

## Notiz / Note

## Cyclopropanierung von Fullerenen

Carsten Bingel

Hoechst AG, Hauptlaboratorium,  
Postfach 800320, D-65926 Frankfurt am Main

Eingegangen am 3. Mai 1993

Key Words: Fullerenes / Cyclopropylation

## Cyclopropylation of Fullerenes

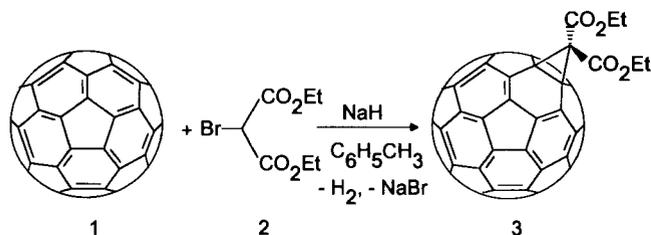
Cyclopropylation of fullerenes  $C_{60}$  and  $C_{70}$  is achieved by a tandem process. Michael addition of a stabilized  $\alpha$ -halocarb-anion to fullerenes followed by intramolecular substitution

of the halogen yields fullerene derivatives with functional groups.

Trotz einer stark zunehmenden Anzahl von Veröffentlichungen<sup>[1]</sup> zu der neuen Stoffklasse der Fullere<sup>[2]</sup> sind Beispiele zur gezielten Funktionalisierung insbesondere von  $C_{60}$  mit Isolierung und Charakterisierung der entsprechenden Monoaddukte noch rar. Erfolgreich gelang dies bisher beispielsweise bei Umsetzungen von  $C_{60}$  mit substituierten Diazomethanen<sup>[3]</sup>, Lithium- und Magnesiumorganen<sup>[4]</sup>, Glycosylidencarbenen<sup>[5]</sup> und Chinodimethan<sup>[6]</sup>. In dieser Mitteilung wird eine praktikable Methode zur Darstellung und Isolierung von definierten Cyclopropan-Derivaten des Fulleren mit funktionellen Gruppen beschrieben.

Eine Cyclopropanierung von Fulleren  $C_{60}$  wurde durch Umsetzung von  $C_{60}$  mit Diazirinen<sup>[5]</sup> und mit Diazoessigestern<sup>[7]</sup> erreicht, wobei letztere Reaktion unter kinetischer Kontrolle ein Gemisch von drei isomeren Monoaddukten liefert, von denen eines die Cyclopropanstruktur aufweist.

Es wurde nun gefunden, daß durch Reaktion von  $C_{60}$  mit einem eine Abgangsgruppe tragenden Kohlenstoffnucleophil<sup>[8]</sup>, generiert durch Deprotonierung einer leicht zugänglichen  $\alpha$ -Halo-CH-aciden Verbindung, eine saubere einheitliche Cyclopropanierung von  $C_{60}$  erreicht werden kann.



Fulleren  $C_{60}$  (1) in toluolischer Lösung reagiert mit Brommalonsäure-diethylester (2), 2-Chloracetessigsäure-methylester,  $\omega$ -Bromacetophenon und Desylchlorid in Gegenwart geeigneter Basen bei Raumtemperatur. Die Verfolgung der Reaktionen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie legte nahe, zunächst die Umsetzung von 1 mit 2 und Natriumhydrid im Hinblick auf die Darstellung und Isolierung des Monoadduktes 3 zu untersuchen. Das Monoadditionsprodukt 3 kann durch einfache Säulenchromatographie an Kieselgel von nicht umgesetztem 1 und den unvermeidlich mitentstandenen Mehrfachadditionsprodukten abgetrennt werden. Es fällt in mikrokristalliner Form, 45% bezogen auf eingesetztes 1, an.

Laut  $^1H$ -NMR Spektrum kristallisiert 3 aus dem toluolischen Eluat mit 0.25 Äquivalenten Toluol. Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zeigt für 3 21 Resonanzen, wovon 4 Signale der Diethylmalonat-Einheit und die übrigen 17 Resonanzlinien dem Fullengerüst zuzuordnen sind. Daraus folgt eindeutig, daß die Addition erwartungsgemäß<sup>[4]</sup> über einer 6-6-Ring-Bindung erfolgte (Abb. 1).

