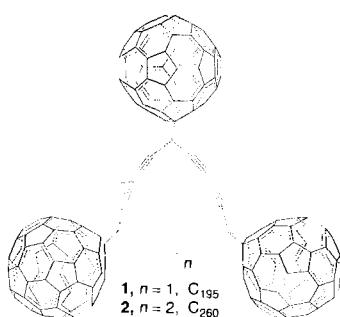


**Lösliche Derivate von  $C_{195}$  und  $C_{260}$ :  
die ersten Verbindungen einer neuen Klasse  
von Kohlenstoffallotropen  $C_{n(60+5)}$ \*\***

Lyle Isaacs, Paul Seiler und François Diederich\*

Professor Hans-Jürgen Bestmann zum 70. Geburtstag gewidmet

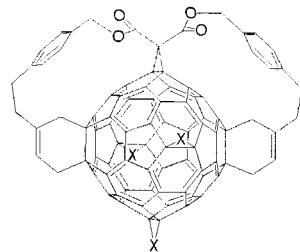
Bei unseren Untersuchungen zu Synthese, Chemie und Materialeigenschaften neuer Kohlenstoffallotrope<sup>[1]</sup> wurde auch unser Interesse an Fulleren-Acetylen-Hybriden geweckt<sup>[2]</sup>. Als Zielmoleküle wählten wir zunächst Verbindungen mit der Summenformel  $C_{n(60+5)}$ , die als Addukte aus *cyclo-C<sub>5n</sub>*<sup>[3]</sup> und  $C_{60}$  angesehen werden können und durch oxidative Cyclisierung ei-



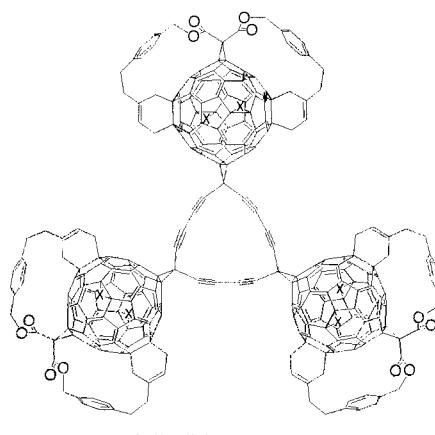
nes Diethinylmethanofulleren synthetisierbar sein sollten<sup>[2]</sup>. So ist die kleinste Verbindung dieser Familie,  $C_{195}$  **1**, eine *cyclo-C<sub>15</sub>*-Verbindung mit drei und die nächstgrößere,  $C_{260}$  **2**, ein *cyclo-C<sub>20</sub>*-Derivat mit vier peripheren Fullerenresten. Verwandte Verbindungen mit  $C_2H_4$ -statt Fullerengruppen wurden kürzlich von Scott, deMeijere et al. beschrieben<sup>[4]</sup>.

Obwohl **1** und **2** stabile Verbindungen sein sollten, schlug ihre Synthese durch oxidative Kupplung von 61,61-Diethinylmethanofulleren[60] fehl<sup>[2]</sup>, da hierbei ein schwer handhabbares Gemisch aus unlöslichen Verbindungen entstand. Daher beabsichtigten wir, Derivate von **1** und **2** mit löslichkeitsfördernden Gruppen an den Fullerenresten herzustellen. Um nicht ein Gemisch aus diastereomeren Makrocyclen zu erhalten, mußten die löslichkeitsfördernden Gruppen der Diethinylmethanofulleren-Cyclisierungskomponente so angebracht werden, daß die beiden freien Ethinylgruppen chemisch äquivalent waren. Unter Nutzung der von uns kürzlich entwickelten Spacer-kontrollierten Fernfunktionalisierung<sup>[5]</sup> strebten wir die Synthese eines  $C_{2v}$ -symmetrischen Diethinylmethanofulleren an, das bei der oxidativen Cyclisierung isomerenreine Derivate von **1** und **2** liefern sollte. Nach dieser Methode haben wir bereits das Hexaaddukt **3** hergestellt, dessen Kristallstruktur jetzt gelöst wurde. Wir geben hier eine vorläufige Beschreibung der Struktur von **3** im Kristall und berichten über die Herstellung von **4** und **5**, den ersten Derivaten der Kohlenstoffallotrope  $C_{195}$  **1** bzw.  $C_{260}$  **2**, sowie über matrixunterstützte Laserdesorptions-Flugzeit-massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI-TOF-MS). Diese ergaben, daß **4** und **5** möglicherweise als direkte Vorstufen von *cyclo-C<sub>15</sub>* **6** bzw. *cyclo-C<sub>20</sub>* **7** verwendet werden können.

