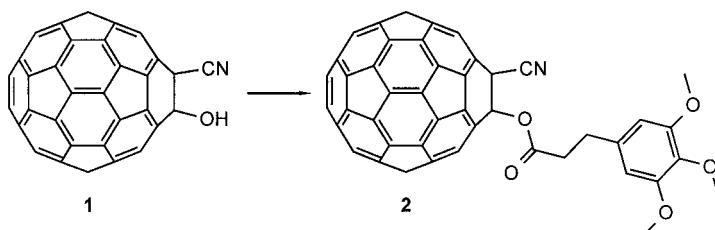


Bestimmung der Elektronendichtevertteilung in den Bindungen eines Fullerenderivats durch hochauflösende Röntgenstrukturanalyse**

Hermann Irngartinger,* Anton Weber und Thomas Oeser

Seit der Entdeckung der Synthese von Fullerenen im makroskopischen Maßstab 1990^[1] wurde durch deren Derivatisierung, vor allem der von C₆₀, eine Vielzahl an Verbindungen mit interessanten Eigenschaften erhalten. Theoretische Überlegungen zu den Bindungsverhältnissen ergaben,^[2] daß von den 12500 möglichen mesomeren Grenzstrukturen von C₆₀ diejenige die niedrigste Energie hat, bei der alle Doppelbindungen an den Kondensationsstellen zweier Sechsringe lokalisiert sind ([6,6]-Bindungen), d.h., in der keine Doppelbindungen in Fünfringen (also als [5,6]-Bindungen) auftreten, die zu einer Erhöhung der Ringspannung beitragen würden. Die Frage nach dem Ausmaß der Elektronendekalisierung und damit nach dem Ausmaß der Aromatizität von C₆₀ wurde kontrovers diskutiert.^[3–6] Die über 160 röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen an Fullerenen und deren Derivaten, die bisher veröffentlicht wurden,^[7] gaben auf experimentellem Wege Aufschluß über die Bindungsverhältnisse. Diese Daten bestätigten die Ergebnisse spektroskopischer Studien und von Berechnungen, nach denen in [60]Fullerenen die [6,6]-Bindungen deutlich kürzer sind als die [5,6]-Bindungen.^[8] So konnten wir die Struktur von Isoxazolo[60]fullerenen, die durch Addition von Nitriloxiden an C₆₀ synthetisiert wurden, aufklären.^[9, 10] Im Anthrylderivat^[9] sind die [6,6]- und [5,6]-Bindungen im Mittel^[11] 1.391(9) bzw. 1.452(9) Å lang. Da es sich bei C₆₀ um ein erheblich gespanntes, polycyclisches Ringsystem handelt,^[3] sind gebogene Bindungen zu erwarten. Nun konnten wir zum ersten Mal die Elektronendichtevertteilung in den Bindungen eines Fullerenderivats mit Hilfe der röntgenstrukturanalytischen Differenzdichtebestimmung ermitteln.

Bei der untersuchten Verbindung handelt es sich um ein Folgeprodukt eines Isoxazolo[60]fulleren, dessen 4,5-Dihydroisoxazolring, wie von uns berichtet,^[12] geöffnet werden konnte, wobei das Fullerol **1** isoliert wurde. Dessen Umsetzung mit 3-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)propionsäure führte zu dem neuen 1,2-Dihydro[60]fullerenderivat **2** (Schema 1), das aus Toluol als 1:1-Clathrat in der Raumgruppe P1 kristallisiert (Abbildung 1). Die durchschnittlichen Längen der [6,6]- und [5,6]-Bindungen (exklusive der Bindungen, die von der Additionsstelle ausgehen) betragen 1.395(8) bzw. 1.452(8) Å, und der mittlere e.s.d.-Wert (σ) für die 90 Bindungen des Fullerengerüsts liegt bei 0.002 Å. Um der Diskussion der Ergebnisse leichter folgen zu können, ist in



Schema 1. Veresterung von 3-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)propionsäure mit Fullerol **1** (siehe Experimentelles).

