

Polycyclische Arene

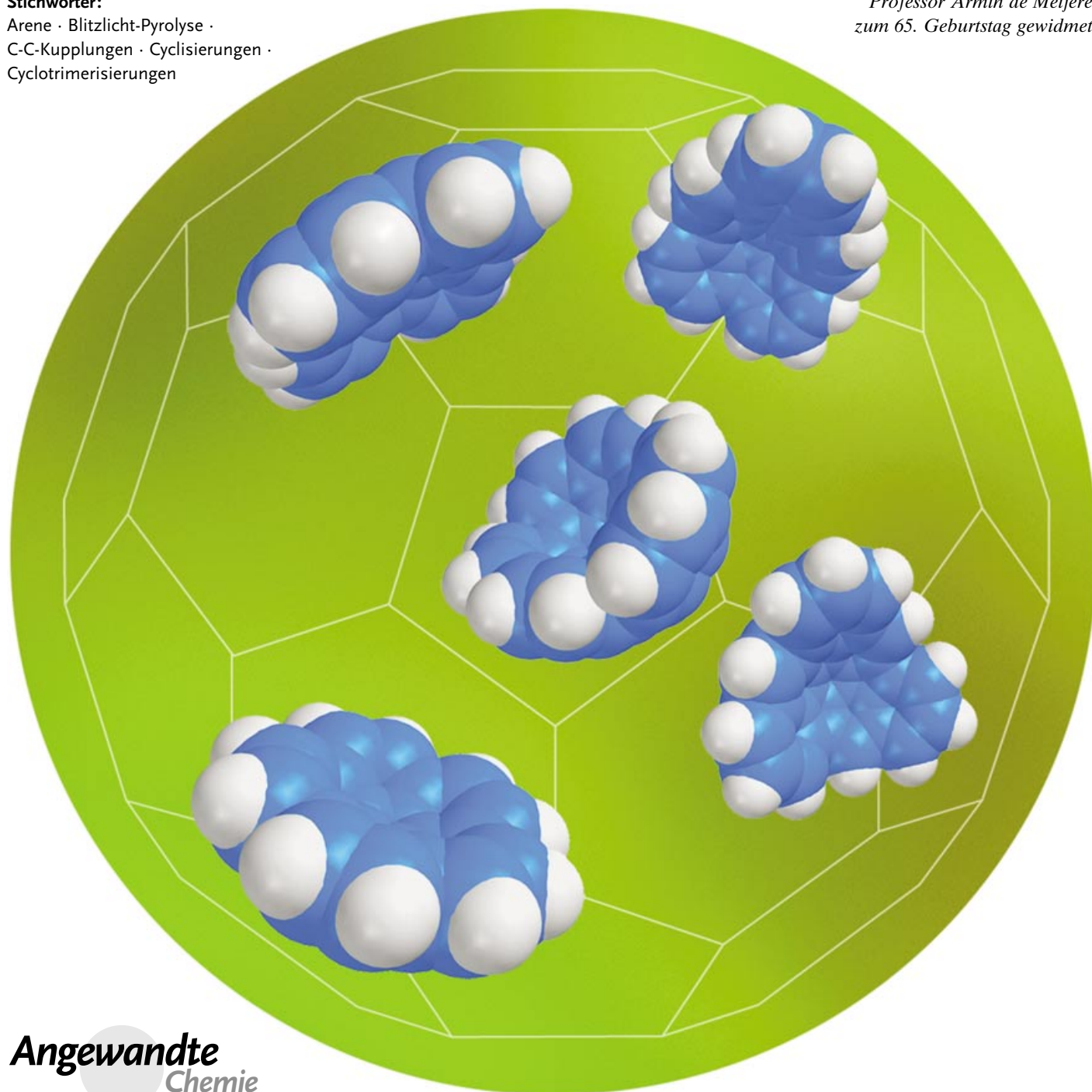
# Methoden zur chemischen Synthese von Fullerenen

Lawrence T. Scott\*

**Stichwörter:**

Arene · Blitzlicht-Pyrolyse ·  
C-C-Kupplungen · Cyclisierungen ·  
Cyclotrimerisierungen

*Professor Armin de Meijere  
zum 65. Geburtstag gewidmet*



**Angewandte**  
Chemie

**D**as bekannteste Fulleren,  $C_{60}$ , wurde mit chemischen Methoden synthetisiert. Über zehn Jahre lang wurden im Labor des Autors bei der Synthese und dem Studium von offenen geodätischen Polyarenen Erfahrungen gesammelt, auf deren Grundlage die Strategie und Methodik für die Herstellung einer Vorstufe aus 60 Kohlenstoffatomen und deren Schließung zum Fulleren ausgearbeitet wurden. In diesem Aufsatz beschreibt der Autor aus seiner persönlichen Perspektive, wie die neuen Synthesemethoden entwickelt und eingesetzt wurden.

## 1. Wozu Fullerene synthetisieren?

Fullerene, auch als „Buckyballs“ bezeichnet, beflügeln die Phantasie von Chemikern und Wissenschaftlern unterschiedlicher Disziplinen.<sup>[1]</sup> Es waren die vielseitigen potenziellen Anwendungen in der sich schnell entwickelnden Nanotechnologie und auf dem Gebiet der Materialwissenschaften, die das besondere Interesse an diesen Verbindungen entfachten. Das charakteristische Strukturmerkmal der Fullerene, ein gekrümmtes Netzwerk von trigonalen Kohlenstoffatomen, schuf zwangsläufig den Anreiz, auch andere geodätische  $\pi$ -Systeme zu untersuchen.<sup>[2,3]</sup> Fullerene werden zwar seit mehr als einem Jahrzehnt weltweit intensiv erforscht, die empirischen Methoden, nach denen diese faszinierenden Moleküle hergestellt werden, sind aber noch immer unzureichend verstanden.<sup>[1,4]</sup>

Beispielsweise ergibt das Verdampfen von Graphit durch Erhitzen unter streng definierten Bedingungen einen Ruß, aus dem Fullerene durch Chromatographie isoliert werden können.<sup>[4,5]</sup> Einen besseren Zugang zu Fullerenen gestattet die Verbrennung von einfachen Kohlenwasserstoffen in brennstoffreichen Flammen.<sup>[6]</sup> Eine auf dieser Technologie beruhende Produktionsanlage, die kürzlich in Japan in Betrieb genommen wurde, kann sich bereits einer Kapazität von 40 Tonnen  $C_{60}$  pro Jahr rühmen.<sup>[7]</sup> In den USA wird eine weitere Anlage eröffnet, die durch einen optimierten Verbrennungsprozess den Preis von  $C_{60}$  auf 200 \$ pro kg senken soll.<sup>[6c]</sup>

Angesichts der Tatsache, dass in einer Stufe aus billigen Ausgangsmaterialien hergestelltes  $C_{60}$  so reichlich zur Verfügung steht, kann man zu Recht fragen: Warum sollten wir jemals chemische Methoden zur Synthese von Fullerenen benötigen?

Die Antwort auf diese Frage ergibt sich aus der Vielfalt anderer Fullerene.  $C_{60}$  weist gewiss einige bemerkenswerte Eigenschaften und ein neuartiges chemisches Verhalten auf,<sup>[1,4]</sup> doch ist es sicher nicht das „beste“ Fulleren für alle denkbaren Anwendungen. Die meisten höheren Fullerene haben beispielsweise LUMOs mit niedrigeren Energien und HOMOs mit höheren Energien als  $C_{60}$ .<sup>[8]</sup> Daraus ergeben sich geringere HOMO-LUMO-Abstände als für  $C_{60}$ ; in manchen Fällen unterscheiden sich HOMO- und LUMO-Energie praktisch nicht.

## Aus dem Inhalt

1. Wozu Fullerene synthetisieren?	5103
2. Retrosynthese von $C_{60}$	5104
3. Verbiegen ebener Moleküle durch Hitze	5105
4. Intramolekulare C(Aryl)-C(Aryl)-Kupplungen	5107
5. Warum gelingen manche Cyclodehydrierungen?	5108
6. 1,2-H-Umlagerungen führen zum Ziel	5110
7. Die Anwendung der beschriebenen Methoden bei der Synthese von $C_{60}$	5111
8. Ausblick	5113

Darüber hinaus sind höhere Fullerene weniger gespannt als  $C_{60}$  und daher thermodynamisch stabiler. Wird eines dieser Fullerene der Schlüssel zu Raumtemperatur-Supraleitern oder einer anderen grundlegenden Entdeckung sein?<sup>[1,9]</sup> Um das herauszufinden, müssen weitere Fullerene in reiner Form isoliert und untersucht werden.

Wie viele verschiedene Fullerene gibt es? Für  $C_{60}$  ist gemäß der „Regel der isolierten Fünfecke“ („isolated pentagon rule“, IPR) nur ein Isomer stabil; dasselbe gilt für  $C_{70}$ . Für  $C_{76}$  sind zwei stabile Isomere möglich. Rechnungen zufolge sind bei größeren Fullerenen mehrere Isomere stabil: 5 für  $C_{78}$ , 24 für  $C_{84}$ , 450 für  $C_{100}$ , usw.<sup>[8]</sup> Unter Berücksichtigung der Regel der isolierten Fünfecke lassen sich aus 100 oder weniger Kohlenstoffatomen mehr als 1000 verschiedene Fullerene zusammenbauen.<sup>[8]</sup> Diese Zahl steigt für größere Fullerene schnell in die Millionen, und jede Verbindung in dieser grenzenlosen Vielfalt wird ihre eigenen einzigartigen Eigenschaften haben.

Fullerenruß enthält große Mengen  $C_{60}$  und  $C_{70}$ ; etwa ein weiteres Dutzend an höheren Fullerenen lässt sich daraus in geringen Mengen isolieren.<sup>[4,10]</sup> Diese Handvoll Moleküle macht mehr als 99 % des Fullerenmaterials aus; lediglich 1–2 % des Rußes entfallen auf die potenziell wertvollen Fullerene zwischen  $C_{60}$  und  $C_{100}$ .

Wie können Wissenschaftler jemals ausreichende Mengen dieser Fullerene in die Hand bekommen, um deren Eigenschaften zu erforschen? Längerfristig gesehen ist die chemische Synthese die logische Lösung. Dieser Aufsatz beschreibt die Arbeiten, die uns zur ersten chemischen Synthese von  $C_{60}$  geführt haben, bei der das Produkt isoliert wurde.<sup>[11]</sup> Damit ist

[\*] Prof. Dr. L. T. Scott  
Department of Chemistry  
Merkert Chemistry Center  
Boston College, Chestnut Hill, MA 02167-3860 (USA)  
Fax: (+1) 617-552-6454  
E-mail: lawrence.scott@bc.edu

ein erster Schritt getan, aber es steht noch ein langer Weg bevor.

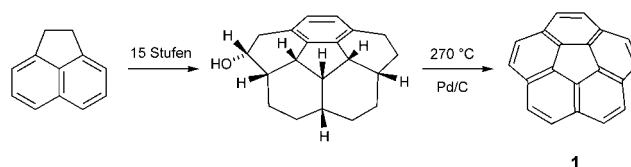
## 2. Retrosynthese von $C_{60}$

Wir wählten  $C_{60}$  aus verschiedenen Gründen als Zielverbindung unserer ersten Fulleren synthese. Es war anzunehmen, dass eine erfolgreiche Synthese zunächst nur eine geringe Menge der Zielverbindung liefern würde und dass ein Erfolg am einfachsten für ein Produkt mit bekannten Eigenschaften bestätigt werden könnte. Der Vergleich mit einer authentischen Probe war in der Geschichte der Organischen Chemie stets der obligatorische Abschluss von Naturstoffsynthesen, und eine chemische Synthese von Fullerenen sollte den gleichen rigorosen Standard erfüllen. Da die Spannungsenergie von  $C_{60}$  die der anderen stabilen Fullerene übertrifft, sollten darüber hinaus alle zu  $C_{60}$  führenden Synthesemethoden auf die Synthese höherer Fullerene übertragbar sein.

