

105. Über *Diels-Alder*-Reaktionen des C_{60} -Fullerens

Vorläufige Mitteilung

von **Bernhard Kräutler*** und **Michael Puchberger**

Institut für Organische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck

In Erinnerung an Dr. *Jakob Schreiber*

(19.IV.93)

On *Diels-Alder* Reactions of the C_{60} -Fullerene

We report on the regioselective [4+2] cycloaddition of *Buckminsterfullerene* C_{60} (**1**) at room temperature with 2,3-dimethylbuta-1,3-diene and with the monoterpene 7-methyl-3-methylideneocta-1,6-diene (= myrcene) and on the spectroscopic characterization of the corresponding crystalline monoadducts **2** and **3**. According to these experiments, **1** acts as a reactive dienophile, which can be functionalized regioselectively under mild and controlled conditions.

Einleitung. – Die neulich erfolgte Entdeckung der Fullerene [1] hat mit der Erforschung der exo- und endohedralen chemischen Reaktivität dieser kugelförmigen und inzwischen präparativ gut zugänglichen [2] Kohlenstoff-Moleküle einen ‘Tummelplatz für chemische Manipulationen an gekrümmten Oberflächen und in Hohlräumen’ [3a] eröffnet [3]. Das Vorliegen vielzentriger nichtgesättigter Kohlenstoff-Gitter in den Fullerenen [1a] [4] lädt ein, ihre Reaktivität in Additionsreaktionen auszuloten, wobei einer kontrollierten, exohedralen Funktionalisierung auch besonderes präparatives Interesse zukommt¹⁾. Für die in der organischen Synthese nicht unwichtige [4+2]-Cycloaddition sind erstaunlicherweise erst zwei Reaktionen²⁾ eines Fulleren mit relativ ‘exotischen’ Dienen gut dokumentiert [10]: *Müllen* und Mitarbeiter [10a] sowie *Rubin* und Mitarbeiter [10b] beschrieben kürzlich ausführlich die [4+2]-Cycloadditionsprodukte von C_{60} (**1**) mit einem *ortho*-Chinodimethan. Beiden Arbeiten lag das Konzept zugrunde, durch derartige ungewöhnliche Dien-Komponenten zu speziell stabilen Addukten zu gelangen und damit die Reversibilität der Additionsreaktionen (‘zentrales Problem der C_{60} -Chemie’ [10a]) zu unterdrücken.

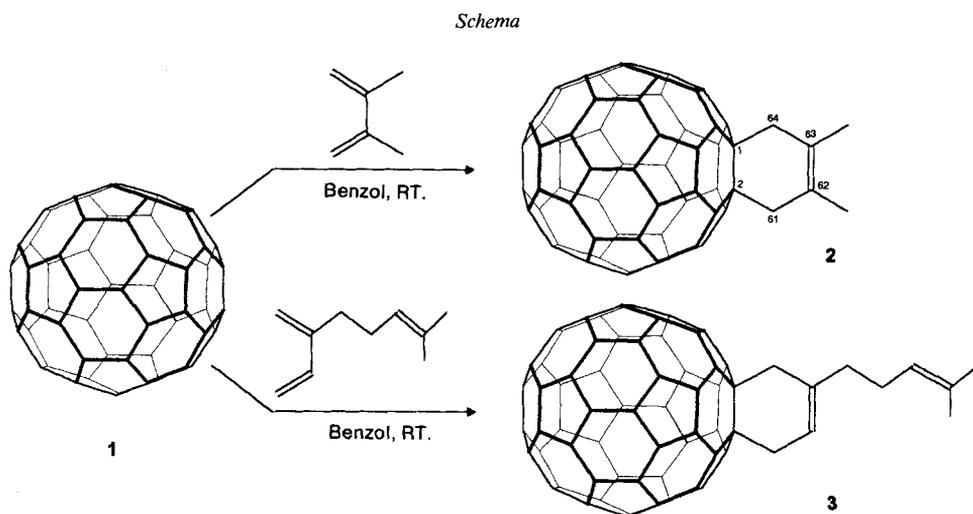
Wir berichten nun über die *Diels-Alder*-Reaktion des C_{60} -Fullerens **1** mit zwei alkylsubstituierten Buta-1,3-dienen. Die hier untersuchten [4+2]-Cycloadditionen führen schon bei Raumtemperatur regioselektiv und effektiv irreversibel (zunächst) zu Mono-