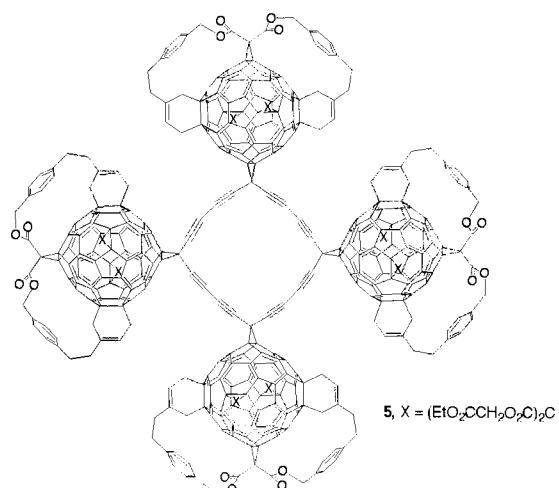
Abbildung 1 zeigt ein Stereobild der Struktur von **3** im Kristall<sup>[6]</sup>, wobei einer der sechs Addenden ungeordnet vorliegt. Die stärksten Deformationen der  $C_{60}$ -Oberfläche treten wie erwartet in den sechs überbrückten Pyracylen-Untereinheiten auf. Die Längen der überbrückten 6-6-Bindungen schwanken zwi-



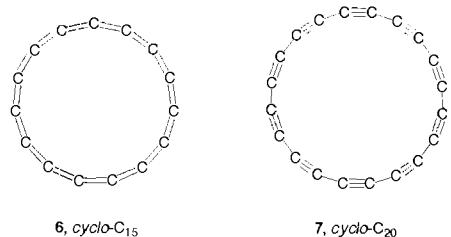
3,  $X = \text{EtO}_2\text{CCCO}_2\text{Et}$



4,  $X = (\text{EtO}_2\text{CCH}_2\text{O}_2\text{C})_2\text{C}$



5,  $X = (\text{EtO}_2\text{CCH}_2\text{O}_2\text{C})_2\text{C}$



schen 1.591(3) und 1.617(3) Å in den Cyclopropanringen und betragen 1.596(3) Å in den Cyclohexenringen. Diese Werte stimmen gut mit den Längen der entsprechenden Bindungen zwischen den Brückenkopfatomen in anderen Methanofullerenen<sup>[7]</sup> und Diels-Alder-Addukten von Fullerenen<sup>[8]</sup> überein.

[\*] Prof. F. Diederich, L. Isaacs, P. Seiler

Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. + 1.632-1109

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Dr. W. Amrein und H.-U. Hediger für die MALDI-TOF-Massenspektren.

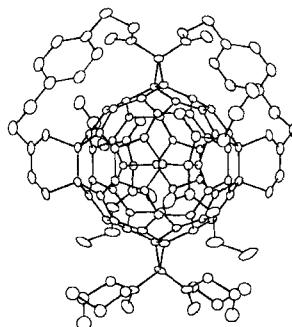
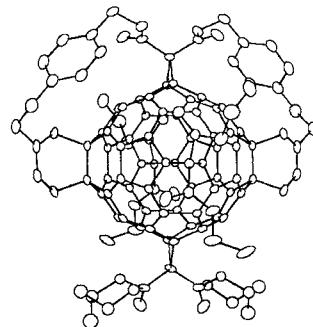
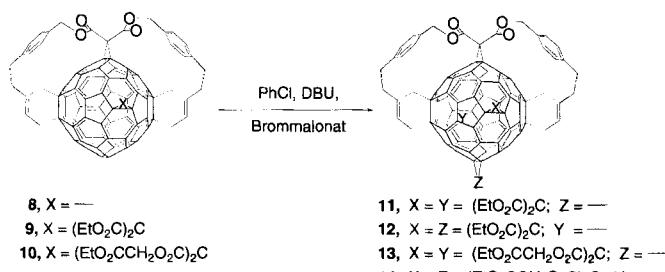


Abb. 1. Stereobild der Struktur von 3 im Kristall.



Auch im restlichen Teil des  $C_{60}$ -Gerüsts treten beträchtliche Deformationen auf. Die acht nicht an eine funktionelle Gruppe gebundenen Sechsringe befinden sich an den Ecken eines kubischen cyclophanartigen Netzes. Die mittleren 6-6- und 6-5-Bindungslängen in diesen Sechsringen betragen 1.386 bzw. 1.426 Å, und die biphenylartigen Bindungen zwischen den Ringen sind im Mittel 1.471 Å lang. Im Vergleich zum  $I_h$ -symmetrischen  $C_{60}$ -Gerüst ist die Bindungsalternanz in diesen Sechsringen von etwa 0.07 (in  $C_{60}$ ) auf 0.04 Å verringert. Der gleiche Trend wurde auch bei den Strukturen zweier analoger Hexaaddukte im Kristall festgestellt<sup>[7, 8]</sup> und dahingehend gedeutet, daß die entsprechenden Sechsringe benzolähnlicher werden.

