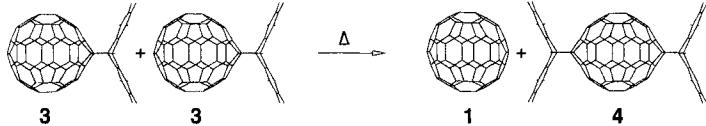


Eine topochemisch kontrollierte, regiospezifische
Fulleren-Bisfunktionalisierung**

Bernhard Kräutler*, Thomas Müller, Joseph
Mayollo, Karl Gruber, Christoph Kratky, Philippe
Ochsenbein, Dieter Schwarzenbach und
Hans-Beat Bürgi

Die Fullerenen haben als molekulare Kohlenstoff-Allotrope^[1, 2] neue Forschungsgebiete im Grenzbereich von Molekül- und Festkörper-Wissenschaften eröffnet^[3, 4]. Derivatisierungen in Lösung^[5, 6] haben in den letzten Jahren zu an der Außenseite beeindruckend regioselektiv multifunktionalisierten Fullerenen geführt^[7–9]. Alternativ könnten Kristall-Engineering^[10] und Festkörperchemie einen neuartigen Zugang zu spezifisch (organosubstituierten) Fullerenen eröffnen. Wir berichten hier über eine ungewöhnlich einheitliche und topochemisch kontrollierte^[11, 12] Fulleren-Refunktionalisierung, die auf einem intermolekularen und (im Festkörper) bisher unbekannten thermischen Anthrazentransfer beruht. Zusätzlich beschreiben wir die röntgenographische Charakterisierung des kristallinen Cycloaddukts **2** aus C₆₀ **1** und 1,3-Cyclohexadien^[13]. Unsere Untersuchungen wurden durch die in Einkristallen von **2** beobachtete Molekülpackung angeregt, die durch eine orientierte, lineare Stapelung der Fullerene- und Cyclohexen-Einheiten charakterisiert ist. Die hier vorgestellten Befunde dürften der Festkörperchemie neue Wege erschließen.

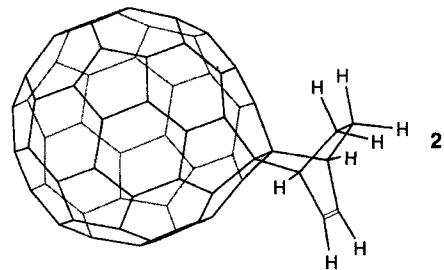
Das kristalline 6,6-Monoaddukt **3** aus **1** und Anthrazen^[14–16] erfährt eine regiospezifische, thermische Umwandlung in eine feste (1:1)-Mischung aus **1** und dem antipodalen 6,6-Anthrazen-Bisaddukt **4**^[15, 16]. Zehnminütiges Erhitzen ei-



ner Sauerstoff-freien Probe von kristallinem **3** auf 180 °C führte zu **1** und **4** (je 48%; 96% Umsatz, keine anderen Komponenten detektierbar). Die Thermolysemischung wurde zunächst mit einem 500-MHz-¹H-NMR-Spektrum in Lösung auf ihren relativen Gehalt an **3** und **4** untersucht, nach der chromatographischen Trennung wurden der Umsatz und die Ausbeuten an **1**, (**3**) und **4** ermittelt. Die Struktur des in Lit. [15] erstmals beschriebenen Bisaddukts **4** wurde nach dessen Isolierung NMR-spektroskopisch, FAB-massenspektrometrisch und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt^[17]. Das Resultat der Thermolyse des kristallinen Monoaddukts **3** steht im Gegensatz zu jenem der Thermolyse in Lösung, bei der sich **3** nach früheren

Befunden^[15] zu **1** und Anthrazen zersetzt. In einem Kontrollexperiment wurde das Monoaddukt **3** (76 mM) mit Anthrazen (160 mM) in Schwefelkohlenstoff 28 Tage bei Raumtemperatur umgesetzt. Dabei wurde bei einem Umsatz von 52% die Bildung von ca. 45% einer Mischung aus fünf Bisaddukten und von etwa 3% Fulleren **1** festgestellt. Der Anteil des antipodalen Bisaddukts **4** beträgt nur etwa 1.6%.

