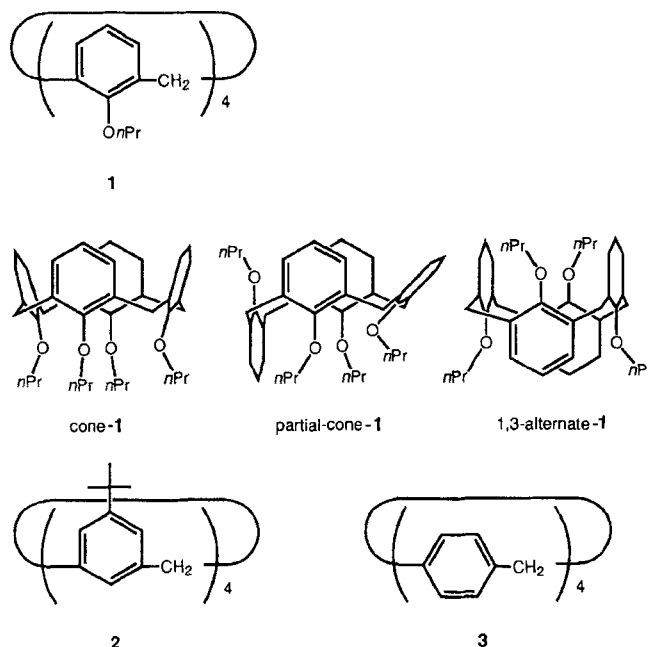


- [1] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901–7902.
- [2] a) W. ten Hoeve, C. G. Kruse, J. M. Luteyn, J. R. G. Thiecke, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5101–5106; b) H. Mitchell, Y. Leblanc, *ibid.* **1994**, *59*, 682–687; c) J. V. B. Kanth, M. Periasamy, *ibid.* **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 zinnfreie, 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. Miyaara, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207–210, zit. Lit.; b) N. Miyaara, 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(NMe₂)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-Bindungsknüpfung gibt es zahlreiche Methoden: a) T. Kametani, K. Takahashi, M. Ihara, K. Fukumoto, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1976**, 389–393; b) T. Kametani, T. Ohsawa, M. Ihara, K. Fukumoto, *ibid.* **1978**, 460–464; c) T. Kametani, T. Ohsawa, M. Ihara, *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. Bunnett, 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. Gurum, 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
Chemirecognition 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** \gg 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 Arenringen 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** \gg cone-**1** ab (Abb. 1)^[121]. Diese Abstu-

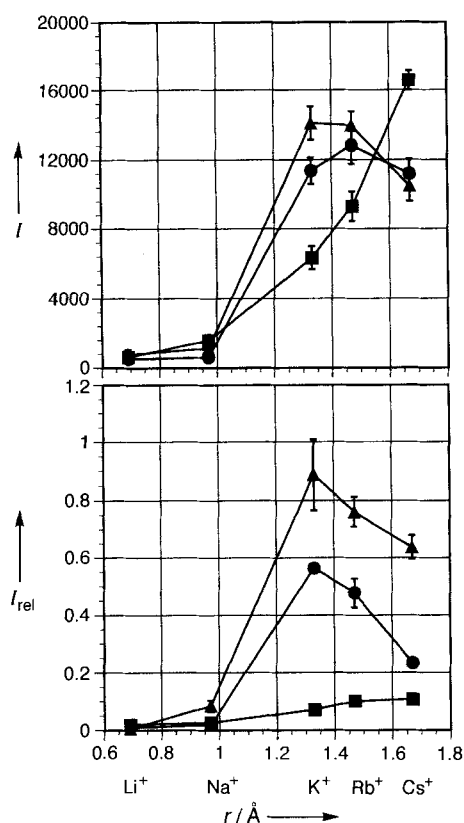


Abb. 1. Absolute Signalintensitäten $I((1 + M)^+)$ im ESI-Massenspektrum (oben) und relative Signalintensitäten $I_{rel}((1 + M)^+/(NBA + H)^+)$ im SI-Massenspektrum (unten) aufgetragen gegen die Ionenradien r [Å] von M^+ . Δ : (1,3-alternate-**1** + M) $^+$; \bullet : (partial-cone-**1** + M) $^+$;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

fungen 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 Aufnahmebedingungen sehr gut. Ein signifikanter Unterschied zum SI-Massenspektrum besteht allerdings: Die Signalintensitäten für $(cone-1 + M)^+$ 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].

