

Stickstoffheterofullerene: Darstellung und Reaktionen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Friedrich-
Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

1998

vorgelegt von

Berthold Nuber

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität
Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

8. 5. 1998

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. D. Kölzow

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. A. Hirsch

Zweitberichterstatte:

Priv.-Doz. Dr. R. Schobert

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit zwischen Juli 1995 und Januar 1998 am Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe (TU) und am Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Prof. Dr. A. Hirsch angefertigt, dem ich für die Stellung des interessanten Themas, seine Unterstützung und sein stetes Interesse herzlich danke.

Meiner Familie und meinen Freunden

Inhaltsverzeichnis

1. ALLGEMEINER TEIL	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Struktur der Fullerene C_{60} und C_{70}	2
1.3. Reaktivität der Fullerene	3
1.3.1. Exohedrale Fullerenaddukte	4
1.3.2. Heterofullerene	10
1.3.3. Endohedrale Fullerenkomplexe	13
2. AUFGABENSTELLUNG	15
3. ERGEBNISSE	16
3.1. Vorbemerkung	16
3.2. Die Monoazaheterofullerene $(C_{59}N)_2$ und $(C_{69}N)_2$	16
3.2.1. Darstellung und spektroskopische Eigenschaften	16
3.2.2. Die Struktur von $(C_{59}N)_2$	18
3.2.3. Das 1-(Methoxyethoxy)aza[60]fulleren (18)	23
3.2.4. Mechanistische Überlegungen	24
3.2.5. Die Vorstufen der Heterofullerendarstellung	25
3.2.5.1. Röntgenstruktur der Verbindung $C_{60}N_3MEM$ (1b)	25
3.2.5.2. Die unmittelbaren Ausgangsverbindungen der Heterofulleren-Synthese	29
3.2.6. Die vom C_{70} abgeleiteten Heterofullerene $(C_{69}N)_2$ und $ROC_{69}N$	33
3.2.7. Synthese aus Azahomofullerenen nach <i>Wudl</i>	38
3.2.8. Vergleich der beiden Methoden	39

3.3. Chemische Reaktionen des (C₅₉N)₂	40
3.3.1. Vorbemerkung	40
3.3.2. Bildung arylierter Verbindungen ArC ₅₉ N	41
3.3.3. Oxidation mit Sauerstoff	48
3.3.4. Umsetzung von (C ₅₉ N) ₂ mit Brom	51
3.4. Gerüstmodifikationen am C₆₀ und Versuche zur Darstellung mehrfach substituierter N-Heterofullerene	53
3.4.1. Einleitung:	53
3.4.2. Strategie	54
3.4.3. Addition tether-verbrückter Bisazide an C ₆₀ und C ₇₀	55
3.4.3.1. <i>Die verwendeten Azide</i>	55
3.4.3.2. <i>Umsetzung von C₆₀ mit 44</i>	57
3.4.3.3. <i>Umsetzung von C₆₀ mit 45a und 45b zu Bistriazolinverbindungen</i>	59
3.4.3.4. <i>Darstellung von Bisazahomofullerenen aus 49a,b</i>	62
3.4.3.5. <i>Umsetzung von C₇₀ mit Bisazidomethylether (45b)</i>	68
3.4.3.6. <i>Öffnungsreaktionen</i>	71
3.4.3.7. <i>Massenspektrometrische Fragmentierung zu Heterofullerenen</i>	77
3.4.3.8. <i>Darstellung makroskopischer Mengen (C₅₉N)₂</i>	78
3.4.3.9. <i>Welche Struktur besitzen die Verbindungen 56 und 57?</i>	79
3.4.3.10. <i>Darstellung endohedralearer Komplexe aus geöffneten Fullerenderivaten</i>	82
3.5. Die dritte Gruppe von N-funktionalisierten Fullerenen: Endohedrale Stickstoff-Fullerene	87
3.5.1. Vorbemerkungen	87
3.5.2. Darstellung von N@C ₆₀	87
3.5.3. Nachweis und Eigenschaften von N@C ₆₀	90
3.5.4. Die innere und äußere Oberfläche von C ₆₀ - ein Vergleich	92
3.5.5. Mechanismus des Stickstoffaustritts aus N@C ₆₀	93
3.5.6. Versuche zur Darstellung von N@C ₆₀ aus funktionalisierten Fullerenverbindungen	94
3.5.7. Chemische Modifikationen an N@C ₆₀	94
4. ZUSAMMENFASSUNG	97

5. EXPERIMENTELLER TEIL

FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.

5.1. Verzeichnis der verwendeten Geräte	100
5.2. Synthesen:	102
5.2.1. Methoxyethoxymethylazid 21)	102
5.2.2. 1,2-Dihydro-(4',5'-dihydro-1'-ethoxyethoxymethyltriazolo) -[60]fulleren 1b)	103
5.2.3. 1,6;1,9-Bis-{aza-(N-methoxyethoxymethyl)}homo[60]fulleren 4b)	103
5.2.4. 1,6;1,9-Bis-(aza-[N-methoxyethoxymethyl])homo[70]fulleren 22) und 2,3;2,12-Bis-(aza-[N-methoxyethoxymethyl])homo[70]fulleren 23):	104
5.2.5. Bis(aza[60]fulleren) (17) und 1-(Methoxyethoxy)aza[60]fulleren (18)	105
5.2.6. Optimierte Synthese des Bis(aza[60]fulleren) (17)	106
5.2.7. A,A'-Bis(aza[70]fulleren) (24), A,B'-Bis(aza[70]fulleren) 25), B,B'-Bis-(aza[70]fulleren) (26), A-(Methoxyethoxy)aza[70]fulleren (27) und B-(Methoxyethoxy)aza[70]fulleren (28)	107
5.2.8. 1-(p-Anisyl)aza[60]fulleren (35)	108
5.2.9. 1-(p-Toluy)aza[60]fulleren (36)	109
5.2.10. 1-(1'-Chlornaphthyl)aza[60]fulleren (37) (Isomerengemisch)	110
5.2.11. Bis(aza[60]fulleren)-N-oxid (38)	110
5.2.12. Umsetzung von Bis(aza[60]fulleren) (17) mit Brom	111
5.2.13. Bischlormethoxyethylether (46)	112
5.2.14. Bisazidomethoxyethylether (44)	112
5.2.15. 1,3-Diazidopropan (45a)	113
5.2.16. Bisazidomethylether (45b)	113
5.2.17. 1,6;1,9-Bis-{aza-(N,N'-methoxyethoxyethoxymethyl)}-homo[60]fulleren (48)	114
5.2.18. <i>cis-1</i> -Bis-{4',5'-dihydro-(N,N'-propyl)triazolo}[60]fulleren (49a)	115
5.2.19. 1,6;7,8-Bis-{aza-(N,N'-propyl)}homo[60]fulleren (50a)	116
5.2.20. <i>cis-1</i> -Bis-{4',5'-dihydro-(N,N'-methoxymethyl)triazolo}[60]-fulleren (49b)	117
5.2.21. 1,6;7,8-Bis-{aza-(N,N'-methoxymethyl)}homo[60]fulleren (50b)	117
5.2.22. 1,2;5,6-Tetrahydro-bis-{4',5'-dihydro-(N,N'-methoxymethyl)triazolo}[70] fulleren (53) und 1,2;3,4-Tetrahydro-bis-{4',5'-dihydro- (N,N'-methoxymethyl)-triazolo}[70]fulleren (54)	118
5.2.23. 1,6;7,8-Bis-{aza-(N,N'-propyl)}homo[60]fulleren-ketolactam (56)	119

5.2.24. Optimierte Synthese von 1,6;7,8-Bis-{aza-(N,N'-propyl)}homo-[60]fullerenketolactam (56)	120
5.2.25. 1,6;7,8-Bis-{aza-NH}homo[60]fullerenketolactam (57) und die Bisketo- verbindung (58)	120
5.2.26. Synthese von Bis(aza[60]fulleren) (17) aus 57	122
6. LITERATUR	123
7. ANHANG: KRISTALLSTRUKTUR VON C₆₀N₃MEM (1B)	131

Liste der Abkürzungen

AgQRE	Ag-Quasireferenzelektrode
Bn	Benzyl
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DMA	9,10-Dimethylantracen
ECR	electron cyclotron resonance
HPLC	high performance liquid chromatography
MEM	Methoxyethoxymethyl
ODCB	o-Dichlorbenzol
p-TsOH	p-Toluolsulfonsäure
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre nicht möglich gewesen, ohne die außergewöhnlich gute und intensive Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Andreas Hirsch. Ihm sei an dieser Stelle noch einmal herzlich gedankt.

Meiner Laborkollegin Andrea Herzog danke ich für ihr freundliches und hilfsbereites Wesen, das über die Oberflächlichkeit des Tagesgeschäftshinausreicht.

Die beiden Umzüge von Tübingen nach Karlsruhe und von dort nach Erlangen wären nicht so reibungslos verlaufen, ohne die vorzügliche Zusammenarbeit mit den „Tübingern“ Dr. G. Schick, und Dr. Iris Lamparth. Viele angenehme Stunden (man erinnere sich an ein gewisses Wohnungseinweihungsfest kurz vor dem Umzug nach Erlangen) werden mir im Gedächtnis bleiben.

Den „Alt-Tübingern“ Dr. Thomas Grösser und Dr. Andreas Skiebe danke ich für ihre nimmermüde Unterstützung in meiner Anfangszeit im AK.

Meinen Kollegen Dr. Walter Förtsch, Dr. Sven Eigemann, Sven Hoops, Jürgen Kress, Jürgen Betz, Günther Schermann, Thomas Gibtner, Bernd Leibrock, Elke Dietel, Michael Brettreich, Michael Diekers, Ernst Träger, Christoph Kosinski, Elena Ravanelli, Lim Youn-Mook, Dr. Claus Moll, Sven Siegfried, Eva Kohl, Jutta Tentschert, und Kurt Kamalioglu danke ich für das angenehme Arbeitsklima. Dr. Norbert Jux bin ich insbesondere für das prompte Korrekturlesen dieser Arbeit und für seine ausgeprägte Hilfsbereitschaft dankbar.

In besonderem Maße zur guten Atmosphäre haben durch ihre unverwechselbare Art Francis Djojo, Xavier Camps und Antonio Soi beigetragen.

Madjid Djeddi danke ich für die freundschaftliche Verbundenheit, die weit über die gemeinsamen Aktivitäten in der ErlangerAkaflieg hinausgeht.

Uwe Reuther, dem zweiten Mitglied der „Heterofulleren-*subgroup*“ bin ich für die freundschaftliche und auch effektive Zusammenarbeit dankbar.

Hubert Schönberger danke ich besonders für seine unermüdliche, stets gutgelaunte Hilfsbereitschaft, die ihn nicht nur einmal zum Feuerwehrmann in Computerfragen machte.

Die gemeinsame Zeit im HMI in Berlin mit Harald Mauser, Björn Pietzak und Markus Waiblinger (und v. a. die auf die Arbeitstage folgenden nächtlichen Streifzüge durch Berlin) werden mir stets in guter Erinnerung bleiben.

Allen Institutsangehörigen und Studenten der Organischen Institute in Tübingen, Karlsruhe und Erlangen, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und nicht namentlich erwähnt wurden, sei mein herzlicher Dank ausgesprochen.

Sonja Hepp und Wolfram Birmili danke ich für ihre Freundschaft.

Anita Kress danke ich für ihre Kraft und ihre liebevolle Unterstützung, die sie mir zuteil werden läßt.

Meinen Eltern bin ich dankbar für die Unterstützung, ihre Kraft und ihre Liebe, die mich all die Jahre durch mein Studium begleitet haben.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

E. Bayer, H. Eckstein, G. Gauglitz, J. Gelinek, W. Göpel, G. Häfeling, H. Hagemai, M. Hanack, A. Hirsch, D. Hoffmann, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug, E. Lindner, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, A. Rieker, W. Rundel, V. Schurig, F. F. Seelig, H.-U. Siehl, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, K.-P. Zeller

1. Allgemeiner Teil

1.1. Einleitung

Fullerene stellen die dritte bekannte Modifikation des Elements Kohlenstoff dar.

Der massenspektrometrische Nachweis dieser faszinierend hochsymmetrischen, an Fußbälle erinnernden Moleküle durch *Kroto* und *Smalley* (Nobelpreise 1996) im Jahre 1985¹ war eine wissenschaftliche Sensation. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der Kohlenstoff in seinen seit dem Altertum bekannten Formen Diamant und Graphit² als das am besten untersuchte Element überhaupt gilt.

Dennoch dauerte es noch fünf weitere Jahre bis *Krätschmer* und *Huffman* die nach ihnen benannte Methode entwickelten³, Fullerene in makroskopischen Mengen herzustellen. Damit war zum ersten Mal auch Kohlenstoff in elementarer Form in den Mittelpunkt des Interesses präparativ arbeitender organischer Chemiker gerückt. Die Vielzahl an Fullerenveröffentlichungen ist ein Beleg für die intensive Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet^{4,5,6,7}.

Die Substanzklasse der Fullerene ist in vielerlei Hinsicht äußerst interessant. So zeigen alkalimetalldotierte [60]Fullerenphasen^{8,9} supraleitende Eigenschaften bei teilweise hohen Sprungtemperaturen, während die fadenförmigen *bucky tubes* unter bestimmten Umständen metallische Leitfähigkeiten aufweisen^{10,11}.

Auch ist es möglich, innerhalb des Fullerenclusters ansonsten extrem instabile Teilchen wie z. B. Stickstoff¹²- oder Phosphoratome¹³ zu stabilisieren.

Die im Hinblick auf mögliche biologische Anwendbarkeit zur Zeit sicherlich interessanteste Entwicklung steht im Zusammenhang mit den ausgeprägten Radikalfängereigenschaften der Fullerene. In eine wasserlösliche Form überführt, könnten sie einen wichtigen Beitrag bei der Bekämpfung neurodegenerativer Krankheiten wie beispielsweise der *Alzheimerschen* Krankheit¹⁴ leisten. Erste Untersuchungen mit Bakterien und an genmanipulierten Mäusen sind sehr vielversprechend.

1.2. Struktur der Fullerene C_{60} und C_{70}

Fullerene sind geschlossene Kohlenstoffcluster, die aus $2(10 + M)$ C-Atomen bestehen, wobei M die Zahl der Sechsringe des betreffenden Moleküls angibt. Sie alle genügen dem *Eulerschen* Theorem, wonach ein dreidimensionales Netzwerk aus Sechsringen erst dann geschlossen werden kann, wenn gleichzeitig genau zwölf Fünfringe enthalten sind. Zusätzlich gehorchen alle stabilen Fullerene der sog. *isolated-pentagon-rule* (IPR), welche besagt, daß innerhalb des Gerüsts keine zwei annelierten Fünfringe auftreten. Dies hat zum einen elektronische Gründe, da die aus einer Anellierung resultierende Pentalenstruktur mit 8 π -Elektronen mit einer Resonanzdestabilisierung des Moleküls verbunden ist. Die außerdem auftretende stärkere Pyramidalisierung führt zusätzlich zu einer Erhöhung der Spannungsenergie im ohnehin schon stark gespannten Fullerenengerüst. Im Falle des [60]Fulleren macht diese Spannungsenergie 80% der gesamten Bildungswärme aus¹⁵ und beträgt pro C-Atom 10.16 kcal/mol¹⁶. Bei höheren Fullerenen verringert sich dagegen die Gesamtspannung. [70]Fulleren weist durch das Einführen fünf zusätzlicher Sechsringe einen äquatorialen Gürtel vermindelter Ringspannung auf, woraus die geringere Bildungswärme (9.65 kcal/mol pro C¹⁵) sowie eine größere thermodynamische Stabilität resultieren.

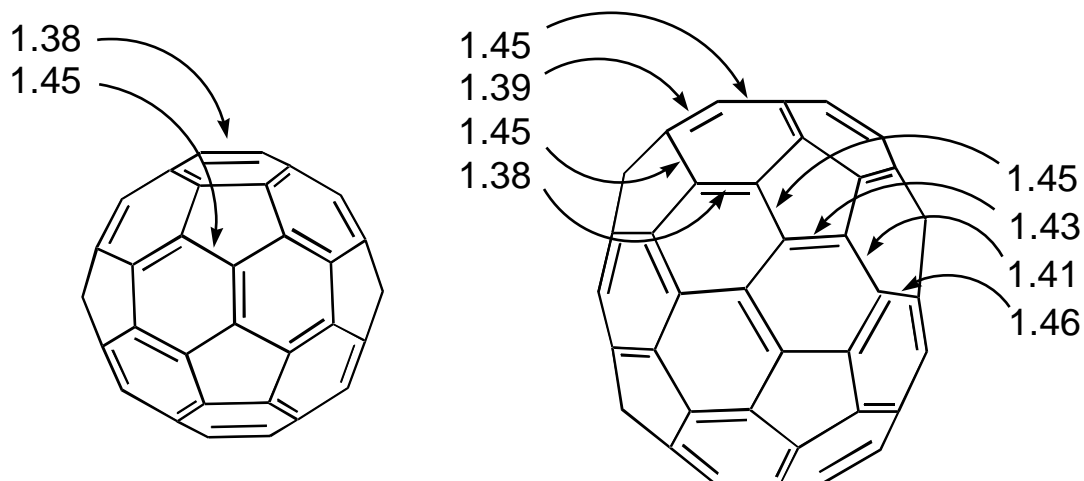


Abbildung 1: Struktur und Bindungslängen [Å] von C_{60} ¹⁷ und C_{70} (aus der Kristallstruktur von $C_{70} \cdot 6(S_8)$ ¹⁸)

Beim I_h -symmetrischen [60]Fulleren sind prinzipiell 12500 verschiedene *Kekule*'-Strukturen möglich¹⁹. Energetisch eindeutig bevorzugt ist jedoch diejenige, bei der die Doppelbindungen zwischen Sechsringen (sog. [6,6]-Doppelbindungen), die Einfachbindungen zwischen Fünf-

und Sechsringen ([5,6]-Einfachbindungen) lokalisiert sind. Die C_{60} -Struktur kann daher am besten als dreidimensionales Netzwerk aus miteinander verknüpften 1,3,5-Hexatrien- bzw. 5-Radialeneinheiten beschrieben werden. Die Bindungslängen der Doppelbindungen betragen nach Röntgenstrukturanalyse 138, die der Einfachbindungen 145 pm¹⁷.

C_{70} weist mit D_{5h} eine verglichen mit C_{60} niedrigere Symmetrie auf. Während C_{60} im ¹³C NMR-Spektrum eine Linie zeigt, sind es beim C_{70} entsprechend fünf, und den zwei Sorten von Bindungen im C_{60} stehen beim C_{70} acht gegenüber. Wie eine Kristallstruktur an $C_{70} \cdot 6 (S_8)$ zeigt¹⁸, weist das Molekül an den Polen mit C_{60} vergleichbare Bindungslängen auf, während am Äquator ein gewisser Bindungslängenausgleich eintritt (Abb. 1). Für die genaue Beschreibung des C_{70} -Moleküls müssen die beiden in Abbildung 2 dargestellten mesomeren Grenzstrukturen herangezogen werden. Die anellierte Sechsringe des äquatorialen Gürtels sind nicht planar, sondern wannenförmig, was eine Einschnürung des Gerüsts in diesem Bereich zur Folge hat.

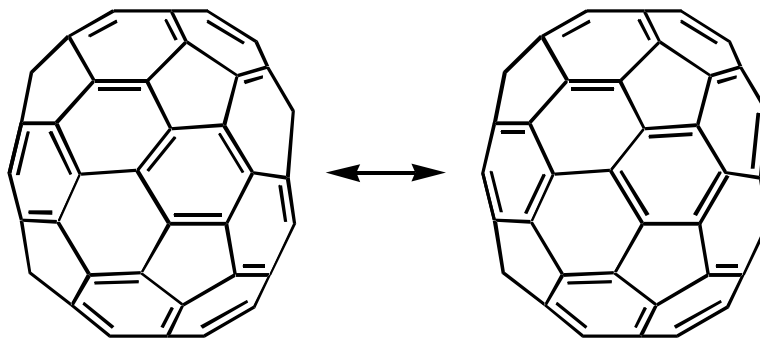


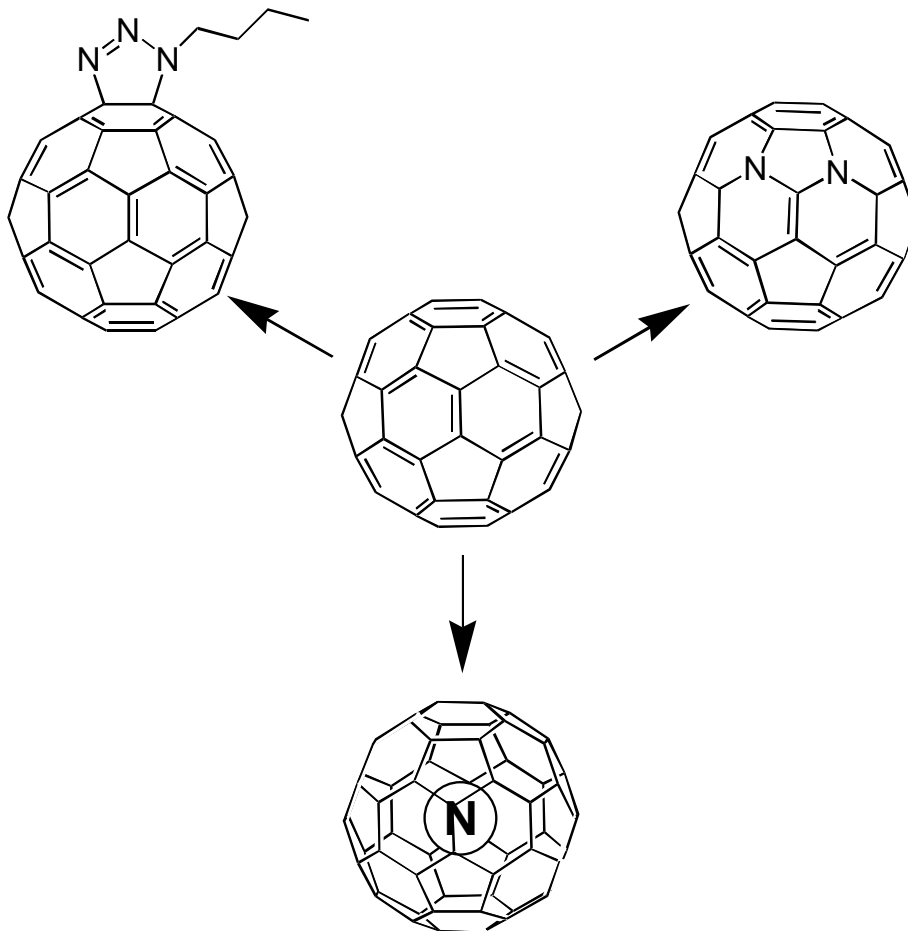
Abbildung 2: Die beiden wichtigsten mesomeren Grenzstrukturen des C_{70}

1.3. Reaktivität der Fullerene

Betrachtet man die geschlossene, sphärische Gestalt der Fullerencluster, so existieren unter Beibehaltung des Grundkörpers prinzipiell drei Möglichkeiten der Funktionalisierung:

- 1.) Exohedrale Fullerenaddukte und Fullersalze

- 2.) Heterofullerene
- 3.) Endohedrale Fullerenkomplexe



Schema 1: Beispiele für die prinzipiellen Möglichkeiten der N-Funktionalisierung von Fullerenen

1.3.1. Exohedrale Fullerenaddukte

C_{60} reagiert mit seinen 30 lokalisierten Doppelbindungen als elektronenarmes Polyolefin. Der größte Teil der Reaktionen (nucleophile und radikalische Additionen sowie Cycloadditionen) geschieht daher an den verkürzten [6,6]-Bindungen. Durch die Addition findet eine Umhybridisierung von sp^2 -Gerüstkohlenstoffatomen nach sp^3 statt. Dieser Hybridisierungswechsel ist mit einem Spannungsabbau im Cluster verbunden und stellt die eigentlich treibende

Kraft aller Additionsreaktionen dar. Folgerichtig zeigt sich beim C_{70} , daß bevorzugt die C_{60} -ähnlich gespannte Polregion des Moleküls angegriffen wird^{20,21,22,23,24,25,26}.

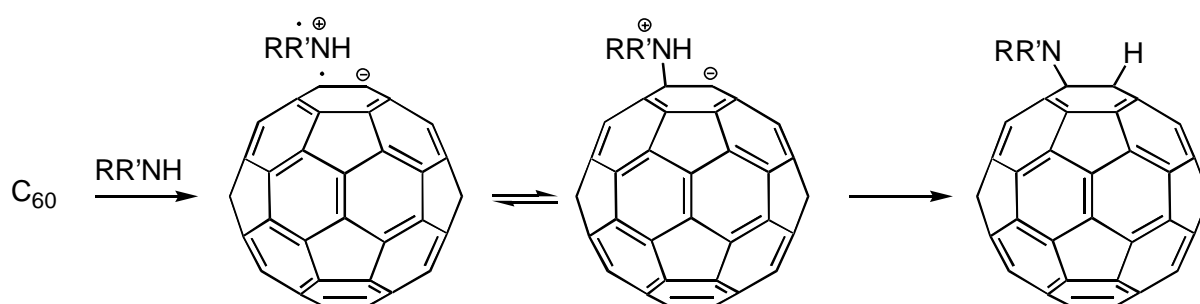
1.3.1.1. Addition von Nucleophilen

Die nucleophile Additionsreaktion mit der größten praktischen Bedeutung ist zweifellos die von *C. Bingel* erstmalig beschriebene nucleophile Cyclopropanierung von C_{60} mit Brommalonsäurediestern²². Diese leicht reproduzierbare Reaktion war von entscheidender Bedeutung bei der Aufklärung der Regiochemie von Mehrfachadditionen an C_{60} ^{27,28,29} und C_{70} ^{30,31}. Die Ergebnisse lassen sich vom Prinzip her auch auf andere Reaktionstypen übertragen^{32,33,34}.

1.3.1.2. Addition von Radikalen

Radikale, welche photochemisch oder thermisch *in situ* aus geeigneten Vorläufermolekülen erzeugt werden können, addieren sehr bereitwillig an C_{60} und C_{70} . Fullerene wirken dabei als ausgesprochene Radikalschwämme³⁵: Es konnten Polyalkyladdukte bis zu $C_{60}R_{34}$ nachgewiesen werden. Definierte Radikalspezies, wie $C_{60}Bn_n$ ($n = 1,3,5$) wurden eingehend mit ESR-Spektroskopie untersucht³⁶.

Unerwartete Beispiele für Radikalreaktionen sind Additionen von Aminen an C_{60} , bei denen im ersten Schritt ein *single electron transfer* (SET) vom Amin zum Fulleren³⁷ erfolgt. Das durch Rekombination entstandene Zwitterion kann sich, wie in Schema 2 gezeigt, über eine Protonenwanderung zum 1,2-Addukt stabilisieren³⁸.



Schema 2: Beispiel für einen radikalischen Mehrstufenmechanismus bei der Addition von Aminen an C_{60}

Die Stabilisierung kann jedoch auch durch Oxidation mit Luftsauerstoff und Deprotonierung erfolgen. Das dadurch entstehende Monoadduktradikal kann beispielsweise bei der Addition

von Morpholin an C_{60} unter Dimerisierung oder durch Addition weiterer Morpholinmoleküle zu den in Abbildung 3 gezeigten Produkten weiterreagieren³⁹. Daß bei der Reaktion das 1,4- gegenüber dem 1,2-Additionsmuster bevorzugt ist, kann auf sterische Einflüsse zurückgeführt werden.

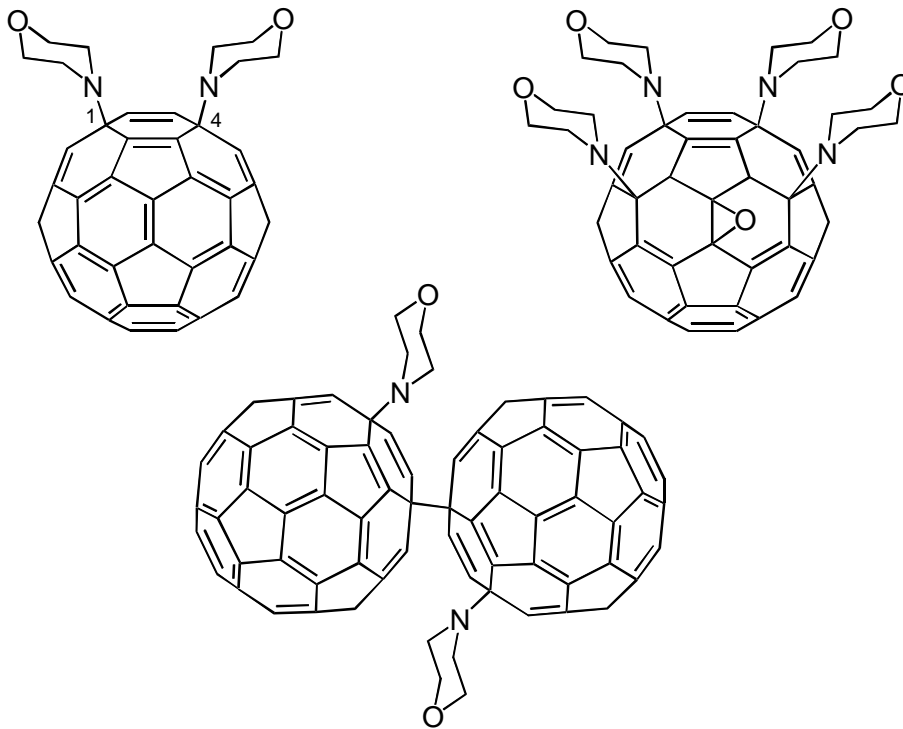


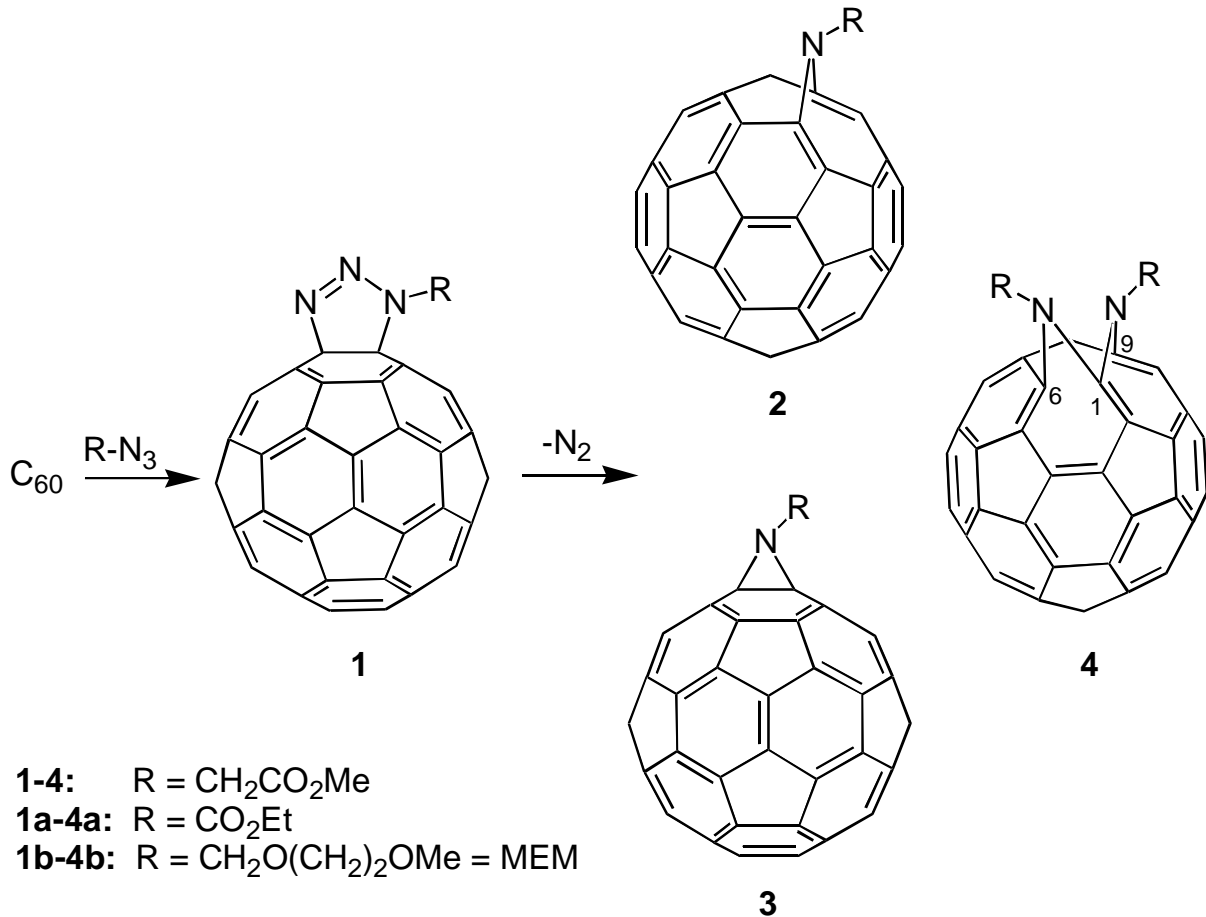
Abbildung 3: Produkte der Morpholinaddition an C_{60}

1.3.1.3. Cycloadditionen

Die lokalisierten [6,6]-Bindungen am Fullerenengerüst können als En- bzw. Dienophilkomponente reagieren. So wurden mit C_{60} eine Vielzahl von [4+2]^{4,6,40}-, [3+2]^{41,42,43}- und [2+2]-Cycloadditionen^{44,45,46} durchgeführt. Für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung sind [3+2]-Cycloadditionen von Aziden $R-N_3$ ⁴⁷, welche erstmals systematisch in unserem Arbeitskreis sowohl am C_{60} ⁴⁸ als auch am C_{70} ²⁴ untersucht wurden.

Schema 3 gibt einen Überblick über die wichtigsten Produkte, die bei der Azidaddition an C_{60} gebildet werden⁴⁸. Der erste Schritt, eine 1,3-dipolare Cycloaddition, führt zur Bildung des Triazolinderivats **1**, welches, sofern die Reaktion unter milden Bedingungen durchgeführt wird,

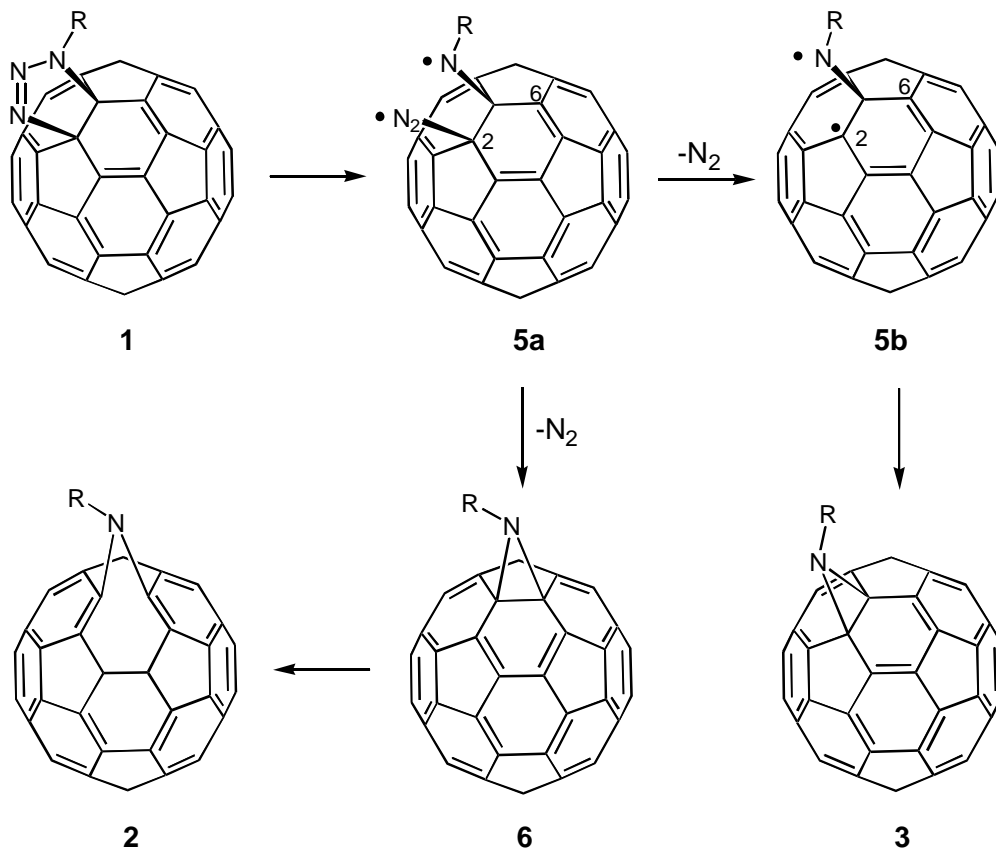
als Hauptprodukt isoliert werden kann. Bei höheren Temperaturen erfolgt unter Stickstoffabspaltung die Reaktion zu den [5,6]- und [6,6]-Monoadditionsprodukten **2** und **3**.



Schema 3: Reaktion von C₆₀ mit Aziden R-N₃

Für die N₂-Extrusion wird von *Luh et al.* der in Schema 4 dargestellte, radikalische Mechanismus vorgeschlagen⁴⁹. Ausgehend vom Triazolinderivat **1** erfolgt die Bildung der diradikalischen Zwischenstufe **5a**, aus der die beobachteten Produkte **2** und **3** entstehen. Das **2/3**-Verhältnis ist abhängig vom Zeitpunkt, wann die Abspaltung des N₂-Moleküls erfolgt. Ist **5a** stabil genug die Position 2 (Schema 4) zu blockieren, so wird der Angriff bevorzugt an Position 6 erfolgen, wobei nach electrocyclischer Öffnung des intermediär gebildeten geschlossenen [5,6]-Addukts **6** die Bildung von **2** erfolgt. Ist im umgekehrten Fall **5a** sehr kurzlebig, so erfolgt unter Stickstoffabgabe die Bildung des Diradikals **5b**, welche zum [6,6]-Addukt **3** rekombiniert. Aus ESR-Messungen an zu **5b** analogen Fullerenmonoadduktradikalen ist bekannt, daß die Spindichte an Position 2 signifikant erhöht ist⁵⁰, weshalb die Rekombination des Diradikals **5b** an dieser Stelle erfolgen sollte. Aus dem gleichen Grund ist

es plausibel, die Zwischenstufe **5a** zu postulieren: Würde die Reaktion direkt über **5b** ablaufen, so sollte bevorzugt das [6,6]-Addukt **3** gebildet werden, was jedoch nicht der Fall ist. Der Mechanismus wird gestützt durch Untersuchungen an zu **3** analogen, kohlenstoffverbrückten Homofullerenen, welche in unserem Arbeitskreis durchgeführt wurden⁵¹. Sie wurden durch Addition von Diazoalkanen $RCHN_2$ an C_{60} ^{38,41} dargestellt, wobei bei der thermischen Zersetzung der intermediär auftretenden Pyrazolinderivate Diastereoselektivitäten auftreten, welche sich mit einem zu dem in Schema 4 analogen, erweiterten Mechanismus gut erklären lassen⁵¹. Der Vollständigkeit halber sei noch auf einen von *Diederich et al.*⁵² publizierten Mechanismusvorschlag hingewiesen, welcher einen konzertierten Verlauf bei der Bildung von [5,6]-Methanofullerenen aus Pyrazolinintermediaten in Betracht zieht.



Schema 4: Von *Luh et al.*⁴⁹ postulierter Mechanismus der Stickstoffextrusion aus dem Triazolinderivat **1**

Bei der Azahomoverbindung **2** ist der NR-Rest formal in eine [5,6]-Einfachbindung eingeschoben ([5,6]-Addukt). **2** widerspricht somit der *Bredtschen* Regel, wonach bei cyclischen Verbindungen in Nachbarschaft zu Brückenkopfatom keine Doppelbindungen

auftreten. Diese „*anti-Bredt*“-Doppelbindungen sind äußerst gespannt und deshalb für weitere Additionen von Aziden aktiviert. Intermediär entsteht dann ein gemischtes Azahomo-Triazolino-Derivat⁴⁸, das aufgrund seiner thermischen Labilität nur schwer zu fassen ist und sofort zum 1,6;1,9-Bisazahomofulleren **4** weiterreagiert. Da bei der thermischen Zersetzung von **1** immer auch freies Azid zurückgebildet wird, ist **4** stets in der Reaktionsmischung vorhanden. Verglichen mit Mehrfachaddukten anderer Substanzklassen^{27,28,29,32,33,34} zeigt die Bildung von Bisazahomofullerenen eine bemerkenswerte Regioselektivität. Abgesehen von Spuren eines gemischten [5,6]:[6,6]-Derivats ist **4** das einzige überhaupt gebildete Bisaddukt. Bisazide, bei denen die Azidogruppen über kurze Spacer miteinander verknüpft sind, bilden bei der Reaktion mit C₆₀ Bisimino-Derivate mit einem von **4** abweichenden Additionsmuster^{53,54} (Abb. 4). Im Gegensatz zu **4** wird das zweite Stickstoffatom nicht in die direkt benachbarte, sondern in die dazu β -ständige Einfachbindung des gleichen Fünfrings inseriert.

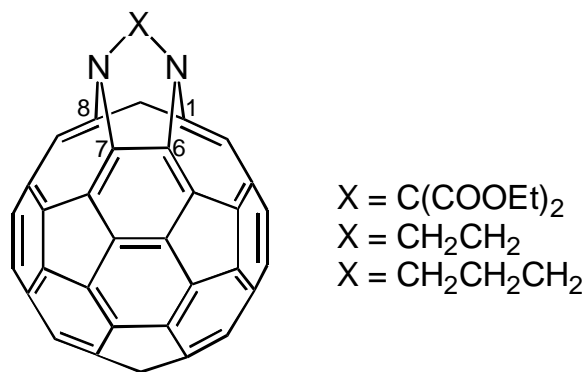


Abbildung 4: 1,6;7,8-Bisazahomofullerene durch Reaktion von C₆₀ mit über kurze Spacer verknüpften Bisaziden

Azide reagieren nicht nur als 1,3-Dipole⁵⁵. Azidoameisensäureethylester beispielsweise bildet in siedendem Tetrachlorethan (147 °C) das mesomeriestabilisierte Nitren N-COOEt, welches mit C₆₀ in Form einer [2+1]-Cycloaddition reagiert^{35,56}. Es entstehen die zu **2** und **3** analogen Monoaddukte **2a** und **3a**, wobei sich jedoch das oben beschriebene Produktverhältnis bei **2a** und **3a** auf 1/12 umkehrt. Auch die Produktverteilung bei mehrfacher Addition unterscheidet sich grundsätzlich. Es lassen sich insgesamt acht isomere Bisaddukte nachweisen, bei denen die Addenden jeweils ein [6,6]-Additionsmuster aufweisen³⁵. Es sind somit alle denkbaren [6,6]-Isomere auch verwirklicht. Das Mengenverhältnis zwischen den einzelnen Produkten ähnelt demjenigen, das auch bei zweifacher *Bingel*-Reaktion an C₆₀ gefunden wird²⁷. Ein wichtiger Unterschied besteht jedoch: Zum ersten Mal wurde bei dieser Reaktion die Bildung des sog.

cis-1-Isomers⁵⁷ **13** beobachtet, d. h. desjenigen Bisaddukts mit dem kleinstmöglichen Abstand der beiden überbrückten [6,6]-Bindungen. **13** (Abb. 6) ist eines der wenigen Beispiele⁵⁸ einer Fullerenverbindung mit geöffneten [6,6]-Bindungen, was durch ¹³C NMR-Studien nachgewiesen wurde^{34,51}. Interessanterweise läßt sich das Fullerenengerüst durch Verseifen der Estergruppen wieder gezielt schließen. Auf weitere interessante Eigenschaften von **13** wird im folgenden Kapitel eingegangen werden.

Bei Temperaturen unterhalb 120 °C bilden Azidoameisensäureester keine Nitrene⁵⁹. Führt man die Reaktion mit C₆₀ bei 60 °C durch und verkocht das entstehende **1a** in Toluol bei 112 °C, so findet man das für den „Triazolinweg“ typische **2a/3a**-Verhältnis von 4/1⁵⁹.

1.3.2. Heterofullerene

Heterofullerene sind Fullenderivate, bei denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome des Fullerenengerüsts durch Atome anderer Elemente ersetzt sind. Sie unterscheiden sich deshalb prinzipiell von den bisher beschriebenen exohedralen Fullerenaddukten und bilden für sich eine eigene Substanzklasse.

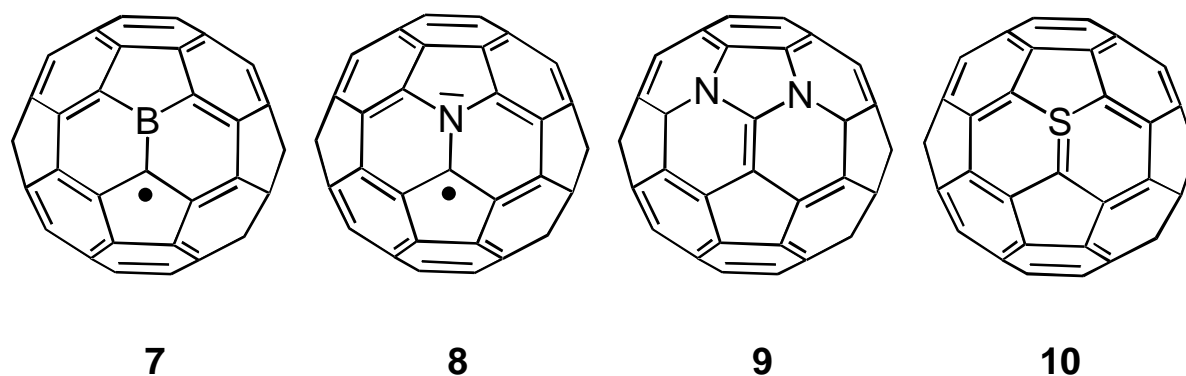


Abbildung 5: Mögliche Heterofullerene

Rechnungen zeigen^{60,61}, daß Heterofullerene, wie die in Abbildung 5 angeführten, ähnliche Stabilitäten aufweisen sollten wie C₆₀ selber. Für C₅₈N₂ ist nach MNDO/AM1-Berechnungen **9** das signifikant stabilste Isomer unter den insgesamt 23 möglichen⁶¹. Bei **9** und **10** handelt es sich um Verbindungen mit abgeschlossener Elektronenschale, während **7** und **8** sog. *open-shell*-Systeme sind, die sich durch Dimerisierung oder Rekombination mit anderen Radikalen

durch Fragmentierung entstehenden Fullerenclusters jeweils die Massen bei $m/z = 722$ bzw. 842 (Abb. 7b) als intensivste Signale auf. Bei Verwendung von ^{15}N -markierten Aziden verschieben sich diese Peaks um jeweils eine Einheit (Abb. 7a).