Vor einer gedanklichen Zerlegung von  $C_{60}$  ist es angebracht, sich das Ausmaß des Syntheseproblems vor Augen zu führen. Ohne Berücksichtigung der  $\pi$ -Bindungen liegen in  $C_{60}$  90 C-C-Bindungen vor, eine Anzahl, die man gewöhnlich selbst bei den größten Naturstoffen nicht antrifft (z. B. enthält Taxol 47 C-C-Bindungen). Die Spannungsenergie von  $C_{60}$  ist ebenfalls enorm; Messungen der Verbrennungswärme liefern Werte über  $600 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[12]</sup> Diese Energie muss bei der Synthese aufgebracht werden. Schließlich war zu Beginn unserer Arbeit neben den Fullerenen nur eine weitere polycyclische Verbindung bekannt,<sup>[13]</sup> in der alle trigonalen Kohlenstoffatome gleichsinnig pyramidalisiert waren. Somit existierten auch keine allgemeinen Methoden zum Aufbau derartiger Verbindungen. Die nachfolgenden Abschnitte wägen die Vor- und Nachteile von vier deutlich unterschiedlichen Ansätzen zur Lösung dieses Problems ab.<sup>[14]</sup>

Eine erfolgversprechende Strategie zur Synthese von  $C_{60}$  und höheren Fullerenen besteht darin, den kompletten Kohlenstoffkäfig zuerst aus gesättigten  $C(\text{sp}^3)\text{H}$ -Einheiten an vielen Verknüpfungspunkten aufzubauen und dann den Käfig im abschließenden Schritt zu dehydrieren.  $C_{60}\text{H}_{36}$ , das Produkt der Birch-Reduktion von  $C_{60}$ , ist dafür bekannt, dass es sich leicht wieder in  $C_{60}$  umwandelt.<sup>[15]</sup> Der letzte Schritt würde somit sicher realisierbar sein und ein großer Anteil an

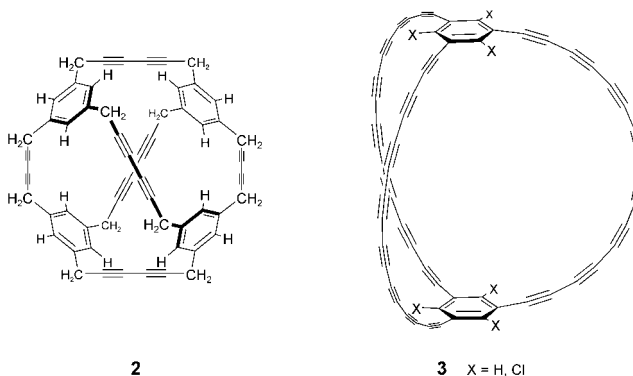
tetraedrischen Kohlenstoffatomen, verteilt über das polycyclische Netzwerk (30–60 %, nicht aber 100 %),<sup>[16]</sup> würde die Spannungsenergie der vorletzten Zwischenverbindung in der Synthese stark reduzieren. Genau diese Strategie wurde von Barth und Lawton in ihrer klassischen Synthese des ersten geodätischen Polyarens, Corannulens (**1**, Schema 1),<sup>[13]</sup> ange-



**Schema 1.** Die erste Synthese eines geodätischen Polyarens von Barth und Lawton aus dem Jahre 1966.<sup>[13]</sup>

wand – ein wichtiger Meilenstein, der der Entdeckung von  $C_{60}$  um zwei Dekaden voranging. Erst kürzlich wurde die gleiche Strategie erfolgreich für die erste Synthese von Sumanen genutzt,<sup>[17]</sup> einem schalenförmigen polycyclischen Kohlenwasserstoff, dessen Ringsystem demjenigen von  $C_{60}$  entspricht.

Die Bildung eines Käfigs aus 60 Kohlenstoffatomen mit 32 Ringen ist natürlich keine triviale Aufgabe, selbst wenn das Problem der Spannung weniger schwerwiegend wäre, und uns ist nicht bekannt, dass sich jemand dieser Herausforderung gestellt hätte. Eine alternative Strategie besteht darin, einen stark ungesättigten Käfig aus 60 Kohlenstoffatomen mit weniger als 32 Ringen zusammenzufügen, um dann durch eine Reihe von transannularen C-C-Verknüpfungen und Dehydrierungen  $C_{60}$  zu erhalten. Vor zehn Jahren versuchten wir, den spannungsfreien  $C_{60}\text{H}_{36}$ -Käfig **2** zu synthetisieren,<sup>[18]</sup> gaben diese Bemühungen schließlich jedoch zugunsten eines anderen Ansatzes auf.

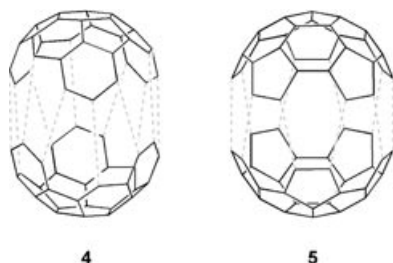


In der Folge haben Rubin et al.<sup>[19]</sup> und Tobe et al.<sup>[20]</sup> unabhängig voneinander das hoch gespannte Cyclophan **3** durch Laserdesorptions-Ionisation von geeigneten Vorstufen hergestellt, die in der Gasphase zu  $C_{60}$  kollabieren. Leider gelang der abschließende Schritt nur im Massenspektrometer, und alle Versuche, aus den gleichen Vorstufen synthetisiertes  $C_{60}$  zu isolieren, blieben erfolglos.

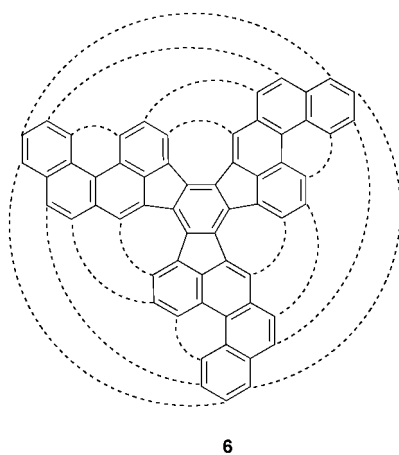


Lawrence T. Scott wurde 1944 geboren und wuchs in Urbana, Illinois, auf. Seine Leidenschaft für stark ungesättigte polycyclische Kohlenwasserstoffe rührt von Untersuchungen zu Bullvalen und verwandten  $(\text{CH})_{10}$ -Verbindungen her, die er bei Professor M. Jones, Jr., (Princeton University) durchführte, und intensivierte sich bei Forschungen zu größeren Kohlenwasserstoffen unter der Leitung von Professor R. B. Woodward (Harvard University). Nach seiner Promotion trat er 1970 der chemischen Fakultät der UCLA als Assistant Professor bei. Er wechselte 1975 an die University of Nevada-Reno und bezog 1993 seine heutige Position als Professor für Chemie am Boston College.

Eine besonders reizvolle Synthesestrategie für einen „Kohlenstoffball“ ist das Zusammensetzen von zwei identischen Kohlenwasserstoff-Halbkugeln (z. B. **4** oder **5**, schematisch dargestellt), die an den Rändern miteinander verknüpft werden.<sup>[21]</sup> Wir konnten den Kohlenwasserstoff **4** in präparativem Maßstab herstellen (siehe Abschnitt 6),<sup>[22]</sup> allerdings stehen zurzeit noch keine Methoden zur Verfügung, um zwei Moleküle dieser Art zu verbinden.



Am besten erschien uns eine Strategie, die sich von der folgenden retrosynthetischen Analyse ableitet: Das Aufbrechen des Balls und das anschließende Zurückdrängen der Seiten führen zu dem relativ spannungsarmen, polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff **6** mit  $C_3$ -Symmetrie.<sup>[23]</sup> Diese potenzielle Synthesezwischenstufe enthält alle 60 Kohlenstoffatome der Zielverbindung, 75 von 90 C-C-Bindungen und 13 der 20 Benzolringe. Abgesehen davon dürften Verbindungen mit dem Ringsystem des Kohlenwasserstoffs **6** durch klassische Methoden in angemessenen Mengen zugänglich sein.



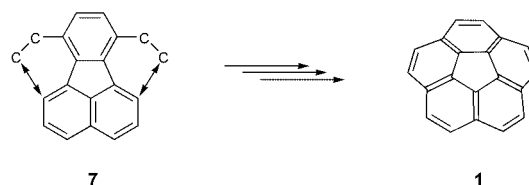
Diese Strategie wirft natürlich die Frage auf, wie die Arme verbunden werden sollen, um den Kohlenstoffball zu schließen. Fünfzehn weitere C(Aryl)-C(Aryl)-Bindungen sind noch zu knüpfen, und dabei müssen die Arme verbogen sowie die Spannungsenergie der Zielverbindung aufgebaut werden. Wir erkannten bald, dass dieses Problem nur mithilfe fundamental neuer Synthesemethoden bewältigt werden könnte. Die „phantastische Leistungsfähigkeit“ der modernen Organischen Synthese<sup>[24]</sup> hat die Herstellung von kom-

plexen Naturstoffen deutlich erleichtert; trotzdem werden oft neue Wege zur Synthese von Zielverbindungen mit beispiellosen Strukturen benötigt. Im folgenden Abschnitt beschreiben wir die Entwicklung der Methodik, die zur Vollendung unserer Synthese von  $C_{60}$ <sup>[11]</sup> aus einem einfachen Derivat von **6** führte.

### 3. Verbiegen ebener Moleküle durch Hitze

Aus verschiedenen Gründen wählten wir Corannulen (**1**) als Versuchsobjekt, um neue Methoden zur Überführung von ebenen Polyarenen in stärker gespannte, gekrümmte  $\pi$ -Systeme zu erproben. Erstens repräsentiert Corannulen ( $C_{20}H_{10}$ ) die kleinste Untereinheit von  $C_{60}$  mit einem gekrümmten  $\pi$ -System. Zweitens war bereits bekannt, dass Corannulen eine stabile Verbindung ist,<sup>[13]</sup> und die Kenntnis seiner spektroskopischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften sollte die Identifizierung des Produkts erleichtern. Schließlich war die einzige beschriebene Synthese von Corannulen so mühevoll (Schema 1),<sup>[13]</sup> dass sie 25 Jahre lang niemand in einem Maßstab wiederholt hat, der zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs ausgereicht hätte. Eine neue Synthese von Corannulen würde folglich nicht nur der Entwicklung neuer Synthesemethoden, sondern auch der Bereitstellung von Corannulen für systematische Untersuchungen dienen.

Das ebene Fluoranthenderivat mit einem Kohlenstoffgerüst wie **7**, das  $C_2$ -Substituenten an den Positionen 7 und 10 trägt, enthält bereits alle 20 Kohlenstoffatome und vier der sechs Ringe von Corannulen; daher scheint **7** eine aussichtsreiche Ausgangsverbindung für eine Corannulen-Synthese zu



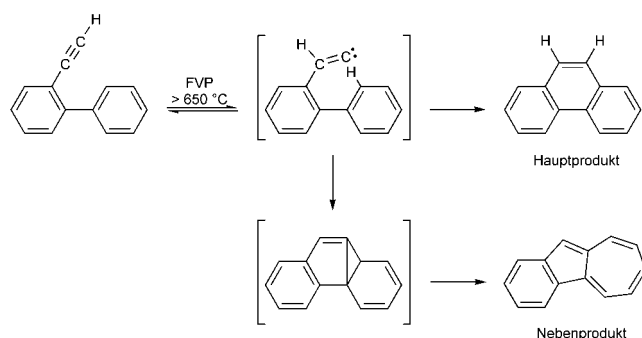
**Schema 2.** Strategie für den Aufbau des schalenförmigen Corannulens (**1**) aus dem planaren 7,10-Diethynylfluoranthen (**7**).

sein (Schema 2). Jedoch ist der Abstand der zu verknüpfenden Atome wegen der gespreizten Struktur der Bay-Region des Fluoranthens zu groß, als dass die gewünschten Bindungen in einer Reaktion unter gewöhnlichen Laborbedingungen gebildet werden könnten. Entsprechend scheiterte ein früherer Versuch, Corannulen nach dieser Strategie zu synthetisieren, daran, dass die Bildung der neuen Sechsringe durch eine intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung nicht gelang.<sup>[25]</sup>

Unser Plan war es, die zu verknüpfenden Kohlenstoffatome mithilfe der Out-of-Plane-Schwingung des Fluoranthengerüsts zusammenzubringen. Bereits bei Raumtemperatur treten in Fluoranthen Molekülschwingungen auf, die periodisch eine gekrümmte Konformation des Gerüsts hervorrufen, in der alle fünf Kohlenstoffatome des zentralen Rings

eine Pyramidalisierung in die gleiche Richtung aufweisen. Wir vermuteten, dass die Amplitude dieser Schwingungen (und folglich der Grad der Pyramidalisierung) bei höheren Temperaturen so weit vergrößert werden könnte, dass eine Bindungsbildung möglich sein sollte. Dadurch sollte der äußere Umfang des Moleküls kleiner werden, sodass es nicht mehr in eine planare Geometrie zurückkehren kann – es wäre in der Schalenform gefangen. Diese Überlegungen veranlassten uns zu unseren ersten Experimenten.