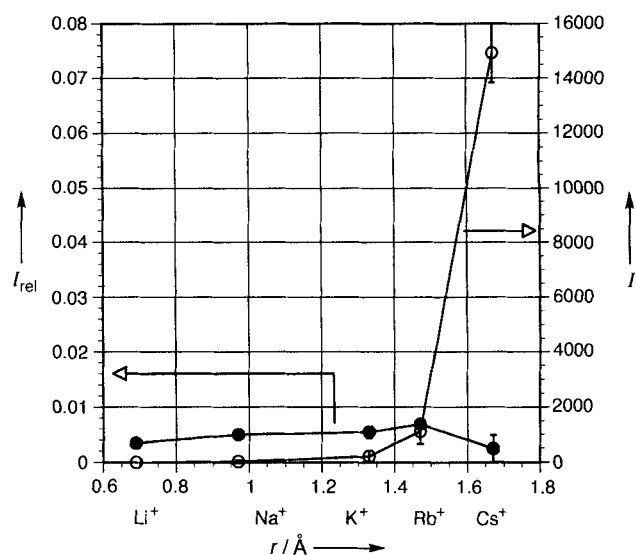


Abb. 2. Absolute Signalintensitäten $I((2 + M)^+)$ im ESI- (\circ) und relative Signalintensitäten $I_{rel}((2 + M)^+/(NBA + H)^+)$ im SI-Massenspektrum (\bullet) aufgetragen gegen die Ionenradien r [Å] von M^+ .

Ein Einfrieren der Konformation scheint daher für einen effektiven Nachweis der Komplexbildung 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 Komplexbildung 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 Å abschätzen. Dies entspricht fast exakt der Summe aus dem Ionenradius von Cs^+ (1.67 Å)^[24] und dem Van-der-Waals-Radius eines Aryl-C-Atoms (1.70 Å)^[23]. Für Rb^+ (1.47 Å) ist diese Summe etwas und für Li^+ (0.69 Å), Na^+ (0.97 Å) sowie K^+ (1.33 Å) deutlich kleiner als 3.44 Å^[24]. Daher

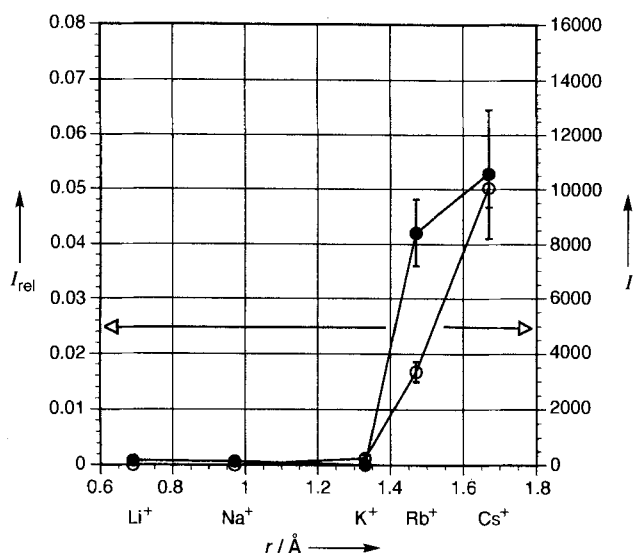


Abb. 3. Absolute Signalintensitäten $I((3+M)^+)$ im ESI- (○) und relative Signalintensitäten $I_{rel}((3+M)^+/(NBA+H)^+)$ im SI-Massenspektrum (●) aufgetragen gegen die Ionenradien r [Å] von M^+ .