¹⁾ Die Herstellung einheitlich exohedral funktionalisierter Fulleren-Derivate in präparativem Massstab gelang bisher z. B. durch Monooxygenierung [5], Anlagerung organometallisch gebundener Metall-Zentren [6], Halogenierung [7], Carben-Addition [8] und dipolare Cycloaddition [8a] [9].

²⁾ Auf unveröffentlichte Resultate von *T. Suzuki*, *T. White* und *B. R. Rickborn* zu Addukt-Bildungen von C_{60} (**1**) mit Anthracen, Cyclopentadien, Furan und Isobenzofuran wurde von *F. Wudl* in [3b] [8c] hingewiesen; vgl. dazu Fussnote 7 in [10b].

additionsprodukten. Das beträchtliche präparative Potential von *Diels-Alder*-Reaktionen in der Fulleren-Chemie ist damit erstmals offengelegt.

Resultate und Diskussion. – Beim mehrstündigen Rühren einer N_2 -gesättigten, benzolischen Lösung von C_{60} -Fulleren **1** in Anwesenheit eines 1000fachen Überschusses an 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien oder am Monoterpen Myrcen (= 7-Methyl-3-methylen-octa-1,6-dien) entstand bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss unter Farbwechsel von Rotviolett nach Braun ein etwas polareres, braunes Produkt **2** bzw. **3** (*Schema*).



Längere Reaktionszeiten führten zu weiteren, noch polareren Produkten; nach 12 h war **1** weitgehend umgesetzt. Die Produktgemische wurden jeweils mittels Säulenchromatographie aufgetrennt. Das Additionsprodukt **2** kristallisierte schon beim vorsichtigen Einengen des Eluates (Ausbeute 23%), während das Myrcen-Addukt **3** (Rohausbeute 43%) durch Umkristallisieren aus heissem Cyclohexan kristallin gewonnen wurde (Ausbeute 32%). Die Strukturen von **2** und **3** liessen sich aus ihren spektroskopischen Daten ableiten.

Im 1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) von **2** finden sich lediglich 2s bei 2,00 und 3,60 ppm der jeweils symmetrie-äquivalenten 2 Me- (6 H) bzw. 2 CH_2 -Gruppen (4 H). Im ^{13}C -NMR Spektrum von **2** sind 19 Signale aufgelöst, darunter bei 20,09 und 47,27 ppm jene der gesättigten C-Atome der [2]Buteno-Brücke und bei 66,76 ppm das Signal der beiden symmetrie-äquivalenten quaternären Fulleren-Brückenkopf-C-Atome. Die übrigen 16 Signale erscheinen zwischen 132 und 157 ppm (bei effektiver C_{2v} -Symmetrie von **2** werden 17 Signale für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffzentren erwartet, darunter eines der [2]Buteno-Brücke).

Im 1H -NMR-Spektrum von **3** weist sich die Dien-Komponente durch die erwarteten 8 Signale aus (s. *Fig. 1*). Es treten 2 *t*-artige Signale der beiden olefinischen H-Atome bei 6,69 und bei 5,34 ppm auf sowie die überlagerten Signale der direkt am Fulleren-Gerüst gebundenen CH_2 -Gruppen bei 3,99 ppm. Wie anderswo [8b,c] führt in **3** die räumliche Nähe zur Fulleren-Oberfläche zu einer deutlichen Entschirmung der betroffenen Protonen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** lassen sich 37 aufgelöste Signale auffinden (bei effektiver C_2 -Symmetrie werden insgesamt 42 Signale erwartet, davon 32 vom Fulleren-Gerüst [9]). Durch heteronucleare $^1J(H,C)$ - und 2 und $^3J(H,C)$ -chemische Verschiebungskorrelation (mittels HMQC [11a] und HMBC-Spektren [11b]) können alle 1H - und

