceton$ als internem Lock und $[Cr(acac)_3]$ als Relaxationsreagens.

Bei der von uns dargestellten Verbindung handelt es sich aufgrund des ^{13}C -NMR-Signals bei $\delta = 90.92$ eindeutig um das Epoxid **1** und nicht um das Annulen^[33] **3**, für dessen sp^2 -C-O man ein Signal unterhalb von $\delta = 140$ erwarten würde^[34, 35]. Für substituierte Epoxid-Kohlenstoffatome, deren Resonanzlinien typischerweise bei $\delta = 52$ – 70 liegen^[36], ist das Signal bei $\delta = 90.92$ ungewöhnlich tieffeldverschoben. Dies resultiert wahrscheinlich aus der Anisotropie des teilweise aufgebrochenen Fullerenengerüsts und wurde auch für das Diphenylcarben-Addukt beobachtet^[12], bei dem die Ähnlichkeit des UV/VIS-Spektrums mit dem von C_{60} als indirekter Hinweis auf die offene, Annulen-artige Struktur, für die auch der große C-C-Abstand^[37] spricht, interpretiert wurde. Auch bei **1** und C_{60} sind die UV/VIS-Spektren sehr ähnlich, doch das NMR-Spektrum belegt eindeutig den Epoxidcharakter von **1**.

Anhand spektroskopischer Daten wurde das zweite Produkt der Reaktion von C_{60} mit Dimethyldioxiran als 1,3-

Dioxolan **2** identifiziert. Das FT-IR-Spektrum von **2** (Abb. 2b) zeigt eine starke sp^3 -C-O-Absorptionsbande bei 1031 cm^{-1} und eine C-H-Absorptionsbande bei 2900 cm^{-1} . Das LD-TOF-Massenspektrum enthält ein Signal für das Molekulation ($m/z\ 795$, M^+ ; $C_{60} + \text{Dimethyldioxiran}$) und weitere Signale stärkerer Intensität, die der Fragmentierung zu $C_{60}O$ (Abspaltung von Aceton) und zu C_{60} entsprechen. Die exakte Molekülmasse von M^+ (794) wurde aus dem FAB-Massenspektrum erhalten, jedoch dominiert in diesem – wie auch schon in dem von **1** – das Signal des C_{60} -Ions. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** (Abb. 3b) setzt sich ebenfalls aus 17 Signalen für das C_{60} -Gerüst zusammen, wobei wiederum 13 Signale je vier und vier Signale je zwei Kohlenstoffatomen entsprechen. Das Signal bei $\delta = 96$ wird den O-gebundenen C-Atomen zugeordnet und ist im Vergleich zum Signal der O-gebundenen C-Atome von **1** tieffeldverschoben. Die Signale bei $\delta = 113.04$ (1 C) und 28.92 (2 C) entsprechen den Ketal- bzw. Methyl-C-Atomen. Die Methylgruppen zeigen im 1H -NMR-Spektrum (in CS_2) ein scharfes Singulett bei $\delta = 1.56$.

Die 1,3-Dioxolan-Struktur leitet sich aus der Zahl der Linien im ^{13}C -NMR-Spektrum ab; das 1,2-Isomer hätte nur eine einzige Spiegelebene. Die Gründe, welche bei **1** für eine Epoxid-Struktur sprechen, veranlaßten uns dazu, auch für **2** eine geschlossene Struktur zu folgern. Die ^{13}C -NMR-Spektren des OsO_4 -Addukts^[27] und von **2** (Abb. 3b) sind bezüglich der Fulleren-Signale auffallend ähnlich und bestätigen die strukturelle Verwandtschaft der beiden Verbindungen. Die Hydrolyse des Ketals zum Diol mit nachfolgender Oxidation bietet vielleicht die Möglichkeit, Fullerene mit einem geöffneten Ringgerüst darzustellen.

Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um die Mechanismen zu klären, die zur Bildung von **1** und **2** führen. Erstaunlich ist vor allem, daß die O-O-Bindung des Dimethyldioxirans gespalten wird. Unseres Wissens ist dies das erste Dimethyldioxiran-Addukt dieses Typs. Geringe Mengen eines 1,3-Dioxolans werden bei der Epoxidierung von *cis*-3-Hexen gebildet^[38], resultieren jedoch aus der Addition von Aceton an das Epoxid im sauren Medium. Es wurde keinerlei Veränderung beobachtet, wenn man **1** in Aceton/Toluol 12 h bei $50^\circ C$ rührte (HPLC). Eine langsame Zersetzung von **1** zu C_{60} tritt ein, wenn man Lösungen von **1** in Toluol 24 h auf $110^\circ C$ erhitzt. Das 1:1-Dimethyldioxiran- C_{60} -Addukt **2** könnte unter Acetonabspaltung zum Epoxid **1** reagieren, oder aber **1** und **2** könnten in Konkurrenzreaktionen gebildet werden. Erhitzt man **2** in Toluol 24 h auf $110^\circ C$, so findet keine Veränderung statt (HPLC). Die beiden Verbindungen wandeln sich also auch unter drastischeren Bedingungen als die zu ihrer Bildung (und Isolierung) erforderlichen nicht ineinander um, so daß sie wahrscheinlich in Konkurrenzreaktionen gebildet werden.

Die Addition von Dimethyldioxiran an C_{60} könnte unter homolytischer oder heterolytischer Bindungsspaltung erfolgen. Zwar berichteten Wudl et al. über Reaktionen von C_{60} mit 1,3-Dipolen^[12], doch ist ein Weg über Diradikale in unserem Fall wahrscheinlicher.

Experimentelles

200 mg (0.28 mmol) C_{60} [39] wurden in 400 mL Toluol gelöst und mit einer Lösung von 2.5 mL Dimethyldioxiran [19] in Aceton (0.11 M) bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 12 h wurde ein brauner, unlöslicher Feststoff abfiltriert. Die Elementaranalyse (C 84.97, H 0.94, O 14.09) entspricht der ungefähren Zusammensetzung $C_{60}H_{9-10}O_{7-8}$. FT-IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 527, 1041$ (s), 1208, 1174, 2940 (w), 2989 (w). Die Produkte im Filtrat wurden durch präparative HPLC getrennt (C_{18} -Umkehrphase, Acetonitril/Toluol, 55:45 (v:v). Detektion bei 340 nm , 9.5 mL min^{-1}). Durch Basislinien-Trennung konnten 12 mg **2**, 8 mg **1** und 66 mg nicht umgesetztes C_{60} isoliert werden. **1** und **2** können auch säulenchromatographisch (Al_2O_3) getrennt werden. UV/VIS (n -Hexan): **1**: λ_{max} [nm] = 228, 249, 319 (s), 405, 416 (w), 478 (br., w); **2**: λ_{max}

[nm] = 253, 313 (s), 412, 444, 471 (vw). FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1427, 1184, 774, 766, 566, 526, 2: drei schwache Banden bei 2900 cm⁻¹, andere bei 1379, 1207, 1176, 1138, 1058, 1031 (s), 896, 526 (s), und andere. ¹³C-NMR (125 MHz, CS₂, [D₆]Aceton als interner Lock, [Cr(acac)₃] als Relaxationsreagens, 42000 Scans, 25 °C): 1: δ (Zahl der C-Atome) = 146.32(4), 146.29(4), 146.20(4), 146.04(2), 145.40(4), 145.34(4), 145.05(4), 144.97(4), 144.64(2), 144.18(4), 144.14(44), 143.64(2), 143.38(4), 143.30(4), 143.07(4), 141.99(4), 90.92(2); 2 (gleiche Bedingungen wie bei 1, allerdings 38000 Scans): δ (Zahl der C-Atome) = 151.04(4), 149.47(2), 147.64(4), 147.45(4), 147.36(4), 146.40(2), 146.31(4), 146.17(4), 145.96(4), 143.96(4), 143.93(2), 143.53(4), 143.35(4), 143.26(4), 140.79(4), 139.02(4), 113.04(1), 96.15(2), 28.92(2).

