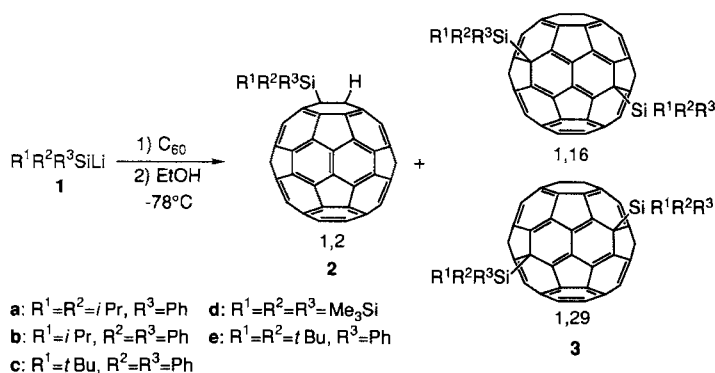


- Atom-Ladungen für 1 (C_{3v} , Triplett) und 1 (C_s , Singulett, Werte in Klammern): C(1): 0.020 (0.036); C(2): -0.222 (-0.218); C(3): -0.222 (-0.164); C(4): 0.020 (0.080); C(5): -0.222 (-0.145); C(10): -0.161 (-0.072).
- [22] H. Jiao, P. von R. Schleyer in *AIP Conference Proceedings* 330, E.C.C.:C.1, Computational Chemistry (Hrsg.: F. Bernadi, J. L. Rivail), American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1995.
- [23] a) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1991, 107, 368; b) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5970.
- [24] K. J. van den Berg, S. Ingeman, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* 1993, 28, 527.
- [25] Zu Details bezüglich der Verlängerung der Fluglänge siehe: C. A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, im Druck.
- [26] *Gaussian 94, Revision B.2*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1995.
- [27] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* 1968, 24, 1083.
- [28] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 1988, 88, 899.



Schema 1. Synthese der Mono- und Disilyl- C_{60} -Addukte 2 bzw. 3. Für spektroskopische Daten der Produkte siehe Tabelle 1. 1,2 etc. steht für die Art der Addition.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von 2a–c, 3d, 3e [a].

