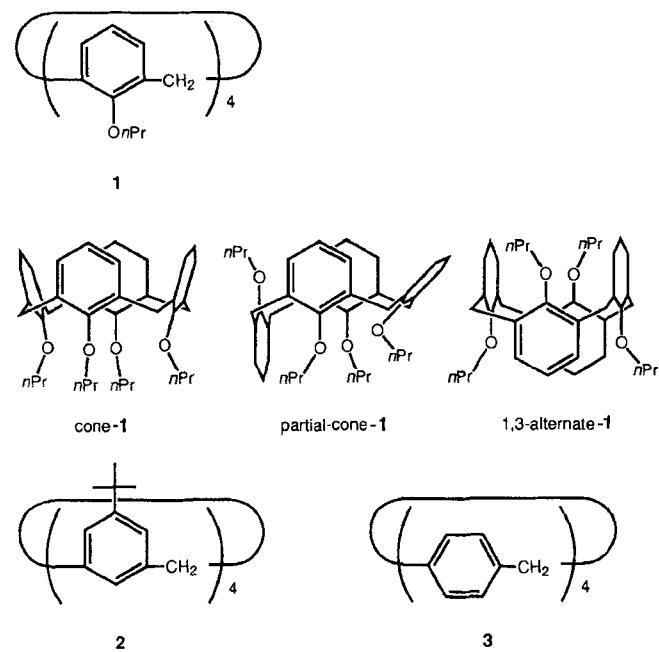


- [1] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901–7902.
- [2] a) W. ten Hoeve, C. G. Kruse, J. M. Luteyn, J. R. G. Thiecke, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5101–5106; b) H. Mitchell, Y. Leblanc, *ibid.* **1994**, *59*, 682–687; c) J. V. B. Kanth, M. Periasamy, *ibid.* **1993**, *58*, 3156–3157; d) A. Banfi, M. Bartoletti, E. Bellora, M. Bignotti, M. Turconi, *Synthesis* **1994**, 775–776; e) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1992**, S. 641–677.
- [3] Entsprechende Pd-katalysierte Reaktionen von Arylbromiden und Aminostannanen: a) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969–5970; b) M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chem. Lett.* **1983**, 927–928.
- [4] Entsprechende zinffreie, mit Pd in stöchiometrischen Mengen vermittelte Reaktionen: a) D. L. Boger, J. S. Panek, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3175–3178; b) D. L. Boger, S. R. Duff, J. S. Panek, M. Yasuda, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5782–5789; c) *ibid.* **1985**, *50*, 5790–5795.
- [5] a) T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207–210, zit. Lit.; b) N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314–321, zit. Lit.
- [6] K. Niedenzu, J. W. Dawson, *Inorg. Synth.* **1967**, *10*, 135–137. $B(NMe_2)_3$ ist kommerziell erhältlich.
- [7] Frühe Berichte über Transaminierungen von Aminoboranen: a) K. Niedenzu, P. Fritz, J. W. Dawson, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1077–1079; b) W. D. English, A. L. McCloskey, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2122–2124.
- [8] Zur baseninduzierten Bildung von Pd-N-Komplexen siehe M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, A. S. Secco, J. Trotter, *Organometallics* **1982**, *1*, 918–930.
- [9] L. A. Villanueva, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *Organometallics* **1994**, *13*, 3921–3931.
- [10] Pd-NCHR₂-Komplexe können sich durch β -Eliminierung zersetzen: a) H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163–1188; b) S. I. Murahashi, N. Yoshimura, T. Tsumiyama, T. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5002–5011.
- [11] Für die Synthese von Stickstoffheterocyclen durch intramolekulare N-Aryl-Bindungsbrüpfung gibt es zahlreiche Methoden: a) T. Kometani, K. Takahashi, M. Ihara, K. Fukumoto, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1976**, 389–393; b) T. Kometani, T. Ohsawa, M. Ihara, K. Fukumoto, *ibid.* **1978**, 460–464; c) T. Kometani, T. Ohsawa, M. Ihara, K. Fukumoto, *Heterocycles* **1980**, *14*, 277–280; d) J. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1433–1456; e) R. Huisgen, H. König, A. R. Lepley, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1496–1506; f) J. F. Bennett, B. F. Hrutfiord, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1691–1697; g) H. Heaney, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 81–97; h) E. Ciganek, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4521–4527; i) E. M. Hawes, H. L. Davis, *J. Heterocyclic Chem.* **1973**, *10*, 39–42; j) A. F. Pozharski, A. M. Simonov, V. N. Doronkin, *Russ. Chem. Rev. Engl. Transl.* **1978**, *47*, 1042–1060; k) P. Rocca, F. Marsais, A. Godard, G. Queguiner, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 49–64; l) *ibid.* **1993**, *49*, 3325–3342; m) *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2937–2940; n) Übersichtsartikel zu übergangsmetallkatalysierten Indolsynthesen: L. S. Hegedus, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1147–1161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1113–1126.
- [12] Die Produkte der Arylbromid-Cyclisierungen bei 65 °C wurden nach ca. 95% Umsatz (GC) isoliert.
- [13] Amide können ebenfalls Pd-katalysiert cyclisiert werden: R. A. Rennels, S. L. Buchwald, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Die Bildung von C-N-Bindungen wurde auch mit Pd/C als Katalysator unter Zugabe von Phosphanliganden erreicht: A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Die Spektren aller Cyclisierungsprodukte entsprechen denen aus der Literatur: a) T. Kiguchi, N. Kuninobu, Y. Takahashi, Y. Yoshida, T. Naito, I. Ninomiya, *Synthesis* **1989**, 778–781; b) D. Thon, W. Schneider, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2743–2761.