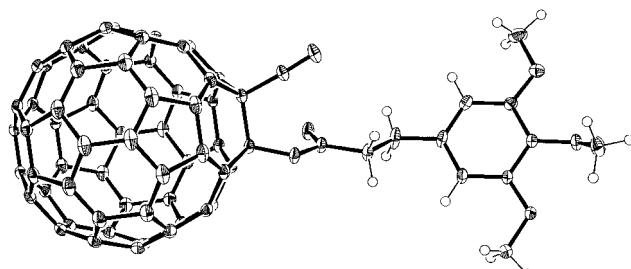


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall.

Abbildung 2 die Numerierung der erwähnten Atome angegeben. Der Abstand C1-C2 an der Additionsstelle ist mit 1.611(2) Å deutlich größer als in den Isoxazolo[60]fullerenen [1.584(5) Å,^[9] 1.576(3) Å,^[10] 1.564(4) Å,^[10] 1.580(4) Å^[13]]. Der Grund dafür ist wohl in dem kurzen abstoßenden 1,4-Kontakt C61 … O1 [2.609(3) Å] der ekliptisch stehenden Substituenten zu suchen. Im 1-Fluorenyl-1,2-dihydro[60]-fulleren^[14] ist die Bindung C1-C2 mit 1.570(6) Å erheblich kürzer, da die 2-Stellung unsubstituiert ist.

Eine mögliche anziehende Wechselwirkung zwischen nucleophilem O1 und elektrophilem C61 scheint dagegen eine untergeordnete Rolle zu spielen, da aufgrund des Torsionswinkels C2-C1-O1-C62 von $-72.1(2)^\circ$ die freien Elektronenpaare an O1 keine günstige Orientierung zu C61 der Cyanidgruppe aufweisen. Außerdem ist die Nucleophilie geringer als bei einem Ethersauerstoffatom, das z.B. in 8-Methoxy-1-naphthonitril bei einem O … C-Abstand von 2.594(4) Å eine Abweichung der Cyanidgruppe von der linearen Anordnung um 6.2° bewirkt.^[15] Allerdings ergibt sich in unserem Fall eine anziehende Wechselwirkung mit dem Carbonylsauerstoffatom O2, zu dem der Abstand zwar etwas größer ist [2.919(3) Å], aber noch deutlich unter dem van-der-Waals-Abstand liegt. Die Carbonylgruppe ist in Richtung auf die Cyanidgruppe tordiert [$C_2-C_1-O_1-C_62 = -72.1(2)^\circ$, $C_1-O_1-C_62-O_2 = -2.6(3)^\circ$]. Diese weicht dadurch von der Linearität um 3.7° ab [$C_2-C_61-N_1 = 176.3(2)^\circ$], wobei N1 von O2 weggeneigt ist [$C_1-C_2-C_61-N_1 = -155(3)^\circ$]. Eine ähnliche Anordnung wurde in 8-Nitro-1-naphthonitril gefunden.^[15]

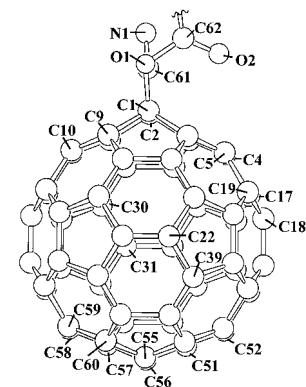


Abbildung 2. Numerierung der für die Diskussion relevanten Atome des Fullerengerüsts.

[*] Prof. Dr. H. Irngartinger, Dipl.-Chem. A. Weber, Dr. T. Oeser
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Fax: (+49) 6221-544205
E-mail: e56@ix.urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn Prof. P. Hofmann und Herrn Dr. F. Rominger, Heidelberg, für die Möglichkeit zur Erfassung der Röntgendaten und Frau U. C. Wiesinger für die Präparation des Kristalls.