<p>2a (brauner Feststoff): 1H-NMR: $\delta = 1.58$ (d, $J = 7.5$, 6H), 1.73 (d, $J = 7.5$, 6H), 2.33 (sept, $J = 7.5$, 2H), 6.93 (s, 1H), 7.5–7.6 (m, 3H), 8.1–8.2 (m, 2H); ^{13}C-NMR: $\delta = 12.79$ (d), 19.53 (q), 19.99 (q), 58.87 (d, 1C), 60.94 (s, 1C), 128.20 (d), 130.22 (d), 131.22 (s), 134.01 (s, 2C), 135.69 (s, 2C), 136.08 (d), 140.03 (s, 2C), 140.11 (s, 2C), 141.19 (s, 2C), 141.28 (s, 2C), 141.41 (s, 2C), 141.58 (s, 2C), 141.69 (s, 2C), 142.10 (s, 2C), 142.33 (s, 2C), 142.38 (s, 2C), 143.35 (s, 2C), 144.29 (s, 2C), 144.40 (s, 2C), 144.52 (s, 2C), 145.18 (s, 2C), 145.32 (s, 2C), 145.35 (s, 2C), 145.95 (s, 3C), 146.10 (s, 2C), 146.18 (s, 2C), 146.21 (s, 2C), 146.48 (s, 1C), 147.08 (s, 4C), 147.42 (s, 2C), 153.87 (s, 2C), 157.36 (s, 2C); ^{29}Si-NMR: $\delta = 5.42$; FAB-MS: m/z: 912–915 (M^+)</p> <p>2b (brauner Feststoff): 1H-NMR: $\delta = 1.43$ (d, $J = 7.3$, 6H), 2.35 (sept, $J = 7.3$, 1H), 7.03 (s, 1H), 7.5–7.6 (m, 6H), 8.2–8.3 (m, 4H); ^{13}C-NMR: $\delta = 11.88$ (d), 19.19 (q), 59.29 (d, 1C), 60.68 (s, 1C), 128.33 (d), 130.39 (s, 2C), 130.62 (d), 134.53 (s, 2C), 135.70 (s, 2C), 136.98 (d), 140.10 (s, 2C), 140.22 (s, 2C), 141.38 (s, 4C), 141.52 (s, 2C), 141.69 (s, 2C), 141.81 (s, 2C), 142.20 (s, 2C), 142.44 (s, 2C), 142.47 (s, 2C), 143.40 (s, 2C), 144.47 (s, 2C), 144.53 (s, 2C), 144.61 (s, 2C), 145.31 (s, 2C), 145.37 (s, 2C), 145.46 (s, 2C), 146.02 (s, 2C), 146.08 (s, 2C), 146.21 (s, 2C), 146.30 (s, 2C), 146.32 (s, 2C), 146.63 (s, 1C), 147.20 (s, 1C), 147.32 (s, 2C), 147.47 (s, 2C), 153.95 (s, 2C), 157.03 (s, 2C); ^{29}Si-NMR: $\delta = 0.88$; FAB-MS: m/z: 946–949 (M^+)</p> <p>2c (brauner Feststoff): 1H-NMR: $\delta = 1.59$ (s, 9H), 7.14 (s, 1H), 7.5–7.6 (m, 6H), 8.3–8.4 (m, 4H); ^{13}C-NMR: $\delta = 22.03$ (s), 29.60 (q), 60.11 (d, 1C), 60.99 (s, 1C), 128.03 (d), 130.35 (d), 131.30 (s, 2C), 134.81 (s, 2C), 135.76 (s, 2C), 137.69 (d), 139.79 (s, 2C), 140.10 (s, 2C), 141.25 (s, 2C), 141.30 (s, 2C), 141.47 (s, 2C), 141.73 (s, 2C), 141.79 (s, 2C), 142.16 (s, 2C), 142.44 (s, 2C), 142.47 (s, 2C), 143.38 (s, 2C), 144.49 (s, 2C), 144.55 (s, 2C), 144.56 (s, 2C), 145.27 (s, 2C), 145.29 (s, 2C), 145.41 (s, 2C), 146.04 (s, 2C), 146.08 (s, 2C), 146.29 (s, 4C), 146.61 (s, 1C), 147.10 (s, 1C), 147.39 (s, 2C), 147.60 (s, 2C), 153.95 (s, 2C), 156.96 (s, 2C); ^{29}Si-NMR: $\delta = -0.46$; FAB-MS: m/z: 960–963 [($M^+ + 1$)-Cluster]</p> <p>3d (dunkelroter Feststoff): 1H-NMR: $\delta = 0.38$ (s, 54H); ^{13}C-NMR: $\delta = 2.63$ (q), 60.88 (s, 2C), 135.02 (s, 2C), 135.76 (s, 2C), 139.36 (s, 2C), 140.06 (s, 2C), 140.62 (s, 2C), 140.82 (s, 2C), 141.83 (s, 2C), 142.49 (s, 2C), 142.71 (s, 2C), 143.30 (s, 2C), 143.66 (s, 2C), 143.81 (s, 2C), 144.37 (s, 2C), 145.20 (s, 2C), 145.66 (s, 2C), 146.00 (s, 2C), 146.14 (s, 2C), 146.22 (s, 2C), 146.25 (s, 2C), 146.38 (s, 4C), 147.09 (s, 2C), 147.43 (s, 2C), 147.90 (s, 2C), 148.75 (s, 2C), 151.55 (s, 2C), 151.67 (s, 2C), 164.76 (s, 2C), 165.71 (s, 2C); ^{29}Si-NMR: $\delta = -52.72$, -9.95; FAB-MS: m/z: 1215–1218 (M^+)</p> <p>3e (dunkelroter Feststoff): 1H-NMR: $\delta = 1.56$ (s, 9H), 1.57 (s, 9H), 7.2–7.4 (m, 3H), 8.0–8.1 (m, 2H); ^{13}C-NMR: $\delta = 25.22$ (s, 2C), 31.85 (q), 31.89 (q), 65.74 (s, 2C), 127.30 (d), 129.55 (d), 131.66 (s, 1C), 136.40 (s, 2C), 137.11 (d), 138.65 (s, 2C), 139.48 (s, 2C), 140.57 (s, 2C), 141.13 (s, 2C), 141.54 (s, 2C), 141.89 (s, 2C), 141.98 (s, 2C), 142.20 (s, 2C), 143.51 (s, 2C), 143.98 (s, 2C), 144.19 (s, 2C), 145.31 (s, 2C), 145.33 (s, 2C), 145.99 (s, 2C), 146.02 (s, 2C), 146.11 (s, 2C), 146.14 (s, 2C), 146.36 (s, 2C), 146.59 (s, 2C), 146.94 (s, 2C), 147.39 (s, 2C), 147.72 (s, 2C), 148.57 (s, 2C), 150.31 (s, 2C), 152.74 (s, 2C), 162.66 (s, 2C), 165.19 (s, 2C); ^{29}Si-NMR: $\delta = 5.22$; FAB-MS: m/z: 1159–1162 (M^+)</p>