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 $[1 \cdot Ag]^+$ -Komplexe im SI-Massenspektrum intensive Signale. Dabei wurden die Verhältnisse $(1+Ag)^+/(NBA+H)^+$ zu 0.16 für **1**, 3-alternate-**1**, 0.25 für partial-cone-**1** und 0.21 für cone-**1** bestimmt. Anders als für $[1 \cdot Ag]^+$ konnte für $[3 \cdot Ag]^+$ 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 $[3 \cdot M]^+$ -Komplexe in der Gasphase erfüllt.

Experimentelles

Für die SIMS-Messungen (Hitachi-M-2500-Massenspektrometer) wurden 5 μ L einer Lösung der Wirtverbindung (0.01 mol L^{-1} in Chloroform), 15 μ L *m*-Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix und 5 μ L einer Lösung des Alkalimetallchlorids oder von Silbernitrat (0.01 mol L^{-1} in Methanol) gemischt. (Die $[1 \cdot Ag]^+$ -Proben wurden aus 5 μ L einer 0.01 mol L^{-1} Lösung von **1** in Chloroform und 5 μ L einer 0.001 mol L^{-1} Lösung von $AgNO_3$ in Methanol präpariert.) Dann wurde 1 μ L 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 μ L einer Lösung der Wirtverbindung (0.001 mol L^{-1} in Chloroform) und 50 μ L 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 μ L der Probenlösung direkt in die ESI-Ionenquelle injiziert (Hitachi-L-6200-Dosierpumpe). 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

- a) J. L. Sussman, M. Harel, F. Frolow, 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.
- 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.
- P. C. Kearney, L. S. Mizoue, R. A. Kumpf, J. E. Forman, A. McCurdy, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9907.
- H.-J. Schneider, D. Güttles, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6449.
- 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.
- K. S. Kim, J. Y. Lee, S. J. Lee, T.-K. Ha, D. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7399.
- J. Sunner, K. Nishizawa, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 1814.
- a) R. W. Taft, F. Anvia, J.-F. Gal, S. Walsh, M. Capon, M. C. Holmes, K. Hosn, 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.
- H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1042.
- 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.
- L. Heginbotham, R. MacKinnon, *Neuron* **1992**, 8, 483.
- R. A. Kumpf, D. A. Dougherty, *Science* **1993**, 261, 1708.
- R. Leppkes, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 215.
- J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, M. Armand, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2986.
- H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1799.
- a) A. Ikeda, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7385; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3102, zit. Lit.
- 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.
- 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, *Supramolec. Chem.* **1994**, 3, 273.
- 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.
- Y. Miyahara, T. Inazu, T. Yoshino, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5277.
- Auch wenn die Signalintensitäten von $(1+M)^+$ oder $(1+M)^+/1^+$ gegen die Ionenradien aufgetragen wurden, ergaben sich sehr ähnliche Diagramme. Wurde ein äquimolares Gemisch aus **1**, **2** und **3** ohne Zusatz von Metall-Kationen

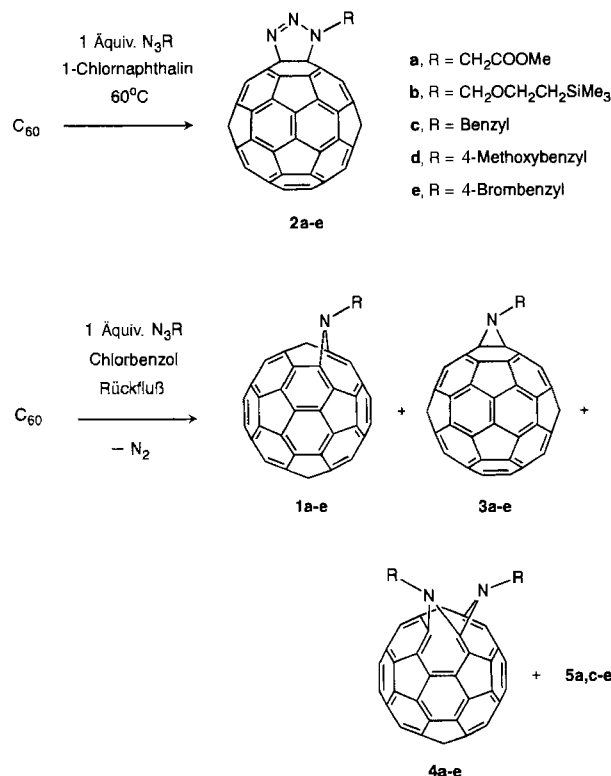
- untersucht, betrug das Verhältnis der Signalintensitäten $1^+ : 2^+ : 3^+ = 2.81 : 7.13 : 1.00$, was auf eine entsprechende Abstufung der relativen Stabilitäten der Wirt-Kationen schließen läßt.
- [22] Eine Charakterisierung von $[3 \cdot \text{Cs}]^+$ in Lösung durch ^1H -NMR-Spektroskopie und Solvensextraktion 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 $[\text{Calix}[4]\text{jarenkrone-6} \cdot \text{Cs}]^+$ -Komplex: R. Ungaro, A. Casnati, F. Uguzzoli, 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 $[1 \cdot \text{M}]^+$ -Komplexen unsicher.