Als Ausgangsverbindung für die Synthese löslicher Derivate von **1** und **2** wählten wir ursprünglich das  $C_s$ -symmetrische Tetraaddukt **9**<sup>[5]</sup>. Eine Vorstufe, das Trisaddukt **8**<sup>[5]</sup>, ist jetzt in Mengen von 1.3 g pro Ansatz (60% Ausbeute) durch Spacer-kontrollierte doppelte Diels-Alder-Reaktion bei einer Konzentration von etwa 0.6 mm erhältlich (diese Konzentration ist etwa 6mal höher als die zuvor beschriebene). Um für die nachfolgende Einführung einer Diethinylmethanogruppe ein  $C_{2v}$ -symmetrisches Pentaaddukt herzustellen, wurde **9** in PhCl bei 20 °C mit Diethyl- $\alpha$ -brommalonat in Gegenwart von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)<sup>[5, 10]</sup> umgesetzt, wodurch zwei Fullerene-Pentaaddukte,  $C_{2v}$ -**11** und  $C_s$ -**12**, im Verhältnis 80:20 (70%) erhalten wurden (Schema 1). In  $CH_2Cl_2$  bei –40 °C betrug das Verhältnis 75:25 und in  $CCl_4$  bei 20 °C sogar 91:9.

Schema 1. Synthese von  $C_{60}$ -Pentaaddukten.

Diese Ergebnisse waren recht überraschend, da in erster Näherung beide reaktiven 6-6-Bindungen von drei Addenden in äquatorialen Positionen umgeben sind, und somit ähnlich stark aktiviert sein sollten<sup>[11]</sup>. Eine nähere Betrachtung der Molekülstruktur von **9** ergab, daß sich die reaktivere Bindung bezüglich der bereits vorhandenen Addenden in doppelter  $e_{face}$ - sowie einfacher  $e_{edge}$ -Position und die weniger reaktive in zweifacher  $e_{edge}$ - sowie einfacher  $e_{face}$ -Position befinden (Abb. 2). Dies ist der erste experimentelle Hinweis für die durch computergestützte

Rechnungen<sup>[7, 12]</sup> vorhergesagte erhöhte Reaktivität von  $e_{face}$ - gegenüber  $e_{edge}$ -Bindungen. Leider haben **11** und **12** identische  $R_f$ -Werte, so daß eine chromatographische Trennung an  $SiO_2$  nicht möglich war.

In der Hoffnung, einen größeren Unterschied der  $R_f$ -Werte der isomeren  $C_{2v}$ - und  $C_s$ -symmetrischen Pentaaddukte zu erzielen, wurde das ausgehend von Malonsäuredichlorid über **15** hergestellte polarere Brommalonat **16** (Schema 2) nach dem bekannten Verfahren<sup>[5, 10]</sup> an das Trisaddukt **8** addiert. Es entstanden das Tetraaddukt **10** in 70% Ausbeute sowie in Spuren drei isomere Produkte, die leicht chromatographisch (Kieselgel H,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_2Cl_2$ )

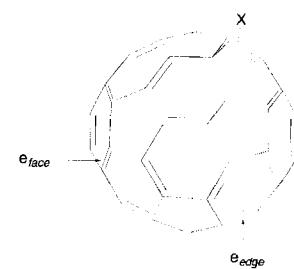
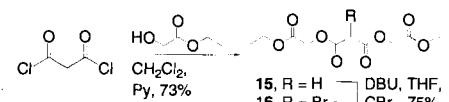


Abb. 2.  $e_{face}$ - und  $e_{edge}$ -Bindungen eines Monoaddukts  $C_{60}X$ . Von der  $e_{face}$ -Bindung aus sieht man auf die Fläche des anellierten Rings, von der  $e_{edge}$ -Bindung aus auf dessen Kante.

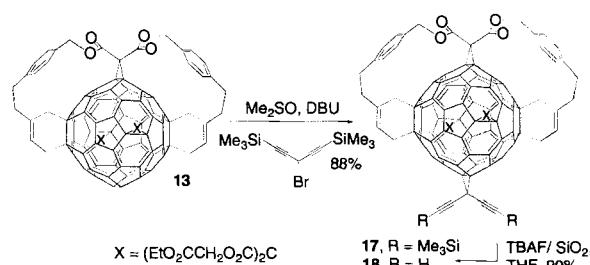
nach dem bekannten Verfahren<sup>[5, 10]</sup> an das Trisaddukt **8** addiert. Es entstanden das Tetraaddukt **10** in 70% Ausbeute sowie in Spuren drei isomere Produkte, die leicht chromatographisch (Kieselgel H,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_2Cl_2$ )