[a] 500-MHz- 1H -, 125-MHz- ^{13}C - und 60-MHz- ^{29}Si -NMR-Spektren in $CDCl_3$ /CS₂ 1/2 (alle 1H - sowie die ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren von 2a) oder 1/1 (übrige Spektren); J -Werte in Hz.

Reaktionen von Silyllithiumverbindungen mit C_{60} : Isolierung und röntgenographische Charakterisierung neuartiger Disilyl- C_{60} -Addukte**

Takahiro Kusakawa und Wataru Ando*

Die einzigartige Struktur von C_{60} und seinen Derivaten hat eine rege Forschungsaktivität ausgelöst, die die Bereiche Chemie, Physik und Materialwissenschaften miteinander verbindet^[1–5]. Bisher konnten geschlossene 1,2-, offene 1,6- (5,6-Anulene) und 1,4-Addukte isoliert werden. Die nucleophile Addition an C_{60} ist dabei eine der häufigsten Reaktionen in der Fullerenchemie^[6]. Wir haben bislang über einige Beispiele der photochemischen Bildung von Silyl-Fulleren-Derivaten berichtet^[7]. Dennoch ist die Zahl der Methoden, die zu solchen Derivaten führen, begrenzt, da sie lediglich für bestimmte Silylsubstituenten und bestimmte Ringanordnungen geeignet sind. Der Einsatz von Silyllithiumverbindungen wurde bisher noch nicht beschrieben. Wir berichten nun über die Synthese ungewöhnlicher Disilyl- C_{60} -Addukte durch Reaktion sterisch anspruchsvoller Silyllithiumverbindungen mit C_{60} sowie über die Charakterisierung eines Bisaddukts durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Bei Umsetzungen von C_{60} mit Ph_3SiLi bildete sich bei $-78^\circ C$ ein brauner Niederschlag, versetzte man die Suspension jedoch mit EtOH, so erhielt man lediglich wieder C_{60} . Die Resultate mit anderen Silyllithiumverbindungen ($Me_2PhSiLi$, $MePh_2SiLi$, $Et_2PhSiLi$, $EtPh_2SiLi$) waren ähnlich. Dagegen lieferte die Reaktion von Diisopropylphenylsilyllithium 1a mit C_{60} unter den gleichen Bedingungen nach der Zugabe von EtOH das Addukt 2a (78% Ausbeute, bezogen auf rückgewonnenes C_{60} , Schema 1).

Das FAB-Massenspektrum von 2a zeigt eine Peakgruppe bei m/z 912–915 für das Molekülion und eine bei m/z 720–723 für C_{60} . Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält 30 Signale für die C_{60} -Kohlenstoffatome und stützt so die C_s -Symmetrie des Moleküls.

*] Prof. Dr. W. Ando, Dr. T. Kusakawa
 Department of Chemistry, University of Tsukuba
 Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)
 Telefax: Int. + 298/53-6503

**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

Ein Signal hat eine relative Intensität von vier, eines eine von drei, 25 Signale haben eine relative Intensität von zwei und drei, eine von eins, was mit sechzig C-Atomen in Einklang ist. Von den 30 Signalen liegen zwei bei $\delta = 58.87$ bzw. 60.94 und die anderen zwischen $\delta = 130$ und 160.

Die Teilstruktur des an die C_{60} -Einheit gebundenen Fragments geht aus den spektroskopischen Eigenschaften von **2a** hervor: Das Vorliegen eines an C_{60} gebundenen Wasserstoffatoms kann aus dem Dublett bei $\delta = 58.87$ und dem Singulett bei $\delta = 6.93$ im ^{13}C - bzw. ^1H -NMR-Spektrum abgeleitet werden. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum enthält ein Signal bei $\delta = 5.42$.