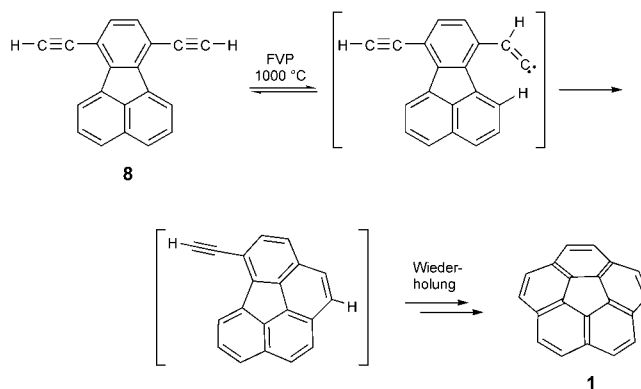
Die Blitz-Vakuum-Pyrolyse (flash vacuum pyrolysis, FVP) ist eine außerordentlich effiziente Methode, um große Mengen thermischer Energie auf organische Moleküle zu übertragen.<sup>[26]</sup> Wir waren zuversichtlich, dass sich das Ringsystem des Fluoranthens in der Gasphase, bei Temperaturen von 1000 °C oder mehr, hinreichend verbiegen würde, um den gewünschten Ringschluss zu ermöglichen. Diese Bindungsbildung setzt jedoch nicht nur voraus, dass sich die zu verknüpfenden Atome entsprechend nähern, sondern auch, dass ein Zentrum ausreichend reaktiv ist, um das andere „anzugreifen“ und die neue Bindung zu schließen. Um diesen Erfordernissen zu entsprechen, nutzten wir die Roger-Brown-Umlagerung (Schema 3),<sup>[27]</sup> eine neuartige Methode zur reversiblen Generierung von Carbenen bei höheren Temperaturen, mit der wir als routinierte FVP-Anwender bereits gut vertraut waren.



**Schema 3.** Die Roger-Brown-Umlagerung: Eine endotherme 1,2-H-Umlagerung in einem terminalen Alkin bei hohen Temperaturen.<sup>[27a]</sup>

Wir bezogen diese Reaktion in unsere allgemeine Strategie ein (Schema 2). Dazu synthetisierten wir 7,10-Diethynylfluoranth (8) in wenigen Stufen aus kommerziellen Ausgangsmaterialien und sublimierten es im Vakuum durch ein heißes Quarzrohr (Schema 4) – und zu unserer großen Freude erhielten wir weitgehend reines Corannulen als Produkt!<sup>[28]</sup>

Der Erfolg dieser Reaktion lieferte die erste Bestätigung unserer Hypothese: Völlig ebene Moleküle können durch Erhitzen kurzzeitig in verzerrte Konformationen überführt werden, die dann durch Verknüpfung ursprünglich weit voneinander entfernter Molekülteile als schalenförmige Polymere fixiert werden! Dieses Prinzip wurde zur Grundlage unserer späteren Synthesen von C<sub>60</sub> und über zwei Dutzend weiteren geodätischen Polyarenen. Vermutlich wirkt das gleiche Prinzip auch bei der Bildung von Fullerenen in brennstoffreichen Flammen und bei der Verdampfung von Graphit, denn bei beiden Verfahren werden bei hoher



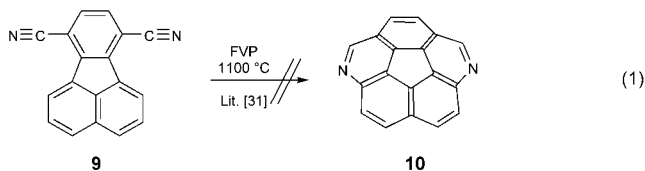
**Schema 4.** Die zweite Synthese von Corannulen (1).<sup>[28]</sup>

Temperatur in der Gasphase intramolekular zahlreiche C-C-Bindungen gebildet.

Verschiedenartige Übergangsmetallkatalysatoren erwiesen sich als ungeeignet für die Cyclisierung von 8 zu 1 in Lösung.<sup>[29]</sup> Diese Beobachtung unterstreicht die Bedeutung ausreichender Mengen an thermischer Energie, um dem Molekül eine Krümmung aufzuzwingen.

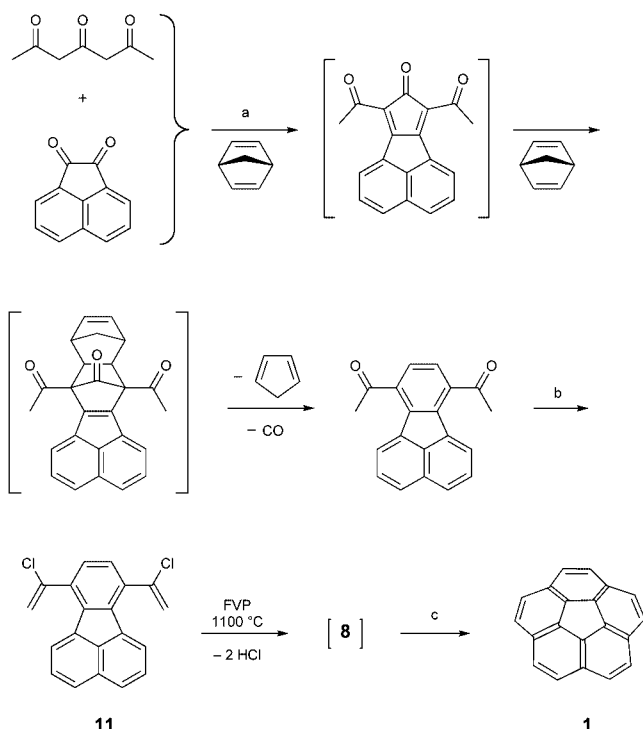
An dieser Stelle ist es wichtig, auf einen trivial anmutenden Gesichtspunkt hinzuweisen, der leicht übersehen werden könnte: Isomerisierungen wie die von Dialkin 8 zu Corannulen (1) führen nur dann zu dem erwünschten Produkt, wenn die Gesamtreaktion exotherm ist. Im vorliegenden Fall liefert die Bildung von zwei neuen  $\sigma$ -Bindungen und zwei neuen Benzolringen auf Kosten von zwei acetylenischen  $\pi$ -Bindungen mehr als genug thermodynamische Triebkraft, um die Bildung von Corannulen trotz dessen relativ großer Spannungsenergie zu begünstigen.<sup>[30a]</sup>

Ein gutes Gegenbeispiel ist die FVP von 7,10-Dicyanofluoranth (9). Wir stellten dieses Dinitril her und pyrolysierten es bei bis zu 1100 °C, konnten aber nicht einmal Spuren von Cyclisierungsprodukten detektieren [Gl. (1)].<sup>[31]</sup> Bei dieser Isomerisierung sagen MO-Rechnungen eine niedrigere Bildungswärme für das offene Dinitril 9 als für das erwünschte Diazacorannulen 10 voraus.<sup>[30b]</sup> Diese thermodynamischen Vorgaben haben unzweifelhaft dazu geführt, dass Azacorannulene völlig unbekannt sind, obwohl sie bei Raumtemperatur stabil sein sollten.



Ein Manko der in Schema 4 gezeigten Corannulen-Synthese liegt in der geringen Flüchtigkeit der C<sub>20</sub>-Vorstufe 8. Selbst in einem sehr guten Vakuum muss das Dialkin 8 erhitzt werden, um es zu sublimieren. Dabei polymerisiert das Ausgangsmaterial allerdings zu einem beträchtlichen Teil und das gewünschte Produkt entsteht in einer niedrigen Ausbeute.<sup>[28]</sup> Wir überwandten dieses technische Problem

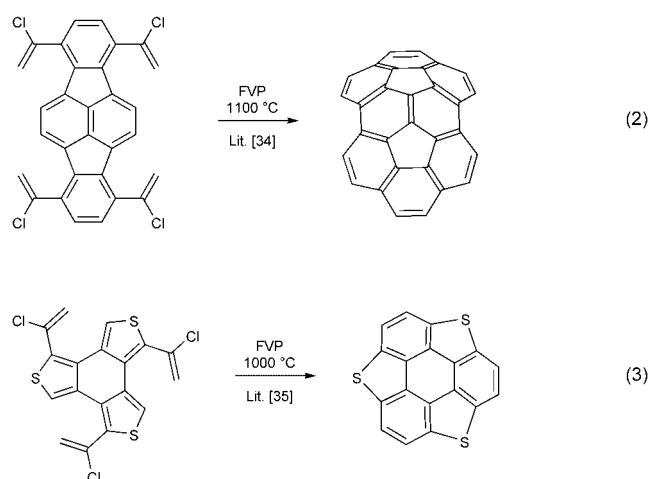
durch Einsatz der 1-Chlorvinylgruppe als einer robusten  $C_2$ -Seitenkette, die die Polymerisation unterdrückt und die Sublimation fördert. Beim Eintritt in die Hochtemperaturzone der FVP-Apparatur wandelt sich die 1-Chlorvinylgruppe in eine Ethinylgruppe um.<sup>[32]</sup> Diese Modifizierung führte rasch zu einer praktischen dreistufigen Synthese von Corannulen (Schema 5).<sup>[32,33]</sup> Die durch Verdrillung bedingte Minderung der Konjugation der 1-Chlorvinylgruppe mit den Arenringen in der gedrängten Bay-Region von 7,10-Di(1-chlorvinyl)fluoranthren (**11**) trägt zweifellos zur geringeren Polymerisationsneigung dieser FVP-Vorstufe bei.



**Schema 5.** Eine bequeme dreistufige Synthese von Corannulen (**1**): a) Glycin als Katalysator, Erhitzen unter Rückfluss in Toluol, 72 h; b)  $PCl_5$ ,  $CH_2Cl_2$ , 25 °C, 24 h; c) FVP, 1000 °C (vergleiche Schema 4). Der FVP-Schritt kann routinemäßig im Grammmaßstab durchgeführt werden: 1 g **11** liefert 250–300 mg **1**.<sup>[33]</sup>

Die Strategie der Synthese geodätischer Polyarene durch FVP von Zwischenstufen mit 1-Chlorvinylgruppen als „maskierten Acetylenen“ wurde von Rabideau et al. bei der ersten Synthese eines  $C_{30}H_{12}$ -Semifullerens<sup>[34]</sup> und von Aso et al. bei der ersten Synthese eines geodätischen Polyarens mit heteroaromatischen Ringen<sup>[35]</sup> übernommen [Gl. (2) bzw. (3)]. Darüber hinaus wurden viele weitere Anwendungen beschrieben.<sup>[36]</sup>

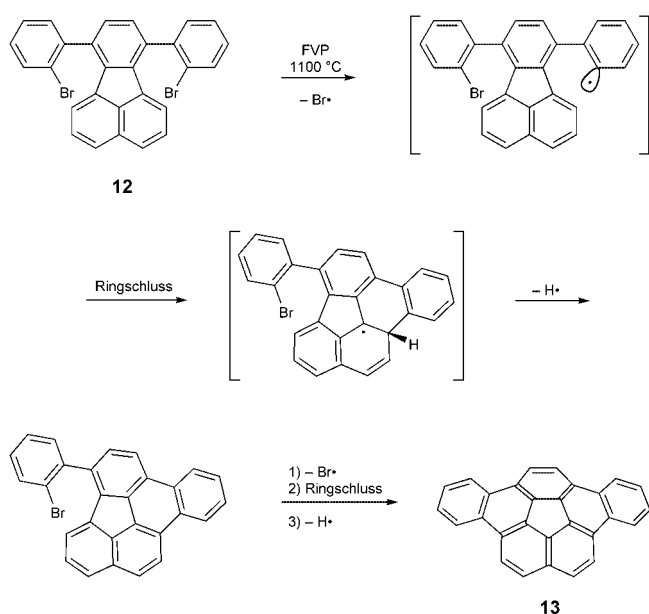
Als historische Randnotiz ist es erwähnenswert, dass die Suche nach neuartigen aromatischen Verbindungen neue Anwendungsmöglichkeiten für die FVP erschlossen hat. Seit dem 19. Jahrhundert wurde die FVP vorrangig als Hilfsmittel bei mechanistischen Untersuchungen sowie bei der *destruktiven* Umwandlung von komplexen Strukturen in einfachere Moleküle (z.B. Retro-Diels-Alder-Reaktionen, Acetatpyrolyse zur Olefinproduktion, usw.) eingesetzt.<sup>[26]</sup> Heute erfreut



sich die FVP verbreiteter Anwendung beim *konstruktiven* Aufbau komplexer Moleküle aus einfachen Strukturen.<sup>[37]</sup>

#### 4. Intramolekulare C(Aryl)-C(Aryl)-Kupplungen

Das Verknüpfen einer  $C_{60}$ -Vorstufe wie **6** zum Fullerenkäf erfordert die Bildung vieler neuer C(Aryl)-C(Aryl)-Bindungen. Während wir uns näher mit diesem Aspekt des Problems beschäftigten, wandten wir uns nach und nach von der thermischen Bildung von Carbenen ab. Statt dessen untersuchen wir den Einsatz von Kohlenstoff-zentrierten Radikalen; diese Radikale stellen die andere große Klasse reaktiver Zwischenstufen dar, die am Kohlenstoffzentrum keine Ladung tragen und deshalb für Gasphasenreaktionen geeignet sind. Schema 6 zeigt die erste Anwendung einer radikalischen Cyclisierung zur Bildung eines geodätischen