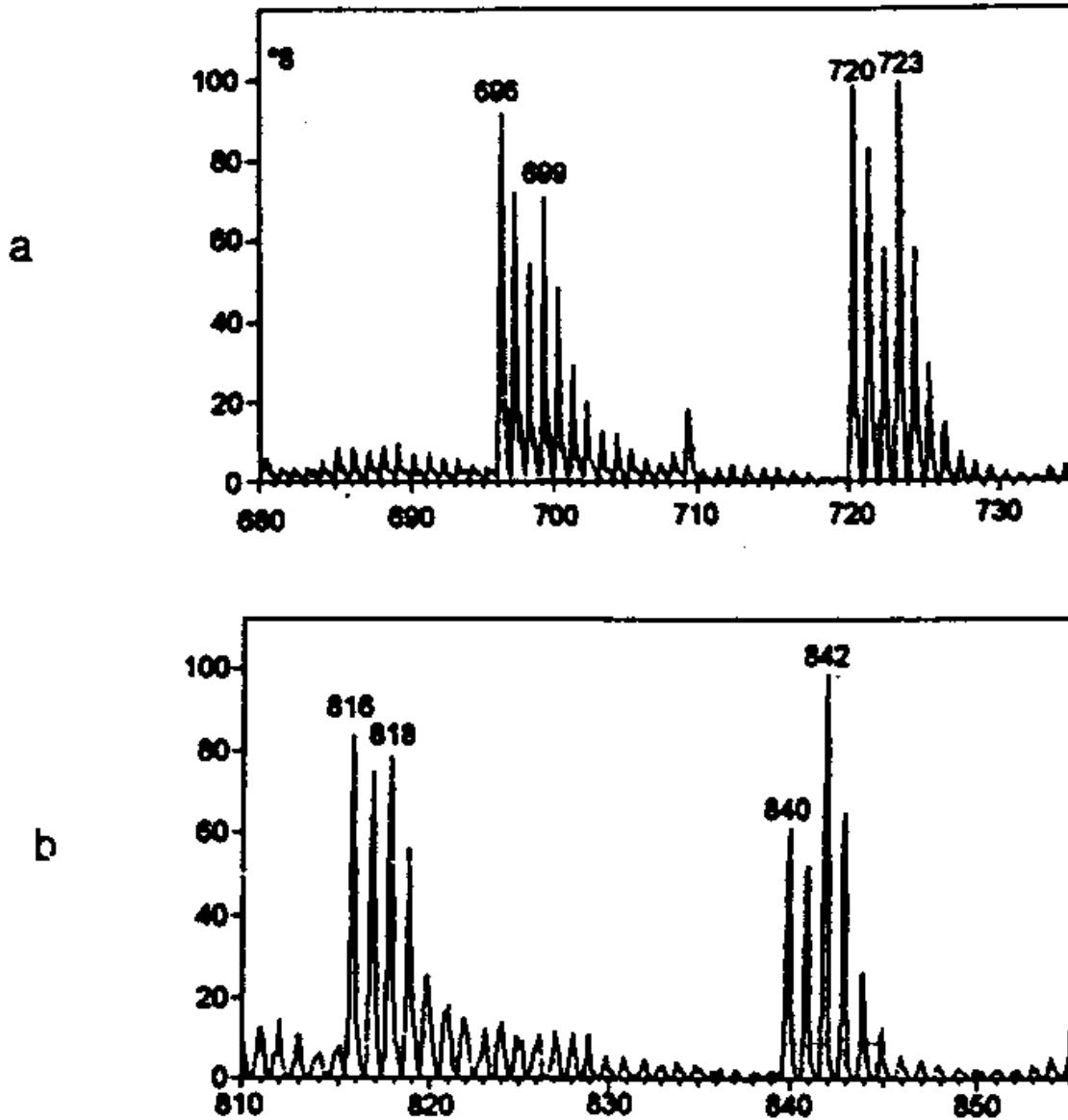


Abbildung 7: FAB-Massenspektren von ^{15}N markiertem 9 (a) und 10 (b) im Bereich der Hauptfragmentierungssignale und des ersten *shrink-wrapping*

Im Falle von **11** und **12** beweist dies, daß es nicht der Aminstickstoff ist, der eingebaut wird, da im Experiment stets unmarkiertes Butylamin verwendet wurde.

Als *shrink-wrapping* bezeichnet man das sukzessive Abspalten von C_2 -Einheiten aus dem Fullerencluster unter Ausbildung „geschrumpfter“ Fullerenstrukturen C_{58} , C_{56} usw. Wie es für Monoazaheterofullerene zu fordern ist, sind bei **11-13** im ersten *shrink-wrapping* die Signale für die Clusterionen C_{57}N^+ bzw. C_{67}N^+ deutlich überhöht (Abb. 7a,b).

$C_{59}N^+$ und $C_{69}N^+$ sind isoelektronisch zu C_{60} bzw. C_{70} . Abbildung 8a zeigt AM1-gerechnete Bindungslängen in pm sowie ausgewählte *Mulliken*-Partiellladungen im $C_{59}N^+$ -Molekül.

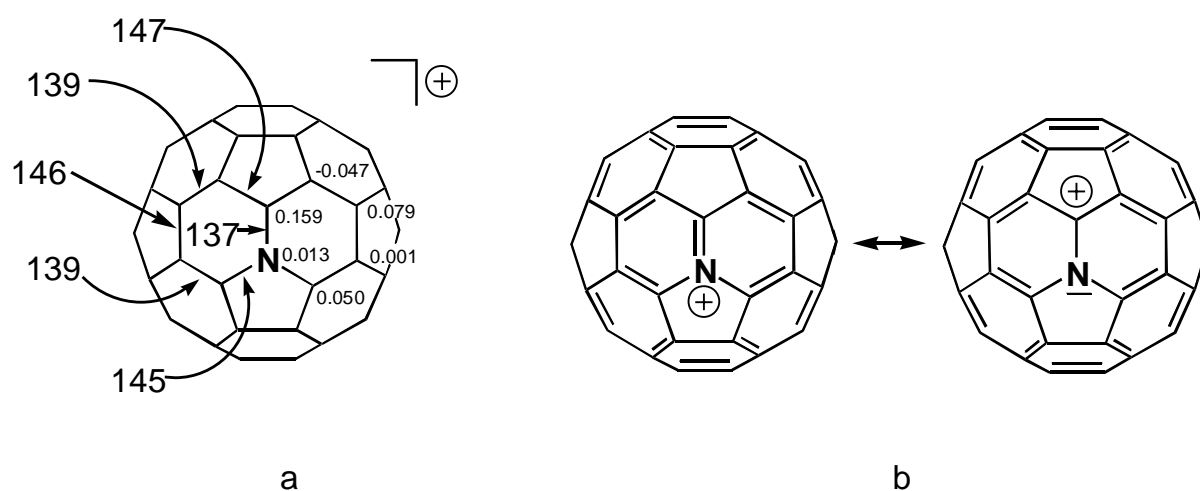


Abbildung 8: AM1-gerechnete Bindungslängen und *Mulliken*-Partiellladungen im $C_{59}N^+$ -Molekül (a) und seine beiden wichtigsten Resonanzstrukturen (b)

Wie C_{60} weist auch $C_{59}N^+$ die typische Bindungslängenalternanz zwischen [6,6]-Doppel- und [5,6]-Einfachbindungen auf. Die [6,6]-C-N-Bindung besitzt mit 137 pm eindeutig Doppelbindungscharakter. Das dem Stickstoffatom direkt benachbarte C-Atom ist stark positiv polarisiert. Die rechte der in Abbildung 8b gezeigten wichtigsten Resonanzstrukturen ist folglich diejenige mit dem größeren Gewicht.

Die Verbindungen **11-13** sind nicht die einzigen, die im Massenspektrometer zu Heterofullerenen fragmentieren. Ungefähr zur gleichen Zeit und unabhängig von den oben beschriebenen Untersuchungen gelangen *J. Mattay* und Mitarbeitern in Kiel der Nachweis von Monoazaheterofullerenen in der Gasphase⁶⁷. Unter den Bedingungen eines DCI-Massenspektrometers (*desorptive chemical ionization*) erzeugten sie aus dem Aziridinofulleren [6,6]- $C_{60}NH$ **16** die Heterofullerene $C_{59}NH^+$ und $C_{59}NH_2^+$. Das verwendete Ionisationsgas war Ammoniak.

1.3.3. Endohedrale Fullerenkomplexe

Fullerene sind sphärische Moleküle und weisen deshalb alle einen mehr oder minder großen Hohlraum auf. Dieser sollte ausreichend sein, um auch im Falle des C_{60} zumindest einzelne Atome einschließen zu können. Tatsächlich ergaben sich bereits 1985 Hinweise auf die endohedralen Fullerenkomplexe⁶⁸ $La@C_{60}$, $La@C_{74}$ und $La@C_{82}$, welche bei der Laserverdampfung lanthanhaltigen Graphits entstanden. Die endohedrale Struktur wurde durch

shrink-wrap-Versuche (s. Kap. 1.3.2.) bewiesen⁶⁹, die zeigten, daß der Fullerenkern C₂-Einheiten ausstieß, ohne jedoch das im Innern befindliche Atom zu verlieren. Makroskopische Mengen an endohedralen Fullerenen erhält man durch Lichtbogenverdampfung von mit Metalloxiden oder -carbiden angereichertem Graphit. Aus auf diese Weise hergestelltem Ruß konnten viele Metallofullerene mit Metallen der Lanthanid-Reihe extrahiert werden^{4,6,70,71}, interessanterweise jedoch keine Verbindungen M@C₆₀. Unter allen Fullerenen bildet C₈₂ die stabilsten Endohedralen und diese sind im Rußgemisch am meisten angereichert. Es ist in der Lage bis zu drei dreiwertige Ionen seltener Erdmetalle aufzunehmen⁷².

Neben den Metallen der Lanthanreihe bilden auch die Übergangsmetalle Mn⁷³, Fe⁷⁴, Sc und Y⁷⁵ endohedrale Komplexe.

Die endohedralen Verbindungen des Uran sind besonders interessant. Während die *shrink-wrap*-Kaskade bei leeren Fullerenen normalerweise mit C₃₂ endet, kann neben U@C₄₄ und U@C₃₈ sogar noch der Cluster U@C₂₈⁷⁶ nachgewiesen werden. Durch Lichtbogenverdampfung von mit UO₂ dotiertem Graphit kann es sogar in makroskopischen Mengen dargestellt werden und bildet sublimiert wasser- und luftstabile Filme. Das Uranatom liegt in der Oxidationsstufe +IV vor.

Auch von Edelgasen sind endohedrale Fullerenkomplexe bekannt^{4,6,75,77}. Helium z. B., welches bei der Fullerenherstellung nach dem *Krätschmer-Huffman*-Verfahren als Puffergas dient, wird auch zu einem geringen Teil inkorporiert. Es wurde nachgewiesen, daß ungefähr jedes millionste Fullerenmolekül mit einem Heliumatom besetzt ist⁷⁸.

Neben dem Einfangen von Teilchen während des Fullerenbildungsprozesses ist es auch möglich, daß man Atome bei hohem Druck und hoher Temperatur in die Fullerenkäfige hineinpreßt, was allerdings bislang nur mit den Edelgasatomen He, Ne, Ar, Kr und Xe geglückt ist^{79,80}. Das erzielte E@C₆₀/C₆₀-Verhältnis liegt dabei im Promillebereich⁷⁵. Auf die dritte Methode, endohedrale Fullerenverbindungen, durch Ionenimplantation herzustellen, wird in Kapitel 3.5. eingegangen. Auf diese Weise gelingt es endohedrale [60]Fullerene darzustellen, welche Alkalimetalle¹⁴² bzw. Nichtmetallatome, wie z. B. Stickstoff¹² oder Phosphor¹³, enthalten.

¹ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.

² H. Reihlen, G. Rienäcker, *Remsen-Reihlen-Rienäcker, Einleitung in das Studium der Chemie*, 21. Auflage, Theodor Steinkopff Verlag Dresden, Leipzig **1963**, 137.

³ W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 357.

-
- ⁴ A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1994**.
- ⁵ A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189.
- ⁶ A. Hirsch, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, *28* (2), 79.
- ⁷ A. Hirsch, *Synthesis* **1995**, 895.
- ⁸ A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600.
- ⁹ K. Holczer, O. Klein, S.-M. Huang, R. B. Kaner, K. J. Fu, R. L. Whetten, F. Diederich, *Science*, **1991** *252*, 1154.
- ¹⁰ A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature* **1997**, *388*, 257.
- ¹¹ R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature* **1997**, *388*, 255.
- ¹² T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J. M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1075.
- ¹³ B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, zur Veröffentlichung eingereicht.
- ¹⁴ L. L. Dugan, D. M. Turesky, C. Du, D. Lobner, M. Wheeler, C. R. Almlí, C. K.-F. Shen, T. Y. Luh, D. W. Choi, T. S. Lin, *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1997**, *94*, 9434.
- ¹⁵ R. C. Haddon, *Science* **1993**, *261*, 1545.
- ¹⁶ H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 69.
- ¹⁷ S. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Nature* **1991**, *254*, 408.
- ¹⁸ H. B. Bürgi, P. Venugopalan, D. Schwarzenbach, F. Diederich, C. Thilgen, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2155.
- ¹⁹ T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 203.
- ²⁰ A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8953.
- ²¹ A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1061.
- ²² C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957.
- ²³ A. B. Smith III, R. M. Stronging, L. Brard, G. T. Furst, W. J. Romanow, K. G. Owens, R. C. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 2187.
- ²⁴ B. Nuber, A. Hirsch, *Fullerene Sci. Technol.* **1996**, *4*, 715.
- ²⁵ A. Herrmann, M. Rüttimann, C. Thilgen, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1673.
- ²⁶ C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *109*, 2363.
- ²⁷ A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453.
- ²⁸ A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385.
- ²⁹ I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1755.
- ³⁰ A. Herrmann, M. Rüttimann, C. Thilgen, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1673.
- ³¹ C. Bingel, H. Schiffer, *Liebigs Ann.* **1995**, 1551.
- ³² F. Djojo, A. Herzog, I. Lamparth, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1537.
- ³³ A. Herzog, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen **1995**.
- ³⁴ G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser, T. Clark, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 935.
- ³⁵ P. J. Fagan, B. Chase, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, R. Harlow, P. J. Krusic, N. Matsuzawa, F. N. Tebbe, D. L. Thorn, E. Wassermann, *Carbon* **1992**, *30*, 1213.
- ³⁶ P. J. Krusic, E. Wassermann, P. N. Keizer, J. M. Morton, K. F. Preston, *Science* **1991**, *254*, 1183.
- ³⁷ A. Skiebe, A. Hirsch, H. Klos, B. Gotschy, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 138.
- ³⁸ F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Sradov, H. Webb in: *Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **1992**, *481*, 161.
- ³⁹ G. Schick, K.-D. Kampe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2023.

-
- ⁴⁰ V. M. Rotello, J. B. Howard, T. Yadew, M. M. Conn, E. Viani, L. Giovane, A. L. Lafleur, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1561.
- ⁴¹ T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science* **1991**, *254*, 1186.
- ⁴² M. Prato, T. Suzuki, H. Foroudian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, J. Leonetti, R. D. Little, T. White, B. Rickburn, S. Yamago, E. Nakamura *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1594.
- ⁴³ M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798.
- ⁴⁴ S. H. Hoke II, J. Molstad, D. Dilattato, M. J. Jay, D. Carlson, B. Cahr, R. G. Cooks, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5069.
- ⁴⁵ S. R. Wilson, N. Kaprindis, Y. Wu, D. I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8495.
- ⁴⁶ X. Zhang, A. Romero, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11024.
- ⁴⁷ M. Prato, Q. Chan Li, F. Wudl, V. Lucchini, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9385.
- ⁴⁸ T. Grösser, M. Prato, V. Lucchini, A. Hirsch, F. Wudl, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1148.
- ⁴⁹ C. K.-F. Shen, H.-H. Yu, G.-C. Juo, K.-M. Chien, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *Chem. Eur. J.* **1996**, *3*, 744.
- ⁵⁰ J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wassermann, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3576.
- ⁵¹ G. Schick, *Dissertation*, Universität Erlangen, **1997**.
- ⁵² R. F. Haldimann, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Chem Commun.* **1997**, 237.
- ⁵³ L.-L. Shiu, K.-M. Chien, T.-S. Liu, T.-I Lin, G. R. Her, T.-Y. Luh, *J. Chem. Soc., Chem Commun* **1995**, 1159.
- ⁵⁴ G. X. Dong, J. S. Li, T. H. Chan, *J. Chem. Soc., Chem Commun* **1995**, 1725.
- ⁵⁵ H. Kober, *Top. Curr. Chem.* **1976**, *66*, 89.
- ⁵⁶ G. Schick, T. Grösser, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1995**, 2289.
- ⁵⁷ Zur Nomenklatur von Fullerenmehrfachaddukten s. A. Hirsch, I. Lamparth, G. Schick, *Liebigs Ann.* **1996**, 1725.
- ⁵⁸ Für ein weiteres Beispiel s. M.R. Banks, J. I. Cadogan, I. Gosnay, A. J. Henderson, P. K. G. Hodgson, W. G. Kerr, A. Kerth, P. R.R. Langridge-Smith, J. R. A. Millar, A. R. Mount, J. A. Parkinson, A. T. Taylor, P. Thornburn, *J. Chem. Soc., Chem Commun* **1996**, 507.
- ⁵⁹ T. Grösser, *Dissertation*, Universität Tübingen, **1995**.
- ⁶⁰ N. Kurita, K. Kobayashi, H. Kumahora, K. Tago, K. Ozawa, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 95.
- ⁶¹ H. R. Karfunkel, T. Dressler, A. Hirsch, *J. Comp. Aid. Mol. Design* **1992**, *6*, 521.
- ⁶² G. Schick, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen, **1995**.
- ⁶³ T. Guo, C. Jin, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4948.
- ⁶⁴ V. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, I. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564.
- ⁶⁵ R. E. Smalley in *Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **1992**, *481*, 141.
- ⁶⁶ I. Lamparth, B. Nuber, G. Schick, A. Skiebe, T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2473.
- ⁶⁷ J. Averdung, H. Luftmann, I. Schlachter, J. Mattay, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6977.
- ⁶⁸ J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779.
- ⁶⁹ F. D. Weiss, S. C. O'Brien, J. L. Eklind, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4464.
- ⁷⁰ J. R. Bowser, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 57.
- ⁷¹ F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1071.
- ⁷² E. G. Gillan, C. Yerezian, K. S. Min, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, R. B. Kaner, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6869.

-
- ⁷³ A. H. H. Chang, W. C. Ermler, R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys* **1991**, *94*, 5004.
- ⁷⁴ T. Pradep, G. U. Kulkarni, K. R. Kannan, T. N. Garu Row, C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2272.
- ⁷⁵ T. Braun, *Models in Chemistry* **1995**, *132*, 245.
- ⁷⁶ T. Guo, M. D. Diener, Y. Chai, M. J. Alford, R. E. Haufler, S. M. McClure, T. Ohno, J. H. Wheaser, G. E. Scuseria, R. E. Smalley, *Science* **1992**, *257*, 1661.
- ⁷⁷ M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet, *Nature* **1994**, *367*, 256.
- ⁷⁸ M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science* **1993**, *259*, 1428
- ⁷⁹ M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, M. L. Gross, D. E. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193.
- ⁸⁰ M. Saunders, R. J. Cross, A. Jimenez-Vazquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science* **1996**, *271*, 1693.

2. Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten Erkenntnisse über die Synthese und die Reaktivität von Stickstoffheterofullerenen gewonnen werden.

Dazu sollte, ausgehend von in unserem Arbeitskreis durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen, ein Verfahren entwickelt werden, durch geeignet funktionalisierte Vorläuferverbindungen Stickstoffheterofullerene vom Typ $C_{59}N$ in der dimeren Form $(C_{59}N)_2$ darzustellen.

Erstmals sollten auch vom [70]Fulleren abgeleitete einfach stickstoffsubstituierte Heterofullerene $(C_{69}N)_2$ synthetisiert werden.

Es sollten durch geeignete Reaktionen stabile monomere Heterofullenderivate $RC_{59}N$ hergestellt werden, welche als Ausgangsverbindungen für systematische Untersuchungen der Reaktivität von $C_{59}N$ dienen können.

Durch gezielte Mehrfachfunktionalisierung von C_{60} sollten die Möglichkeiten ausgelotet werden, höhersubstituierte Heterofullerene, beispielsweise $C_{58}N_2$, darzustellen. Dazu sollte sowohl die eigene, als auch die von *Wudl et al.* beschriebene Methode zur Synthese von Monoazaheterofullerenen zur Herstellung höhersubstituierter Verbindungen erweitert werden.

Es sollten Gerüstöffnungsreaktionen an unterschiedlichen Verbindungen durchgeführt werden. Im Hinblick auf die Möglichkeit zur Darstellung endohedraler Fullerenkomplexe sollten erste Versuche unternommen werden, geöffnete Fullerenstrukturen gezielt zu schließen.

Für die Synthese von endohedralem $N@C_{60}$ in makroskopischen Mengen sollte ein Ionenimplantationsreaktor nach dem Prinzip von *A. Weidinger et al.* aufgebaut werden.

3. Ergebnisse

3.1. Vorbemerkung

Vor Beginn dieser Arbeit existierten in der Literatur keine Veröffentlichungen über Synthesen von Heterofullerenen in makroskopischen Mengen. Basierend auf den in Kapitel 1.3.2. beschriebenen, in unserem Arbeitskreis durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen⁶⁶ wurde ein präparativer Zugang zu Monoazaheterofullerenen entwickelt. Etwa parallel dazu entdeckten *J. C. Hummelen* und *F. Wudl* eine Syntheseroute, welche ausgehend von anderen Vorläuferverbindungen zum gleichen Produkt führte⁸¹. In der folgenden Beschreibung der Synthese und der Eigenschaften der dargestellten Heterofullerene werden die eigenen Ergebnisse mit denen der Gruppe um *Wudl* in Kontext gestellt und verglichen.

3.2. Die Monoazaheterofullerene $(C_{59}N)_2$ und $(C_{69}N)_2$ ⁸²

3.2.1. Darstellung und spektroskopische Eigenschaften

Rühren einer toluolischen Lösung des MEM-substituierten Bisazahomofullerens **4b** (vgl. Schema 3) mit äquimolaren Mengen an n-Butylamin und DBU führt zur Bildung einer kräftig grün gefärbten Lösung, wobei teilweise Substanz ausfällt. Die grüne Farbe ist typisch für die Bildung des Aminadduktes **11b** (vgl. Abb. 6), wie überhaupt für die Addition von Aminen an [60] Fullerene^{4,38}. Erhitzt man **11b** in 1,2-Dichlorbenzol mit 20 Äquivalenten p-Toluolsulfonsäure einige Minuten zum Rückfluß, so entstehen zwei unterschiedlich polare Verbindungen **17** und **18** (Schema 5) mit R_f -Werten (Toluol/Kieselgel) von 1 bzw. 0.6. Sie lassen sich flashchromatographisch (Kieselgel/Toluol) leicht als zwei olivgrüne Banden voneinander abtrennen. Wird die Synthese unter strengstem Luftausschluß durchgeführt, so beträgt die Ausbeute an **17** bezogen auf eingesetztes **4b** bis zu 26 %. Die Ausbeute an **18** ist um etwa ein Drittel geringer.

Das UV/Vis-Spektrum der unpolareren Verbindung **17** (Abb. 9). ist mit zwei intensiven Banden bei 258 und 328 nm das eines typischen Fullerenderivates. Auffällig ist eine

verbreiterte, relativ starke Bande bei $\lambda = 440$ nm. Für die bei Fullerenverbindungen ungewöhnliche Farbe der Substanz sind einige schwächeren Absorptionen im roten Bereich des Spektrums bei 587 und 712 nm verantwortlich.

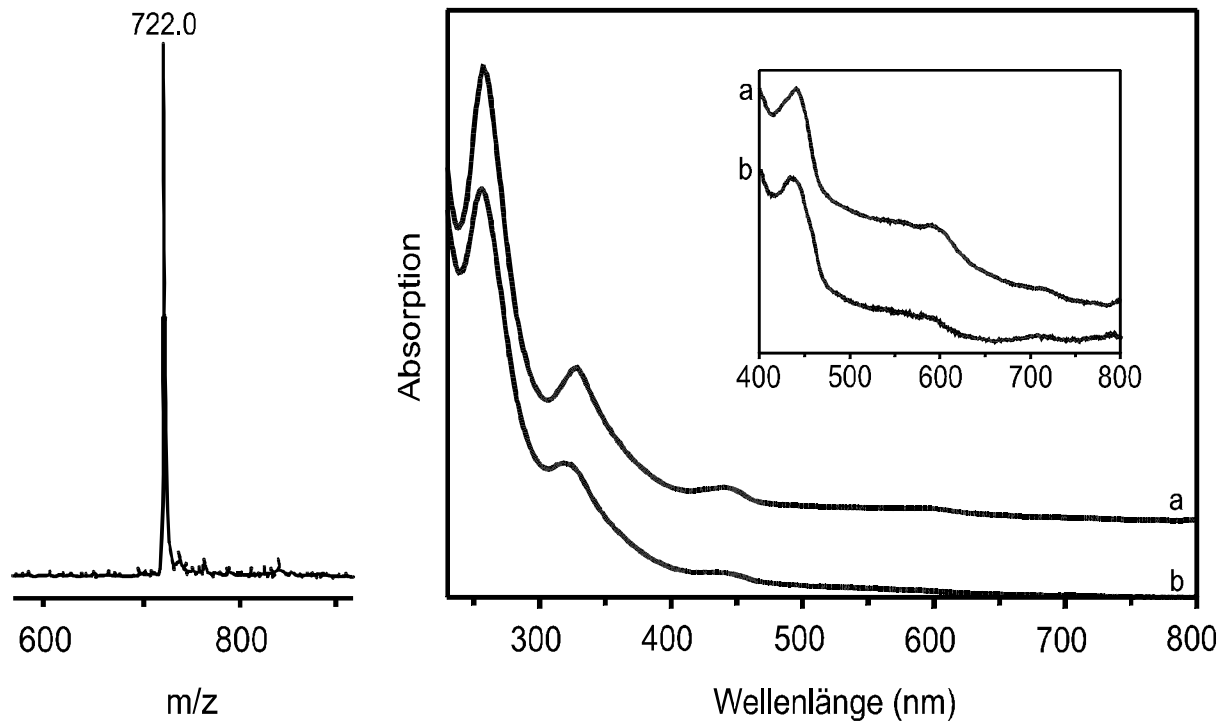


Abbildung 9: MALDI-TOF-Massenspektrum von 17 und UV-Vis-Spektrum von 17 (a) und 18 (b)

Das FT-IR-Spektrum von **17** ist in Abbildung 10 dargestellt und zeigt als intensivste Absorption die typischen Fullerenbande bei 525 cm^{-1} . Auch die beiden für C_{60} kennzeichnenden Banden im Bereich von 1430 und 1180 cm^{-1} sind im Spektrum von **17** intensiv vertreten, während anstelle der C_{60} -Absorption bei 576 cm^{-1} drei Linien bei 578 , 568 und 557 cm^{-1} zu beobachten sind. Auffällig ist eine scharfe sehr intensive Bande bei 844 cm^{-1} , welche neben einer etwas intensitätsschwächeren Absorption bei 820 cm^{-1} auftritt.

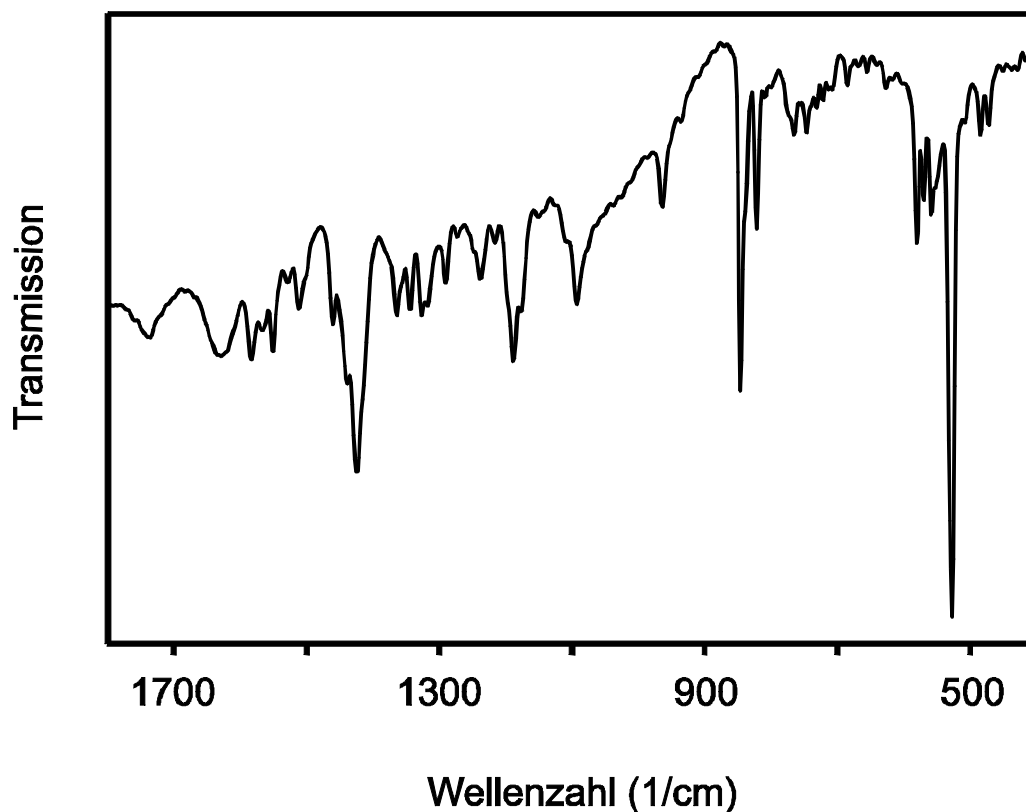
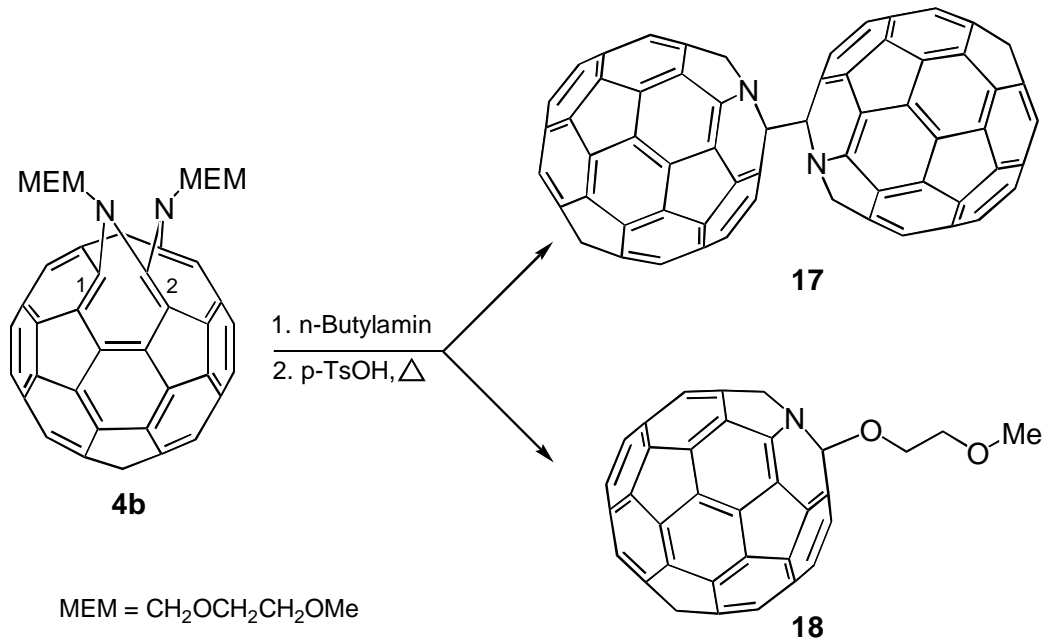


Abbildung 10: FT-IR-Spektrum von (C₅₉N)₂

Im ¹H NMR-Spektrum sind außer Lösungsmittelverunreinigungen keine weiteren Signale zu erkennen, im MALDI-TOF-Massenspektrum nur ein einziger Peak bei $m/z = 722$ (Abb. 9). Einen Überblick über die zwei bei der Reaktion entstehenden Produkte gibt Schema 5. Auf die zweite entstehende, polarere Verbindung **18** wird in Kapitel 3.2.3. näher eingegangen werden.

3.2.2. Die Struktur von (C₅₉N)₂

Aus den oben beschriebenen spektroskopischen Daten von **17** läßt sich schon ein ziemlich genaues Bild des Moleküls zeichnen. Der endgültige Beweis der in Schema 5 postulierten Struktur ist jedoch nicht trivial. Bedingt durch die geringe Löslichkeit von **17** ist es sehr schwierig, aussagekräftige ¹³C NMR-Spektren zu erhalten. In CS₂ löst sich (C₅₉N)₂ immerhin so gut, daß aus einem in diesem Lösungsmittel erhaltenen Spektrum eindeutig auf die C₅-



Schema 5: Bildung des dimeren Heterofullerens 17 und des Monomers 18

Symmetrie der Verbindung geschlossen werden kann⁸¹. Das Signal der zwei quartären sp³-Kohlenstoffe, die die Bindung zwischen den beiden Fullereneinheiten ausbilden, geht aufgrund extrem langer Relaxationszeiten im Rauschen unter. Im Festkörper werden hauptsächlich aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die Relaxationszeiten verglichen mit Lösungsspektren stark herabgesetzt. Dies und die naturbedingt höhere (C₅₉N)₂-Konzentration im Feststoff bewirkt, daß der Nachweis des sp³-Kohlenstoffs mit ¹³C-Festkörper-NMR⁸³ gelingt. Das ¹³C MAS-NMR-Spektrum ist in Abbildung 11 gezeigt.

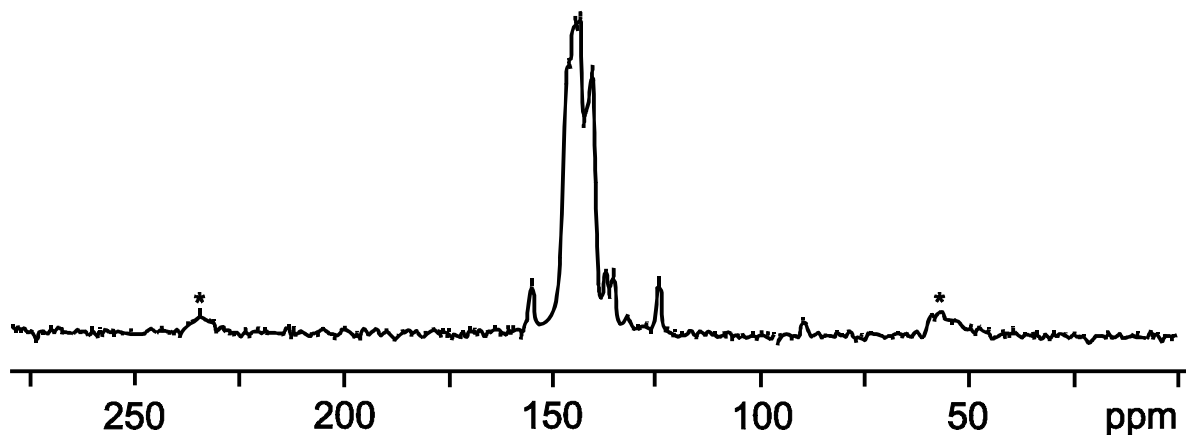


Abbildung 11: ¹³C MAS-NMR-Spektrum von 17 (Meßbedingungen: Feldstärke: 4.7 T, Rotationsfrequenz: 4.5 kHz)

Neben einer sp^2 -Signalgruppe im Bereich um 140 ppm erkennt man deutlich ein schwaches Signal bei 90 ppm, welches den gesuchten sp^3 -Kohlenstoffen der $NC_{59}-C_{59}N$ -Bindung zugeordnet werden muß. Das Ergebnis deckt sich mit ^{13}C NMR-Spektren, die in Lösung bei einem *pulse delay* von 16 Sekunden aufgenommen wurden und den entsprechenden Peak bei 90.4 ppm zeigen⁸⁴. Bei den beiden mit einem Stern (*) gekennzeichneten Signalgruppen handelt es sich um Seitenbanden der Signale zwischen 140 und 150 ppm.

Die auf VAMP6.5⁸⁵ mit PM3⁸⁶ gerechnete Struktur von **17** ist in Abbildung 12 gezeigt. Im Bereich der C-N-Einfachbindung weist der Ball eine stärkere Pyramidalisierung auf, welche beim sp^3 -Kohlenstoff stärker ausgeprägt ist als beim ebenfalls sp^3 -hybridisierten Stickstoff. Die Länge der C-N Einfachbindung beträgt 1.532 Å, der Torsionswinkel der NC-CN-Bindungen 62°. Der Abstand zwischen den beiden $C_{59}N$ -Einheiten ist mit 1.566 Å verglichen mit einer normalen Einfachbindung (1.54 Å) relativ lang. *Ab initio*-Rechnungen auf dem 6-311G***-Level sagen sogar einen Wert von 1.61 Å bei einem Torsionswinkel von 180° voraus⁸⁷.

Die Reaktivität einzelner Fullierendoppelbindungen korreliert mit der jeweiligen Länge dieser Bindung. Je kürzer eine Bindung ist, desto reaktiver ist sie³². Die gerechneten Bindungslängen der einzelnen Sorten von Doppelbindungen sind in folgender Tabelle aufgelistet. Es handelt sich um die durchschnittlichen Werte aller Doppelbindungen im Molekül, die dem jeweiligen Set (vgl. Abbildung neben Tab. 1) angehören. Die Mittelwertbildung der *cis*- und *trans*-Bindungen (außer *trans-1*) erfolgte aus jeweils vier, die der beiden *e*-Positionen aus je zwei Rechenwerten.

Bindung	Bindungslänge [Å]
<i>C-N</i>	1.532
<i>cis-1</i>	1.373
<i>cis-2</i>	1.387
<i>cis-3</i>	1.387
<i>e'</i>	1.383
<i>e''</i>	1.383
<i>trans-4</i>	1.384
<i>trans-3</i>	1.384
<i>trans-2</i>	1.384
<i>trans-1</i>	1.384

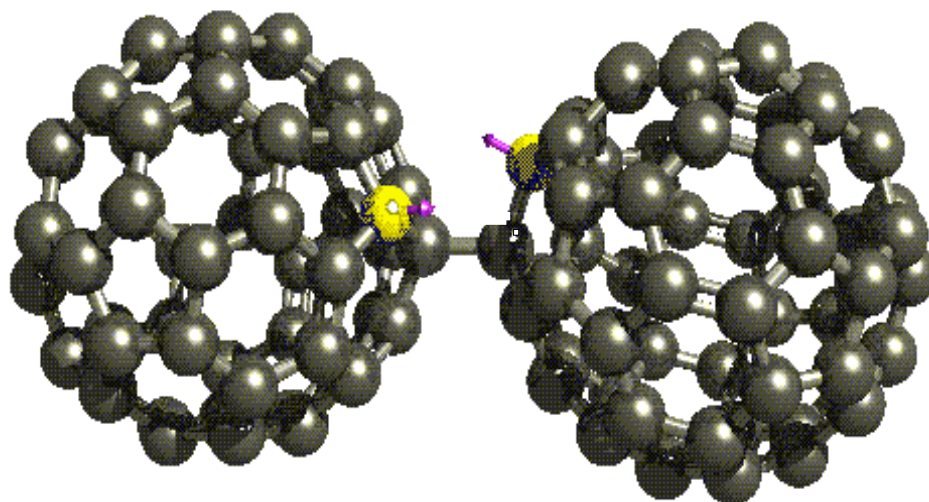
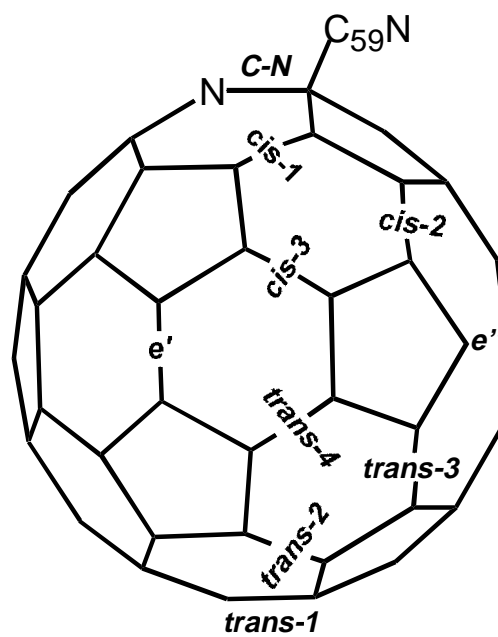


Abbildung 12:

PM3-gerechnete Struktur von $(C_{59}N)_2$

Die Rechnung sagt bei den *cis-1*-Bindungen und tendenziell auch bei *e'* und *e''* eine Verkürzung der Bindungslängen relativ zu den übrigen Positionen voraus. Durch die starke sterische Hinderung der *cis-1*-Bindungen wird ein Angriff vermutlich bevorzugt an den äquatorialen Doppelbindungen erfolgen. **17** ist isoelektronisch zu 1,2-Dihydrofullerenen. Röntgenstrukturanalysen solcher Verbindungen zeigen analoge Tendenzen in den Doppelbindungslängen^{88,89,90}.

Die Bindung zwischen den beiden C₅₉N-Einheiten ist, wie bereits beschrieben, relativ lang und sollte dementsprechend eine vergleichsweise niedrige Dissoziationsenergie aufweisen. Rechnungen sagen einen Wert von etwa 18 kcal/mol voraus⁹¹. Durch thermische oder photochemische Anregung sollte **17** homolytisch unter Bildung von C₅₉N-Radikalen gespalten werden können. Mittels CW-ESR konnte dieses Radikal nachgewiesen werden⁹². Die Bildung erfolgte photochemisch über Laseranregung (532 nm) einer gesättigten (C₅₉N)₂-Lösung in 1-Chlornaphthalin. Die Anregung muß aufgrund der relativ zur Aufnahmezeit des CW-Spektrums kurzen Lebensdauer des C₅₉N-Radikals gepulst werden (Frequenz 10 Hz) und mit einer hohen Mikrowellenleistung erfolgen. Das so erhaltene Spektrum ist in Abbildung 13 dargestellt.

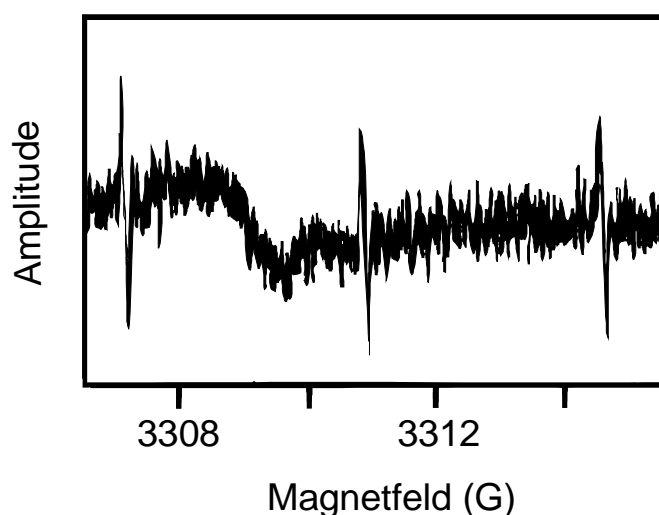


Abbildung 13: CW-ESR-Spektrum des C₅₉N-Radikals

Es zeigt die aufgrund der Hyperfeinkopplung des Elektrons mit dem Kernspin des ¹⁴N-Atom (*I*=1) erwartete Triplettaufspaltung des Signals. Die Kopplungskonstante beträgt 10.4 MHz, der *g*-Faktor 2.0011. Nach Laseranregung kann der Nachweis von **6** alternativ auch mit FT-ESR erfolgen⁹².

3.2.3. Das 1-(Methoxyethoxy)aza[60]fulleren (18)

Die Verbindung **18** (Schema 5) ist das erste Derivat eines Heterofullerens, das isoliert und charakterisiert wurde. Wie **17** ist auch **18** C_5 -symmetrisch. Im ^{13}C NMR-Spektrum erwartet man 30 Signale im Fulleren- sp^2 -Bereich, die auch alle zwischen 154 und 123 ppm gefunden werden. Das quartäre sp^3 -Kohlenstoffatom des Fullerenclusters kommt bei 90.03 ppm zur Resonanz, die C-Atome der Etherkette bei 70.08, 66.44 und 58.78. Das Protonenresonanzspektrum (Abb. 14) zeigt zwei Multipletts bei 4.93 und 3.97 ppm sowie ein Singulett bei 3.51 ppm. Das Integrationsverhältnis entspricht mit 2: 2: 3 den Erwartungen.