Die Differenzdichtebestimmung ergab für die [6,6]- und [5,6]-Bindungen deutliche Unterschiede in der Elektronendichtevertteilung. Unter den Sechsringebenen (0.4 \AA in Richtung zum Mittelpunkt des Fullerengerüsts) ist die mittlere maximale Elektronendichte in den [6,6]-Bindungen mit $0.19(4) \text{ e \AA}^{-3}$ signifikant höher als in den [5,6]-Bindungen ($0.10(5) \text{ e \AA}^{-3}$), in den Sechsringebenen selbst liegt der Unterschied mit $0.45(7)$ gegenüber $0.37(7) \text{ e \AA}^{-3}$ an der Grenze der Signifikanz, und über den Sechsringebenen (0.4 \AA) unterscheiden sich die Bindungstypen nicht [6,6/5,6: $0.22(4)/0.22(5) \text{ e \AA}^{-3}$]. Die Mittelwerte wurden anhand von Schnitten durch die Ebenen aller Sechsringe mit Ausnahme der beiden Sechsringe an der Additionsstelle bestimmt. In den Abbildungen 3a, b ist dies für einen Sechsring illustriert. Insgesamt

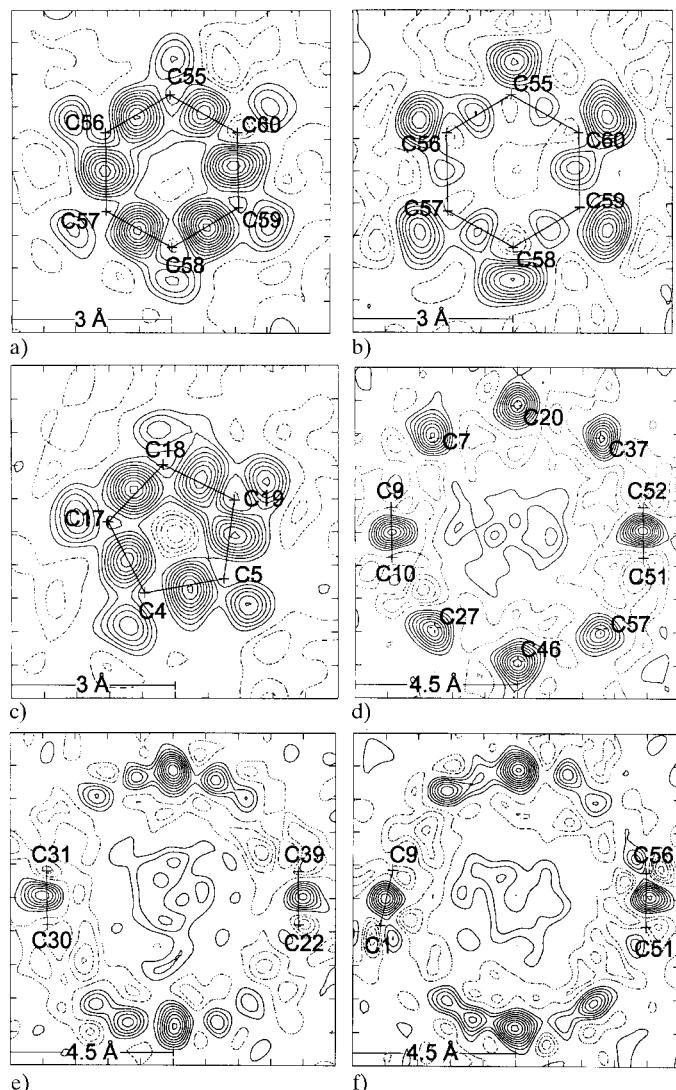


Abbildung 3. Differenzdichtekarten von **2**. Der Abstand der Höhenlinien beträgt 0.05 e \AA^{-3} , wobei durchgezogene Linien positiven und unterbrochene Linien negativen Elektronendichten entsprechen. a) Schnitt durch eine Sechsringebene. [5,6]-Bindungen: C55-C60, C56-C57, C58-C59; [6,6]-Bindungen: C55-C56, C57-C58, C59-C60. b) Schnitt durch denselben Sechsring 0.4 \AA unter der Ebene. c) Schnitt durch eine Fünfringebene. d) Schnitt durch die Ebene zweier paralleler [6,6]-Bindungen. e) Schnitt durch die Ebene zweier paralleler [5,6]-Bindungen. f) Schnitt durch die Ebene zweier gegenüberliegender [5,6]-Bindungen, von denen eine die C(sp³)-C(sp²)-Bindung C1-C9 ist, die von der Additionsstelle ausgeht.