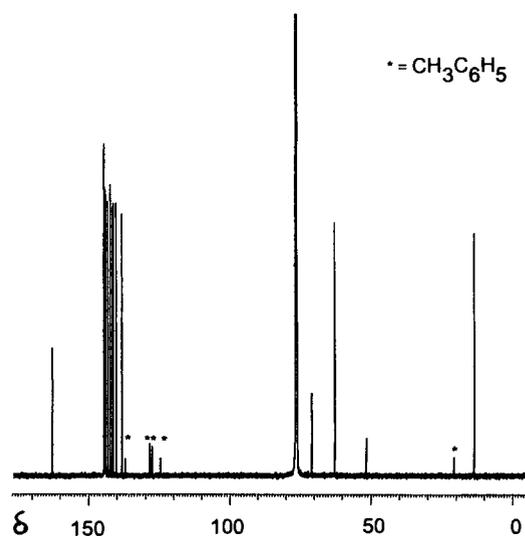
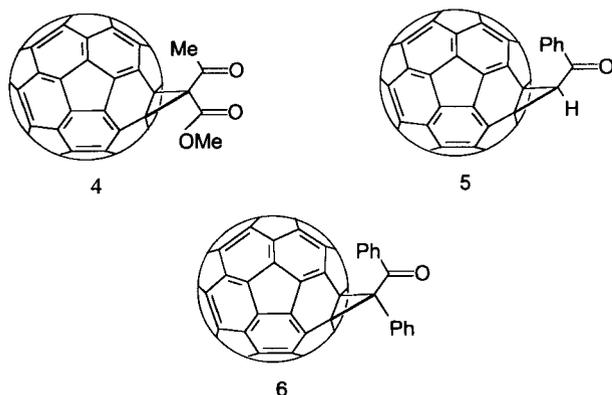


Abb. 1.  $^{13}C$ -NMR Spektrum (100 MHz,  $CDCl_3$ , 303 K) von 3

Die Frage, in welcher valenztautomeren Struktur 3 vorliegt, in einer Methano-[10]annulen- oder Norcaradienstruktur<sup>[3,5]</sup>, konnte ebenfalls NMR-spektroskopisch beantwortet werden. Die chemische Verschiebung der beiden entsprechenden Kohlenstoffatome des  $C_{60}$ -Fragmentes mit  $\delta = 71.64$  spricht für eine Cyclopropanringstruktur<sup>[5,7,9]</sup>, die das Primärprodukt der Cyclisierungsreaktion darstellt. Die Monoaddukte aus den Reaktionen von 1 mit 2-Chloracetessigsäure-methylester,  $\omega$ -Bromacetophenon und Desylchlorid konnten ebenfalls chromatographisch isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Zur Generierung der stabilisierten

Carbanionen erwies sich 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als Base der Wahl.

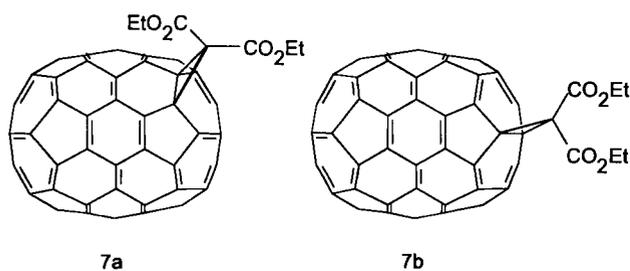


$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestätigen, daß die Additionen allesamt über einer 6–6-Ring-Bindung des  $\text{C}_{60}$  erfolgten, wobei die chemischen Verschiebungen der an den neuen Bindungen beteiligten Kohlenstoffatomen ebenfalls für die Cyclopropanstrukturen sprechen.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten ( $\delta$ -Werte) der Monoaddukte für die an den neuen Bindungen beteiligten Kohlenstoffatomen