Aus einer Lösung des Diels-Alder-Addukts **2** aus **1** und 1,3-Cyclohexadien^[13] in *o*-Dichlorbenzol wurden Einkristalle er-



halten und röntgenographisch analysiert^[18]. Im Kristall, Zusammensetzung {**2** · 2C₆H₄Cl₂}, sind die Moleküle **2** columnar gestapelt, was auf intermolekulare Kontakte zwischen der konvexen Fullerenoberfläche einerseits und der konkaven Cyclohexenhälfte andererseits zurückzuführen ist (Abb. 1 oben).

Dabei sind die Moleküle so angeordnet, daß der Bereich der Fullerenoberfläche eines Moleküls **2**, der durch die Cyclohexenhälfte des Nachbarmoleküls erkannt wird, antipodal zur eige-

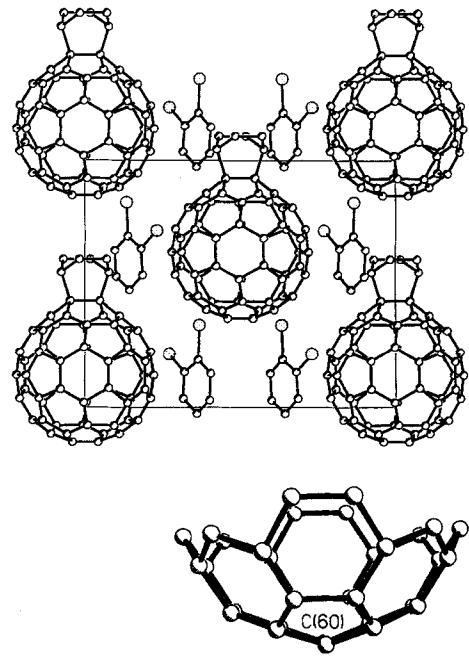
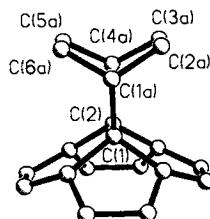


Abb. 1. Oben: Kristallpackung von {**2** · 2C₆H₄Cl₂} in der kristallographischen *a*,*b*-Ebene; die molekularen Stapel sind parallel zur *b*-Achse angeordnet. Rechts: intermolekulare Kontakte zwischen dem konvexen [60]Fulleren **1** und der konkaven Cyclohexen-Einheit; kürzeste intermolekulare Distanzen [Å]: C(55)···C(2a) und C(60)···C(5a) 3.51, C(55)···C(6a) und C(60)···C(3a) 3.53. Die Kristallsymmetrie erfordert ungeordnete HC=CH- und H₂C—CH₂-Bindungen der Cyclohexen-Einheiten.



[*] Prof. Dr. B. Kräutler, Mag. T. Müller, Mag. J. Mayollo
Institut für Organische Chemie der Universität
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)
Telefax: Int. +512/507-2892
E-mail: Bernhard.Kraeutler@uibk.ac.at

Dr. K. Gruber, Prof. Dr. C. Kratky
Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)
Dr. P. Ochsenbein, Prof. Dr. H.-B. Bürgi^{††}
Laboratorium für Kristallgraphie der Universität Bern (Schweiz)

Prof. Dr. D. Schwarzenbach
Laboratoire de Crystallographie, Université de Lausanne (Schweiz)

[†] Korrespondenzautor für die Röntgenstrukturanalyse

[**] Wir danken Dr. R. Konrat und M. Tollinger für NMR-Spektren, Univ.-Doz. Dr. K.-H. Ongania und Mag. A. Rieder für Massenspektren sowie Dr. G. Färber für Zeichnungen.

