

Die Selbstorganisation des Komplexes **7** eröffnet den Weg zu einer Familie von vielkernigen, anorganischen $m \times n$ -Netzwerken, die eine neue Facette einer kontrollierten Anordnung von Metall-Ionen in vorgegebenen Reihen und Mustern darstellen. Liganden, die entweder alle dieselbe ($m = n$) oder aber eine unterschiedliche Anzahl ($m \neq n$) von zweizähnigen Koordinationsstellen aufweisen, würden quadratische bzw. rechteckige Anordnungen bewirken. Gitter aus oktaedrisch koordinierten Metallzentren und Liganden, die koordinierende Untereinheiten vom Terpyridin-Typ enthalten, sind ebenfalls vorstellbar^[16].

Nicht zuletzt soll an dieser Stelle auf die Analogie dieser gitterähnlichen Strukturen mit aus Quantenpunkten aufgebauten Gittern^[17], die in der Mikroelektronik von größtem Interesse sind, hingewiesen werden. Die hier behandelten Gitterstrukturen bestehen aus *Ionenpunkten*, die noch kleiner als Quantenpunkte sind, aber, da sie sich selbstorganisieren, keiner Nanotechnik bedürfen. Solche supramolekularen Verbindungen könnten ein Beispiel für digitale, supramolekulare Chips mit mehreren Zuständen sein, um Informationen zu speichern oder sie aus diesen Mustern wiederzugewinnen. Die verschiedenen Zustände der elektrisch oder mit Licht steuerbaren Chips könnten im Prinzip das Ergebnis entweder unterschiedlicher Anordnungen der Ionenpunkte in der Ebene oder spezifischer optischer oder Oxidationsniveaus sein. Indem diese Gitter zu geschichteten Systemen gestapelt werden, sollte man ebenso die Ausweitung in drei Dimensionen in Betracht ziehen.

Eingegangen am 9. Juli 1994 [Z 7115]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [2] a) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153; b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445.
- [3] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowsfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem. 1988*, *100*, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095.
- [4] Für verwandte Komplexe siehe folgenden Übersichtsartikel: E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013.
- [5] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703.
- [6] P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69.
- [7] E. Leize, A. Van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 990.
- [8] a) M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 733; b) K. Watson, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [9] Arbeitsvorschriften zur Kupplungsreaktion siehe: a) Y. Yamamoto, Y. Azuma, H. Mito, *Synthesis* **1986**, 564; b) M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 80.
- [10] Elementaranalyse: Gef. (Ber.) für **1** · (CF₃SO₃)₉ · (H₂O)₃: C 35.10 (35.14), H 2.52 (2.33), N 11.28 (11.44).
- [11] Kristallstrukturdaten von **1** · (CF₃SO₃)₉ · (CH₃NO₂)₅ · (CH₃OH) · (H₂O), (C₁₃₅H₁₂₉N₄₁O₄₅F₂₇S₉Ag₉): $M = 4818.1$, gelbe Kristalle, monoklin, $a = 28.579(4)$, $b = 22.450(2)$, $c = 31.494(3)$ Å, $\beta = 116.35(2)$ °, $V = 18107.4$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.767$, $F_{000} = 9584$, $\mu = 11.516$ cm⁻¹, Raumgruppe $P2_1/n$. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels (Nitromethan) konnte ein geeigneter Kristall von **1** · (CF₃SO₃)₉ · (CH₃NO₂)₅ · (CH₃OH) · (H₂O), (500 × 420 × 400 µm³) erhalten werden, der in Paratomin-N-Öl (Exxon) auf die Spitze einer Glasfaser montiert wurde. 34 284 Reflexe wurden bei -100°C auf einem CAD4-F-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å; Graphitmonochromator) gemessen, $\theta/2\theta$ -Scans, variable Geschwindigkeit, Scan-Breite = 21.0 + 0.34 tg(θ)°, $2^\circ < \theta < 25^\circ$. Die stündliche Messung dreier Standardreflexe zeigte ein Abklingen der Intensitäten um 13%; lineare, zeitabhängige Korrekturfunktion. Die Rohdaten wurden in Intensitäten umgerechnet und mit Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert. Es sind Absorptionskorrekturen angewandt worden, die aus psi-Scans von 4 Reflexen berechnet wurden. Die Struktur wurde letztendlich mit 12897 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ bestimmt und verfeinert. Die Positionen der neun Ag-Atome wurde mit Direkten Methoden bestimmt. Der Rest der Nicht-Wasserstoffatome wurde mit aufeinanderfolgenden Differenz-Fourier-Karten lokalisiert. Aufgrund der starken thermischen Bewegungen sind die O- und F-Atome von drei der neun Triflat-Anionen schlecht aufgelöst. Bis zu diesem Punkt wurde das Molen-Pro-