Schema 2. Synthese eines polaren Brommalonats für die Bingel-Reaktion. Py = Pyridin.

abgetrennt werden konnten. Die Umsetzung von **10** mit **16** (Schema 1) lieferte die  $C_{2v}$ - und  $C_s$ -symmetrischen Pentaaddukte **13** bzw. **14** im Verhältnis 71:29 und in Spuren ein drittes Produkt. Das Isomerengemisch konnte leicht säulenchromatographisch an Kieselgel H ( $CH_2Cl_2$ /AcOEt 100/1.5) getrennt werden. Die Strukturen von **13** und **14** werden untermauert durch **16** (erwartet 17) bzw. 30 (erwartet 32) Fulleren-C-Signale in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren sowie durch zwei bzw. drei chemisch nichtäquivalente  $CH_2CO_2Et$ -Gruppen (Verhältnis 1:1 bzw. 1:1:2) in den  $^1H$ -NMR-Spektren. In den MALDI-TOF-Massenspektren der beiden Verbindungen erscheint das Molekülion als Basispeak bei  $m/z$  1712 zusammen mit schwächeren Signalen, die von der Fragmentierung der Malonatgruppen herrühren. Die Lösungen von **13** und **14** in  $CH_2Cl_2$  sind hellorange bzw. orangerot. Entsprechend unterschiedlich sind die UV/Vis-Spektren der beiden Verbindungen: die Endabsorption von **13** tritt bei  $\lambda = 550$  nm auf, die von **14** bei  $\lambda = 590$  nm<sup>[12]</sup>.

Die Diethinylmethanogruppe wurde gemäß der beschriebenen ionischen Route<sup>[2, 13]</sup> durch nucleophile Addition von 1,5-Bis(trimethylsilyl)-3-brompenta-1,4-din und anschließende Protodesilylierung in **13** eingeführt (Schema 3). Die Reaktion ist stark lösungsmittelabhängig: Unter den Bedingungen der Monoaddition an  $C_{60}$  (Toluol, 20 °C) wurde **13** nicht nennens-

Schema 3. Synthese des  $C_{2v}$ -symmetrischen Diethinylmethanofullerenes **18**.

wert und in THF nur teilweise zu **17** umgesetzt. In  $\text{Me}_2\text{SO}$  hingegen verlief die Reaktion glatt und lieferte das gewünschte Dialkylmethanofulleren-Hexaaddukt **17** in 88% Ausbeute.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **17** in  $\text{CDCl}_3$  zeigt nur ein  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Signal, und die 17 Fulleren-C-Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liefern einen schlüssigen Beweis für die  $C_{2v}$ -Symmetrie von **17**. Im MALDI-TOF-Massenspektrum trat das Molekülion wie erwartet bei  $m/z$  1918 auf; der Basispeak bei  $m/z$  1711 entspricht dem Pentaaddukt-Ion **13** $^+$ , das aus dem Molekülion durch Abspaltung der Diethinylmethylengruppe entsteht. Versuche, **17** unter basischen Bedingungen ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MeOH}/\text{THF}$ ) zu desilylieren, führten zur Verseifung der Estergruppen. Die Umsetzung von **17** mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF, 2.75 Äquiv.) auf  $\text{SiO}_2$  in wasserfreiem THF lieferte die Diethinylverbindung **18**, die durch Chromatographie an Kieselgel H ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  100/1.5) in 90% Ausbeute isoliert wurde (Tabelle 1). Der erfolgreiche Einsatz von TBAF zeigt, daß die Reaktivität von  $\text{C}_{60}$ -Hexaaddukten im Vergleich zu der von unsubstituiertem Fulleren gegenüber dem nucleophilen Angriff von Fluorid-Ionen drastisch herabgesetzt ist.

Bei der oxidativen Cyclisierung von **18** ( $c = 0.3 \text{ mM}$ ) unter Glaser-Hay-Bedingungen ( $\text{CuCl}$ ,  $N,N,N',N'$ -Tetramethylthiethylenediamin (TMEDA),  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) entstanden cyclische Oligomere nur in sehr geringen Mengen. Unter Eglinton-Glaser-Kupplungsbedingungen<sup>[13]</sup> (200 Äquiv. wasserfreies  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , wasserfreies Pyridin, Ar) wurden aus **18** ( $c = 0.16 \text{ mM}$ ) zwei

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **4**, **5** und **18**[a, b].

