

>250 °C); Positiv-Ionen-FAB-MS: m/z 2861, 2716, 2571, 2425 für $[M]^+$, $[M - PF_6]^+$, $[M - 2PF_6]^+$ bzw. $[M - 3PF_6]^+$; 1H -NMR (CD_3COCD_3): δ = 3.57–3.78 (m, 96H), 5.99 (s, 24H), 6.02 (s, 8H), 7.83–7.90 (AB-System, J_{AB} = 8 Hz, 16H), 8.13 (d, J = 7 Hz, 8H), 9.31 (d, J = 7 Hz, 8H); ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3): δ = 65.8, 68.5, 70.5, 71.3, 115.7, 127.3, 128.8, 131.1, 135.3, 141.6, 146.0, 148.1, 153.2; siehe auch Lit. [11].

14 · 8PF₆: **10** (21.1 mg, 0.080 mmol), **9** · 2PF₆ (51.2 mg, 0.073 mmol) und **13** · 4PF₆ (41.5 mg, 0.015 mmol) wurden in wasserfreiem DMF (7 mL) gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur 5 Tage unter 11 kbar gesetzt. Dann wurden nochmals **10** (21.1 mg, 0.080 mmol) und **9** · 2PF₆ (51.2 mg, 0.073 mmol) zugegeben und die Reaktion bei 14 kbar weitere drei Tage fortgeführt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung, wie für **12** · 8PF₆ beschrieben, aufgearbeitet. Reines **14** · 8PF₆ wurde als roter Feststoff isoliert (12.9 mg, 22%, Schmp. >250 °C); LSIMS: m/z 3818, 3672, 3527, 3382 für $[M - PF_6]^+$, $[M - 2PF_6]^+$, $[M - 3PF_6]^+$ bzw. $[M - 4PF_6]^+$; 1H -NMR (CD_3COCD_3): δ = 3.50–3.95 (m, 100H), 5.97 (s, 20H), 5.99 (s, 8H), 6.07 (s, 8H), 7.82–7.88 (m, 16H), 8.07 (s, 8H), 8.10 (d, J = 7 Hz, 8H), 8.29 (d, J = 7 Hz, 8H), 9.28 (d, J = 7 Hz, 8H), 9.39 (d, J = 7 Hz, 8H); ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3): δ = 65.7, 67.8, 68.4, 70.5, 71.1, 71.3, 71.4, 114.9, 115.7, 127.0, 127.4, 128.7, 131.0, 132.0, 135.4, 137.9, 141.6, 146.0, 147.8, 148.2, 153.2; siehe auch Lit. [12].

Eingegangen am 3. September 1993 [Z 6333]