gramm [12] auf einem VAX-Computer verwendet. Die Struktur wurde mit dem SHELX-93-Programm [13] (F^2 -Verfeinerung) verfeinert, das die nicht kristallographischen Symmetrien ausnutzt, die durch die chemisch identischen Einheiten eingebracht werden. Die 12-Pyridazin-, 12 Methylpyridincinheiten und die 9 Triflat-Anionen sowie die 5 Nitromethanmoleküle wurden jeweils als identische, starre Gruppen verfeinert (σ der äquivalenten Bindungslängen: 0.03 Å). Die Geometrien wurden jeweils aus Lit. [8, 14, 15] entnommen. Pyridazin und Methylpyridin wurden als planare Gruppen angenommen (max. Abweichung 0.2 Å). Dieses reduziert die Variablen für die Verfeinerung auf 624 und berücksichtigt das schlechte Verhältnis aus beobachteten und gemessenen Daten sowie das schlechte Streuvermögen des Kristalls. Alle Wasserstoffatome wurden weggelassen. Zuletzt wurde ein $R(F)$ -Wert von 0.109 erreicht. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [12] Molen, *An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, Holland, 1990.
- [13] SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993.
- [14] A. Gimelseed, E. L. Bominar, E. Bill, A. X. Trautwein, H. Winkler, H. Nasri, P. Doppelt, D. Mandon, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2741.
- [15] J. M. Kessler, J. H. Nelson, J. Fischer, A. DeCian, W. H. Bearden, N. Fujii, unveröffentlicht.
- [16] G. Hanan, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [17] M. A. Reed, *Sci. Am.* **1993**, *268*, 98; *Spektrum der Wissenschaft*, März 1993, S. 52.

Spacer-kontrollierte Fernfunktionalisierung von Buckminsterfullerenen: regiospezifische Bildung eines Hexaadduktes**

Lyle Isaacs, Richard F. Haldimann und François Diederich*

Nach der Entwicklung einer Vielzahl von Methoden zur Monofunktionalisierung von Buckminsterfullerenen C₆₀^[1] steht nun die regiospezifische Bildung kovalenter Mehrfachaddukte im Vordergrund der Fullerencchemie^[2]. Reversible Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen^[3] oder Halogenen^[4] führen jeweils zu den thermodynamisch stabilsten Isomeren oder aber zu einem Isomer, das selektiv aus dem Reaktionsgemisch auskristallisiert. Im Gegensatz dazu werden bei der sukzessiven Umsetzung von C₆₀ in irreversiblen Reaktionen Gemische der möglichen Mehrfachaddukte gebildet. Die Reinigung der Produkte erfolgt dann durch aufwendige und die Stoffmengen limitierende HPLC-Trennung der Isomerengemische oder, sofern möglich, durch mehrfaches Kristallisieren^[2]. In unseren Bemühungen, wirksamere Methoden zur gezielten Darstellung einzelner Regioisomere bei Mehrfachadditionen an C₆₀ zu entwickeln, haben wir uns der Spacer-kontrollierten Fernfunktionalisierung zugewendet. Dieses von Breslow^[5] eingeführte Konzept wurde bereits erfolgreich zur regioselektiven Funktionalisierung von Steroiden und langkettigen Alkanen benutzt. Wir berichten hier von der Anwendung dieses Prinzips auf die Darstellung von Bis- und Trisaddukten von C₆₀. Ausgehend von den Trisaddukten gelingt die regiospezifische Bildung eines Hexaadduktes, in dem sich die sechs funktionellen Gruppen in pseudooktaedrischen Positionen auf der C₆₀-Oberfläche befinden (Positionen *a*-*f*, Abb. 1). Eine derartige Orientierung der Substituenten wurde bisher nur bei Übergangsmetallkomplexen

[*] Prof. Dr. F. Diederich, L. Isaacs, R. F. Haldimann
Laboratorium für Organische Chemie
ETH Zentrum, Universitätstrasse 16
CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. + 41/632-1109

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

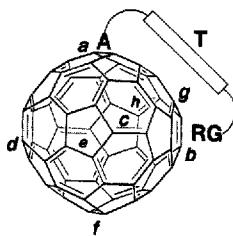


Abb. 1. Schematische Darstellung der Spacer-kontrollierten Fernfunktionalisierung von C_{60} . Die Bindungen *a*–*f* (in rot) repräsentieren die sechs pseudo-okaedrisch angeordneten Doppelbindungen von C_{60} ; die Bindungen *g* und *h* (in grün) reagieren aus sterischen Gründen nicht mit der reaktiven Gruppe. A = Anker, T = Spacer, RG = reaktive Gruppe.

von C_{60} beobachtet^[13, 6]. Alle hier beschriebenen Fullerenderivate konnten ohne HPLC-Trennungen rein erhalten werden.