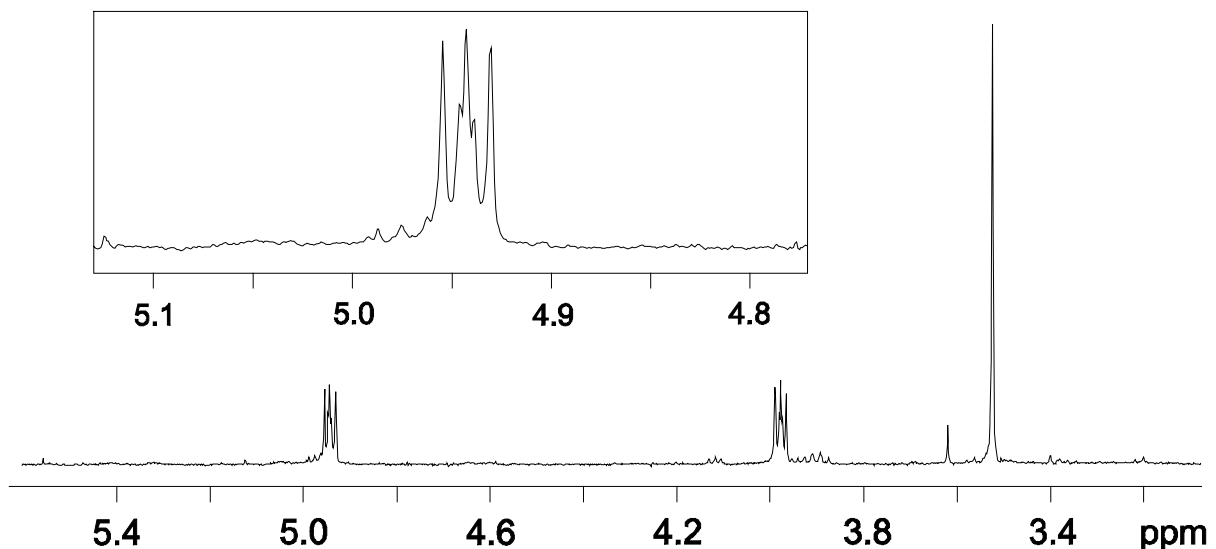


Abbildung 14: ^1H NMR-Spektrum des alkoxy-substituierten Heterofullerens **18**

Die UV-Vis-Spektren von **17** und **18** sind praktisch identisch. Bei **18** tritt eine geringe Verschiebung der Banden um durchschnittlich 4 nm hin zu kürzeren Wellenlängen auf. Die Verbindung zeigt unter massenspektrometrischen Bedingungen eine große Fragmentierungstendenz. Obwohl verschiedene Techniken (EI, FD, FAB, MALDI) verwendet wurden, konnte für **18** kein M^+ -Peak detektiert werden. Die genannten Methoden liefern nur das Signal des $C_{59}\text{N}^+$ -Clusters bei $m/z = 722$; das MALDI-TOF zeigt zusätzlich einen relativ intensiven Peak bei 738, welcher dem Fragmention OC_{59}N^+ zuzuordnen ist.

18 ist eine instabile Verbindung und zersetzt sich unter Bildung unlöslicher Produkte, die im FT-IR Carbonylschwingungen zeigen und nicht weiter charakterisiert wurden.

3.2.4. Mechanistische Überlegungen

Für die Entstehung des $C_{59}N$ -Gerüsts aus der butylaminaktivierten Spezies **11b** (vgl. Abb. 6) ist es notwendig, ein Gerüst-C-Atom sowie zwei Stickstoffatome (mit den daran gebundenen Resten) zu eliminieren. In Schema 5 sind die bei **4b** mit 1 und 2 gekennzeichneten elektronenarmen Doppelbindungen die bevorzugten Stellen für die Addition von Nucleophilen. Die Aktivierung durch das Butylamin wird deshalb an einer dieser Positionen erfolgen. Massenspektrometrische Untersuchungen an den ^{15}N -markierten Verbindungen **11** und **12** (Kapitel 1.3.2, Abb. 6) zeigen, daß es nicht der Aminstickstoff ist, der in das Fullerengerüst eingebaut wird, d.h. das addierte Amin wird beim $C_{59}N$ -Bildungsprozeß in irgendeiner Form wieder eliminiert. Unabhängig davon, ob die Aminaddition an Bindung 1 oder 2 erfolgt, sollte in jedem Fall nach der sauren Entschützung im Molekül eine Konfiguration $BuN-C-NR$ vorliegen (Abb. 15), aus der die Abspaltung eines Carbodiimids $BuN=C=NR$ denkbar wäre. Nach der Eliminierung würde dann der am Fulleren verbliebene Iminostickstoff anstelle von C_a oder C_b ins Gitter eingebaut. Die Verbindung **19** wäre dafür die geeignetere Zwischenstufe, da nach C_a -Abspaltung keine zusätzliche Bindung gebrochen werden müßte und der Prozeß der Eliminierung und des Einbaus synchron erfolgen könnte. Die These der Carbodiimid-Eliminierung wird durch die Beobachtung gestützt, daß ausgehend vom Monoaddukt [5,6]- $C_{60}NMEM$ **2b** (Schema 3) unter gleichen Reaktionsbedingungen keine $C_{59}N$ -Bildung beobachtet wird.

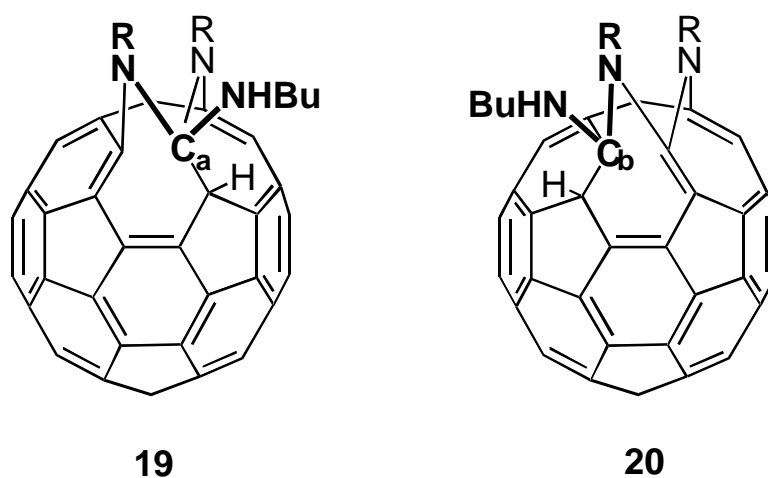


Abbildung 15: Postulierte Zwischenprodukte **19** und **20** der $C_{59}N$ -Bildung

Die vorausgehende Entschützung der Imino-Brücken ist ein essentieller Schritt. Bei gleicher Reaktionsführung bilden Vorläufersubstanzen mit säurestabilen Gruppen (z. B. **11**, Abb. 6) keine Heterofullerene. Ein Folgeprodukt der MEM-Abspaltung ist der Alkohol $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$. **18** läßt sich als Abfangprodukt einer nach der Carbodiimid-Eliminierung entstandenen radikalischen oder kationischen C_{59}N -Species erklären, während die Bildung von **17** auf die Rekombination zweier C_{59}N -Radikale (nach Reduktion eines eventuell auftretenden C_{59}N^+ -Intermediats) zurückzuführen ist.

3.2.5. Die Vorstufen der Heterofullerendarstellung

3.2.5.1. Röntgenstruktur der Verbindung $\text{C}_{60}\text{N}_3\text{MEM}$ (**1b**)

Nach Schema 3 stellt **1b** eine wichtige Zwischenstufe bei der Synthese von $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ dar. Es gelang aus toluolischer Lösung Einkristalle zu erhalten und die Kristallstruktur von **1b** zu bestimmen⁹³. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2(1)/c$. Die Elementarzelle ist in Abbildung 16 dargestellt. Sie enthält keine Lösungsmittelmoleküle und besitzt folgende Abmessungen:

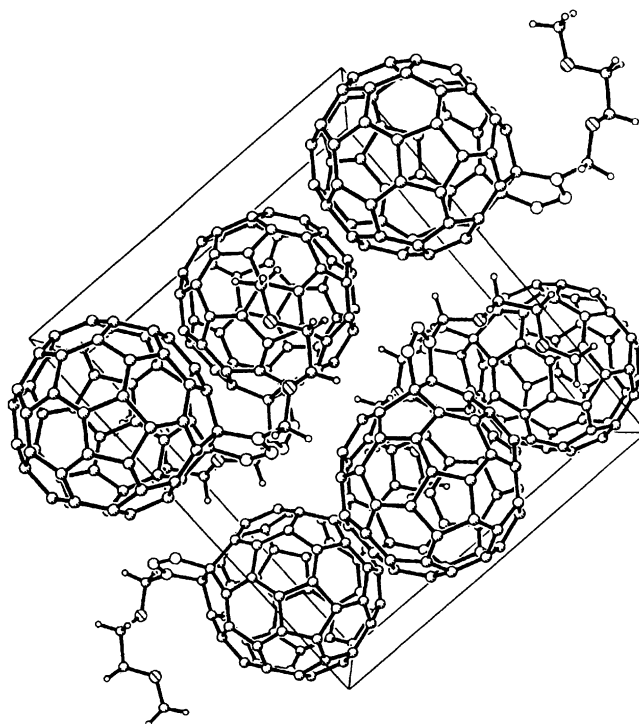


Abbildung 16: Elementarzelle von $\text{C}_{60}\text{N}_3\text{MEM}$

$$\begin{array}{ll}
 a = 17.057 (3) \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\
 b = 14.108 (3) \text{ \AA} & \beta = 104.41 (3)^\circ \\
 c = 13.947 (3) \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ \\
 V = 3250.6 (11) \text{ \AA}^3 &
 \end{array}$$

Die durchschnittlichen Bindungslängen der [6,6]-Doppel- und [5,6]-Einfachbindungen in **1b** betragen 1.385 bzw. 1.450 Å. Die durch die 1,3-dipolare Cycloaddition entstandene [6,6]-Einfachbindung (*triaz.*, s. Tab. 2) ist mit 1.574 Å gegenüber einer normalen (1.540 Å) aufgeweitet. In diesem Bereich zeigt das Gitter aufgrund der beiden sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffe eine stärkere Pyramidalisierung, während die dazu benachbarten vier sp^2 -hybridisierten C-Atome schwächer pyramidalisiert sind als im freien C_{60} . Die Verzerrung des Gerüsts zeigt sich auch in den vom durchschnittlichen Wert (1.385 Å) abweichenden Längen der einzelnen Doppelbindungen, die in Tabelle 2 aufgelistet sind. Es handelt sich wie in Kapitel 3.2.2. um durchschnittliche Werte. Die aus der Röntgenstruktur erhaltene Struktur von **1b** ist in Abbildung 17 gezeigt.

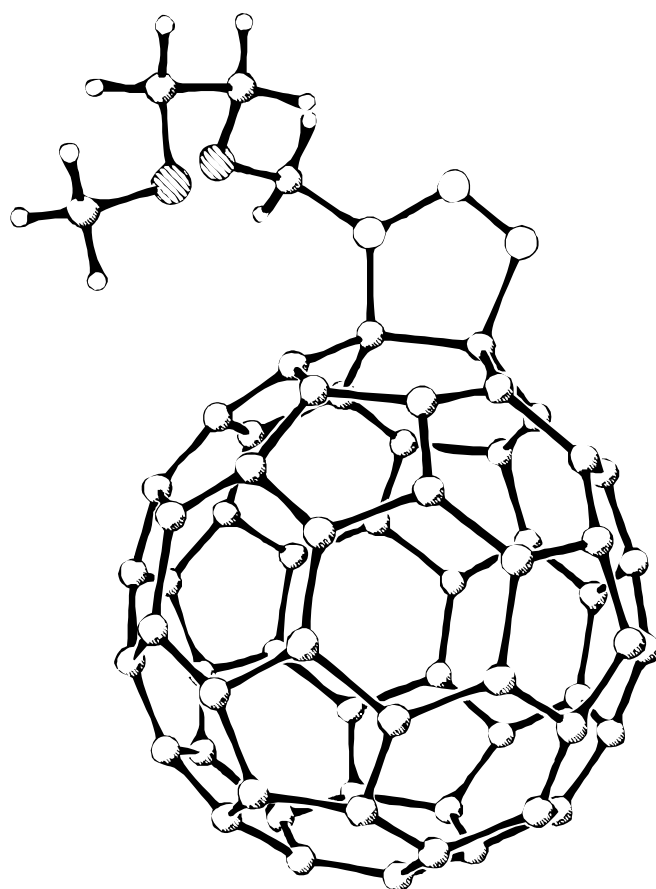


Abbildung 17: Kristallstruktur von 1b

Bindung	Bindungslänge [Å]
<i>triaz.</i>	1.574
<i>cis-1</i>	1.362
<i>cis-2</i>	1.400
<i>cis-3</i>	1.388
<i>e'</i>	1.384
<i>e''</i>	1.383
<i>trans-4</i>	1.390
<i>trans-3</i>	1.386
<i>trans-2</i>	1.387
<i>trans-1</i>	1.386

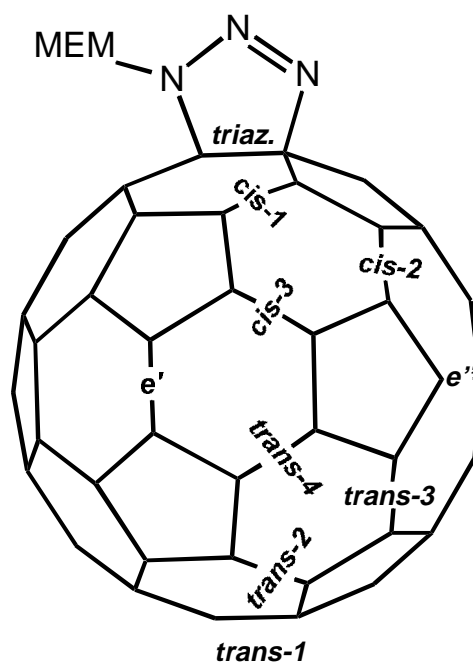


Tabelle 2: Bindungslängen aus der Kristallstruktur von 1b und die relativen Positionsbeziehungen

Die *cis-1*-Bindungen sind mit durchschnittlich 1.362 Å die signifikant kürzesten im Molekül. Die nächst kürzeren befinden sich an den beiden äquatorialen Positionen *e'* und *e''* mit Längen von 1.384 bzw. 1.383 Å. Der Triazolinaddend bewirkt insgesamt eine Stauchung des Moleküls in der Achse senkrecht zur Triazolin-C-C-Bindung (Abb. 18). Der Durchmesser des Fullerenballes entlang dieser Achse ist gegenüber der senkrecht dazu stehenden um 0.041 Å verkürzt. Der Durchmesser entlang der Achse, welche in Abbildung 18 senkrecht aus der Papierebene ragt, ist aufgrund der stärkeren Pyramidalisierung der neu hinzugekommenen sp^3 -Kohlenstoffatome verlängert.

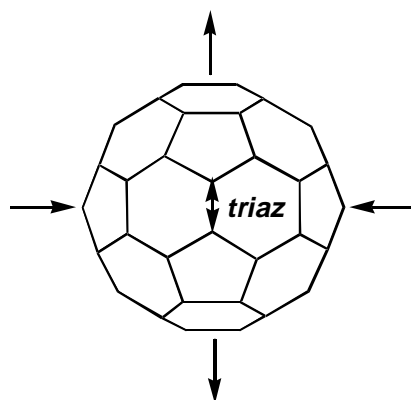


Abbildung 18: Deformation des Fullerenengerüsts in 1b

Diese Verzerrung ist nicht nur auf **1b** beschränkt, sie tritt, wie bereits in Kapitel 3.2.2. angedeutet, auch in den Röntgenstrukturen anderer 1,2-Dihydrofullerene auf^{88,89,90}. Die Bindungslängen der [6,6]-Doppelbindungen lassen sich, wie ebenfalls erwähnt, mit ihrer Reaktivität gegenüber weiteren Additionsreaktionen korrelieren. Bei sterisch weniger anspruchsvollen Addenden werden bei der Zweitaddition vermehrt die *cis-1*- und *e*-Doppelbindungen angegriffen^{33,34}, während voluminöse Reaktanden die *e*- und *trans-3*-Positionen bevorzugen²⁷.

Während **1b** im Kristall C_1 -Symmetrie aufweist, zeigt es in gelöstem Zustand im ^{13}C NMR-Spektrum eindeutig C_5 -Symmetrie. Von den erwarteten 30 sp^2 -Resonanzen sind 29 zwischen 148 und 132 ppm aufgelöst, wobei zwei einfache und eine vierfache Intensitäten aufweisen. Es sind dies die Signale bei 147.29 und 147.17 bzw. 145.69 ppm. Die beiden sp^3 -C-Atome des Fullerenengerüsts kommen bei 106.67 und 78.40 ppm zur Resonanz, die Kohlenstoffe des MEM-Restes bei 77.78, 71.53, 67.59 und 58.73 ppm.

Im ^1H NMR-Spektrum treten die Methylenprotonen als Singulett bzw. Multipletts bei 5.93 bzw. 3.96 und 3.58 ppm in Erscheinung, die Methylgruppe als Singulett bei $\delta = 3.32$.

Das UV/Vis-Spektrum ist in Abbildung 19 gezeigt. Es weist bei 425 nm die für 1,2-Dihydro[60]fullerene typische schwache Absorption auf. Die stärksten Absorptionsbanden liegen bei 214, 256 und 315 nm. Die Bande bei $\lambda = 315$ nm zeigt eine für Triazolin- und einige weitere Fünfringaddukte kennzeichnende Schulter⁵⁹ bei 325 nm.

Das FT-IR-Spektrum zeigt im Bereich der Fullerenengerüstschwingungen eine Vielfalt scharfer und verglichen mit den anderen Bereichen des Spektrums relativ intensiver Banden auf. Die fullerentypische Absorption im Bereich von 525 cm^{-1} ist in zwei Linien bei 524 und 529 cm^{-1} aufgespalten.

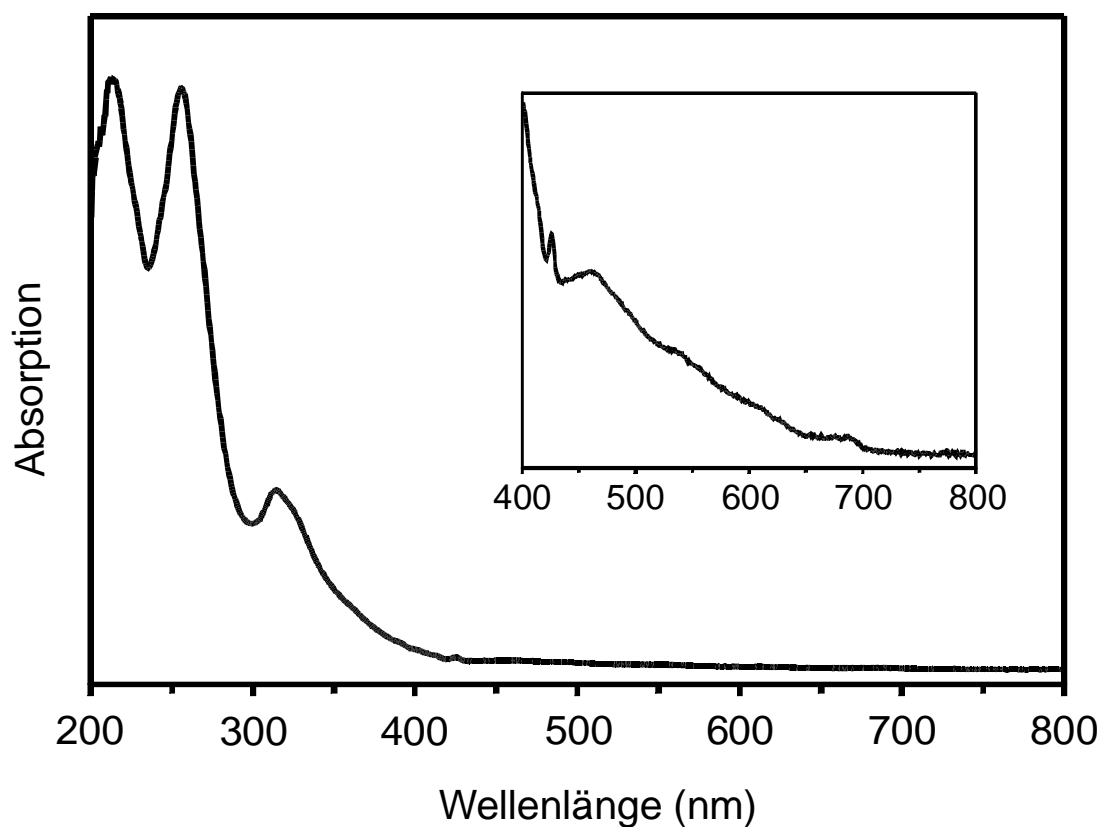


Abbildung 19: UV-Vis-Spektrum von **1b**

3.2.5.2. Die unmittelbaren Ausgangsverbindungen der Heterofulleren-Synthese

Das Bisazahomofulleren **4b** bildet das eigentliche Edukt der $(C_{59}N)_2$ -Synthese. Es entsteht auf die bereits beschriebene Weise (Kapitel 1.3.1., Schema 3) durch zweifache Reaktion von MEM-Azid **21** mit C_{60} . Die Abtrennung von nicht umgesetztem C_{60} und den unpolareren Monoaddukten erfolgt flashchromatographisch auf Kieselgel, wobei **4b** mit Toluol/Ethylacetat 9/1 als braune Bande eluiert. **4b** hat die in Schema 3 abgebildete C_5 -symmetrische Struktur und zeigt das für 1,6;1,9-Bisazahomofullerene typische ^{13}C NMR-Spektrum (Abb. 20)^{48,59}.

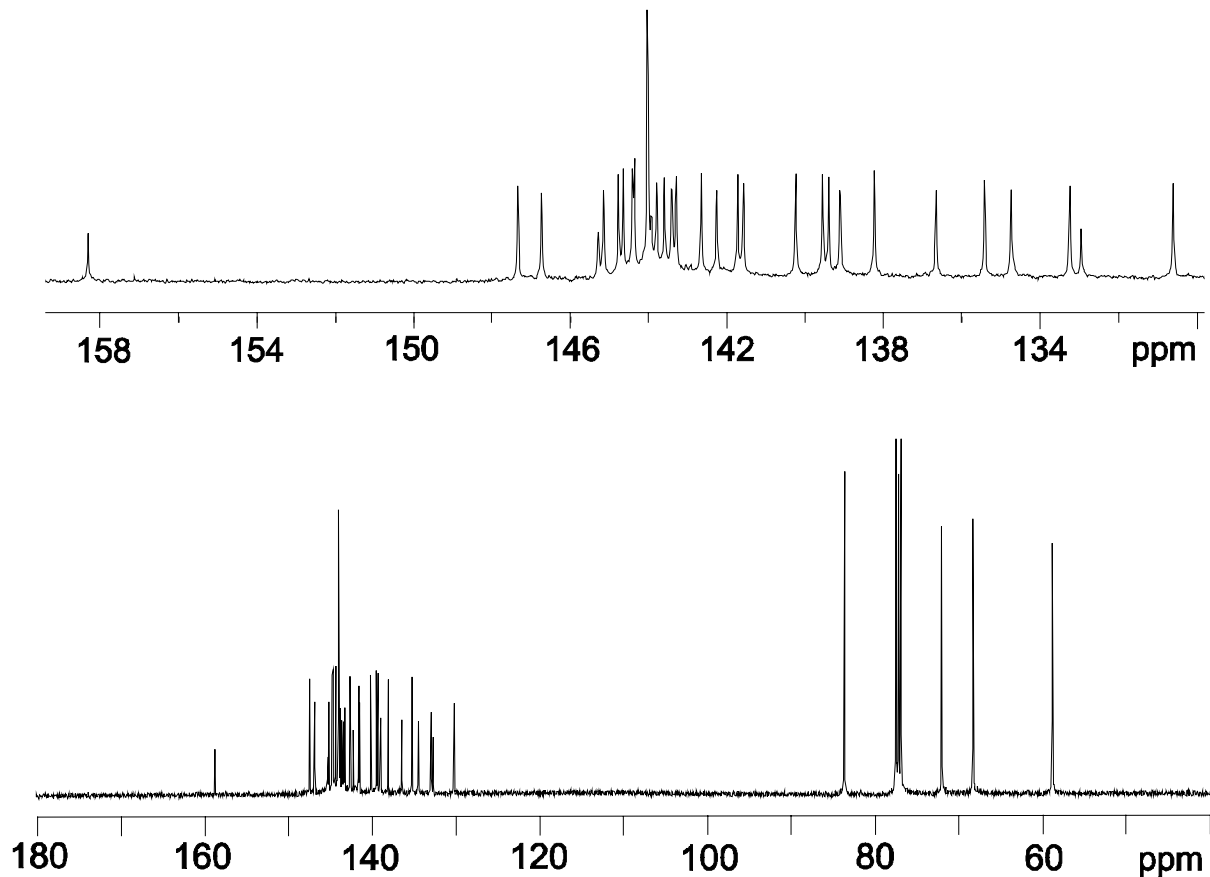


Abbildung 20: ^{13}C NMR-Spektrum von **4b**

Von den erwarteten 32 Signalen (28 mit doppelter, 4 mit einfacher Intensität) im Fulleren- sp^2 -Bereich sind 30 aufgelöst, wobei die Peaks bei 158.59, 145.18, 143.80 und 132.50 einfache, das Signal bei 143.89 ppm sechsfache Intensität aufweisen. Die Kohlenstoffatome der MEM-Reste treten durch Signale bei 83.13, 71.87, 68.16 und 58.68 ppm in Erscheinung.

Im ^1H NMR-Spektrum (Abb. 21) kommen die diastereotopen Methylenprotonen der beiden Schutzgruppen bei 5.54 (d), 5.40 ppm (d), 4.16 (dt), 3.99(dt) bzw. 3.69 (t) ppm zur Resonanz. Die Diastereotopie läßt mit zunehmender Entfernung vom asymmetrischen Zentrum immer mehr nach. Die Protonen der dem Fullerenkern nächsten Methylengruppen zeigen noch die erwartete Dublett- bzw. dt-Aufspaltung. Für die entfernteste CH_2 -Gruppe fallen die chemischen Verschiebungen der beiden Protonen zusammen, so daß im Spektrum nur mehr ein Triplet auszumachen ist. Das Singulett der Methylgruppe erscheint bei 3.43 ppm.

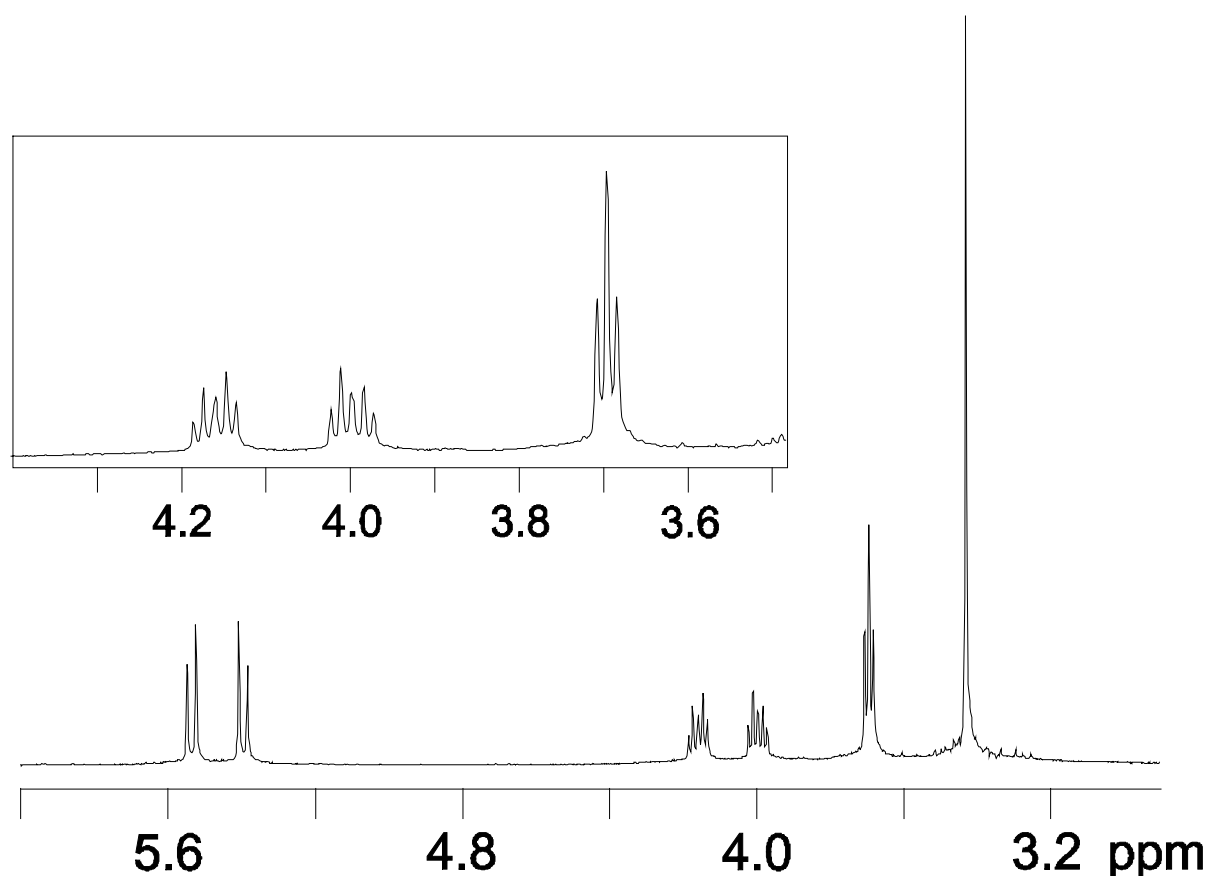


Abbildung 21: ^1H NMR-Spektrum von **4b**

Das UV-Vis-Spektrum entspricht in allen Details den entsprechenden Spektren bereits bekannter Bisazahomofullerene (Ref.^{48,59} und Abb.41). Die drei intensivsten Banden treten bei 213, 259 und 327 nm auf, und auch die für dieses Additionsmuster typischen intensitätsschwachen Schultern bei 432 und 454 nm sind zu beobachten.

Zweifache MEM-Azid-Addition an C_{70} liefert nach analoger Aufarbeitung wie oben ein Gemisch der beiden C_5 -symmetrischen Isomere **22** und **23**, das chromatographisch nicht weiter trennbar ist. Das ^1H NMR-Spektrum des Gemisches (Abb. 22) besteht aus zwei Teilspektren, von denen jedes einzelne die bei **4b** beschriebenen Verhältnisse widerspiegelt und zwischen denen ein Integrationsverhältnis von etwa 4/1 besteht. Die Resonanzen der in geringerer Ausbeute entstehenden Verbindung sind etwas hochfeldverschoben.

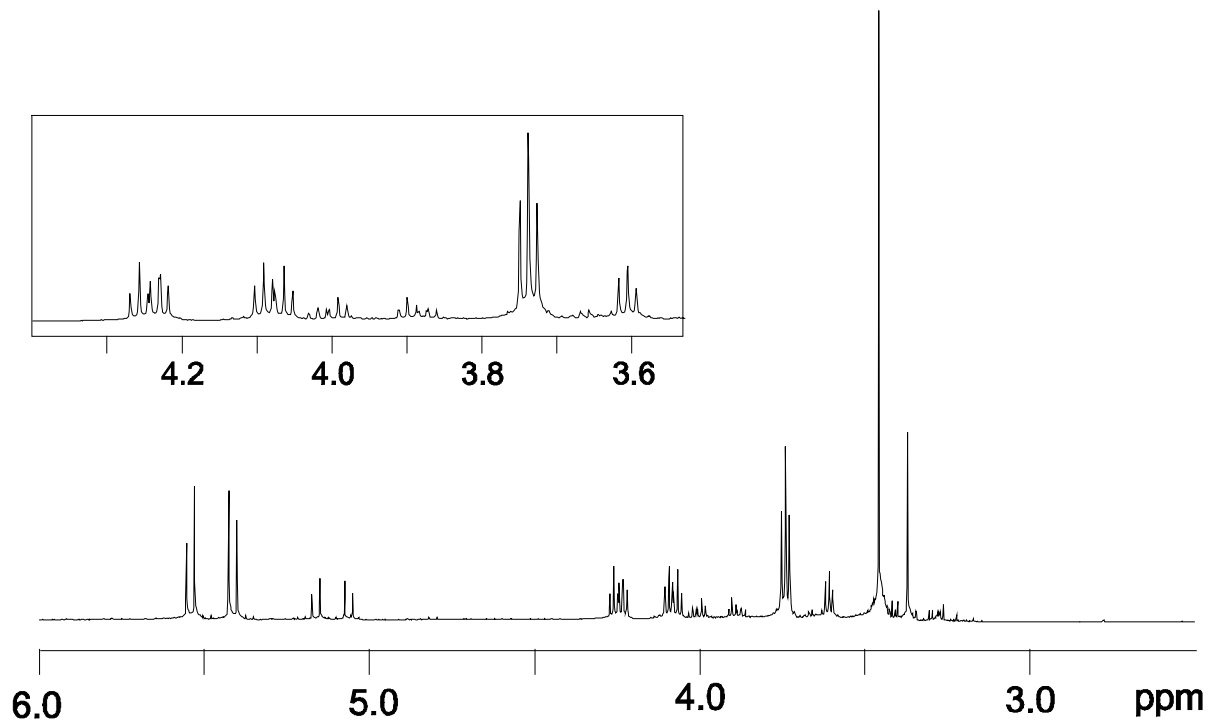


Abbildung 22: ^1H NMR-Spektrum des Gemisches aus **22** und **23**

Aufgrund der hervorragenden Löslichkeit von **22** und **23** besitzt das ^{13}C NMR-Spektrum des Gemisches ein ausgezeichnetes Signal-Rauschverhältnis, so daß über die Peakintegration eine eindeutige Zuordnung der Signale zur großen bzw. kleinen Fraktion möglich ist. Für beide Verbindungen werden 37 Signale im Fullerenbereich erwartet und jeweils 33 gefunden. Sowohl der Bereich als auch das Aufspaltungsmuster der Linien ist für beide Verbindungen völlig unterschiedlich. Für die in größerer Menge entstandene Substanz erstrecken sich die Signale von 153 bis 123 ppm, bei der kleinen Fraktion finden sie sich zwischen 152 und 115 ppm. Wie bei **4b** enthält das Spektrum keine Resonanzen sp^3 -hybridisierter Fulleren-C-Atome. Die Kohlenstoffatome der MEM-Reste machen sich bei der großen Fraktion durch Signale bei 83.82, 71.87, 68.27 und 58.51 ppm bemerkbar, während sie bei der kleinen bei $\delta = 83.49$, 71.70, 67.94 und 58.42 auftreten.

Der erste Schritt bei der Bildung eines Azahomofullerens ist stets die 1,3-dipolare Cycloaddition eines Azids an eine [6,6]-Doppelbindung des Fullerens (vgl. Kap. 1.3.1.3.). Im C_{70} werden praktisch nur die zwei gespanntesten Doppelbindungen in Polnähe angegriffen^{20,21,22,23,24,25}, wobei noch zusätzlich eine deutliche Reaktivitätsabstufung zwischen der dem Pol nächsten und der zweitnächsten (weniger gespannten) Doppelbindung besteht. Zieht man dies in Betracht, so kann man der in größerer Menge entstandenen Verbindung **22**

das 1,6;1,9- und **23** das 2,3;2,12-Additionsmuster zuordnen (Abb. 23). Allein aus den Spektren ist dies aufgrund der gleichen Symmetrie von **22** und **23** nicht möglich.

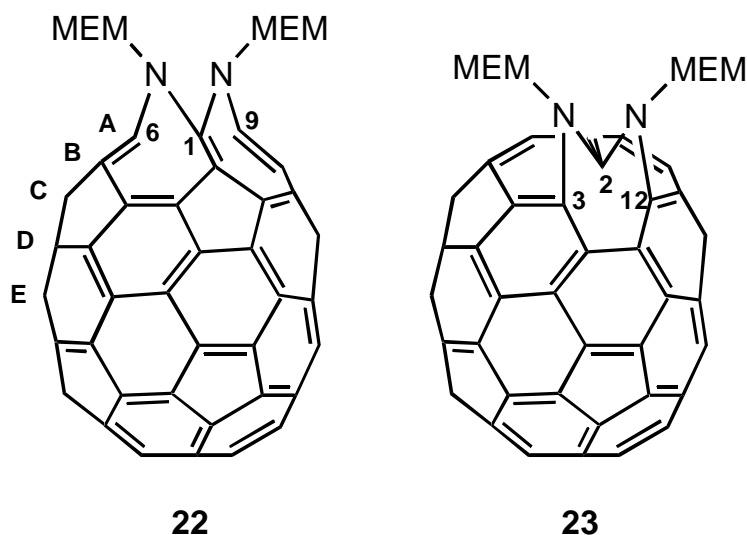


Abbildung 23: Die beiden isomeren Verbindungen **22** und **23**

Während die UV-Vis-Spektren der getrennten Isomere in Falle einer CH_2COOMe -Substitution deutliche Unterschiede⁹⁴ zeigen, wird das Gemischspektrum von **22,23** eindeutig von **22** bestimmt. Es weist die für 1,6;1,9-Addition typischen Bandenlagen und -intensitäten auf⁹⁴. Die intensivsten Absorptionen sind bei 215, 236, 325, 393 und 459 nm zu finden.

Das FT-IR Spektrum von **22,23** zeigt wie dasjenige von **4b** sehr intensive, breite Banden im Bereich der $\nu(\text{C-H})$ - bei etwa 2900 cm^{-1} und der $\nu(\text{C-O})$ -Schwingungen um 1100 cm^{-1} . Die Schwingungen der jeweiligen Fullerencluster absorbieren deutlich schwächer im *fingerprint*-Bereich. Die stärksten Absorptionen von **4b** liegen bei 527 und 616 cm^{-1} , die von **22,23** bei 542 , 670 und 794 cm^{-1} .

3.2.6. Die vom C_{70} abgeleiteten Heterofullerene $(\text{C}_{69}\text{N})_2$ und ROC_{69}N

Durch die Verwendung der Bisazahomo[70]fullerenderivate **22** und **23** gelang es erstmalig, von C_{70} abgeleitete Stickstoffheterofullerene darzustellen. Die Synthese erfolgt analog der von $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ und wurde ausgehend vom 4/1-Gemisch aus **22** und **23** durchgeführt. Nach den in Kapitel 3.2.4 beschriebenen mechanistischen Überlegungen wird ein zur Iminobücke α -ständiges C-Atom aus dem Fullerenengerüst durch den Iminstickstoff ersetzt. Man erwartet

dementsprechend unterschiedliche Substitutionsmuster in Abhängigkeit davon, ob die $C_{69}N$ -Bildung aus **22** oder **23** erfolgt. Aus dem 1,6;1,9-Isomer **22** sollte ein C-Atom aus dem Satz A (Abb. 23), beim 2,3;2,12-Isomer **23** eines vom Satz B durch ein Stickstoffatom ersetzt werden (Schema 6, Seite 36). Die entstehenden Heterofullerene $C_{69}N$ sollten somit ein A- bzw. B-Substitutionsmuster aufweisen und in einem den Edukten entsprechenden Mengenverhältnis gebildet werden.

Das Reaktionsgemisch der Umsetzung wird analog zu Kapitel 3.2.1 flashchromatographisch in zwei Fraktionen aufgetrennt, welche nach DC-Kontrolle (Kieselgel/Toluol) R_f -Werte von 1 bzw. 0.6 aufweisen. Die Untersuchung der unpolaren Fraktion mit analytischer HPLC (Buckyclutcher, Toluol/Heptan 9/1) zeigt, daß es sich um ein Gemisch aus vier Verbindungen handelt. Das Elugramm ist in Abbildung 24 gezeigt. Das UV-Vis-Spektrum eines mit der HPLC verbundenen Diodenarray-Detektors weist die erste Fraktion eindeutig als bei der Reaktion zurückgebildetes C_{70} aus.

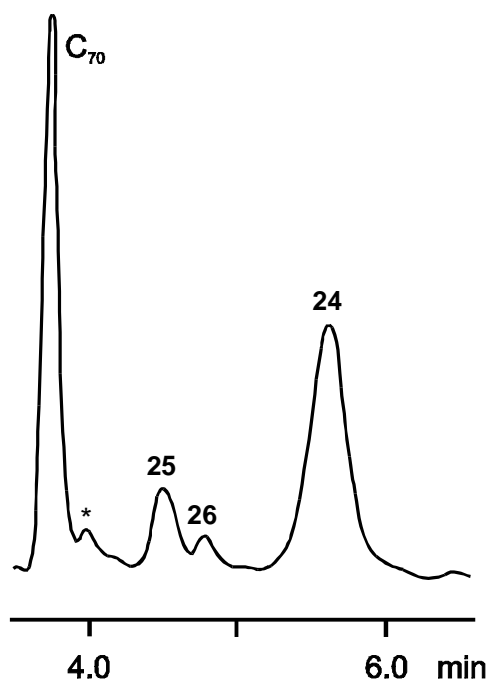


Abbildung 24: HPLC-Elugramm der unpolaren Flashfraktion (* C_{60})

Die größte und polarste der vier Fraktionen, Verbindung **24** wurde auf einer semipräparativen Buckyclutchersäule mit Toluol/Heptan 9/1 als Laufmittel abgetrennt und charakterisiert. Das UV/Vis-Spektrum (Abb. 25a) zeigt mit drei charakteristischen Absorptionsbanden zwischen

300 und 500 nm deutliche Ähnlichkeiten mit Spektren typischer [6,6]-Addukte an C_{70} ⁹⁴. Die relativen Intensitäten der Absorptionen sind sehr stark vom Lösungsmittel abhängig.

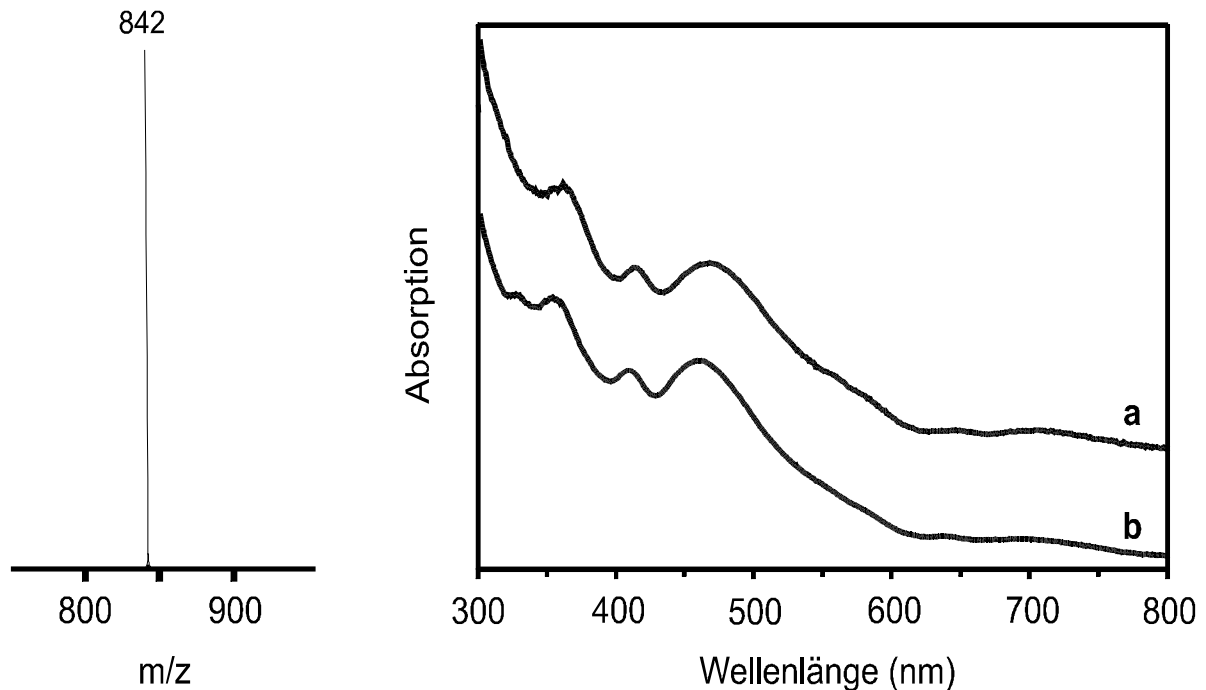
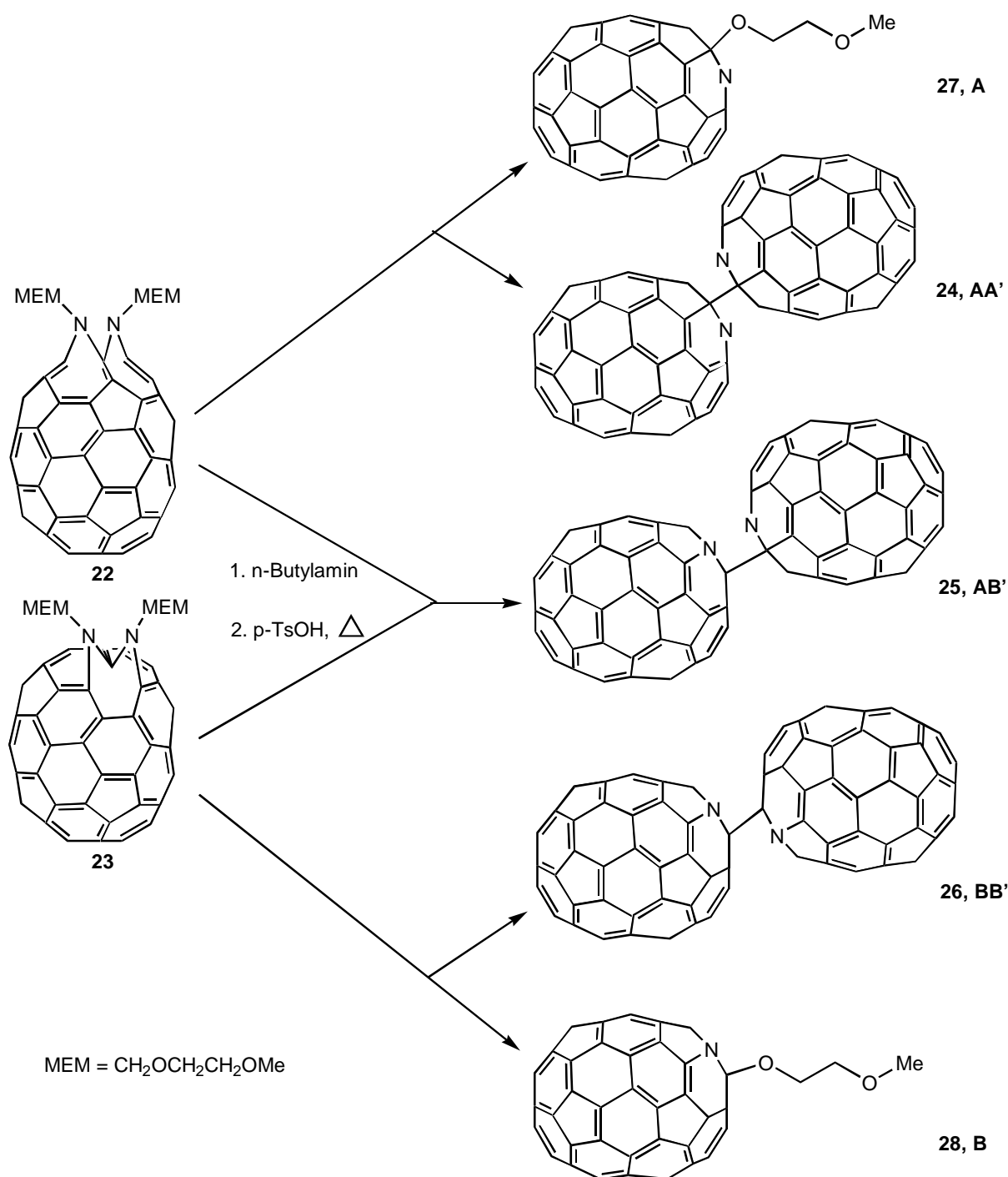


Abbildung 25: EI-Massenspektrum von **24** und UV-Vis-Spektren von $(C_{69}N)_2$ **24** (a, Toluol) und $ROC_{69}N$ **27,28** (b, Cyclohexan)

Wie beim $(C_{59}N)_2$ zeigt das 1H NMR-Spektrum von **24** kein Signal, während das EI-Massenspektrum (Abb. 25) nur einen Peak bei $m/z = 842$ für das Clusterion $C_{69}N^+$ liefert. In Analogie zum $(C_{59}N)_2$ handelt es sich bei **24** um das dimere Heterofulleren $(C_{69}N)_2$.