- [1] A. Harada, M. Kamachi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1322; *Macromolecules* **1990**, 23, 2821; A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1992**, 356, 325; G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 197; M. Born, H. Ritter, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 121, 471; Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1992**, 25, 2058; H. W. Gibson, H. Marand, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 11.
- [2] J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 846.
- [3] Höhere Catenane mit vier, fünf, sechs und sieben Ringen sind auch schon durch einstufige Makrocyclisierungen hergestellt worden. Siehe C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, A.-K. Khémis, J.-P. Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 661; F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, A.-K. Khémis, J.-P. Sauvage, A. Van Dorsselaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4023; C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 113. Erst kürzlich ist es gelungen, drei Ringe um ein bicyclisches Templat herum aufzubauen. Siehe C. O. Dietrich-Buchecker, B. Frommberger, I. Lühr, J.-P. Sauvage, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1434.
- [4] P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1039.
- [5] P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, K. P. Parry, M. Pietraszkiewicz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1042.
- [6] J. F. Stoddart in *Host-Guest Molecular Interactions: From Chemistry to Biology* (Ciba Found. Symp. 158), Wiley, Chichester, **1991**, 5–22; J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153; G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312; J. Rebek, Jr. in *Molecular Recognition: Chemical and Biochemical Problems II* (Hrsg.: S. M. Roberts), RSC Special Publ. No. 111, Cambridge, **1992**, S. 65–73. Anmerkung der Redaktion: Siehe auch Aufsatz über Templatsynthesen in diesem Heft: F. Vögtle, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, Nr. 4.
- [7] D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445; P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 634; P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131; J. F. Stoddart, *Chem. Aust.* **1992**, 59, 576; C. L. Brown, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Isr. J. Chem.* **1992**, 32, 61; J. F. Stoddart, *An. Quim.* **1993**, 89, 51.
- [8] Die FAB-Massenspektren von **11** · 4PF₆, **12** · 8PF₆ und **13** · 4PF₆ wurden mit einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer aufgenommen (Beschleunigungsspannung 3 kV; Auflösung 1000), das an ein DS90-Datensystem und eine off-line-Sun-Workstation zur Verarbeitung der Rohdaten angeschlossen war. Als Atomquelle diente eine modifizierte Sattelfeldquelle (Ion Tech Ltd.), die bei ca. 8 keV und einem Röhrenstrom von ca. 2 mA betrieben wurde. Für den Primäratomstrom wurde Krypton verwendet; alle Proben wurden in wenig 3-Nitrobenzylalkohol gelöst und auf einer Spitze aus Edelstahl präsentiert. Die Spektren wurden in der Positiv-Ionen-Betriebsart mit einer Geschwindigkeit von 30 Sekunden pro Dekade aufgenommen.
- [9] Die LSI-Massenspektren von **14** · 8PF₆ und **15** · 12PF₆ wurden auf einem Kratos-Concept-1H-Massenspektrometer aufgenommen (Beschleunigungsspannung 8 kV; Auflösung 1000), das an eine Sun-Sparc-Station mit Mach3-Software angeschlossen war. Die Proben wurden in wenig Aceton gelöst (1–2 µL) und in die 3-Nitrobenzylalkoholmatrix eingebracht. Die Spektren wurden in der Positiv-Ionen-Betriebsart mit einer Geschwindigkeit von 5 Sekunden pro Dekade aufgenommen. Wir danken der Firma Kratos Analytical für ihre Unterstützung und insbesondere den Herren Dr. M. Kimber, Dr. H. Wight

und Dr. J. Moncur für die Aufnahme der Massenspektren dieser Verbindungen.

- [10] Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-AMX400-Spektrometer bei 400.13 bzw. 100.63 MHz aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen gegen Me₄Si wurden über die Restsignale von CHD₂COCHD₂ bzw. CHD₂CN ermittelt.
- [11] Als Nebenprodukt dieser Reaktion wurde ein [2]Catenan, bestehend aus einem Cyclobis-(paraquat-4,4'-biphenylen)-Makrocyclus und einem Tris-*p*-phenylen-[51]krone-15-Ring, erhalten. Es wurde als roter Feststoff isoliert (0.7%, Schmp. >250 °C); Positiv-Ionen-FAB-MS: m/z 2056, 1911, 1766, 1621, 1476 für $[M]^+$, $[M - PF_6]^+$, $[M - 2PF_6]^+$, $[M - 3PF_6]^+$ bzw. $[M - 4PF_6]^+$; 1H -NMR (CD_3COCD_3): δ = 3.68–3.79 (m, 48H), 6.05 (s, 12H), 6.10 (s, 8H), 7.70–7.80 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.5 Hz, 16H), 8.49 (d, J = 6 Hz, 8H), 9.49 (d, J = 6 Hz, 8H); ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3): δ = 65.8, 68.6, 70.4, 71.2, 71.3, 115.9, 127.9, 128.7, 130.8, 135.3, 141.5, 146.2, 149.2, 153.4.
- [12] Aus dem Reaktionsansatz, der das [4]Catenan **14** · 8PF₆ lieferte, wurde auch eine sehr kleine Menge (<1 mg) des [5]Catenans **15** · 12PF₆ isoliert. Die Identifizierung von **15** · 12PF₆ ist bislang nur durch sein LSI-Massenspektrum (Tabelle 1) abgesichert. Die Tatsache, daß das [4]Catenan nur sehr zögerlich zum [5]Catenan weiterreagiert, überrascht uns. Möglicherweise spielt ein negativer allosterischer Effekt insofern eine Rolle, als die erste „Catenanisierung“ von **13** · 4PF₆ mit einem Cyclobis-(paraquat-*p*-phenylen)-Makrocyclus zu **14** · 8PF₆ die zweite Catenanisierung zu **15** · 12PF₆ inhibiert.
- [13] W. Welter, E. Logemann, G. Schill, *Org. Mass. Spectrom.* **1977**, 12, 351.
- [14] J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319.
- [15] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193.
- [16] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304; *Science* **1993**, 260, 1762.