Unser Ziel war zunächst die regiospezifische Darstellung eines äquatorialen Bisadduktes von C_{60} (Abb. 1), wofür eine über einen Spacer an das Fullerene gebundene reaktive Gruppe verwendet werden sollte. Als Ankergruppe wählten wir das Carboxylat der Methanofullerencarbonsäure **7**^[7] (Schema 2) und als reaktive Gruppe ein 2-substituiertes 1,3-Butadien, von dem bekannt ist^[8], daß es mit den 6,6-Bindungen (d. h. den gemeinsamen Bindungen zweier Sechsringe) von C_{60} irreversible Diels-Alder-Reaktionen eingehet. Die Wahl eines geeigneten Spacers zwischen Anker und reaktiver Gruppe war für einen regiospezifischen Angriff von herausragender Bedeutung. Seine Form und Größe soll die Reaktion des Butadiens an der äquatorialen Bindung *b* (Abb. 1) gegenüber der an den ebenfalls reaktiven 6,6-Bindungen *g* und *h* favorisieren. Diese Bindungen liegen in derselben Hemisphäre wie *b*, aber näher zur Brückenkopfbindung *a*. Computergestützte Rechnungen mit dem PM3-Parametersatz^[9] zeigen, daß der aus einem an Position 4 substituierten Benzylalkohol bestehende Spacer in **1** (Schema 1) bevorzugt zur Bildung des gewünschten Bisadduktes **2a** führen sollte. Die berechnete Bildungswärme von **2a** ist $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedriger als diejenige des energetisch günstigsten Konformers des ungewünschten Regioisomers **2b** (Abb. 2). Eine genaue Betrachtung der berechneten Geometrien von **2b** ergibt, daß der Spacer im Fall des gezeigten Konformers zu kurz, im energetisch höheren Konformer, in dem die Doppelbindung des Cyclohexens zur Ankergruppe hin gerichtet ist, jedoch zu lang ist. Die für **2b** nicht optimale Spacerlänge führt daher zu Deformationen im verbrückenden Benzolring und in der Estergruppe, was die höhere Bildungswärme bewirkt. Aufgrund ihrer unterschiedlichen

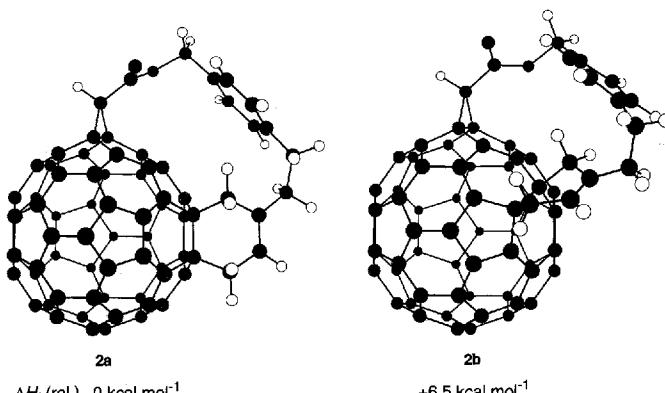
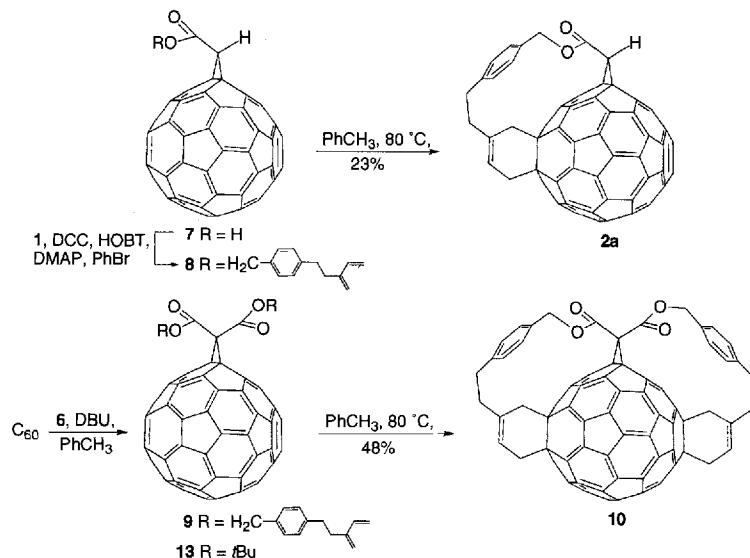