	$\text{C}_{\text{Nucleophil}}$	$\text{C}-\text{C}_{\text{Fulleren}}$
3	52.26	71.64
4	54.09	72.33
5	44.16	72.30
6	60.81	75.78
7b	37.22	66.90, 66.24

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der drei Verbindungen 4, 5 und 6 zeigen im Bereich von  $\delta = 135$ –150 nicht alle der für die Fulleren-Einheit erwarteten 31 Signale voneinander getrennt. Die Integration der Signale zeigt jedoch, wo es zu Überlappungen kommt. Im Falle von 5 kann aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante für das Proton bei  $\delta = 5.64$  mit 162 Hz abgelesen werden. Dies stellt einen typischen Wert für eine C,H-Kopplung an einem Cyclopropanring dar<sup>[7]</sup>. Somit unterscheiden sich die von uns dargestellten Derivate von den von Wudl et al. beschriebenen Fullerenen<sup>[3,10]</sup>. Schließlich gelang es auch, Fulleren  $\text{C}_{70}$  mit 2 in Gegenwart von DBU umzusetzen, das Monoadditionsprodukt 7 chromatographisch zu isolieren und die Masse mit Hilfe der Fast-Atom-Bombardment-Massenspektroskopie (FAB-MS) nachzuweisen. Welches der beiden nach theoretischen Untersuchungen besonders begünstigten Monoisomere entsteht<sup>[11]</sup>, kann NMR-spektroskopisch beantwortet werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Triplett für die Methylprotonen und ein Multiplett für die diaste-



reotopen Methylenprotonen der beiden Ethoxyreste der Malonat-Einheit. Daraus kann auf das Isomere 7b geschlossen werden. Dieses Substitutionsmuster steht in Übereinstimmung mit der Röntgenstruktur eines Iridium- $\text{C}_{70}$ -Komplexes<sup>[12]</sup>. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt ebenfalls die Struktur 7b. Von den erwarteten 37 Signalen des  $\text{C}_{70}$ -Fragmentes können 36 Signale getrennt beobachtet werden. Durch Integration der Signale können jedoch alle 70 Fulleren-Kohlenstoffatome und die Überlappung zweier Signale bei  $\delta = 151.38$  gefunden werden.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in einer Argonatmosphäre durchgeführt; die weitere Aufarbeitung erfolgte nicht unter Schutzgas. — NMR: Bruker AM 400 und Bruker AM 360; TMS oder  $\text{CDCl}_3$  als interner Standard.

3: Zu einer Lösung von 435 mg (0.6 mmol) 1 in 200 ml Toluol wurden 0.144 g (6.0 mmol) Natriumhydrid und 0.216 g (0.9 mmol) 2 gegeben. Nach 6.5 h Rühren bei Raumtemperatur wurde mit 8 Tropfen 2 N Schwefelsäure hydrolysiert, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel teilweise entfernt und das Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie (300 g  $\text{SiO}_2$ , Toluol/*i*-Hexan, 1/1, dann Toluol) getrennt. Nach Entfernen des Elutionsmittels wurden 238 mg (45%) 3 als mikrokristalliner dunkler glänzender Feststoff gewonnen. —  $R_f$  ( $\text{SiO}_2$ , Toluol) = 0.50. — FAB-MS: 878 ( $\text{M}^+$ ). — IR (auf KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2979 (w), 1745 (C=O), 1428 ( $\text{C}_{60}$ ), 1295 (m), 1266 (m), 1234 (s), 1206 (m), 1186 ( $\text{C}_{60}$ ), 1095 (m), 1061 (w). —  $^1\text{H}$ -NMR (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.57$  (q,  $J = 7.13$  Hz, 4H), 1.49 (t,  $J = 7.13$  Hz, 6H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 163.55, 145.35, 145.26, 145.20, 145.18, 144.88, 144.69, 144.67, 144.60, 143.88, 143.08, 143.01, 142.99, 142.21, 142.92, 140.94, 139.03, 71.64, 63.37, 52.26, 14.22$ . —  $\text{C}_{67}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (878.81): ber. C 91.6, H 1.1; gef. C 92.4, H 1.4.