Was das Additionsmuster der Fullereinheit anbelangt, so ist eine 1,2-Addition am wahrscheinlichsten^[6c]. Im Falle einer 1,6-Addition wären 60 Signale für die C_{60} -Kohlenstoffatome zu erwarten, und eine 1,4-Addition kann aufgrund von ^{13}C - ^1H -COLOC-Experimenten (COLOC = Correlation Spectroscopy via Long-range Coupling) ausgeschlossen werden: Das Protonensignal bei $\delta = 6.93$ korreliert mit dem quartären C-Atom ($\delta = 60.94$) der C_{60} -Einheit. Unter ähnlichen Bedingungen reagieren auch Isopropyl-**1b** und *tert*-Butyldiphenylsilyllithium **1c** mit C_{60} zu den entsprechenden Monoaddukten **2b** (80% Ausbeute, bezogen auf rückgewonnenes C_{60}) bzw. **2c** (50% Ausbeute, bezogen auf rückgewonnenes C_{60}). Dagegen erhält man bei der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)silyllithium **1d** mit einer äquimolaren Menge C_{60} bei -78°C das Bisaddukt **3d** in 69% Ausbeute (bezogen auf rückgewonnenes C_{60}). Das entsprechende Monoaddukt **2d** konnte nicht nachgewiesen werden.

Das FAB-Massenspektrum von **3d** zeigt eine Peakgruppe bei m/z 1215–1218 für das Molekülion und eine bei m/z 720–723 für C_{60} . Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält 29 Signale für alle quartären Kohlenstoffatome, darunter eines bei $\delta = 60.88$ und die anderen bei $\delta = 135$ –165. Symmetrieargumente sprechen für eine 1,6- oder eine 1,4-Addition an C_{60} , doch eine 1,6-Addition der sterisch anspruchsvollen Substituenten $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ ist ungünstig.

Um Informationen über die Struktur von **3d** zu erhalten, haben wir eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt^[8]. **3d** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei enantiomorphen Molekülen und zwei CS_2 -Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 1 links). Die Struktur von **3d** im Kristall zeigt Abbildung 1 rechts. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

Die C-C-Bindungslängen für C12-C2, C9-C10, C11-C28 und C30-C13 betragen 1.363(7)–1.390(7) Å, entsprechen also nahezu denen von C-C-Doppelbindungen. Die Bindungswinkel im Fullengerüst liegen mit Ausnahme der in den Ringen A und B bei 107.3(4)–109.2(4)° in den Fünfringen und bei 118.3(4)–121.5(5)° in den Sechsringen, d. h. im Normalbereich. Die Bindungen im C_{60} -Gerüst, mit Ausnahme derer der Ringe A und B,

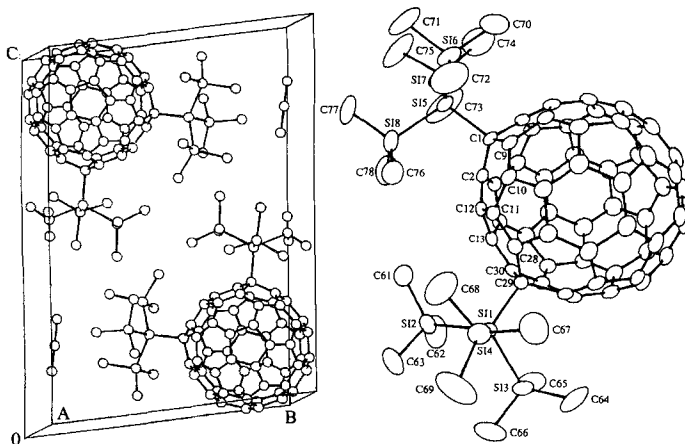


Abb. 1. Röntgenographische Charakterisierung von **3d** · CS_2 . Links: Anordnung in der Elementarzelle. Rechts: Molekülstruktur eines der beiden enantiomorphen Moleküle in der Elementarzelle. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