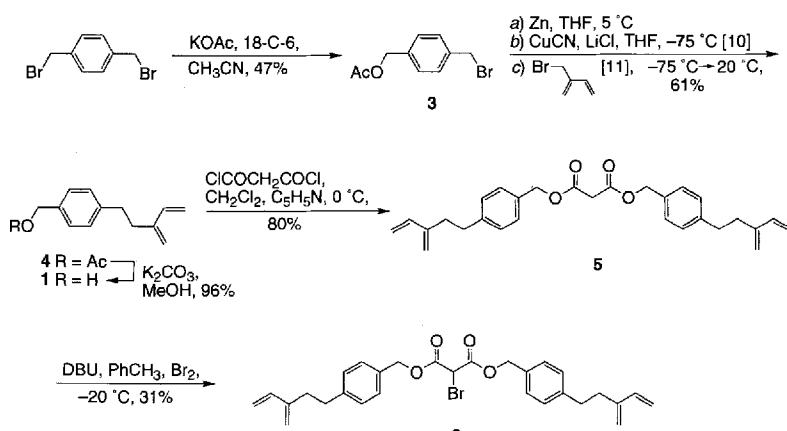
Abb. 2. Durch PM3-Rechnungen ermittelte Strukturen und Bildungswärmen der beiden möglichen regiosomeren Bisaddukte **2a** und **2b**.

Symmetrie sollten sich **2a** (C_s) und **2b** (C_1) leicht ^{13}C -NMR-spektroskopisch unterscheiden lassen.

Die Synthese des aus Spacer und reaktiver Gruppe bestehenden Bausteins **1** ist in Schema 1 dargestellt. Die Umsetzung von



Schema 2. Synthese der Bis- und Trisaddukte **2a** und **10**. DCC = Dicyclohexylcarbodiimid, HOBT = 1-Hydroxybenzotriazol, DMAP = 4-Dimethylaminopyridin.



Schema 1. Synthese der aus Spacer und reaktiver Gruppe bestehenden Bausteine **1** und **6**. 18-C-6 = [18]Krone-6; DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

1 mit **7** (Schema 2) unter Dicyclohexylcarbodiimid(DCC)-Kupplungsbedingungen^[7] ergab das weinrote Methanofullerene **8**, das durch Flash-Chromatographie (SiO_2 , Toluol/Hexan) gereinigt werden konnte und in Lösung anhand der für Monoaddukte diagnostischen UV/VIS-Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 429$ und 692 nm identifiziert wurde. Wegen der Neigung von **8**, bei Entfernung des Lösungsmittels rasch zu polymerisieren, wurde auf eine vollständige Charakterisierung verzichtet. Beim Erwärmen einer ca. 0.1 mM Lösung von **8** in Toluol auf 80°C ändert sich die Farbe von weinrot nach gelborange. Flash-chromatographische Aufarbeitung (SiO_2 , Toluol/Hexan, 2:1) und Umkristallisation (CS_2 /Hexan) ergab in 23% Ausbeute das isomerenreine Bisaddukt **2a**, das spektroskopisch vollständig charak-

terisiert werden konnte (Tabelle 1). Die 32 Resonanzen der Fullerene-Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum belegen eindeutig, daß die Diels-Alder-Reaktion an der äquatorialen Doppelbindung *b* (Abb. 1) unter Bildung des C_s -symmetrischen Isomers stattgefunden hat. Das Bisaddukt **2a** ist, ebenso wie die im folgenden beschriebenen höher funktionalisierten Fullerenderivate, luft- und lichtempfindlich und muß in der Dunkelheit unter Argon aufbewahrt werden. Ein weiteres Fullerener Produkt konnte in dem Reaktionsgemisch nachgewiesen werden (in einer Ausbeute von ca. 5%), doch konnte durch matrixunterstützte Laserdesorptions-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) gezeigt werden, daß es sich dabei um ein Oxidationsprodukt^[2d] von **2a** und nicht um ein regiosomeres Bisaddukt handelt. Die geringe Ausbeute an **2a** beruht auf seiner schwierigen chromatographischen Abtrennung von diesem Oxidationsprodukt.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **2a**, **10**, **11** und **12** [a, b].

2a: Schwarzer Feststoff, $R_f = 0.51$ (SiO_2 , Toluol/Hexan, 2:1). Schmp. > 270 °C. ^1H -NMR ($\text{CS}_2/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ in Kapillare, 300 MHz): $\delta = 7.06$ (s, 4H), 6.47 (t, $J = 5.4$, 1H), 5.09 (s, 2H), 4.47 (s, 1H), 3.66 (d, $J = 5.4$, 2H), 3.33 (s, 2H), 3.06 (s, 4H); ^{13}C -NMR ($\text{CS}_2/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ in Kapillare, 125.8 MHz): $\delta = 163.46$, 160.19, 156.41, 149.16, 148.35, 147.90, 147.42, 146.81, 146.53, 146.32, 146.29, 146.26, 145.99, 145.86, 145.33, 145.20, 145.09, 144.99, 144.69, 144.23, 144.11, 144.01, 143.20, 143.14, 142.59, 142.49, 142.22, 140.32, 139.09, 138.97, 138.58, 136.59, 132.72, 130.79, 128.51 (br), 125.98, 69.60, 68.00, 65.78, 64.99, 43.77, 41.71, 40.14, 35.67, 34.75; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 508$ sh ($\epsilon = 2180$), 449 (3050), 427 (4030), 399 sh (4000), 397 sh (3250), 349 sh (15340), 309 sh (32040), 279 sh (51370), 248 (77100); MALDI-TOF-MS: m/z 948 (100%, M^+).

