

Enantiomerentrennung auftritt. Ähnliche Streifenmuster wurden sogar an racemischen Gemischen von Flüssigkristallverbindungen wie MHPOBC und TFMHPOBC beobachtet, die nur ein stereogenes Zentrum aufweisen; die Stabilität und scharfe Abgrenzung der Streifen waren aber geringer als beim Diastereomer. Die Tendenz zur spontanen Trennung fällt damit in der Reihe: β -Me-TFMHPOBC (doppelt stereogen) > TFMHPOBC (einfach stereogen) > MHPOBC.

Wir haben damit wir die spontane Trennung in einer fluiden Flüssigkristallphase durch elektrooptische Messungen und Untersuchungen der Textur nachgewiesen. Durch elektrooptische Messungen fanden wir, daß die Domänen teilweise geschaltet werden können, ein Hinweis darauf, daß Moleküle mit derselben Chiralität sich teilweise zu homochiralen Domänen selbstorganisieren. Des weiteren beobachteten wir Streifentexturen mit unterschiedlich orientierten Sekundärstreifen. Da diese Orientierungen jeweils dem Chiralitätssinn der Enantiomere entsprechen, schließen wir, daß hier enantiomere Domänen nebeneinander koexistieren.

Eingegangen am 4. Januar,

veränderte Fassung am 27. Mai 1999 [Z12867]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2354–2356

Stichwörter: Enantiomerentrennung • Flüssigkristalle • Molekulare Erkennung • Phasenumwandlungen

- [1] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535–539; Übersicht: J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Wiley, New York, **1981**.
- [2] L. Pasteur, „*Researches on the Molecular Asymmetry (sic) of Natural Organic Products*“ („*Recherches sur la Dissymetric Moleculaire des Produits Organiques Naturels*“) *Alembic Club Reprint, No. 14* (Hrsg.: W. F. Clay), Edinburgh, Großbritannien, **1860**.
- [3] Ein Monoschichtfilm auf einem Glimmersubstrat bildet ein zweidimensionales Konglomerat: C. J. Echardt, N. M. Peachy, D. R. Swanson, J. M. Takacs, M. A. Khan, X. Gong, J.-H. Kim, J. Wang, R. A. Uphaus, *Nature* **1993**, 362, 614–616; P. Nassoy, M. Goldmann, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 457–460; H. Möhwald, A. Dietrich, C. Böhm, G. Brezenski, *Mol. Membr. Biol.* **1995**, 12, 29–38. Ein ähnliches zweidimensionales Konglomerat wurde an einer racemischen flüssigkristallinen Verbindung beobachtet; allerdings handelte es sich hierbei nicht um eine fluide smektische Phase, sondern die Substanz befand sich auf einer kristallinen Graphitoberfläche: F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 955–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 900–901. Wichtige Arbeiten auf dem Gebiet der spontanen Trennung von Enantiomeren in Kristallen: I. Kuzmenko, I. Weissbuch, E. Gurovich, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Chirality* **1998**, 10, 415; I. Weissbuch, M. Berfeld, W. Bouwman, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 933–942.
- [4] R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 49–69.
- [5] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, Kap. 6.
- [6] R. B. Meyer, L. Lieber, L. Strzelcki, P. Keller, *J. Phys.* **1975**, 36, L69–L71.
- [7] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28, L1265–L1268.
- [8] A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L729–L732.
- [9] Y. Suzuki, T. Hagiwara, I. Kawamura, N. Okamura, T. Kitazume, M. Kakimoto, Y. Imai, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Liq. Cryst.* **1989**, 6, 167–174.
- [10] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 997–1016.

- [11] K. Mikami, T. Yajima, M. Terada, Y. Suzuki, I. Kobayashi, *Chem. Commun.* **1997**, 57–58.
- [12] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, 22, L661–L663.
- [13] E. Gorecka, M. Glogarova, L. Lejeck, H. Sverenyak, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 4047–4050.
- [14] M. Glogarova, E. Gorecka, L. Lejeck, H. Sverenyak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 301, 325–336.
- [15] K. Mikami, T. Yajima, M. Terada, S. Kawachi, Y. Suzuki, I. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1996**, 861–862.