Fullerenchemie in drei Dimensionen: Isolierung von sieben regioisomeren Bisaddukten sowie chiralen Trisaddukten aus C₆₀ und Di(ethoxycarbonyl)methylen **

Andreas Hirsch*, Iris Lamparth und
Heinrich R. Karfunkel

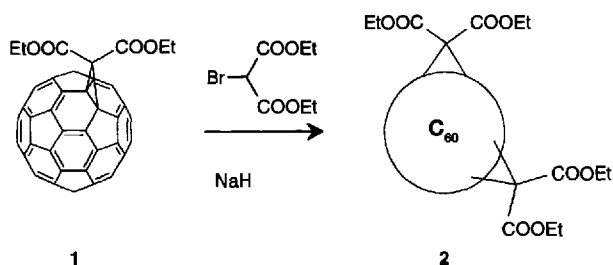
In der exohedralen Chemie von C₆₀ standen bislang die Untersuchung seiner Reaktivität sowie die Isolierung und Charakterisierung von Monoadditionsprodukten im Vordergrund^[1]. Die facettenreiche Regiochemie von Mehrfachaddukten wurde bislang kaum systematisch untersucht^[2]. Auch im Hinblick auf Fullerenderivate mit interessanten biologischen^[3] oder Materialeigenschaften^[4] ist die Synthese von Mehrfachaddukten mit definierter räumlicher Struktur erstrebenswert. Wir beschreiben hier die systematische Untersuchung der Regiochemie von C₆₀-Derivaten mit zwei oder drei symmetrischen Methanobrücken. Dabei wurden erstmals sieben stabile der acht möglichen regioisomeren Bisaddukte und chirale Trisaddukte, die jeweils durch schrittweisen Aufbau synthetisiert wurden, isoliert.

Als Modellreaktion haben wir die Cyclopropanierung von C₆₀ mit Brommalonsäurediethylester gewählt^[5]. Bei dieser sehr einheitlich verlaufenden Addition werden ausschließlich Bindungen, die zwei Sechsringen des Fullerergerüsts gemeinsam

[*] Dr. A. Hirsch, I. Lamparth
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
Telefax: Int. +7071/29-5244
Priv.-Doz. Dr. H. R. Karfunkel
Ciba Geigy AG, Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie der Hoechst AG gefördert.

sind (6-6-Bindungen), angegriffen. Wir haben zunächst das Mo-noadditionsprodukt $C_{61}(\text{COOEt})_2$ **1** chromatographisch isoliert und aus diesem, unter identischen Bedingungen, die Bisaddukte $C_{62}(\text{COOEt})_4$ **2** synthetisiert. Um die räumliche Anordnung der



addierten Gruppen anschaulich beschreiben zu können, wird das C_{60} -Molekül hinsichtlich des Orts des zweiten Angriffs in drei Bereiche unterteilt (Abb. 1). Diese Zweitaddition kann auf