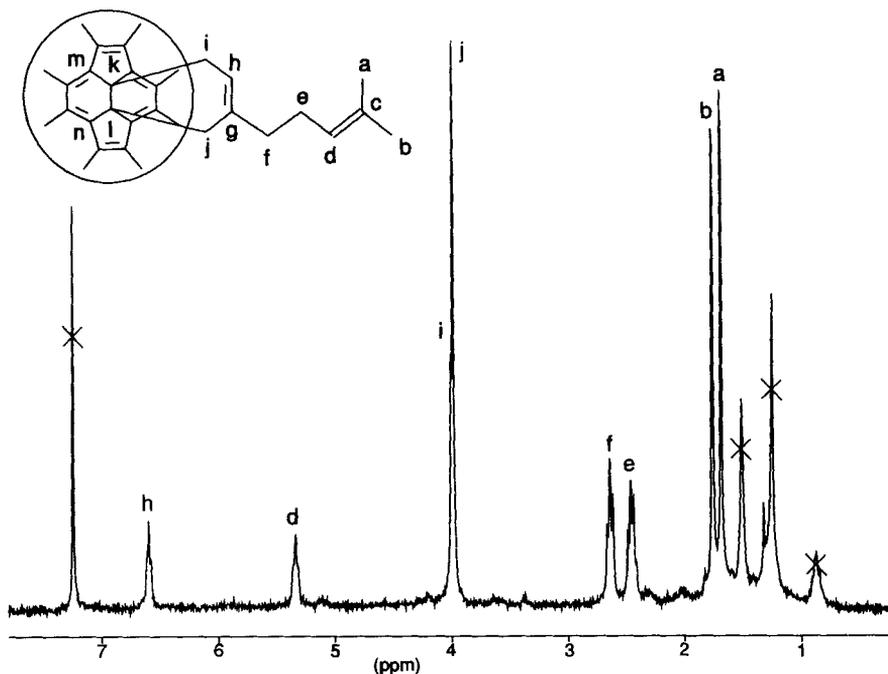


Fig. 1. 300-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **3**. Signalzuordnung durch homonucleare und heteronucleare Korrelationen.

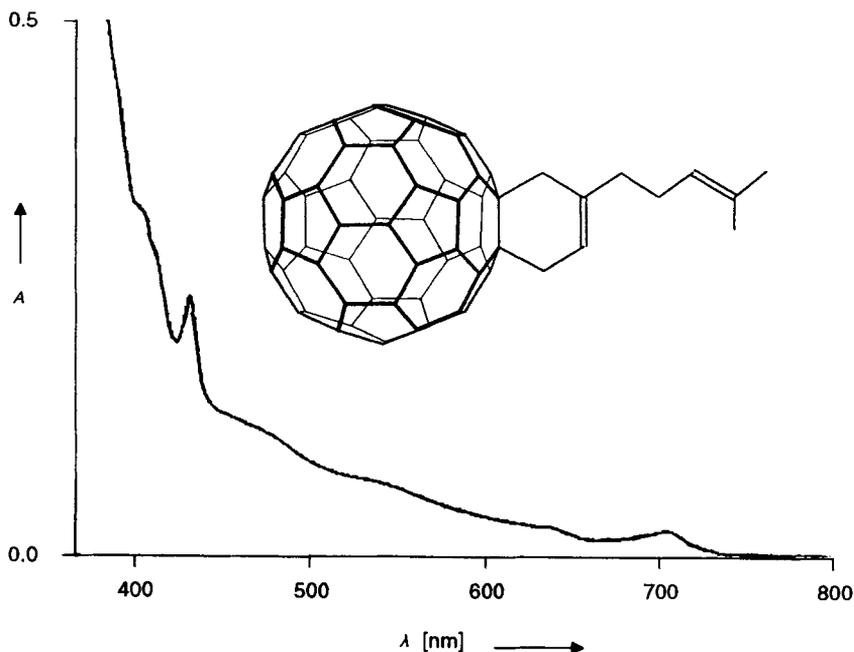
^{13}C -Signale der substituierten [2]Buteno-Brücke von **3** zugeordnet werden. Ebenso lassen sich die Signale der mit der [2]Buteno-Brücke verknüpften Fulleren-Brücken-C-Atome (bei 66,16 ppm) sowie deren direkten Nachbarn (bei 157,37 und 157,56 ppm) lokalisieren. Damit ist die auf eine [4+2]-Cycloaddition zurückzuführende Konnektivität zwischen den Myrcen- und Fulleren-Teilen von **3** nachgewiesen.