**Schema 6.** Bildung eines geodätischen Polyarens durch intramolekulares Abfangen von Arylradikalen.<sup>[38]</sup>

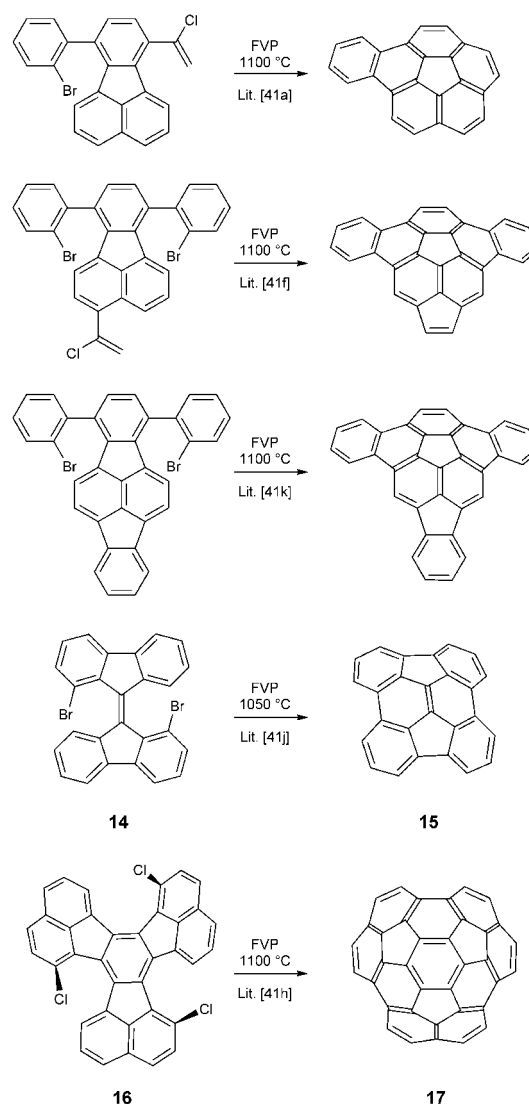
Polyarens.<sup>[38]</sup> Diese Umwandlung führte freie Radikale als Reagentien in die in Schema 2 aufgezeigte Strategie ein.

Bromsubstituierte Verbindungen wie **12** sind hervorragende Vorstufen für Kohlenstoff-zentrierte Radikale, in denen unter FVP-Bedingungen eine neue Bindung geknüpft werden soll, da die C-Br-Bindungen um mindestens 25 kcal·mol<sup>-1</sup> schwächer sind als alle C-C- und C-H-Bindungen im Molekül.<sup>[39]</sup> Das gleiche Ausgangsmaterial mit Chlor- anstelle von Bromsubstituenten liefert ebenfalls Dibenzo[*a,g*]corannulen (**13**), jedoch sinkt die Ausbeute von 38 % auf 17 %.<sup>[31]</sup> Abweichend von diesen Ergebnissen ergibt die FVP des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs 7,10-Diphenylfluoranthren bei 1100 °C kein Dibenzo[*a,g*]corannulen (**13**).<sup>[31]</sup> Dieser Vergleich zeigt eindringlich die Notwendigkeit einer funktionellen Gruppe für die Bildung eines reaktiven Zentrums, das die kurzzeitige Verbiegung der Molekülstruktur durch eine Reaktion arretieren kann.

Die Radikalbildung allein ist jedoch nicht ausreichend, um die erwünschten Cyclisierungsreaktionen zu bewirken. Das Radikal muss auch fähig sein, das  $\pi$ -System auf der anderen Seite der weiten Bay-Region des Fluoranthens zu erreichen. In diesem Zusammenhang fanden wir, dass die Abspaltung der Bromatome in **12** durch Tributylzinnradikale selbst in *tert*-Butylbenzol-Lösung bei 150 °C nicht zur Bildung von **13** führte.<sup>[31]</sup> Bei 250 °C in *para*-Di-*tert*-butylbenzol führt die Abspaltung eines Bromatoms von **12** mit Tributylzinnradikalen zur Bildung lediglich eines Rings, und nicht einmal Spuren von **13** konnten nachgewiesen werden.<sup>[31]</sup> Die größere thermische Energie der FVP bei 1100 °C beschleunigt zweifellos den Angriff des Arylradikals auf das  $\pi$ -System auf der anderen Seite der Bay-Region; der geringe Druck in der Gasphase sollte ebenfalls eine wichtige Rolle spielen, denn er verringert die Frequenz von bimolekularen Zusammenstößen der kurzlebigen Radikale mit potenziellen Wasserstoffatomdonoren.

Auch die Bestrahlung mit UV-Licht kann organischen Molekülen erhebliche Energiemengen zuführen. Daher versuchten wir, Dibenzo[*a,g*]corannulen (**13**) photochemisch zu synthetisieren. UV-spektroskopische Untersuchungen zeigen deutlich, dass die FVP-Vorstufe **12** ebenso wie der unsubstituierte Kohlenwasserstoff hochenergetische UV-Photonen absorbiert.<sup>[31,40]</sup> In Lösung wird die zusätzliche innere Energie des angeregten Zustands jedoch schnell intramolekular durch Rotation der Arylgruppen und intermolekular durch Zusammenstöße mit dem Lösungsmittel abgeleitet. Es gelang uns nicht einmal, die erste Cyclisierung photochemisch in Lösung durchzuführen.<sup>[31,40]</sup>

Inzwischen sind viele Beispiele von intramolekularen C(Aryl)-C(Aryl)-Kupplungen zur Herstellung von geodätischen Polyarenen bekannt, bei denen die Hochtemperatur-FVP von halogensubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen genutzt wird (Schema 7).<sup>[41]</sup> Im Unterschied zu den Cyclisierungen von Carbenen (Abschnitt 3), stellen diese radikalischen Cyclisierungen keine Isomerisierungen dar, denn Bromatome und Wasserstoffatome werden von den Reaktanten abgespalten. Die Reaktionen sind somit irreversibel und unterliegen nicht den thermodynamischen Einschränkungen, die den Einsatz von echten Isomerisierungen limitieren. Bei Temperaturen zwischen 1000 und 1100 °C ist



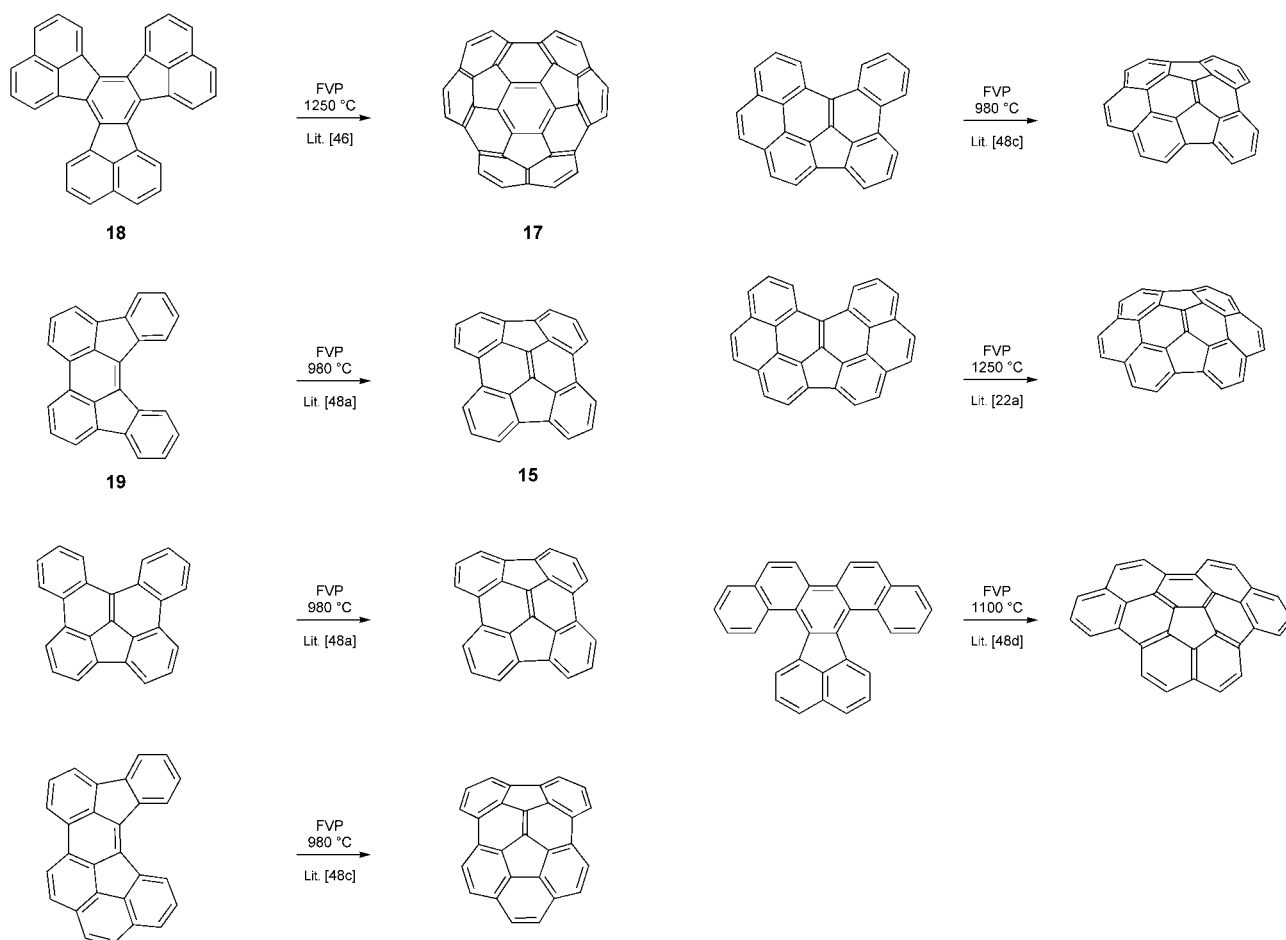
**Schema 7.** Weitere geodätische Polyarene, die durch intramolekulare C(Aryl)-C(Aryl)-Kupplungen synthetisiert wurden. Die Ausbeuten der FVP-Schritte liegen typischerweise zwischen 20 und 40 %. Alle Reaktionen sollten über radikalische Cyclisierungen wie in Schema 6 verlaufen.

der Entropiegewinn durch den Verlust kleiner Fragmente (Halogen- und Wasserstoffatome) enorm.

## 5. Warum gelingen manche Cyclodehydrierungen?

Nach unseren Erfahrungen liefern intramolekulare C(Aryl)-C(Aryl)-Kupplungen unter FVP-Bedingungen die besten Ergebnisse, wenn gezielt an einem der beiden zu verbindenden Atome ein Arylradikal gebildet wird. Rein thermische „Cyclodehydrierungen“ (die Verknüpfung von zwei unsubstituierten CH-Gruppen an benachbarten Ringen unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen) verlaufen selten glatt; einige lehrreiche Ausnahmen sind jedoch bekannt.

Die Ähnlichkeit von Decacyclen (**18**, Schema 8),<sup>[42]</sup> einem annähernd planaren Kohlenwasserstoff, mit Circumtrinden



**Schema 8.** Thermische Cyclodehydrierungen von unsubstituierten ebenen oder nahezu ebenen polycyclischen Arenen zur Herstellung von geodätischen Polyarenen in geringen Ausbeuten (0,6–3,0%).

(**17**), einer geodätischen Kuppel, die  $\frac{3}{5}$  von  $C_{60}$  entspricht, verlockte uns, die Eignung einer thermischen Cyclodehydrierung für die Synthese zu untersuchen. Decacyclen (**18**), eine seit 1883 bekannte Verbindung,<sup>[43]</sup> ist heute kommerziell erhältlich,<sup>[44]</sup> während **17** Anfang der 1990er Jahre noch unbekannt war. Die Chance, diesen spektakulären schalenförmigen Kohlenwasserstoff in nur einem Reaktionsschritt durch Cyclodehydrierung von **18** zu synthetisieren, wollten wir uns nicht entgehen lassen. Wir kauften etwas **18**, aber unsere ersten Experimente scheiterten völlig.<sup>[31]</sup> Daraufhin erwarben wir einen neuen FVP-Ofen, mit dem wir Temperaturen über 1100 °C erreichen konnten.<sup>[45]</sup> Nach vielen weiteren Versuchen fanden wir schließlich, dass **18** tatsächlich unter FVP-Bedingungen bei 1200–1300 °C zu **17** geschlossen werden kann!<sup>[46]</sup> Es ist nicht überraschend, dass die Ausbeute an Circumtrinden bei diesen brutalen Bedingungen sehr schlecht war (0,2 %);<sup>[46]</sup> die Methode war aber verlässlich genug, um durch FVP von 5,0 g **18** pro Ansatz 10 mg **17** zu erzeugen.