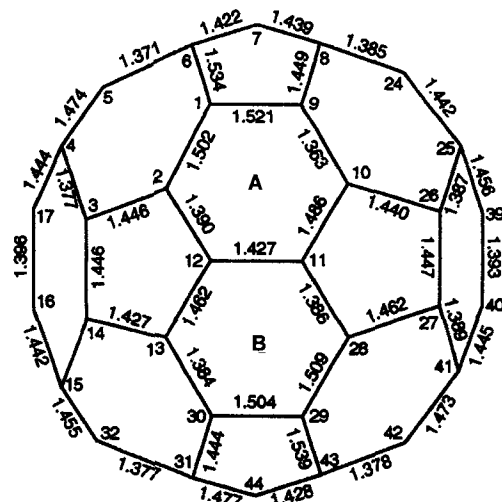


Abb. 2. Bindungslängen [Å] in **3d** sowie ausgewählte Bindungswinkel [°]: C2-C1-C6 121.9, C2-C1-C10 109.1, C6-C1-C10 117.3, C1-C2-C3 123.2, C2-C3-C4 110.2, C3-C4-C5 124.0, C4-C5-C6 120.6, C1-C6-C5 117.2, C1-C6-C7 122.0, C5-C6-C7 108.9, C6-C7-C8 123.3, C7-C8-C9 109.7, C8-C9-C10 124.3, C1-C10-C9 120.4. Die Standardabweichung in der letzten Stelle ist 4–5.

sind zwischen 1.371(7) und 1.477(8) Å lang (Abb. 2). **3d** ist das Ergebnis einer neuartigen Addition an C_{60} .

Dixon et al. berichteten über mit semiempirischen Methoden berechnete relative Stabilitäten von Dihydrofullerenen $C_{60}\text{H}_2$ ^[9] (angegeben als Energie der Bildung aus C_{60} und H_2). Demnach gilt: 1,2 (776.1 kcal mol⁻¹) > 1,4 (780.0 kcal mol⁻¹) > 1,16 oder 1,29 (791.6 kcal mol⁻¹) > 1,6 (794.5 kcal mol⁻¹). Unser Disilyl- C_{60} -Addukt **3d** (1,16- oder 1,29-Addition) sollte folglich ca. 15.5 kcal mol⁻¹ weniger stabil als das 1,2- und ca. 2.9 kcal mol⁻¹ stabiler als das 1,6-Addukt sein. Die Addition zweier $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Gruppen in 1,2- (6,6-Addition) oder 1,4-Position ist wegen der sterischen Hinderung ungünstig, daher könnten die beiden Gruppen an die Positionen 1 und 16 (oder 1 und 29) gebunden sein.

Di-*tert*-butylphenylsilyllithium **1e** reagiert mit C_{60} ebenfalls zum entsprechenden Bisaddukt (**3e**, 72% Ausbeute, bezogen auf rückgewonnenes C_{60}). Die Struktur von **3e** wurde auf ähnliche Weise mit NMR-Techniken bestimmt.

In den UV/Vis-Absorptionsspektren von **2a**–**c** in Toluol treten Banden bei 416–417 und 444–445 nm auf, während die Bisaddukte **3d** und **3e** jeweils eine breite Bande bei 520–600 nm liefern.

Die Bildung von **3** wirft Fragen hinsichtlich des Mechanismus der Addition von Silyllithiumverbindungen an C_{60} auf. Die Struktur von **3** resultiert aus der Einführung von zwei Organosilylgruppen in die Positionen 1 und 16 oder 1 und 29 zweier Sechsringe. Vergleicht man den Verlauf der Umsetzung mit dem der Bildung von Bisaddukten durch Grignard-Reagentien^[6c], so könnten an der Entstehung von **3** radikalische Prozesse beteiligt sein. Zur Klärung des Mechanismus der zu **3** führenden Reaktion haben wir die photochemische Umsetzung (254 nm) von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2$ mit C_{60} untersucht, die jedoch nicht zum Bisaddukt **3d** führte. Somit ist doch wahrscheinlich kein $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Radikal an der Bildung von **3** beteiligt. Weitere Untersuchungen zur Klärung des Verlaufs dieser interessanten Additionsreaktion werden derzeit durchgeführt.

Experimentelles

Zu einer Lösung von C_{60} (138.9 µmol) in 120 mL wasserfreiem Toluol gab man bei -78°C innerhalb von 30 min tropfenweise eine der Silyllithiumverbindungen **1** (138.9 µmol) in 1.7 mL THF. Danach versetzte man die Lösung mit EtOH, ließ sie

auf Raumtemperatur kommen und entfernte das Lösungsmittel. Die Reinigung des Rückstands durch Gelpermeationschromatographie lieferte die Addukte **2a-c**, **3d** bzw. **3e** (Jaigel-1 H- und -2 H-Säulen, Japan Analytical Industry; Eluent: Toluol).