10: Schwarzer Feststoff, $R_f = 0.60$ (SiO_2 , Toluol). Schmp. > 270 °C. ^1H -NMR ($\text{Cl}_2\text{DCCDCl}_2$, 300 MHz): $\delta = 7.13$ (brs, 8H), 6.52 (t, $J = 5.3$, 2H), 5.18 (s, 4H), 3.80 (d, $J = 5.3$, 4H), 3.42 (s, 4H), 3.06 (s, 8H); ^{13}C -NMR ($\text{Cl}_2\text{DCCDCl}_2$, 125.8 MHz): $\delta = 162.88$, 158.36, 153.58, 146.97, 146.50, 146.24, 145.70, 145.51, 145.19, 144.60, 143.09, 142.81, 142.27 (br), 140.17, 139.90, 139.72, 139.57, 132.02, 130.61, 128.62 (br), 125.93, 69.34, 69.13, 62.90, 62.85, 54.45, 43.53, 39.93, 35.49, 34.49; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 498$ ($\epsilon = 3120$), 468 (1660), 368 sh (6320), 337 sh (13830), 308 sh (20970), 264 (41350); MALDI-TOF-MS: m/z 1162 (100%, M^+).

11: Oranger Feststoff, $R_f = 0.13$ (SiO_2 , Toluol). Schmp. > 270 °C. ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.20$ (brs, 4H), 7.12 (brs, 4H), 6.41 (t, $J = 5.3$, 2H), 5.19 (s, 4H), 4.40–4.20 (m, 4H), 3.60 (dd, $J = 5.3$, 14.1, 2H), 3.56 (dd, $J = 5.3$, 14.1, 2H), 3.28 (d, $J = 14.3$, 2H), 3.18 (d, $J = 14.3$, 2H), 3.06 (brs, 8H), 1.32 (t, $J = 7.1$, 3H), 1.30 (t, $J = 7.1$, 3H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 163.42$, 163.11, 162.42, 158.10, 156.70, 153.26, 152.16, 150.21, 148.14, 147.23, 147.14, 146.19, 146.11, 145.82, 145.36, 145.31, 145.08, 145.00, 144.45 (2 \times), 142.65, 142.44 (2 \times), 141.95, 141.93, 141.85, 141.16, 140.78, 139.83, 139.51, 139.47, 131.85, 130.37, 130.28, 128.25, 125.39, 71.82, 68.61, 67.49, 67.28, 62.74, 62.63, 62.47, 62.47, 53.60, 52.72, 42.82, 39.32, 35.02, 34.23, 14.13 (2 \times); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 578$ ($\epsilon = 1040$), 556 sh (1350), 533 sh (2370), 492 (3550), 459 (3880), 414 sh (5620), 386 (8740), 278 (71650); MALDI-TOF-MS: m/z 1320 (100%, M^+).

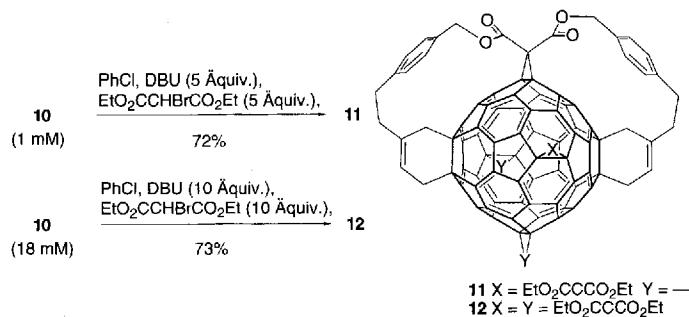
12: Gelber Feststoff, $R_f = 0.41$ (SiO_2 , CH_2Cl_2). Schmp. > 270 °C. ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.25$ –7.05 (brm, 8H), 6.16 (t, $J = 5.5$, 2H), 5.22 (s, 4H), 4.34 (q, $J = 7.1$, 4H), 4.28 (q, $J = 7.1$, 4H), 4.24 (q, $J = 7.1$, 4H), 3.21 (d, $J = 5.5$, 4H), 3.05, 2.85 (m, 12H), 1.35 (t, $J = 7.1$, 6H), 1.29 (t, $J = 7.1$, 6H), 1.26 (t, $J = 7.1$, 6H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 164.14$, 163.85, 163.67, 162.99, 155.27, 155.07, 145.77, 145.41, 145.29, 144.85, 143.65, 143.36, 143.14, 142.51, 139.98, 139.73, 139.34, 139.08, 131.75, 130.24, 128.26, 125.12, 70.66, 68.56, 65.88, 62.62, 62.53, 62.42, 61.70, 61.60, 45.84, 45.52, 44.54, 42.29, 39.61, 34.84, 34.23, 14.14, 14.03, 14.00; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 353$ sh ($\epsilon = 21790$), 332 sh (35000), 308 sh (64390), 288 (73260); MALDI-TOF-MS: m/z 1637 (100%, M^+), 1593 (41, $[M - \text{EtO}]^+$), 1481 (48, $[M - \text{EtO}_2\text{CCCO}_2\text{Et}]^+$).