4: Gelber Feststoff; Schmp. > 250 °C; $R_f = 0.28$ (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 100/5); IR (KBr): 1751 ( $\text{C}=\text{O}$ ) $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): $\delta = 7.16$ (br. s, 24 H), 6.19 (t, $J = 5.4 \text{ Hz}$ , 6 H), 5.22 (br. s, 12 H), 4.77 (s, 12 H), 4.71 (s, 12 H), 4.24 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 12 H), 4.20 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 12 H), 3.25 (d, $J = 5.4 \text{ Hz}$ , 12 H), 3.10–2.85 (br. m, 12 H), 1.28 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 18 H), 1.26 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 18 H); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz): $\delta = 166.45$ , 166.43, 162.82, 162.75, 162.57, 155.97, 155.25, 145.81, 145.43, 145.39, 144.59 (br.), 144.18, 143.30 (br.), 143.15 (br.), 142.49, 139.71, 139.49, 139.12 (br.), 138.66, 131.66, 130.29, 128.32 (br.), 125.17, 88.41, 71.77, 70.42, 68.64, 67.77, 65.99, 62.26, 62.22, 61.74, 61.69, 61.63, 61.61, 45.20, 44.77, 42.34 (br.), 39.17 (br.), 34.84 (br.), 34.09 (br.), 21.19, 14.13; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ) = 337 sh (155000), 312 sh (201000), 291 (209000), 250 nm sh (227000); MALDI-TOF-MS: $m/z$ : 5317 (7) [ $M^+$ ], 3603 (21) [ $M^+ - 13$ ], 1894 (11) [ $M^+ - 2 \times 13$ ], 1711 (100) [ $\text{I}^{13}$ ]
5: Gelber Feststoff; Schmp. > 250 °C; $R_f = 0.15$ (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 100/5); IR (KBr): 1752 ( $\text{C}=\text{O}$ ) $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): $\delta = 7.18$ (br. s, 32 H), 6.17 (t, $J = 5.0 \text{ Hz}$ , 8 H), 5.23 (br. s, 16 H), 4.78 (s, 16 H), 4.68 (s, 16 H), 4.24 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 16 H), 4.17 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 16 H), 3.21 (d, $J = 5.0 \text{ Hz}$ , 16 H), 3.10–2.90 (br. m, 16 H), 1.29 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 24 H), 1.24 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 24 H); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): $\delta = 166.47$ , 166.43, 162.80, 162.67, 155.78, 155.24, 145.84, 145.78, 145.55, 145.02, 144.23, 143.30, 143.22, 142.50, 139.76, 139.45, 139.11, 138.51, 131.69, 130.33, 128.36 (br.), 124.80, 75.77, 70.39, 69.49, 68.66, 68.52, 66.01, 62.32, 62.23, 61.74, 61.68, 61.63, 45.18, 44.84, 42.37, 39.26, 34.84, 34.24, 19.84, 14.14, 14.09; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ) = 337 sh (202000), 311 (280000), 291 (292000), 250 nm sh (322000); MALDI-TOF-MS: $m/z$ : 5385 (1) [ $M^+ - 13$ ], 3666 (17) [ $M^+ - 2 \times 13$ ], 1952 (10) [ $M^+ - 3 \times 13$ ], 1734 (48) [ $\text{I}^{13}$ + Na], 1711 (100) [ $\text{I}^{13}$ ]
18: Gelber Feststoff; Schmp. > 270 °C; $R_f = 0.21$ (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); IR (KBr): 2119 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1751 ( $\text{C}=\text{O}$ ) $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): $\delta = 7.15$ (br. s, 8 H), 6.16 (t, $J = 5.2 \text{ Hz}$ , 2 H), 5.21 (br. s, 4 H), 4.77 (s, 4 H), 4.71 (s, 4 H), 4.24 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 4 H), 4.18 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 4 H), 3.21 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$ , 4 H), 3.10–2.85 (br. m, 12 H), 2.42 (s, 2 H), 1.28 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 6 H), 1.23 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 6 H); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz): $\delta = 166.53$ , 166.48, 162.87, 162.80, 162.66, 155.88, 155.22, 145.84, 145.52, 145.49, 144.04, 143.35 (br.), 143.21 (br.), 142.49, 139.56, 139.51, 139.10 (br.), 139.03, 131.67, 130.29, 128.36 (br.), 125.02, 76.89, 71.84, 70.34, 68.63, 65.99, 62.27, 62.23, 61.71, 61.64, 61.63, 61.60, 45.20, 44.67, 42.34, 39.46, 34.83, 34.12, 18.37, 14.14, 14.06; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ) = 353 sh (18700), 308 sh (53400), 286 nm (65600); MALDI-TOF-MS: $m/z$ : 1772 (100%) [ $M^+$ ], 1711 (87) [ $\text{I}^{13}$ ]
[a] MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit 2,5-Dihydroxybenzoësäure oder $\alpha$ -Cyan-4-hydroxyimidsäure als Matrix gemessen. [b] Alle neuen Verbindungen in den Schemata 1 und 2 wurden durch ihre $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-, FT-IR-, EI- oder MALDI-TOF-MS-Daten sowie durch Elementaranalyse oder hochauflösende Massenspektrometrie vollständig charakterisiert.