Selektive Erkennung von Alkalimetall-Kationen durch π -basische, molekulare Hohlräume und einfacher massenspektrometrischer Nachweis von Kation-Aren-Komplexen

Fumiaki Inokuchi, Yuji Miyahara, Takahiko Inazu und Seiji Shinkai*

Kation- π -Elektronen-Wechselwirkungen werden als neuer Typ sekundärer Valenzwechselwirkungen diskutiert, denen man eine wichtige Rolle in biologischen Systemen zuschreibt^[1]. Darüber hinaus wurden mit künstlichen Systemen ergänzende Ergebnisse erhalten^[2–6]. Kebarle et al. gelang durch massenspektrometrische Untersuchungen der erste Nachweis, daß K^+ in der Gasphase an Benzol gebunden wird^[7]. Dieses Ergebnis wirkte stimulierend auf die Erforschung von Kation-Aren-Wechselwirkungen zwischen Benzol und Metallatom-Kationen^[8–12]. Hier beschreiben wir die Ergebnisse von Untersuchungen mit Cyclophanen, die aufgrund ihrer π -basischen Hohlräume Komplexe mit Metall-Kationen bilden können^[13–17]. Kürzlich stellten wir fest, daß geeignet geladene Wirt-Gast-Komplexe, die in Lösung in sehr geringen Konzentrationen vorliegen, leicht massenspektrometrisch nachgewiesen werden können^[18]. Wir untersuchten drei konformativ starre Konformere von 25,26,27,28-Tetrapropoxycalix[4]aren **1** (cone-1, partial-cone-1 und 1,3-alternate-1)^[16, 17], konformativ bewegliches 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butylcalix[4]aren **2**^[19] sowie [1.1.1.1]Paracyclophan **3**^[20] und konnten deren Kation-Aren-Komplexe einfach und selektiv nachweisen.



Dazu wurden die Verbindungen **1**–**3** sowie ihre Komplexe mit Alkalimetall- und Silber-Kationen durch Positiv-Sekundärionen-Massenspektrometrie (Positiv-SIMS), bei der die Probe

[*] Prof. Dr. S. Shinkai, F. Inokuchi
Chemirecognics Project, ERATO
Research Development Corporation of Japan
Aikawa 2432-3, Kurume, Fukuoka 830 (Japan)
Telefax: Int. + 942/37-6125

Dr. Y. Miyahara, Prof. Dr. T. Inazu
Department of Chemistry, Faculty of Science
Kyushu University, Fukuoka (Japan)

in einer Matrix „gelöst“ eingesetzt wird, sowie durch Positiv-Elektrospray-Ionisierungs-Massenspektrometrie (Positiv-ESI-MS) untersucht, bei der keine Matrix verwendet wird.

