

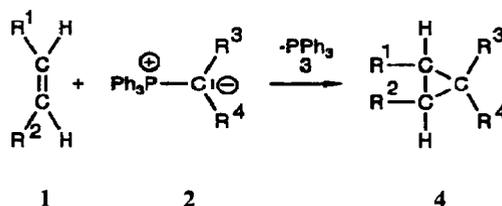
6,6 Überbrückte geschlossene Methanofullerene aus C₆₀ und Phosphoniumyliden

Hans Jürgen Bestmann*, Dariusch Hadawi, Thomas Röder und Claus Moll

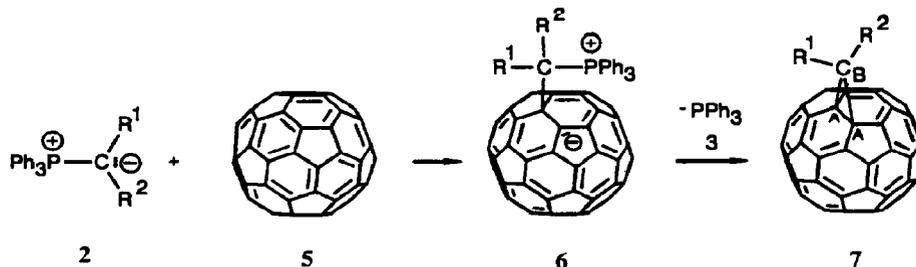
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 42, 91054 Erlangen

Abstract: Phosphonium ylides react with C₆₀ under formation of 6.6-closed methanofullerenes in a great variety to **7a - 7g**.

Phosphoniumylide **2** reagieren mit elektronenarmen Doppelbindungen **1** unter Abspaltung von Triphenylphosphan **3** zu Cyclopropanen **4**.¹



Da C₆₀ nucleophil angegriffen wird² und z. B. mit aliphatischen Diazoverbindungen^{3,4,5} und den Anionen von α -Halogen-Carbonylverbindungen⁶ zu überbrückten Fullerenen reagiert,⁷ haben wir eine Reihe von Phosphoniumyliden **2** mit Fulleren **5** zur Reaktion gebracht.



2 u. 7	a	b	c	d	e	f	g
R ¹	CH ₃	C ₇ H ₁₅	C ₁₁ H ₂₃	(CH ₂) ₈ -CH=CH ₂	(CH ₂) ₂ COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	S-C ₆ H ₅
R ²	H	H	H	H	H	H	H

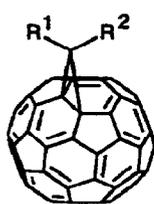
Tropft man eine Lösung der Ylide 2 in eine siedende Toluollösung von 5,⁸ so fällt mit 2a, 2e und 2d ein in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag aus, in den anderen Fällen bildet sich nur eine geringe Trübung. Nach Abtrennen des Ungelösten findet man nach dem Eindampfen im EI-Massenspektrum des Rückstandes die Molekülpeaks der Fulleroide 7a-g. Bei 2a, 2b und 2c zeigt sich, daß die Ylide auch zweifach mit 5 reagiert haben, wobei sich 7c von dem doppelt angegriffenen Produkt chromatographisch abtrennen läßt. Die Trennung von unumgesetztem 5 gelang nicht in allen Fällen. Man kann jedoch allgemein feststellen, daß die Löslichkeit von 7 in unpolaren Lösungsmitteln mit zunehmender Kettenlänge von R¹ zunimmt. Die Phenyl- und Phenylthioverbindung 7f und 7g lösen sich mit etwa 3 mg/ml gut in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol. 7e kann mit 2 mg/ml recht gut in Methylchlorid gelöst werden. Die Ausbeuten an 7 betragen 15-25%. Von allen Verbindungen 7, mit Ausnahme von 7a, konnten eindeutige ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen werden (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Chemische Verschiebungen δ (in ppm) in den ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren von 7b-g.