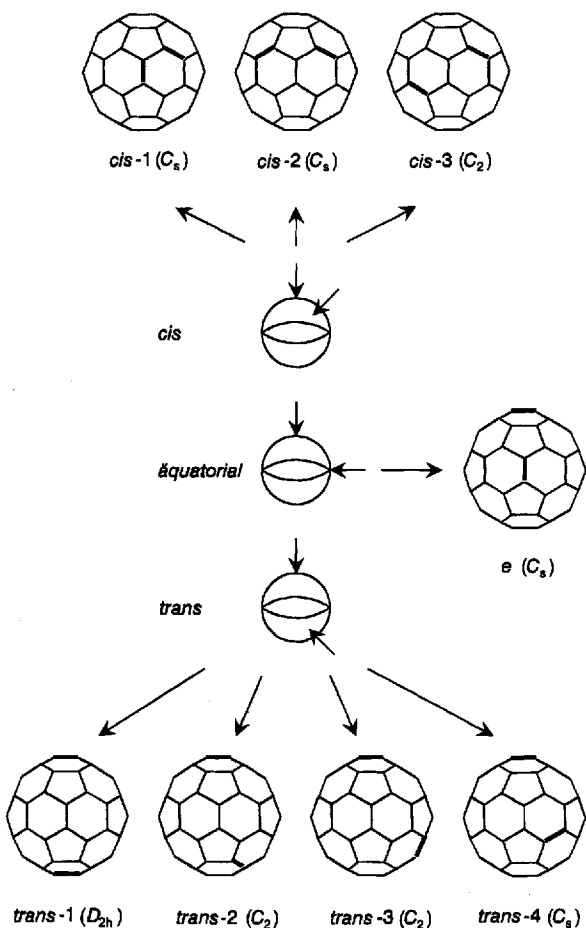


Abb. 1. Positionsbeziehungen zwischen den 6-6-Bindungen in C_{60} und Symmetrie entsprechender Bisaddukte.

derselben Hemisphäre (*cis*), am Äquator (*e*) oder auf der gegenüberliegenden Hemisphäre (*trans*) erfolgen. Innerhalb derselben Hemisphäre können drei verschiedene Sätze von Doppelbindungen (*cis*-1, *cis*-2, *cis*-3) sowie in der gegenüberliegenden Hemisphäre vier verschiedene Sätze von Doppelbindungen (*trans*-1, *trans*-2, *trans*-3, *trans*-4) angegriffen werden^[6].

Aus der Reaktionsmischung wurde zunächst der Eluierungsreihenfolge nach **1**, eine Fraktion von fünf unterschiedlichen Bisaddukten **2a–e** und eine Mischfraktion bestehend aus zwei weiteren Bisaddukten **2f**, **2g** (Tabelle 1) sowie Trisaddukten **3** separiert. Durch weitere Trennung mit präparativer HPLC

Tabelle 1. Eluierungsreihenfolge (Nr.), Symmetrie, Anzahl der Bildungsmöglichkeiten (Zahl), Ausbeute [%] und Zuordnung der isolierten Bisaddukte **2a–g** sowie die berechneten relativen AM1-Bildungswärmen (AM1_B) in kcal mol^{-1} und AM1-Dipolmomente (AM1_D) in Debye aller acht Regioisomere (das *cis*-1-Isomer wurde nicht isoliert).

Nr.	Verb.	Symm. [a]	Zahl	Ausb.	Zuord. [b]	AM1_B [c]	AM1_D [c]
1	2a	D_{2h}	1	0.8	<i>trans</i> -1*	0.2	0.1
2	2b	C_2	4	5.3	<i>trans</i> -2* (<i>cis</i> -3)	0.2	1.2
3	2c	C_3	4	12.0	<i>trans</i> -3*	0.1	2.0
4	2d	C_s	4	3.7	<i>trans</i> -4* (<i>cis</i> -2) (<i>cis</i> -1)	0.0	2.3
5	2e	C_s	4	15.5	<i>e</i> *	0.0	2.6
6	2f	C_2	4	2.5	(<i>trans</i> -2) <i>cis</i> -3*	1.3 [d]	3.0 [d]
7	2g	C_s	4	0.9	(<i>trans</i> -4) <i>cis</i> -2* (<i>cis</i> -1)	1.8	3.5
-	-	C_s	4	0.0	<i>cis</i> -1	17.7 [e]	3.8 [e]

[a] Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ermittelt. [b] Die mit * bezeichnete Zuordnung erfolgt nach der Eluierungsreihenfolge. In Klammern sind die Isomere gleicher Symmetrie aufgeführt. [c] Zur Verringerung des Rechenaufwands wurden die Methylster $C_{62}(\text{COOMe})_4$ berechnet. [d] Wert für eines der zwei geometrieoptimierten Konformere. [e] Wert für eines der drei geometrieoptimierten Konformere.