[a] Alle neuen Verbindungen in Schema 1 wurden durch ihre ^1H - und ^{13}C -NMR-, FT-IR- und EI-MS-Daten, sowie durch Elementaranalyse oder hochauflösende Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. [b] MALDI-TOF-MS wurden mit 2,5-Dihydroxybenzoësäure oder 2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoësäure als Matrix aufgenommen.

Zur regiospezifischen Darstellung eines Trisadduktes aus der zweifachen Diels-Alder-Addition an die beiden äquatorialen Doppelbindungen *b* und *d* (Abb. 1) wurde das mit zwei Butadienen funktionalisierte Derivat **6** hergestellt (Schema 1). Dieses

wurde mit Hilfe der Brommalonat-Alkylierungsmethode nach Bingel^[12] am Fullerener verankert: Zugabe von **6** zu einer Lösung von C_{60} (2 Äquivalente) und DBU in Toluol führte zum Methanofulleren **9**, das, neben überschüssigem Fullerener, durch Flash-Chromatographie (SiO_2 , Toluol/Hexan, 1:1, danach 2:1) isoliert werden konnte. Die Identität von **9** wurde durch ^1H -NMR- und UV/VIS-Spektroskopie gesichert. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt alle zu erwartenden Signale des Spacers und der reaktiven Gruppe, und im Elektronenabsorptionsspektrum treten die für Monoaddukte charakteristischen Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 429$ und 690 nm auf. 83 h Erhitzen einer ca. 0.07 mM Lösung von **9** in Toluol auf 80 °C führt zu einer Farbänderung von weinrot nach gelborange. Flash-Chromatographie (SiO_2 , Toluol) liefert ein einziges Trisaddukt (48 % Ausbeute bezogen auf **6**), dem auf der Grundlage seiner spektroskopischen Daten (Tabelle 1) die C_{2v} -symmetrische Struktur **10** zugeordnet wurde. Das ^1H -NMR-Spektrum von **10** ähnelt dem der Verbindung **2a**, mit Ausnahme der Methinresonanz der Methanobrücke. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **10** zeigt die 17 für ein C_{2v} -symmetrisches Derivat zu erwartenden Fullerener-Kohlenstoffresonanzen.

Der Zugang zu relativ großen Mengen (Chargen von ca. 100 mg) des Trisadduktes **10** veranlaßte uns, die Regioselektivität weiterer Reaktionen auf der Fullereneroberfläche zu untersuchen. Die von Hirsch et al.^[2b] beobachtete, regioselektive Bildung eines Trisadduktes (*a,b,c*-funktionalisiert, Abb. 1), die von einem äquatorialen Bisaddukt (*a,b*-funktionalisiert) ausging, machte uns optimistisch, daß die erneute Funktionalisierung von **10** zu regiosomerenreinen Tetra- bis Hexaaddukten führen sollte. Wurde eine 1 mM Lösung von **10** in Chlortoluol mit fünf Äquivalenten Diethyl- α -brommalonat und DBU bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 3), wurde das leuchtend rote, C_s -symmetrische Tetraaddukt **11**, das an den Bindungen *a*, *b*, *c* und



Schema 3. Synthese der Tetra- und Hexaaddukte **11** und **12**.

d derivatisiert ist, selektiv in einer Ausbeute von 72 % erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum von **11** zeigt jeweils zwei Signalgruppen für die Ethylester, und auch die 32 Fullereneresonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum stimmen mit der für **11** vorgeschlagenen Symmetrie überein. Bei der Reaktion einer 18 mM Lösung von **10** mit zehnfachem Überschuß der Reagentien ergab die Flash-chromatographische Aufarbeitung (SiO_2 , CH_2Cl_2) das leuchtend gelbe Hexaaddukt **12** in 73 % Ausbeute. Die Gesamtausbeute an **12** beträgt damit, bezogen auf C_{60} , 35 %!