Nach den obigen Überlegungen sollten aus **22,23** zwei Isomere des $C_{69}N$ -Grundkörpers gebildet werden, welche A- bzw. B-substituiert sind. Für eine dimere $C_{69}N$ -Spezies erwartet man folglich drei verschiedene Isomere, welche ein AA'-, AB'- bzw. BB'-Substitutionsmuster aufweisen und in einem den Edukten entsprechenden Verhältnis entstehen sollten. Da es sich bei **24** um die in größter Menge gebildete Verbindung handelt, kann ihr entsprechend die Konfiguration AA' zugeordnet werden. Die mit dem Dioden-Array-Detektor aufgenommenen UV-Vis-Spektren der drei zuletzt eluierenden Verbindungen **25**, **26** und **24** (vgl. Elugramm Abb. 24) sind praktisch identisch. Ordnet man **25** und **26** aufgrund ihrer gebildeten Anteile das AB'- bzw. BB'-Substitutionsmuster zu, so ist die Elutionsreihenfolge **25**, **26**, **24** mit einem Produktverhältnis von 3/1/16. Die Strukturen der drei Dimere sind in Schema 6 dargestellt.



Schema 6: Die vom C₇₀ abgeleiteten Heterofullerene 24-28

Die polarere der beiden Flashfraktionen besteht aus den zwei monomeren alkoxy-substituierten Heterofullerenen **27** und **28**, die im Verhältnis von etwa 7/1 vorliegen und das erwartete A- bzw. B-Substitutionsmuster aufweisen. Bei **27** und **28** handelt es sich um die ersten Derivate eines von C₇₀ abgeleiteten Heterofullerens. War es bei **24** aufgrund der schlechten Löslichkeit und geringen Substanzmengen nicht möglich, ein qualitativ ausreichendes ¹³C NMR zu erhalten, so beweist das entsprechende Spektrum für **27** eindeutig die C₅-Symmetrie des

Moleküls. Zwischen 153 und 121 ppm ist die erwartete Zahl von 35 Signalen für die sp^2 -Fulleren-C-Atome aufgelöst. Der sp^3 -Kohlenstoff des Fullerenkerns kommt bei 96.42 ppm zur Resonanz, die C-Atome der Etherkette bei 69.82, 66.11 und 58.68 ppm. Das 1H NMR-Spektrum des Gemisches aus **27** und **28** ist in Abbildung 26 gezeigt.

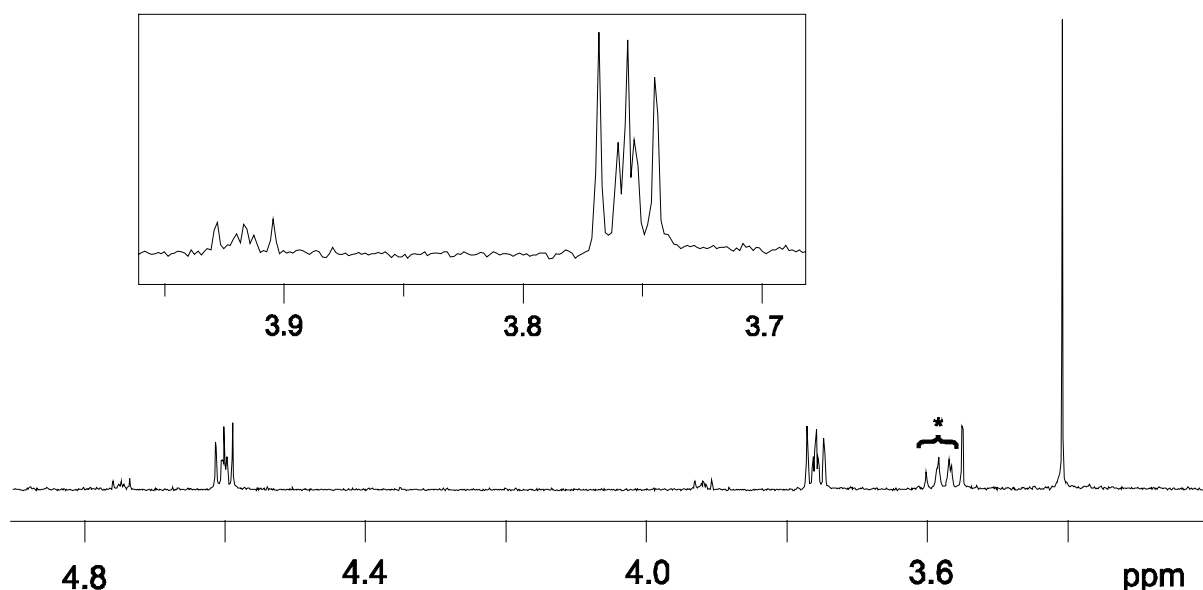


Abbildung 26: 1H NMR-Spektrum der beiden monomeren $C_{69}N$ -Derivate **27** und **28** (* Verunreinigung)

Es enthält zwei Teilspektren, die sowohl untereinander als auch verglichen mit dem von **18** (Abb. 14) jeweils ein praktisch identisches Bild zeigen. Die Resonanzen der zu geringeren Anteilen gebildeten Verbindung **28** (B-Substitution) ist gegenüber dem des A-substituierten **27** um etwa 0.15 ppm tieffeldverschoben. Verglichen mit **18** tendieren beide Substanzen dagegen eher zu Absorptionen bei höherem Feld.

Das zu dem von $(C_{69}N)_2$ praktisch identische UV-Vis-Spektrum von **27,28** ist in Abbildung 25b dargestellt und zeigt bei gleichen relativen Intensitäten die drei $C_{69}N$ -typischen Absorptionsbanden bei $\lambda = 355, 409$ und 461 nm.

Wie bei **18** weist das Massenspektrum von **27,28** als intensivstes Signal nur das des Heterofulleren-Clusters und keinen M^+ -Peak auf.

Die *fingerprint*-Bereiche der FT-IR-Spektren von **24** und dem Gemisch aus **27** und **28** zeigen ein untereinander sehr ähnliches, für [70]Fullerenederivate typisches Muster auf. Im Fall der

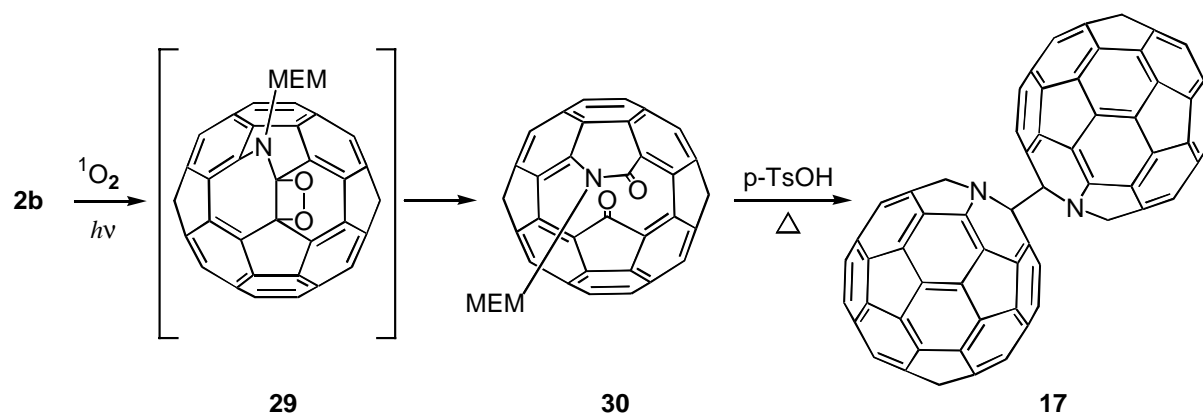
dimeren Verbindung sind die Banden schärfer und intensiver. Die stärksten Signale in diesem Bereich liegen für **24** bei 535, 671 und 795 cm^{-1} , bei **27,28** fallen dagegen besonders die breiten intensiven Banden der CH- und CO-Valenzschwingungen im Bereich von 2920 bzw. 1060 cm^{-1} auf.

Eine Gesamtansicht aller bei der Reaktion gebildeter Verbindungen gibt Schema 6. Die Ausbeuten der Produkte **24-26** und **27,28** liegen im Bereich derjenigen der C_{59}N -Darstellung.

3.2.7. Synthese aus Azahomofullerenen nach Wudl⁸¹

Die erste Synthese von Heterofullerenen aus Azahomofullerenen gelang *J. C. Hummelen* und *F. Wudl*⁸¹. Auf ihren Syntheseweg soll im Folgenden näher eingegangen werden.

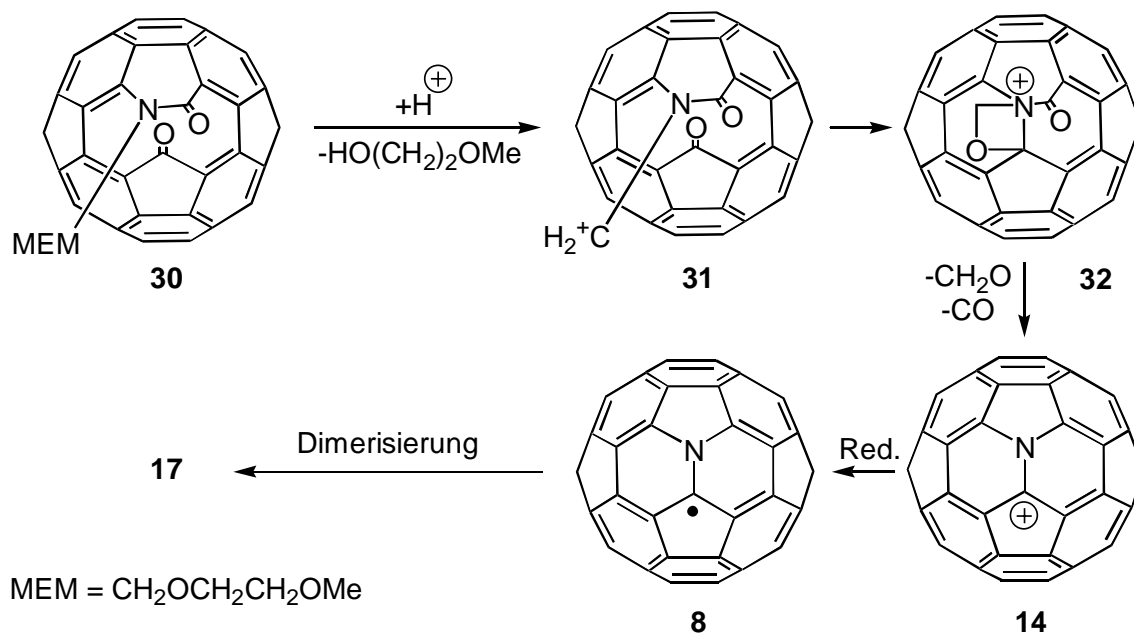
Belichtet man Sauerstoff in Gegenwart von Fullerenverbindungen, so wird dieser äußerst effizient zu Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) angeregt⁹⁵. Im Falle von [5,6]- C_{60}NMEM **2b** addiert er dann in Form einer [2+2]-Cycloaddition an eine der beiden der N-MEM-Brücke direkt benachbarten Doppelbindungen⁹⁶. Das dabei primär gebildete Dioxetanderivat **29** ist instabil und lagert sich sofort zum ringgeöffneten Ketolactam **30** um. Erhitzen von **30** mit einem Überschuß an p-Toluolsulfonsäure (p-TsOH) ergibt $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ ⁸¹.



Schema 7: Bildung von $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ aus **2b** nach Wudl⁸¹

Der von Wudl postulierte Mechanismus der Heterofullerenbildung aus **30** ist in Schema 8 gezeigt⁸¹. Der säurekatalysierten Abspaltung der MEM-Schutzgruppe folgt ein intramolekularer Ringschluß zu **32** sowie die Eliminierung von Formaldehyd und Kohlenmonoxid. Das entstehende C_{59}N^+ -Ion wird in Lösung zum Radikal **8** reduziert, welches

dann zu **17** dimerisiert. Die Zwischenstufe **31** kann durch Zugabe eines Nucleophils abgefangen werden⁹⁷.



Schema 8: Von Wudl *et al.* postulierter Mechanismus der Bildung von **17** aus **30**

Durch Zugabe eines Überschusses an Hydrochinon ist es möglich, die reduzierte Stammverbindung HC₅₉N **33** zu erhalten⁹⁷. Neben der erwarteten Anzahl von Linien zwischen 157 und 124 ppm zeigt das ¹³C NMR-Spektrum von **33** die Resonanz des sp³-Kohlenstoffatoms bei 72.1 ppm. Die chemische Verschiebung des Wasserstoffatoms im Protonenresonanzspektrum wird mit 8.5 ppm angegeben. **33** ist eine instabile Verbindung und zersetzt sich teilweise zu (C₅₉N)₂, aber auch zu nicht definierten, unlöslichen Produkten¹¹⁰.

3.2.8. Vergleich der beiden Methoden

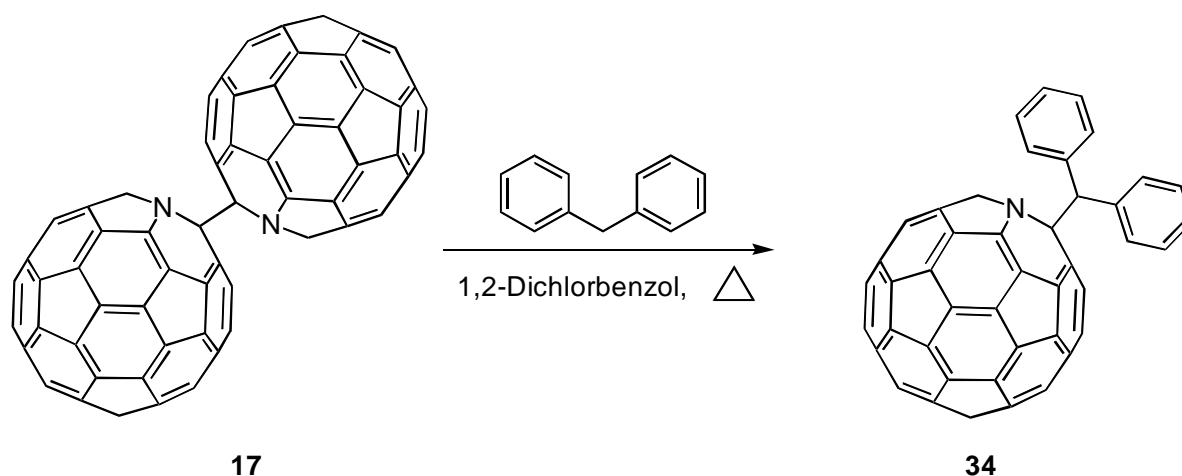
Die beiden beschriebenen Methoden unterscheiden sich untereinander in Bezug auf Ausbeuten und Reinheit des gewonnenen (C₅₉N)₂. Die Ausbeuten der beiden in Schema 7 gezeigten Reaktionsschritte betragen jeweils etwa 70 %, was bezogen auf eingesetztes **2b** knapp 50 % bedeutet. Die Synthese ausgehend von **4b** liefert bei ähnlichem Arbeitsaufwand **17** zu etwa 26 %. Das Ausbeuteverhältnis der Vorstufen **4b/2b** beträgt bei geeigneter Reaktionsführung 3/1 oder mehr. Die absolute, auf C₆₀ bezogene Ausbeute ist daher bei der in dieser Arbeit entwickelten Methode (Kap. 3.2.1.) um den Faktor 1.5 besser. Die Reinheit des nach

flashchromatographischer Aufarbeitung anfallenden $(C_{59}N)_2$ beträgt bei der Ketolactam-Route knapp 95%, bei aus **4b** gewonnenem **17** etwa 89 %. Für bestimmte Anwendungen wird bei der Darstellung aus **4b** eine zusätzliche Aufreinigung mit präparativer HPLC (Cosmosil/Toluol) nötig sein.

3.3. Chemische Reaktionen des $(C_{59}N)_2$

3.3.1. Vorbemerkung

In vielen Bereichen, z. B. bei der Addition von Nucleophilen, bei Cycloadditionen, verschiedenen Oxidationsreaktionen usw. sollte $(C_{59}N)_2$ ein mit C_{60} vergleichbares chemisches Verhalten aufweisen. Im Unterschied zum C_{60} -Grundkörper ist derjenige von $C_{59}N$ radikalisch, weshalb nach homolytischer Spaltung des Dimers eine Vielfalt radikalischer Reaktionen möglich sein sollte. Die Umsetzung von $(C_{59}N)_2$ mit Diphenylmethan (Schema 8) zur monomeren Verbindung **34** ist ein Beispiel dafür⁹⁸. Sie ist durch zweitägiges Kochen von $(C_{59}N)_2$ mit einem Überschuß an Diphenylmethan in 1,2-Dichlorbenzol in 42 %iger Ausbeute erhältlich.



Schema 9: Reaktion von **17** mit Diphenylmethan⁹⁸

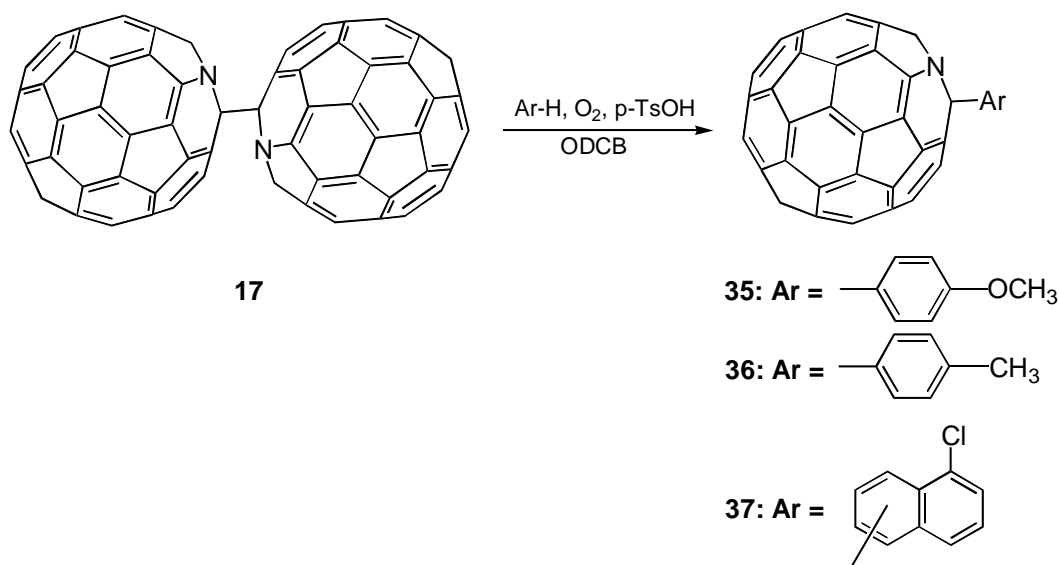
-
- ⁸¹ J. C. Hummelen, F. Wudl, *Science*, **1995**, 269, 1554.
- ⁸² B. Nuber, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **1996**, 1421.
- ⁸³ F. Rachdi, L. Hajji, H. Dolt, M. Ribet, T. Yildirim, J. E. Fischer, C. Goze, M.- Mehring, A. Hirsch, B. Nuber, *Carbon im Druck*.
- ⁸⁴ C. Bellavia-Lund, M. Keshavarz-K. T. Collins, F. Wudl, , *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8101.
- ⁸⁵ G. Rauhut, A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Steinke, W. Sauer, B. Beck, M. Hutter, P. Gedeck, T. Clark, *VAMP6.5*, Oxford Molecular Ltd., Madawar Centre, Oxford Science Park, Stanford-on Thames, Oxford, OX4 4GA, England, **1996**
- ⁸⁶ J. J. Stewart, *J. Comput Chem.* **1989**, 10, 209.
- ⁸⁷ A. Curioni, W. Andreoni, in *Molecular Nanostructures, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials* **1997**, 81.
- ⁸⁸ F. Djojo, *Diplomarbeit*, Technische Universität Karlsruhe, **1995**.
- ⁸⁹ E. F. Paulus, C. Bingel, *Acta Crystallogr. , Sect. C* **1995**, 51, 143.
- ⁹⁰ H. L. Anderson, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1691.
- ⁹¹ W. Andreoni, A. Curioni, K. Holczer, K. Prassides, M. Keshavarz-K., J. C. Hummelen, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11335.
- ⁹² A. Gruss, K.-P. Dinse, A. Hirsch, B. Nuber, U. Reuther, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8728.
- ⁹³ B. Nuber, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **1996**, 1799.
- ⁹⁴ B. Nuber *Diplomarbeit*, Universität Tübingen **1995**.
- ⁹⁵ C. S. Foote, *Top. Current. Chem.* **1994**, 169, 347.
- ⁹⁶ J. C. Hummelen, M. Prato, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7003.
- ⁹⁷ M. Keshavarz-K., R. Gonzalez, R. G: Hicks, G. Srdanov, V. I. Srdanov, T. G. Collind, J. C. Hummelen, C. Bellavia-Lund, J. Pavlovich, F. Wudl, K. Holczer, *Nature*, **1996**, 383, 147.
- ⁹⁸ C. Bellavia-Lund, R. Gonzalez, J. C. Hummelen, R. G. Hicks, A. Sastre, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2946.

Durch Deprotonierung von HC_{59}N **33** unter Bildung der Fullerenspezies C_{59}N^- sollten auch Reaktionen mit Elektrophilen möglich sein.

Im folgenden Kapitel wird von einer Reaktion berichtet werden, bei der $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ nach homolytischer Spaltung zu C_{59}N^+ oxidiert wird und als Elektrophil reagiert. Es handelt sich dabei um die erste bekannte Reaktion dieser Art.

3.3.2. Bildung arylierter Verbindungen ArC_{59}N

Erhitzen von $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ **17** an Luft mit Aromaten wie Anisol, Toluol oder 1-Chlornaphthalin führt in Gegenwart eines Überschusses p-Toluolsulfonsäure zur Bildung der Verbindungen **35**, **36** und **37**, welche auf Kieselgel mit Toluol R_f -Werte von 1 aufweisen. Die analytische HPLC (Cosmosil/Toluol, Flußrate: 1.5 ml/min) der Reaktionsmischung zeigt das völlige Verschwinden des Edukts zugunsten einer einzigen neuen Verbindung bei **35** und **36** bzw. eines Isomerengemisches bei **37**. Die Retentionszeiten liegen jeweils zwischen drei und vier Minuten. Das Produkt wird flashchromatographisch mit Toluol als Laufmittel von der Sulfonsäure abgetrennt. Bei **35-37** handelt es sich um arylierte Heterofullerenverbindungen der allgemeinen Formel ArC_{59}N (Schema 10).



Schema 10: Bildung von ArC_{59}N aus **17**

Die UV-Vis-Spektren von **35-37** sind praktisch identisch mit denjenigen von **17** und **18**. Eine große Ähnlichkeit zeigt sich auch in den ^{13}C NMR-Spektren. Die Signale der sp^2 -Kohlenstoffe des Fullerenkerns liegen bei allen drei Verbindungen zwischen 154 und 123 ppm. Von den für

C_5 -Symmetrie erwarteten 30 Signalen werden für **35** und **36** jeweils 29 aufgelöst, wobei zwei Peaks einfache und einer vierfache Intensität aufweisen. Für **35** treten diese Signale bei $\delta = 147.58, 145.63$ bzw. 144.83 , bei **36** bei $147.59, 145.65$ bzw. 144.84 auf. Die C-Atome des Anisylrestes kommen bei $160.36, 132.94, 128.47, 115.01$ und 54.93 , diejenigen beim Toluylrest bei $139.22, 138.02, 130.42, 127.07$ und 21.48 ppm zur Resonanz. In beiden Spektren ist deutlich das Signal des sp^3 -hybridisierten Fullerenkohlenstoffs bei 82.33 (**35**) bzw. 82.60 ppm (**36**) auszumachen. Das Spektrum von **35** ist in Abbildung 27 dargestellt.

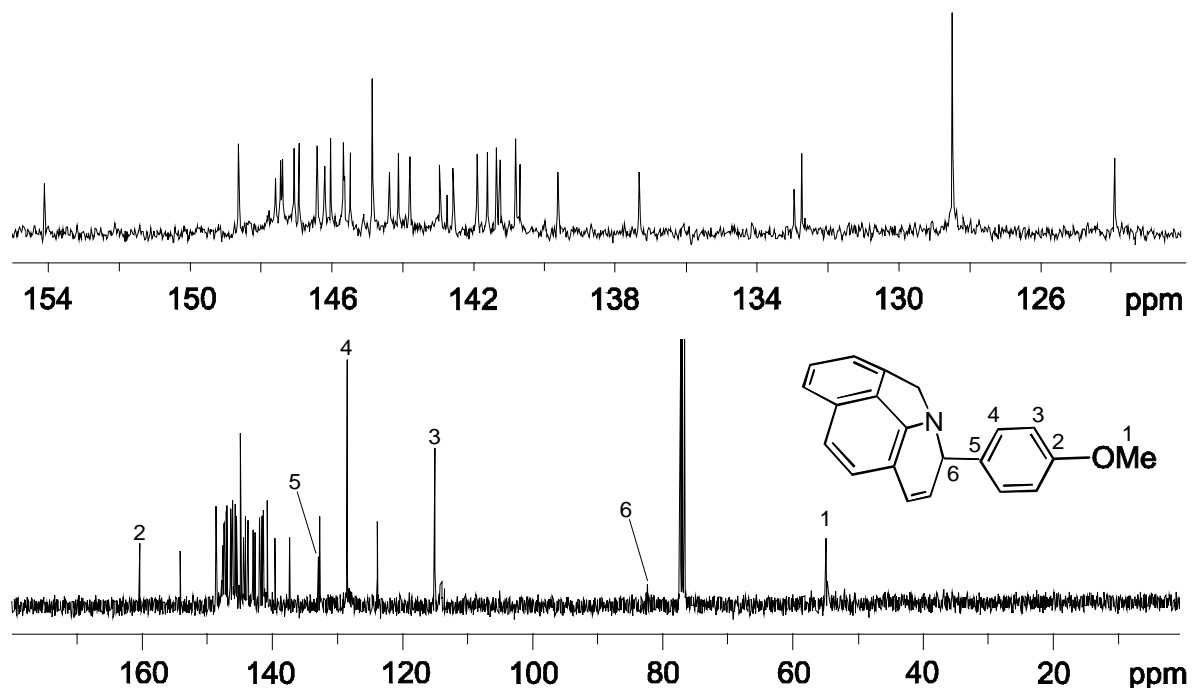


Abbildung 27: ^{13}C NMR-Spektrum von **35**

Die Signale des Protonenresonanzspektrums weisen die für p-substituierte aromatische Ringe typische ddd-Aufspaltung eines AA'BB'-Spinsystems auf, welches im Spektrum von **35** (Abb. 28) vollständig aufgelöst ist. Es zeigen sich zwei identische Multipletts bei 8.72 und 7.35 ppm mit Kopplungskonstanten von $J_{AB} = 9.02$, $J_{AB'} = 3.10$ und $J_{AA'} = 2.75$ Hz. Die entsprechenden Signale bei **36** liegen bei $\delta = 8.70$ und 7.67 , die aufgelöste J_{AB} -Kopplungskonstante beträgt 7.77 Hz. Die Protonen der CH_3 -Gruppe von **35** bzw. **36** kommen jeweils als Singulets bei einer chemischen Verschiebung von 4.02 bzw. 2.66 ppm zur Resonanz.

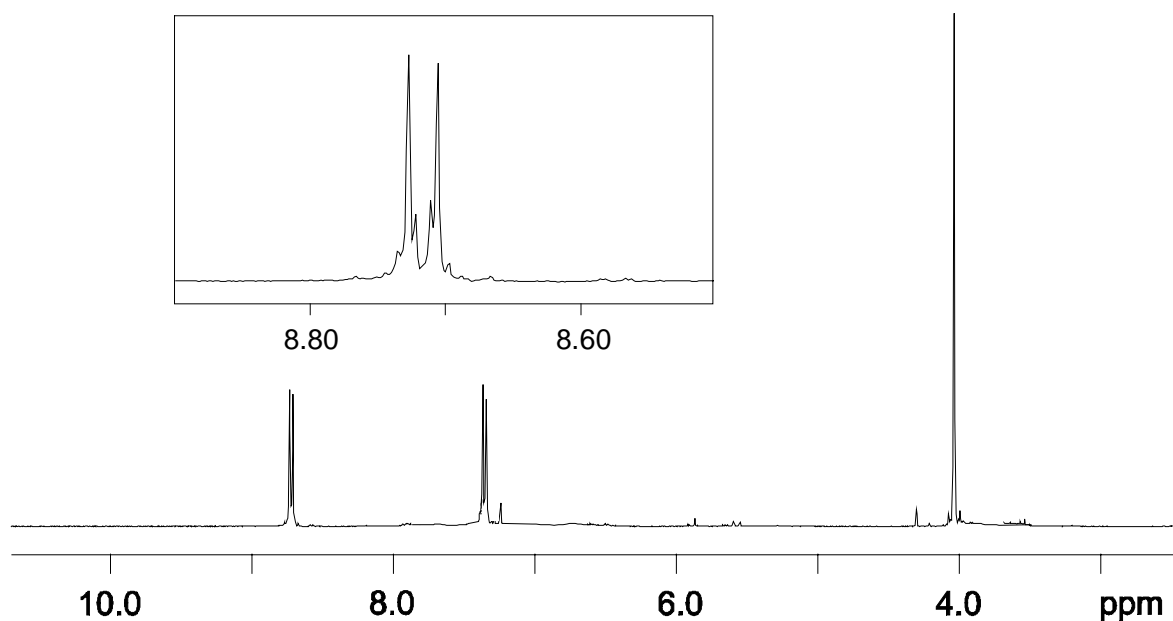


Abbildung 28: ^1H NMR-Spektren von **35**

Die FT-IR-Spektren von **35-37** weisen im *fingerprint*-Bereich analoge Aufspaltungsmuster auf. Die intensivste Bande einer Fullerengerüstschwingung tritt bei für Fullerenen typischen Werten zwischen 523 und 525 cm^{-1} auf. Die beim $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ auffälligen scharfen Linien bei 844 und 820 cm^{-1} haben dagegen stark an Intensität eingebüßt. Im Spektrum von **37** (Abb. 29) fallen besonders die intensiven breiten Banden der aromatischen C-Cl-Valenzschwingungen bei 1092 und 1028 cm^{-1} und die Absorptionen der C-H-Deformationsschwingungen im Bereich um 800 cm^{-1} ins Auge.

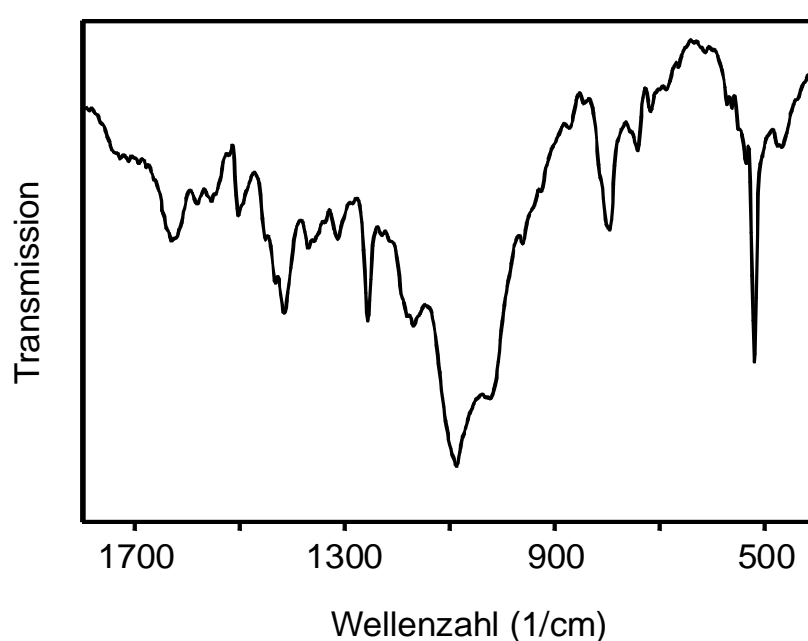


Abbildung 29: FT-IR-Spektrum von **37**

In Abbildung 30 ist das Cyclovoltammogramm gezeigt, welches vom Anisyladdukt **35** aufgenommen wurde. Die Werte sind gegen eine AgQRE-Elektrode aufgetragen. Um Vergleiche zu Literaturwerten ziehen zu können, sind in Tabelle 3 zusätzlich die Werte gegen das Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺)-Paar angegeben.

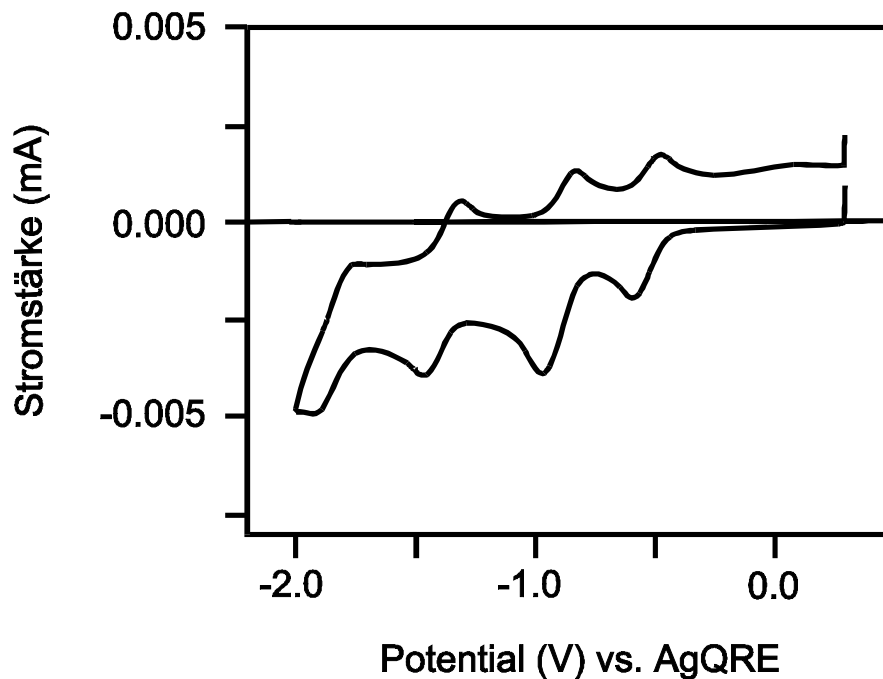


Abbildung 30: Cyclovoltammogramm von **35**

Das Cyclovoltammogramm zeigt vier quasi-reversible Reduktionsschritte. Die zweite Reduktionswelle zeigt eine auffällig um einen Faktor von etwa 1.5-2 erhöhte Intensität, während der zugehörige Oxidationspeak normale Intensität aufweist. Man kann daraus schließen, daß der Reduktionspeak von einer chemischen Folgereaktion überlagert wird, welche nur teilweise eintritt und bei der anschließenden Oxidation nicht rückgängig gemacht wird. Daß, wie häufiger bei cylovoltametrischen Messungen zu beobachten, Dimerisierung eintritt, kann durch Vergleich der Redoxpotentiale mit denen von (C₅₉N)₂ (Tab. 3) ausgeschlossen werden. Der betrachtete Reduktionspeak ist der einzige im Cyclovoltammogramm, der mit steigender Scangeschwindigkeit zu größeren Beträgen des Potentials shiftet, während die Lagen der übrigen Redoxpeaks unabhängig von der Scanrate sind. Offensichtlich verursacht der chemische Folgeprozeß eine Hemmung des

Ladungsübertritts zwischen den Phasen. Für die Ermittlung von $E^{\text{red}2}$ in Tabelle 3 ist für diese Welle ein auf die Scanrate Null extrapolierter Wert des Potentials verwendet worden.

	35 vs. AgQRE	35 vs. Fc/Fc ⁺	HC ₅₉ N ^a	Ph ₂ CHC ₅₉ N ^a	(C ₅₉ N) ₂ ^a	C ₆₀ ^b
E^{red1} (mV)	-505	-1140	-1106 ^c	-1082	-1032	-1174
E^{red2} (mV)	-885	-1520	-1500 ^c	-1470	-1455	-1532
E^{red3} (mV)	-1369	-2004	-	-	-2034	-1990
E^{red4} (mV)	-1801	-2436	-	-	-	-2465
E^{ox} (mV)	+1445 ^c	+810 ^c	+823 ^c	+867 ^c	+886 ^c	+1218 ^c

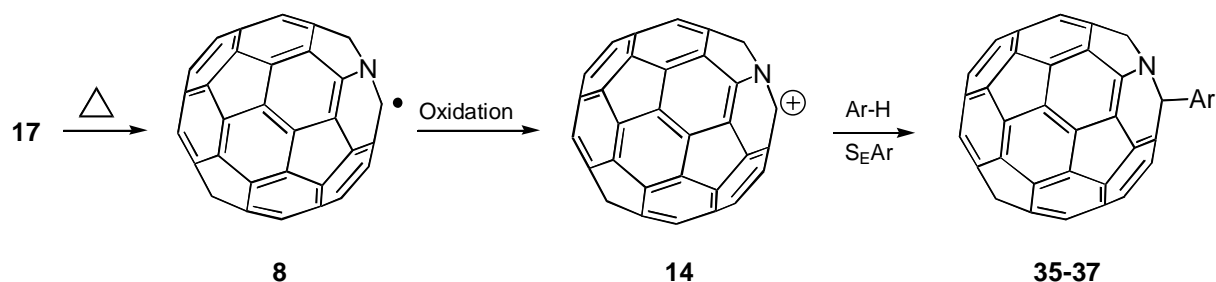
^a vs. Fc/Fc⁺, Ref.⁹⁸, ^b vs. Fc/Fc⁺, Ref.⁹⁹, ^c chemisch irreversibel

Tabelle 3: Redoxpotentiale von 35 sowie einigen weiteren C₅₉N-Derivaten und C₆₀

Der Vergleich der Redoxpotentiale in Tabelle 3 zeigt, daß die ersten beiden Reduktionsschritte im Falle der monomeren Verbindungen HC₅₉N **33** und Ph₂CHC₅₉N **34** ein untereinander ähnliches, relativ zu (C₅₉N)₂ **17** betragsmäßig signifikant höheres Potential aufweisen. Bei **35** ist dieser Trend noch deutlich stärker ausgeprägt, d. h. **35** ist ein schlechterer Elektronenakzeptor als **33** und **34**. Für das dritte Reduktionspotential werden umgekehrte Verhältnisse vorgefunden. Alle C₅₉N-Derivate zeigen einen chemisch irreversiblen Oxidationspeak, wobei **35** die Verbindung ist, welche am leichtesten oxidiert wird.

Verglichen mit C₆₀ (Tab. 3) sind die Heterofulleren-Verbindungen **17** und **33-35** leichter zu reduzieren und zu oxidieren. Während die Reduktionspotentiale jedoch noch vergleichbare Werte aufweisen, liegen die Oxidationspeaks der C₅₉N-Verbindungen deutlich unterhalb desjenigen von C₆₀.

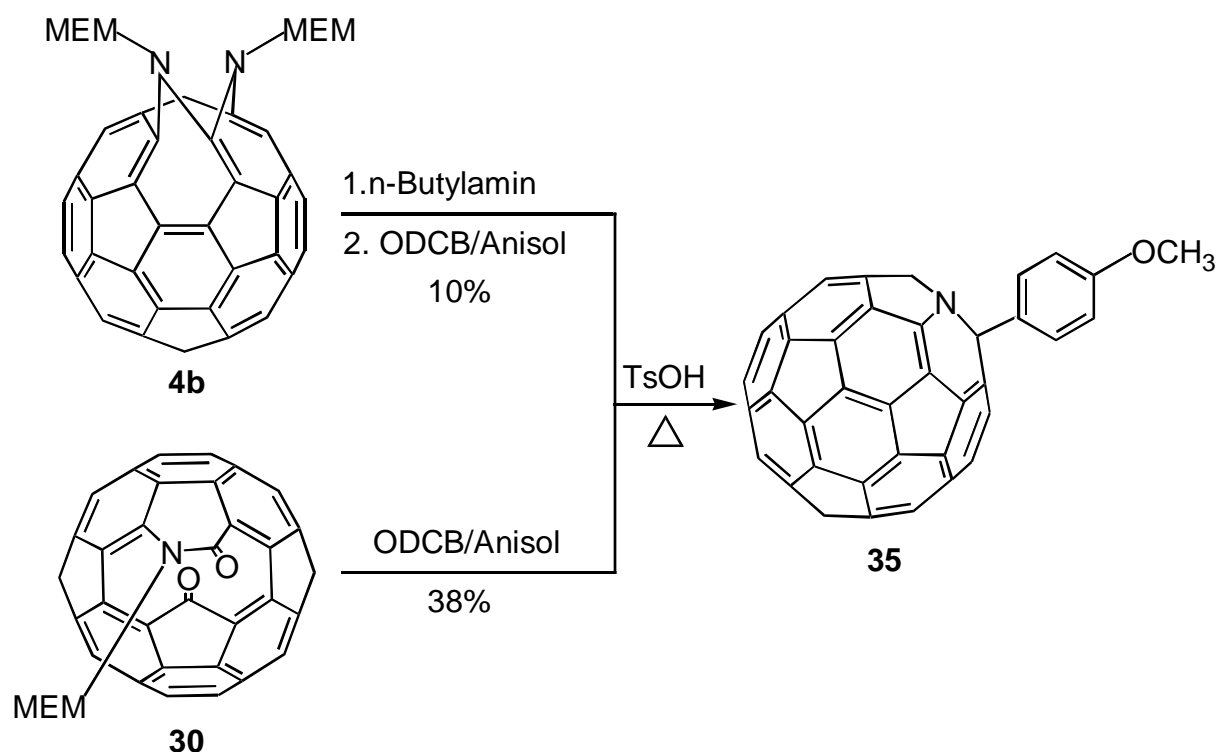
Für die Arylierung von **17** wird der in Schema 11 dargestellte Mechanismus vorgeschlagen. Im ersten Schritt wird das C₅₉N-Dimer **17** thermisch zum monomeren Radikal **8** gespalten, worauf dann eine Oxidation zum C₅₉N⁺-Kation **14** erfolgt. Dieses greift dann elektrophil den Aromaten Ar-H an und bildet in einer elektrophilen aromatischen Substitution (S_EAr) die Produkte.