Auf dem Weg zur vollständigen Kontrolle der sechsfachen Funktionalisierung von Buckminsterfulleren (C_{60}) an oktaedrischen Positionen**

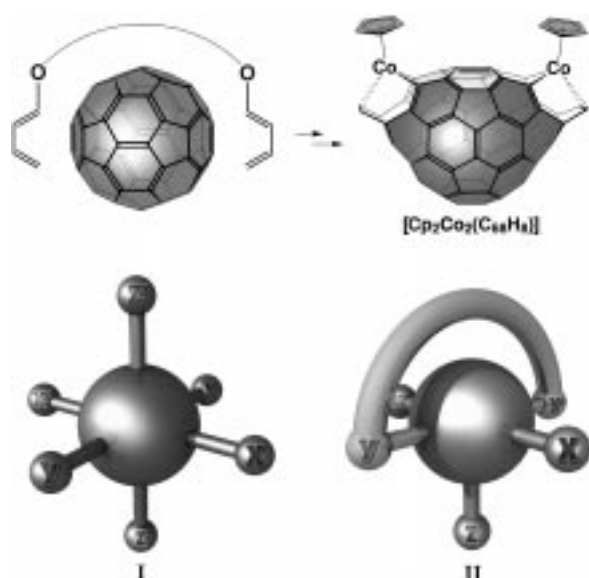
Wenyuan Qian und Yves Rubin*

Im Hinblick auf unsere Fullerenöffnungsstrategien^[1] erforderte der Zugang zum Bis-Cobalt-Komplex [$Cp_2Co_2-(C_{68}H_8)$] eine leistungsfähige Methode zur Funktionalisierung der beiden gegenüberliegenden Doppelbindungen von C_{60} (*trans*-1-Positionen) durch zweifache Diels-Alder-Reaktion. Des weiteren waren wir an der Entwicklung selektiver C_{60} -Funktionalisierungsreaktionen interessiert, welche die Synthese ungewöhnlicher, multifunktionaler Moleküle mit räumlich definierten Addenden^[1–5] ermöglichen. Aktuelle Methoden werden durch die Bildung regioisomerer Nebenprodukte und die Schwierigkeit der Erhaltung der stereochemischen Kontrolle während der Additionsschritte limitiert. Infolgedessen sind Methoden, die eine vollständige Kontrolle von Grad und Regiochemie von Additionen an C_{60} sowie der Art der Addenden gewährleisten, für die Konstruktion hochorganisierter dreidimensionaler Gerüste erforderlich (z. B. **I**, mit X, X', Y, Y', Z und Z' sind unterschiedliche Gruppen bezeichnet). Die hier vorgestellte Methode bietet ausgehend vom verbrückten *trans*-1-Bisaddukt **3a** (siehe Schema 1) einen schnellen Zugang zu einer Vielfalt von Mehrfachaddukten in hohen Ausbeuten. Das Bisaddukt **3a** weist temporär dirigierende Gruppen auf, die Reaktanten unter Nutzung sterischer und elektronischer Effekte in nur drei aufeinanderfolgende Positionen eines oktaedrischen Gerüsts lenken (**II**, Addenden X, Z, X'). Die Trisaddukte **5a**, **b** und **13** sowie die gemischten Hexakisaddukte **7a**, **b**, welche einzigartige, anderweitig nicht zugängliche Additionsmuster aufweisen, können auf diese Weise erhalten werden (siehe Schema 1 sowie 3 und 4).

[*] Prof. Y. Rubin, W. Qian
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Fax: (+1) 310-206-7649
E-mail: rubin@chem.ucla.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch einen National Science Foundation Young Investigator Award (CHE-9457693) gefördert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