Eingegangen am 23. November 1995,
veränderte Fassung am 13. Februar 1996 [Z 8581]

Stichworte: Fullerene · Lithiumverbindungen · Siliciumverbindungen

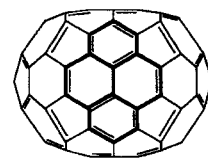
- [1] a) H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213; b) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162; c) W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *ibid.* **1990**, *347*, 354; d) W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 167.
- [2] *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 98–175 (Themenheft).
- [3] F. Diederich, L. Isaacs, D. Philip, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 243.
- [4] A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138.
- [5] *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters* (Hrsg.: G. Hammond, V. J. Kuck) (ACS Symp. Ser. **1992**, 481).
- [6] a) F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. Webb in Lit. [5], S. 161–175; b) P. J. Fagan, P. J. Krusic, D. H. Evans, S. A. Leake, E. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9697; c) A. Hirsch, A. Soai, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 766; d) A. Hirsch, T. Grösser, A. Skieba, A. Soai, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1061; e) H. Nagashima, H. Terasaki, E. Kimura, K. Nakajima, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1246; f) H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1366.
- [7] a) T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1605, 10366; b) T. Akasaka, E. Mitsuhide, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *ibid.* **1994**, *116*, 2627; c) T. Kusukawa, Y. Kabe, T. Erata, B. Nestler, W. Ando, *Organometallics* **1994**, *13*, 4186; d) T. Kusukawa, Y. Kabe, W. Ando, *ibid.* **1995**, *14*, 2142; e) T. Kusukawa, A. Shike, W. Ando, *Tetrahedron*, im Druck.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **3d**: Nadelförmige Einkristalle konnten aus CS₂ erhalten werden. $T = 296$ K, (C₇₈H₅₄Si₆) · (CS₂), $M_r = 1292.1$, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2), $\rho_{\text{ber.}} = 1.35$ g cm⁻³, $Z = 2$, $a = 9.921(2)$, $b = 15.198(2)$, $c = 21.523(2)$ Å, $\alpha = 82.79(1)$, $\beta = 85.36(1)$, $\gamma = 80.80(2)^\circ$, $V = 3171.9$ Å³. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Cu_K α -Strahlung, $\lambda = 1.5418$ Å. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit der Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Methode verfeinert. 802 Variable und 702 beobachtete Reflexe mit $R(F) > 3\sigma(F)$ und $\theta < 60^\circ$ wurden bis $R(F) = 0.062$, $wR(F) = 0.068$ verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden bestimmt und bei den Strukturfaktorberechnungen berücksichtigt, aber nicht verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-31“ 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: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [9] N. Matsuzawa, D. A. Dixon, T. Fukunaga, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7594.

Dioxa[8](2,7)pyrenophan, ein stark verzerrter, polycyclischer, aromatischer Kohlenwasserstoff**

Graham J. Bodwell*, John N. Bridson, Tom J. Houghton, Jason W. J. Kennedy und Michael R. Mannion

Ein besonderes Merkmal kleinerer Cyclophane ist die Nichtplanarität ihrer aromatischen Ringe, die oft zu ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften und ungewöhnlichem chemischem Verhalten führt. Wie stark ein isolierter Benzolring ohne

Stabilitätsverlust von der Planarität abweichen kann, wurde sowohl experimentell als auch theoretisch sorgfältig untersucht (z.B. für [n]Paracyclophane^[1,2] und [n]Metacyclophane^[2]). Von den bisher beschriebenen [n]Cyclophanen mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Bauteilen sind die meisten (z.B. [n](1,3)-^[3], [n](1,4)Naphthalinophane^[4] und [n](9,10)Anthracenophane^[5]) eher als benzenellierte [n]Paracyclophane und [n]Metacyclophane anzusehen, d. h. die Verzerrung ist weitgehend auf einen Ring beschränkt. Uns ist kein Fall bekannt, in dem die Grenzen der Krümmung eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs über seine gesamte aromatische Oberfläche systematisch ausgelotet wurden^[6]. Wir interessierten uns für solche Verbindungen, da sie als Untereinheiten von Fullerenoberflächen auftreten, und beschreiben hier unsere Ergebnisse zur Toleranz von Pyren (einer Untereinheit unter anderem von D_{5h}-C₇₀ (Schema 1) und D_{6h}-C₈₄) gegenüber Abweichungen von der Planarität.