Im MALDI-TOF-MS von **12** erscheint das Molekülion als Basispeak bei m/z 1637 zusammen mit schwächeren Signalen, die von der Fragmentierung der Ethylmalonate herrühren. In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen C_{2v} -symmetrischen Struktur werden im ^1H -NMR-Spektrum die Resonanzen von drei nicht-äquivalenten Ethoxygruppen beobachtet, und das ^{13}C -NMR-Spektrum weist 17 Signale für die Fullerenkohlen-

stoffatome auf. Das Hexaaddukt **12** ist sehr gut in chlorierten und aromatischen Lösungsmitteln löslich: Mehr als 40 mg **12** können in einem mL CHCl_3 gelöst werden.

Die Änderung der Ausdehnung des konjugierten Fullerenchromophors beim Übergang vom Mono- zum Hexaaddukt ist leicht anhand der Farben der Lösungen auszumachen. Entsprechend drastisch unterscheiden sich ihre Elektronenabsorptionspektren (Abb. 3). Im Vergleich zu C_{60} zeigt die für Monoadd-

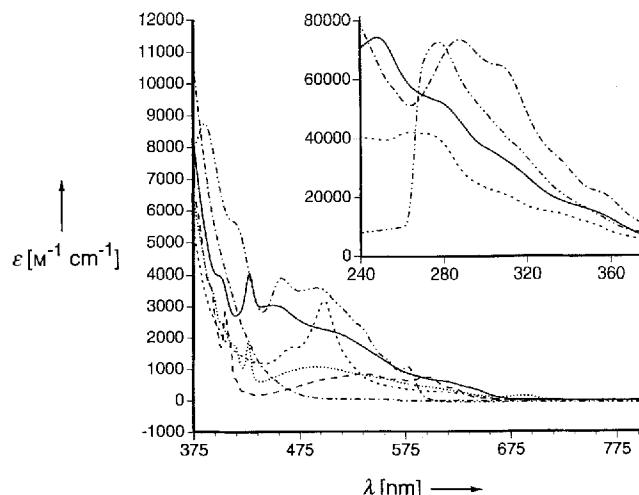


Abb. 3. Elektronenabsorptionspektren von C_{60} (---), **2a** (—), **10** (----), **11** (·····), **12** (····) und **13** (····) in CH_2Cl_2 .

dukte vom Methanofulleren-Typ repräsentative Verbindung **13** (Schema 2) sehr viel weniger Feinstruktur im Bereich von 400 bis 700 nm, eine hypsochrome Verschiebung der breiten Absorptionsbande zu $\lambda_{\text{max}} \approx 500$ nm sowie die diagnostischen Absorptions bei $\lambda_{\text{max}} = 430$ und 700 nm. Im Vergleich zu **13** hat das Bisaddukt **2a** die charakteristische Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 700$ nm verloren, und die breite Absorption im sichtbaren Bereich ist weiter hypsochrom nach $\lambda_{\text{max}} = 449$ nm verschoben. Das Trisaddukt **10** zeigt nur geringe Feinstruktur, und die für Mono- und Bisaddukte typische Bande bei $\lambda_{\text{max}} \approx 430$ nm tritt nicht auf. Es erscheint jedoch eine neue starke Absorption bei der überraschend hohen Wellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 498$ nm. Im Vergleich zu **10** ist das Spektrum des Tetraadduktes **11** sehr viel intensiver und strukturierter. Die Endabsorption liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 600$ nm. Das Hexaaddukt **12** hat ein π -System, das aus acht benzoiden Ringen besteht, die in den Ecken eines Würfels angeordnet sind und die jeweils mit drei benachbarten Benzolkernen über *meta*-Bindungen vom Biphenyltyp verbunden sind. Aus dieser, im Vergleich zu den Chromophoren der Vorstufen drastischen Reduzierung der π -Konjugation erklärt sich, daß in **12** Absorptions über 475 nm nicht mehr beobachtet werden.

Die hier beschriebene Methode zur fengelenkten Funktionalisierung von Fulleren sollte einen leichten Einstieg in das noch wenig erforschte Gebiet der mehrfach und unterschiedlich funktionalisierten Buckminsterfullerene ermöglichen, die Anwendung in chemischen, materialwissenschaftlichen und biomediцинischen Bereichen finden könnten.