Durch weiteres Optimieren dieser Reaktion in den vergangenen acht Jahren konnten wir die Ausbeute an Circumtrinden (**17**) durch FVP von Decacyclen (**18**) auf 0,6 % steigern;<sup>[47]</sup> die Hoffnung auf eine weitere Erhöhung haben

wir allerdings aufgegeben. In diesem Fall ist die thermische Cyclodehydrierung eines unsubstituierten Kohlenwasserstoffs ein abschreckend ineffizienter Prozess. Durch Einführung von Radikalvorstufen in jede Fjord-Region des Decacyclens (z.B. in **16**, Schema 7) läuft die FVP bereits bei niedrigerer Temperatur ab, und die Ausbeute an **17** wurde so um mehr als das 50fache verbessert!<sup>[41b]</sup>

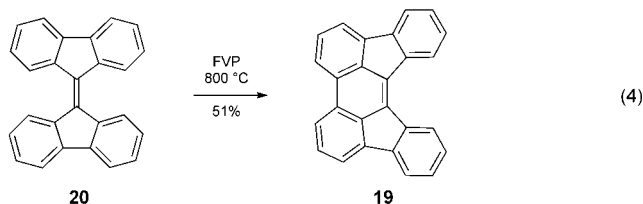
Schema 8 zeigt einige weitere thermische Cyclodehydrierungen, in denen unsubstituierte planare oder fast planare Kohlenwasserstoffe zur Synthese von geodätischen Polyarenen eingesetzt wurden. Ohne Ausnahme sind die Ausbeuten dabei enttäuschend niedrig ( $\leq 3\%$ ),<sup>[48]</sup> und oft scheitern solche Reaktionen völlig. Wenig ist über die mechanistischen Details dieser thermischen Cyclodehydrierungen bekannt,<sup>[49]</sup> doch könnten sie mit der einfachen Synthese von Biphenyl durch thermische Dimerisierung von Benzol verwandt sein.<sup>[50]</sup> Fundierte mechanistische Untersuchungen werden dringend benötigt.

Für die Synthese von planaren Polyarenen bieten katalytische Gasphasenprozesse und oxidative Methoden in Lösung Alternativen zur intramolekularen Verknüpfung von unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen durch thermische Cyclodehydrierung.<sup>[48,51]</sup> Allerdings konnte keine Syn-



these von geodätischen Polyarenen in Lösung entwickelt werden, die von unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgeht.<sup>[52]</sup>

In scharfem Kontrast zu den Beispielen in Schema 8 ist die thermische Cyclodehydrierung von Bifluorenyliden (**20**) zu **19** relativ effizient [Gl. (4)].<sup>[48a]</sup>

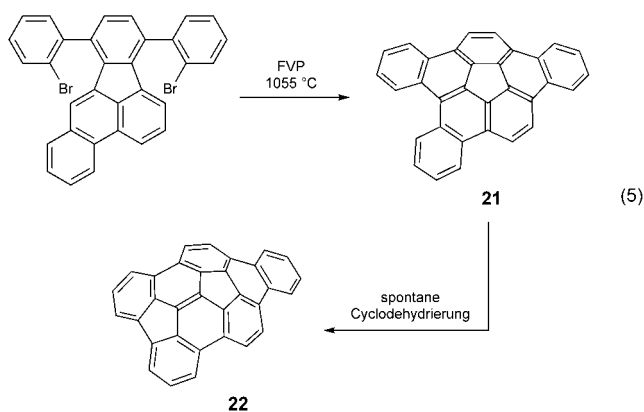


Warum gelingt diese Cyclisierung so viel besser als vergleichbare Reaktionen? Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass der Reaktant viel gespannter ist als das Produkt. Der Ringschluss zu **19** baut die starke Verdrillung der zentralen C-C-Doppelbindung in **20** vollständig ab. DFT-Rechnungen deuten darauf hin, dass diese C(Aryl)-C(Aryl)-Kupplung energetisch um mehr als 19.0 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger ist als Reaktionen, in denen spannungsfreie Ausgangsverbindungen zu spannungsfreien Produkten cyclisieren.<sup>[53]</sup> Ein zweiter Ringschluss, die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs **19** in das geodätische Polyaren **15** (C<sub>26</sub>H<sub>12</sub>), führt hingegen Rechnungen zufolge zu einer Zunahme der Spannungsenergie um 36.1 kcal mol<sup>-1</sup>,<sup>[53]</sup> und die Ausbeute dieser thermischen Cyclodehydrierung liegt entsprechend bei nur 0.6 % (Schema 8).<sup>[48a]</sup> Die thermische Cyclodehydrierung kann also dann eine nützliche Synthesemethode sein, wenn die C(Aryl)-C(Aryl)-Kupplung zu einer Abnahme der Spannungsenergie führt, nicht jedoch, wenn die Spannungsenergie zunimmt.

Um das geodätische Polyaren **15** mit einer zentralen  $\pi$ -Bindung ausgehend von unsubstituiertem **20** zu synthetisieren, wird eine Folge aus zwei FVP-Reaktionen benötigt, die das Produkt in einer Gesamtausbeute von nur 0.3 % ergibt (51 % bzw. 0.6 % für die beiden Stufen).<sup>[48a]</sup> Wie bei der Pyrolyse von Decacyclen<sup>[46]</sup> begünstigt die Verwendung von halogensubstituierten Vorstufen die C(Aryl)-C(Aryl)-Kupplung und verbessert die Gesamtausbeute um zwei Größenordnungen.<sup>[41j]</sup>

Die Entdeckung des unerwarteten Nebenprodukts **22** bei der Synthese von Tribenzo[*a,d,j*]corannulen<sup>[41c]</sup> [**21**, Gl. (5)] lieferte einen ersten Hinweis darauf, dass Cyclodehydrierungen bei der Synthese eines Fullerenes bessere Resultate liefern könnten als bei der Transformation von ebenen Molekülen zu geodätischen Polyarenen (Schema 8).

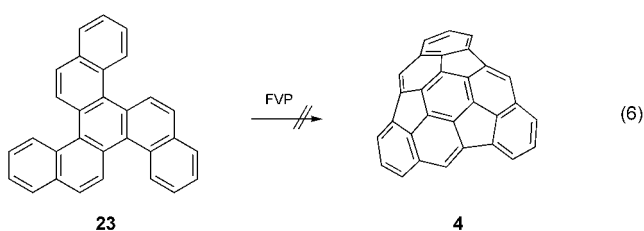
Die ersten beiden Ringschlüsse gelangen nach Plan und lieferten **21** in der gleichen Sequenz die uns zuvor Dibenzo[*a,g*]corannulen geliefert hatte (Schema 6). Wichtiger war jedoch, dass, sobald dem Ringsystem durch diese anfänglichen Cyclisierungen die Wölbung aufgezwungen worden war, das Produkt **21** teilweise eine unerwartete Cyclodehydrierung unter Bildung von **22** einging und dadurch eine weitere Wölbung erfuhr. Obwohl die Gesamtausbeute an **22** aus dieser FVP 4–5 % nicht überstieg, gab die Reaktion Anlass zu



der Hoffnung, dass eine Kaskade von Cyclodehydrierungen dazu dienen könnte, C<sub>60</sub> ausgehend von einer Vorstufe wie **6** aufzubauen. Voraussetzung hierbei ist, dass die Wölbung zuerst durch die Cyclisierung unter Beteiligung eines Arylradikals analog zur Synthese von Circumtrinden (**17**, Schema 7) eingeführt und arretiert wird.<sup>[41h]</sup> Die erstaunlich hohe Ausbeute an C<sub>60</sub>, die bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen erzielt wird,<sup>[6]</sup> bestätigt, dass Cyclodehydrierungen unter den richtigen Bedingungen effizient sein können.

## 6. 1,2-H-Umlagerungen führen zum Ziel

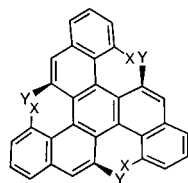
Nicht lange nachdem wir die FVP als Methode zur Verbiegung ebener Moleküle und zu deren Umwandlung in geodätische Polyarene eingeführt hatten (Schema 4), beschrieben Faust und Vollhardt ihren Versuch zur Synthese des interessanten C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>-Hemifulleren **4** (siehe Abschnitt 2) durch FVP von **23**.<sup>[54]</sup> Mit dem heutigen Wissen über die thermische Cyclodehydrierung (Abschnitt 5) sollte man nicht allzu überrascht sein, dass diese dreifache Cyclodehydrierung auch in Gegenwart von Katalysatoren<sup>[54]</sup> erfolglos war [Gl. (6)].



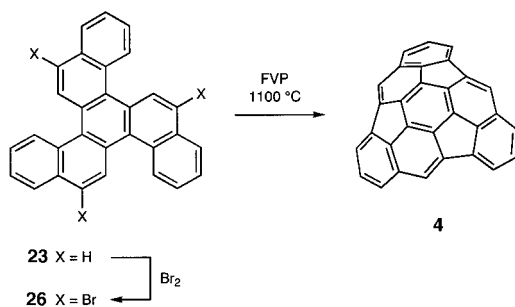
Im Prinzip wäre der Einbau von Halogensubstituenten oder einer anderen Radikalvorstufe am Ausgang jeder Cove-Region in **23** eine einfache Lösung dieses Problems. Die Synthese einer derart gespannten FVP-Vorstufe wie **24** oder **25** erwies sich jedoch als sehr schwierig.

Die direkte Bromierung von **23** lieferte erwartungsgemäß das sterisch weniger gehinderte Isomer **26**. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen führte dazu, dass **26** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wurde, **24** und **25** waren

jedoch nicht zugänglich.<sup>[22a]</sup> Wir verfolgten diese Route dennoch weiter, da es möglich erschien, dass auch die FVP von **26** das gewünschte Hemifulleren **4** liefern könnte (Schema 9) – und wir wurden nicht enttäuscht!<sup>[22a,55]</sup>



**24** X = Br, Y = H  
**25** X = H, Y = Br

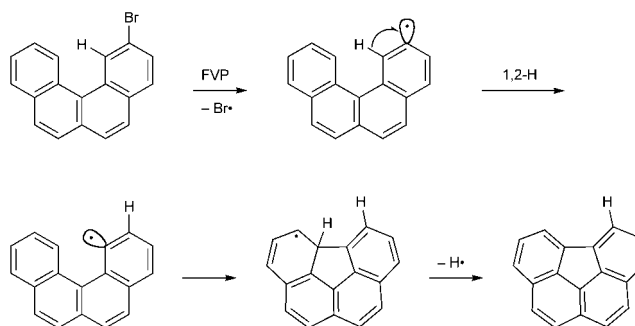


**Schema 9.** Eine Synthese des  $C_{30}H_{12}$ -Hemifullerens **4**, die drei 1,2-H-Umlagerungen einschließt.<sup>[22,55]</sup>

Wie können Bromsubstituenten an den „falschen“ Positionen die Cyclisierung fördern? Wir vermuteten,<sup>[22a]</sup> dass die einzige mögliche intramolekulare Reaktion des Arylradikals, das durch homolytische Abspaltung des Bromatoms von **26** entsteht, die 1,2-H-Umlagerung eines Wasserstoffatoms aus der sterisch überfrachteten Cove-Region zum Radikalzentrum sein könnte. Bei dieser Wanderung würde ein neues Radikalzentrum an der Öffnung der Cove-Region entstehen, gerade so, als ob wir von **25** ausgegangen wären. Die Cyclisierung des neuen Radikals mit anschließender Rearomatisierung würde den gewünschten Fünfring schließen, und die gleiche Sequenz von Reaktionsschritten an den beiden verbleibenden Armen würde zu **4** führen.

Als diese Experimente durchgeführt wurden, war nichts über 1,2-H-Umlagerungen in Arylradikalen bekannt, und wir mussten uns auf unseren chemischen Instinkt verlassen. Wir untersuchten ein einfacheres System und konnten so den ersten zuverlässigen Beleg für die 1,2-H-Umlagerung in Arylradikalen liefern (Schema 10); durch Deuterium-Isotopenmarkierung konnte bewiesen werden, dass das umlagern- de Wasserstoffatom nicht abgespalten wird.<sup>[56]</sup>

Unsere DFT-Rechnungen deuten darauf hin, dass die Aktivierungsbarriere für die 1,2-H-Umlagerung in Phenylradikalen mit etwa  $60 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[56a]</sup> hoch genug ist, um typische Arylradikale in Lösung unter gewöhnlichen Synthesebedingungen vor einer solchen Umlagerung zu schützen. Die hohen Temperaturen bei der FVP führen dazu, dass C-Br-Bindungen ( $\text{BDE} = 82.7 \pm 1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[39]</sup> gespalten werden, und



**Schema 10.** Die erste gut untersuchte 1,2-H-Umlagerung in einem Arylradikal. Eine Deuterium-Isotopenmarkierung bestätigte den nicht-dissoziativen, intramolekularen Reaktionsweg.<sup>[56a]</sup>

sie stellen mehr als genug Energie für Umlagerungen der Wasserstoffatome zur Verfügung.