Die Affinität der Konformere von **1** zu K^+ und Ag^+ nimmt in Lösung in der Reihe **1,3-alternate-1** > **partial-cone-1** > **cone-1** ab^[16, 17]. Besonders bei den Ag^+ -Komplexen wird deutlich, daß die große Affinität von **1,3-alternate-1** und **partial-cone-1** zu Ag^+ auf deren π -Donor-Bindungseigenschaft zurückzuführen ist. Der Abstand zwischen zwei distalen Areneringen ist in diesen Konformeren dem Durchmesser des Ag^+ -Ions so ähnlich, daß sie ohne Änderung ihrer Struktur einen Sandwich-Komplex mit Ag^+ bilden können^[16, 17]. Die Signalintensitäten von $(1 + M)^+$ im SI-Massenspektrum (normiert auf $(NBA + H)^+$; NBA = *m*-Nitrobenzylalkohol) nehmen für die Alkalimetall-Kationen in der Reihe $K^+ > Rb^+ > Cs^+ \gg Na^+ > Li^+$ und für die Konformere von **1** in der Reihe **1,3-alternate-1** > **partial-cone-1** > **cone-1** ab (Abb. 1)^[21]. Diese Abstun-

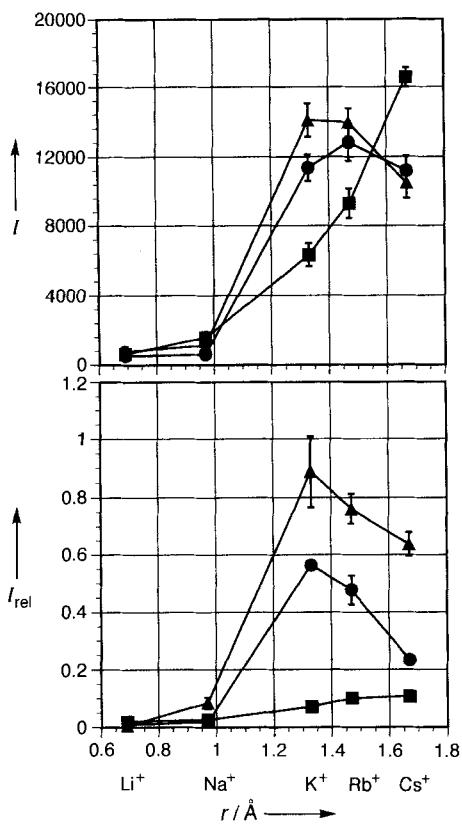


Abb. 1. Absolute Signalintensitäten $I((1 + M)^+)$ im ESI-Massenspektrum (oben) und relative Signalintensitäten $I_{\text{rel}}((1 + M)^+ / (NBA + H)^+)$ im SI-Massenspektrum (unten) aufgetragen gegen die Ionenradien $r [\text{\AA}]$ von M^+ . ▲: (1,3-alternate-1 + M)⁺; ●: (partial-cone-1 + M)⁺; ■: (cone-1 + M)⁺.

fungungen entsprechen den in Lösung festgestellten^[16, 17]. Im ESI-Massenspektrum wurden die absoluten Intensitäten der Signale für die Metallkomplexe herangezogen, da zur Normierung geeignete Signale (der Ausgangsverbindungen oder des Lösungsmittels) nicht vorhanden waren. Die Trends der Signalintensitäten von $(1 + M)^+$ in den ESI-Massenspektren ähneln denen der unter SIMS-Bedingungen erhaltenen. Mit $\pm 5\%$ Fehler ist die Reproduzierbarkeit der Intensitäten unter gleichen Aufnahmeverbedingungen sehr gut. Ein signifikanter Unterschied zum SI-Massenspektrum besteht allerdings: Die Signalintensitäten für $(\text{cone-1} + M)^+$ sind unter ESI-Bedingungen außergewöhnlich hoch und die Unterschiede zwischen den drei Konformeren fal-

len relativ gering aus. Dieses Ergebnis impliziert, daß **cone-1** trotz seiner geringen Metall-Ionen-Affinität in Lösung in einem matrixfreien System mit **1,3-alternate-1** und **partial-cone-1** konkurrieren kann, die hohe Metall-Ionen-Affinitäten aufweisen. Eine Erhöhung der NBA-Konzentration führte im Einklang mit dieser Interpretation zu einer Verringerung der Signalintensitäten unter ESI-Bedingungen. Man kann daraus auf eine maßgebliche Beteiligung der Kation-Aren-Wechselwirkungen schließen, allerdings könnten auch die Propoxygruppen zur Koordinierung des Metallzentrums beitragen.

Um diese Möglichkeit auszuschließen, untersuchten wir das Calix[4]aren **2**, das keine Propoxygruppen aufweist^[19]. Dieses Molekül ist konformativ beweglich. Im SI-Massenspektrum konnten zwar Signale für $(2 + M)^+$ -Ionen detektiert werden, doch waren ihre Intensitäten um zwei Größenordnungen niedriger als die der analogen Signale mit **1**. Außerdem wurde keine ausgeprägte Metall-Ionen-Selektivität festgestellt (Abb. 2)^[21].