4: In eine Lösung von 236 mg (0.33 mmol) 1 in 100 ml Toluol wurden 102 mg (0.66 mmol) DBU und 62 mg (0.41 mmol) 2-Chloracetessigsäure-methylester gespritzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert und an Kieselgel (160 g, 0.062–0.2 mm) mit 500 ml Toluol/*i*-Hexan (1/1, dann 500 ml Toluol) chromatographiert. Nach Entfernen des Elutionsmittels wurden 75 mg (27%) 4 als mikrokristalliner Feststoff gewonnen. —  $R_f$  ( $\text{SiO}_2$ , Toluol) = 0.44. — FAB-MS: 834 ( $\text{M}^-$ ). — IR (auf KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2996 (w), 2943 (w), 1756 (C=O), 1718 (C=O), 1428 ( $\text{C}_{60}$ ), 1356 (w), 1265 (w), 1231 (s), 1200 (m), 1186 ( $\text{C}_{60}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.10$  (s, 3H), 2.87 (s, 3H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 193.64, 164.45, 145.44, 145.28, 145.28, 145.25, 145.21, 145.20, 145.08, 144.87, 144.75, 144.74, 144.74, 144.69, 144.61, 144.61, 143.88, 143.84, 143.17, 143.12, 143.07, 143.06, 143.06, 142.98, 142.24, 142.24, 141.93, 141.90, 141.08, 141.01, 139.45, 138.03, 72.33, 54.09$ , kein Signal für das Methoxy-C, 28.84. —  $\text{C}_{65}\text{H}_6\text{O}_3$  (834.76): ber. C 93.5, H 0.7; gef. C 93.4, H 0.8.

5: Zu einer Lösung von 236 mg (0.33 mmol) 1 in 100 ml Toluol wurden 66 mg (0.33 mmol)  $\omega$ -Bromacetophenon und 51 mg (0.33 mmol) DBU gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 2 Tropfen 2 N Schwefelsäure zugegeben, und es wurde mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Filtration und Einengen der Lösung auf das halbe Volumen wurde das Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie (150 g  $\text{SiO}_2$ , 0.062–0.2 mm) mit Toluol/*i*-Hexan (Gradient von 2/3 nach 2/1) getrennt. 59 mg (21%) 5 wurden in mikrokristalliner Form neben 81 mg mit 1 verunreinigtem 5 gewonnen. —  $R_f$  ( $\text{SiO}_2$ , Toluol) = 0.64. — FAB-MS: 838 ( $\text{M}^-$ ). — IR (auf KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3023 (w), 1684 (C=O), 1446 (m), 1428 ( $\text{C}_{60}$ ), 1244 (m), 1219 (s), 1185 ( $\text{C}_{60}$ ), 1006 (s), 710 (s), 683 (s). —  $^1\text{H}$ -NMR (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.46$  (m, 2H), 7.75 (m, 1H), 7.67 (m, 2H), 5.64 (s,  $J_{\text{CH}} = 162$  Hz,

1H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 189.69, 148.04, 146.63, 145.58, 145.39, 145.31, 145.21, 145.20, 145.09, 144.87, 144.75, 144.69, 144.66, 144.65, 144.65, 144.37, 143.96, 143.71, 143.34, 143.18, 143.05, 142.99, 142.99, 142.80, 142.49, 142.27, 142.23, 142.11, 141.22, 140.98, 139.61, 136.65, 135.95, 134.48, 129.35, 128.94, 72.30, 44.16$ . —  $\text{C}_{68}\text{H}_6\text{O}$  (838.79): ber. C 97.4, H 0.7; gef. C 97.7, H 0.8.