sind die Maxima in den [6,6]-Bindungen also, im Einklang mit dem Bindungscharakter, höher als diejenigen in den [5,6]-Bindungen. Aus den oben genannten Werten ergibt sich außerdem, daß bei den [5,6]-Bindungen die mittleren maximalen Elektronendichten außerhalb des Fullerengerüsts größer sind als innerhalb, bei den [6,6]-Bindungen dagegen nicht. Die Unterschiede sind offenbar auf Bindungsbiegungen zurückzuführen. In den Fünfringebenen zeigen die Bindungen eine Tendenz zur Biegung vom Fünfring weg, jedoch liegt der mittlere Abstand der Elektronendichtemaxima von der Bindungssachse mit $0.05(5) \text{ \AA}$ an der Grenze der Signifikanz. Abbildung 3c zeigt dies für einen Fünfring. Bei den [6,6]-Bindungen sind keine Biegungen zu erkennen (Abbildung 3a).

In Abbildung 3d ist ein Schnitt durch zwei parallele [6,6]-Bindungen (C9-C10, C51-C52) dargestellt, der das Fullerengerüst in zwei Hälften teilt (spiegelsymmetrisch bezüglich des Gerüsts). Die Atome C7, C20, C37, C57, C46 und C27 liegen oberhalb der Projektionsebene. Von ihnen gehen [6,6]-Bindungen (C20-C19 und C46-C47) bzw. [5,6]-Bindungen (C7-C6, C36-C37, C49-C57 und C27-C28) senkrecht nach unten aus. Die Abbildung zeigt, daß die Elektronendichtemaxima in den [6,6]-Bindungen auf den Atomverbindungsachsen liegen. Dies wird auch durch den Mittelwert für alle [6,6]-Bindungen bestätigt. Entsprechende Schnitte sind auch für parallele [5,6]-Bindungen möglich, die das Fullerengerüst allerdings nicht spiegelsymmetrisch teilen. In Abbildung 3e ist ein solcher Schnitt durch die Bindungen C30-C31 und C22-C39 dargestellt. In diesem Fall liegen die Maxima der Elektronendichten in den beiden Bindungen deutlich außerhalb des Fullerengerüsts. Bei den [5,6]-Bindungen (ausgenommen die vier von C1 und C2 ausgehenden) beträgt die Verschiebung der Elektronendichtemaxima von der Bindungssachse nach außen im Mittel $0.07(5) \text{ \AA}$.

Die Biegung der [5,6]-Bindungen nach außen erklärt auch die Tatsache, daß die Elektronendichte für diesen Bindungstyp 0.4 \AA über den Sechsringebenen etwa doppelt so groß ist wie 0.4 \AA unter ihnen. In Abbildung 3f ist ein weiterer Schnitt durch zwei [5,6]-Bindungen zu sehen. Diese sind jedoch nicht parallel, da die Bindung C1-C9 von der Additionsstelle ausgeht. Diese C(sp³)-C(sp²)-Bindung ist im Gegensatz zur C(sp²)-C(sp²)-Bindung C51-C56 nicht gebogen, da an der Additionsstelle die Ringspannung lokal vermindert ist.

Experimentelles

3-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)propionsäure-2-cyano-1,2-dihydro[60]fullerenylester **2:** Zu einer Lösung von 10 mg ($1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$) des Alkohols **1**^[12] in 50 mL Toluol/Acetonitril 9/1 unter Stickstoff wurden 6.2 mg ($2.6 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 3-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)propionsäure, 5.4 mg ($2.6 \times 10^{-5} \text{ mol}$) Dicyclohexylcarbodiimid und 0.3 mg ($2.6 \times 10^{-6} \text{ mol}$) 4-(Dimethylamino)pyridin gegeben. Die Mischung wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum eingengt. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Acetonitril 9/1 ($R_f = 0.5$) wurde das Produkt isoliert. Man erhielt 11.8 mg (92 %) des dunkelbraunen Feststoffs **2**. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation aus Toluol erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/8): $\delta = 6.51$ (s, 2H, arom.), 3.81 (s, 6H, CH₃), 3.70 (s, 3H, CH₃), 3.26 (s, 4H, CH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/8): $\delta = 172.49$ (CO), 153.09 (arom.), 148.13 (1C), 147.61 (1C), 146.41 (2C), 146.37 (4C), 146.04 (4C), 145.98 (2C), 145.78 (2C), 145.44 (2C), 145.24 (2C), 145.12 (2C), 145.08 (2C), 144.34 (2C), 144.29 (2C), 143.88 (2C), 143.71 (2C), 142.76 (2C), 142.54 (2C), 142.51 (2C), 142.07 (4C),