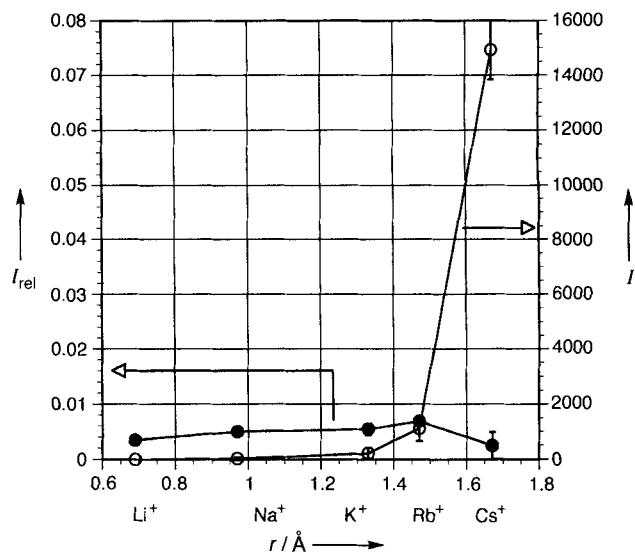


Abb. 2. Absolute Signalintensitäten $I((2 + M)^+)$ im ESI- (○) und relative Signalintensitäten $I_{\text{rel}}((2 + M)^+ / (NBA + H)^+)$ im SI-Massenspektrum (●) aufgetragen gegen die Ionenradien $r [\text{\AA}]$ von M^+ .

Ein Einfrieren der Konformation scheint daher für einen effektiven Nachweis der Komplexierung unabdingbar. Im ESI-Massenspektrum trat ein intensiver Peak für $(2 + Cs)^+$ auf. Dieser Befund war nach den Ergebnissen mit **cone-1** zu erwarten. Liegen die Alkalimetall-Kationen nicht in einer Matrix vor, ist eine selektive Komplexierung des großen, weichen Cs^+ -Ions im π -basischen Hohlraum von **2** möglich.

Weiterhin untersuchten wir Verbindung **3**, bei der die konformativen Bewegungen eingefroren sind^[20] und deren Hohlraum durch vier Benzolringe klar begrenzt wird. Zu $(3 + Li)^+$, $(3 + Na)^+$ und $(3 + K)^+$ gehörende Signale waren im SI-Massenspektrum kaum zu erkennen, während die von $(3 + Rb)^+$ und $(3 + Cs)^+$ sehr intensiv waren (Abb. 3)^[21, 22]. Unter ESI-Bedingungen wurden sehr ähnliche Ergebnisse erhalten. Aus der mit semiempirischen MO-Rechnungen (MOPAC Version 6.0, PM3-Hamilton-Operator) optimierten Struktur von **3** läßt sich der Abstand zwischen einem Brückenkopfatom und dem Zentrum des Hohlraums zu 3.44\AA abschätzen. Dies entspricht fast exakt der Summe aus dem Ionenradius von Cs^+ (1.67\AA)^[24] und dem Van-der-Waals-Radius eines Aryl-C-Atoms (1.70\AA)^[23]. Für Rb^+ (1.47\AA) ist diese Summe etwas und für Li^+ (0.69\AA), Na^+ (0.97\AA) sowie K^+ (1.33\AA) deutlich kleiner als 3.44\AA ^[24]. Daher

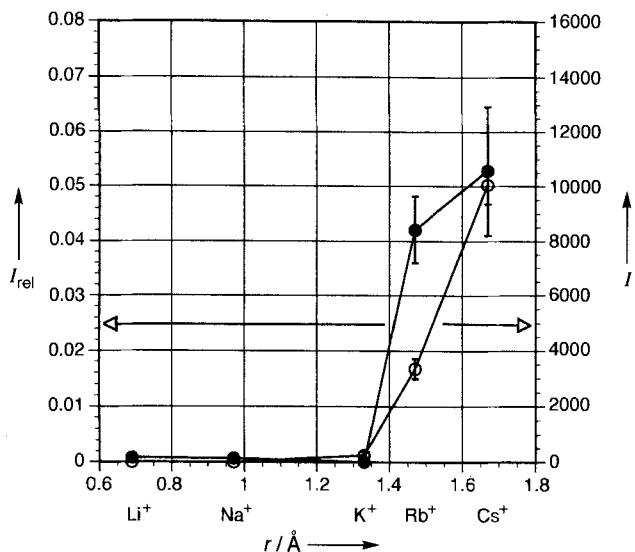


Abb. 3. Absolute Signalintensitäten $I((3 + M)^+)$ im ESI- (○) und relative Signalintensitäten $I_{\text{rel}}((3 + M)^+ / (\text{NBA} + \text{H})^+)$ im SI-Massenspektrum (●) aufgetragen gegen die Ionenradien $r [\text{\AA}]$ von M^+ .