**6**: Zu einer Lösung von 236 mg (0.33 mmol) **1** in 100 ml Toluol wurden 151 mg (0.65 mmol) Desylchlorid und 367 mg (3.27 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Nach 40 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 5 Tropfen 2 N Schwefelsäure zugegeben, das Reaktionsgemisch wurde mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und auf ein Drittel des Volumens eingengt. Nach dreimaliger Chromatographie an Kieselgel (0.062–0.2 mm) mit Toluol/*i*-Hexan (2/3, dann Toluol) wurden insgesamt 76 mg (25%) **6** in mikrokristalliner Form erhalten. —  $R_f$  ( $\text{SiO}_2$ , Toluol/*i*-Hexan, 1/1) = 0.54. — FAB-MS: 914 ( $\text{M}^-$ ). — IR (auf KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3051$  (w), 3036 (w), 1678 (C=O), 1595 (m), 1494 (w), 1444 (m), 1427 ( $\text{C}_{60}$ ), 1255 (m), 1187 ( $\text{C}_{60}$ ), 697 (s). —  $^1\text{H}$ -NMR (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.62$  (m, 2H), 8.24 (m, 2H), 7.62–7.40 (m, 6H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 190.57, 148.20, 146.31, 145.59, 145.29, 145.28, 145.21, 145.19, 145.19, 144.83, 144.81, 144.77, 144.74, 144.60, 144.50, 144.41, 143.92, 143.77, 143.17, 143.05, 143.01, 142.99, 142.97, 142.88, 142.34, 142.19, 142.19, 142.13, 141.13, 141.04, 138.51, 137.19, 134.32, 133.55, 132.21, 132.16, 130.34, 129.08, 128.99, 128.97, 75.78, 60.81$ . —  $\text{C}_{74}\text{H}_{10}\text{O}$  (914.89): ber. C 97.1, H 1.1; gef. C 97.6, H 1.4.

**7b**: Zu einer Suspension von 251 mg (0.30 mmol)  $\text{C}_{70}$  in 200 ml Toluol wurden 55 mg (0.23 mmol) **2** und 36 mg (0.24 mmol) DBU gespitzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert, die Lösung auf etwa 75 ml eingengt und an Kieselgel (200 g, 0.063–0.2 mm) mit Toluol/*i*-Hexan (Gradient von 1/1 bis 4/1) chromatographiert. Es wurden 110 mg (43%)  $\text{C}_{70}$  zurückgewonnen und 138 mg (60% bezogen auf **2**) **7b** gewonnen. —  $R_f$  ( $\text{SiO}_2$ , Toluol) = 0.47. — FAB-MS: 998 ( $\text{M}^-$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR (360 MHz,

$\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.50$  (m, 4H), 1.46 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 163.45, 155.12, 151.38$  (3C), 151.19, 150.74, 150.60, 149.36, 149.27, 149.12, 148.72, 148.59, 148.53, 148.49, 147.67, 147.54, 147.32, 147.02, 146.47 (1C), 145.95, 145.93, 144.89, 143.96, 143.86, 143.54, 142.95, 142.85, 142.25, 141.68, 140.81, 136.98, 133.59, 132.84, 130.95, 130.91, 130.83, 66.90, 66.24, 63.47, 37.22, 14.23. —  $\text{C}_{77}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (998.92): ber. C 92.6, H 1.0; gef. C 93.7, H 0.9.

<sup>[1]</sup> T. Braun, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 588.

<sup>[2]</sup> W. Krättschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.

<sup>[3]</sup> F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157.

<sup>[4]</sup> F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. M. Webb in *Fullerens: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters* (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Keck), American Chemical Society, Washington, DC, **1992**, S. 161; A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 766.

<sup>[5]</sup> A. Vasella, P. Uhlmann, Ch. A. A. Waldraff, F. Diederich, C. Thilgen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1388.

<sup>[6]</sup> P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78; Y. Rubin, S. Khan, D. I. Freedberg, C. Yeretizian, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 344.

<sup>[7]</sup> L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chem. Acta* **1993**, *76*, 1231.

<sup>[8]</sup> L. L. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6568.

<sup>[9]</sup> H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F. A. Strauber, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 570.

<sup>[10]</sup> T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7301.

<sup>[11]</sup> H. R. Karfunkel, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1468.

<sup>[12]</sup> A. L. Balch, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1356.