Experimentelles

Trisaddukt **10**: Zu einer Lösung von C_{60} (264 mg, 0.367 mmol) und **6** (96 mg, 0.183 mmol) in Toluol (155 mL) wurde DBU (29 mg, 0.187 mmol) in Toluol (5 mL) über 5 min zugetropft. Nach 2.75 h wurde das Reaktionsgemisch auf ein Volumen von 100 mL konzentriert, mit Hexan (100 mL) verdünnt und über SiO_2 chromatographiert. Zur Rückgewinnung von C_{60} wurde mit Toluol/Hexan, 1:1, eluiert; zur Isolierung des Monoadduktes **9** wurde das Verhältnis auf 2:1 erhöht. Aus der

resultierenden Lösung wurde am Rotationsverdampfer Hexan destilliert, das verbleibende Gemisch dann mit 1.5 L Toluol verdünnt und durch Einleiten von Argon während einer Stunde von Sauerstoff befreit. Daraufhin wurde die Lösung 83 h auf 80 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeignet und auf eine Kieselgelsäure aufgebracht, die mit Toluol eluiert wurde. Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ und Trocknen bei 25 °C/10⁻¹ Torr ergaben **10** (102 mg, 48%) als schwarzen Feststoff. Hexaaddukt **12**: Eine Lösung von Diethyl- α -brommalonat (42.1 mg, 0.176 mmol) in wasserfreiem Chlorbenzol (0.45 mL) wurde unter Argon zu **10** (20.5 mg, 0.0176 mmol) gegeben und diese Suspension anschließend mit DBU (26.8 mg, 0.176 mmol) in wasserfreiem Chlorbenzol (0.55 mL) versetzt. Nach 5 min erhält man ein homogenes, leuchtend rotes Reaktionsgemisch. Nach 2 h wurde das Gemisch auf eine Kieselgelsäure gegeben, die mit CH_2Cl_2 eluiert wurde. Das leuchtend gelbe Produkt wurde isoliert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ und Trocknen bei 25 °C/10⁻¹ Torr ergaben **12** (21.1 mg, 73%) als gelben Feststoff.

Ein eingegangen am 21. Juli 1994 [Z 7150]

- [1] a) R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1993**, *363*, 685–693; b) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189–1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138–1141; c) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 243–255.
- [2] a) J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, U. Bunz, R. Nunlist, G. E. Ball, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7954–7955; b) A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437–438; c) C. C. Henderson, C. M. Rohlfing, R. A. Assink, P. A. Cahill, *ibid.* **1994**, *106*, 803–805 bzw. **1994**, *33*, 786–788; d) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1296–1298.
- [3] a) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9408–9409; b) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, Jr., J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, Jr., E. Wasserman, *Science* **1992**, *256*, 822–825; c) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 134–142; d) A. L. Balch, D. A. Costa, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2071–2072.
- [4] a) P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, *357*, 479–481; b) P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwisch, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1230–1232; c) A. G. Avent, P. R. Birkett, J. D. Crane, A. D. Darwisch, G. J. Langley, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *ibid.* **1994**, 1463–1464.
- [5] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 170–177.
- [6] A. Hirsch und I. Lamparth berichteten auf der International Winter School „Electronic Properties of Novel Materials: Progress in Fullerene Research“ in Kirchberg, Österreich, 5.–12. März 1994, über ein Hexaaddukt von C_{60} mit Diethoxycarbonylmethylen.
- [7] L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2454–2464.
- [8] B. Kräutler, M. Puchberger, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1626–1631.
- [9] a) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220; b) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 391–394.
- [10] S. C. Berk, P. Knochel, M. C. P. Yeh, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5791–5793.
- [11] a) E. J. Corey, N. H. Andersen, R. M. Carlson, J. Paust, E. Vedejs, I. Vlattas, R. E. K. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3245–3247; b) R. C. Krug, T. F. Yen, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1082–1086; c) R. L. Frank, R. P. Seven, *Org. Syn. Coll. Vol. 3* **1955**, 499–500.
- [12] C. Biegel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.

Ein neuer Typ von Stereoisomerie bei aus Calix[4]aren-Einheiten aufgebauten Carceplexen

Peter Timmerman, Willem Verboom, Frank C. J. M. van Veggel, John P. M. van Duynhoven und David N. Reinhoudt*

Carceranden sind für ihre Fähigkeit bekannt, Gastmoleküle in ihrem Inneren aufzunehmen^[1, 2]. Im Verlauf ihrer Synthese bilden sie Carceplex, indem sie Gastmoleküle aus dem Medium in ihrem Hohlraum einschließen, den diese nur noch unter Bruch von mindestens einer kovalenten Bindung des Wirts ver-

[*] Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Dr. P. Timmerman, Dr. W. Verboom, Dr. Ir. F. C. J. M. van Veggel, Dr. J. P. M. van Duynhoven
Laboratory of Organic Chemistry, University of Twente
P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)
Telefax: Int. +31/53312738