- 141.62 (2C), 141.27 (2C), 141.24 (2C), 140.72 (2C), 139.85 (2C), 139.46 (2C), 137.48 (2C), 136.26 (2C + arom.), 135.07 (arom.), 115.54 (CN), 105.58 (arom.), 59.92 (CH₃), 55.55 (CH₃), 36.61 (CH₂), 31.16 (CH₂) (wegen der langen Relaxationszeit konnten die Signale von C1 und C2 nicht detektiert werden); FT-IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2930 (m, CH), 2331 (w), 2241 (w, CN), 1756 (m, CO), 1127 (s), 527 cm⁻¹ (m, Fulleren); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 232 nm (5.10), 256 (5.22), 318 (4.79), 580 (3.09), 680 (2.60); MALDI-TOF-MS: m/z (%): 985.4 (18) [M⁺, C₇₃H₁₅NO₅]⁺, 746.1 (100) [C₆₁N⁻]⁻, 720.0 (7) [C₆₀]⁰; HR-FAB-MS: m/z : 985.0950 [C₇₃H₁₅NO₅]⁺ berechnet; 985.0942 gefunden.
- Hochaufgelöste Röntgenstrukturanalyse mit Tieftemperaturmeßdaten:^[16] C₇₃H₁₅NO₅·C₇H₈, M_r = 985.86, dunkelbrauner Kristall 0.44 × 0.22 × 0.12 mm, triklin, Raumgruppe P1, a = 10.0417(2), b = 14.5831(4), c = 16.8772(4) Å, α = 68.277(1), β = 75.985(1), γ = 84.583(1) $^\circ$, V = 2227.59(9) Å³, Z = 2, T = 123(2) K, Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71073 Å, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.607 kg dm⁻³, $F(000)$ = 1100, μ = 0.1 mm⁻¹, eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt, Bruker-SMART-Diffraktometer, ω - und φ -Scan, $\theta_{\text{max.}}$ = 50.6 $^\circ$, -21 $\leq h \leq$ 20, -30 $\leq k \leq$ 30, -32 $\leq l \leq$ 36, 43 s Meßzeit pro Frame, 119878 gemessene Reflexe, davon 44299 unabhängig und 22618 beobachtet, Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-97).^[17] Verfeinerung (F^2 nach der LSQ-Methode mit SHELXL-97^[18]) und Berechnung der Differenzdichte in folgender Reihenfolge: a) Mit den Reflexen von θ = 5–28 $^\circ$, 10592 unabhängig, 8791 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], 867 Variable. Isotrope Verfeinerung der Wasserstoffatome und anisotrope Verfeinerung der Schweratome, R = 0.046, wR = 0.11, $R_{\text{int.}}$ = 0.03, GOF = 1.07. b) Hochwinkelverfeinerung mit den Reflexen von θ = 28–50.6 $^\circ$, 33719 unabhängig, 13839 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], 775 Variable. Anisotrope Verfeinerung der Schweratome, Parameter der Wasserstoffatome wurden aus (a) übernommen, R = 0.105, wR = 0.154. Der Hirshfeld-Rigid-Bond-Test^[19] ergab für die 90 Bindungen des Fullerengerüsts im Mittel eine Abweichung von 6.3×10^{-4} Å². Bei der T,L,S-Analyse nach Schomaker und Trueblood^[20] erhielt man einen R -Wert von 0.028 für das Fullerengerüst. c) Mit den Reflexen von θ = 5–50.6 $^\circ$, 44299 unabhängig, 22618 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]. Verfeinerung des Skalierungsfaktors, R = 0.081, wR = 0.175. d) Berechnung der Strukturfaktoren ($F_{\text{ber.}}$) für θ = 5–28 $^\circ$ [$I > 5\sigma(I)$] mit dem Strukturmodell aus (b) und dem Skalierungsfaktor aus (c).
- Abbildung 1 wurde mit dem Programm ORTEP3^[21] erstellt. Die Differenzdichteschnitte in Abbildung 3 wurden mit dem Programm WinGX-98^[22] berechnet. Rigid-Bond-Test und T,L,S-Analyse erfolgten mit dem Programm PLATON.^[23]