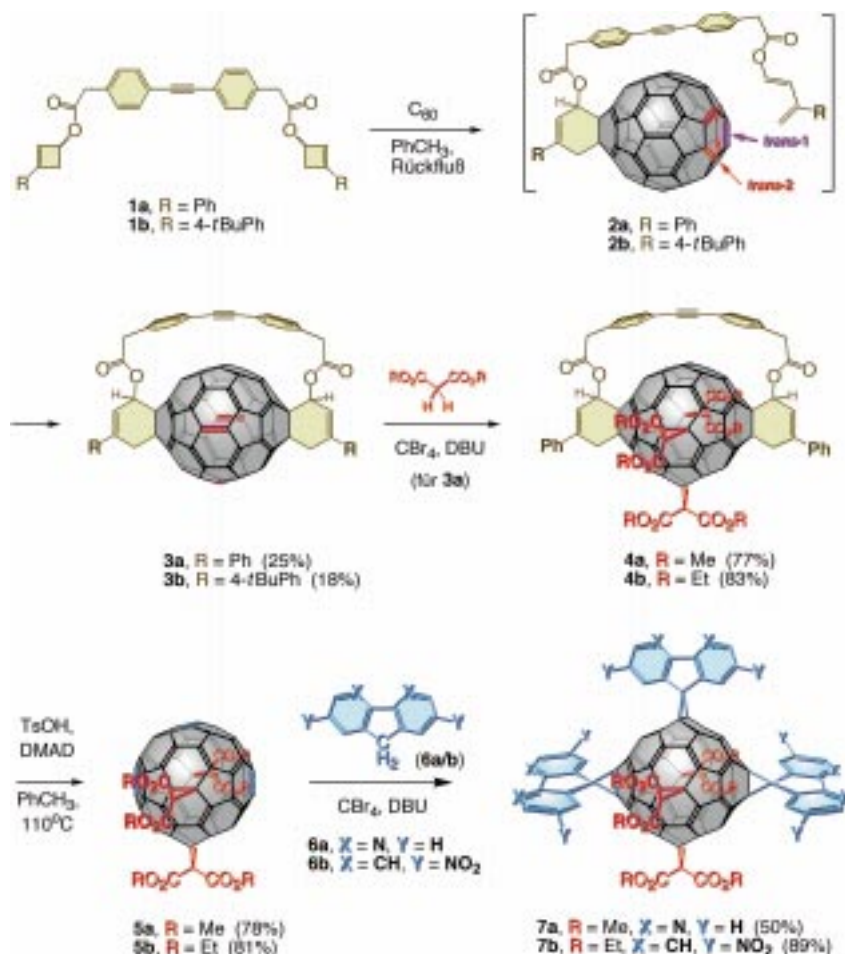


Die selektive Bildung von *trans*-1-Bisaddukten wie **3a, b** ist eine Herausforderung, da dieses Regioisomer aus statistischen und elektronischen Gründen^[3b, 4] mit der geringsten Wahrscheinlichkeit gebildet wird. Durch eine bemerkenswerte, topochemisch kontrollierte Disproportionierung des C₆₀-Monoanthracenaddukts im Festkörper zum *trans*-1-Bisaddukt wurde die selektive Anordnung von vier Malonat-Einheiten am Äquator von C₆₀ ermöglicht.^[5] Die Anwendbarkeit dieser Methode ist jedoch auf Anthracen-Addenden und die verhältnismäßig leichte thermische Abspaltung dieser Gruppen beschränkt. Vor kurzem wurde durch Bisaddition eines Dibenzokronenether-Bismalonat-Spacers der Zugang zu *trans*-1-Bisaddukten ermöglicht,^[6a] wohingegen im Fall eines ähnlichen Porphyrin-Bismalonats ausschließlich *trans*-2-Addition erfolgt.^[6b] Der hier beschriebene Ansatz unter Verwendung des gezielt entworfenen Bis-Diens **1a** liefert recht selektiv *trans*-1-Diels-Alder-Bisaddukte (**3a, b**; Schema 1). Für die erfolgreiche Bildung dieser Bisaddukte muß der Spacer in den Zwischenprodukten **2a, b** die zweite intramolekulare [4+2]-Cycloaddition an der *trans*-1-Position gegenüber dem Angriff an einer der nahegelegenen Doppelbindungen, besonders der vier direkt benachbarten *trans*-2-Positionen, begünstigen. Die hohen Temperaturen, die für Diels-Alder-Reaktionen notwendig sind ($\geq 100^\circ\text{C}$), lassen erwarten, daß zahlreiche unproduktive Rotamere stark vertreten sind, weshalb eine beträchtliche Energiedifferenz zwischen erwünschten und unerwünschten Übergangszuständen (ÜZ) erforderlich ist.^[7]

Der Spacer in **1a, b** wurde unter Berücksichtigung der präparativen Zugänglichkeit

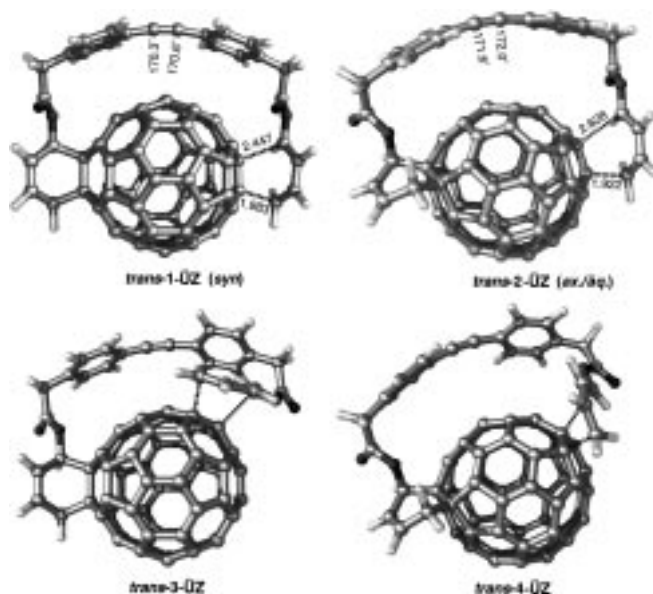
auf der Basis von semiempirischen AM1-Rechnungen entworfen.^[8] Unsere ursprüngliche Wahl beruhte auf der Betrachtung von angenäherten ÜZ-Geometrien,^[9] welche das *trans*-1-Bisaddukt um 2.1 kcal mol⁻¹ begünstigten. Die Tatsache, daß der Spacer länger ist als für das Erreichen der *trans*-1-Position erforderlich, wurde für die Vermeidung eines Angriffs an den C=C-Bindungen auf der „oberen“ Hemisphäre von C₆₀, die sich näher am ersten Addenden befinden (*e*, *trans*-3, *trans*-4), als vorteilhaft erachtet. Wie jedoch aus den ÜZ-Geometrien in Tabelle 1 hervorgeht, führt diese Spacer-Länge zu einer deutlichen Krümmung der Alkin- und Areneinheiten sowohl für *trans*-1- als auch für *trans*-2-Annäherungen. Die Tatsache, daß im letzteren Fall das System etwas weniger gespannt ist, ist eine mögliche Ursache für die Begünstigung der *trans*-2-Annäherung und damit die verminderte Selektivität.