Schema 11: Postulierter Mechanismus der Bildung von ArC_{59}N

Die Oxidation stellt einen elementaren Schritt dar. Führt man die Reaktion unter Schutzgas durch, so wird keine Bildung von ArC_{59}N beobachtet. Die Bedeutung der p-Toluolsulfonsäure ist nicht vollständig geklärt. Es ist jedoch plausibel anzunehmen, daß sie notwendig ist, die bei der Oxidation entstehenden reduzierten Sauerstoffspezies abzufangen. Die Geschwindigkeit der Reaktion wächst mit steigender Temperatur und ist auch stark vom verwendeten Aromaten abhängig. Bei Anisol beträgt die Zeit bis zum vollständigen Umsatz etwa zwei, beim weniger aktivierten Toluol bereits fünf Stunden. Mit N,N-Dimethylanilin wird keine Reaktion beobachtet, was vermutlich auf eine starke Desaktivierung durch die Protonierung des Stickstoffatoms zurückzuführen ist. 1,2-Dichlorbenzol ist für elektrophile aromatische Substitutionen stark desaktiviert. Es bildet aufgrund seines hohen Siedepunktes von 178 °C und seiner guten Lösungseigenschaften das ideale Lösungsmittel für diese Reaktion.

Es ist interessant, daß die ArC_{59}N -Bildung auch dann auftritt, wenn die Umsetzung ausgehend von den $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ -Vorläufermolekülen **4b** und **30** erfolgt (Schema 12).



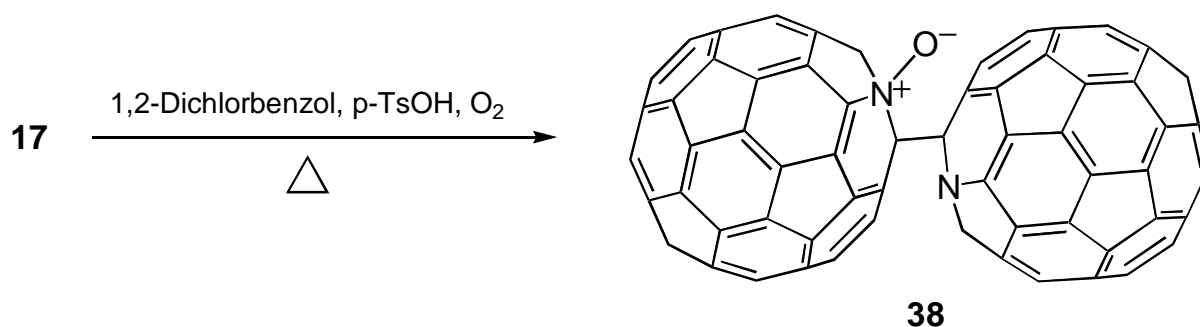
Schema 12: Synthese von **35** ausgehend von **4b** bzw. **30**

Die Reaktionen wurden in analytischen Ansätzen in 5/3-Mischungen aus ODCB/Anisol durchgeführt und die Ausbeuten über analytische HPLC (Cosmosil/Toluol) bestimmt. Sie liegen ausgehend von **4b** bzw. **30** mit 10 bzw. 38 % unter denen bei Verwendung von $(C_{59}N)_2$ als Edukt (90%). Wie wichtig in diesem Zusammenhang die Temperatur ist, zeigt die Umsetzung von butylamin-aktiviertem **4b** mit p-TsOH in 1-Chlornaphthalin. Führt man die Reaktion bei 220 °C durch, so erhält man das Isomerengemisch **37** in einer isolierten Ausbeute von 46 %.

Zur Untersuchung der Regiochemie des Heterofullerens $C_{59}N$ gegenüber unterschiedlichen Additionsreaktionen (z. B. der *Bingel*-Reaktion, Halogenadditionen etc.) ist $(C_{59}N)_2$ aufgrund des zu erwartenden komplizierten Isomerengemisches ungeeignet. Die monomeren Verbindungen $ROC_{59}N$ **18** oder $HC_{59}N$ **33** stellen aus Löslichkeits- und Stabilitätsgründen keine Alternativen dar. **35** und **36** sind dagegen stabile und für Fullerenverhältnisse sehr gut lösliche Verbindungen. Sie sind außerdem in hervorragenden Ausbeuten von bis zu 90 % erhältlich, was sie zu idealen Edukten für verschiedenste Umsetzungen macht. Die Reaktion ist außerdem relativ universell einsetzbar. Zwischenzeitlich sind Kopplungen mit weiteren Aromaten und auch mit Heteroaromaten wie z. B. Thiophen gelungen¹⁰⁰.

3.3.3. Oxidation mit Sauerstoff

Wie erwähnt bildet 1,2-Dichlorbenzol aufgrund seiner hohen Desaktivierung mit $(C_{59}N)_2$ keine arylierten Produkte. Erhitzt man $(C_{59}N)_2$ in diesem Medium in Gegenwart von Luftsauerstoff und Säure auf 150 °C, so wird dennoch eine Reaktion beobachtet (Schema 13).



Schema 13: Oxidation von **17** zum N-Oxid **38**

Die Verbindung **38** ist das einzige bei der Umsetzung entstehende Produkt und weist auf der analytischen Cosmosil-Säule eine etwas längere Retentionszeit auf als **17**. Die Säulenfüllung einer Cosmosil-Säule besteht aus Kieselgel, dessen Oberfläche mit Pyrenylpropylgruppen¹⁰¹ funktionalisiert ist, weshalb die Trennung weniger über dipolare, sondern eher über π - π -Wechselwirkungen zwischen mobiler und stationärer Phase erfolgt. Die Auswirkungen zeigen sich, wenn man die Retentionszeiten verschieden substituierter $C_{59}N$ -Derivate betrachtet: Alle monomeren Verbindungen ($HC_{59}N$ **33**, die arylierten Derivate **35-37** aber auch C_{60}) eluieren auf einer analytischen Säule (Toluol, Flußrate 1.5 ml/min) mit Retentionszeiten, welche sämtlich unter fünf Minuten liegen. $(C_{59}N)_2$ bildet aufgrund seines größeren π -Systems eine Ausnahme und eluiert unter gleichen Bedingungen erst nach ungefähr 9.5 Minuten. Die bei **38** beobachtete Elutionszeit von 10.5 Minuten kann deshalb als Hinweis gewertet werden, daß die dimere Konfiguration des Edukts über die Reaktion erhalten geblieben ist.

Die Abtrennung von der verwendeten p-Toluolsulfonsäure erfolgt flashchromatographisch mit Toluol auf Kieselgel, wobei **38** als grüne Bande eluiert ($R_f = 1$). Bei **38** handelt es sich um die N-oxidierte dimere Verbindung $NC_{59}-C_{59}NO$ (Schema 13), welche in einer Ausbeute von

22 % anfällt. Das UV-Vis-Spektrum ist in Abbildung 31a dargestellt und weist eine deutliche Verwandtschaft zum in Abbildung 31b gezeigten von $(C_{59}N)_2$ auf.

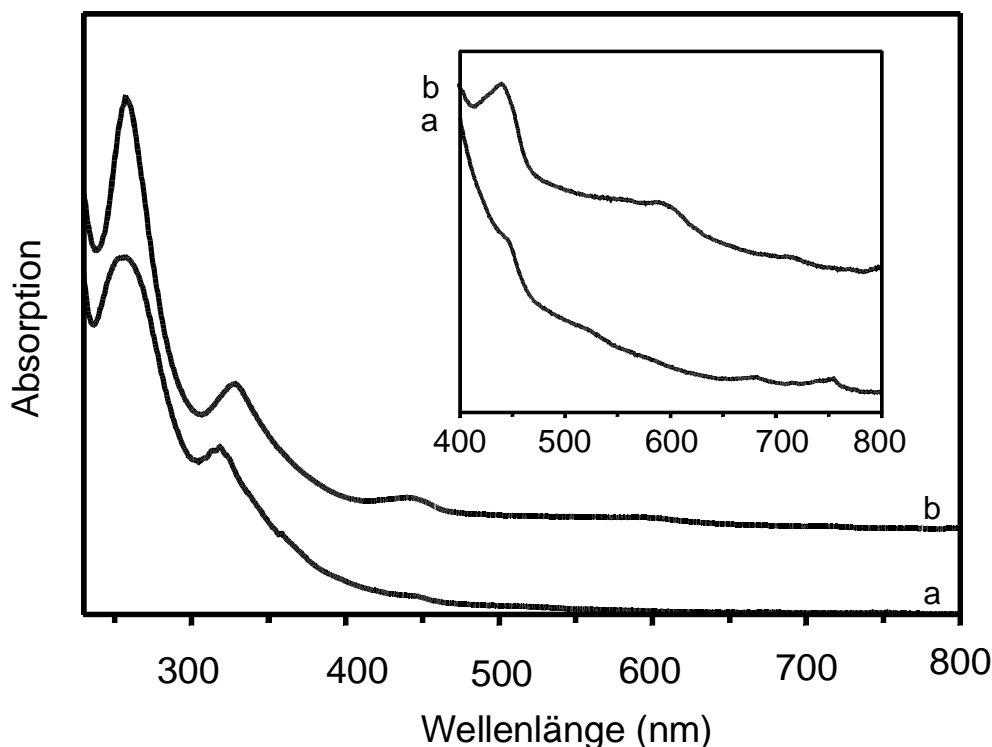


Abbildung 31: UV-Vis-Spektren von 38 (a) und 17 (b)

Im 1H NMR-Spektrum sind außer Lösungsmittelverunreinigungen keine weiteren Signale zu beobachten. Das in *o*-Dichlorbenzol- d_4 aufgenommene ^{13}C NMR-Spektrum stellt eine Überlagerung der Signale zweier C_5 -symmetrischer Fullerenengerüste dar, welche untereinander unterschiedliche Additionsmuster aufweisen. Im sp^2 -Fullerenbereich werden insgesamt 51 Signale zwischen 161 und 124 ppm aufgelöst, wobei einige in der Region um 130 ppm sicherlich von Signalen des Lösungsmittels ODCB- d_4 überlagert werden. Analog zum $(C_{59}N)_2$ gehen die beiden unterschiedlichen sp^3 -Fulleren-C-Atome aufgrund ihrer extrem langen Relaxationszeiten (vgl. Kap. 3.2.2.) im Rauschen unter. Außer dem Signal einer CS_2 -Verunreinigung bei 192.3 ppm, zeigt das Spektrum keine weiteren Resonanzen. Man kann deshalb die Bildung von Oxiran- und Dioxetanderivaten ausschließen, da diese Verbindungen Peaks sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffatome im Bereich zwischen 90 und 105 ppm zeigen müßten^{102,103}.

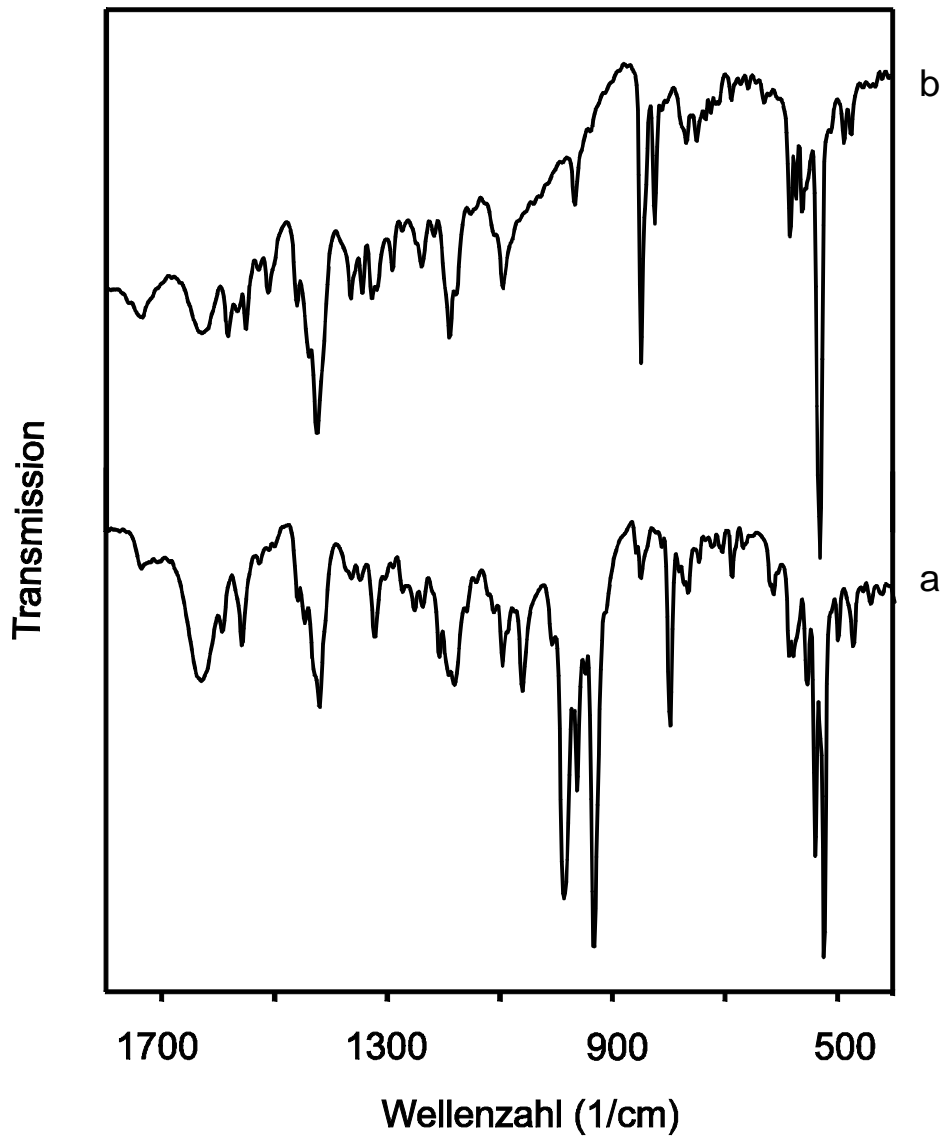


Abbildung 32: FT-IR-Spektren von 38 (a) und 17 (b)

Das FT-IR-Spektrum von **38** (Abb. 32a) weist große Ähnlichkeiten mit dem in Abbildung 32b dargestellten von $(C_{59}N)_2$ auf. Es zeigt neben der typischen scharfen Bande bei 524 cm^{-1} jedoch im Gegensatz zu dem von **17** starke Absorptionen im Bereich um 960 cm^{-1} , welcher typisch für N-O-Valenzschwingungen ist¹⁰⁴. Es werden keine Banden von Carbonylschwingungen gefunden, was die Möglichkeit oxidativ geöffneter Strukturen analog derjenigen des Ketolactams **30** ausschließt.

Im FAB-Massenspektrum tritt als intensivstes Signal lediglich ein Signal bei $m/z = 722$ für das $C_{59}N^+$ -Clusterion auf.

Setzt man **38** auf die im vorhergehenden Kapitel beschriebene Weise mit Anisol um, so wird in der analytischen HPLC (Cosmosil/Toluol) ebenfalls die Bildung des arylierten Produkts **35**

beobachtet. Aus der dafür nötigen Reaktionszeit von über fünf Stunden kann man jedoch schließen, daß **38** keine Zwischenstufe bei der Bildung von ArC_{59}N darstellt.

3.3.4. Umsetzung von $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ mit Brom

Vom [60]Fulleren ist bekannt, daß es bereitwillig Halogene addiert^{4,6,7}. Leitet man beispielsweise Fluorgas bei niedrigem Druck über C_{60} , so werden 15-22 F_2 -Moleküle addiert¹⁰⁵. Unter extremeren Bedingungen werden Fluorierungsgrade über 60 erreicht¹⁰⁶, was nur möglich ist, wenn im Fullerenmolekül σ -Bindungen gebrochen werden. Im Falle von Chlor und Brom sind die Halogenierungsraten niedriger. Die direkte Umsetzung von C_{60} mit Brom führt zur Bildung von $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$ ^{107,108}, während unter milderer Bedingungen in Lösung abhängig vom Lösungsmittel C_{60}Br_8 bzw. C_{60}Br_6 entsteht¹⁰⁸. Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen sind bekannt, die Struktur von C_{60}Br_6 **39** ist in Abbildung 33 dargestellt.

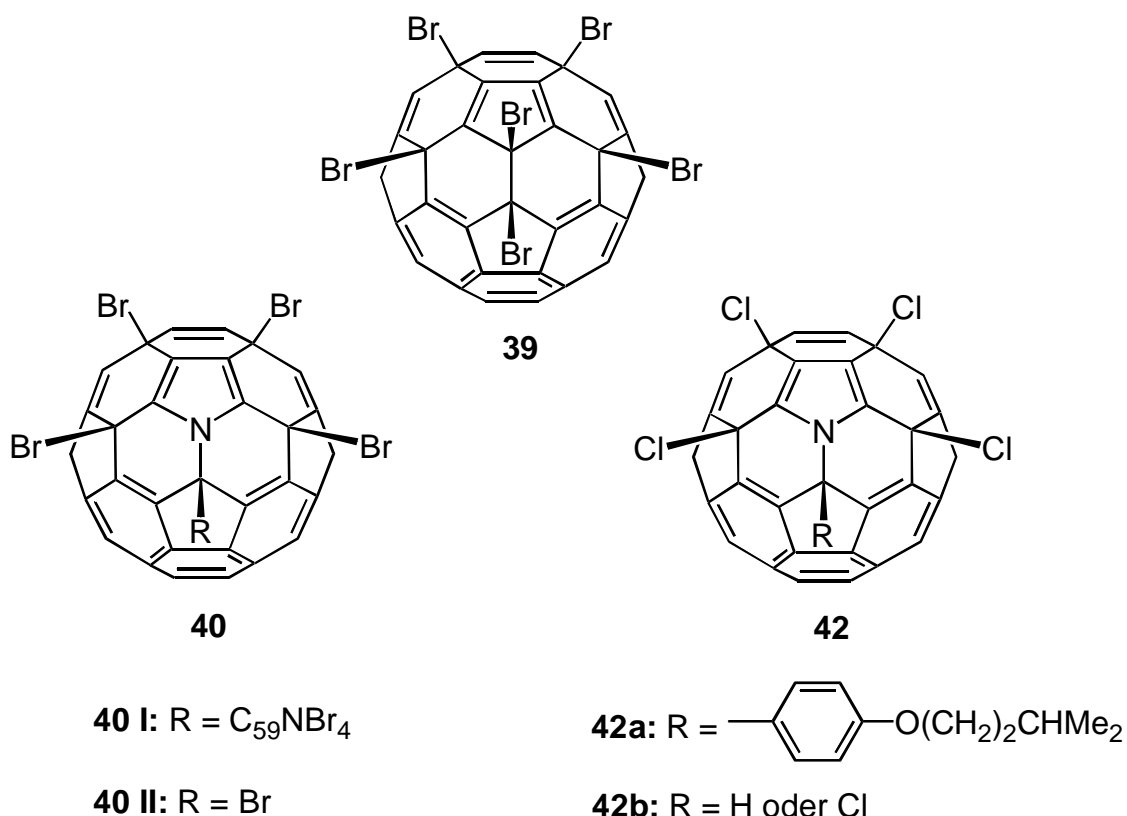


Abbildung 33: Strukturen von **39**, **40** und **42**

Die Reaktion von $(C_{59}N)_2$ mit 10 Äquivalenten Brom führt in CS_2 zur Bildung eines orangen, feinkristallinen Niederschlages. Abgetrennt und gereinigt zeigt dieser eine extreme Unlöslichkeit, so daß selbst die Aufnahme eines UV-Vis-Spektrums nicht möglich war. Für die Charakterisierung der Verbindung stehen somit lediglich die IR-Spektroskopie sowie ein MALDI-TOF-Massenspektrum zur Verfügung. Letzteres zeigt als einziges Signal allerdings nur dasjenige des $C_{59}N^+$ -Clusterions bei $m/z = 722$. Im IR-Spektrum (Abb. 34) sind neben C-Br-Valenzschwingungen im Bereich um 580 cm^{-1} auch typische $C_{59}N$ -Gerüstschwingungen auszumachen. Die intensivste Bande bei 542 nm ist gegenüber der entsprechenden im $(C_{59}N)_2$ (525 cm^{-1}) zu höherer Wellenzahl verschoben.

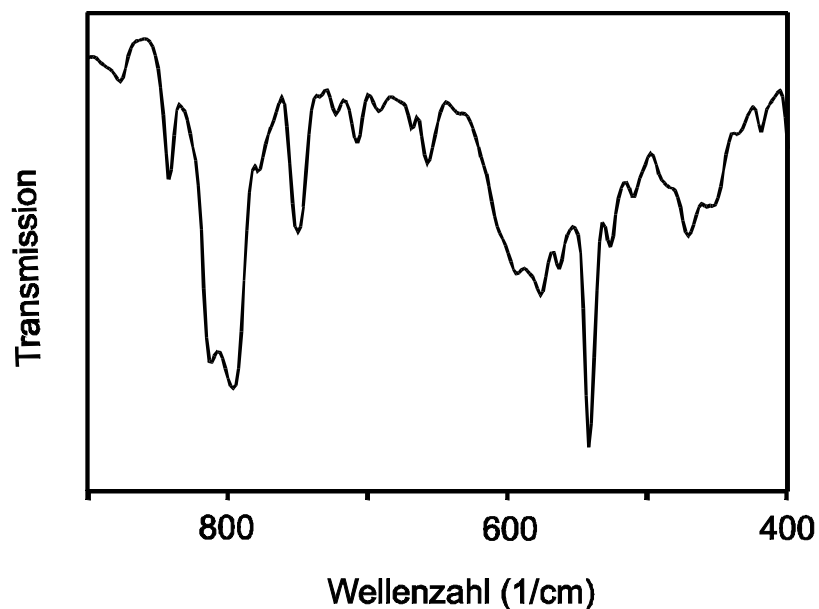


Abbildung 34: Bereich der Fullerengerüstschwingungen im FT-IR-Spektrum von **40**

Mit diesen beiden Spektroskopiearten allein läßt sich keine strukturelle Aussage über die Substanz machen. Verschiedene Gesichtspunkte sprechen jedoch für die von **39** abgeleiteten C_5 -symmetrische Struktur **40**, welche in Abbildung 33 dargestellt ist. Da ist zum einen die Farbe der Verbindung. **39** bildet nach Literaturangaben¹⁰⁸ magentafarbene Plättchen, das isostrukturelle $C_{60}Cl_6$ ist im feinkristallinen Zustand orange¹⁰⁹. Die Kristalle des vom Additionsgrad her ebenfalls möglichen $C_{60}Cl_8$ sind dagegen dunkelbraun¹⁰⁸. Weitere Argumente liefern Untersuchungen, welche in unserem Arbeitskreis durchgeführt wurden¹¹⁰. Führt man die Halogenierung von $(C_{59}N)_2$ mit Iodmonochlorid statt mit Brom durch, so wird die Bildung eines optisch identischen Niederschlages **41** beobachtet. **41** zeigt neben einem zu

dem von **40** sehr ähnlichem IR-Spektrum eine höhere Löslichkeit, so daß die Aufnahme eines ^{13}C NMR-Spektrums möglich war, welches der Verbindung C_5 -Symmetrie zuweist. Die Frage nach dem Additionsmuster konnte in jüngster Zeit geklärt werden. Durch Verwendung eines arylierten $C_{59}\text{N}$ -Precursors (vgl. Kap. 3.3.3.) war es aufgrund der relativ guten Löslichkeit des entstandenen Chlorierungsprodukts **42a** möglich, die in Abbildung 33 gezeigte Struktur mittels ^{13}C NMR-Spektroskopie zu beweisen¹¹¹. Die Frage, ob die $(C_{59}\text{N})_2$ -Halogenierungsprodukte **40** bzw. **41** dimer vorliegen oder ob eine oxidative Spaltung eintritt, ist noch nicht eindeutig geklärt. HPLC-Untersuchungen an den Chlorierungsprodukten von $(C_{59}\text{N})_2$ **17** und HC_{59}N **33** ergeben Hinweise auf ein Dimer. Aus **17** und aus **33** entsteht jeweils ein Produkt **41** bzw. **42b**. **41** eluiert auf einer Cosmosil-HPLC-Säule sehr viel später als **42b**, was auf eine dimere Struktur bei **41** bzw. eine monomere bei **42b** schließen läßt (vgl. Kap. 3.3.2.), wobei noch nicht geklärt ist, ob **42b** mit einem Wasserstoff oder einem Chloratom substituiert ist. Faßt man alle Argumente und Hinweise zusammen, so kann man für **40** auf die in Abbildung 33 gezeigte Struktur schließen, wobei die Verbindung wahrscheinlich in der dimeren Form **40 I** vorliegt.

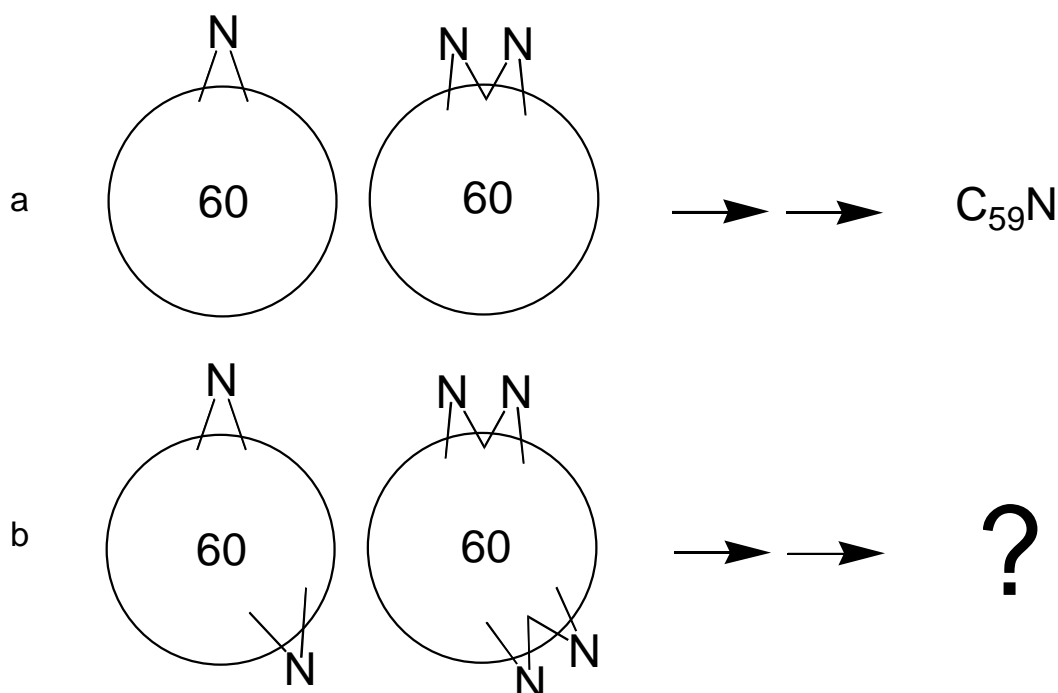
3.4. Gerüstmodifikationen am C_{60} und Versuche zur Darstellung mehrfach substituierter N-Heterofullerene

3.4.1. Einleitung

Die Darstellung höherer Stickstoffheterofullerene $C_{60-n}\text{N}_n$ ($n > 1$) stellt eine besondere Herausforderung dar. Bislang konnten Verbindungen mit mehreren Stickstoffatomen in unserem Arbeitskreis zumindest im FAB-Massenspektrum nachgewiesen werden^{66,112}. Als Edukte dienen Polyazidaddukte $C_{60}(\text{N}_3\text{CH}_2\text{COOMe})_m$ **43** mit $m > 2$. Neben einer deutlichen Intensitätszunahme des Peaks bei $m/z = 722$ ($C_{59}\text{N}^+$) zeigt das erste *shrink-wrapping* (Kap. 1.3.2.) die Signale von $^{12}\text{C}_{57}^{14}\text{N}^+$ ($m/z = 698$) und $^{12}\text{C}_{56}^{14}\text{N}_2^+$ ($m/z = 700$) mit einer Intensität, welche diejenige von C_{58}^+ bei 696 übertrifft, was auf die Entstehung von $C_{58}\text{N}_2$ hindeutet. Die Darstellung makroskopischer Mengen gelingt mit **43** jedoch nicht.

3.4.2. Strategie

Die Azahomofullerene **2b** bzw. **4b** sind die Edukte der beiden beschriebenen Synthesen des Monoazaheterofullerens $C_{59}N^{81,82}$ (Schema 14a). Polyaddukte, welche das Mono- bzw. Bis-[5,6]-Additionsmuster mehrfach am Cluster aufweisen, sollten nach Aktivierung durch Singulett-Sauerstoff- bzw. Butylaminaddition in der Lage sein, höhere N-Heterofullerene zu bilden.



Schema 14: Strategie zur Darstellung höherer Stickstoffheterofullerene

Die Aktivierung der α -ständigen Doppelbindungen durch 5,6-gebundene Stickstoffatome führt dazu, daß weitere Additionen in unmittelbarer Nachbarschaft zu bereits vorhandenen Gruppen erfolgen. Solche Mehrfachaddukte lassen sich jedoch nach keiner der beiden Methoden in die gewünschten Produkte überführen. Ziel muß es deshalb sein, die Addenden(gruppen), wie in Schema 14b angedeutet, räumlich voneinander getrennt an das Fulleren zu addieren.

Folgende Möglichkeiten, diese Separation zu erreichen, sind denkbar:

(i) Der Spacer in verbrückten Bisaziden könnte die Trennung der einzelnen [5,6]-Iminobrücken erzwingen. Reaktionen von C_{60} mit *tether*-verbrückten Malonester- und 1,4-Butadienderivaten zeigen, daß auf diese Weise eine Beeinflussung der Regiochemie bei *Bingel*- bzw. *Diels-Alder*-Reaktionen möglich ist^{113,114}. Eine wichtige Voraussetzung für die Bildung von

Azaheterofullerenen nach beiden Methoden ist, daß die Iminostickstoffatome säurelabile Gruppen gebunden haben, d.h. sie müssen beispielsweise zum MEM-Azid **21** analoge Etherfunktionen tragen.

(ii) Die unterschiedliche Regiochemie der Triazolinzwischenstufen bei der Azahomofullerenbildung könnte bei einer Reaktionsführung über Mehrfachtriazolinverbindungen eine Separation der Addenden bewirken. Der erste Schritt der Azahomofullerenbildung ist eine 1,3-dipolare Cycloaddition eines Azides an eine Doppelbindung des Fullerenes. Das entstehende Triazolinderivat sollte eine zu anderen [6,6]-Addukten analoge Regiochemie aufweisen. Die Röntgenstruktur von **1b** (Kap. 3.1.5.1.) läßt aufgrund der verkürzten äquatorialen Doppelbindungen einen bevorzugten Angriff dieser Positionen erwarten. Durch Erhitzen dieser Polytriazoline sollten nach N₂-Extrusion die gewünschten Mehrfach-[5,6]-Verbindungen mit separierten Addenden erhältlich sein.

3.4.3. Addition *tether*-verbrückter Bisazide an C₆₀ und C₇₀

3.4.3.1. Die verwendeten Azide

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die drei in Abbildung 35 gezeigten verbrückten Bisazidverbindungen **44** und **45a,b** dargestellt und mit C₆₀ umgesetzt. Als Ausgangsverbindungen dienten die jeweiligen Dichloride bzw. im Falle von **45a** das käufliche 1,3-Dibrompropan. Die Reaktion zur Bisazidoverbindung erfolgte jeweils in THF mit Natriumazid in Gegenwart von 1 mol % Benzo-15-krone-5.

Die Ausgangsverbindung zu **44** ist (ClCH₂OCH₂CH₂)₂O **46**. Man erhält **46** durch Chlormethylierung von Diethylenglycol mit Trioxan im trockenen HCl-Strom. Die hierfür in der Literatur¹¹⁵ beschriebene Synthese ist jedoch nicht reproduzierbar und mußte abgeändert durchgeführt werden. Die Ausbeute ist gering. Das ¹³C NMR-Spektrum der Verbindung zeigt die erwartete Anzahl von drei Linien bei 83.01, 69.64 und 69.32 ppm. Im ¹H NMR treten die Methylenprotonen als Singulett bzw. Multipletts bei δ = 5.49, 3.81 und 3.67 in Erscheinung.

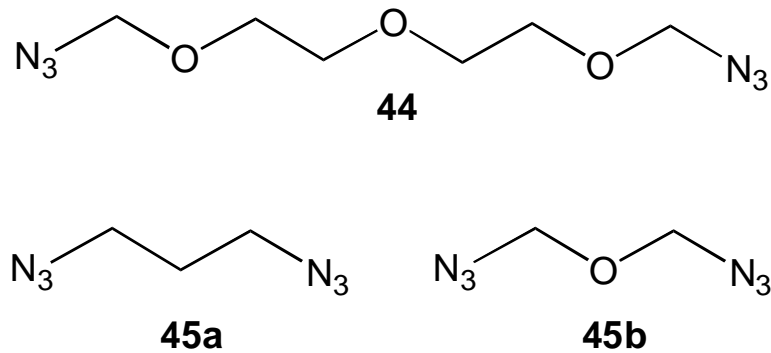


Abbildung 35: Die verbrückten Bisazide 44 und 45a,b

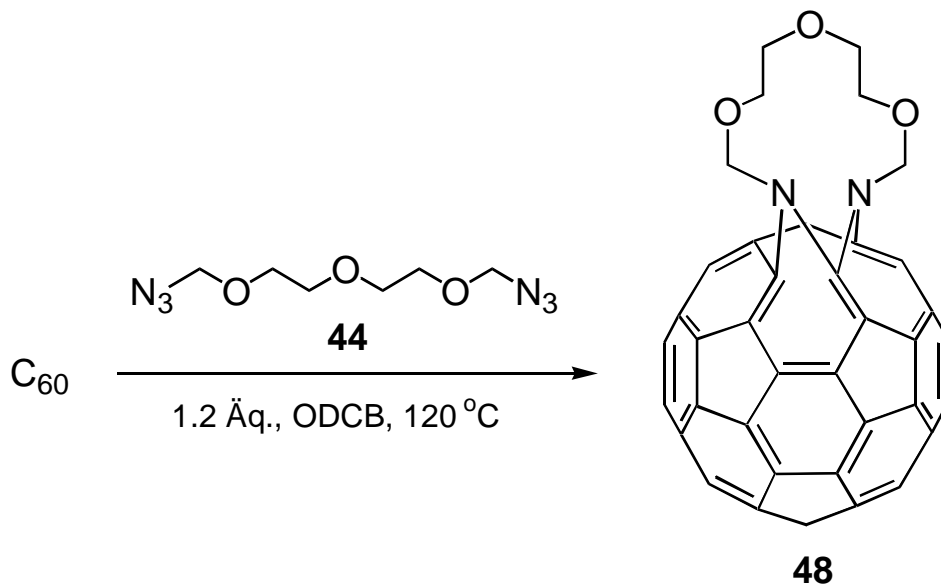
Die Kernresonanzspektren des aus **46** erhaltenen Bisazids **44** weisen die entsprechenden Signale bei 83.03, 70.28 und 68.69 bzw. 4.67 (s), 3.76 (m) und 3.67 (m) ppm auf. Das IR-Spektrum von **44** zeigt neben starken Absorptionen im Bereich der C-H- und C-O-Valenzschwingungen (um 2900 bzw. 1100 cm^{-1}) eine intensive Bande bei 2100 cm^{-1} , welche von den beiden Azidgruppen herrührt.

Der Bischlormethylether **47** ist das Edukt zum Bisazidomethylether **45b**. Er wird nach Ref.¹¹⁶ aus Trioxan und PCl_3 in Gegenwart von Zinkchlorid durch Abdestillieren des Produkts während der Reaktion erhalten. Sowohl **47** als auch die daraus synthetisierte Bisazidoverbindung **45b** sind sehr gefährliche Stoffe. **47** wirkt stark methylierend und ist deshalb äußerst krebserregend¹¹⁷. **45b** dagegen ist extrem explosiv, weshalb es nicht destilliert und nur in ausreichender Verdünnung gehandhabt werden darf. Für die weiteren Umsetzungen wurde das aus der Reaktion erhaltene Gemisch aus 77 % **45b** und 23 % **47** verwendet, welches als Maßlösung in o-Dichlorbenzol zugegeben wurde. **45b** und **47** zeigen im ^1H und ^{13}C NMR-Spektrum jeweils nur eine Linie. Diese liegen für **45b** bei 4.80 bzw. 80.04 ppm, für **47** bei 5.57 bzw. 76.48 ppm.

Auch **45a** ist aufgrund seines hohen Stickstoffanteils explosionsgefährlich und wurde nur in Verdünnung undestilliert als Maßlösung zugesetzt. Das Protonenresonanzspektrum von **45a** weist ein Triplett bei 3.45 und ein Quadruplett bei 1.83 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 2/1 auf. Die Kopplungskonstante beträgt $J = 6.6$ Hz. Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt zwei Linien bei 30.44 und 28.63 ppm.

3.4.3.2. Umsetzung von C_{60} mit **44**

Setzt man C_{60} mit **44** in dichlorbenzolischer Lösung bei 120 °C um, so wird innerhalb einer halben Stunde neben dem Ausfallen von Substanz die Bildung von **48** beobachtet (Schema 15), welches dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel, Toluol/Ethylacetat 9/1) einen R_f -Wert von 0.4 zeigt. Die Vorreinigung erfolgt über eine Kieselgelsäule, wobei nicht umgesetztes C_{60} und Spuren unpolarerer Verbindungen zuerst mit Toluol abgetrennt werden, während **48** mit Toluol/Ethylacetat 9/1 anschließend als braune Bande eluiert. Nach analytischer HPLC (Kieselgel, Toluol/Ethylacetat 95/5) ist **48** mit mindestens zehn jeweils in geringen Mengen entstandenen Verbindungen verunreinigt ist. Die Aufreinigung erfolgt mit präparativer HPLC auf Kieselgel mit Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 97/3.



Schema 15: Reaktion von C_{60} mit **44** zum Kronenether **48**

48 weist das gleiche Additionsmuster auf wie das Bisazahomofulleren **4b**. Die beiden Stickstoffatome sind über die Etherkette verbrückt, weshalb man **48** auch als Beispiel eines Fulleren-Kronenethers betrachten kann.

Sämtliche Spektren weisen eine sehr große Ähnlichkeit zu denen von **4b** auf. Im sp^2 -Fullerenbereich des ^{13}C NMR-Spektrums (Abb. 36) werden von den erwarteten 32 Signalen 31 zwischen 159 und 130 ppm aufgelöst. Die Signale bei 158.95, 145.30, 143.88 und 131.30 weisen einfache, der Peak bei 143.97 vierfache Intensität auf. Die Kohlenstoffatome der Etherkette kommen bei 83.98, 71.44 und 67.77 ppm zur Resonanz.

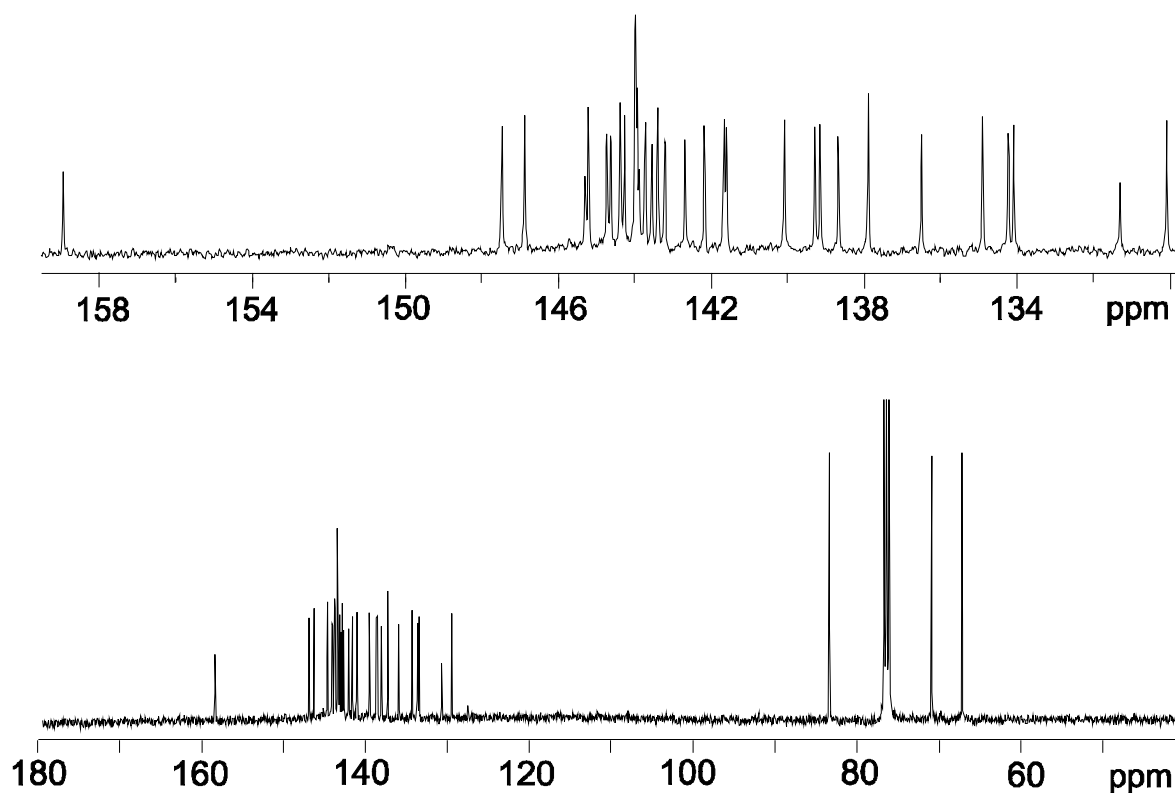


Abbildung 36: ^{13}C NMR-Spektrum von **48**

Im UV/Vis-Spektrum treten praktisch keine Abweichungen verglichen mit dem von **4b** auf. Alle Banden des einen Spektrums sind in gleicher Intensität auch im anderen vertreten, und die Abweichungen der einzelnen Absorptionen betragen nie mehr als 5 nm. Das Spektrum ist in Abbildung 41c gezeigt.

Die intensivsten Schwingungsbanden im FT-IR-Spektrum liegen um 1100 cm^{-1} und sind C-O-Valenzschwingungen zuzuordnen. Im Bereich der Fullerengerüstschwingungen sind die beiden Absorptionen bei 526 und 730 cm^{-1} am stärksten ausgeprägt.

Das ^1H NMR-Spektrum ist in Abbildung 37 dargestellt. Es zeigt die Signale der diastereotopen Methylenprotonen als Dubletts ($J = 9.04\text{ Hz}$) bei 5.56 und 5.36 ppm (je 2H) bzw. als Multipletts bei $\delta = 4.23$ (2H), 4.03 (2H) und 3.89 (4H). Die Analogie zu den Spektren von **4b**, **22** und **23** (Kap. 3.1.2.) ist unverkennbar.

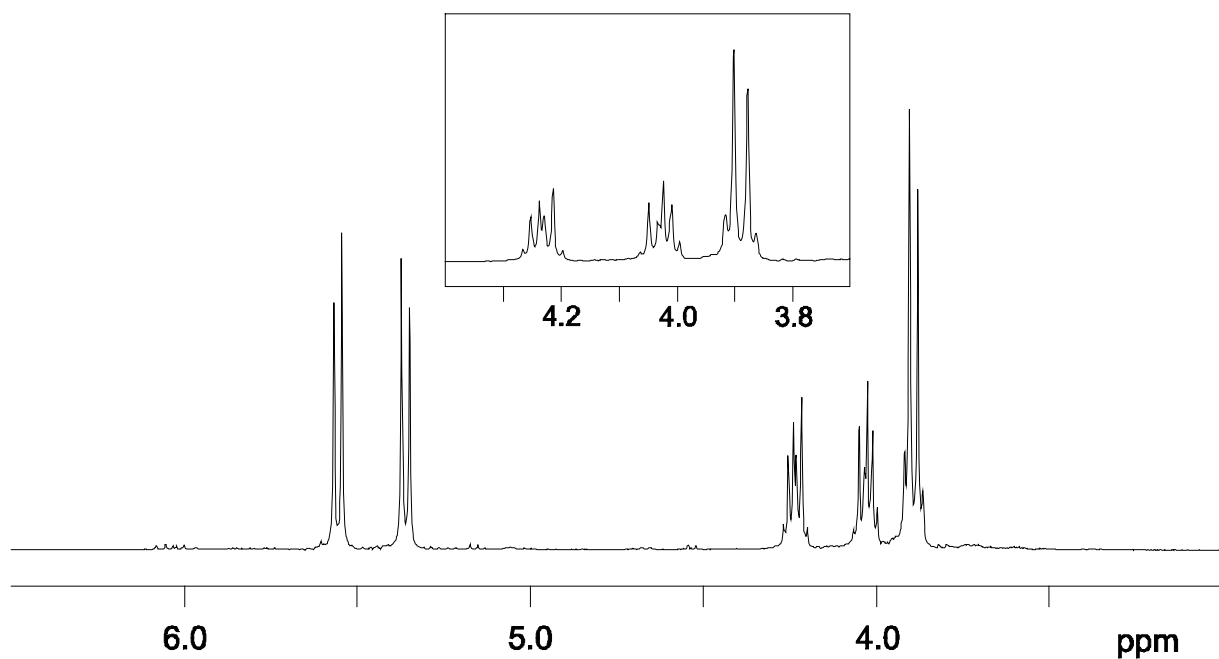
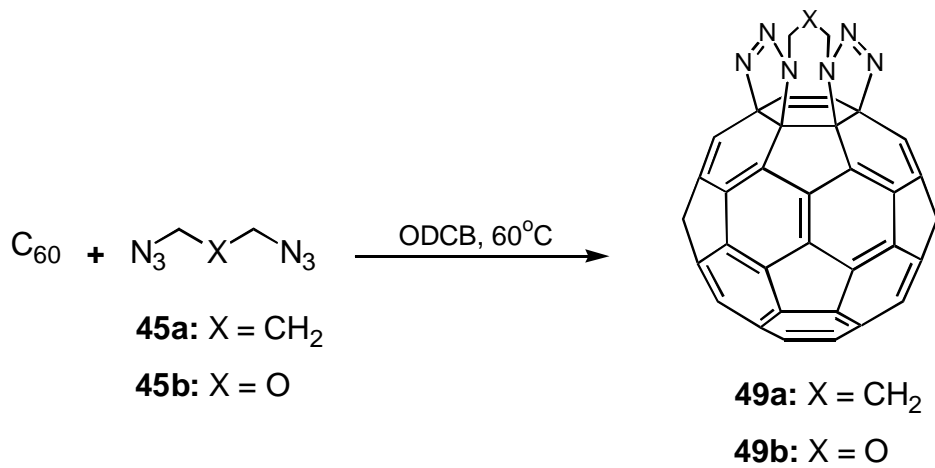


Abbildung 37: ^1H NMR-Spektrum von **48**

3.4.3.3. Umsetzung von C_{60} mit **45a** und **45b** zu Bistriazolinverbindungen

Nach den Ergebnissen von *T.-Y. Luh et al.* ergibt die Reaktion von C_{60} mit über kurze Spacer verbrückten Bisaziden (z. B. **45a**) in siedendem Chlorbenzol (132 °C) 1,6;7,8-Bisazahomofullerene, bei denen das zweite Stickstoffatom in die β -ständige [5,6]-Einfachbindung inseriert ist^{53,54,118}.