[a] MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit 2,5-Dihydroxybenzoësäure oder  $\alpha$ -Cyan-4-hydroxyimidsäure als Matrix gemessen. [b] Alle neuen Verbindungen in den Schemata 1 und 2 wurden durch ihre  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-, FT-IR-, EI- oder MALDI-TOF-MS-Daten sowie durch Elementaranalyse oder hochauflösende Massenspektrometrie vollständig charakterisiert.

Hauptprodukte gebildet (DC:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  100/5,  $R_f = 0.28$  bzw. 0.15). Diese beiden gelben Verbindungen wurden durch Chromatographie an Kieselgel H isoliert ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  100/5, danach 100/8.5) und spektroskopisch als cyclisches trimeres  $D_{3h}$ -symmetrisches **4** und cyclisches tetrameres  $D_{4h}$ -symmetrisches **5** identifiziert (Tabelle 1). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden Oligomere zeigen keine Signale für terminale acetylenische Protonen; sie enthalten zwei voneinander unabhängige Sätze von  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ -Signalen und einen Signalsatz für die Cyclohexen-Spacer. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum treten 17 Fullerene-C-Signale auf, die auf eine  $C_{2v}$ -Symmetrie der Fullerenebausteine hindeuten. In Kombination mit dem Methano-C-Signal und nur zwei Acetylen-C-Signalen folgt daraus eine  $D_{nh}$ -Gesamtsymmetrie. Die UV/Vis-Spektren von **4** und **5** sind nahezu identisch und ähneln stark denen anderer Fullerene-Hexaaddukte<sup>[5, 7d]</sup>, wobei die molaren Extinktionskoeffizienten mit der Zahl der Fullereneinheiten pro Molekül zunehmen.

Die Größe der cyclischen Oligomere wurde durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestimmt. Im Massenspektrum von **4** (Abb. 3) erscheinen das Molekülion bei  $m/z$  5317 (berechnet für  $\text{C}_{348}\text{H}_{174}\text{O}_{60}$ : 5314)<sup>[14]</sup> sowie schwächere Signale, die Matrixaddukte des cyclischen Oligomers zugeschrieben werden

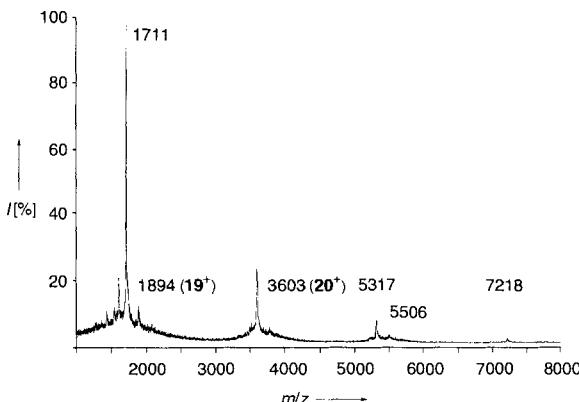
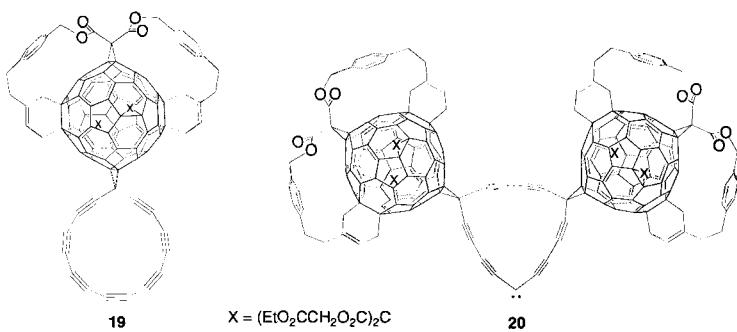


Abb. 3. MALDI-TOF-Massenspektrum von **4**, gemessen im linearen Positiv-Ionen-Modus bei 25 kV Beschleunigungsspannung mit  $\alpha$ -Cyan-4-hydroxyimidsäure als Matrix. Das Signal bei  $m/z$  5506 entspricht einem Matrixaddukt von **4** (berechnet für  $\text{C}_{358}\text{H}_{181}\text{O}_{63}\text{N}$ : 5503) und das bei  $m/z$  7218 einem Addukt aus **4**, einem Matrixmolekül und **13** (berechnet für  $\text{C}_{469}\text{H}_{239}\text{O}_{83}\text{N}$ : 7214).