Um einen tieferen Einblick in die Selektivität dieser Reaktion zu gewinnen, wurden die Übergangszustände der am meisten begünstigten Regio-/Stereoisomere vollständig optimiert. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, weist das *trans*-1-Produkt nun eine gegenüber dem *trans*-2-Produkt um 1.3 kcal mol⁻¹ höhere ÜZ-Energie auf. Interessanterweise enthält das Rohgemisch laut HPLC^[10] die regioisomeren *trans*-1- und *trans*-2-Diastereomere im Verhältnis von 1:1.5 bis 1:2, was im Einklang mit diesen Rechnungen steht. Die Bildung von *trans*-3-, *trans*-4- und *e*-Regioisomeren, für die



Schema 1. Bildung der Tris- und Hexakisaddukte **5a, b** bzw. **7a, b**. DMAD = Dimethylacetylenedicarboxylat.

Tabelle 1. Fixierte oder vollständig optimierte AM1-Geometrien und -Energien der Übergangszustände und der Produkte der zweiten Diels-Alder-Addition (**2c** und **3c**).



	<i>trans</i> -1	<i>trans</i> -2	<i>trans</i> -3	<i>trans</i> -4	<i>e</i> (Kante)
ÜZ	961.2 ^[a,b] (rel. 0)	959.9 ^[a,b] (−1.3)	968.8 ^[b] (+7.6)	964.1 ^[b] (+2.9)	970.8 ^[b] (+9.6)
Produkt	902.7 (rel. 0)	902.1 (−0.6)	911.1 (+8.4)	903.9 (+1.2)	913.8 (+11.1)

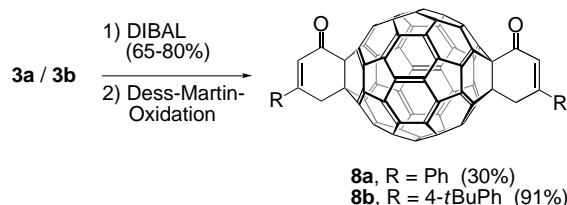
[a] Vollständig optimierte ÜZ-Strukturen. [b] Fixierte Bindungslängen von 2.50 Å (proximale Dien-C-Atome) und 1.95 Å (distale C-Atome); diese Werte basieren auf Abständen, die aus dem vollständig optimierten Übergangszustand des 1-Formyloxybutadien-Monoaddukts erhalten wurden, und gaben nahezu identische Energien für die *trans*-1- und *trans*-2-Annäherungen verglichen mit den vollständig optimierten ÜZ-Energien.

um 3–10 kcal mol^{−1} höhere Energien berechnet wurden, wird experimentell nicht beobachtet. Weiterhin folgen die relativen Bildungswärmen einem ähnlichen Trend wie die ÜZ-Energien und scheinen gute Anhaltspunkte für die Selektivität zu liefern.^[4b]

Die Biscyclobuten-Spacervorstufen **1a** und **1b** wurden aus den entsprechenden Cyclobutenol-Derivaten und den Dicarbonsäurebrücken hergestellt.^[10] Die zweifache Diels-Alder-Cycloaddition von **1a** an C₆₀ wurde in hoher Verdünnung in Toluol durchgeführt. Die HPLC-Analyse^[10] (Hexan/Toluol, 30/70) des Rohgemisches ermöglichte die Zuordnung der Additionsmuster und ergab, daß die ersten beiden Hauptfraktionen die erwarteten *rac*- und *meso*-Diastereomere von **3a** im Verhältnis 1:1 enthalten, wobei die UV/Vis-Absorptionsspektren die charakteristischen Merkmale eines *trans*-1-Bisadditionsmusters aufweisen.^[2a, 4c, 10] Daneben wurden außer vier weiteren Diastereomeren mit *trans*-2-Muster keine weiteren Regioisomere beobachtet. Die am wenigsten polare *trans*-1-Bisadduktgemischung **3a** wurde in 25% Ausbeute (Maßstab bis zu 0.5 g) durch Flash-Chromatographie (SiO₂, Hexan/Toluol, 1/4) von der *trans*-2-Diastereomerenmischung (ca. 40%) abgetrennt.