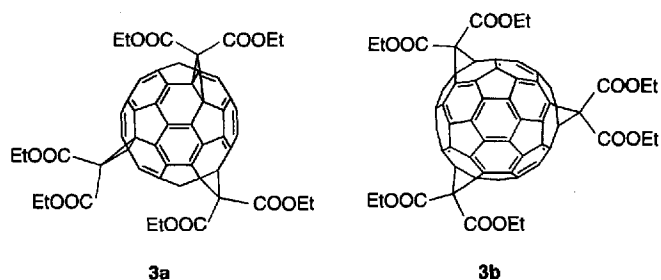
wurden die Bisaddukte **2a–e** an SiO_2 und **2f**, **g** an einer Nitrophenylphase mit Toluol als Laufmittel rein erhalten. Die Verbindungen **2a–g** wurden UV/VIS-, IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch (Tabelle 2) sowie durch Massenspektrometrie charakterisiert^[7]. Die Symmetrie von **2a–g** kann mit NMR-Spektroskopie ermittelt werden (Tabelle 1). Daraus ergibt sich bereits eine eindeutige Zuordnung für das unpolarste Isomer **2a** als *trans*-1-Produkt mit D_{2h} -Symmetrie und für **2e** als *e*-Isomer mit C_s -Symmetrie^[8]. Die Eluierungsreihenfolge dieser Isomere

Tabelle 2. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Bisaddukte **2a**, **e** und Trisaddukte **3a**, **b**. Alle Proben wurden in CDCl_3 bei 25°C gemessen.

2a : ^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 4.65$ (q, $J = 7.1$ Hz, 4 H; CH_2), 1.55 (t, $J = 7.1$ Hz, 6 H; CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz): $\delta = 164.08$, 145.25 (8 C), 144.84 (8 C), 143.66 (8 C), 143.61 (8 C), 143.48 (8 C), 141.23 (8 C), 139.17 (8 C), 70.24 (4 C), 63.40, 45.89, 14.30
2e : ^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 4.47$, 4.46, 4.42 (3 q, $J = 7.1$ Hz, 8 H; CH_2), 1.41, 1.40, 1.38 (3 t, $J = 7.1$ Hz, 12 H; CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz): $\delta = 163.51$, 163.48, 163.38, 147.61 (2 C), 147.22 (2 C), 146.44 (3 C), 146.16 (2 C), 146.03 (2 C), 145.54 (2 C), 145.36 (2 C), 145.13 (2 C), 144.98 (1 C), 144.68 (4 C), 144.57 (2 C), 144.43 (2 C), 144.35 (2 C), 144.08 (2 C), 144.01 (2 C), 143.72 (4 C), 143.36 (2 C), 143.25 (2 C), 143.16 (2 C), 142.86 (2 C), 142.33 (2 C), 141.83 (2 C), 141.64 (2 C), 141.54 (2 C), 138.76 (2 C), 138.66 (2 C), 71.61 (2 C), 70.35 (1 C), 64.82 (1 C), 63.19, 53.48, 51.29, 14.15, 14.08
3a : ^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 4.39$ (dq, $J = 7.1$ Hz, 6 H; CH_2), 4.32 (q, $J = 7.1$ Hz, 6 H; CH_2), 1.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 9 H; CH_3), 1.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 9 H; CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz): $\delta = 163.32$, 147.36 (3 C), 146.81 (3 C), 146.74 (3 C), 146.57 (6 C), 146.46 (3 C), 146.26 (3 C), 145.57 (6 C), 145.05 (3 C), 144.99 (3 C), 144.25 (3 C), 143.43 (3 C), 143.01 (3 C), 142.28 (3 C), 141.71 (6 C), 140.89 (3 C), 70.93 (3 C), 70.10 (3 C), 63.00, 52.90, 14.10, 14.02
3b : ^1H -NMR (250 MHz): $\delta = 4.46$ (q, $J = 7.0$ Hz, 12 H; CH_2), 1.41 (t, $J = 7.0$ Hz, 18 H; CH_3); ^{13}C -NMR (62.9 MHz): $\delta = 163.42$, 148.51 (6 C), 147.51 (6 C), 146.93 (6 C), 146.68 (6 C), 146.42 (6 C), 145.48 (6 C), 143.14 (6 C), 142.33 (6 C), 141.76 (6 C), 71.04 (6 C), 63.20, 51.10, 14.16