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

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

Untersuchungen über die Regiochemie von Mehrfachadditionen an C_{60} gehören gegenwärtig zu den interessantesten Aufgabenstellungen in der Organischen Fullerenchemie^[1]. Der erste Schritt bei Cycloadditionen ist immer der Angriff an eine Doppelbindung, die zwei Sechsringen des Fullerenengerüsts 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 C_{60} führen unter Verlust von N_2 aus den durch Überbrückung der 6-6-Bindungen zunächst gebildeten Pyrazolinen bzw. Triazolinen zu ringgeöffneten 5-6-Addukten (Fulleroiden). In den Fulleroiden C_{61}R_2 und C_{60}NR ist das π -Elektronensystem von C_{60} intakt, und das Fullerenengerüst enthält einen überbrückten neungliedrigen Ring^[3,4]. Die Expansion oder das Öffnen des C_{60} -Gerüsts könnte sich als Schlüsselschritt bei der gezielten Synthese von endohedralen C_{60} -Verbindungen erweisen. In dieser Arbeit berichten wir erstmals über die Regiochemie der Addition an Fullerole. Wir zeigen, daß Diazafulleroide mit einer weiteren Ringexpansion (drei sieben- und ein elfgliedriger Ring innerhalb des Fullerenengerüsts) über einen außergewöhnlich regioselektiven Reaktionsweg entstehen. Darüber hinaus wurden erstmals intermediäre Triazoline isoliert, die zu Azafulleroiden reagieren.

Ursprünglich haben wir Azafulleroide durch Umsetzung von C_{60} 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 N_2 verlieren. Wir haben nun festgestellt, daß durch Behandlung einer konzentrierten Lösung von C_{60} in 1-Chlornaphthalin 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 C_{60} (22 %), die Verbindung **3a** mit intakte 6-6-Bindung (4 %) und das Bisaddukt **4a** (13 %) (Tabelle 1). In **4a** sind zwei benachbarte geöffnete 5-6-Bindungen jeweils iminoverbrückt. Neben **4a** erhielten 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 C_{60} 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 C_{60} scheint allgemein gültig zu sein, denn auch mit anderen Aziden, wie substituierten Benzylaziden RN_3 (R = Benzyl, 4-Methoxybenzyl, 4-Brombenzyl), werden analoge Verbindungen gebildet. Ein besonderer Fall liegt bei der Addition von Trimethylsilylethoxymethylazid (SEMN_3) an C_{60} vor, bei der nur ein Bisaddukt, **4b**, entsteht. Wird eine verdünnte Lösung von C_{60} und ein Überschuß an SEMN_3 in Chlorbenzol ca. 12 h unter Rückfluß erhitzt, werden **4b** als Hauptprodukt (60 % bezogen auf umgesetztes C_{60}) 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 -, ^{13}C -, ^{15}N - und HMQC-NMR-Methoden aufgeklärt. In den ^1H - und ^{13}C -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 Ricerche für ein Reisestipendium und F. W. der National Science Foundation (DMR91-22536).