Für den vollständigen Nachweis der *trans*-1-Regiochemie von **3a** wurden die beiden Stereozentren zerstört (Schema 2). Die Entschützung mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL)

gab die nicht trennbaren diastereomeren Diole in hoher Ausbeute, welche zum C_{2v}-symmetrischen Bisenon **8a** oxidiert wurden. Wegen der geringen Löslichkeit von **8a** wurde analog zusätzlich das *tert*-Butyl-substituierte Bisenon **8b** synthetisiert. Dessen C_{2v}-Symmetrie wurde durch das Auftreten von 22 sp²- und fünf sp³-Kohlenstoffsignalen im ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt, während im ¹H-NMR-Spektrum fünf Protonensignalsätze auftreten.^[10]

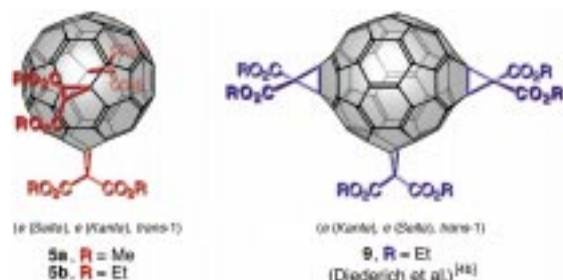


Schema 2. Erhöhung der Symmetrie der verbrückten Bisaddukte **3a, b** durch Bildung der Enone **8a, b**.

Das *trans*-1-Bisaddukt **3a** repräsentiert einen strategisch geschützten Baustein zum Aufbau oktaedrischer Systeme (**II**). Es sind nicht nur die beiden gegenüberliegenden Pole von C₆₀ durch die beiden Cyclohexeneinheiten kovalent blockiert, sondern auch mehrere Doppelbindungen entlang der Längsachse, einschließlich einer der reaktiven Positionen an der äquatorialen Kante (*e*(Kante)), sind durch den die beiden Pole verbindenden Spacer nichtkovalent maskiert. Die drei verbleibenden *e*-Positionen sind durch den additiven dirigierenden Effekt der beiden *trans*-1-Addenden für nachfolgende nucleophile Additionen stark aktiviert.^[3–5] Wie unten gezeigt wird, können die Additionen jedoch selektiv und schrittweise auch in diese drei *e*-Positionen gelenkt werden (*e*(Seite), *e*(Kante) und schließlich *e'*(Seite)), so daß sich dieses System für vollständig gesteuerte Hexasubstitutionen eignet.

Während stufenweise Brommalonat-Additionen an **3a** das Potential dieser Methode offenbaren, so bleibt doch der gesamte Umfang an geeigneten Reagentien noch zu untersuchen (siehe Schema 1 sowie 3 und 4). Sowohl Methyl- als auch Ethylester wurden verwendet: erstere wegen der wesentlichen Vereinfachung der ¹H-NMR-Spektren, welche eindeutige Strukturzuordnungen ermöglicht,^[10] und letztere, da sie Produkte von deutlich besserer Löslichkeit geben. Die Reaktion von **3a** mit einem Malonat unter In-situ-Bromierungsbedingungen (CBr₄, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Toluol, 25 °C)^[11] lieferte glatt die gemischten Pentakisaddukte **4a** und **4b** als orangefarbene Feststoffe (Schema 1). Die Trisaddukte **5a** und **5b** wurden nach einem in unserer Gruppe entwickelten Eintopf-Eliminierungs/Diels-Alder/Retro-Diels-Alder-Verfahren erhalten (MeO₂C–C≡C–CO₂Me, H₃CC₆H₄SO₃H (TsOH), Toluol, Rückfluß),^[12] welches die „maskierenden“ Gruppen in **4a** und **4b** entfernt. Die C_{2v}-Symmetrie dieser beiden bislang unbekannten Trisaddukte (**5a, b**) wurde durch ihre einfachen ¹H-NMR-Spektren bestätigt, die drei Sätze von Alkylsignalen im Verhältnis 1:1:1 aufweisen. Interessanterweise weisen diese Trismalonat-Regioisomere (*e*(Seite), *e*(Kante), *trans*-1) eine Topologie auf, die von der des von Diederich et al. beschriebenen Systems (**9**, *e*(Kante), *e*(Seite), *trans*-1; Sche-