Schema 1. Die Pyrenuntereinheit von D_{5h}-C₇₀.

Um eine Verzerrung des gesamten Pyrengrundgerüsts zu erreichen, wählten wir [n](2,7)Pyrenophane als Zielmoleküle. Die Synthese beruhte auf der wohlbekannten Valenzisomerisierung von [2.2]Metacyclophan-1,9-dienen zu 10b,10c-Dihydropyrenen, die normalerweise unter milden Bedingungen verläuft^[7]. Theoretischen und experimentellen Befunden zufolge ist das Dihydropyren gewöhnlich das energetisch günstigere Valenzisomer^[8]. Trägt das Cyclophandien „interne“ Wasserstoffatome als Substituenten, so entsteht außerdem oft leicht durch H₂-Abspaltung das Pyrenderivat^[9].

Die Synthese der Titelverbindung **9** ist in Schema 2 beschrieben^[10]. Die leicht zugängliche 5-Hydroxyisophtalsäure **1** wurde verestert und danach mit Natriumhydrid/1,6-Dibromhexan/TBAI (Tetra-*n*-butylammoniumiodid) in den Tetraester **3** überführt. Das durch Reduktion von **3** mit LiAlH₄ erhaltene Tetraol **4** wurde als Rohprodukt mit HBr/H₂SO₄ zum Tetrabromid **5** bromiert. Aus diesem wurde mit Na₂S/Al₂O₃^[11] leicht das [8.3.3](1,3,5)Dioxadithiacyclophan („Henkel-syn-Dithia[3.3]metacyclophan“) **6** erhalten. Die zwei internen und die vier externen Protonen von **6** erscheinen im 300-MHz-¹H-NMR-Spektrum als breite Singulets bei $\delta = 6.71$ bzw. 6.39. Da in **6** kein *syn-syn*-Konformationswechsel erfolgen kann, ist es nicht überraschend, daß die Protonen der Thioetherbrücken als AB-System bei $\delta = 3.79$ und 3.75 auftreten ($J = 14.7$ Hz). Nach der Methylierung von **6** mit Borchs Reagens und einer Stevens-Umlagerung zur Brückenverkürzung wurde das Cyclophan **7** als Isomerengemisch erhalten. Die erneute Methylierung mit Borchs Reagens und eine Hofmann-Eliminierung führten sauber zum Henkel-[2.2]Metacyclophandien **8**. Die zwei internen und die vier externen Protonen erscheinen bei $\delta = 6.95$ bzw. 6.11 und die Protonen der Alkenobrücken bei $\delta = 7.15$ und damit bei ähnlichen Werten wie bei anderen Cyclophanen mit Ethenobrücken^[12]. Das Dien **8** kann bei Raumtemperatur und an Luft ohne nennenswerte Zersetzung mindestens drei Monate gelagert werden, in Lösung (CDCl₃) tritt dagegen innerhalb eines Tages Zersetzung ein. **8** wurde mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon) in siedendem Benzol leicht in das 1,8-Dioxa[8](2,7)pyrenophan **9** überführt^[13]. Daneben wurden 26% des Eduktes rückgewonnen. Ohne DDQ verläuft die Reaktion unter denselben Bedingungen nur sehr langsam. Der Arenbereich im ¹H-NMR-Spektrum von **9** zeigt zwei Singulets bei $\delta = 7.84$ (H-11, H-12, H-16, H-17) und 7.44 (H-10, H-13, H-15, H-18)^[14]. Die entsprechenden Signale von 2,7-Dimethoxypyren treten bei $\delta = 7.97$ bzw. 7.69 auf^[14, 15]. Die Brückenprotonen

[*] Dr. G. J. Bodwell, Dr. J. N. Bridson, T. J. Houghton, J. W. J. Kennedy, M. R. Mannion
Department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland
St. John's, NF, A1B 3X7 (Kanada)
Telefax: Int. +709/737-3702
E-mail: GBODWELL@KEAN.UCS.MUN.CA

[**] Curved Aromatic Compounds, 1. Mitteilung. Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch den kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) und das Xerox Research Centre of Canada (XRCC).