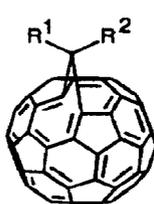
	¹³ C-NMR (100.4 MHz)				¹ H-NMR (400 MHz)	
	Brückenkopf- atome CA	Brücken- atom CB	C-Atome des C60-Gerüsts	C-Atome in R ¹	H-Atom am CB	H-Atome in R ¹
7b [a]	77.20	39.82	136-151	32.46, 30.38, 29.85, 29.15, 26.92, 23.41, 14.72	3.73	2.25(2H), 1.80- 1.10(10H), 0.90(3H)
7c [a]	77.35	39.73	136-151	32.46, 30.29(2C), 30.26(2C), 30.23, 29.97, 29.90, 29.28, 23.31, 14.55	3.68	2.27(2H), 1.77(2H), 1.50(2H), 1.40- 1.20(14H), 0.89(3H)
7d [b]	76.80	39.42	136-150	138.67, 114.23, 33.89, 29.78, 29.70, 29.64(2C), 29.58, 29.28, 29.05	4.07	5.78(1H), 4.99(1H), 4.92(1H), 2.54(2H), 2.06-1.96(6H), 1.80- 1.20(8H)
7e [c]	76.33	37.94	136-150	172.63, 60.99, 33.24, 22.08, 14.33	4.20	4.27(2H), 2.97(2H), 2.86(2H), 1.34(3H)
7f [b]	75.30	43.37	133-150	140.93, 131.02(2C), 128.62(2C), 128.26	5.36	7.92(2H), 7.49(2H), 7.41(1H)
7g [a]	74.43	39.39	136-149	129.83(2C), 129.70(2C), 128.56, 127.49	5.06	7.63(2H), 7.19(2H), 7.07(1H)

Verwendete Lösungsmittel: [a] C₆D₆/CS₂ (1:1); [b] CDCl₃/CS₂ (1:3); [c] CDCl₃.

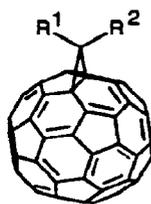
Die überbrückten Fullerene können in vier verschiedenen Formen vorliegen: 6,6 überbrückt geschlossen (7A), 6,6 überbrückt offen (7B), 5,6 überbrückt geschlossen (7C) und 5,6 überbrückt offen (7D).^{3,4,5} Die in der Tabelle 1 angegebenen ¹³C-NMR-Verschiebungen der Brückenkopf-atome, die gleichzeitig dem Fullerenengerüst und dem Dreiring angehören, liegen bei $\delta = 74\text{--}78$ ppm. Für die Kopplungskonstante des Brückenatoms C_B mit seinem direkt gebundenen H-Atom wurde für 7d 160.2 Hz gemessen. Dies und die im UV/VIS-Spektrum gefundenen Absorptionsbanden bei 430 nm beweisen eine geschlossene Methanofullerenstruktur. Bei allen bisher synthetisierten Methanofullerenen wurde gezeigt, daß 5,6 überbrückte Methanofullerene immer offen (7D) und die thermodynamisch stabilsten 6,6 überbrückten Methanofullerene immer geschlossen sind (7A). Dies wurde durch jüngste Berechnungen untermauert.^{3i,4} Im ¹H-NMR-Spektrum von 7b-g beobachtet man für 7b-g ausschließlich Signale für Brücken-H-Atome, deren chemische Verschiebung auf eine Lage oberhalb von Sechsringen schließen läßt.^{3f} Alle diese Befunde zeigen, daß die Verbindungen 7a-g in der geschlossenen 6,6 überbrückten Methanofullerenstruktur 7A vorliegen.