können Li^+ , Na^+ und K^+ nicht gleichzeitig mit allen vier Benzolringen in **3** wechselwirken. Die Größe von Rb^+ und Cs^+ paßt dagegen gut zu der des Hohlraums von **3**. Insbesondere Cs^+ kann sich dort genau einfügen und mit den vier Benzolringen gleichzeitig wechselwirken. Dieses Ergebnis kann nur mit Kation-Aren-Wechselwirkungen zufriedenstellend erklärt werden^[25].

Um den Beitrag der Kation-Aren-Wechselwirkungen weiter abzusichern, untersuchten wir die Komplexe von Ag^+ mit **1** und **3** massenspektrometrisch. Wie die Daten in Lösung erwarten lassen^[16, 17], gaben die $[\text{I} \cdot \text{Ag}]^+$ -Komplexe im SI-Massenspektrum intensive Signale. Dabei wurden die Verhältnisse $(\text{I} + \text{Ag})^+ / (\text{NBA} + \text{H})^+$ zu 0.16 für 1,3-alternate-**1**, 0.25 für partial-cone-**1** und 0.21 für cone-**1** bestimmt. Anders als für $[\text{I} \cdot \text{Ag}]^+$ konnte für $[\text{3} \cdot \text{Ag}]^+$ kein Signal detektiert werden. Zwar weist das Ag^+ -Ion eine besondere Affinität zu C-C-Doppelbindungen auf^[13–16], doch entspricht sein Ionenradius etwa dem von K^+ , d.h. das Ag^+ -Ion ist kleiner als der Hohlraum von **3**, so daß es mit **3** keinen Komplex bildet. Cs^+ dagegen weist keine hohe Affinität zu C-C-Doppelbindungen auf, paßt aber genau in den Hohlraum von **3** und bildet dementsprechend einen Komplex. Dies stützt die Annahme einer Metall-Ionen-Selektivität vom Wirt-Gast-Typ, die durch die Hohlraumgröße festgelegt ist.

Es ist sehr schwierig, einen in Lösung vorliegenden Komplex, der sich allein aufgrund schwacher sekundärer Valenzkräfte bildet, massenspektrometrisch nachzuweisen. Wir konnten keinen Hinweis auf die Komplexierung von Alkalimetall-Kationen durch **3** in Lösung erhalten. Die Schwierigkeit beruht auf einer Konkurrenz zwischen dem Einschluß des Gastes im Wirtmolekül und der Solvatisierung der Gastmoleküle sowie auf der Konkurrenz zwischen der Abnahme der Enthalpie durch die Wirt-Gast-Wechselwirkung und der Abnahme der Entropie infolge der erhöhten Ordnung im Wirtmolekül bei Aufnahme des Gastmoleküls. Daraus ergibt sich, daß der Nachweis einer Wirt-Gast-Komplexierung möglich sein sollte, wenn der Einfluß der Solvatisierung eliminiert werden kann und wenn das Wirtmolekül bereits an sich konformativ starr ist. Beide Anforderungen sind beim Nachweis der $[\text{3} \cdot M]^+$ -Komplexe in der Gasphase erfüllt.