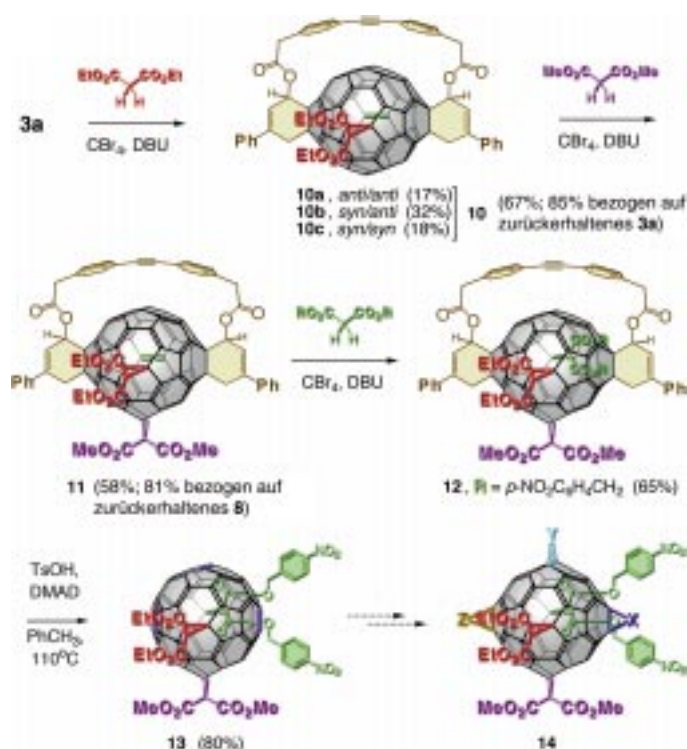
ma 3)^[4b] abweicht. Beide resultieren aus einer Dreifachaddition gleicher Addenden an drei der vier *e*-Positionen des äquatorialen Gürtels von C₆₀ und können nicht über herkömmliche Methoden erhalten werden.



Schema 3. Topologische Isomerie der Trisaddukte **5a**, **b** und **9**.

Der einfache Zugang zu den Trisaddukten **5a** und **5b** ermöglicht die Herstellung bisher unbekannter Heterohexakisaddukte durch Einführung unterschiedlicher Addenden in die drei verbleibenden *e*-Positionen des Kohlenstoffkäfigs (Schema 1). Die starren Addenden 4,5-Diazafluoren **6a** und 2,7-Dinitrofluoren **6b** waren einerseits wegen ihrer metallkomplexierenden Eigenschaften,^[13] welche 3D-Nanostrukturen ermöglichen könnten,^[14] und andererseits wegen ihrer durch Homokonjugation hervorgerufenen elektronenziehenden Wirkung auf das Fulleren- π -System von Interesse.^[15] Beide Verbindungen addierten unter den für die Malonate angewendeten In-situ-Bedingungen für Bromierung und die nucleophile Addition überraschend schnell und mit hervorragender Selektivität.^[11] Die gemischten Hexakisaddukte **7a** oder **7b** entstanden in einer raschen Reaktion bei der Umsetzung von **5a** oder **5b** mit 3.3 Äquivalenten **6a** oder **6b** in Gegenwart von CBr₄ (3.3 Äquiv.) und DBU (6.7 Äquiv.) in Toluol bei 25 °C. Sowohl **6a** als auch **6b** sind vielseitiger als die entsprechenden Diazomethane^[15] und folgen der charakteristischen Selektivität von Malonatadditionen. Darüber hinaus verleihen die Addenden den Fullerenen eine ungewöhnlich helle, sichtbare Fluoreszenz (orangerot), eine Eigenschaft, die vor kurzem auch für zwei Hexapyrrolidinderivate beschrieben wurde.^[2a]

Bei der Bildung der Trisaddukte **4a** und **4b** wurde ursprünglich beobachtet, daß jeder Additionsschritt sehr sauber und stufenweise erfolgt (schrittweise Umwandlung laut DC und ¹H-NMR der Rohprodukte). Eine erhöhte Menge an Reagentien lieferte lediglich das nächsthöhere Addukt bis hin zu den Trisaddukten **4a** und **4b** und keine anderen Regioisomere. Ein Tetramalonataddukt entstand auch unter extremen Bedingungen nicht, was verdeutlicht, daß die Spacerbrücke von den beiden Cyclohexenringen starr festgehalten wird und keine Reaktion an der vierten äquatorialen oder einer anderen Position zuläßt. Die Reaktion kann mit weniger als einem Äquivalent an Malonat durchgeführt werden, um die Bildung des nächsthöheren Addukts zu vermeiden, wobei die Ausgangsverbindungen leicht zurückgewonnen werden können. Auf der Grundlage dieser Befunde gelang es, das vollständig differenzierte Trisaddukt **13** durch schrittweise Addition von Diethyl-, Dimethyl- und schließlich Bis(*p*-nitrobenzyl)malonat an das überbrückte Bisaddukt **3a** zu erhalten (Schema 4).



Schema 4. Schrittweise Bildung des Trisaddukts **13**.