Eingegangen am 21. Oktober 1998 [Z12552]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1279–1281

Stichwörter: Differenzelektronendichtheverteilung • Fullerenen • Röntgenbeugung • Strukturaufklärung

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 345–358.
[2] D. J. Klein, T. G. Schmalz, G. E. Hite, W. A. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1301–1302.
[3] R. C. Haddon, *Science* **1993**, *261*, 1545–1550.
[4] M. Prato, T. Suzuki, F. Wudl, V. Lucchini, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7876–7877.
[5] A. Hirsch, *Synthesis* **1995**, 895–913.
[6] M. Krygowski, M. Cyrański, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1713–1722.
[7] Recherchiert mit der Cambridge Structural Database CD-ROM Version 5.16.
[8] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**, S. 25.
[9] H. Irngartinger, C. M. Köhler, U. Huber-Patz, W. Krätschmer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 581–584.
[10] H. Irngartinger, A. Weber, T. Escher, *Liebigs Ann.* **1996**, 1845–1850.
[11] Bei Mittelwerten wird in Klammern die mittlere quadratische Abweichung, bei Einzelwerten die Standardabweichung (σ) angegeben.
[12] H. Irngartinger, A. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2075–2076.
[13] V. N. Drozd, V. N. Knyazev, F. M. Stoyanovich, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, *46*, 113–121.

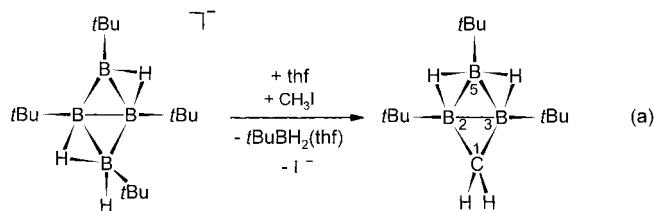
- [14] Y. Murata, K. Komatsu, T. S. M. Wan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7061–7064.
[15] G. Procter, D. Britton, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 471–477.
[16] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-104120“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
[17] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
[18] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
[19] F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 239–244.
[20] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 63–76.
[21] L. J. Farrugia, ORTEP3 for Windows, University of Glasgow, Schottland, **1998**.
[22] L. J. Farrugia, WinGX-98, University of Glasgow, Schottland, **1998**.
[23] A. L. Spek, PLATON, Universität Utrecht, Niederlande, **1998**.

2,3,5-Tri-*tert*-butyl-1-carba-*nido*-tetraboran**

Andreas Neu, Krzysztof Radacki und Peter Paetzold*

Professor Bernd Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Reihe der isoelektronischen *nido*-Cluster B₄H₈, CB₃H₇ und NB₃H₆ sind die *tert*-Butyl-Derivate B₄H₄tBu₄^[1] und NB₃H₂tBu₄^[2] wohlbekannt. Wir berichten hier über ein Derivat, CB₃H₄tBu₃, des fehlenden Zwischengliedes. Es entsteht bei der Einwirkung von Iodmethan auf das *nido*-Tetraborat [B₄H₃tBu₄]⁻¹ in thf in einer Ausbeute von 90% [Gl. (a); die Numerierung folgt den IUPAC-Regeln für *nido*-



Cluster, die dem fehlenden Atom der korrespondierenden trigonal-bipyramidalen *closo*-Struktur den Lokanten 4 zu-

[*] Prof. Dr. P. Paetzold, Dr. A. Neu

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

D-52056 Aachen

Fax: (+49) 241-8888-288

E-mail: peter.paetzold@ac.rwth-aachen.de

M. Sci. K. Radacki

Politechnika Gdańskia

Department of Chemistry

G. Narutowicza 11/12, PL-80952 Gdańsk (Polen)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.