nen Cyclohexen-Einheit liegt und die an diesem Kontakt beteiligte Fullerene-6,6-Bindung (C(55)-C(60)) parallel zum Vektor zwischen den Brückenkopfatomen (C(1a) & C(4a)) der benachbarten Cyclohexen-Einheit zu liegen kommt (Abb. 1 unten). Ähnliche Kontakte (zwei pro Molekül) wurden in Kristallen des Bisaddukts **4** beobachtet^[17]. Die Einkristalle des Monoaddukts **3** waren für eine komplette Strukturbestimmung zu klein, es war aber möglich, die Maße der Elementarzelle ($a = 12.8(1)$, $b = 16.9(1)$, $c = 16.6(1)$ Å, $\beta = 194.2(1)$) und die Raumgruppe ($P2_1/m$ oder $P2_1$) zu ermitteln. Aus beiden Beobachtungen zusammen kann abgeleitet werden, daß die Monoaddukt moleküle **3** Stapel bilden, die jenen in kristallinem **2** (Abb. 1) ähnlich sind^[19].

Die selektive thermische Umwandlung des Monoaddukts **3** in das Fullerene **1** und das antipodale Bisaddukt **4** kann auf einen intermolekularen Anthrazentransfer im Festkörper zurückgeführt werden, bei dem ein Eduktmolekül als Anthrazen-Donor und sein Nachbarmolekül als Anthrazen-Acceptor fungieren. Diese unseres Wissens präzedenzlose Reaktion kann anhand der Packung der Eduktmoleküle im Kristall rationalisiert werden: Die kritischen 6,6-Bindungen von **3** sind für den Anthrazentransfer geeignet ausgerichtet. Diese Anordnung ermöglicht die Reaktion nicht nur geometrisch, sondern macht sie nach Orbitalsymmetrie-Kriterien als Kombination von (potentiell synchronisierten) [4 + 2]-Cycloreversions- und [4 + 2]-Cycloadditionsschritten auch thermisch erlaubt.

Ein zweiter beachtenswerter Aspekt der Umwandlung von **3** in **1** und **4** im Festkörper ist das hohe Maß an Beibehaltung der Molekül- und Atompositionen beim Übergang vom Edukt zum Produktzustand. Wegen ihres sphärischen Aufbaus werden die Fullerene-Einheiten in den Cycloadditionen/Cycloreversionen nur wenig deformiert. Darüber hinaus scheint die für den kristallinen Eduktzustand angenommene koaxial ausgerichtete Anordnung in den Produktzustand übernommen zu werden (Abb. 2). (1:1)-Cokristallate der Produktkomponenten **1** und

4 können aus konzentrierten Lösungen gewonnen werden. All diese Befunde sind in Einklang mit der Vorstellung, daß der hier vorgestellte Anthrazentransfer unter topochemischer Kontrolle abläuft.

Die hier beschriebene Reaktion im Festkörper führt nicht nur mit hoher Regioselektivität, sondern auch mit hohem Umsatz zum antipodalen Bisaddukt **4**. Offensichtlich ist sie im geordneten Festkörper sowohl kinetisch als auch thermodynamisch begünstigt. Die berechneten Dehydrierungsenergien von 1,2-Dihydro-[60]fulleren und dem antipodalen Tetrahydro-[60]fulleren^[6] deuten auf nur kleine enthalpische Beiträge zur thermodynamischen Triebkraft dieser Reaktion hin. Die vorhandene Strukturinformation zeigt aber, daß die Anordnung der konvexen Fullerensphären und der konkaven Rezeptorstellen der Dien-Addenden im Kristall recht starr ist, während unsubstituierte, sphärische Fullerene-Moleküle häufig statische^[20] oder dynamische^[21, 22] Orientierungsfehlordnung zeigen. Man kann deshalb annehmen, daß die höhere Beweglichkeit des Produktmoleküls **1** (nicht aber von **4**) hinsichtlich Rotation den Produktzustand im Festkörper stabilisiert, so daß die hochselektive Umwandlung von **3** in **1** und **4** weitgehend durch eine Entropiezunahme angetrieben wird.