können, bei höheren  $m/z$ -Verhältnissen. Wie bei **17** und **18** deuten die intensiven Fragmentionsignale auch hier auf die große Neigung von Dialkylmethanofullerenen zur Retroaddition unter Abspaltung des Fullerenen. Der Basispeak tritt im Spektrum von **4** bei  $m/z$  1711 auf, was dem Fullerene-Pentaaddukt-Ion **13** $^+$  entspricht. Durch diese sehr interessante Fragmentierung können auch die verhältnismäßig intensiven Fragmentionsignale bei  $m/z$  3603 (berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{116}\text{O}_{40}$ : 3602) und 1894 (berechnet für  $\text{C}_{126}\text{H}_{58}\text{O}_{20}$ : 1891) erklärt werden, die von der Abspaltung von ein bzw. zwei Fullerene-Pentaaddukt-Einheiten **13** herrühren, durch die Ionen der Bis- und Monofullerenaddukte von *cyclo-C*<sub>15</sub>, **20** bzw. **19**, entstehen. Leider konnte kein Signal für *cyclo-C*<sub>15</sub> $^+$  beobachtet werden, weil die Region um  $m/z$  180 intensive Matrixpeaks aufwies. Die Aufnahme des entsprechenden Spektrums ohne Matrixunterstützung lieferte keine weitergehenden Informationen, da infolge der erforderlichen höheren Laserleistung die löslichkeitserhörenden Gruppen beträchtlich fragmentieren, so daß im Bereich um  $m/z$  180 hier ebenfalls intensive Signale auftraten.



Das Massenspektrum des Cyclisierungsprodukts mit dem niedrigeren  $R_f$ -Wert enthielt keinen Molekülionenpeak für ein tetrameres, pentameres oder hexameres cyclisches Oligomer. Allerdings wurden ein sehr schwaches Signal bei  $m/z$  5385 (berechnet für  $\text{C}_{353}\text{H}_{174}\text{O}_{60}$ : 5374) sowie ein relativ starkes bei  $m/z$  3666 (berechnet für  $\text{C}_{242}\text{H}_{116}\text{O}_{40}$ : 3662) festgestellt. In Analogie zum Fragmentierungsmuster des cyclischen Trimmers **4** entsprechen diese Signale Ionen, die durch die Abspaltung von einem bzw. zwei Molekülen **13** aus dem cyclischen Tetramer **5** entstehen. Das Signal bei  $m/z$  1952 (berechnet für  $\text{C}_{131}\text{H}_{58}\text{O}_{20}$ : 1951) röhrt vom Verlust eines dritten Äquivalents **13** und entspricht dem Addukt-Ion aus **13** und *cyclo-C*<sub>20</sub>. Wegen dieser charakteristischen Fragmentionsignale ist es naheliegend, daß es sich bei dem Oligomer mit dem niedrigeren  $R_f$ -Wert tatsächlich um das cyclische Tetramer **5** handelt. So wie im Spektrum von **4** ist auch hier das Signal des freien *cyclo-C*<sub>20</sub><sup>+</sup> wegen der Matrixpeaks nicht zu erkennen.

Ausgehend von **4** und **5** untersuchen wir derzeit die Bildung und den Nachweis von *cyclo-C*<sub>15</sub><sup>+</sup> bzw. *cyclo-C*<sub>20</sub><sup>+</sup> sowie deren Ion-Molekül-Koaleszenzreaktionen in der Gasphase durch Fourier-Transform-Massenspektrometrie (FT-MS), die bereits erfolgreich zum Studium anderer *cyclo-C<sub>n</sub>*-Verbindungen eingesetzt wurde<sup>[3 b, 15]</sup>. Ziel weiterer Untersuchungen ist die Synthese von weniger hoch und reversibel funktionalisierten  $\text{C}_{195}$ - und  $\text{C}_{260}$ -Derivaten sowie letztlich die Herstellung der Kohlenstoff-allotrope  $\text{C}_{195}$  **1** und  $\text{C}_{260}$  **2**.

### Experimentelles

**4** und **5**: Zu einer Suspension von 8 g Molekularsieb (4 Å) in einer Lösung von wasserfreiem  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (2.345 g, 12.91 mmol) in 380 mL Pyridin tropfte man unter Ar eine Lösung von **18** (114.4 mg, 0.065 mmol) in 20 mL Pyridin in 3.75 h. Nach 20 h wurde das Reaktionsgemisch in 300 mL Toluol gegossen, mit wäßriger  $\text{CuSO}_4$ -Lösung (Entfernen von Pyridin) sowie gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel H wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  (100/5) zunächst das Trimer **4** und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  (100/8.5) dann das Tetramer **5** isoliert. Nach Zugabe von Cyclohexan und Einengen kristallisierten die Produkte aus, die abfiltriert und mit Cyclohexan gewaschen wurden. Man erhielt **4** (37.1 mg, 32%) und **5** (23.8 mg, 21%) als gelbe Feststoffe.