Zunächst gab die Monoaddition von Brommalonsäurediethylester an **3a** ausschließlich das Regioisomer **10**. Dieses bestand aus den drei möglichen Diastereomeren **10a–c**, welche in diesem Fall leicht säulenchromatographisch (CH₂Cl₂, SiO₂) getrennt werden konnten. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **10a–c**^[10] weisen auf C_s- (**10a**), C₁- (**10b**) und C_s-Symmetrie (**10c**) hin. Die beiden C_s-symmetrischen *meso*-Isomere (**10a**, anti/anti; **10c**, syn/syn) werden zuerst und zuletzt eluiert und sind nur mit dem in Schema 4 gezeigten Monoadditionsmuster in Einklang zu bringen. Ihre vorläufige relative stereochemische Zuordnung basiert auf der Tatsache, daß **10a** die niedrigste Polarität aufweisen sollte, da seine verbrückten Estercarbonylgruppen von den Malonateinheiten weg weisen (AM1). Die C₁-Symmetrie von **10b** verhinderte bisher eine eindeutige regiochemische Zuordnung. Wie unten allerdings gezeigt werden wird, wird aus **10b** Verbindung **13** als einzig mögliches Endprodukt gebildet, und das Additionsmuster ergänzt die von **10a** und **10c**. Außerdem weisen die nach AM1 berechneten Grenzorbitale von **3a** die höchsten LUMO-Koeffizienten an der bei der Malonataddition angegriffenen Position auf.^[10]

Die zweite Malonataddition an das Hauptisomer **10b** erfolgte sehr selektiv unter nahezu ausschließlicher Bildung des Tetrakisaddukts **11** (daneben entstand, bei gleichzeitigem Vorliegen von Ausgangsverbindung, eine geringe Menge des nächsthöheren Addukts). Schließlich gab die Addition des Benzylbrommalonats an **11** das Pentakisaddukt **12**, und nach Entfernung des Spacers wurde das Trisaddukt **13** als einziges Isomer in guter Gesamtausbeute erhalten. Die Struktur von **13** läßt sich direkt aus dem ¹H-NMR-Spektrum ableiten: Das Auftreten von je zwei Signalsätzen für die Ethoxy- und die Benzylgruppen sowie eines für die Methoxygruppen läßt nur

13 als mögliche Struktur zu; es handelt sich um das gleiche Additionsmuster wie bei **5a** (die UV/Vis-Spektren sind identisch).^[10]

Nach vorläufigen, aus Dimethylmalonatadditionen erhaltenen Ergebnissen (¹H-NMR) ist die nunmehr reaktivste oktaedrische Position in **13** diejenige, welche in Verbindung **14** durch die symmetrisch angeordneten Addenden X oder Z (X, Z = C(CO₂Me)₂) bezeichnet wird, wie aus den hohen Ausbeuten, die für **11** erzielt wurden, und anderen Reaktivitätsstudien zu erwarten war.^[3–5, 16] Für Fünft- und Sechstadditionen (X/Y oder Y/Z) sind keine Regioselektivitäten zu erwarten,^[3–5] sofern sie nicht durch sterische Hinderung oder Steuerung über einen Spacer kontrolliert werden. Daher wird gegenwärtig die Herstellung von Isomeren mit drei Addendenpaaren untersucht, deren räumliche Architektur ähnlich derjenigen von oktaedrischen Metallkomplexen mit zweizähligen Liganden (z. B. [Ru(bpy)₃], bpy = Bipyridin) ist. Das Potential solcher Architekturen liegt im Aufbau verschiedenartiger 3D-Superstrukturen im Nanomaßstab (Würfel u. ä.), durch Metallkomplexierung über die Diazafluorenyl- oder ähnliche Gruppen.^[13, 14]

Eingegangen am 1. März 1999 [Z 13091]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2356–2360

Stichwörter: Cycloadditionen • Diels-Alder-Reaktionen • Diimine • Fullerene • Semiempirische Rechnungen