Durch Umsetzung von C_{60} mit **45a** bzw. **45b** bei Temperaturen von ca. 60 °C konnten erstmalig die Bistriazolininstufen **49a** und **49b** isoliert werden (Schema 16). Die Abtrennung von nicht abreagiertem C_{60} und bereits gebildeten Bisazahomofullerenen erfolgt flashchromatographisch mit Toluol auf Kieselgel, wobei **49a** und **49b** als braune Banden eluieren.



Schema 16: Bildung der Bistriazolinverbindungen 49a bzw. 49b

Das ¹³C NMR-Spektrum von **49a** ist in Abbildung 38 gezeigt. Im sp²-Bereich werden von den für C₅-Symmetrie erwarteten 30 Signalen 28 zwischen 149 und 123 ppm aufgelöst. Die sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome des Fullerenengerüsts kommen bei 99.59 und 79.31 ppm zur Resonanz, diejenigen des Propylspacers bei 46.91 und 31.20 ppm.

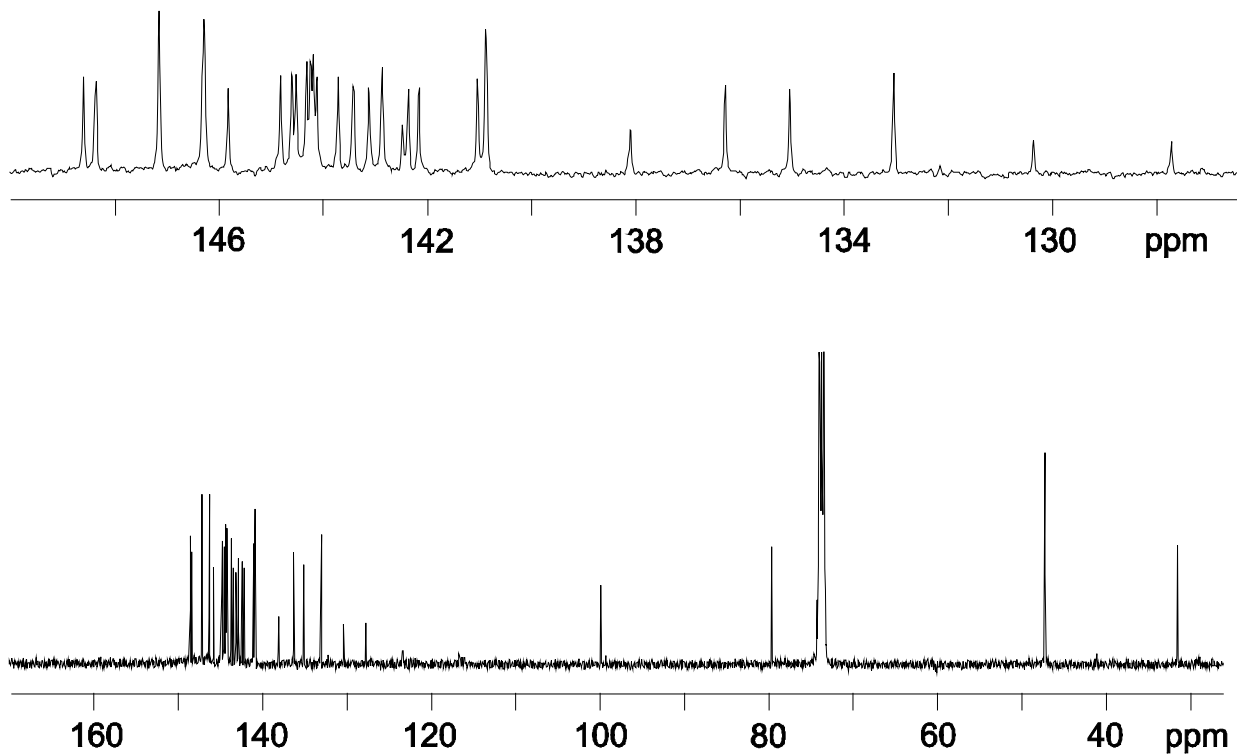


Abbildung 38: ¹³C NMR-Spektrum von **49a**

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **49b** zeigt ein praktisch identisches Aufspaltungsmuster bei den Fulleren- sp^2 -Resonanzen. Aufgrund des im Vergleich zum Spektrum von **49a** schlechteren Signal-Rauschverhältnisses ist neben dem Peak bei 79.28 ppm kein weiteres Signal für die sp^3 -Fulleren-C-Atome auszumachen. Die beiden Kohlenstoffatome der Etherbrücke ergeben eine Resonanz bei $\delta = 76.80$.

Die diastereotopen H-Atome der beiden Methylengruppen von **49b** bilden zwei identische AB-Systeme und zeigen im ^1H NMR-Spektrum (Abb. 43a) zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 6.28 bzw. 5.06 ppm. Die Kopplungskonstanten betragen $J = 13.5$ Hz.

Das Protonenresonanzspektrum von **49a** ist wesentlich komplexer. Es zeigt 4 Multipletts bei 4.92, 3.80, 2.90 und 2.27 ppm in einem Integrationsverhältnis von 2/2/1/1.

Der Bereich der Fullerenengerüstschwingungen im FT-IR-Spektrum ist sowohl bei **49a** als auch bei **49b** im Vergleich zu den anderen Bereichen des Spektrums relativ stark ausgeprägt und zeigt in beiden Fällen die stärkste Absorption bei 526 cm^{-1} . Auffällig im Spektrum von **49b** sind zwei intensive, scharfe Banden bei 812 und 730 cm^{-1} , die in einem Bereich auftreten, in dem **49a** keine starken Absorptionen zeigt. Allgemein besitzen die beiden Spektren jedoch ein sehr ähnliches Aufspaltungsmuster.

Die UV-Vis-Spektren von **49a** und **49b** sind untereinander praktisch identisch. In beiden Fällen ist die bei niederen Fullerenaddukten oft stark ausgeprägte Bande im Bereich von 320 nm nur als Schulter bei 324 bzw. 327 nm angedeutet. Neben der für [6,6]-Addukte typischen scharfen Bande bei 423 nm weisen beide Spektren im Bereich zwischen 580 und 710 nm eine Vielzahl schwächerer Absorptionen auf. Das Spektrum von **49b** ist in Abbildung 41a dargestellt.

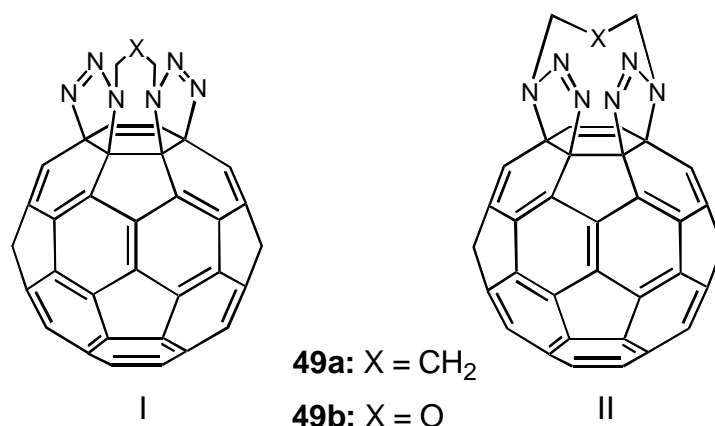


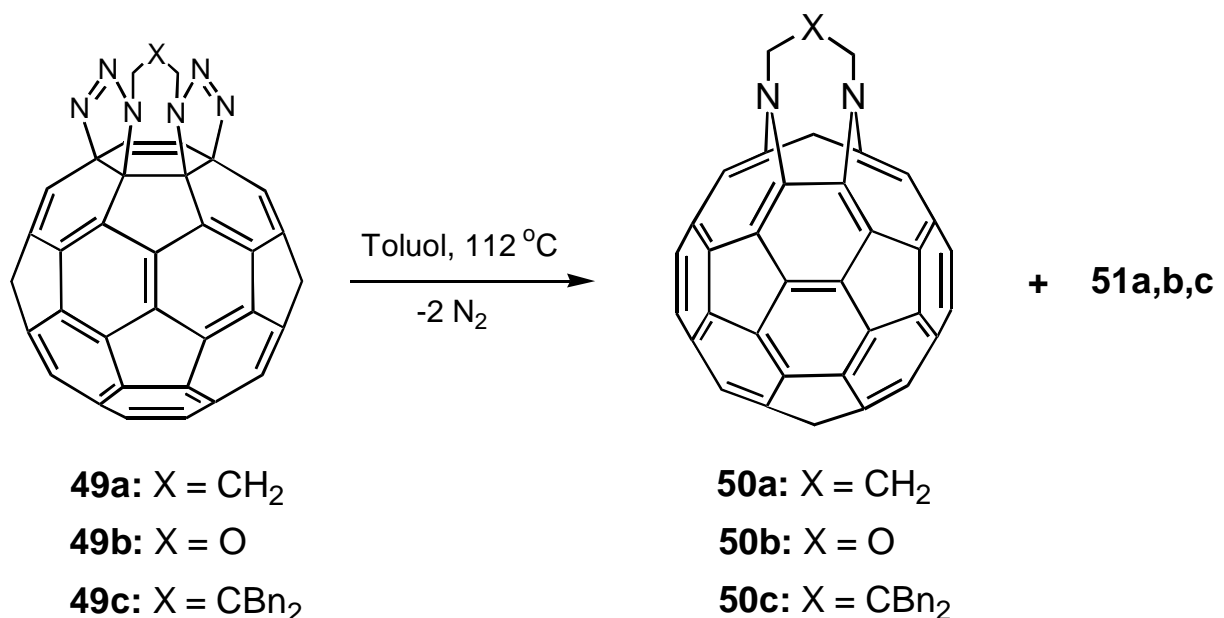
Abbildung 39: **Denkbare Isomere von 49a und 49b**

Für das *cis-1*-Additionsmuster von **49a,b** sind bei gleicher Symmetrie die beiden in Abbildung 39 gezeigten Strukturen **I** und **II** denkbar. Allein aus den Spektren läßt sich nicht entscheiden, welches der beiden Isomere gebildet wird. Zur Klärung dieser Frage wurden für **49a** beide Möglichkeiten mit PM3 berechnet.

Struktur **I** ist demnach mit einer Bildungsenthalpie von 885 kcal/mol gegenüber Struktur **II** mit 914 kcal/mol um 29 kcal/mol stabiler. Die deutliche Destabilisierung von **II** ist dabei auf die große Spannung zurückzuführen, welche dieser Struktur innewohnt. Von *T.-Y. Luh et al.* durchgeführte mechanistische Überlegungen am System $C_{60}/(N_3CH_2)_2CBn_2$ führen zu analogen Ergebnissen¹¹⁹.

3.4.3.4. Darstellung von Bisazahomofullerenen aus **49a,b**

Erhitzt man Lösungen von **49a** und **49b** in Toluol zum Rückfluß, so bilden sich die in Schema 17 gezeigten Bisazahomofullerene **50a** bzw. **50b**. Bis zum vollständigen Umsatz dauert die Reaktion drei bzw. fünf Stunden und liefert **50a,b** in jeweils über 90 % Ausbeute. Dabei beträgt die Reinheit der Produkte nach Kontrolle mit analytischer HPLC (Buckyclutcher, Toluol) 92 bzw. 98 %.



Schema 17: Bildung von 1,6;7,8-Bisazahomofullerenen durch Erhitzen von Bis-triazoloverbindungen

Erhitzt man das Bistriazolin $C_{60}(N_3CH_2)_2CBn_2$ **49c** in siedendem Chlorbenzol, so entsteht nach *Luh et al.*⁴⁹ neben der Bis-[5,6]-Verbindung **50c** das [6,6]-Addukt $C_{60}(NCH_2)_2CBn_2$ **51c** mit einem zu **49a,b** analogen *cis-I*-Additionsmuster (Abb. 35). **50c** und **51c** entstehen dabei in einem Verhältnis von etwa 13/10. Das UV-Vis-Spektrum weist die für [6,6]-Addukte typische Absorptionsbande bei 425 nm auf. Auch die beiden zu 8 und 2 % entstehenden Verbindungen **51a** bzw. **51b** zeigen im UV-Vis-Spektrum des HPLC-Dioden-Array-Detektors diese Absorption und sollten deshalb die in Abbildung 40 gezeigten zu **53c** analogen Strukturen besitzen. Aufgrund der geringen Mengen wurden **51a,b** nicht weiter charakterisiert.

Die unterschiedlichen Mengenverhältnisse zwischen den [5,6]- und [6,6]-Produkten bei der thermischen Zersetzung von **49a -c** können mit dem in Schema 5 (Kap. 1.3.1.3.) beschriebenen Mechanismus plausibel gemacht werden. Die intermediär auftretenden zu **5a** (Schema 5) analogen Zwischenstufen sollten mit zunehmender Größe der am Spacer gebundenen Reste, aufgrund sterischer Wechselwirkungen, mehr und mehr destabilisiert werden. Dies erklärt den großen Anteil des [6,6]-Produkts **51c**, welcher bei der Stickstoffextrusion aus **49c** gebildet wird.

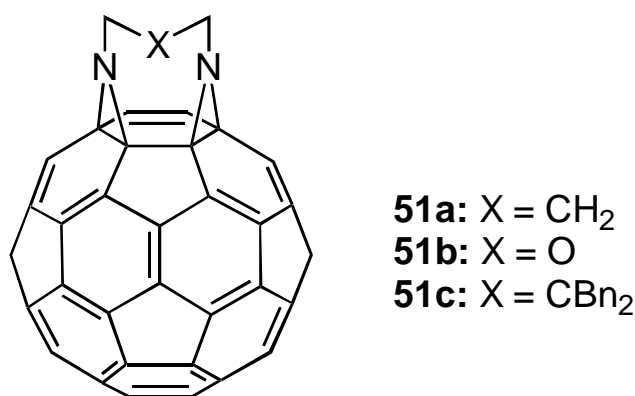


Abbildung 40: Die *cis-I*-Verbindungen **51a-c**

Die Verbindungen **50a,b** besitzen in Lösung eine dunkelrosa Farbe, welche derjenigen von [5,6]-Monoaddukten sehr stark ähnelt, was sich auch in den UV-Vis-Spektren widerspiegelt. Beide Substanzklassen zeigen eine breite Bande, die sich im sichtbaren Bereich zwischen 460 und 650 nm erstreckt, sowie eine Schulter bei etwa 330 nm. Interessant ist auch die sehr große Ähnlichkeit mit dem Spektrum von **48**, während mit dem der Vorläuferverbindungen **49a,b**

kaum Gemeinsamkeiten bestehen. Die UV-Vis-Spektren von **48**, **49b** und **50b** sind zum Vergleich gemeinsam in Abbildung 41 dargestellt.

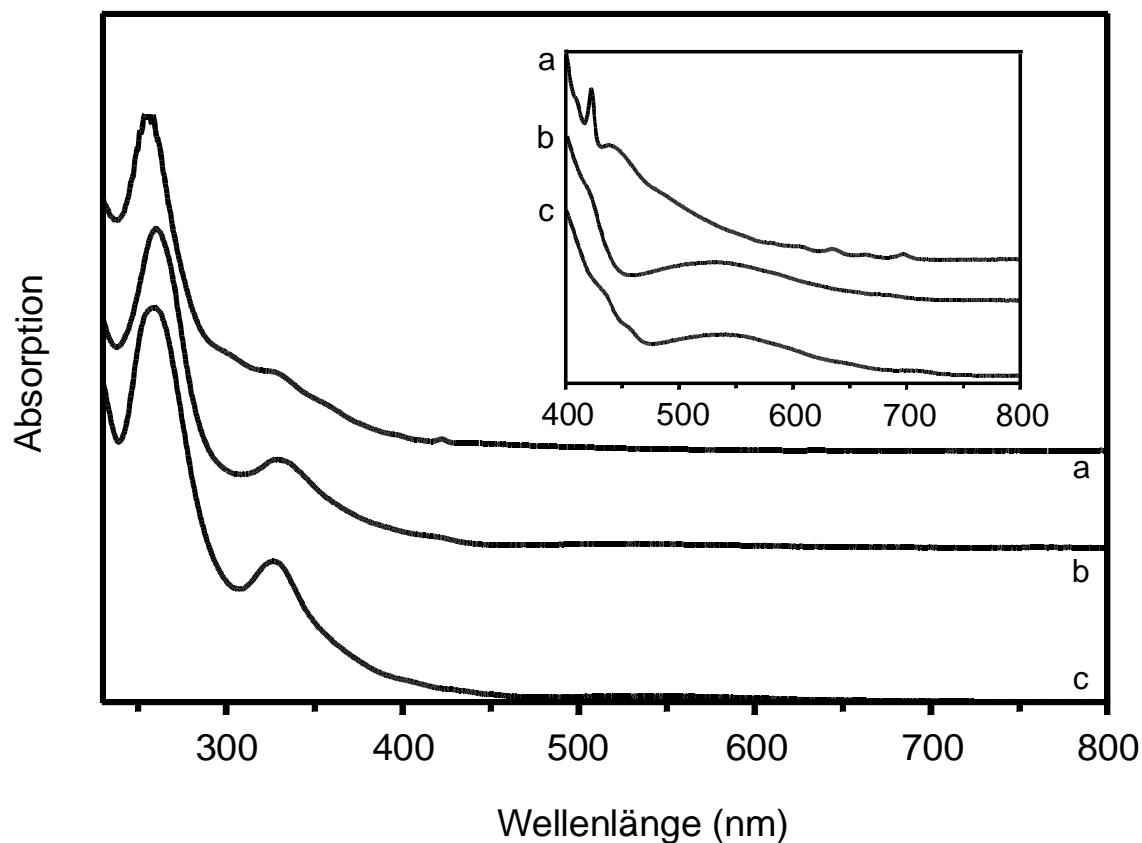


Abbildung 41: UV-Vis-Spektren von **49b** (a), **50b** (b) und **48** (c)

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **50b** (Abb. 42) weist außer der Resonanz der C-Atome der Etherkette bei $\delta = 81.57$ nur noch sp -Signale zwischen 148 und 135 ppm auf. Von den für C_5 -Symmetrie erwarteten 31 Signalen werden 30 aufgelöst.

50a zeigt bei analoger Aufspaltung ebenfalls 30 aufgelöste Signale im gleichen Bereich wie bei **50b** und außer den Resonanzen der Etherkette bei 51.39 und 29.96 ppm keine weiteren Peaks im sp^3 -Bereich.

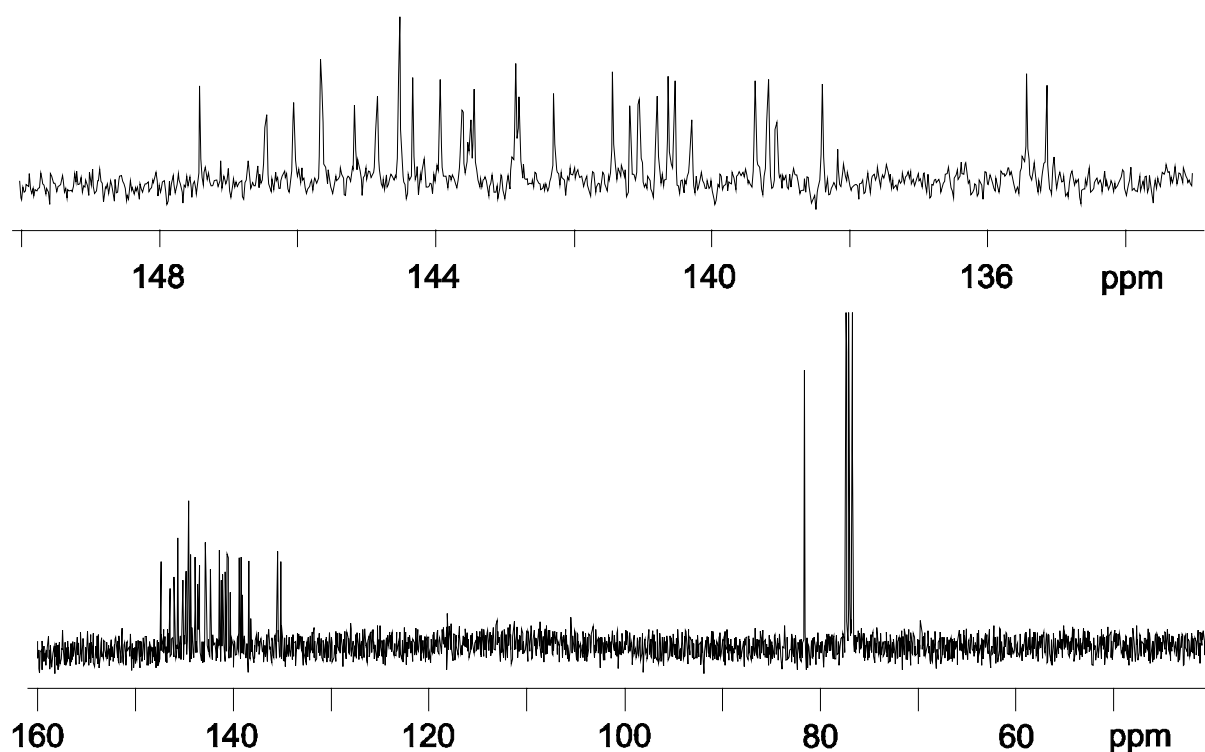


Abbildung 42: ^{13}C NMR-Spektrum von **50b**

Wie bei **49b** treten im ^1H NMR-Spektrum von **50b** zwei Dubletts ($J = 11.7$ Hz) auf, wobei die chemischen Verschiebungen aufgrund der geringeren lokalen Asymmetrie der diastereotopen Methylengruppen mit 5.56 bzw. 5.50 ppm fast zusammenfallen. Die Spektren von **50b** und **49b** sind in Abbildung 43 dargestellt.

Das ^1H NMR-Spektrum von **50a** ist komplizierter und zeigt Multipletts bei 4.25, 3.47 und 2.50 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 4/1/1. Auch in diesem Spektrum äußert sich die verglichen mit **49a** geringere Asymmetrie der Umgebung des Spacers: Traten im Spektrum von **49a** noch 4 Peakgruppen in einem Verhältnis von 2/2/1/1 auf, so fallen die tieffeldverschobenen Signale der stickstoffverknüpften Methylengruppen bei **50a** zu einem Multiplett bei 4.25 ppm zusammen.

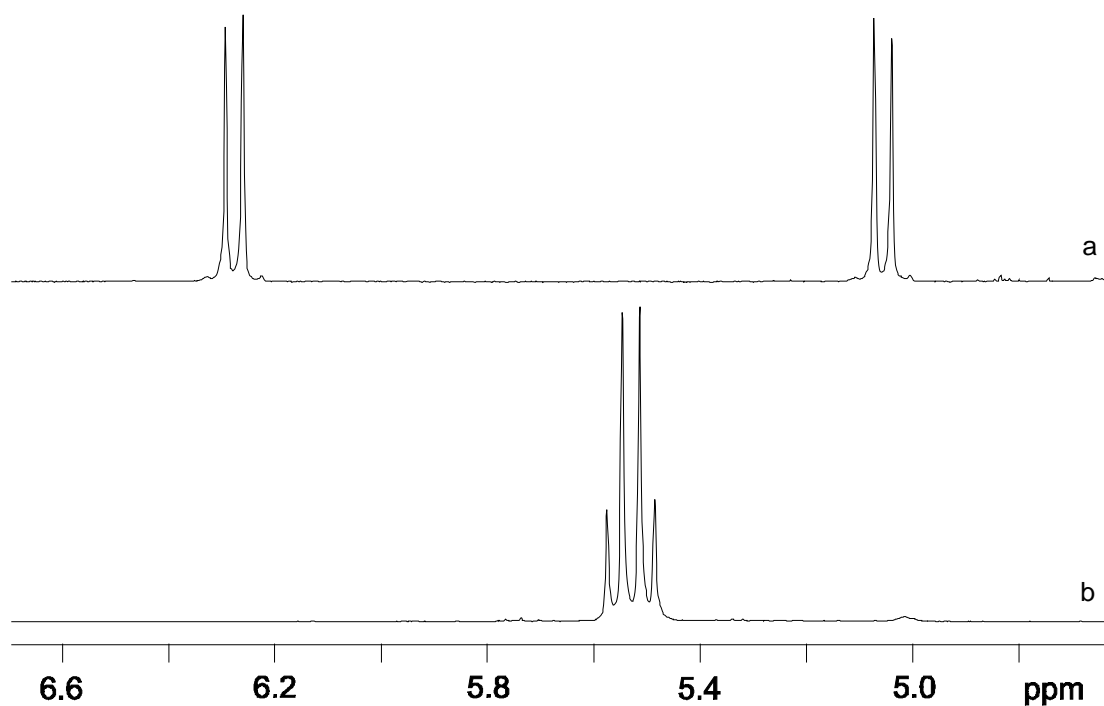


Abbildung 43: ¹H NMR-Spektrum des *cis-1*-Bistriazolins **49b** (a) und von **50b** (b)

Die FT-IR-Spektren von **50a** und **50b** sind gemeinsam in Abbildung 44 dargestellt und zeigen v.a. im *finger-print*-Bereich zwischen 400 und 800 cm⁻¹ eine große Übereinstimmung in den Aufspaltungsmustern. Auffällig im Spektrum von **50b** ist das Auftreten einer zusätzlichen scharfen Linie bei 785 cm⁻¹ sowie die Bande einer ν(C-O)-Schwingung bei 1039 cm⁻¹, welche die intensivste Absorption des Spektrums darstellt.

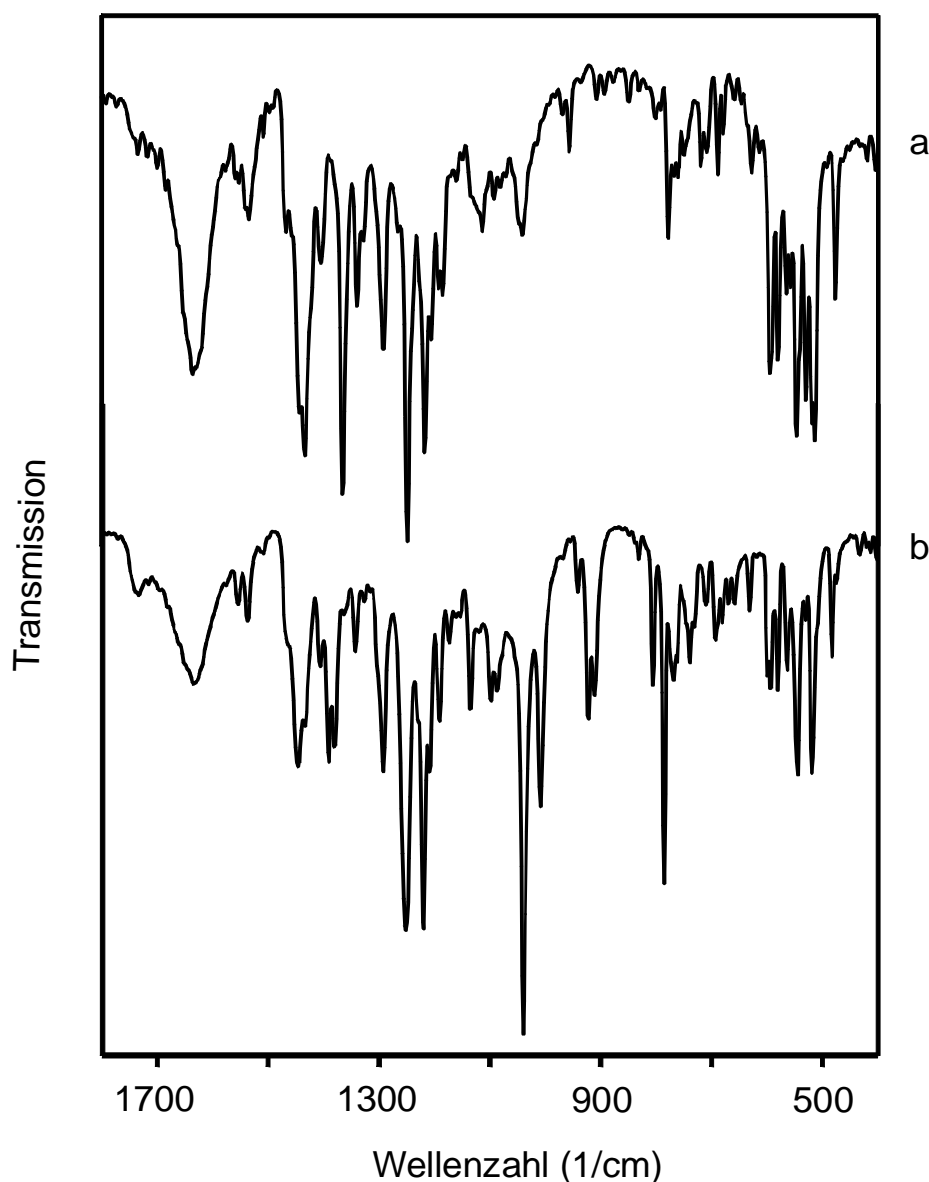


Abbildung 44: FT-IR-Spektren von 50a (a) und 50b (b)

Eine interessante Verbindung ist das in Abbildung 45 gezeigte Bisazahomofulleren **52**, bei dem die Stickstoffatome über den gleichen Spacer verknüpft sind wie bei **50b**, welches aber das zu **4b** analoge 1,6;1,9-Additionsmuster aufweist¹¹⁰. **52** entsteht durch Rühren von **4b** mit einem Überschuß an Säure bei Raumtemperatur. Im Gegensatz zu **50b** ist **52** aus Spannungsgründen sowohl temperatur- als auch luftempfindlich und zersetzt sich langsam.

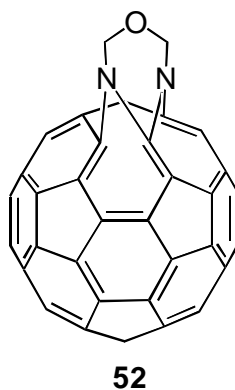
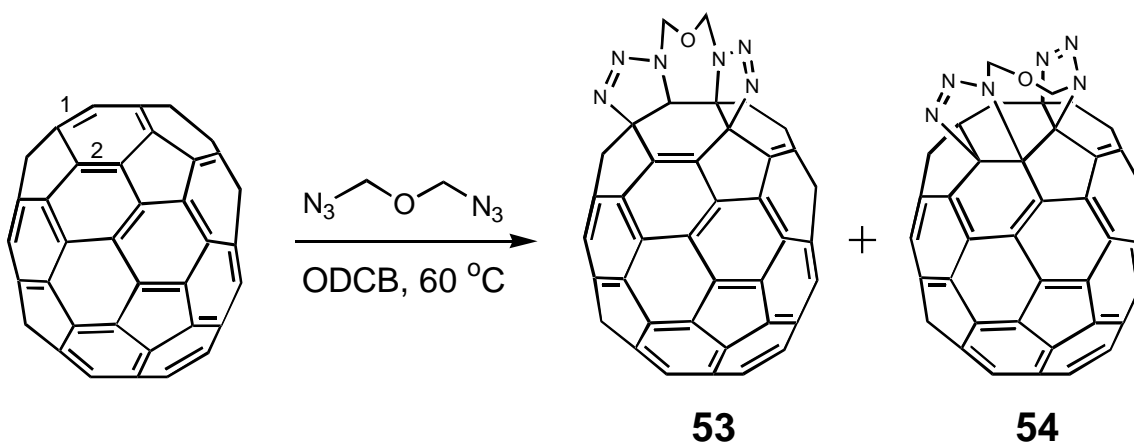


Abbildung 45: Das 1,6;1,9-Bisazahomofulleren **52**

3.4.3.5. Umsetzung von C_{70} mit Bisazidomethylether (**45b**)

Beim [70]Fulleren wird, wie in Kapitel 1.3.1. angesprochen, bevorzugt die gespannte Polregion angegriffen, wobei die dem Pol nächsten Doppelbindungen 1 (Schema 18) gegenüber den Bindungen 2 eine höhere Reaktivität aufweisen^{23,24,94}. Für die Addition des Bisazidomethylethers **45b** erwartet man zwei isomere C_s - bzw. C_1 -symmetrische Produkte, bei denen die C_s -symmetrische aus o. g. Gründen zu größeren Anteilen gebildet werden sollte.

Tatsächlich führt die Umsetzung von C_{70} mit 1.7 Äquivalenten Bisazidomethylether **45b** bei 60 °C nach analytischer HPLC (Kieselgel/Toluol) zur Bildung von zwei Verbindungen, die gemeinsam nach der flashchromatographischen Vortrennung (Kieselgel/Toluol) anfallen. Das Gemisch kann mit präparativer HPLC ebenfalls auf Kieselgel in eine in Lösung braune Fraktion **53** und eine polarere, grüne Verbindung **54** aufgetrennt werden, welche in Ausbeuten von 16.4 bzw. 10.6 % anfallen.



Schema 18: Addition von Bisazidomethylether (**45b**) an C_{70}

Die beiden Substanzen zeigen nach dem Umfällen eine große Lösungshemmung, so daß die Aufnahmen aussagekräftiger ^{13}C NMR-Spektren nicht möglich war. Eine Zuordnung der in Schema 18 abgebildeten Strukturen ist jedoch auch nach dem ^1H NMR-Spektrum möglich. Die diastereotopen H-Atome von **53** kommen als zwei Dubletts ($J = 12.9$ Hz) bei 6.34 und 5.58 ppm zur Resonanz, besitzen also paarweise die gleiche chemische Verschiebung, woraus man auf C_5 -Symmetrie bei **53** schließen kann. Bei **54** sind die beiden Methylengruppen der Etherbrücke nicht äquivalent. Im Spektrum treten vier Dubletts bei $\delta = 6.19, 5.92, 4.94$ und 4.69 auf, mit Kopplungskonstanten von 13.1 bzw. 13.2 Hz. Man kann **54** demnach die in Schema 18 abgebildete C_1 -symmetrische Struktur zuordnen.

Wie die unterschiedlichen Farben der Verbindungen vermuten lassen, weisen **53** und **54** stark voneinander abweichende UV-Vis-Spektren auf (Abb. 46).

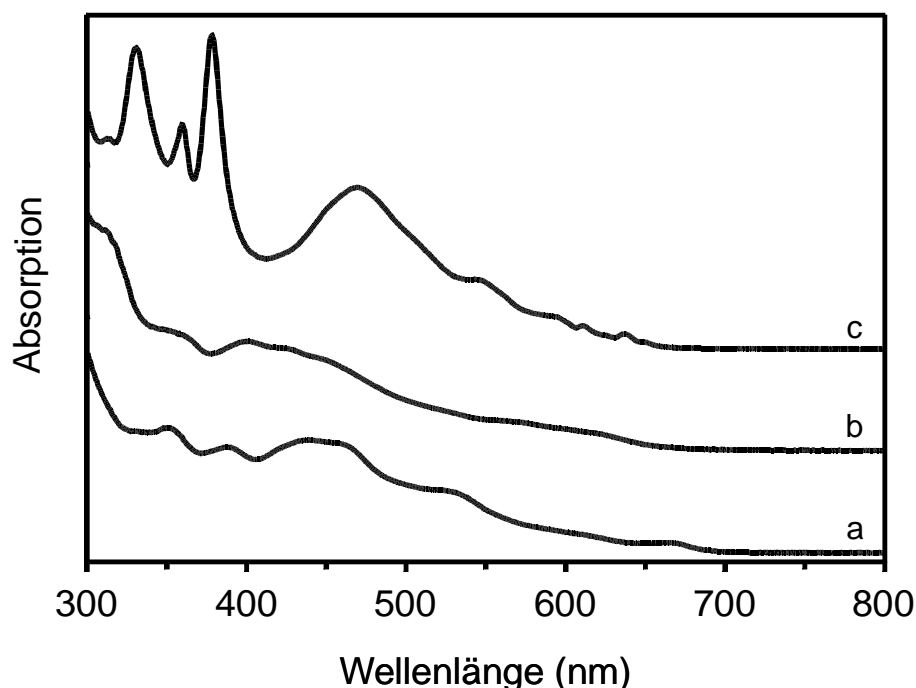


Abbildung 46: UV-Vis-Spektren von **53** (a) und **54** (b) und C_{70} (c)

Das Spektrum von **53** (Abb. 46a) zeigt mit den Absorptionsbanden zwischen 300 und 500 nm starke Analogien zu den Spektren C_5 -symmetrischer 1,2-Dihydrotriazolo[70]fullerene^{24,94} und auch zu den in Abbildung 25 gezeigten Spektren der $C_{69}\text{N}$ -Derivate **24** und **27,28**. Im Spektrum des C_1 -symmetrischen **54** dagegen treten allgemein weniger ausgeprägte Absorptionen auf. Die intensivste Bande ist bei $\lambda = 400$ nm zu finden. Die grüne Farbe von **51**,

ohnehin bei Fullerenen recht selten, wurde bei C_{70} -Derivaten bislang nur bei einigen Tetraaddukten gefunden¹²⁰.

Die FT-IR-Spektren von **53** und **54** sind in Abbildung 47 dargestellt und weisen beide ein kompliziertes Aufspaltungsmuster der Linien im Bereich der Fullerengerüstschwingungen auf. Von den typischen C_{70} -Banden sind im Spektrum von **53** nur noch die Linien bei 798 und 1428 cm^{-1} intensiv vertreten. Auch im Spektrum von **54** sind diese Banden zu beobachten, wobei die Linie bei 798 cm^{-1} jedoch intensitätsschwächer und noch in eine weitere bei 813 cm^{-1} aufgespalten ist. Die Absorptionsbanden beider Verbindungen sind durchgängig sehr scharf.

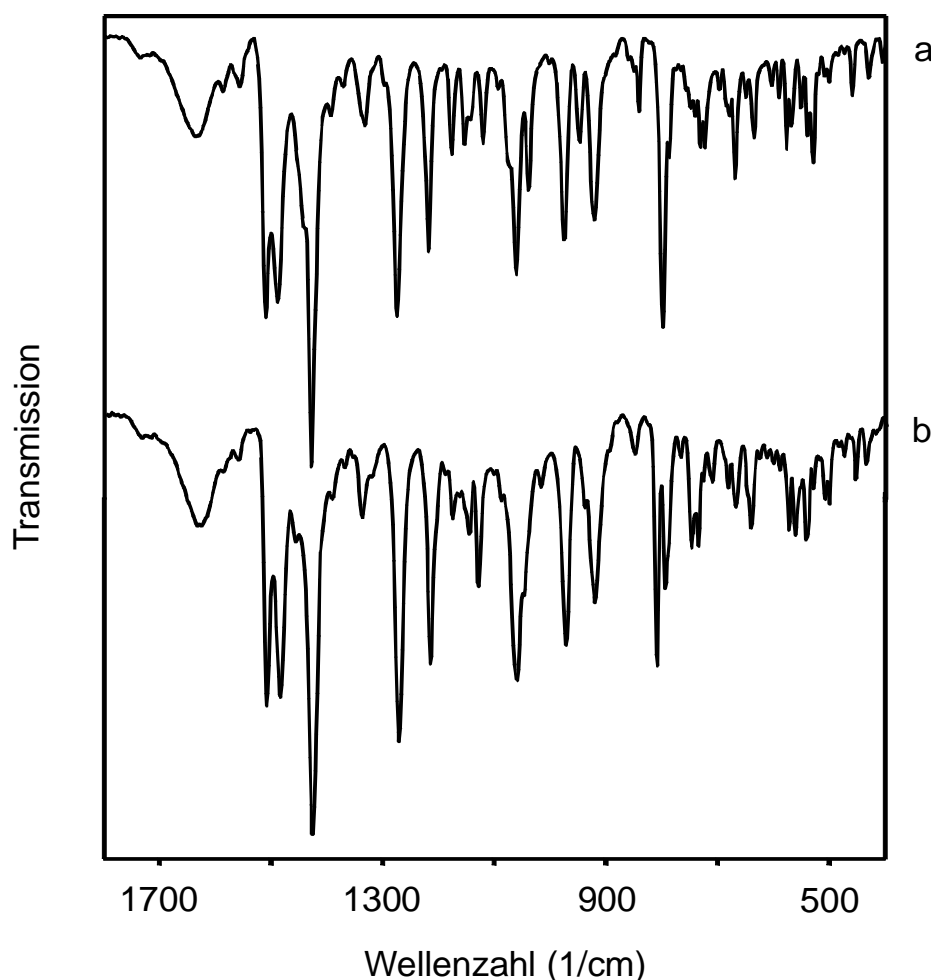


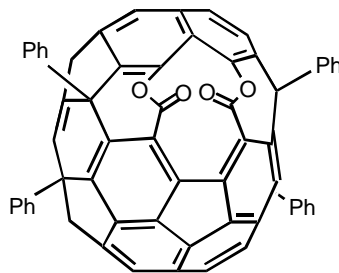
Abbildung 47: FT-IR-Spektren von **53** (a) und **54** (b)

Mit den Verbindungen **53** und **54** konnten erstmalig Bisaddukte von C_{70} hergestellt werden, bei denen zwei Addenden [6,6]-gebunden an einem Pol des Moleküls vorliegen. Bei unverbrückten Addenden erfolgt ein Zweitangriff normalerweise am gegenüberliegenden, noch freien Pol^{25,26}.

-
- ⁹⁹ J. Zhou, A. Rieker, T. Grösser, A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1997**, 1.
- ¹⁰⁰ U. Reuther, A. Hirsch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁰¹ Lit zu COSMOSIL
- ¹⁰² K. M. Creegan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, A. B. Smith III, J. P. McCauley, Jr., D. R. Jones, R. T. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1103.
- ¹⁰³ I. Lamparth, A. Herzog, A. Hirsch, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5065
- ¹⁰⁴ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1984**, 72.
- ¹⁰⁵ H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanov, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5475.
- ¹⁰⁶ A. A. Tuinman, A. A. Gakh, J. L. Adcock, R. N. Comton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5885.
- ¹⁰⁷ F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell Jr., J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, E. Wasserman, *Science*, **1992**, *256*, 822.
- ¹⁰⁸ P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature*, **1992**, *357*, 479.
- ¹⁰⁹ P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1230.
- ¹¹⁰ U. Reuther *Diplomarbeit* Universität Erlangen **1997**
- ¹¹¹ U. Reuther, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **1998**, im Druck.
- ¹¹² A. Skiebe, *Dissertation*, Universität Tübingen, **1995**.
- ¹¹³ L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2434.
- ¹¹⁴ F. Cardullo, L. Isaacs, F. Diederich, J. P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Chem. Commun.* **1996**, 797.
- ¹¹⁵ J. Lichtenberger, L. Martin, *Bull. Soc. Chim. France* **1947**, 468.
- ¹¹⁶ M. Descude, *Chem. Zentralblatt* **1906**, *II*, 226.
- ¹¹⁷ J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.) *Römpp Chemie-Lexikon, Bd I, 9. Auflage*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1989**, 436.
- ¹¹⁸ C. K.-F. Shen, K.-M. Chien, C.-G. Juo, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9242.
- ¹¹⁹ C. K.-F. Shen, H.-H. Yu, C.-G. Juo, K.-M. Chien, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 744.
- ¹²⁰ T. Gibtner, *Diplomarbeit*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen **1996**.

3.4.3.6. Öffnungsreaktionen

Neben dem Ketolactam **30**^{96,121} und den *cis-I*-Verbindungen **13**^{34,66} sind bislang nur wenige Fullerenverbindungen bekannt, die geöffnete Strukturen aufweisen. Ein Beispiel für eine geöffnete [70]Fullerenverbindung ist das Lactonderivat C₇₀Ph₈O₄ **55**¹²², welches in der Frontansicht in Abbildung 48 gezeigt ist.