Wie das Beispiel in Schema 9 gut illustriert, ergibt sich aus der Mobilität der Wasserstoffatome in Phenylradikalen unter FVP-Bedingungen die Möglichkeit, Zwischenstufen wie **24** und **25**, deren Synthese problematisch ist, durch leichter zugängliche Verbindungen wie **26** zu ersetzen. Andere Forscher haben sich diesen Trick zunutze gemacht,<sup>[41e,g]</sup> und wir hatten die Methode gefunden, die uns zum Abschluss unserer  $C_{60}$ -Synthese noch fehlte.

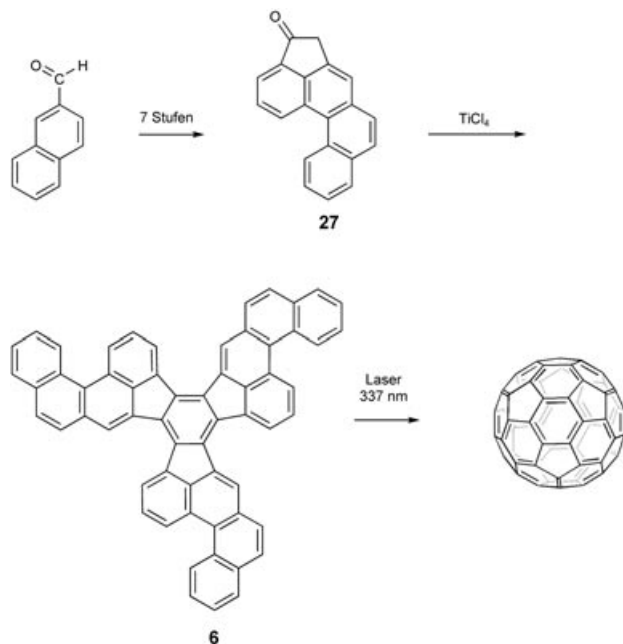
## 7. Die Anwendung der beschriebenen Methoden bei der Synthese von $C_{60}$

Der Aufbau des 60-Kohlenstoffatom-Ringsystems von **6** erwies sich als recht einfach.<sup>[57]</sup> Die abschließende säurekatalysierte Aldoltrimerisierung des Ketons **27** lieferte Gramm-mengen der Pyrolysevorstufe  $C_{60}H_{30}$  (**6**) mit 85 % Ausbeute (Schema 11).<sup>[11a]</sup> Die Kopf-Schwanz-Verknüpfung in dieser alten, selten eingesetzten Methode zum Aufbau von dreifach anellierten Benzolringen<sup>[58]</sup> stellte sicher, dass die drei sichelförmigen Arme von **6** gleichsinnig orientiert sind. Bei der Bestrahlung mit einem UV-Laser mit hoher Intensität wandelte sich **6** in  $C_{60}$  um, das massenspektrometrisch nachgewiesen wurde.<sup>[11a]</sup>

Natürlich waren wir über dieses Ergebnis hoch erfreut, doch konnte es kaum als krönender Abschluss unserer Synthese gelten. Für einen Synthesechemiker ist die Arbeit erst dann getan, wenn das Produkt isoliert, charakterisiert, gereinigt und in einer Flasche abgefüllt ist – zumindest in solchen Fällen, in denen die Zielverbindung stabil ist. Wir wurden durch weitere  $^{13}\text{C}$ -Markierungsexperimente ermutigt, die belegten, dass **6** in der gewünschten Weise in  $C_{60}$  umgewandelt wird,<sup>[11a]</sup> und nicht in kleinere Fragmente zerfällt, die anschließend, wie bei der Verdampfung von Graphit,  $C_{60}$ -Moleküle aufbauen.

Unsere reiche Erfahrung mit der Synthese von geodätischen Polyarenen (z.B. **13**, **15** und **17**) lehrte uns, dass der unsubstituierte Kohlenwasserstoff **6** nicht besonders gut als Ausgangsverbindung für eine Synthese von  $C_{60}$  im präparativen Maßstab durch FVP geeignet sein würde. Um eine gekrümmtes  $\pi$ -System zu erzeugen, würde der Einbau von

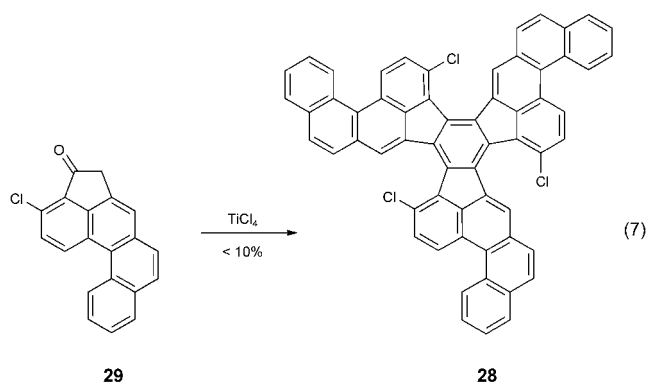
Halogenatomen oder anderen Funktionalitäten erforderlich sein, die bei hohen Temperaturen in der Gasphase zu radikalischen Zwischenstufen führen könnten. Für die anschließende Verknüpfung unter Bildung von  $C_{60}$ , setzten wir auf eine Kaskade von Cyclodehydrierungen. Analog zu einer Reaktion, die wir vorher in einem einfacheren System entdeckt hatten [Gl. (5)], sollten diese Ringschlüsse zunehmend einfacher verlaufen. Daher konzentrierten wir uns ganz auf Derivate von **6**, die tief in jeder Fjord-Region je ein Halogenatom aufweisen (z.B. **28**).



**Schema 11.** Synthese des  $C_3$ -symmetrischen  $C_{60}H_{30}$ -Polyarens **6** durch Cyclotrimerisierung von **27** unter Kopf-Schwanz-Verknüpfung und Laser-induzierte Bildung von  $C_{60}$ .<sup>[11a]</sup>

Zielgerichtet wiederholten wir die Synthese des Ketons **27** mit einer entsprechenden chlosubstituierten Verbindung und erhielten das Keton **29**.<sup>[57]</sup> Es war ein schwarzer Tag für uns, als wir herausfanden, dass das für die FVP so entscheidende Chloratom die Aldoltrimerisierung unterbindet [Gl. (7)]. Anstelle von 85 % Ausbeute wie beim unsubstituierten System (Schema 11) erhielten wir trotz intensiver Variation von Katalysator, Lösungsmittel, Temperatur und anderen Parametern nur 5–10 % Ausbeute an **28**.<sup>[57]</sup>

Ohne unsere früheren Erfahrungen mit der 1,2-H-Umlagerung in Arylradikalen unter FVP-Bedingungen (siehe Abschnitt 6) hätte dieser gravierende Rückschlag durchaus das Ende des Vorhabens bedeuten können. So umgingen wir dieses Problem jedoch, indem wir unsere Zielverbindung lediglich dahingehend modifizierten, dass wir den Chlosubstituenten in der sterisch weniger gehinderten benachbarten Position einbauten (analog zu **26**, das anstelle von **24** oder **25** eingesetzt werden kann). Hierbei vertrauten wir darauf, dass die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in dem aus **31** abgeleiteten Arylradikal, analog zur Reaktion in Schema 9, einen gangbaren Weg zum Ringschluss eröffnen würde.<sup>[59]</sup> Tatsächlich erwies sich die Synthese von Keton **30** als nicht

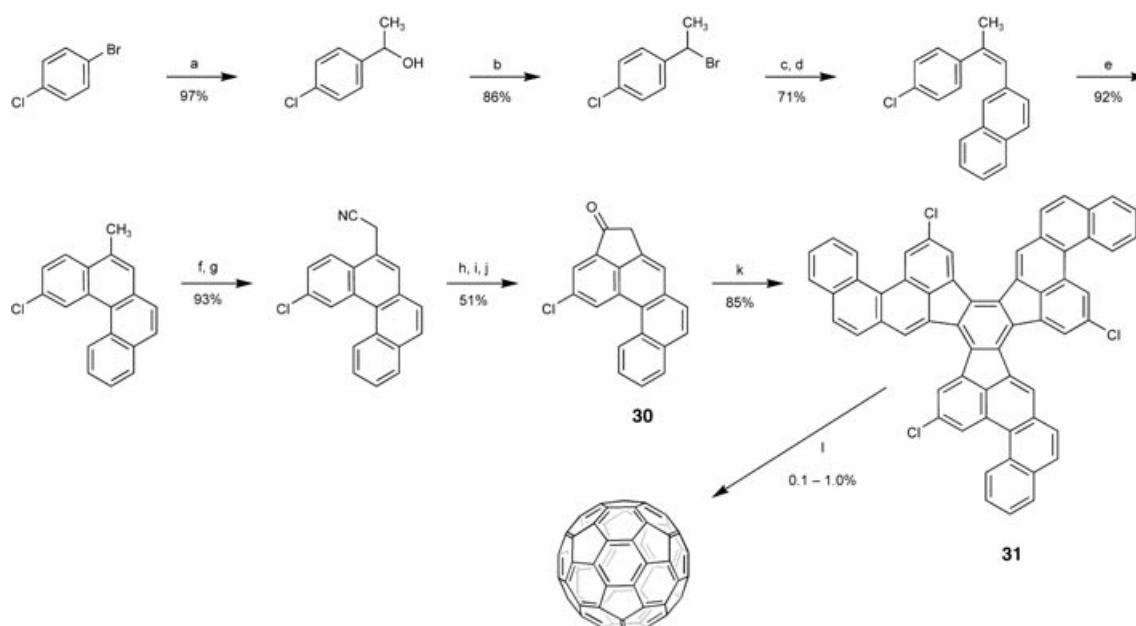


schwieriger als diejenige von **27** oder **29**.<sup>[57,11]</sup> Die Ausbeute der Aldoltrimerisierung lag auch in diesem Fall bei 85 % (Schema 12), und die FVP der  $C_{60}H_{27}Cl_3$ -Zwischenstufe **31** ergab  $C_{60}$ , das wir isolierten, charakterisierten, reinigten und in eine Flasche abfüllten!<sup>[57,11]</sup>

Die ersten Hinweise darauf, dass unsere FVP in gewünschter Weise verlief, erhielten wir aus dem Massenspektrum und der HPLC-Analyse des Rohprodukts, die übereinstimmend das Vorliegen von  $C_{60}$  bestätigten. Bei der massenspektrometrischen Analyse vermieden wir bewußt energiereiche Ionisationsmethoden wie Laserdesorptions-Ionisation und MALDI, da diese möglicherweise  $C_{60}$  auch dann generieren könnten, wenn es nicht im Rohprodukt vorhanden wäre.<sup>[11a]</sup> Stattdessen mischten wir eine Lösung des Rohprodukts mit Zink, um alle Fullerene zu den entsprechenden Radikalanionen zu reduzieren<sup>[60]</sup> und verdampften diese Lösung unter milden Bedingungen durch Elektrospray-Ionisation (ESI). Das Spektrum (aufgenommen im anionischen Modus) zeigte ein einziges, intensives Signal bei  $m/z = 720$ , begleitet von den entsprechenden  $^{13}C$ -Isotopensignalen bei  $[M+1]^-$  und  $[M+2]^-$  und einigen weiteren Signalen bei sehr viel geringeren  $m/z$ -Werten, die wir Lösungsmittelverunreinigungen zuordnen konnten. Signale für höhere Fullerene (z.B.  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ , usw.) konnten nicht nachgewiesen werden. Übereinstimmend lieferte die HPLC-Analyse des Rohprodukts ein Signal mit gleicher Retentionszeit wie eine  $C_{60}$ -Vergleichsprobe und keine Signale für höhere Fullerene. Das UV-Spektrum der Hauptmenge des Produktgemischs wurde mit einem Diodenarray-Detektor aufgenommen und entsprach dem Spektrum der  $C_{60}$ -Vergleichsprobe, sodass keine Zweifel am Erfolg unsere Synthese aufkommen konnten.

Schließlich sammelten wir die HPLC-Fraktion, die bezüglich ihrer Retentionszeit mit der  $C_{60}$ -Vergleichsprobe übereinstimmte, entfernten das Lösungsmittel und isolierten das chemisch synthetisierte  $C_{60}$  in reiner Form. Ein ESI-Massenspektrum belegte, dass die gereinigte  $C_{60}$ -Probe keine weiteren Fullerene enthielt. Die beispiellose Spezifität dieser Synthese, die  $C_{60}$  unter Ausschluss aller anderen Fullerene ergibt, kann als ein gutes Vorzeichen gewertet werden, dass die Strategie und Methodik in gezielten chemischen Synthesen weiterer Fullerene adaptiert werden kann.

Zunächst seien jedoch einige Anmerkungen bezüglich der Ausbeute unserer  $C_{60}$ -Synthese gemacht. Wir chromatographierten und reinigten nur einen Teil des synthetisierten  $C_{60}$ . Die Ausbeute des letzten Reaktionsschritts kann so auf ca.