Eingegangen am 23. Dezember 1991 [Z 5097]

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [3] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 170, 167.
- [4] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. A. Anz, R. D. Beck, F. Dieterich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8630.
- [5] R. Ettl, J. Chao, F. Diederich, R. L. Whetten, *Nature* **1991**, 353, 149; F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, C. Khemani, A. Koch, *Science* **1991**, 252, 548.
- [6] G. Peters, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 223.
- [7] J. M. Hawkins, T. A. Lewis, S. D. Loren, A. Meyer, J. R. Heath, Y. Shibato, R. J. Saykally, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 6250.
- [8] J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. J. Hollander, *Science* **1991**, 252, 312.
- [9] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science* **1991**, 252, 1160.
- [10] R. S. Koefod, M. F. Hudgens, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8957.
- [11] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9408.
- [12] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science* **1991**, 254, 1186.
- [13] 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.
- [14] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4364.
- [15] P.-M. Allemand, G. Srdanov, A. Koch, K. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2780.
- [16] C. Jehoulet, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5456.
- [17] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7773.
- [18] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2462.
- [19] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2847.
- [20] R. W. Murray, S. N. Rajadhyaksha, R. Jeyaraman, *Polycycl. Aromat. Compd.* **1990**, 1, 213.
- [21] L. Troisi, L. Cassidei, L. Lopez, R. Mello, R. Curci, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 257.
- [22] S. K. Silverman, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7672.
- [23] W. Adam, L. Hadjirapoglou, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6497.
- [24] W. Adam, L. Hadjirapoglou, B. Nestler, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 331.
- [25] W. Adam, L. Hadjirapoglou, V. Jager, J. Klicic, B. Seidel, X. Wang, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2361.
- [26] W. Adam, L. Hadjirapoglou, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1295.
- [27] J. M. Hawkins, S. Loren, A. Meyer, R. Nunlist, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7770.
- [28] F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science* **1989**, 245, 1088.
- [29] K. E. Schriver, Dissertation, University of California, Los Angeles, **1990**.
- [30] K. M. Creagan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, J. P. McCauley, Jr., D. R. Jones, T. T. Gallagher, A. M. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1103.
- [31] J. M. Wood, B. Kahr, S. H. Hoke II, L. Dejarne, R. G. Cooks, D. Ben-Amotz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5907.
- [32] W. A. Kalsbeck, H. H. Thorp, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 314, 363.
- [33] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 642.
- [34] F. W. Wehrli, T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, Heyden, London, **1976**, S. 170ff. und S. 251.
- [35] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spectroscopy*, Thieme, Stuttgart, **1984**, S. 268 f.
- [36] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spectroscopy*, Thieme, Stuttgart, **1984**, S. 320, 327.
- [37] Röntgenstrukturanalyse: F. Wudl, persönliche Mitteilung.
- [38] R. W. Murray, V. Ramachandran, *Photochem. Photobiol.* **1979**, 30, 187.
- [39] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 63.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

The Chemistry of Enols. (Reihe: The Chemistry of Functional Groups; Reihenausgeber: S. Patai). Bandherausgeber: Z. Rappoport. Wiley, Chichester, 1990. XVI, 823 S., geb. £ 195.00. – ISBN 0-471-91720-6

Die Ergänzung der Patai-Reihe mit einem Band über Enole ist aufgrund der jüngsten Erkenntnisfortschritte durch die direkte Untersuchung von Enolen gerechtfertigt. Der Herausgeber konnte als Autoren ausgewiesene Wissenschaftler dieses Arbeitsgebiets gewinnen, so daß alle Aspekte der Synthese, Struktur und Reaktivität, die in der Patai-Reihe gewöhnlich abgedeckt werden, sehr kompetent und übersichtlich behandelt werden. Persönliche Betrachtungsweisen der Autoren vermitteln eine lebendige Übersicht über dieses aktuelle Forschungsgebiet. Als unvermeidliche Folge findet man Wiederholungen, aber insgesamt haben Herausgeber