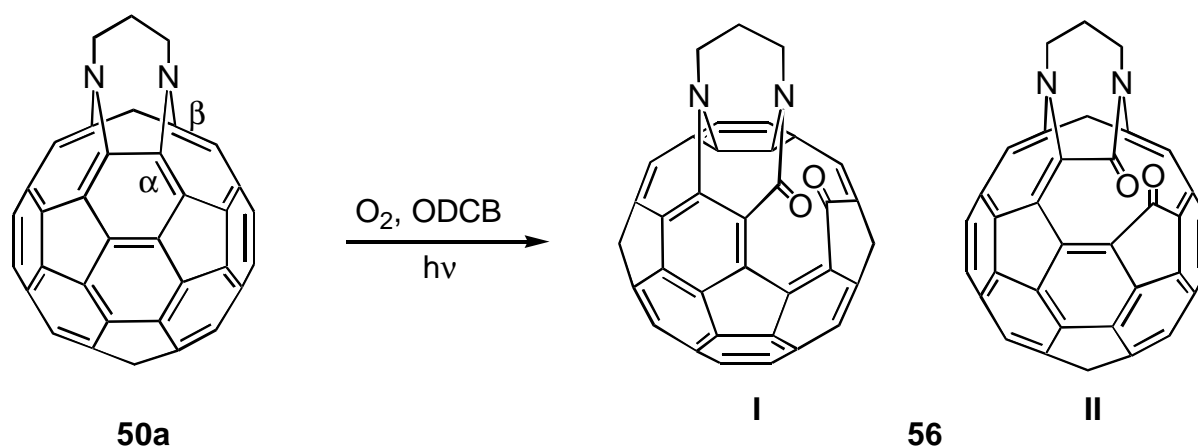


55

Abbildung 48: Das geöffnete [70]Fullenderivat **55**

Ausgehend vom Ansatz von *Wudl et al.*⁹⁶ wurden die Bisazahomofullerene **50a** und **50b** unter Belichtung mit Singulett-Sauerstoff umgesetzt. Dazu bestrahlt man o-dichlorbenzolische Lösungen beider Verbindungen mit einer handelsüblichen Halogenflutlichtlampe, wobei kurze Wellenlängen durch eine Dichromatlösung herausgefiltert werden. Die Zugabe eines 10-12-fachen Überschusses an C₆₀ als Sensibilisator für Singulett-Sauerstoff⁹⁵ erhöht die Ausbeute. Durch die Lösungen wurde entweder ein stetiger Luftstrom durchgeleitet, oder sie wurden in regelmäßigen Abständen mit Sauerstoff gesättigt. Im Falle der Belichtung von **50a** zeigt die DC-Kontrolle (Kieselgel, Toluol/Ethylacetat 9/1) die Bildung eines polareren Produktes **56** an (Schema 19), welches einen R_F-Wert von 0.6 besitzt und nach flashchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Toluol/Ethylacetat 95/5) in einer Ausbeute von 28.3 % anfällt. Der C₆₀-Sensibilisator und noch vorhandenes Edukt werden vorher mit Toluol als Laufmittel abgetrennt. Die Ausbeute lässt sich um die Hälfte auf über 42 % erhöhen, wenn man der Reaktionslösung Perfluordekalin zugibt. Dieses löst zwar keine Fullerene und bildet mit o-Dichlorbenzol zwei Phasen, weist aber wie alle perfluorierten Lösungsmittel eine extrem große Löslichkeit für Gase auf¹²³, wodurch die Sauerstoffkonzentration in der Reaktionslösung erhöht wird.

Der M⁺-Peak des FAB-Massenspektrums bei m/z = 823 weist **56** als Produkt der Addition eines Moleküls Sauerstoff an **50a** aus.



Schema 19: Die beiden möglichen Produkte 56 I und 56 II durch Belichtung von 50a in Gegenwart von Sauerstoff

Im ^{13}C NMR-Spektrum (Abb. 49a) sind im sp^2 -Fulleren-Bereich 57 Resonanzen zwischen 152 und 123 ppm aufgelöst, was eindeutig auf C_7 -Symmetrie bei **56** schließen läßt. Drei Signale bei 48.23, 48.32 und 24.79 ppm sind dem Propylspacer zuzuordnen, während zwei weitere Peaks für Ketone bzw. Lactame typische chemische Verschiebungen von 198.66 und 175.86 ppm aufweisen. Welche der beiden aktivierten Doppelbindungen α und β (Schema 19) vom Sauerstoff angegriffen wird, läßt sich aufgrund der C_7 -Symmetrie beider möglichen Produkte **I** und **II** aus dem Spektrum nicht ermitteln.

Das IR-Spektrum (Abb. 51a) von **56** zeigt neben einem komplizierten Aufspaltungsmuster im *finger-print*-Bereich zwei sehr intensive Carbonyl-Banden bei 1740 und 1674 cm^{-1} , welche einer Keton- bzw. einer Lactamschwingung zuzuordnen sind. Im Vergleich dazu weist das Ketolactam **30** die entsprechenden Absorptionen bei 1728 und 1692 cm^{-1} auf¹⁰. Die Carbonylbanden von Lactamen zeigen eine ausgeprägte Tendenz bei zunehmender Ringgröße zu abnehmenden Wellenzahlen zu shiften¹²⁴, was die Verschiebung der Schwingungsbande des Siebenringlactams **56**, verglichen mit derjenigen des Sechsringlactams **30** erklärt.

Im ^1H NMR-Spektrum von **56** treten fünf Multipletts bei 5.47, 4.17, 3.75, 2.56 und 2.17 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 1/1/2/1/1 auf. Verglichen mit den entsprechenden Spektren der beiden Vorstufen **49a** und **50a** (Integrationsverhältnisse 2/2/1/1 bzw. 4/1/1, vgl. Kap. 3.4.3.4.) zeigt sich deutlich die abnehmende lokale Symmetrie in der Reihenfolge **50a**, **49a** und **56**.

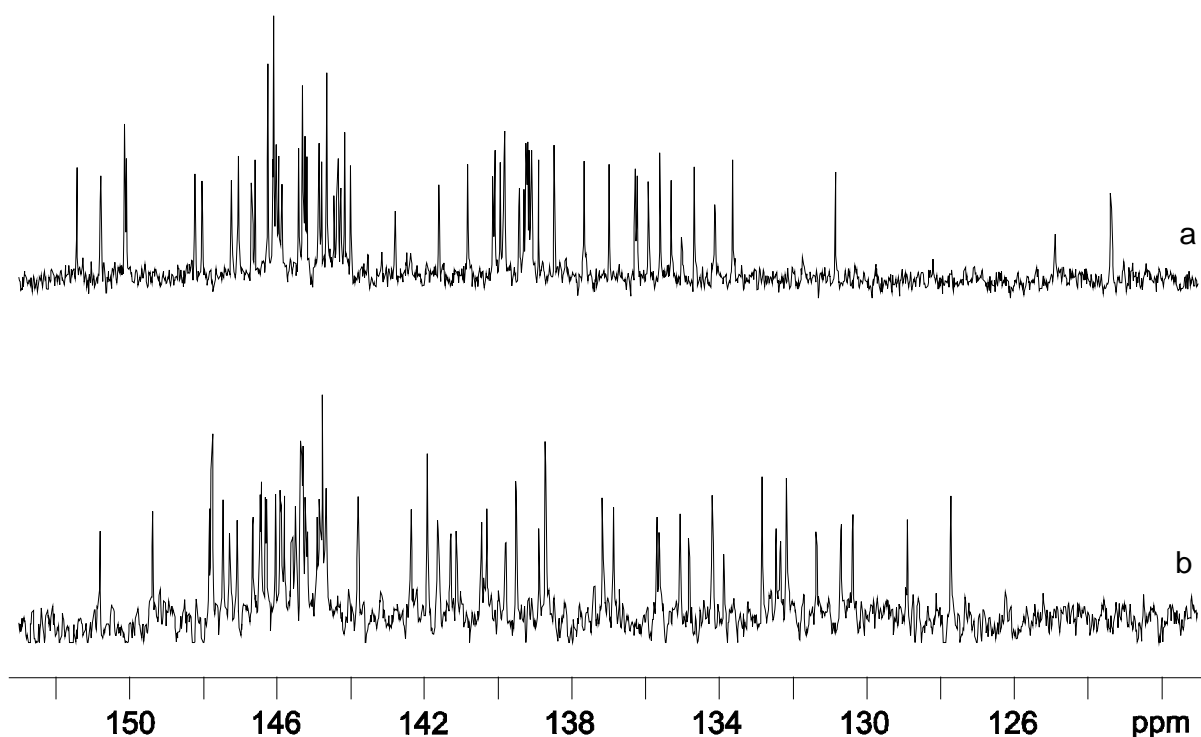


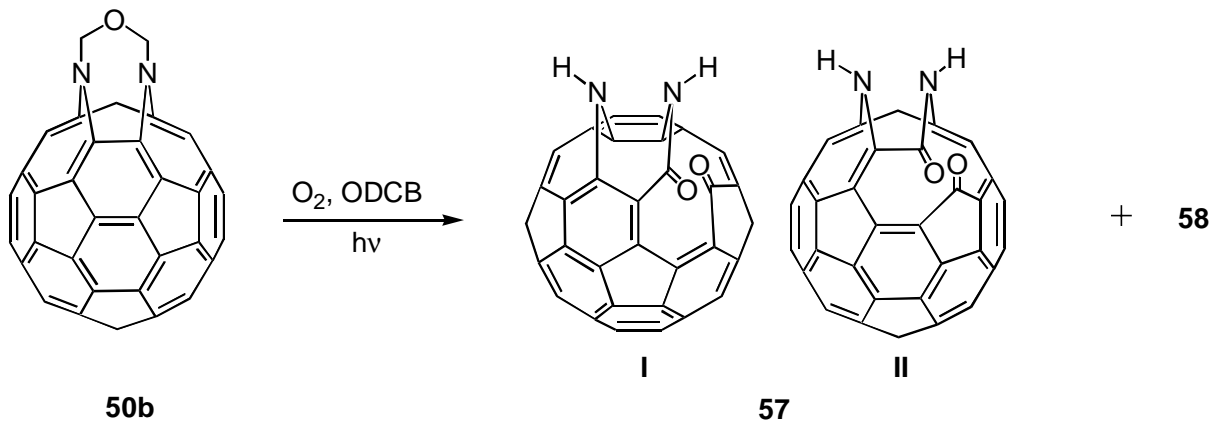
Abbildung 49: ^{13}C NMR-Spektren von **56** (a) und **57** (b)

Belichtung von **50b** führt zur Bildung zweier Verbindungen, von denen die polarere **57** nach DC-Kontrolle (Kieselgel, Toluol/Ethylacetat 9/1) einen R_f -Wert von 0.2, die unpolarere **58** einen von 0.6 aufweist. Die Isolierung erfolgt flashchromatographisch auf Kieselgel (Toluol; Toluol/Ethylacetat 95/5), wobei beide Verbindungen als grüne, sehr scharfe Banden eluieren, die **57** und **58** in Ausbeuten von 20.3 bzw. 15.2 % enthalten.

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **57** ist in Abbildung 49b dargestellt und weist neben 55 Signalen im Fullerenbereich zwischen 151 und 127 ppm und zwei Carbonylresonanzen bei 201.6 und 168.0 ppm keine Linien sp^3 -hybridisierter C-Atome auf.

Der M^+ -Peak im FAB-Massenspektrum bei $m/z = 783$ bestätigt, daß während der Belichtung die Etherbrücke abgespalten wurde und entspricht der chemischen Zusammensetzung $\text{C}_{60}\text{O}_2(\text{NH})_2$. Die beiden Wasserstoffatome kommen im ^1H NMR-Spektrum als zwei etwas verbreiterte Signale bei 4.66 und 8.29 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1/1 zur Resonanz. Der tieffeldverschobene Wert ist typisch für Lactamwasserstoffatome. Es ist unklar, weshalb während der Belichtung von **50b** die Abspaltung der Etherbrücke erfolgt.

Analog zu **56** kann aus den Spektren von **57** keine der in Schema 20 dargestellten möglichen Strukturen **I** und **II** zugeordnet werden.



Schema 20: Belichtung von 50b in Gegenwart von Sauerstoff

Die UV-Vis-Spektren von **56** und **57** sind in Abbildung 50 gezeigt und weisen v. a. im Bereich zwischen 400 und 800 nm große Ähnlichkeiten auf. Bei beiden Verbindungen treten die zwei intensivsten Absorptionsbanden um 260 und 320 nm auf. Auffällig im Spektrum von **57** ist eine schwache, jedoch deutlich sichtbare Schulter zwischen $\lambda = 335$ und 355 nm.

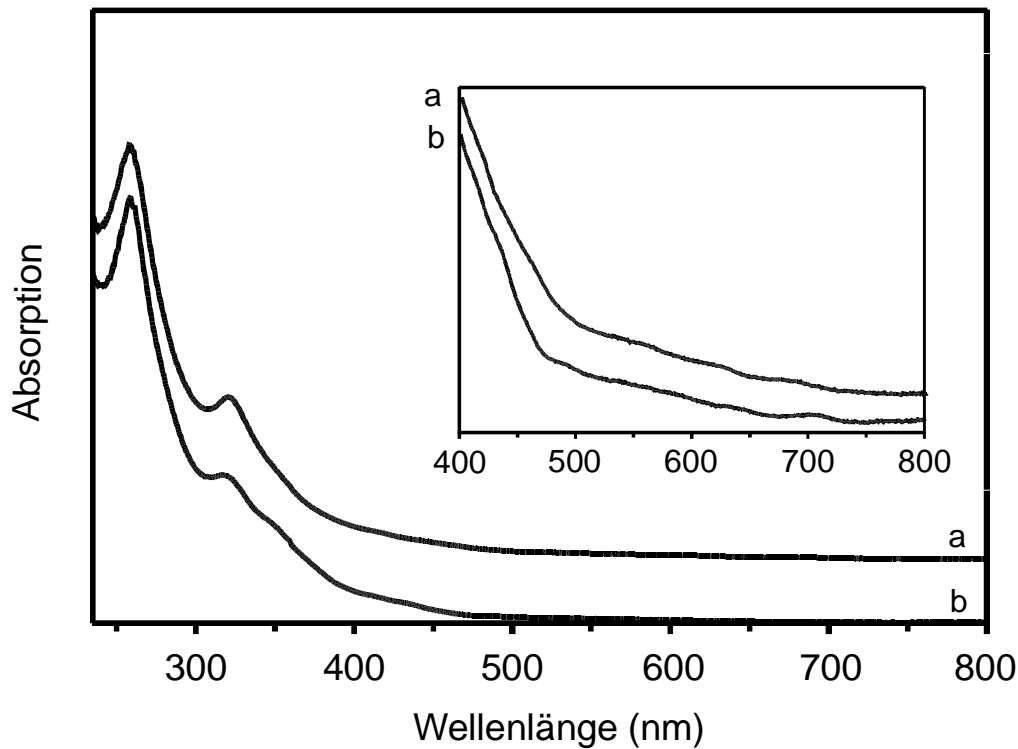


Abbildung 50: UV-Vis-Spektren von 56 (a) und 57 (b)

Das in Abbildung 51 dargestellte FT-IR-Spektrum von **57** weist im Bereich der Fulleren-gerüstschwingungen eine ähnliche Komplexität auf wie das von **56**. Wie im Falle von **56** sind die beiden intensivsten Absorptionen des Spektrums diejenigen der Keton- bzw. Lactam-CO-Schwingung, welche bei 1730 und 1678 cm^{-1} auftreten. Die NH-Valenzschwingungen der Verbindung **57** treten als zwei intensitätsschwache Banden bei 3324 und 3282 cm^{-1} auf.

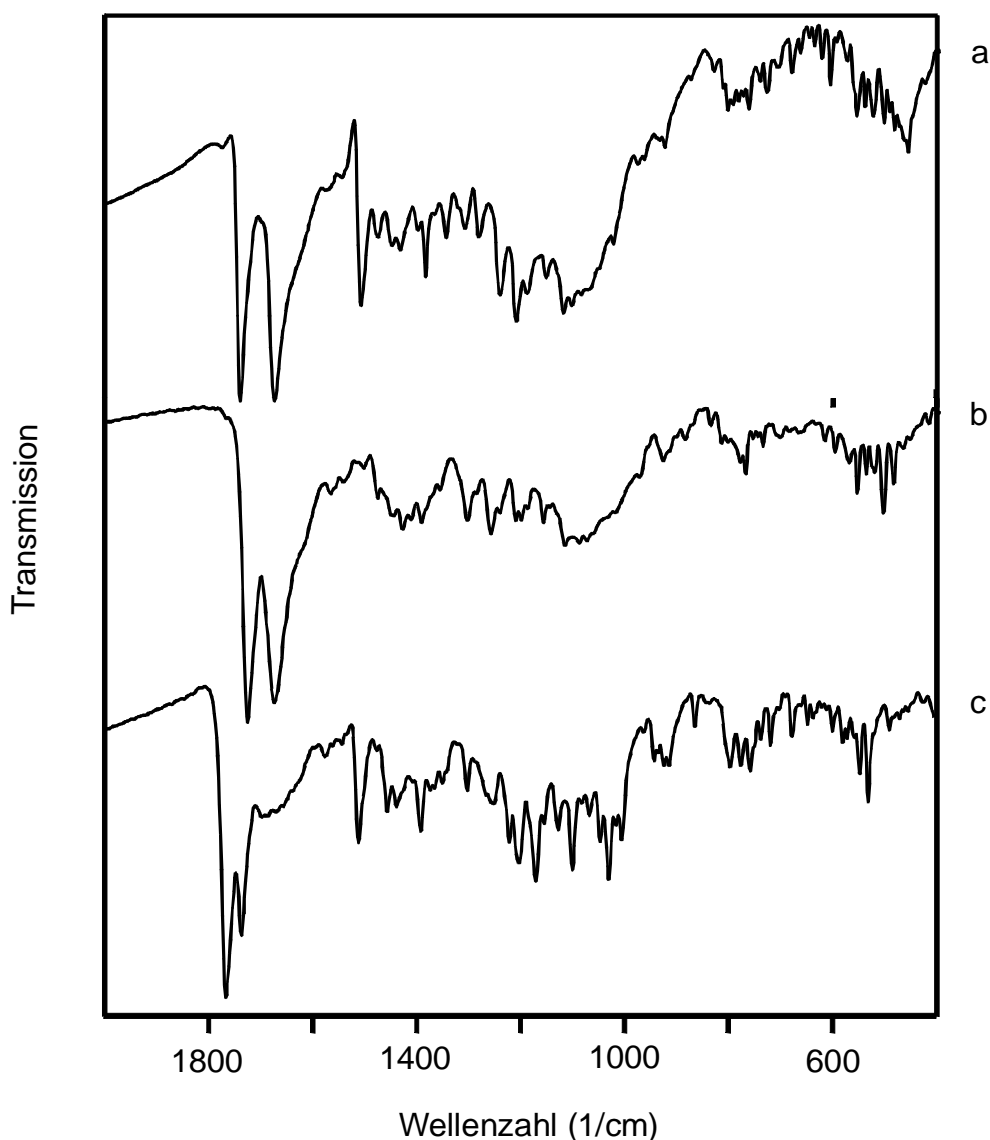


Abbildung 51: FT-IR-Spektren von **56** (a), **57** (b) und **58** (c)

Sind die FT-IR-Spektren von **56** und **57** untereinander sehr ähnlich, so zeigt dasjenige von **58**, was Form und Lage der Carbonylbanden angeht, große Unterschiede. Die beiden Absorptionen sind erheblich zu höheren Wellenzahlen verschoben, wobei die Bande bei 1736 cm^{-1} eine deutlich geringere Intensität aufweist als die bei 1766 cm^{-1} .

Im ^{13}C NMR-Spektrum kommen die beiden Carbonylgruppen bei 190.3 und 159.9 ppm zur Resonanz, während zwischen 151 und 123 ppm 51 Signale der verbleibenden 58 sp^2 -Fulleren-C-Atome aufgelöst sind. Im Unterschied zu **57** bleibt die CH_2OCH_2 -Brücke über die Reaktion erhalten und tritt als zwei Linien bei 80.97 und 78.89 ppm in Erscheinung.

Das ^1H NMR-Spektrum weist mit je zwei Dubletts bei $\delta = 5.74$ und 5.10 ($J = 10.7$ Hz) bzw. 5.03 und 4.92 ($J = 11.6$ Hz) das für C_1 -Symmetrie erwartete Aufspaltungsmuster zweier AB-Systeme auf.

Das UV-Vis-Spektrum von **58** ist abgesehen von zwei intensiven Absorptionsbanden bei 256 und 321 nm völlig unspezifisch und zeigt im Bereich zwischen $\lambda = 340$ und 800 nm einen kontinuierlichen Abfall der Absorption.

Das FAB-Massenspektrum weist das intensivste Signal bei $m/z = 827$ auf, was der Verbindung $\text{C}_{60}\text{O}_2(\text{NCH}_2)_2\text{O}$ vermehrt um zwei Wasserstoffatome entspricht.

Aufgrund des Spektrenmaterials ist es nicht möglich **58** eine eindeutige Struktur zuzuordnen. Insbesondere scheinen die verglichen mit **30**, **56** und **57** stark verschobenen Carbonylbanden im IR-Spektrum darauf hinzudeuten, daß **58** keine der beiden möglichen Ketolactamstrukturen **I** und **II** aufweist.

Die Bildung der Ketolactamverbindungen **30**, **56** und **57** erfolgt über Dioxetane (vgl. Kap. 3.4.3.8.), welche instabil sind und zu Dicarbonylverbindungen umlagern. Im allgemeinen ist die Reaktivität von Singulett-Sauerstoff gegenüber elektronenreichen Doppelbindungen am höchsten¹²⁵. Die besonders ausgeprägte Additionstendenz (Ausbeuten bis zu 70 %) einerseits und die hohe Regioselektivität der Reaktion andererseits sind auf die hohe Spannung zurückzuführen, unter der besonders die zu den Imino-Brücken α -ständigen *anti-Bredt*-Doppelbindungen (vgl. Kap. 1.3.1.) stehen⁹⁶. Für die Addition von Singulett-Sauerstoff an Olefine werden in der Literatur unterschiedliche Mechanismen diskutiert^{126,127,128}, welche konzertiert oder über mehr oder weniger polare bzw. diradikalische Zwischenstufen ablaufen sollen. Um zu untersuchen, ob die Reaktion radikalisch verläuft, wurde die Belichtung von **50a** in zwei parallelen Ansätzen einmal mit und einmal ohne Benzochinon (zehnfacher Überschuß) als Radikalfänger durchgeführt. Die Reaktion wurde über analytische HPLC verfolgt, wobei sich zeigte, daß die Zugabe des Radikalfängers keine Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die gebildeten Mengen an **56** hatte. Dies steht im Einklang mit der allgemein beobachteten Stereospezifität der Reaktion, die an sich diradikalische Zwischenstufen ausschließen sollte¹²⁹.

3.4.3.7. Massenspektrometrische Fragmentierung zu Heterofullerenen

Die geöffneten Verbindungen **56-58** zeigen ein sehr bemerkenswertes Verhalten: Alle drei fragmentieren unter den Bedingungen eines FAB-Massenspektrometers zu $C_{59}N^+$ ($m/z = 722$), wobei, wie man den in Abbildung 52 gezeigten Spektren entnehmen kann, die Heterofullerenbildung bei **57** am effektivsten ist.

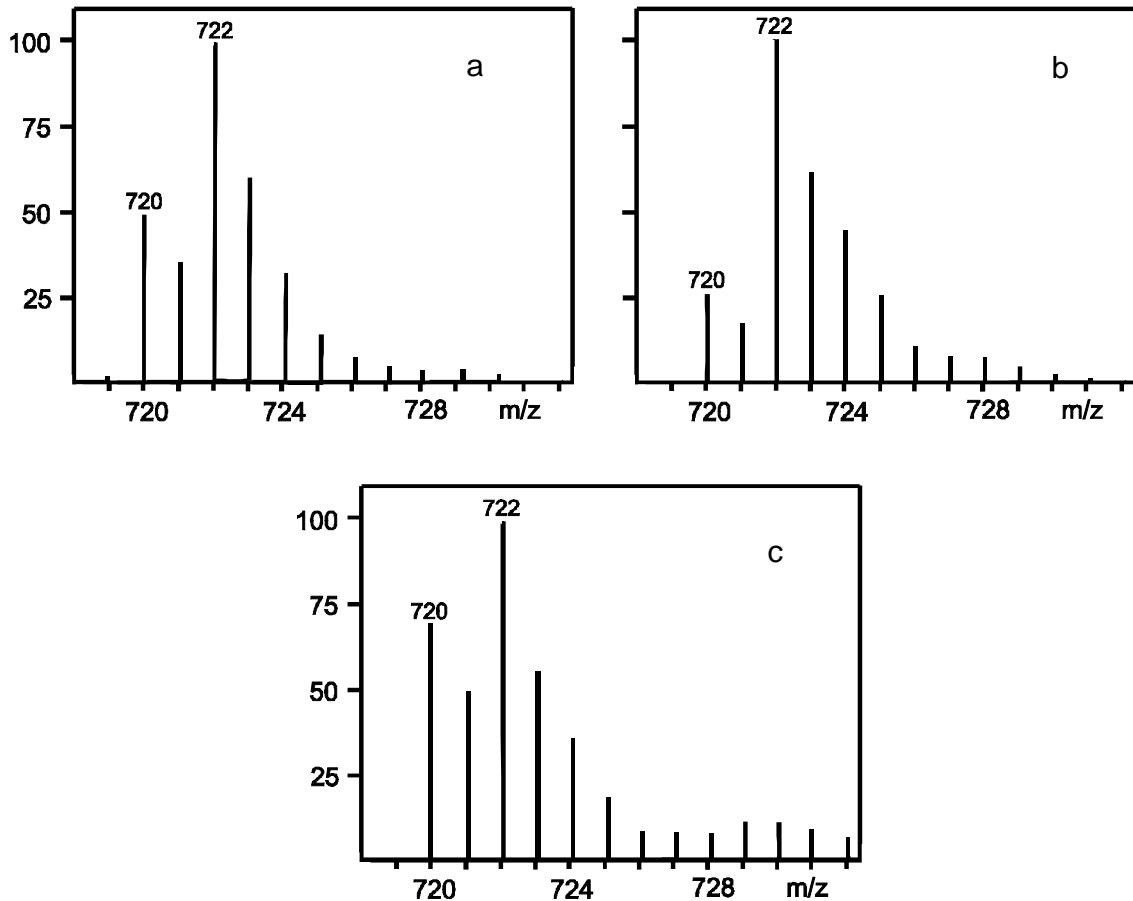


Abbildung 52: Ausschnitt aus dem FAB-Massenspektren von 56 (a), 57 (b) und 58 (c)

Wie in Kapitel 1.3.2. bereits angesprochen, stoßen Fullerene unter massenspektrometrischen Bedingungen sukzessive C_2 -Einheiten aus, wobei kleinere Cluster gebildet werden, welche ebenfalls Fullerenstrukturen aufweisen. Man findet im Abstand von 24 amu Signalgruppen, welche die für das entsprechende Clusterion typische Isotopenverteilung aufweisen. Dieses *shrink-wrapping* erfordert eine so hohe Energie, daß vorher die Abspaltung aller exohedral gebundenen Addenden erfolgt, und kann deshalb sowohl zum Nachweis endohedraler Fulleren-Komplexe¹³⁰ als auch von Heterofullerenen^{63,64,65,66} herangezogen werden. Die Isotopenmuster des ersten und zweiten *shrink-wrapping* von **57** sind in Abbildung 53 gezeigt.

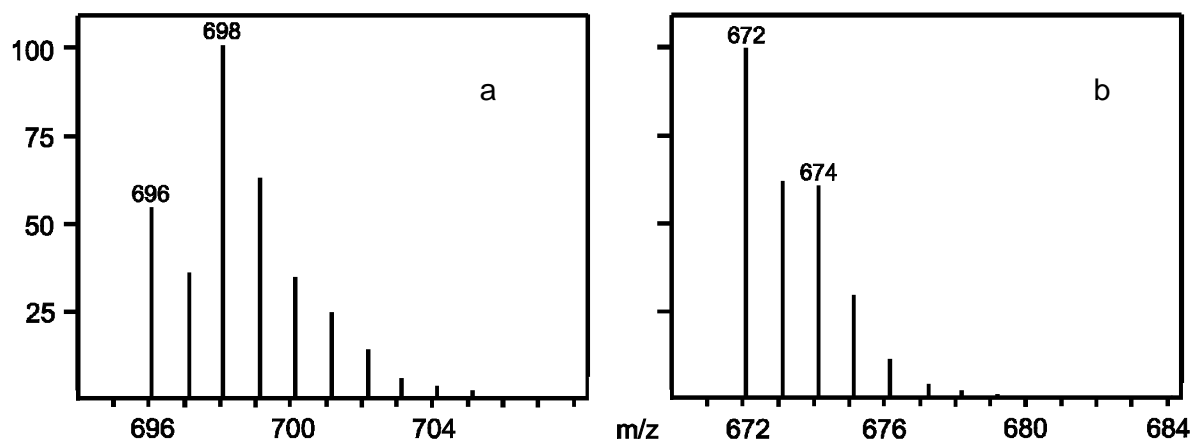
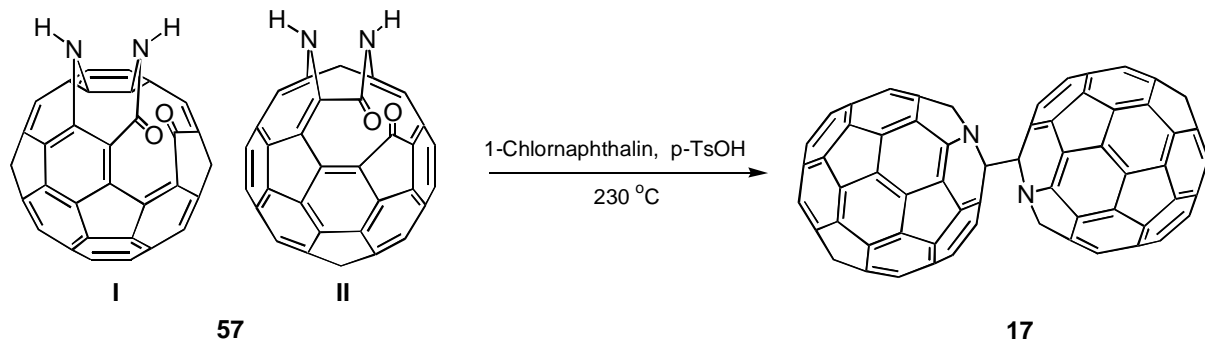


Abbildung 53: Erstes (a) und zweites *shrink-wrapping* (b) im FAB-Massenspektrum von **57**

Im ersten *shrink-wrapping* ist der dem $C_{57}N^+$ -Ion zuzuordnende Peak bei $m/z = 698$ gegenüber demjenigen von C_{58}^+ ($m/z = 696$) deutlich überhöht. Der relative Intensitätsanstieg des reinen Kohlenstoffcluster-Signals (über 50 % im Vergleich zu 25 % in Abb. 53b) weist darauf hin, daß bevorzugt CN-Einheiten abgespalten werden. Dieser Trend setzt sich fort. Das Signal des Clusterions $C_{55}N^+$ bei $m/z = 674$ kann zwar noch deutlich nachgewiesen werden, es zeigt sich jedoch nur noch als geringe Überhöhung gegenüber der normalen Isotopenverteilung des C_{56}^+ -Clusters. Im dritten *shrink-wrapping* weist der Peak bei $m/z = 650$ keinerlei Besonderheiten auf, die auf die Bildung von $C_{53}N^+$ hindeuten könnten.

3.4.3.8. Darstellung makroskopischer Mengen ($C_{59}N$)₂

56-58 wurden nach der von *Wudl* beschriebenen Methode⁸¹ mit etwa 20 Äquivalenten p-Toluolsulfonsäure in siedendem ODCB bei 178 °C behandelt, was allerdings bei keiner der drei Verbindungen zu nennenswerten Mengen an $(C_{59}N)_2$ **17** führte. Führt man die Umsetzung von **57** jedoch in 1-Chlornaphthalin bei 230 °C durch (Schema 21), so weist schon die grüne Farbe des an der Lösungsmittelfront laufenden DC-Spots (Kieselgel/Toluol) auf Heterofullerene hin. Da sich auch bei sorgfältigster Arbeitsweise unter Stickstoff die Bildung des Chlornaphthalin-Addukts **37** (Kap. 3.3.3.) nie ganz unterdrücken läßt, ist ein zusätzlicher Reinigungsschritt über HPLC (Cosmosil/Toluol) nötig. Die Ausbeute an so erhaltenem, gereinigtem **17** beträgt 30 %.



Schema 21: Darstellung von $(C_{59}N)_2$ 17 aus 57

Die Reaktion von **56** und **58** unter gleichen Bedingungen führt nach HPLC-Kontrolle allenfalls zur Entstehung von Spuren an Heterofullerenen. Im Falle von **56** zeigt dies, daß analog zu den beiden zuvor beschriebenen $(C_{59}N)_2$ -Darstellungen säurelabile Gruppen an den Stickstoffaddenden eine unbedingte Voraussetzung für das Gelingen der Synthese darstellen.

3.4.3.9. Welche Struktur besitzen die Verbindungen 56 und 57?

Dioxetane sind instabile Verbindungen, die i. a. in nur mäßigen Ausbeuten herzustellen sind^{131,132}. Es ist deshalb sehr erstaunlich, daß bei den in unserem Arbeitskreis hergestellten Verbindungen **59** und **60** (Abb. 54) keine Öffnung zu den Biscarbonylverbindungen erfolgt, sondern stabile Dioxetanderivate gebildet werden^{51,103}. **59** ist durch Belichten der zu **50a,b** analogen Verbindung 1,6;7,8- $C_{60}N_2C(COOEt)_2$ (vgl. Abb. 4) zugänglich, während **60** bei der Oxidation des entsprechenden Diols mit Bleitetraacetat entsteht.

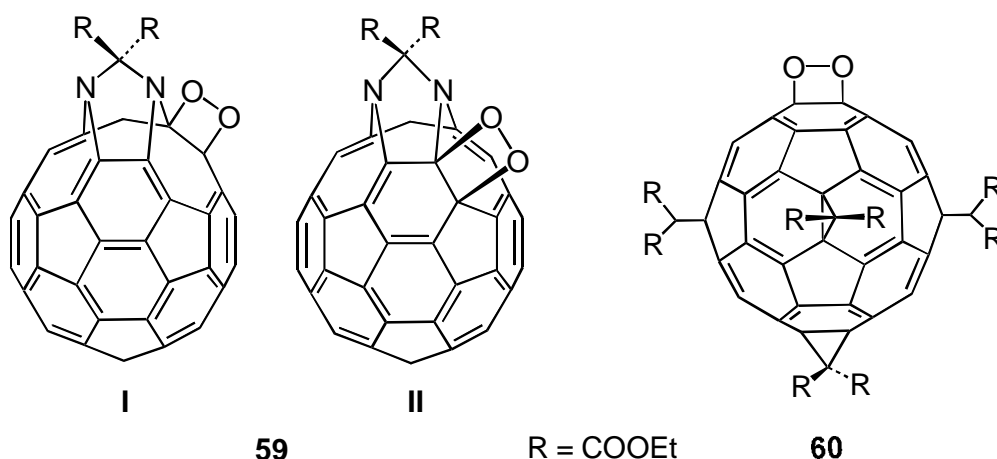


Abbildung 54: Stabile Dioxetansysteme

Durch PM3-Rechnungen sollte untersucht werden, ob allgemeine Aussagen aus diesen interessanten experimentellen Ergebnissen gezogen werden können. Dazu wurden die beiden jeweils möglichen Additionsmuster **I** und **II** der geschlossenen Dioxetan- und geöffneten

Ketolactamspezies von **56**, **57** und **59** ebenso berechnet wie die entsprechenden Varianten von **30** und **60** (vgl. Schemata 8, 19, 20 und Abb. 54).

Die berechneten Strukturen von **56 I,II** und **57 I,II** sind in Abbildung 55 dargestellt.

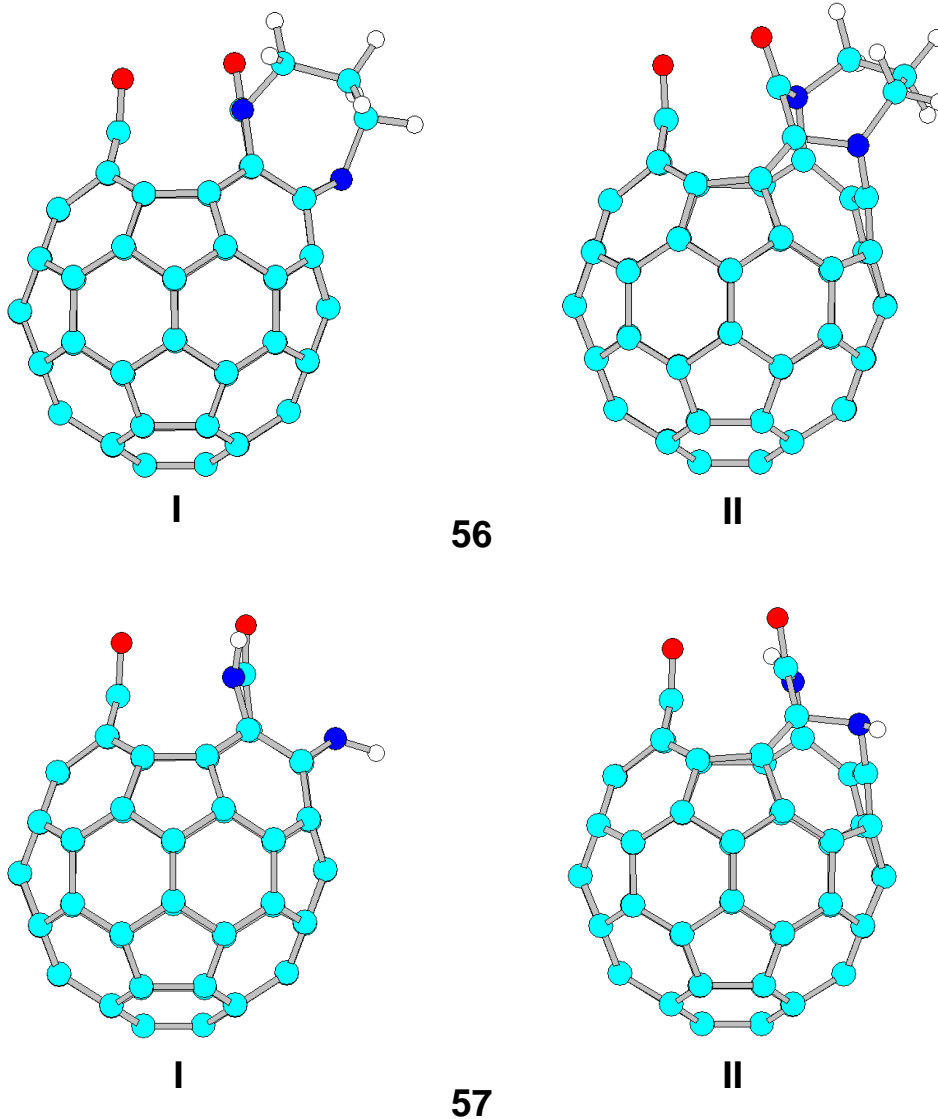


Abbildung 55: PM3-gerechnete mögliche Strukturen I und II von **56** und **57**

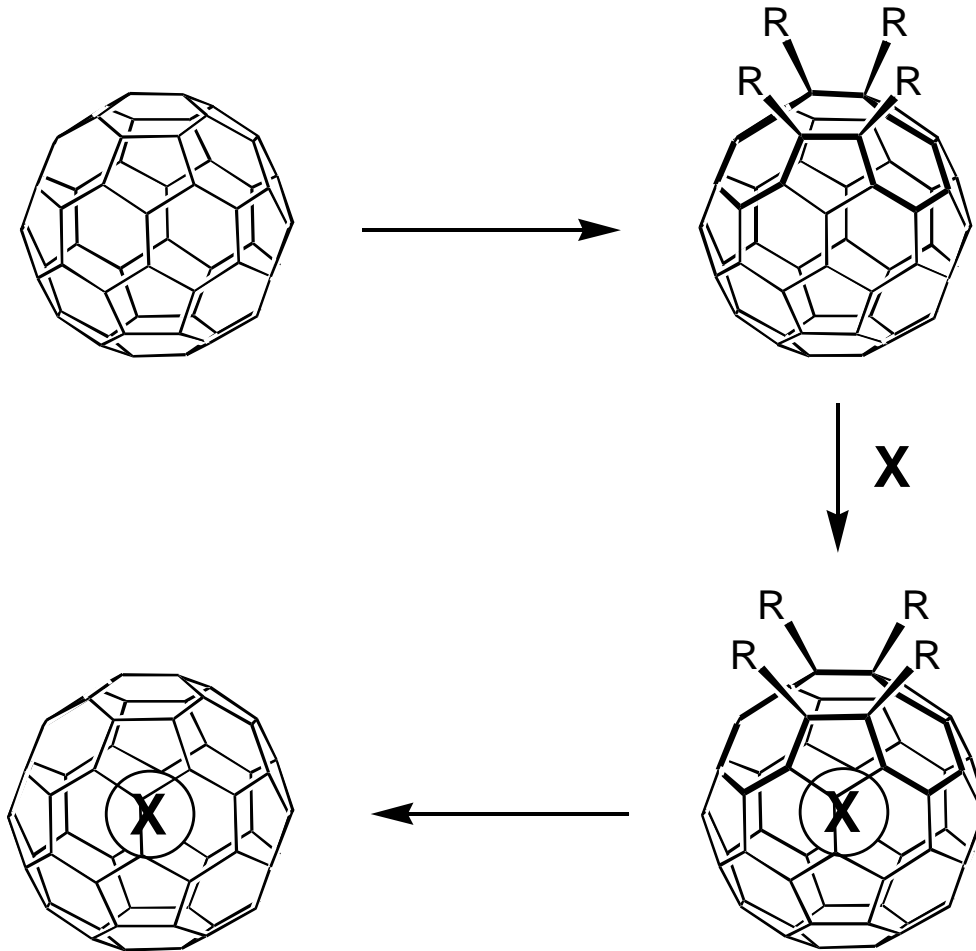
Die asymmetrisch eingeschobenen Stickstoffaddenden bei **56 I,II** und **57 I,II** bewirken, daß die beiden Carbonylgruppen aus der gemeinsamen Ebene gedrückt werden und ein Torsionswinkel zwischen ihnen auftritt. Zur Verdeutlichung dieses Torsionswinkels sind in Abbildung 56 die möglichen Strukturen von **56** aus der Sicht auf die geöffnete Bindung dargestellt. Auch die geschlossenen Dioxetanstrukturen weisen bei asymmetrischen Additionsmustern Torsionswinkel größer Null Grad auf. In Tabelle 4 sind neben diesen Winkeln auch die Bildungswärmen der entsprechenden (z. T. hypothetischen) Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 4 zeigt allgemein, daß die Biscarbonylstrukturen gegenüber den Dioxetanen zwischen 51.2 und 80.9 kcal/mol stabilisiert sind. Betrachtet man die möglichen Isomere **I** und **II** von **56**, **57** und **59**, so treten bei den Dioxetanen keine signifikanten Stabilitätsunterschiede auf, während bei den offenen Strukturen der Additionstyp **I** eindeutig thermodynamisch bevorzugt ist. Die Torsionswinkel zeigen ein interessantes Bild. Bei den C_1 -symmetrischen Verbindungen **30**, **56**, und **57** betragen sie in den geschlossenen Strukturen zwischen 18.4 und 11.3°, während die geöffneten Konfigurationen um bis zu 13.1° größere Winkel aufweisen. Eine Ausnahme bildet die nach experimentellen Daten eindeutig geschlossene Verbindung **59**. Zwar weist sie beim Additionsmuster **II** analoge Tendenzen auf wie **30**, **56** und **57**, die Strukturen **I** dagegen spiegeln eher die Verhältnisse des ebenfalls geschlossenen hochsymmetrischen Dioxetanderivats **60** wider. In beiden Fällen liegen die Torsionswinkel der geschlossenen und der (hypothetisch) offenen Struktur im gleichen Bereich bzw. sind identisch. **59 I** weist sogar einen um etwa 1.1° größeren Winkel bei der Dioxetanstruktur auf.

Aus den Rechnungen ergeben sich Hinweise, daß die Öffnungstendenz der (zumindest intermediär) gebildeten Dioxetanringe u. a. eine Funktion der Differenz der O-C-C-O-Torsionswinkel der korrespondierenden geöffneten bzw. geschlossenen Strukturen darstellt. Die beiden stabilen Dioxetansysteme **59** und **60** sind die beiden einzigen, die eine Differenz von Null (**60**) bzw. nahe Null (**59 I**) aufweisen. Es deutet sich an, daß bei der Reaktion mit Singulett-Sauerstoff die, im Falle der Ketolactamstrukturen auch thermodynamisch stabileren, Additionsmuster **I** bevorzugt werden. Für das Dioxetan **59** führen auch sterische Überlegungen zum Ergebnis, daß das Additionsmuster **I** bevorzugt sein sollte⁵¹.

3.4.3.10. Darstellung endohedralearer Komplexe aus geöffneten Fullerenderivaten

Bei Betrachtung der geöffneten Strukturen der Ketolactam-Derivate **30**, **56** und **57** liegt der Gedanke nahe, durch die Öffnungen der Fullerengerüste Gastatome einzuführen um so endohedrale Fullerene zu erhalten. Bestünde die Möglichkeit anschließend den Cluster wieder zu schließen, dann wäre der in Schema 22 dargestellte Zyklus komplett.



Schema 22: Darstellung endohedraler Fullereene über clustergeöffnete Vorläufermoleküle

Für die in Abbildung 55 gezeigten Strukturen von **56 I,II** und **57 I,II** sagt die Rechnung eine, abgesehen von den im vorhergehenden Kapitel besprochenen Torsionswinkeln, fast parallele Stellung der Carbonylgruppen voraus. **57 I** ist die einzige Struktur, bei der die CO-Gruppen trichterförmig nach außen geöffnet sind, d.h. der O-O-Abstand mit 3.13 \AA größer ist als der Abstand der beiden Carbonylkohlenstoffe der 3.03 \AA beträgt. Die Öffnungen der Strukturen **I** zeigen in beiden Fällen größere Abmessungen als die der Strukturen **II**. Die Entfernung zwischen den beiden CO-Gruppen bei **56 I** beträgt 2.92 , die bei **57 I** 3.08 \AA . Die entsprechenden Werte der Strukturen **II** lauten 2.68 bzw. 2.83 \AA . Hieraus wird auch ersichtlich, daß die Verbrückung der beiden Stickstoff-Addenden eine Verkürzung des CO-CO-Abstandes um durchschnittlich 0.16 \AA bewirkt. Die angegebenen Zahlenwerte beschreiben jeweils den Abstand zwischen den Mittelpunkten der CO-Bindungen der beiden Carbonylgruppen.