Die hier vorgestellten Resultate zeigen auf, daß die Kombination aus Kristall-Engineering^[10] und topochemischer Reaktionskontrolle^[11] neue Wege zur Herstellung von spezifischen Fullerenderivaten erschließen kann. Umgekehrt können sich Fullerene als vielseitige Gerüste für den Entwurf und für die Synthese von „programmierten“, molekularen Komponenten^[23] erweisen, die sich zu nützlichen, geordneten festen Materialien organisieren. Der außergewöhnliche sphärische Aufbau der Fullerene erweitert das Gebiet der supramolekularen Chemie um neue Strukturmotive, welche die Möglichkeiten des Kristall-Engineerings bereichern und dadurch zu neuen Entwicklungen in den Materialwissenschaften beitragen können.

Eingegangen am 21. Dezember 1995 [Z 8675]

Stichworte: Festkörperchemie · Fullerene · Kristall-Engineering · Topochemie

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–356.
- [3] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1124.
- [4] *The Fullerenes* (Hrsg.: H. W. Kroto, D. R. M. Walton), Cambridge University Press, Cambridge, **1993**.
- [5] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157–161.
- [6] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [7] A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385–9386.
- [8] L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2434–2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2339–2342.
- [9] B. Kräutler, J. Mayollo, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 69–71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 87–89.
- [10] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering – The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2327.
- [11] *Organic Solid State Chemistry* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- [12] H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1115–1166.
- [13] B. Kräutler, J. Mayollo, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5033–5042.
- [14] J. A. Schlueter, J. M. Seaman, S. Taha, H. Cohen, K. R. Lykke, H. H. Wang, J. M. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 972.
- [15] M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1296.
- [16] T. Ishida, M. Tsuda, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *Fullerene Sci. Technol.* **1994**, *2*, 155–164.
- [17] B. Kräutler, T. Müller, P. Ochsenebein, H.-B. Bürgi, noch unveröffentlicht.

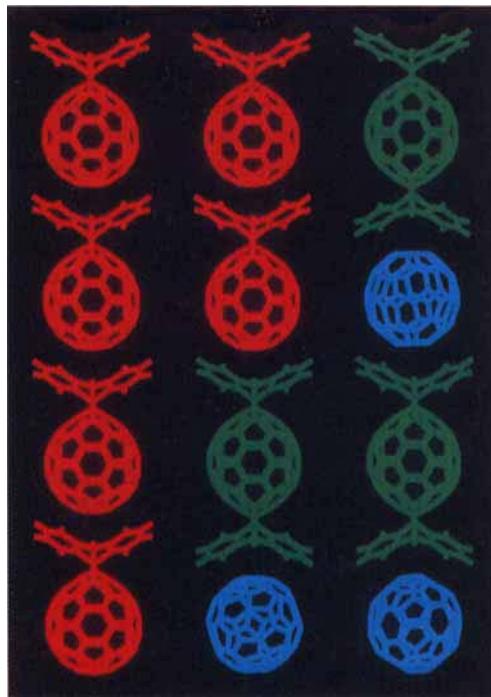


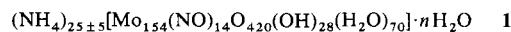
Abb. 2. Schematische Darstellung des Anthrazentransfers. Ein Stapel aus Molekülen **3** (links) wandelt sich im Festkörper in einen Stapel um, der abwechselnd aus **1** und **4** aufgebaut ist (rechts).