**Schema 12.** Die erste chemische Synthese von  $C_{60}$ , bei der das Produkt isoliert wurde: a) Mg, Diethylether, dann Acetaldehyd; b)  $PBr_3$ , Benzol; c)  $P(C_6H_5)_3$ , Toluol; d)  $LiOCH_2CH_3$ , 2-Naphthaldehyd, Ethanol, Dichlormethan; e) UV-Bestrahlung (254 nm),  $I_2$ , Propylenoxid, Cyclohexan; f) *N*-Bromsuccinimid, Dibenzoylperoxid, Tetrachlormethan; g) KCN,  $NBu_4HSO_4$ , Wasser, Dichlormethan; h) KOH, Ethylenglycol; i)  $SOCl_2$ ; j)  $AlCl_3$ , Dichlormethan; k)  $TiCl_4$ , *o*-Dichlorbenzol; l) FVP, 1100 °C, 0.01 mm Hg.<sup>[11,57]</sup>

0.1–1.0% geschätzt werden. Diese Schätzung beruht auf der Gesamtausbeute an erhaltenen löslichen Produkten (ca. 25%) und der Integration des  $C_{60}$ -Signals (4%) dieser Produkte in der HPLC-Analyse. Da nicht für alle anderen Bestandteile in der Mischung die Strukturen bekannt sind, kann nicht ausgeschlossen werden, dass der UV-Detektor der HPLC mit einer außergewöhnlichen Empfindlichkeit für  $C_{60}$  reagiert, sodass wir vorsichtshalber den Faktor  $10^{-1}$  in unsere Schätzung einkalkulierten. Schon eine Ausbeute von nur 0.1–1.0% bedeutet, dass die 15 neuen C-C-Bindungen mit einer durchschnittlichen Ausbeute von über 60% pro Bindung gebildet wurden  $[(0.60)^{15} = 0.05\%]$ . Offensichtlich wirkt sich die Cyclodehydrierungskaskade vorteilhaft aus.

Vier neue Prinzipien haben diese Synthese möglich gemacht:

1. Durch Blitz-Vakuum-Pyrolyse (FVP) kann in Polyarenen vorübergehend eine Krümmung induziert werden.
2. Radikalisch initiierte C(Aryl)-C(Aryl)-Kupplungen können eingesetzt werden, um diese verzerrten Konformationen zu arretieren.
3. 1,2-H-Umlagerungen können genutzt werden, um knifflige Synthesen zu umgehen.
4. Auf die Cyclodehydrierungskaskade, die die benachbarten Arme des  $\pi$ -Systems verknüpft, ist Verlass – vorausgesetzt, zuvor wurde eine Krümmung eingeführt.

Keines dieser vier Prinzipien war bekannt, als wir unsere Forschung auf diesem Gebiet begannen, sie traten alle während der Arbeit an der Synthese kleinerer Fullerenfragmente zutage. In diesem Sinne können offene geodätische Polyarene als „Übungsverbindungen“ für die Synthese von Fullerenen erachtet werden.

## 8. Ausblick

Zu Beginn des 21. Jahrhunderts ist die materialwissenschaftliche Untersuchung kohlenstoffreicher Verbindungen in einer ähnlichen Situation wie die pharmazeutische Industrie in der Mitte des letzten Jahrhunderts. Damals wurden beinahe alle Antibiotika, Malaria-Medikamente, Steroide, Vitamine und anderen pharmazeutischen Wirkstoffe entweder durch Fermentation oder durch Anreicherung von natürlichen Rohstoffen hergestellt (z. B. Penicillin, Chinin, Cortison, Vitamin A, usw. – erwähnenswerte Ausnahmen sind Aspirin und Sulfonamide). In den folgenden Jahrzehnten setzte die pharmazeutische Industrie mehr und mehr chemische Synthesen ein.

Warum sollten Organiker nicht ebenso in der Lage sein, leistungsfähige und vielseitige chemische Synthesen zu entwickeln, die das Feld der kohlenstoffreichen Materialien in einer ähnlichen Weise voranbringen? Unsere zwölfstufige Synthese von  $C_{60}$  (Schema 12)<sup>[11]</sup> ist ein erster Schritt auf dem langen Weg zu diesem Ziel.

Langfristig betrachtet ist selbst  $C_{60}$  nur eine „Übungsverbindung“, deren Synthese als Prüfstein für eine neuartige Methodik diente. Heute wird  $C_{60}$  durch Verbrennung in brennstoffreichen Flammen im Tonnenmaßstab hergestellt,<sup>[6,7]</sup> und es ist daher sinnlos, eine FVP-Synthese zu optimieren, die vermutlich niemals mehr als Milligrammmengen an reinem  $C_{60}$  liefern wird.

Der Wert dieser Arbeit liegt vielmehr darin, dass neue Prinzipien erkannt wurden, die sich auf die Synthese weiterer Fullerene und kohlenstoffreicher Verbindungen anwenden lassen sollten. Außerdem gilt unser Ergebnis als Messlatte, die andere Synthesechemiker anregen wird, bessere Strategien

en und effizientere Methoden zu entwickeln – es gibt noch viel Spielraum für Verbesserungen.

Welche anderen Fullerene sollen synthetisiert werden? Wir sehen wenig Sinn darin, C<sub>70</sub> mithilfe der FVP-Methode herzustellen, allenfalls um zu untersuchen, ob das Produkt unter den Reaktionsbedingungen stufenweise C<sub>2</sub>-Einheiten verliert und zu C<sub>60</sub> schrumpft.<sup>[61]</sup> Interessanter erscheint die Synthese von höheren Fullerenen, die bisher nicht isoliert worden sind, z. B. einigen unbekannten Isomeren von C<sub>84</sub>. So könnte man festzustellen, ob die gewünschten Isomere isolierbar sind oder ob sie bei der Synthese zu einem (oder mehreren) stabileren Isomeren umlagern.<sup>[62]</sup>

Exotischere Zielverbindungen stellen <sup>13</sup>C-markiertes C<sub>60</sub>, Azafullerene oder andere Heterofullerene dar. Die Synthese von mehrfach <sup>13</sup>C-markiertem C<sub>60</sub> könnte klären, ob ein einziges Isotopomer als Produkt erhalten wird oder ob die Kohlenstoffatome unter den FVP-Bedingungen<sup>[63,64]</sup> oder bei einer anschließenden Bestrahlung<sup>[65]</sup> durchmischt werden. Azafullerene mit einer geraden Zahl von Stickstoffatomen können Spezies mit geschlossener Schale und einer geraden Elektronenzahl sein (C<sub>59</sub>N hingegen nicht<sup>[66]</sup>). Die Vorliebe von Amin-Stickstoffatomen für die pyramidale Geometrie könnte die Regel der isolierten Fünfecke aufweichen und zur Synthese von Polyazafullerenen mit weniger als 60 Atomen führen (z. B. C<sub>52</sub>N<sub>4</sub>). Viele Fullerene mit Lücken (z. B. C<sub>54</sub>H<sub>6</sub>, ein C<sub>60</sub>-Käfig, dem ein Sechsring fehlt<sup>[67]</sup>) sind wahrscheinlich einfacher durch chemische Synthese zugänglich als durch Abbau von intakten Fullerenen.<sup>[68]</sup> Der Einschluss eines Atoms oder eines kleinen Moleküls im Inneren des Fullerenkäfigs ist bei der Synthese unter FVP-Bedingungen eher unwahrscheinlich, sodass die chemische Synthese von endohedralen Fullerenkomplexen immer noch eine Herausforderung darstellt.<sup>[67,69]</sup> Wir versuchen zurzeit, die hier beschriebene Methodik so zu erweitern, dass sie auf die Synthese von strukturell einheitlichen, einwandigen Kohlenstoffnanoröhren und weiteren kohlenstoffreichen Materialien angewandt werden kann.

*Der Dank des Autors gilt zum einen der finanziellen Unterstützung dieser Arbeit durch die National Science Foundation und das Department of Energy, zum anderen dem Enthusiasmus und der Einsatzbereitschaft der fleißigen Studenten und Postdoktoranden, deren Arbeiten im Literaturverzeichnis zitiert sind.*

Eingegangen am 23. Februar 2004

Online veröffentlicht am 9. September 2004

Übersetzt von Dr. Helge Reisch, Albany, NY

- [1] a) K. M. Kadish, R. S. Ruoff, *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*, Wiley, New York, **2000**; b) E. Osawa, *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer, Dordrecht, **2002**; c) E. Yasuda, M. Endo, T. Hayashi, M. Terrones, H. Terrones, T. Enoki, M. S. Dresselhaus, *Proceedings of the First International Symposium on Nanocarbons*, Taylor & Francis, London, **2002**; d) P. V. Kamat, D. M. Guldi, F. D'Souza, *Fullerenes and Nanotubes: The Building Blocks of Next Generation Nanodevices*, Electrochemical Society, Pennington, **2003**.

- [2] a) L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 291; b) L. T. Scott, H. E. Bronstein, D. V. Preda, R. B. M. Ansems, M. S. Bratcher, S. Hagen, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 209.
- [3] a) P. W. Rabideau, A. Sygula in *Advances in Theoretically Interesting Molecules*, Vol. 3 (Hrsg.: R. P. Thummel), JAI, Greenwich, **1995**, S. 1; b) P. W. Rabideau, A. Sygula, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235; c) G. Mehta, H. S. P. Rao, *Adv. Strain Org. Chem.* **1997**, *6*, 139; d) G. Mehta, H. S. P. Rao, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13325.
- [4] a) Fullerenes and Related Structures: *Topics in Current Chemistry*, Vol. 199 (Hrsg.: A. Hirsch), Springer, Berlin, **1999**; b) R. Taylor, *Lecture Notes on Fullerene Chemistry: A Handbook for Chemists*, Imperial College, London, **1999**.
- [5] a) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354; b) N. I. Alekseyev, G. A. Dyuzhev, *Carbon* **2003**, *41*, 1343, zit. Lit.
- [6] a) J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovskiy, A. L. Lafleur, M. E. Johnson, *Nature* **1991**, *352*, 139; b) A. Goel, J. B. Howard, *Carbon* **2003**, *41*, 1949, zit. Lit.; c) J. B. Howard, D. F. Kronholm, A. J. Modestino, H. Richter, (Nano-C, USA), US-A 2003021018, **2003**. Siehe auch [www.nano-c.com](http://www.nano-c.com).
- [7] a) J.-F. Tremblay, *Chem. Eng. News* **2003**, *81*, 13; c) H. Takehara, T. Yamamoto, (Mitsubishi Chemical Corp., Japan), JP 2003160317, **2003**; c) T. Yamamoto, H. Takehara, T. Takakura, (Mitsubishi Chemical Corp., Japan), JP 2003232505, **2003**. Siehe auch [www.m-kagaku.co.jp/english/rel/2001/120301.htm](http://www.m-kagaku.co.jp/english/rel/2001/120301.htm).
- [8] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *Atlas of Fullerenes*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [9] S. Margadonna, K. Prassides, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 639.
- [10] a) C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2268; b) C. Thilgen, F. Diederich, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 135; c) Y. Achiba, H. Shiromaru, T. Wakabayashi, S. Suzuki, *Mesosc. Mater. Clusters* **1999**, 379.
- [11] a) M. M. Boorum, Y. V. Vasil'ev, T. Drewello, L. T. Scott, *Science* **2001**, *294*, 828; b) L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, *295*, 1500.
- [12] a) A. Rojas-Aguilar, *J. Chem. Thermodyn.* **2002**, *34*, 1729; b) H. P. Diogo, M. E. M. Da Piedade, *Proc. Electrochem. Soc.* **1998**, 627, zit. Lit.
- [13] a) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380; b) R. G. Lawton, W. E. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1730.
- [14] Viele andere, hier nicht beschriebene Strategien, sind ebenfalls möglich. Siehe zum Beispiel: a) D. Loguercio, Jr., Dissertation, University of California, Los Angeles, **1988**; b) C. Fabre, A. Rassat, *C. R. Acad. Sci. Ser. II* **1989**, *308*, 1223; c) D. Shen, Dissertation, University of California, Los Angeles, **1990**; d) M. P. Barrow, J. K. Cammack, M. Goebel, I. M. Wasser, K. P. C. Vollhardt, T. Drewello, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 135; e) G. Mehta, P. V. V. S. Sarma, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9343.
- [15] a) R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8634; b) Y. Vasil'ev, D. Wallis, T. Drewello, M. Nuchter, B. Ondruschka, A. Lobach, *Chem. Commun.* **2000**, 1233; c) J. Nossal, R. K. Saini, A. K. Sadana, H. F. Bettinger, L. B. Alemany, G. E. Scuseria, W. E. Billups, M. Saunders, A. Khong, R. Weisemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8482.
- [16] a) S. M. Pimenova, S. V. Melkhanova, V. P. Kolesov, A. S. Lobach, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2127; b) Y. Okamoto, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7634, zit. Lit.; c) B. W. Clare, D. L. Kepert, *Theochem* **2003**, *622*, 185.
- [17] H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **2003**, *301*, 1878.