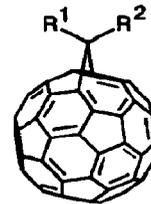
7A



7B



7C



7D

Die Strukturen der eingangs erwähnten unlöslichen Niederschläge der Reaktionen von C₆₀ mit 2a, 2d und 2e sind noch weitgehend unbekannt. ³¹P-NMR-Festkörpermessungen weisen auf Verbindungen mit vierbindigem Phosphor hin, die in einigen Fällen (z. B. Umsetzung mit 2a) im Massenspektrum Triphenylphosphan abspalten und den Massenpeak von 7 zeigen. Eine betainische Struktur wie 6 scheint daher nicht ausgeschlossen.

Da Phosphoniumylide in weitaus größerer Variationsbreite und leichter dargestellt werden können als Diazoverbindungen, eröffnet sich hier ein breites Feld zum Aufbau auch vielseitig im Rest R funktionalisierter 6,6 überbrückt geschlossener Methanofullerene 7A.

Danksagung: Wir danken Herrn Dr. A. Hirsch, Tübingen und den Farbwerken Hoechst für die Überlassung von Fullerenen.

Literatur und Bemerkungen:

- [1] H. J. Bestmann, F. Seng, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 154-155; H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Fortschritte der chemischen Forschung* **1971**, *20*, 1-141; H. J. Bestmann, G. Schmidt, L. Kisielowski, *Isr. J. Chem.* **1981**, *22*, 45.
- [2] Überblick A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189-1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1183-1186.
- [3] a) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science* **1991**, *254*, 1186-1188; b) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7300-7301; c) *ibid.* **1992**, *114*, 7301-7302; d) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157-161; e) S. Shi, K. C. Khemani, Q. Li, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10656-10657; f) L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231-1250; g) R. Sijbesma, D. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castoro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. DeCamp, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6510-6512; h) J. Osterodt, M. Nieger, P. M. Windscheif, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2331-2336; i) M. Prato, V. Lucchini, M. Maggini, E. Stimpfl, G. Scorrano, M. Eiermann, T. Suzuki, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8479-8480.
- [4] F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1994**, *2*, 391-394.
- [5] Vgl. auch A. Vasella, P. Uhlmann, C. A. A. Waldraff, F. Diederich, C. Thilgen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1383-1385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1388.
- [6] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957-1959; A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453-455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437.
- [7] D. Smith III, R. M. Strongin, L. Brard, J. T. Furst, W. J. Romanow, K. G. Owens, R. C. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5829-5830.
- [8] Typische Herstellungsweise am Bsp. **7g**: Phenylthiomethanofulleren **7g**: 112.0 mg (0.155 mmol) C₆₀ werden in 125.0 ml wasserfreiem Toluol mit Hilfe eines Ultraschallbades gelöst und unter Schutzgas zum Rückfluß erhitzt. Zur siedenden C₆₀-Lösung werden unter Rühren in 1h ca. 10 ml einer Toluol-Maßlösung getropft, die 59.74 mg (0.155 mmol) Phenylthiomethylen-triphenylphosphoran (dargestellt aus dem korrespondierenden Phosphoniumsalz⁹ nach der Natriumsilazid-Methode¹⁰) enthält. Die Darstellung der Maßlösung erfolgt durch Zugabe eines definierten Lösungsmittelvolumens zu einer exakt abgewogenen Ylid-Menge. Während des Zutropfens verfärbt sich die Reaktionslösung von violett nach tiefrot. Es wird weitere 24 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, wobei die Menge des unlöslichen Rückstandes vernachlässigbar gering ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt ein dunkelbrauner mikrokristalliner Rückstand, der an ca. 1.0 g Kieselgel adsorbiert und auf eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60, 0.063-0.20 mm, Fa. Merck) aufgetragen wird. Durch Elution mit CS₂ kann **7g** (R_f=0.85) vom nicht umgesetzten C₆₀ (R_f=0.92) und Triphenylphosphan abgetrennt werden. Ausbeute 31.1 mg (24%).
- [9] H. J. Bestmann, J. Angerer, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 2085-2088.
- [10] H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1694-1700.

(Received in Germany 21 July 1994; revised 24 October 1994; accepted 26 October 1994)