Experimentelles

Für die SIMS-Messungen (Hitachi-M-2500-Massenspektrometer) wurden 5 μL einer Lösung der Wirtverbindung (0.01 mol L^{-1} in Chloroform), 15 μL *m*-Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix und 5 μL einer Lösung des Alkalimetallchlorids oder von Silbernitrat (0.01 mol L^{-1} in Methanol) gemischt. (Die $[\text{I} \cdot \text{Ag}]^+$ -Proben wurden aus 5 μL einer 0.01 mol L^{-1} Lösung von **1** in Chloroform und 5 μL einer 0.001 mol L^{-1} Lösung von AgNO_3 in Methanol präpariert.) Dann wurde 1 μL der Mischung auf ein Silbertarget aufgebracht. Als Primärion wurde Xe^+ mit einer Energie von 6 keV verwendet. Die damit aus der Probe gebildeten Sekundärionen wurden mit einer Spannung von 3 kV beschleunigt. Die Signalintensitäten wurden über zehn Scans gemittelt. Die ESI-MS-Messungen wurden am gleichen Gerät mit einer ESI-Ionenquelle (M-2517) durchgeführt. 50 μL einer Lösung der Wirtverbindung (0.001 mol L^{-1} in Chloroform) und 50 μL einer Lösung des Gemisches aus den Alkalimetallhalogeniden (je 0.001 mol L^{-1} LiCl , NaCl , KCl , RbCl und CsCl in Methanol) wurden dafür gemischt. Zur Messung wurden 20 μL der Probenlösung direkt in die ESI-Ionenquelle injiziert (Hitachi-L-6200-Doserpumpe). Die übrigen Parameter waren: Verdampfungstemperatur 180 °C; mobile Phase Chloroform/Methanol 1/1; Fließgeschwindigkeit 0.06 mL min $^{-1}$; Sprühgas Stickstoff, 1 bar (Pneumatically Assisted ESI). Die Signalintensitäten der ESI-Massenspektren wurden über fünf Scans gemittelt und sind die summierten Intensitäten der jeweiligen Isotopenpeaks.

Eingegangen am 19. Oktober 1994,
ergänzte Fassung am 7. März 1995 [Z 7413]

Stichworte: Alkalimetallverbindungen · Calixarene · Cyclophane · Massenspektrometrie · Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) J. L. Sussman, M. Harel, F. Frolov, C. Oefner, A. Goldman, L. Toker, I. Silman, *Science* **1991**, *253*, 872; b) M. Harel, I. Schalk, L. Ehret-Sabatier, F. Bouet, M. Goeldner, C. Hirth, P. H. Axelsen, I. Silman, J. L. Sussman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 9031.
- [2] a) M. A. Pettit, T. J. Sheppard, R. E. Barrans, Jr., D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6825; b) D. A. Stauffer, R. E. Barrans, Jr., D. A. Dougherty, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 915.
- [3] P. C. Kearney, L. S. Mizoue, R. A. Kumpf, J. E. Forman, A. McCurdy, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9907.
- [4] H.-J. Schneider, D. Güttes, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6449.
- [5] a) S. Shinkai, K. Araki, T. Matsuda, N. Nishiyama, H. Ikeda, I. Takasu, M. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9053; b) K. Araki, H. Shimizu, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1993**, 205.
- [6] K. S. Kim, J. Y. Lee, S. J. Lee, T.-K. Ha, D. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7399.
- [7] J. Sunner, K. Nishizawa, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1814.
- [8] a) R. W. Taft, F. Anvia, J.-F. Gal, S. Walsh, M. Capon, M. C. Holmes, K. Hosni, G. Oloumi, R. Vasanwala, S. Yazdani, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 17; b) B. C. Guo, J. W. Purnell, A. W. Castleman Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *168*, 155.
- [9] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1042.
- [10] a) C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129; b) D. Hoffmann, W. Bauer, P. von R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1193.
- [11] L. Heginbotham, R. MacKinnon, *Neuron* **1992**, *8*, 483.
- [12] R. A. Kumpf, D. A. Dougherty, *Science* **1993**, *261*, 1708.
- [13] R. Lepkes, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 215.
- [14] J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, M. Armand, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2986.
- [15] H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979.
- [16] a) I. Ikeda, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7385; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3102, zit. Lit.
- [17] a) K. Iwamoto, A. Ikeda, K. Araki, T. Harada, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9937; b) A. Ikeda, H. Tsuzuki, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2073.
- [18] a) F. Inokuchi, Y. Shiomi, H. Kawabata, T. Sakaki, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1993**, 1595; b) F. Inokuchi, K. Araki, S. Shinkai, *ibid.* **1994**, 1383; c) H.-F. Wu, J. S. Brodbelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6418; d) S. R. Wilson, Y. Wu, *Supramol. Chem.* **1994**, *3*, 273.
- [19] a) Z. Goren, S. E. Biali, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1484; b) F. Grynszpan, Z. Goren, S. E. Biali, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 532.
- [20] Y. Miyahara, T. Inazu, T. Yoshino, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5277.
- [21] Auch wenn die Signalintensitäten von $(\text{I} + \text{M})^+$ oder $(\text{I} + \text{M})^+ / \text{I}^+$ gegen die Ionenradien aufgetragen wurden, ergaben sich sehr ähnliche Diagramme. Wurde ein äquimolares Gemisch aus **1**, **2** und **3** ohne Zusatz von Metall-Kationen

untersucht, betrug das Verhältnis der Signalintensitäten $1^+ : 2^+ : 3^+ = 2.81 : 7.13 : 1.00$, was auf eine entsprechende Abstufung der relativen Stabilitäten der Wirt-Kationen schließen lässt.