Die FAB-Massenspektren (pos. Ionen) von **2** und **3** zeigen neben dem Basispeak bei m/z 720 (C_{60}^+) Signale für die $[M+1]^+$ -Ionen von **2** (m/z 803 (15%)) und von **3** (m/z 857 (14%)). Hochoauflösende Analysen mittels 'peak-matching' bestätigen die Summenformeln von **2** und **3** als $\text{C}_{66}\text{H}_{10}$ und $\text{C}_{70}\text{H}_{16}$. In den IR-Spektren von **2** und **3** finden sich die charakteristischen Banden von Fulleren-Gerüstschwingungen (z. B. bei ca. 1428 und bei 526 cm^{-1}). Die UV/VIS-Spektren zeigen für beide Verbindungen neben einer scharfen Bande bei 434 nm (vgl. [5] [8] [9] [10b]) eine Serie Absorptionsbanden (sh) im sichtbaren Bereich und eine breite Bande bei ca. 705 nm^3) (s. Fig. 2).

Die NMR-spektroskopisch abgeleitete effektive Molekül-Symmetrie von **2** (C_{2v}) und **3** (C_s) ist auf eine Diels-Alder-Addition der 1,3-Diene an eine der 30 zwischen zwei 6Ringen liegenden (C–C)-Bindungen des Fulleren **1** zurückzuführen⁴). Dabei tritt **1** als

³) Im Fulleren C_{60} 'enden' die Absorptionsbanden scharf bei ca. 632 nm [4c]. Die in [8b] abgebildeten Spektren der Fulleren-Zucker lassen eine (im Text nicht erwähnte) schwache Bande bei ca. 700 nm erkennen. Das UV/VIS-Spektrum (CHCl_3) der in [10b] beschriebenen [4 + 2]-Cycloadditionsprodukte zeigt eine Bande bei 704 nm, dem in [10a] charakterisierten Addukt wird ein ' C_{60} -ähnliches, jedoch weniger strukturiertes' Spektrum zugeschrieben.

⁴) In den 500-MHz- ^1H -NMR-Spektren der in [10a] und [10b] beschriebenen Cycloadditionsprodukte von C_{60} und *ortho*-Chinodimethan(derivaten) deutet die (temperaturabhängige [10b]) Inäquivalenz der benzyli-schen Protonen auf eine langsame Cyclohexen-Ring-Inversion und eine effektiv zu C_s reduzierte Molekül-Symmetrie hin.

Fig. 2. UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) von 3

ein ungewöhnlich wirksames, dem Maleinsäureanhydrid vergleichbar reaktives Dienophil auf⁵⁾, welches schon bei Raumtemperatur irreversibel⁶⁾ mit praktisch unaktivierten Dienen reagiert. Die hier und anderswo [10] gefundene Regioselektivität der [4+2]-Cycloadditionen von 1,3-Dienen an eine der zwischen zwei 6-Ringen liegende (C–C)-Bindung von **1** lässt sich aufgrund von Betrachtungen zur Symmetrie der tiefsten unbesetzten Molekül-Orbitale rationalisieren, die primär eine Konsequenz der Topologie der π -Interaktionen der C-Atome von **1** ist [4a]. Ein namhafter ('sterischer' und 'elektronischer') Beitrag zu der hier aufgezeigten Reaktivität von **1** als einem elektrophilen Dienophil dürfte aber der charakteristischen Fulleren-Oberflächenkrümmung zu verdanken sein, welche dem 'extraplanaren' C-Atom-Orbital s-Hybridisierung beimischt und damit das kritische tiefste leere π -Molekül-Orbital energetisch absenkt (vgl. [4a]).