- [18] Kristallstrukturbestimmung: Kristall-Dimensionen: $0.38 \times 0.17 \times 0.14 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2_1$, $a = 16.418(3)$, $b = 12.720(3)$, $c = 10.466(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105.00(3)^\circ$, zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, $\rho_{\text{ber.}} = 1.722 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 75.9^\circ$, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$, $\omega/2\theta$ -Scan, $T = 178(2) \text{ K}$, 4216 Reflexe gemessen, davon 2232 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0644$), Lp-Korrektur, $\mu = 3.030 \text{ mm}^{-1}$, Strukturbestimmung mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-Verfeinerung über alle unabhängigen F^2 , C- und Cl-Atome anisotrop, H-Atome isotrop verfeinert, 374 Parameter, 20 „Restraints“. Die Lösungsmittelmoleküle wurden als planar eingeschränkt ($\sigma = 0.02 \text{ \AA}$) und mit sechs gleichen C-C-Distanzen ($\sigma = 0.02 \text{ \AA}$) und zwei gleichen C-Cl-Distanzen ($\sigma = 0.02 \text{ \AA}$) berücksichtigt. Die Richtungen der C-H-Vektoren wurden nach stereochemischen Kriterien festgelegt und die C-H-Distanzen variabel belassen. $R1(F)$, alle Daten) = 0.056, $\omega R2(F^2)$, alle Daten) = 0.107, GOOF(F^2) = 3.55, max. und min. Restelektronendichte 0.6 bzw. -0.66 e \AA^{-3} . Berechnungen mit SHELXL92 (G. M. Sheldrick, Program for the Refinement of Crystal Structure, Universität Göttingen, 1992). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-29“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: tched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [19] Aufgrund des Volumens der Elementarzelle von 3 (ca. 3595 \AA^3) und der Raumgruppensymmetrie kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die Elementarzelle vier Moleküle 3, aber keine Lösungsmittelmoleküle enthält. Mit dieser Annahme ist die berechnete Dichte ca. 1.67 g cm^{-3} , liegt also zwischen jener von 2 (1.722 g cm^{-3}) und jener von 4 (1.561 g cm^{-3}). Die Raumgruppensymmetrie verlangt zwei Molekülschichten, eine bei y und eine bei $y + 1/2$. Die Verteilung von 1171 Intensitätsmessungen mit $I(hkl)/\sigma(I) \geq 3$ zeigt, daß Intensitäten mit $(h+l)$ gerade zweimal so häufig und durchschnittlich doppelt so groß sind wie die Intensitäten für $(h+l)$ ungerade. Aus dieser Beobachtung läßt sich auf eine Pseudo-Translationsperiode $(a+c)/2$ schließen. Innerhalb einer Schicht müssen die Moleküle 3 durch Translationen entlang a in Beziehung stehen. Dies bedeutet, daß jedes C_{60} -Fragment von 3 sechs nächste Nachbarn hat, zwei bei 10.1 \AA ($\pm a/2 \pm c/2$), zwei bei 10.8 \AA ($\pm a/2 \pm c/2$) und zwei bei 12.8 \AA ($\pm a$). Diese Abstände sind ähnlich jenen, die in kristallinem 2 gefunden wurden, bei dem sie 10.38 \AA zwischen den Stapeln und 12.72 \AA innerhalb der Stapeln betragen. Der erste Wert ist nahe dem Durchschnitt von $10.45 = (10.1 + 10.8)/2 \text{ \AA}$ in 3, der zweite beinahe gleich dem Wert von 12.8 \AA in 3. Aus diesen Ähnlichkeiten schließen wir, daß Schichten von 3 eine Stapelung analog jener in 2 zeigen (siehe Abb. 1). Dieser Schluß wird durch die Kristallstruktur von 4 gestützt, die durch lineare C_{60} -„Anthrazene“- $\cdots C_{60}$ -Motive mit einer Distanz von 12.77 \AA zwischen den C_{60} -Zentren gekennzeichnet ist [17] (vs. 12.8 \AA in den postulierten linearen C_{60} -„Anthrazene“- $\cdots C_{60}$ -Motiven von 3). Wie danken Dr. F. Pichierri und S. Capelli für Messungen an der Swiss-Norwegian Beam Line (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble).
- [20] O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1339–1351.
- [21] H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Lu, Y. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 667–670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 640–643.
- [22] H.-B. Bürgi, R. Restori, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, *49*, 832–838.
- [23] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.