- [1] a) Y. Rubin, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 199, 67–91; b) Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1009–1016.
- [2] a) G. Schick, M. Levitus, L. D. Kvetko, B. A. Johnson, I. Lamparth, R. Lunkwitz, B. Ma, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3246–3247; b) Y. Rubin, P. S. Ganapathi, A. Franz, Y.-Z. An, W. Qian, R. Neier, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, im Druck.
- [3] a) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9408–9409; b) A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9385–9386; c) I. Lamparth, A. Herzog, A. Hirsch, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5065–5075; d) L. Isaacs, F. Diederich, R. F. Haldimann, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 317–342.
- [4] a) J. F. Nierengarten, T. Habicher, R. Kessinger, F. Cardullo, F. Diederich, V. Gramlich, J. P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 2238–2276; b) F. Cardullo, P. Seiler, L. Isaacs, J. F. Nierengarten, R. F. Haldimann, F. Diederich, T. Mordasini-Denti, W. Thiel, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 343–371; c) F. Djojo, A. Herzog, I. Lamparth, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1537–1547; d) H. Isobe, H. Tokuyama, M. Sawamura, E. Nakamura, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5034–5041; e) M. Taki, S. Sugita, Y. Nakamura, E. Kasashima, E. Yashima, Y. Okamoto, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 926–932; f) T. Ishii, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **1998**, 1047–1048.
- [5] a) B. Kräutler, T. Müller, J. Maynollo, K. Gruber, C. Kratky, P. Ochsenbein, D. Schwarzenbach, H. B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1294–1296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1204–1206; b) R. Schwenninger, T. Müller, B. Kräutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9317–9318.
- [6] a) J. P. Bourgeois, L. Echegoyen, M. Fibbioli, E. Pretsch, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2203–2207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2118–2121; b) E. Dietel, A. Hirsch, E. Eichhorn, A. Rieker, S. Hackbarth, B. Roder, *Chem. Commun.* **1998**, 1981–1982.
- [7] S. H. Friedman, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 447–448.
- [8] Die semiempirischen und Kraftfeldrechnungen wurden mit den Programmen Spartan 4.0 (SGI) und MacSpartanPlus (Macintosh) von Wavefunction Inc., Irvine, CA 92612 (USA), durchgeführt.
- [9] Ungefähre Übergangszustandsgeometrien für den zweiten Diels-Alder-Schritt wurden auf dem AM1-Niveau für mehrere Angriffs-

richtungen unter Verwendung verschiedener Startkonformationen (Sybyl) und durch Fixierung der Abstände zwischen dem sich annähernden Dien und den C₆₀-Kohlenstoffatomen auf 2.2 Å erhalten. Die günstigste Struktur wurde dann jeweils entsprechend der Legende zu Tabelle 1 optimiert und durch Schwingungsanalyse bestätigt (eine imaginäre Frequenz für den Reaktionspfad).

- [10] Siehe Hintergrundinformationen.
- [11] X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1595–1596.
- [12] Y. Z. An, G. A. Ellis, A. L. Viado, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6353–6361.
- [13] M. Riklin, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 2176–2179.
- [14] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [15] a) M. Eiermann, R. C. Haddon, B. Knight, Q. C. Li, M. Maggini, N. Martin, T. Ohno, M. Prato, T. Suzuki, F. Wudl, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1733–1735, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1591–1594; b) B. Knight, N. Martin, T. Ohno, E. Orti, C. Rovira, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, P. Viruela, R. Viruela, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9871–9882.
- [16] Eine ähnliche Anwendung der Bingel-Reaktion auf **3a** gab Mono- bis Hexakisaddukte, welche kürzlich in einer photophysikalischen Studie verwendet wurden: F. Prat, R. Stackow, R. Bernstein, W. Qian, Y. Rubin, C. S. Foote, *J. Phys. Chem.* **1999**, im Druck.

Die effektive Öffnung des C₆₀-Gerüsts durch eine ungewöhnliche Reaktionsfolge**

Georg Schick, Thibaut Jarrosson und Yves Rubin*

Die Bildung einer großen Öffnung im Fullerengerüst, die es ermöglicht, nahezu jedes Atom in diesen Hohlraum einzuführen, stellt einen entscheidenden Schritt für die Entwicklung einer leistungsfähigen Methode zur Herstellung endohedraler Fullerenkomplexe dar.^[1] Bisher war diese Aufgabe eine große Herausforderung.^[1, 2] Zwar werden bei bekannten Ringöffnungsreaktionen bis zu drei Bindungen gespalten,^[2f] jedoch werden dabei die relativen Positionen der Fulleren-Kohlenstoffatome durch neu eingeführte verbrückende Gruppen fixiert, die wegen ihres Raumbedarfs den Zugang zum Hohlraum behindern können.

Diese Einschränkung kann durch Verwendung eines Reaktanden mit relativ starr vororganisierter Struktur umgangen werden (z. B. eines Makrocyclus), der drei zur Addition befähigte Gruppen trägt.^[1b] Die dreifache Addition der Reaktionszentren an drei endocyclische C=C-Bindungen von C₆₀ ([6,6]-Bindungen) liefert ein vollständig gesättigtes, gespanntes, planares Cyclohexansystem (Schema 1). Diese Anordnung begünstigt eine leichte [2+2+2]-Ringöffnung nach einem Mechanismus, der bisher bekannten Fulleren-

[*] Prof. Y. Rubin, Dr. G. Schick, T. Jarrosson
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Fax: (+1) 310-206-7649
E-mail: rubin@chem.ucla.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Young Investigator Award der National Science Foundation (CHE-9457693) und vom Office of Naval Research (N00014-98-1-0035) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.