Eingegangen am 8. März 1995 [Z 7773]

**Stichworte:** *cyclo-C<sub>n</sub>*-Verbindungen · Fullerene · Kohlenstoff-allotrope

- [1] a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *31*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; b) F. Diederich, *Nature (London)* **1994**, *369*, 199–207.
- [2] a) H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1427–1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1366–1368; b) Y.-Z. An, Y. Rubin, C. Schaller, S. W. McElvany, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 2927–2929.
- [3] a) F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science* **1989**, *245*, 1088–1090; b) S. W. McElvany, M. M. Ross, N. S. Goroff, F. Diederich, *ibid.* **1993**, *259*, 1594–1596; c) F. Diederich, Y. Rubin, O. L. Chapman, N. S. Goroff, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1441–1457.
- [4] a) L. T. Scott, M. J. Cooney, C. Otte, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, P. J. Carroll, A. B. Smith III, A. deMeijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10275–

10283; b) A. deMeijere, S. Kozhushkov, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, M. J. Cooney, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 934–936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 869–871.

- [5] L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2434–2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2339–2342.

[6] Kristallstrukturdaten von **3** ( $\text{C}_{110}\text{H}_{60}\text{O}_{16} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $M_r = 1793.8$ ): monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $\rho_{\text{per}} = 1.47 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 17.680(4)$ ,  $b = 21.164(4)$ ,  $c = 21.740(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.63(2)^\circ$ ,  $V = 8118(3) \text{ \AA}^3$ , Enraf-Nonius-CAD-Diffraktometer,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $T = 233 \text{ K}$ . Einkristalle wurden durch sehr langsame Verdampfen einer Lösung von **3** in Benzol/Acetonitril erhalten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst und durch Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methode mit einer isotropen Extinktionskorrektur und einem exponentiell modifizierten Gewichtungsfaktor ( $r = 5 \text{ \AA}^2$ ) verfeinert. Eine der Malonsäurediethylestergruppen liegt ungeordnet vor (siehe Abb. 1).  $R(F) = 0.049$ ,  $wR(F) = 0.063$ , 663 Variable, 6061 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$  und  $0 \leq 70^\circ$  (geordnete Schweratome anisotrop, ungeordnete Atome isotrop einbezogen). Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

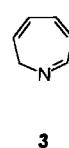
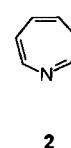
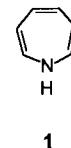
- [7] a) H. L. Anderson, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1691–1694; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1628–1631; b) J. Osterrot, M. Nieger, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1607–1608; c) E. F. Paulus, C. Bingel, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 143–146; d) I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, persönliche Mitteilung zur Kristallstrukturanalyse eines Hexakis(bisethoxycarbonyl)methano-Addukts von  $\text{C}_{60}$ ; siehe auch A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385–9386.
- [8] a) Y. Rubin, S. Khan, D. I. Freedberg, C. Yeretzian, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 344–345; b) F. Diederich, U. Jonas, V. Gramlich, A. Herrmann, H. Ringsdorf, C. Thilgen, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2445–2553; c) P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, V. Enkelmann, G. Frank, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 854–856; d) P. Seiler, A. Herrmann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 344–354.
- [9] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9408–9409; bezüglich eines Hexaaddukts aus 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und  $\text{C}_{60}$  siehe B. Kräutler, J. Mayollo, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 69–71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 87–88.
- [10] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.
- [11] a) A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437–438; b) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, New York, **1994**.
- [12] L. Isaacs, F. Diederich, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraith, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3614–3625.
- [14] Angegeben ist der intensivste berechnete Molekülionenpeak.
- [15] Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 495–500.

### Erste Synthese von 2*H*-Azepin\*\*

Dieter Hamprecht, Kurt Polborn und Wolfgang Steglich\*

Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

Aus der Reihe der Azepin-Grundkörper sind bisher nur 1*H*- und 3*H*-Azepin **1** bzw. **2** durch die Pionierarbeiten von Hafner<sup>[1]</sup> und Vogel et al.<sup>[2]</sup> bekannt. Angeregt durch das Vorkommen von 2*H*-Azepinen in der Natur<sup>[3]</sup> haben wir nun eine



[\*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. D. Hamprecht, Dr. K. Polborn  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-80333 München  
Telefax: Int. + 89/5902-604  
E-mail: wos@org-chemie.uni-muenchen.de

[\*\*] Wir danken Dr. B. Steffan für die Durchführung der NMR-Experimente. D. H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.