entspricht auch den berechneten Polaritäten (Tabelle 1). Die anderen Isomere sind entweder C_s -symmetrisch mit 32 NMR-Signalen für die Fulleren-C-Atome, davon vier mit halber Intensität, oder sie sind chiral mit C_2 -Symmetrie und weisen 30 NMR-Signale für die Fulleren-C-Atome auf. Die roten bis kupferroten Isomere **2b–g** sind in Toluol oder $CHCl_3$ sehr gut, das unpolarste orangefarbene Isomer **2a** (*trans*-1) dagegen nur mäßig löslich. **2a** kann ausgehend von **1** nur durch einen Angriff an eine einzige Doppelbindung gebildet werden. Für den Aufbau der anderen Isomere stehen jeweils vier Bindungen zur Verfügung. Dies spiegelt sich deutlich in der niedrigen Ausbeute, besonders im Vergleich zu der von **2b–e**, wider (siehe Tabelle 1). Vergleicht man die Eluierungsreihenfolge, die Ausbeuten und die Symmetrien der Regioisomere von **2** mit deren berechneten Stabilitäten und Dipolmomenten (Tabelle 1), kann die Unsicherheit der Zuordnung weiter eingeschränkt werden. Aus den Berechnungen geht ebenfalls hervor, daß die Bildung eines *cis*-1-Isomers signifikant benachteiligt ist. In der Tat konnte ein noch polareres achtens Regioisomer von **2** nicht mehr in der Reaktionsmischung gefunden werden.

Ausgehend von den isomerenreinen Verbindungen **2b–e** wurden jeweils durch eine weitere Cyclopropanierung die Trisaddukte **3** hergestellt. Mit präparativer HPLC ließen sich von jedem Rohprodukt mindestens drei Fraktionen von Trisaddukten **3** isolieren. Dabei ist besonders bemerkenswert, daß aus dem Bisaddukt **2e** mit den Methanobrücken in Position *e* unter den 14 theoretischen Möglichkeiten bevorzugt das leuchtend orangefarbene Trisaddukt **3a** und aus **2c** hauptsächlich das rote **3b** gebildet wird. Die Ausbeute beträgt jeweils etwa 40%. Beide Regioisomere sind chiral, wobei **3a** C_3 -Symmetrie und **3b** D_3 -Symmetrie aufweisen, was eindeutig aus den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 2) abgeleitet werden kann. Bei **3a** befinden sich alle Methanobrücken in *e*-Position zueinander (*e,e,e*) und bei **3b** in *trans*-3-Positionen (*trans*-3, *trans*-3, *trans*-3). In **3b** liegen die Methanobrücken auf einem Gürtel um



den Äquator, der um die dreizählige Achse des C_{60} -Gerüsts verläuft. Dabei weisen die entsprechenden 6-6-Bindungen, je nach Enantiomer, entweder nach oben oder nach unten. Mit der spektroskopischen Charakterisierung von **3b** kann auch eindeutig die Struktur von **2c** als *trans*-3-Isomer zugeordnet werden (siehe Tabelle 1). Die auffallend bevorzugte Bildung von **3a** und **3b** (Additionen in *trans*-3- und *e*-Positionen) ist mit den vergleichsweise hohen Ausbeuten von **2c** und **2e** korrelierbar (siehe Tabelle 1). Auch bei der Cyclopropanierung von **2b** und **2d** sind die Hauptreaktionen *trans*-3- und *e*-Additionen.