Molybdänblau – ein 200 Jahre altes Geheimnis wird gelüftet**

Achim Müller*, Jochen Meyer, Erich Krickemeyer und Ekkehard Diemann

„This is a substance or group of substances about which there has been much discussion“, lesen wir in einem etwas älteren Standard-Lehrbuch der Anorganischen Chemie^[11]. Diese Aussage bezieht sich auf ein blaues (in der Regel amorphes) Material, welches zum ersten Mal 1778 von C. W. Scheele erwähnt wurde und heute als „Molybdänblau“ bekannt ist^[12]. Erste Angaben zu seiner Zusammensetzung finden sich bei J. J. Berzelius (1826)^[13]. Seit dieser Zeit war dieses Material Gegenstand vieler Publikationen^[4, 5], und Generationen von Studenten und Chemikern benutzten den „Molybdänblau-Test“ als einfache, schnelle und empfindliche Methode zum Nachweis von Molybdän^[6]. Die Konstitution dieser Verbindung(en) blieb dennoch unklar^[7–10], und so verwundert es nicht, daß man viele der bemerkenswerten Eigenschaften nicht erklären konnte. Wir zeigen hier, daß das Anion der kürzlich von uns nach einer nützlichen Strategie^[11] zur Bildung immer größerer Cluster synthetisierten blau-schwarzen, kristallinen Verbindung **1**^[12] ($n \approx 350$)



offensichtlich archetypisch für die Verbindungen ist, die als „amorphes Molybdänblau“ bezeichnet werden^[13]. Nach Untersuchung der nach bekannten Methoden erhaltenen Produkte sowie einiger analytischer Nachweisreaktionen waren Ähnlichkeiten zwischen den Eigenschaften des Molybdänblaus und denen von **1** unübersehbar (siehe Abb. 1)^[17]. Im besonderen haben wir uns mit der Reduktion angesäuerter, wäßriger Molybdatlösungen a) mit $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{SO}_4$, b) mit SnCl_2 , c) mit elementarem Fe und d) mit elementarem Zn^[4] sowie e) photochemisch induziert mit Ameisensäure^[15] beschäftigt. Während wir in den Fällen (c) und (d) nur „amorphe“ Niederschläge mit einem entsprechend niedrigen Kristallinitätsgrad erhielten, konnten wir bei (a) und (b) geringe Mengen eines schwarzen blauen, homogenen Materials mit einem höheren Kristallinitätsgrad isolieren. Es war daher möglich, in diesen Fällen Spektren einer homogenen, definierten Festsubstanz aufzunehmen und mit denen der amorphen blauen Niederschläge (mit möglicherweise nicht konstanter Zusammensetzung) zu vergleichen. So weisen die IR-Spektren dieser Verbindungen mit Ausnahme einer ausgeprägten Bande bei 728 nm , die mit einer der beiden Valenzschwingungen der $\{\text{MoNO}\}$ -Gruppe assoziiert werden kann, große Ähnlichkeit mit dem IR-Spektrum von **1** auf^[12] (Abb. 1 A). Gleicher gilt für die entsprechenden Resonanz-Raman-Spektren (Nd-YAG-Laser; $\lambda_e = 1064 \text{ nm}$; Inter-Valence-Charge-Transfer(IVCT)-Bande bei ca. 1070 nm), die jeweils eine Serie von fünf charakteristischen Banden im Bereich zwischen 900 und 200 cm^{-1} zeigen (Abb. 1 B). Durch eine einfache Normalkoordinatenanalyse konnten diese $\{(\text{Mo}^{V/VI})_m\text{O}\}$ -Fragmenten zugeordnet werden ($m = 2, 3, 4$)^[23]. Auch die Resonanz-Raman-Spektren der auf den unterschiedlichen bekannten

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. J. Meyer, E. Krickemeyer, Dr. E. Diemann
Fakultät für Chemie der Universität
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld
Telefax.: Int. + 521/106-6003
E-mail: amueller@cheops.chemie.uni-bielefeld.de

[**] Wir danken Dr. H. Böggel, F. Hellweg, Dipl.-Chem. B. Hollmann, Dipl.-Chem. C. Menke, Dipl.-Chem. F. Nonnenbruch, Dipl.-Ing. M. Ohm, Dipl.-Chem. F. Peters, Dr. W. Plass, Dipl.-Chem. M. Randerath und Dipl.-Chem. C. Serain für ihre Mitarbeit.