Mit den hier vorliegenden experimentellen Resultaten ist die bemerkenswerte Reaktivität von **1** als einem regioselektiv reagierenden und ausserordentlich elektrophilen Dienophil dokumentiert. Solche [4+2]-Cycloadditionen, die mit 'gewöhnlichen' 1,3-Dienen schon bei Raumtemperatur und daher effektiv irreversibel ablaufen, eröffnen nun der Fulleren-Chemie die beträchtlichen präparativen Möglichkeiten der *Diels-Alder*-Reaktion zur regioselektiven Funktionalisierung dieser sphärischen Kohlenstoff-Moleküle.

⁵⁾ Mit 2M Myrcen-Benzol reagiert **1** bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 4 h, vergleichbar schnell wie Maleinsäureanhydrid mit Isopren [12].

⁶⁾ Es fehlen unter den hier beschriebenen experimentellen Bedingungen Hinweise auf eine Rückreaktion.

Wir danken Dr. R. Konrat und Mag. W. Mühlecker für die NMR-Spektren, Dr. H. Münster (Finnigan-MAT GmbH, Bremen) für die FAB-MS-Analysen und M. Schiestl und M. Poppeller für erste exploratorische Versuche zu diesem Thema.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Säulen- und Dünnschichtchromatographie (DC): Alox neutral, Akt. I. UV/VIS-Spektren: in CH_2Cl_2 ; λ_{max} (ϵ) in nm. IR-Spektren: in KBr; $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} . ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei 300 bzw. 75,5 MHz; δ in ppm rel. zum Lsgm. FAB-MS (pos.): 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix; m/z (%).

62,63-Dimethyl[2]buteno[60]fulleren (2). Eine Lsg. von 27 mg (0,037 mmol) **1** (Texas Fullerenes, aufgetrennt und isoliert nach [13]) und 3,08 g (37,5 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in 27 ml Benzol wurde bei RT. 12 h unter Lichtausschluss und unter N_2 gerührt (allmählich violett \rightarrow braun). Nach Eindampfen wurde der Rückstand in Benzol gelöst, mit 10 g Alox (neutral, Akt. I) versetzt, das Benzol abgedampft und der adsorbierte Rückstand auf einer Säule chromatographiert (Alox (ca. 30 g), Hexan/ CH_2Cl_2 8:1): violette Fraktion von **1**, braune Fraktion von **2** und ebenfalls braune, polarere Fraktion. Eindampfen und Trocknen i. HV. ergaben 6,9 mg (23%) **2** (kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Hexan), 1,0 mg (3,7%) **1** und 1,1 mg noch nicht identifiziertes polareres Produkt.

2: R_f (Hexan/ CH_2Cl_2 8:1): 0,78. UV/VIS (CH_2Cl_2 , $c = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ M}$): 218 (53100), 256 (49900), 306 (sh, 16400), 326 (16400), 404 (sh, 2200), 434 (1500), 484 (sh, 920), 540 (sh, 600), 642 (sh, 270), 704 (170). IR (KBr): u. a. 2918m, 2849w, 1458w, 1429m, 1375w, 1182w, 766w, 689w, 669w, 577w, 563w, 553w, 526s. ^1H -NMR (C_6D_6 ; δ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$) 7,15): 2,00 (s, 6 H); 3,60 (s, 4 H). ^{13}C -NMR (5,2 mm; $\text{CS}_2/10\%$ (D_6) Aceton/5,7 mm Chrom(III)-acetylacetonat; δ (CS_2) 192,8): 20,09, 47,27, 66,76, 131,97, 136,30, 140,66, 142,10, 142,52, 142,91, 143,06, 143,60, 145,18, 145,93, 146,18, 146,29, 146,69, 146,95, 148,04, 157,38. FAB-MS: 804 (8), 803 (15), 802 (11, nach 'peak-matching' 802,0789, M^+ , ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{10} = 802,0782$), 722 (58), 721 (99), 720 (100, C_{60}^+).