[22] Eine Charakterisierung von $[3 \cdot Cs]^+$ in Lösung durch 1H -NMR-Spektroskopie und Solvensextraktion gelang nicht.

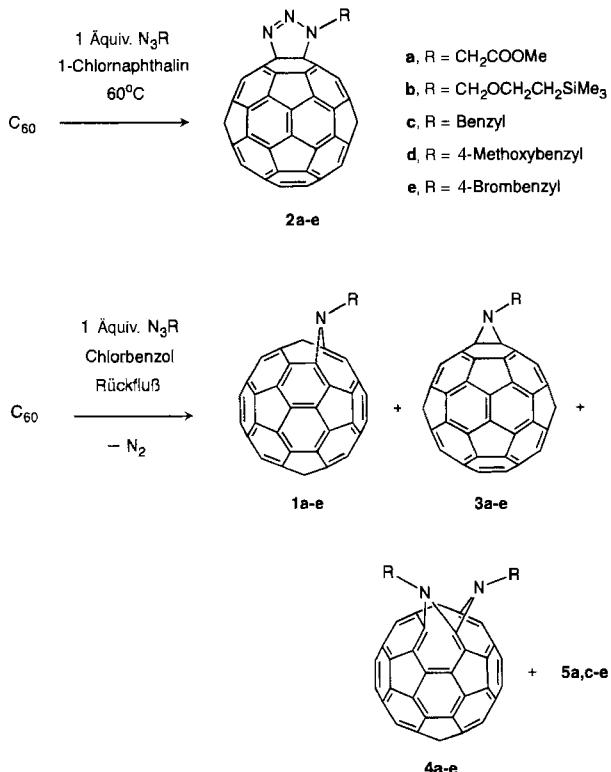
- [23] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
 [24] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169.
 [25] Vor kurzem berichteten Ungaro et al. über Kation-Aren-Wechselwirkungen in einem [Calix[4]arenkrone-6 · Cs] $^+$ -Komplex: R. Ungaro, A. Casnati, F. Ugozoli, A. Pochini, J.-F. Dozol, C. Hill, H. Rouquette, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1506. Obwohl die Kristallstrukturanalyse einen kurzen Abstand zwischen den Arenringen und Cs $^+$ ergab, ist der Rückschluß auf Kation-Aren-Wechselwirkungen wegen der Gegenwart vieler metallkoordinierender Sauerstoffatome wie bei den [1 · M] $^+$ -Komplexen unsicher.

Ringexpansion des Fullerengerüsts durch hoch-regioselektive Bildung von Diazafulleroiden**

Thomas Grösser, Maurizio Prato*, Vittorio Lucchini*, Andreas Hirsch* und Fred Wudl*

Untersuchungen über die Regiochemie von Mehrfachadditionen an C₆₀ gehören gegenwärtig zu den interessantesten Aufgabenstellungen in der Organischen Fullerenzchemie^[1]. Der erste Schritt bei Cycloadditionen ist immer der Angriff an eine Doppelbindung, die zwei Sechsringen des Fullerengerüsts gemeinsam ist (6-6-Bindungen)^[2]. Mehrfachadditionen an diese 6-6-Bindungen weisen bereits eine signifikante Regioselektivität auf^[1]. Durch sukzessive Additionen in *e*-Positionen (oktaedrische Positionen) können z. B. hochsymmetrische Hexaaddukte synthetisiert werden^[1d–f]. Additionen von Diazoverbindungen^[3] oder Aziden^[4] an C₆₀ führen unter Verlust von N₂ aus den durch Überbrückung der 6-6-Bindungen zunächst gebildeten Pyrazolinen bzw. Triazolinen zu ringgeöffneten 5-6-Addukten (Fulleroiden). In den Fulleroiden C₆₁R₂ und C₆₀NR ist das π-Elektronensystem von C₆₀ intakt, und das Fullerengerüst enthält einen überbrückten neungliedrigen Ring^[3, 4]. Die Expansion oder das Öffnen des C₆₀-Gerüsts könnte sich als Schlüsselschritt bei der gezielten Synthese von endohedralem C₆₀-Verbindungen erweisen. In dieser Arbeit berichten wir erstmals über die Regiochemie der Addition an Fulleroide. Wir zeigen, daß Diazafulleroide mit einer weiteren Ringexpansion (drei sieben- und ein elfgliedriger Ring innerhalb des Fullerengerüsts) über einen außergewöhnlich regioselektiven Reaktionsweg entstehen. Darüber hinaus wurden erstmals intermediäre Triazoline isoliert, die zu Azafulleroiden reagieren.