Der regioselektive Aufbau von Tetra- bis Hexaddukten mit hoher Symmetrie ausgehend von **2a** und **2e** durch *e*-Additionen ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Eingegangen am 1. Oktober 1993 [Z6384]

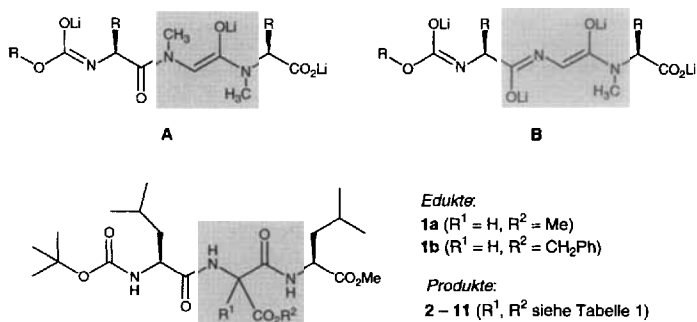
[1] Übersichten: a) R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1993**, 363, 685; b) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1138, zit. Lit.

- [2] J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, U. Bunz, R. Nunlist, G. E. Ball, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7954.
 [3] a) S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6506; b) R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castoro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. DeCamp, G. L. Kenyon, *ibid.* **1993**, 115, 6510.
 [4] A. Hirsch, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 859.
 [5] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957.
 [6] Die Benennung der einzelnen Derivate kann nach der von Chemical Abstracts vorgeschlagenen Nomenklatur, gemäß der spiralförmigen Durchnummerierung aller C-Atome ausgehend von einem Fünfring, erfolgen. Damit liegt jedoch noch keine anschauliche Beschreibung der räumlichen Beziehungen vor wie *ortho*, *meta* und *para* in der Benzolchemie, die für die Diskussion der Regiochemie von Fullenderivaten notwendig wäre.
 [7] **2a–g** zeigen jeweils im FD-Massenspektrum den M^+ -Peak bei $m/z = 1036$ als einzigen Peak im Spektrum. Die UV/VIS-Spektren (CH_2Cl_2) ähneln denen von **1** [5], wobei jeweils signifikante Unterschiede im Bereich von 400 bis 600 nm auftreten. Die FT-IR-Spektren (KBr) zeigen neben den Esterschwingungen typische C_{60} -Banden bei 1427 und 580–514 cm^{-1} .
 [8] In **2e** liegen zwei sp^3 - C_{60} -C-Atome auf der Spiegelebene. Es erscheinen hier daher drei Signale für sp^3 - C_{60} -C-Atome, zwei Signale für die C-Atome der Methylenbrücken und jeweils drei Signale für die Estergruppen.

Herstellung und C-Alkylierungen von Peptiden mit Aminomalonssäure-Bausteinen**

Hans G. Bossler, Pius Waldmeier und Dieter Seebach*

In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, daß sich Oligopeptide, die mehr als zehn Aminosäuren enthalten können, über polyli-thiierte Derivate an Sarkosin- oder Glycin-Bausteinen alkylieren lassen^[1,2]. Diese Methode eignet sich zur Herstellung von Reihen analoger Peptide mit verschiedenen Seitenketten aus einem einzigen Vorläufer, ist aber nur anwendbar, wenn der Peptidenolat-Einheit in Richtung C-Ende eine N-methylierte Aminosäure benachbart ist. Das Verfahren beruht auf dem Prinzip, daß zunächst alle relativ sauren HX-Protonen entfernt werden und schließlich eine CH_2 -Gruppe unter Enolatbildung deprotoniert wird (siehe die Li_3 -^[1] und Li_4 -Derivate^[2] **A** bzw. **B** in Schema 1). Um auch nicht N-alkylierte Oligopeptide durch Alkylierung zu modifizieren, haben wir jetzt dieses Prinzip umgekehrt und die zu substituierende Position zur acidesten Stelle im Molekül gemacht^[3].



Schema 1. Polythiethierte Peptidderivate **A** und **B** (Geometrie an $C=C$ und $C=N$ willkürlich gezeichnet) mit Enolat-Teil sowie C-alkoxycarbonylierte Tripeptide **1–11**.

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. H. G. Bossler, Dipl.-Chem. P. Waldmeier
 Laboratorium für Organische Chemie der
 Eidgenössischen Technischen Hochschule
 ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
 Telefax: Int. +1/262-0529

[**] Teile der Doktorarbeit (Dissertation Nr. 10254) von H. G. Bossler und der Diplomarbeit von P. Waldmeier, beide ETH Zürich, 1993.