62-(4-Methylpent-3-enyl)[2]buteno[60]fulleren (3). Wie für **2** beschrieben, mit 20,5 mg (0,028 mmol) **1**, 3,87 g (28,5 mmol) 7-Methyl-3-methylidenocta-1,6-dien und 14 ml Benzol. Der braune Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 gelöst und auf einer Säule chromatographiert (Alox (ca. 30 g), Hexan/ CH_2Cl_2 8:1): violette Fraktion von **1**, braune Fraktion von **3** und ebenfalls braune, polarere Fraktion. Eindampfen und Trocknen i. HV. ergaben 10,6 mg (43,5%) **3**, 1,1 mg (5,4%) **1** und 1,6 mg noch nicht identifiziertes Produkt. Umkristallisieren aus heissem Cyclohexan ergab 7,9 mg (32,4%) kristallines **3**.

3: R_f (Hexan/ CH_2Cl_2 8:1): 0,78. UV/VIS (CH_2Cl_2 , $c = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; s. Fig. 2): 218 (61900), 253 (51100), 300 (sh, 20300), 319 (18600), 402 (sh, 2500), 411 (sh, 2200), 434 (1800), 482 (sh, 1100), 540 (sh, 600), 640 (sh, 200), 705 (190). IR (KBr): u. a. 3078w, 2918m, 2839w, 1460w, 1427m, 1374w, 1182w, 766w, 574w, 563w, 553w, 526s. ^1H -NMR (CDCl_3 ; s. Fig. 1; δ (CHCl_3) 7,24): 1,69 (s, 3 H, a); 1,76 (s, 3 H, b); 2,45 (dt, $J \approx 7,0$, 7,0, 2 H, e); 2,64 ('t', $J \approx 7,2$, 2 H, f); 3,98 (s, j) und 3,99 (d, $J \approx 5,2$, zusammen 4 H, i); 5,34 ('t', $J \approx 5,4$, 1 H, d); 6,59 ('t', $J \approx 4,5$, 1 H, h); Fremdsignale bei 0,85, 1,4 (Cyclohexan), 1,5 (H_2O), 7,24 (CHCl_3). ^{13}C -NMR (11,7 mm; CDCl_3 ; δ (CDCl_3) 77,0): 17,91 (a); 25,74 (b); 26,50 (e); 37,28 (f); 40,42 (i); 44,20 (j); 66,15 (l und k); 123,90, 123,95 (d und h); 132,31 (c); 135,75; 135,84; 140,11; 140,13; 141,62; 142,08; 142,32; 142,43; 142,59; 143,09; 143,17; 144,75; 144,78; 145,02; 145,40; 145,42; 145,47; 145,48; 145,52; 145,62; 145,90; 146,25; 146,50; 146,52; 147,67; 157,37 (n); 157,56 (m); weitere Fullerene-C's und C(g) bei $144,9 \pm 0,35$. FAB-MS: 858 (8), 857 (14), 856 (11, nach 'peak-matching' 856,1236, M^+ , ber. für $\text{C}_{70}\text{H}_{18} = 856,1252$), 722 (41), 721 (90), 720 (100, C_{60}^+).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213; b) H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 113; c) R. F. Curl, R. E. Smalley, *Scient. Am.* **1991**, *265*, 54.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* **1990**, *347*, 354.
- [3] a) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 301; b) Eds. G. S. Hammond und V. J. Kuck, 'Fullerenes', ACS Symposium Series 481, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.
- [4] a) R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 127; b) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; c) F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119.
- [5] K. M. Creegan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1103.

- [6] a) J. M. Hawkins, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 150; b) A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. O. Olmstead, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8953; c) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 134.
- [7] a) P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature (London)* **1992**, *357*, 479; b) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, Jr., J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, Jr., E. Wassermann, *Science* **1992**, *256*, 822.
- [8] a) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7301; b) A. Vasella, P. Uhlmann, C. A. A. Waldruff, F. Diederich, C. Thilgen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1383; c) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157.
- [9] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7300.
- [10] a) P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 95; b) Y. Rubin, S. Khan, D. I. Freedberg, C. Yerezian, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 344.
- [11] a) L. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4481; b) A. Bax, M. F. J. Summers, *ibid.* **1986**, *108*, 2093.
- [12] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773.
- [13] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. S. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630.