Ursprünglich haben wir Azafulleroide durch Umsetzung von C₆₀ mit einer äquimolaren Menge an Azid in Chlorbenzol unter Rückfluß hergestellt^[4]. Dabei erhielten wir die Azafulleroide 1 als Hauptprodukte sowie polarere Verbindungen, die nicht wei-



ter charakterisiert wurden. Die intermediären Triazoline 2 konnten so allerdings nicht isoliert werden, da sie bei höherer Temperatur leicht N₂ verlieren. Wir haben nun festgestellt, daß durch Behandlung einer konzentrierten Lösung von C₆₀ in 1-Chlorophthalin mit einer äquimolaren Menge an Azidoessigsäuremethylester bei 60 °C das Triazolin 2a in 62% Ausbeute gebildet wird (Tabelle 1). Erhitzen von 2a in *o*-Dichlorbenzol bei 100 °C liefert 1a (24%) als Hauptprodukt sowie C₆₀ (22%), die Verbindung 3a mit intakten 6-6-Bindungen (4%) und das Bisaddukt 4a (13%) (Tabelle 1). In 4a sind zwei benachbarte geöffnete 5-6-Bindungen jeweils iminoverbrückt. Neben 4a erhalten wir ein weiteres Bisaddukt 5a in sehr geringer Menge, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt wurde. Die Bisaddukte 4 und 5 werden auch bei der direkten Synthese der Azafulleroide aus C₆₀ erhalten. Bei den Verbindungen 4 und 5 handelt es sich um die polareren Nebenprodukte, über die wir bereits berichtet haben^[4]. Die schwarzen, mikrokristallinen Verbindungen 1–4 wurden durch Flash-Chromatographie isoliert. Sowohl 4a als auch 5a sind bei 100 °C in *o*-Dichlorbenzol stabil.

Die Azidaddition an C₆₀ scheint allgemein gültig zu sein, denn auch mit anderen Aziden, wie substituierten Benzylaziden RN₃ (R = Benzyl, 4-Methoxybenzyl, 4-Brombenzyl), werden analoge Verbindungen gebildet. Ein besonderer Fall liegt bei der Addition von Trimethylsilylethoxymethylazid (SEM-N₃) an C₆₀ vor, bei der nur ein Bisaddukt, 4b, entsteht. Wird eine verdünnte Lösung von C₆₀ und ein Überschuß an SEM-N₃ in Chlorbenzol ca. 12 h unter Rückfluß erhitzt, werden 4b als Hauptprodukt (60% bezogen auf umgesetztes C₆₀) sowie 1b (30%) und 3b (10%) erhalten. Das ausschließliche Vorliegen dieser drei Verbindungen wird sowohl durch das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes als auch durch die chromatographische Trennung bewiesen. Das Bisaddukt 4b ist in siedendem Chlorbenzol nicht stabil, beim Erhitzen erhält man nach ca. 12 h quantitativ eine 7:1-Mischung aus 1b und 3b.

Die bemerkenswerte Struktur der Bisaddukte 4 wurde durch ¹H-, ¹³C-, ¹⁵N- und HMQC-NMR-Methoden aufgeklärt. In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 4 (Abb. 1, Tabelle 1) tre-

[*] Prof. Dr. A. Hirsch, T. Grösser

Institut für Organische Chemie
Richard-Willstätter-Allee 2, D-76131 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/698-305

Prof. Dr. M. Prato

Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Trieste (Italien)

Prof. Dr. V. Lucchini

Dipartimento di Scienze Ambientali, Venezia (Italien)

Prof. Dr. F. Wudl

Institute for Polymers and Organic Solids, Santa Barbara (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) und von der Hoechst AG gefördert. M. P. dankt dem Consiglio Nazionale delle Richerche für ein Reisetipendium und F. W. der National Science Foundation (DMR91-22536).