- [18] T. M. Mitzel, Dissertation, Boston College, Chestnut Hill, MA, **1994**.
- [19] Y. Rubin, T. C. Parker, S. J. Pastor, S. Jalisatgi, C. Boule, C. L. Wilkins, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1226.
- [20] a) Y. Tobe, N. Nakagawa, K. Naemura, T. Wakabayashi, T. Shida, Y. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4544; b) Y. Tobe, H. Nakanishi, N. Nakagawa, R. Furukawa, *Proc. Electrochem. Soc.* **1999**, *99*, 146; c) Y. Tobe, N. Nakagawa, J. Kishi, M. Sonoda, K. Naemura, T. Wakabayashi, T. Shida, Y. Achiba, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3629.
- [21] Die hypothetische Synthese von C<sub>60</sub> durch Dimerisierung von **5** zeigt eine enge Verwandtschaft zu der hypothetischen Synthese von Dodecahedran durch Dimerisierung von Triquinacen, die ursprünglich vorgeschlagen wurde: R. B. Woodward, T. Fukunaga, R. C. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3162. Siehe auch: a) G. N. Sastry, E. D. Jemmis, G. Mehta, S. R. Shah, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1867; b) A. H. Abdourazak, Z. Marcinow, A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6410; c) F. Geneste, A. Moradpour, G. Dive, D. Peeters, J. Malthete, J.-F. Sadoc, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 605.
- [22] a) S. Hagen, M. S. Bratcher, M. S. Erickson, G. Zimmermann, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 406; b) S. Hagen, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7198.
- [23] Unabhängig von uns haben auch andere Gruppen diesen Ansatz erdacht: a) L. Wang, P. B. Shevlin, *Abstracts of Papers, 212<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society*, Orlando, Florida, **1996**, Nr. ORGN 345; b) M. Sarobe, R. H. Fokkens, T. J. Cleij, L. W. Jenneskens, N. M. M. Nibbering, W. Stas, C. Versluis, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 31; c) B. Gomez-Lor, O. de Frutos, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **1999**, 2431; d) B. Gomez-Lor, C. Koper, R. H. Fokkens, E. J. Vlietstra, T. J. Cleij, L. W. Jenneskens, N. M. M. Nibbering, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2002**, 370.
- [24] S. Danishefsky, *Abstracts of Papers, 224<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society*, Boston, MA, **2002**, Nr. ORGN-045.
- [25] a) J. T. Craig, M. D. W. Robins, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 2237; siehe auch b) R. H. Jacobson, Dissertation, University of California, Los Angeles, **1986**.
- [26] R. F. C. Brown, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry: Application of Flow and Flash Vacuum Pyrolytic Techniques*, Academic Press, New York, **1980**.
- [27] a) R. F. C. Brown, K. J. Harrington, G. L. McMullen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 123; b) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, G. P. Jackman, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 1757.
- [28] a) L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082; b) L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1920.
- [29] P. M. Donovan, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3108.
- [30] Rechnungen auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau deuten an, dass die Cyclisierung von **8** zu Corannulen (Schema 4) mit 68.1 kcal mol<sup>-1</sup> exotherm sein sollte, wohingegen die Cyclisierung des entsprechenden Dinitrils zum 1,6-Diazacorannulen [Gl. (1)] mit 17.8 kcal mol<sup>-1</sup> endotherm sollte sein.
- [31] M. S. Bratcher, Dissertation, Boston College, Chestnut Hill, MA, **1996**.
- [32] a) L. T. Scott, P.-C. Cheng, M. S. Bratcher, *Seventh International Symposium on Novel Aromatic Compounds*, Victoria, British Columbia, Canada, **1992**, Nr. 64; b) P.-C. Cheng, MSc-Arbeit, University of Nevada, Reno, NV, **1992**.
- [33] a) L. T. Scott, P.-C. Cheng, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10963; weitere Verbesserungen: b) A. K. Rai, MSc-Arbeit, Boston College, Chestnut Hill, MA, **1997**.
- [34] P. W. Rabideau, A. H. Abdourazak, H. E. Folsom, Z. Marcinow, A. Sygula, R. Sygula, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7891.
- [35] K. Imamura, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *Chem. Commun.* **1999**, 1859.
- [36] a) A. H. Abdourazak, A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3010; b) M. Sarobe, J. W. Zwikker, J. D. Snoeijer, U. E. Wiersum, L. W. Jenneskens, *Chem. Commun.* **1994**, 89; c) M. Sarobe, J. W. Zwikker, J. D. Snoeijer, U. E. Wiersum, L. W. Jenneskens, *Chem. Commun.* **1994**, 1404; d) Z. Marcinow, F. R. Fronczek, Y.-H. Liu, P. W. Rabideau, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7015; e) M. Sarobe, J. D. Snoeijer, L. W. Jenneskens, J. W. Zwikker, J. Wesseling, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9565; f) M. Sarobe, S. Flink, L. W. Jenneskens, B. L. A. van Poecke, J. W. Zwikker, *Chem. Commun.* **1995**, 2415; g) P.-C. Cheng, Dissertation, Boston College, Chestnut Hill, MA, **1996**; h) A. Necula, Dissertation, Boston College, Chestnut Hill, MA, **1996**; i) L. W. Jenneskens, M. Sarobe, J. W. Zwikker, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 219; j) M. Sarobe, S. Flink, L. W. Jenneskens, J. W. Zwikker, J. Wesseling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 2125; k) L. T. Scott, A. Necula, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 386; l) M. Sarobe, L. W. Jenneskens, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8247; m) M. Sarobe, L. W. Jenneskens, J. Wesseling, U. E. Wiersum, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 703; n) L. T. Scott, A. Necula, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1877; o) A. Weitz, E. Shabtaï, M. Rabinovitz, M. S. Bratcher, C. C. McComas, M. D. Best, L. T. Scott, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 234; p) A. L. Lafleur, J. B. Howard, E. Plummer, K. Taghizadeh, A. Necula, L. T. Scott, K. C. Swallow, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1998**, *12*, 223; q) T. Visser, M. Sarobe, L. W. Jenneskens, J. W. Wesseling, *Fuel* **1998**, *77*, 913; r) M. Sarobe, R. W. A. Havenith, L. W. Jenneskens, *Chem. Commun.* **1999**, 1021; s) M. Sarobe, H. C. Kwint, T. Fleer, R. W. A. Havenith, L. W. Jenneskens, E. J. Vlietstra, J. H. Van Lenthe, J. Wesseling, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1191; t) A. Necula, L. T. Scott, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2000**, *22*, 65; u) Z. Marcinow, P. W. Rabideau, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5063; v) Lit. [2a].
- [37] a) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, *Synlett* **1993**, 9; b) R. F. C. Brown, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3211, zit. Lit.; c) Lit. [2], [3] und [36].
- [38] a) M. S. Bratcher, L. T. Scott, *Abstracts of Papers, 207<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society*, San Diego, CA, **1994**, Nr. ORGN 420; b) H. A. Reisch, M. S. Bratcher, L. T. Scott, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1427; c) Lit. [31].
- [39] a) G. E. Davico, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, G. B. Ellison, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2590; b) J. Berkowitz, G. B. Ellison, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2744.
- [40] D. T. Meyer, MSc-Arbeit, University of Nevada, Reno, NV, **1991**.
- [41] a) C. C. McComas, L. T. Scott, *Abstracts of Papers, 211<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society*, New Orleans, LA, **1996**, Nr. CHED-556; b) S. Hagen, M. S. Bratcher, M. S. Erickson, G. Zimmermann, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 406; c) B. J. McMahon, BSc-Arbeit, Boston College, Chestnut Hill, MA, **1997**; d) M. D. Clayton, P. W. Rabideau, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 741; e) G. Mehta, G. Panda, *Chem. Commun.* **1997**, 2081; f) C. C. McComas, M. D. Best, L. T. Scott, unveröffentlichte Ergebnisse; g) G. Mehta, G. Panda, P. V. V. S. Sarma, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5835; h) R. B. M. Ansems, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2719; i) Z. Marcinow, A. Sygula, A. Ellern, P. W. Rabideau, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3527; j) H. E. Bronstein, N. Choi, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8870; k) P. M. Andrusyszyn, MSc-Arbeit, Boston College, Chestnut Hill, MA, **2002**; l) Z. Marcinow, D. I. Grove, P. W. Rabideau, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3537.
- [42] D. M. Ho, R. A. Pascal, Jr., *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1358.
- [43] P. Rehlander, Dissertation, Universität Berlin, **1883**, zitiert in: P. Rehlander, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 1583.
- [44] Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI.

- [45] Quarzglas beginnt bei 1100°C zu erweichen. Wenn Röhren längere Zeit über 1100°C erhitzt werden, werden sie spröde, aber sie zerbrechen unter FVP-Bedingungen selbst bei Temperaturen bis 1400°C nicht.
- [46] L. T. Scott, M. S. Bratcher, S. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8743.
- [47] R. B. M. Ansems, Dissertation, Boston College, Chestnut Hill, MA, **2004**.
- [48] a) S. Hagen, U. Nuechter, M. Nuechter, G. Zimmermann, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1995**, *4*, 209; b) S. Hagen, U. Nuechter, M. Nuechter, G. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7013; c) S. Hagen, H. Christoph, G. Zimmermann, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6961; d) R. B. M. Ansems, D. A. Klumpp, L. T. Scott, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [49] J. Cioslowski, P. Piskorz, D. Moncrieff, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4051.
- [50] M. Berthelot, *Z. Chemie* **1866**, 707 [Beilstein CNR 1668531].
- [51] a) N. S. Mills, J. L. Malandra, A. Hensen, J. A. Lowery, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1998**, *12*, 239; b) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267, zit. Lit.
- [52] Methoden zur Krümmung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Lösung werden eingehend erforscht; bisher ist jedoch kein Verfahren bekannt, das von unsubstituierten Kohlenwasserstoffen ausgeht: a) T. J. Seiders, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2754; b) A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12666; c) L. Wang, P. B. Shevlin, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3703; d) Lit. [38b].
- [53] Rechnungen auf dem pBP/DN\*-Niveau wurden durchgeführt. Die Änderungen der Spannungsenergie in Verbindung mit der ersten und zweiten thermischen Cyclisierung von Bisfluorenyliden (**20**) wurden entsprechend der homodesmischen Reaktionen berechnet:  
a) **20** + Biphenyl → 2(Benzol) + **19**  
b) **19** + Biphenyl → 2(Benzol) + **15**
- [54] R. Faust, K. P. C. Vollhardt, *Seventh International Symposium on Novel Aromatic Compounds*, Victoria, BC, Kanada, **1992**, Nr. 61.
- [55] Das gleiche C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>-Hemifulleren (**4**) wurde in Milligrammengen auf zwei anderen FVP-Routen synthetisiert.<sup>[21b,41 g]</sup>
- [56] a) M. A. Brooks, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5444; siehe auch b) A. Necula, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1548.
- [57] M. M. Boorum, Dissertation, Boston College, Chestnut Hill, MA, **2001**.
- [58] Übersicht über Aldol-Cyclotrimerisierungen: M. M. Boorum, L. T. Scott in *Modern Arene Chemistry* (Hrsg.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, Kap. 1.
- [59] Die Wasserstoffatome können bei den 1,2-H-Umlagerungen (wie vorgeschlagen) von der Fjord-Region kommen oder aber von der Cove-Region auf der anderen Seite. In beiden Fällen würde die folgende C(Aryl)-C(Aryl)-Kupplung die Krümmung in das Polyaren- $\pi$ -System einführen.
- [60] M. Wu, X. Wei, L. Qi, Z. Xu, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7409.
- [61] D. Ben-Amotz, R. G. Cooks, L. Dejarne, J. C. Gunderson, S. H. Hoke II, B. Kahr, G. L. Payne, J. M. Wood, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 149.
- [62] E. Osawa, H. Ueno, M. Yoshida, Z. Slanina, X. Zhao, M. Nishiyama, H. Saito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 943.
- [63] a) Y. Kumeda, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 125; b) für den Nachweis des Austauschs von Atomen in planaren aromatischen Kohlenwasserstoffen durch <sup>13</sup>C-Markierung siehe Lit. [2a].
- [64] Für die experimentelle Widerlegung des Auftretens einer „Stone-Wales“-Umlagerung in planaren aromatischen Kohlenwasserstoffen und in Fullerenen unter FVP-Bedingungen, siehe Lit. [2a] und J. M. Hawkins, M. Nambu, A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7642.
- [65] C. Burda, A. C. S. Samia, D. J. Hathcock, H. Huang, S. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12400.
- [66] A. Hirsch, B. Nuber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 795.
- [67] a) Y. Rubin, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 67; b) Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1600; c) S. Iwamatsu, T. Uozaki, K. Kobayashi, S. Re, S. Nagase, S. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2668.
- [68] Für einen kurzen Weg zu einem interessanten Ringsystem mit 54 Kohlenstoffatomen, siehe: G. Mehta, P. V. V. S. Sarma, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6557.
- [69] a) T. Akasaka, S. Nagase, *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, Kluwer, Dordrecht **2002**; b) N. Jux, K. Holczer, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1986; c) Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1009; d) Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7152.