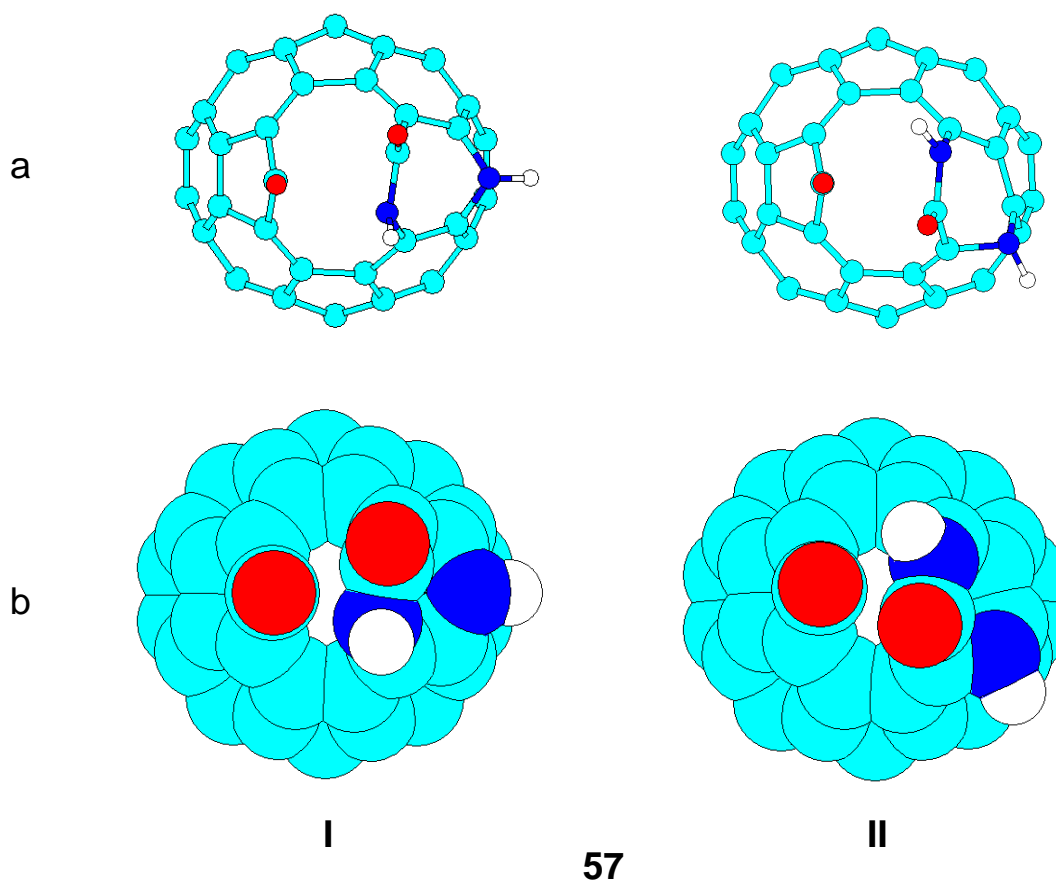
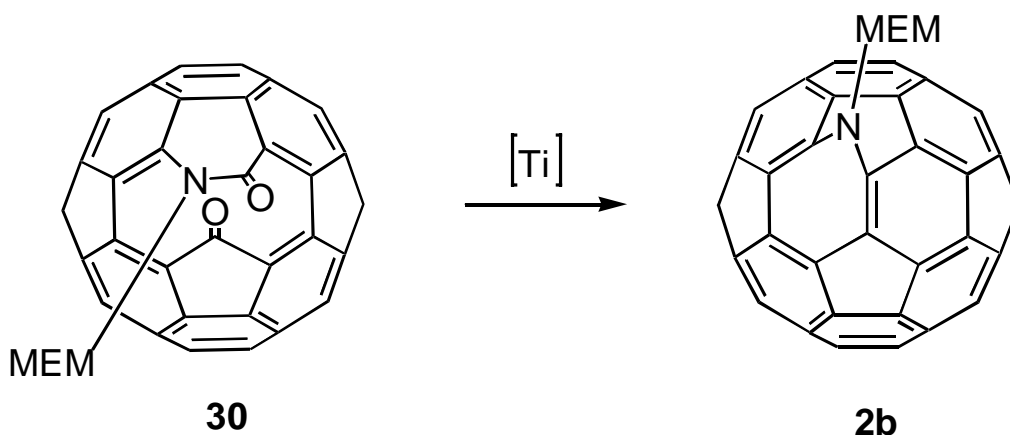


Abbildung 57: Draufsicht auf die geöffnete Bindung von 57 I und 57 II; a: Atompositionen, b: unter Berücksichtigung der *van der Waals*-Radien

Um abschätzen zu können, ob es möglich ist, daß durch eine Öffnung im Fullerengerüst Atome ins Fullereninnere gelangen können, ist die alleinige Betrachtung der Atomabstände nicht ausreichend, es müssen vielmehr die *van der Waals*-Radien der beteiligten Atome berücksichtigt werden (Abb. 57b). Diese betragen für ein Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffatom nach Ref.¹³³ 1.4 bzw. 1.7 Å. In Frage kommende Gastatome wie beispielsweise die Edelgase He oder Ne besitzen Atomdurchmesser von 0.93 bzw. 1.1 Å¹³⁴, weshalb ein Eindringen nur dann möglich wäre, wenn durch thermische Anregung die Öffnung stark geweitet würde, was Rechnungen am Ketolactam **30** nicht ausschließen⁹⁶. Experimentell zeigt sich, daß die zu **30** analoge CH₂COOMe-substituierte Verbindung eine hohe thermische Stabilität aufweist und sich sogar bei mehreren hundert Grad Celsius sublimieren läßt. Zweifellos wären jedoch Verbindungen mit zwei geöffneten Bindungen (vgl. Schema 22) bessere Edukte als **30**, **56** und **57**.

Ein geeigneter Versuchsaufbau für das Hineinpressen von Gasen bei hohem Druck und hoher Temperatur ist ein unten geschlossenes Glasrohr, welches von einem beweglichen Stempel verschlossen wird und das entsprechende Gas sowie die Fullerenverbindung enthält. Im Autoklaven kann dann bei erhöhten Drücken gearbeitet werden, wobei innerhalb und außerhalb des Glasrohres jeweils derselbe Druck herrscht. Das Fulleren muß dabei als konzentrierte Lösung beispielsweise in 1-Chlornaphthalin vorliegen, damit der Druck gleichmäßig verteilt wird und der Stempel beim Erreichen des unteren Radius des Rohres dasselbe nicht zerstört. Die Verwendung einer Lösung hat weiterhin den Vorteil, daß die einzelnen Fullerenmoleküle freier zugänglich sind, als es im Feststoff der Fall wäre.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste Versuche unternommen, am Beispiel der Ketolactam-Verbindung **30**⁹⁶ eine geöffnete Fullerenstruktur wieder zu schließen. Unter Verwendung der *McMurry*-Reaktion^{135,136,137} sollten die beiden Carbonylkohlenstoffe der Keto- und der Lactamgruppe reduktiv gekoppelt und so das intakte Fullerenengerüst des [5,6]-NMEM-Addukts **2b** wiederhergestellt werden (Schema 23).

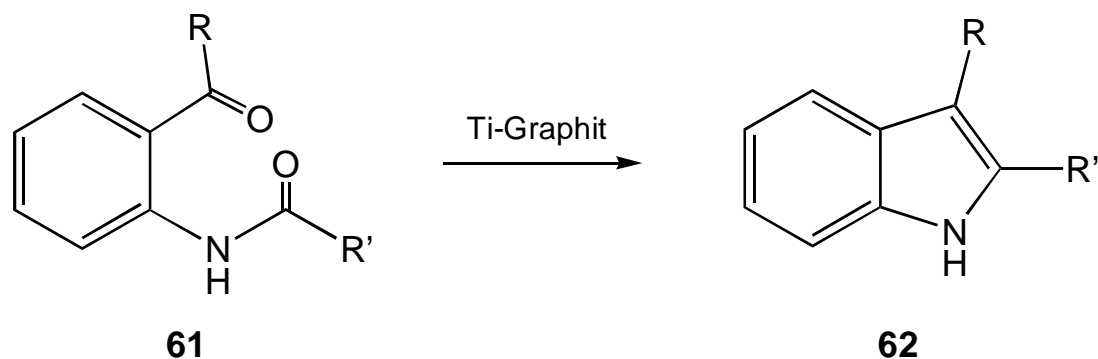


Schema 23: Prinzip des Schließens der geöffneten Verbindung **30 durch die McMurry-Reaktion**

Das bei der Reaktion als Reduktionsmittel verwendete niedervalente Titan wurde nach der klassischen Methode¹³⁸ durch Reduktion von Titantrichlorid mit LiAlH_4 in trockenem THF erzeugt, was jedoch nach Zugabe von in THF gelöstem **30** nicht zum gewünschten Produkt führte.

Carbonsäureamide galten lange Zeit als inert unter *McMurry*-Bedingungen^{135,137}. Verwendet man jedoch das aufgrund seiner großen Oberfläche hochreaktive Titan-Graphit, so gelingt

beispielsweise die intramolekulare Kupplung aromatischer Acylamidocarbonyl-Verbindungen **61** zu Indolderivaten **62** in Ausbeuten bis zu 90%¹³⁹ (Schema 24).



Schema 24: Intramolekulare Kupplung des Amidocarbonyls **61 zum Indolderivat **62****

Titan-Graphit entsteht durch Kochen einer Suspension aus einem Teil TiCl_3 mit 3 Teilen C_8K in trockenem THF innerhalb von 1.5 Stunden¹⁴⁰. C_8K ist durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen Kalium und Graphit bei 150 °C unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit erhältlich.

Auf diese Weise hergestelltes Ti-Graphit wurde unter unterschiedlichen Bedingungen mit **30** umgesetzt, wobei **30** aus Löslichkeitsgründen in trockenem Anisol oder in Anisol-THF-Gemischen zugesetzt wurde. Die Umsetzung von **30** mit einem zweifachen Überschuß an Titanreagenz bei 70 °C ergibt nach einer Reaktionszeit von einem Tag nach DC-Kontrolle mindestens vier Verbindungen. Sie entstehen jeweils in sehr schlechter Ausbeute und sind sämtlich polarer als das Edukt, weshalb keine das gewünschte Produkt sein kann, da dieses eine deutlich geringere Polarität aufweist als **30**. Diese Richtung wurde nicht weiter verfolgt.

-
- ¹²¹ J. C. Hummelen, M. Keshavarz.K., J. L. J. Van Dongen, R. A. J. Lanssen, E. w. Meijer, F. Wudl *Chem. Commun.* **1998**, 281.
- ¹²² P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1869.
- ¹²³ O. A. Neumüller (Hrsg.) *Römpp Chemie-Lexikon, Bd 4, 8. Auflage*, Francksche Verlags- handlung, Stuttgart **1985**, 3045.
- ¹²⁴ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Auflage*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1984**, 68.
- ¹²⁵ W. R. Adams in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 4/5b*, **1976**, 1465.
- ¹²⁶ D. R. Kearns, *Chem. Rev.* **1971** 71, 395.
- ¹²⁷ A. A. Frimer, *Chem. Rev.* **1979** 79, 359.
- ¹²⁸ E. L. Clennan, K. Nagraba *J. Am. Chem. Soc* **1988**, 110, 4312.
- ¹²⁹ P. D. Bartlett, A. P. Schaap, *J. Am. Chem. Soc* **1970**, 92, 3223.
- ¹³⁰ F. D. Weiss, S. C. O. O'Brien, J. L. Eklind, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4464.
- ¹³¹ G. H. Posner, M. Weizberg, W. M. Nelson, B. L. Murr, H. H. Seliger, *J. Am. Chem. Soc* **1987**, 109, 278.
- ¹³² R. Curci, L. Lopez, L. Troisi, S. M. K. Rashid, A. P. Schaap, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5319.
- ¹³³ J. A. Campbell, *Allgemeine Chemie*, Verlag Chemie Deerfield Beach (Florida), Basel, **1980**, 354.
- ¹³⁴ H. Breuer, *DTV-Atlas Chemie, Bd 1, Allgemeine und Anorganische Chemie*, Deutscher Taschenbuch Verlag, München, **1981**, 70.
- ¹³⁵ J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.
- ¹³⁶ D. Lenoir, *Synthesis*, **1989**, 883.
- ¹³⁷ A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 171.
- ¹³⁸ J. E. Mc Murry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708.
- ¹³⁹ A. Fürstner D. N. Jumbam, H. Weidmann, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6695.
- ¹⁴⁰ A. Fürstner, H. Weidmann, *Synthesis*, **1987**, 1071.

3.5. Die dritte Gruppe von N-funktionalisierten Fullerenen: Endohedrale Stickstoff-Fullerene

3.5.1. Vorbemerkungen

Neben exohedralen Stickstoff-Fullerenverbindungen (Stickstoffaddenden an der Fullerenoberfläche) und den Stickstoffheterofullerenen, (N-Atom als Teil des Fullerenengerüsts) bilden die erstmalig von *Weidinger et al.*¹² erzeugten endohedralen Stickstoffkomplexe $N@C_{60}$ die dritte große Gruppe stickstofffunktionalisierter Fullerene. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem selbstgebauten Reaktor endohedrale Stickstoff-Fullerene dargestellt und charakterisiert.

Wie in Kapitel 1.3.3. beschrieben können durch Inkorporation während des Fullerenbildungsprozesses und durch Hineinpressen bei hohem Druck und hoher Temperatur Metalle (vorwiegend seltene Erden) bzw. Edelgase in Fullerene eingeschlossen werden. Die Herstellung sichtbarer Mengen endohedraler Verbindungen mit reaktiven Teilchen, z. B. Alkalimetallen oder Nichtmetallatomen, gelingt jedoch mit diesen Methoden nicht.

Mit Ionenimplantation, bei der die Teilchen quasi in die Fullerene hineingeschossen werden, sollte es dagegen prinzipiell möglich sein, jedes endohedrale System herzustellen. So ist auf diese Weise neben der Herstellung von $N@C_{60}$ auch die von $P@C_{60}$ ¹³, Edelgaskomplexen¹⁴¹ sowie alkalimetalldotierter Fullerene $A@C_{60}$ ($A = Li, Na, K, Rb$) gelungen¹⁴².

3.5.2. Darstellung von $N@C_{60}$

Für die Darstellung von $N@C_{60}$ haben sich nach *A. Weidinger et al.* die zwei in Abbildung 58 dargestellten Versuchsanordnungen bewährt. Das Prinzip ist beiden Anlagen gemeinsam: Man sublimiert C_{60} auf das Target und beschießt es gleichzeitig mit Stickstoffionen. Man erreicht dadurch, daß immer neue Schichten bestrahlt werden und so makroskopische Mengen des Materials erzeugt werden können. Als Stickstoffquelle dient in beiden Fällen N_2 , mit welchem die Anlagen kontinuierlich gespült werden (in Abb. 58a wurden die Stickstoffein- bzw. -auslässe der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Vorteilhaft in der in Abbildung 58a gezeigten Anordnung^{12,143} sind die definierten Bedingungen, unter denen die Anlage arbeitet. Bei einem Arbeitsdruck von 10^{-5} mbar beträgt die mittlere freie Weglänge mehrere Dezimeter, was den Dimensionen der Anlage entspricht. Die in einer sog. Kaufmanquelle durch

Glimmentladung erzeugten Stickstoffionen können somit im elektrischen Feld auf definierte Energien beschleunigt werden, wobei sich in der Praxis 50 eV bewährt haben. Über die am Target abgegriffene Stromstärke ist der Ionenfluß bekannt, während sich die Aufdampftrate mit einem neben dem Target angebrachten Schwingquarz steuern läßt. Typisches mit der Kaufmanquelle erzeugtes Material enthält $5 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{14}$ Spins je Gramm, was einem $N@C_{60}/C_{60}$ -Verhältnis zwischen $6 \cdot 10^{-7}$ und $1 \cdot 10^{-6}$ entspricht.

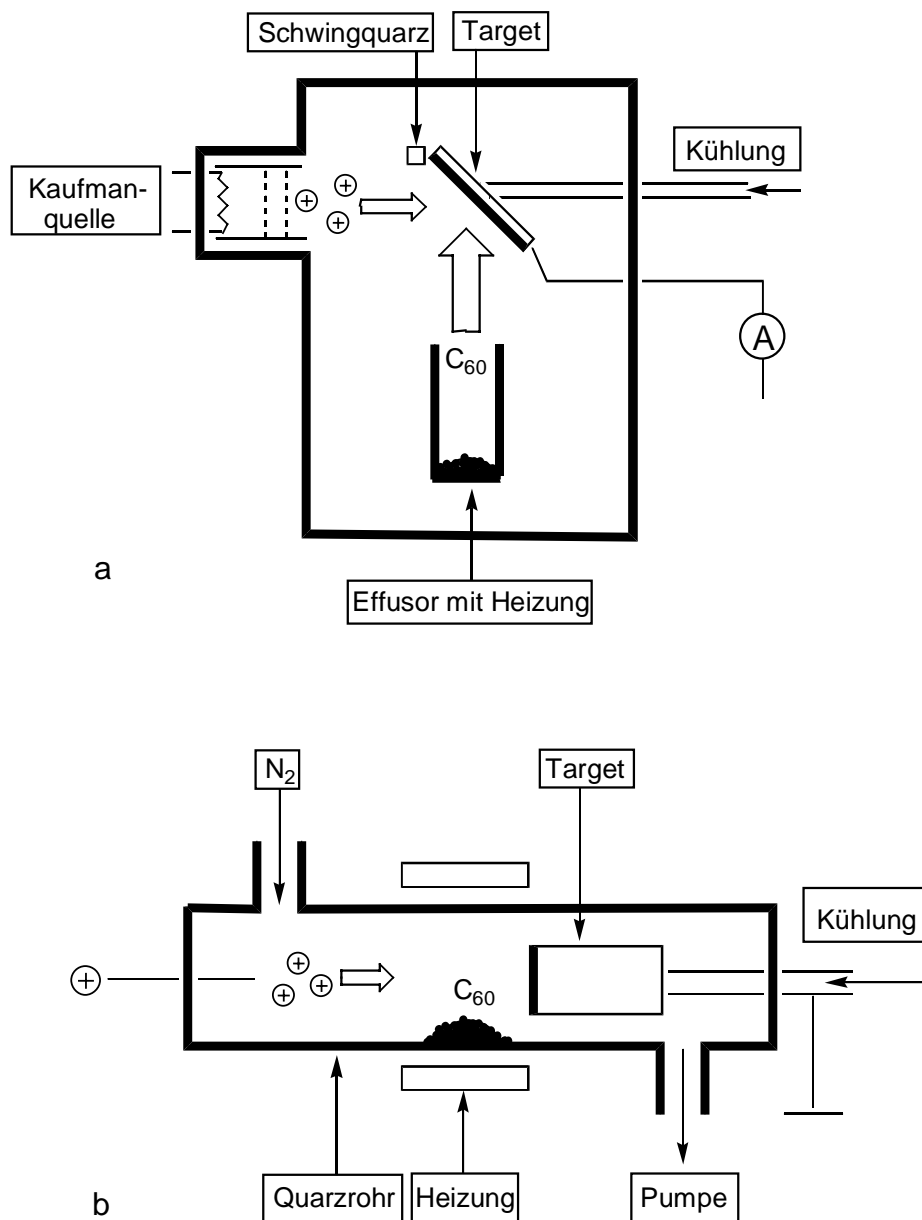


Abbildung 58: Apparaturen zur Ionenimplantation in C_{60} : a Kaufmanquelle, b Gasentladungsröhren

Mit einer ECR-Quelle (*electron cyclotron resonance*) ist es im Gegensatz zur Kaufman-Quelle möglich, die Probe mit nur einer bestimmten Ionensorte zu beschleunigen. Dabei zeigt sich, daß N^+ -Ionen zu einem weit größeren Anteil inkorporiert werden, als dies bei Verwendung von N_2^+ -Ionen der Fall ist¹⁴⁴. Ein Nachteil der Kaufmannquelle ist, daß sie N^+ - und N_2^+ -Ionen nur in einem Verhältnis von etwa 1/7 liefert.

Für die Darstellung von $N@C_{60}$ wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der in Abbildung 58b schematisch dargestellte Reaktor^{145,146} gebaut. Er besteht aus einem Quarzrohr (40 cm lang, 4 cm Durchmesser), das auf beiden Seiten über Schiffe mit Metallflanschen verbunden ist, an die die Gaseinleitung, die Pumpe (eine Ölpumpe mit vorgeschalteter Turbopumpe) sowie eine Druckmeßvorrichtung gekoppelt sind. Als Target dient eine mit einem Kryostaten auf -40 °C gekühlte, geerdete Kupferkathode, deren Abstand zu der gegenüberliegenden, positiv geladenen Anode ungefähr 10 cm beträgt. Eine zwischen den Elektroden angelegte Spannung von einigen hundert Volt erzeugt ein Stickstoffplasma, in dem die gebildeten N -Ionen in Richtung auf die Kathode hin beschleunigt werden. Für ein ruhiges, nicht pulsierendes Plasma ist es unerlässlich, zwischen Netzteil und Anode einen Widerstand von etwa $300\text{ k}\Omega$ zu schalten.

Als Heizung findet ein selbstgebauter Ofen Verwendung, welcher aus einem verschiebbaren Quarzrohr mit 4.2 cm Durchmesser besteht, das mit einem Heizdraht umwickelt und einem Thermoelement versehen ist.

Dem großen Vorteil des einfachen, robusten und damit preisgünstigen Aufbaus des zuletzt beschriebenen Reaktors stehen jedoch einige Nachteile gegenüber: Bedingt durch die nicht vorhandene räumliche Trennung zwischen Ionenerzeugung und -beschleunigung ist die Energie der auftreffenden Ionen wenig definiert und aufgrund der beim Arbeitsdruck von ca. $4 \cdot 10^{-2}$ mbar geringen freien Weglängen über einen weiten Energiebereich verschmiert. Es ist relativ schwierig, reproduzierbare Bedingungen zu finden, da alle Parameter (Druck, Spannung, Strom, Aufdampftrate, Temperatur, freie Weglängen usw.) voneinander abhängen und nicht einzeln zu variieren sind. Außerdem werden ungefähr 60-70 % des aufgedampften Materials durch das ständig brennende Plasma unter Bildung unlöslicher Rückstände zerstört. Dennoch ist die Ausbeute an $N@C_{60}$ nicht sehr viel schlechter als bei Verwendung der Kaufmannquelle. Bei einer Sublimationstemperatur von 535 °C , einer Spannung von 700 V und einem Stromfluß von 0.1-0.2 mA können innerhalb von 90 Minuten sieben Milligramm lösliches Material erzeugt werden, welches eine Spinkonzentration von $1.4 \cdot 10^{14}$ Spins/g aufweist. Dies entspricht einem $N@C_{60}/C_{60}$ -Verhältnis von etwa $1.8 \cdot 10^{-7}$. Um eine möglichst hohe

Spindichte zu erreichen, ist es wichtig, nur auf die Stirnseite des Targets sublimiertes Material zu verwenden, da seitlich aufgedampfte Fullerene um Zehnerpotenzen weniger Stickstoff enthalten.

3.5.3. Nachweis und Eigenschaften von N@C₆₀

ESR- und ENDOR-Messungen (*electron-nuclear-double-resonance*) an N@C₆₀ ergaben ein äußerst überraschendes Ergebnis: Das eingeschlossene Stickstoffatom liegt in seinem Grundzustand (⁴S_{3/2}) vor und geht keinerlei kovalente Bindungen mit Gerüstatomen des Fulleren ein¹². In Abbildung 59 ist das ESR-Spektrum einer Probe N@C₆₀ gezeigt, welches in CS₂ bei Raumtemperatur aufgenommen wurde.

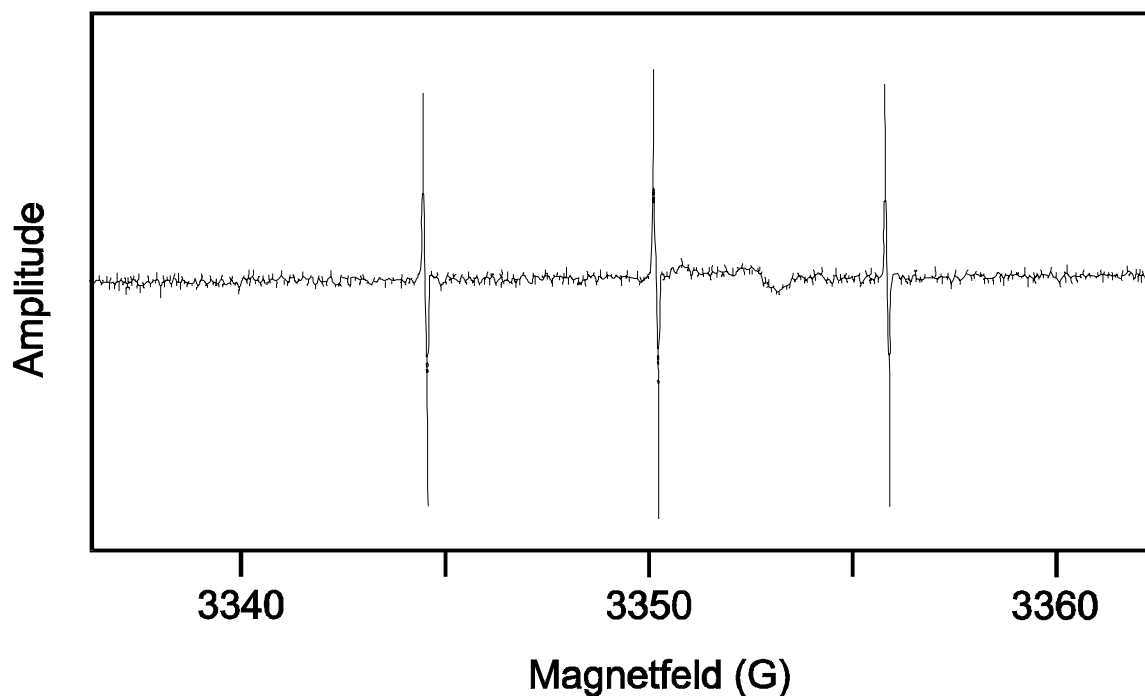


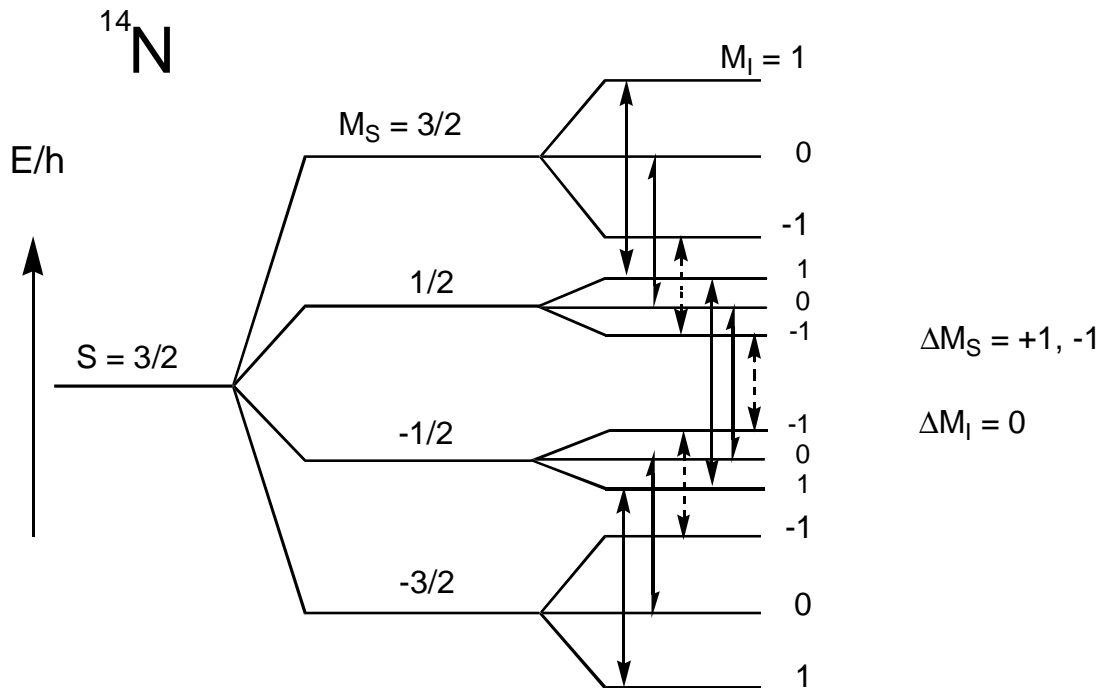
Abbildung 59: ESR-Spektrum von N@C₆₀

Es zeigt drei Linien gleicher Intensität, welche durch Hyperfein-Wechselwirkungen des Elektronensystems mit dem Kernspin von ¹⁴N (I = 1) hervorgerufen werden. Beschreibt man in der NMR-Spektroskopie unterschiedliche lokale Umgebungen der Kerne über unterschiedliche chemischen Verschiebungen, so wird bei der ESR-Spektroskopie dieser Umstand über den sog. g-Faktor

$$g = (1 - \sigma)g_s^{147}$$

ausgedrückt. Mit der Abschirmkonstante σ beschreibt er die Abweichungen gegenüber dem Wert $g_s = 2.0023$ des freien Elektrons. Für $N@C_{60}$ ergibt sich aus der Mittellinie des Triplets ein g-Faktor von $g = 2.0030^{12,143}$.

Für die drei ungepaarten Elektronen im $^{14}N@C_{60}$ ergibt sich das in Schema 25 dargestellte Termschema:



Schema 25: Termschema für ^{14}N mit $S = 3/2$ und $I = 1$

Mit den Auswahlregeln: $\Delta M_S = +1, -1$ und $\Delta M_I = 0$ erhält man neun ESR-Übergänge, von denen jeweils drei zusammenfallen. Implantiert man ^{15}N -markierten Stickstoff ($I = 1/2$), so zeigt das ESR-Spektrum entsprechend ein Dublett^{12,143}.

Die drei Linien der ESR-Spektren sind extrem scharf, woraus man auf eine kugelsymmetrische Elektronenkonfiguration schließen kann, welche nur möglich ist, wenn das N-Atom im Zentrum des Fullerengerüsts liegt.

Der Anteil endohedraler Komplexe im $N@C_{60}/C_{60}$ -Gemisch ist sehr gering. Mit präparativer HPLC auf einer Cosmosil-Säule ist jedoch eine Anreicherung möglich¹⁴⁸, so daß zwischenzeitlich der massenspektrometrische Nachweis von $N@C_{60}$ gelungen ist¹⁴⁹.

3.5.4. Die innere und äußere Oberfläche von C₆₀ - ein Vergleich

Im N@C₆₀ bestehen keine kovalenten Bindungen zwischen dem Stickstoffatom und Kohlenstoffatomen des Fullerenengerüsts. Bedenkt man, daß ein Stickstoffatom eine äußerst reaktive Spezies darstellt, so muß die innere, konkave Oberfläche von C₆₀ extrem reaktionsträge sein. Nach PM3-Rechnungen stellt die zentrale Position eines Quartett-N-Atoms das globale Minimum des Systems N@C₆₀ dar¹⁵⁰. Betrachtet man die berechneten Bildungswärmen von N-C₆₀-Komplexen in Abhängigkeit vom Abstand des Stickstoffatoms vom Fullerenzentrum, so ergibt sich der in Abbildung 60 gezeigte Energieverlauf. Die Kurve beschreibt dabei die Auslenkung des Stickstoffatoms vom Fullerenzentrum ($r = 0$) in Richtung einer [5,6]-Einfachbindung aus dem Fullerenengerüst. Im Falle einer [6,6]-Bindung ergibt sich ein ähnlicher Verlauf.

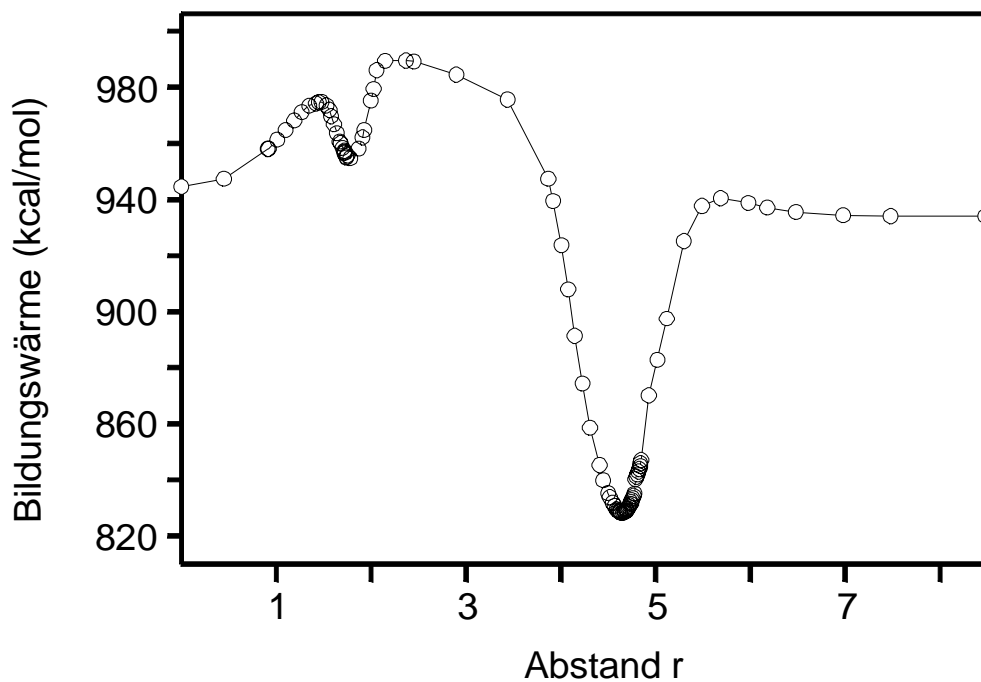


Abbildung 60: PM3-gerechnete Bildungswärmen von N-C₆₀-Komplexen in Abhängigkeit vom Abstand r zum Fullerenzentrum

Man erkennt, daß bei einer Auslenkung des Stickstoffatoms um ca. 1.8 Å vom Zentrum ein lokales Minimum erreicht wird, welches von schwach attraktiven Wechselwirkungen zur inneren Fullerenoberfläche herrührt. Nähert man sich dagegen dem Fulleren von außen, so

Die vorhergesagte geringe Austrittsenergie läßt sich auch experimentell bestätigen¹⁵⁰. Ein bei 260 °C aufgenommenes CW-ESR-Spektrum zeigt innerhalb der Aufnahmedauer von ca. einer Minute eine deutliche Intensitätsabnahme vom ersten zum dritten Signal, woraus man die Aktivierungsenergie auf etwa 40 kcal/mol abschätzen kann. Zum Vergleich: Die Freisetzung von He aus He@C₆₀ kann nur dann ablaufen, wenn im Fullerenengerüst Bindungen gebrochen werden, was erheblich höhere Energien erfordert. In diesem Falle sind Temperaturen von 600-850 °C über mehrere Stunden nötig⁸⁰.

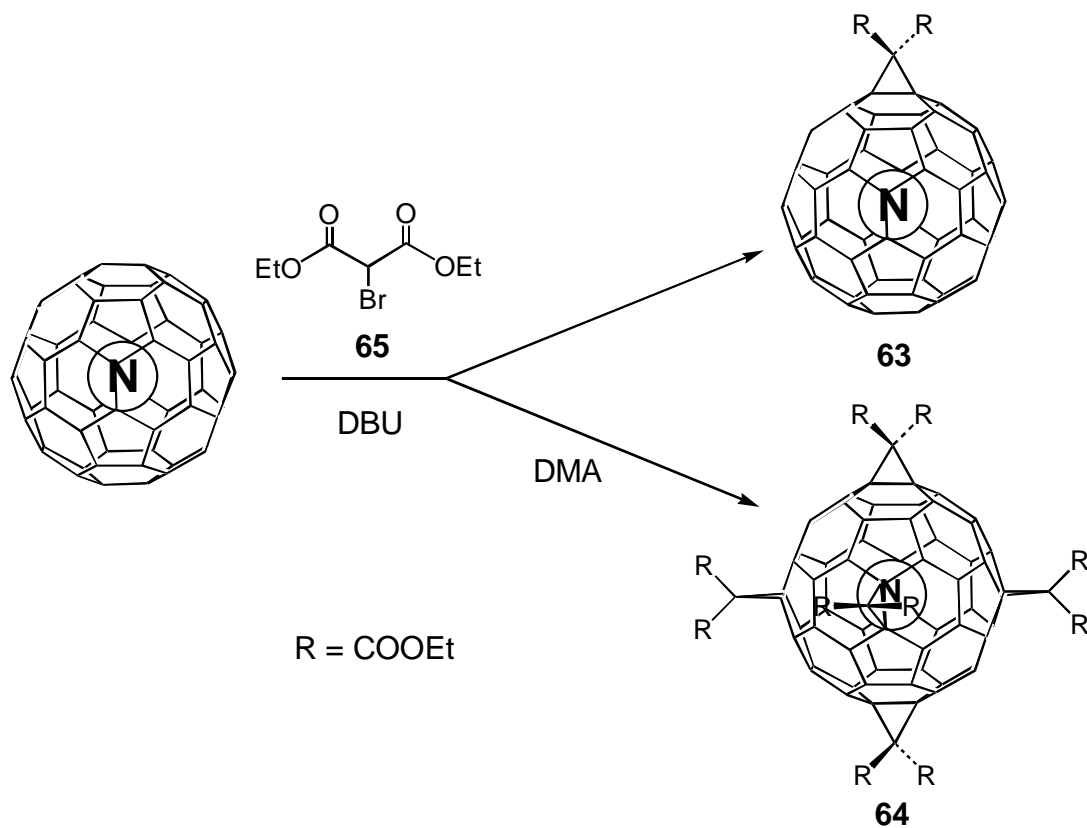
3.5.6. Versuche zur Darstellung von N@C₆₀ aus funktionalisierten Fullerenverbindungen

Nach dem oben beschriebenen Mechanismus sollte ein Stickstoffatom aus N@C₆₀ nicht nur freigesetzt werden können, es sollte auch auf umgekehrtem Wege möglich sein, das N-Atom eines [5,6]- oder [6,6]-Addukts in den Käfig „hineinschwingen“ zu lassen. Verschiedene [5,6]- und [6,6]-Monoaddukte C₆₀NR mit R = H, MEM sowie die Bisazahomofullerene **4b** und **50a,b** wurden in Lösung und als Feststoffe hohen Drücken und Temperaturen ausgesetzt. Die Darstellung der Monoaddukte mit R = H erfolgte nach Ref.⁵⁹. So wurde beispielsweise [6,6]-C₆₀NH in ODCB fünf Tage bei 50°C und einem Druck von 2000 bar gehalten, wobei jedoch keine Bildung von N@C₆₀ beobachtet werden konnte. Verschiedene der o. g. Verbindungen wurden im Festzustand unter einem Druck von 16000 bar auf eine Temperatur von 600 °C erhitzt, was jedoch ebenfalls nicht zum Ziel führte.

3.5.7. Chemische Modifikationen an N@C₆₀

Die drei ESR-Linien von N@C₆₀ sind selbst bei Aufnahme eines Pulverspektrums außerordentlich scharf. Dies liegt in der kugelsymmetrischen Elektronenkonfiguration mit drei entarteten p-Orbitalen am Stickstoff begründet, die ihre Ursache in der hochsymmetrischen, isotropen Umgebung des N-Atoms hat. Wie bereits in Kapitel 3.1.9. ausführlich erläutert, hat die Bildung von Fullerenaddukten eine Verzerrung des Fullerenengerüsts zur Folge, wodurch die Entartung aufgehoben wird und sich Veränderungen im ESR-Spektrum ergeben sollten. In Schema 27 sind die in unserem Arbeitskreis hergestellten endohedralen Methanofullerene **63** und **64** dargestellt. Sie entstehen in einer Zweischnittreaktion, wobei dem ersten Schritt, einer *Michael*-Addition des Brommalonsäureesters **65**, eine intramolekulare Substitutionsreaktion zum Cyclopropanderivat folgt²². Das Hexaaddukt **64** ist durch direkte Synthese aus N@C₆₀

erhältlich, wobei sich durch Zugabe von 9,10-Dimethylantracen (DMA) durch den von dieser Verbindung ausgehenden Templateffekt hohe Ausbeuten erzielen lassen²⁹.



Schema 27: Darstellung der N@C₆₀-Addukte **63** und **64**

Bei den Derivaten **63** und **64** ist die Symmetrie des $I_h\text{-C}_{60}$ auf C_{2v} bzw. T_h reduziert. Das ESR-Spektrum von **63** ist in Abbildung 61 dargestellt und weist aufgrund der anisotropen Umgebung der Stickstoffatome zusätzliche Linien auf. Für die Beobachtung dieser Feinstruktur ist die Vermessung einer Pulverprobe notwendig, da sich die beobachteten Effekte in Lösung herausmitteln¹⁴⁵.

64 besitzt ein oktahedrales Additionsmuster (von den sechs Addenden sind in Schema 27 nur fünf gezeigt) und weist mit T_h eine höhere Symmetrie auf als **63**. Als Folge treten im ESR-Spektrum keine zusätzlichen Signale auf und, es ist lediglich eine Verbreiterung der Linien zu beobachten^{145,152}.

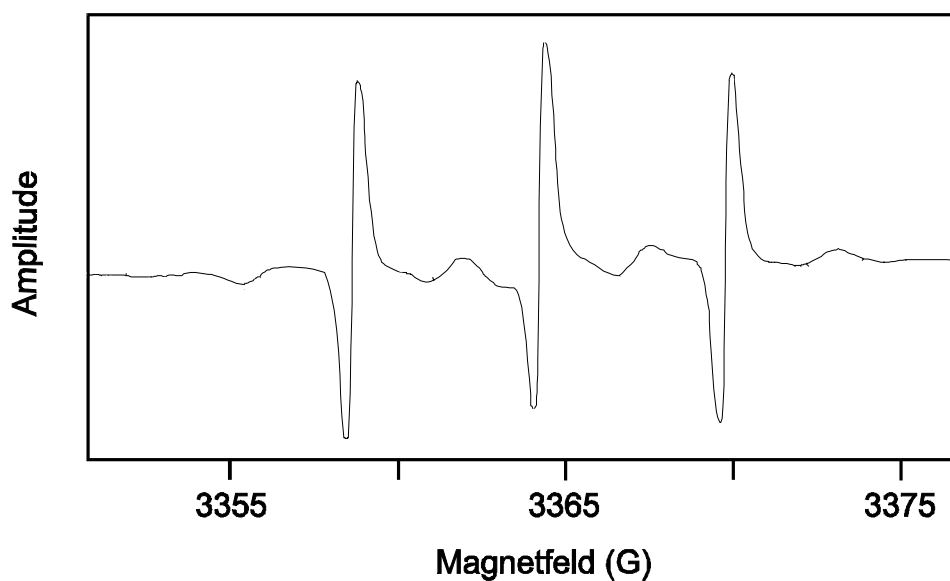


Abbildung 61: Festkörper-ESR-Spektrum des Monoaddukts 63

$N@C_{60}$ zeigt eine mit C_{60} identische Reaktivität und erweist sich als empfindliche Sonde zur Beobachtung von Käfigverzerrungen, wie sie durch exohedrale Additionen hervorgerufen werden. Durch die hohe Empfindlichkeit der ESR-Spektroskopie könnte es dadurch möglich sein, Additionsmuster von Verbindungen zu bestimmen, welche in extrem geringen Substanzmengen vorliegen. Eine Voraussetzung dafür wäre allerdings ein höheres $N@C_{60}/C_{60}$ -Verhältnis, als es bei den bislang dargestellten Proben erreicht wurde.

-
- ¹⁴¹ R. Shimshi, R. J. Cross, M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc* **1997**, *119*, 1163
- ¹⁴² R. Tellgmann, N. Krawez, S.-H. Lin, I. V. Hertel, E. E. B. Campbell, *Nature* **1996**, 382, 407.
- ¹⁴³ T. Almeida Murphy, *Dissertation*, Humboldt-Universität Berlin, **1996**.
- ¹⁴⁴ A. Weidinger, B. Pietzak, M. Waiblinger, T. Almeida Murphy in *Molecular Nanostructures, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials* **1997**, 173.
- ¹⁴⁵ B. Pietzak, M. Waiblinger, T. Almeida Murphy, A. Weidinger, M. Höhne, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Phys. Lett* **1997**, *279*, 259.
- ¹⁴⁶ M. Waiblinger, *Diplomarbeit*, Universität Konstanz, **1997**.
- ¹⁴⁷ W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart, Leipzig **1994**, 527.
- ¹⁴⁸ B. Pietzak, M. Waiblinger, T. Almeida Murphy, A. Weidinger, M. Höhne, E. Dietel, A. Hirsch in *Molecular Nanostructures, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials* **1997**, 180.
- ¹⁴⁹ H. Mauser, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, bislang unveröffentlichte Ergebnisse
- ¹⁵⁰ H. Mauser, N. J. R. van Eikema Hommes, T. Clark, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2858.
- ¹⁵¹ H. Mauser, A. Hirsch, N. J. R. van Eikema Hommes, T. Clark, *J. Mol. Model.* **1997**, *3*, 415.
- ¹⁵² E. Dietel, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, Manuskript in Vorbereitung.

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnten grundlegende Beiträge zum Aufbau und zur Funktionalisierung von Stickstoff-Fulleren-Systemen geleistet werden.

•*Darstellung und Eigenschaften des Monoazaheterofullerens ($C_{59}N$)₂*

Die vor Beginn dieser Arbeit in unserem Arbeitskreis entwickelte Methode zur FAB-massenspektrometrischen Erzeugung des Heterofulleren-Ions $C_{59}N^+$ konnte durch die Wahl des 1,6;1,9-Bis-{aza-(N-methoxyethoxymethyl)}homo[60]fullerens **4b** modifiziert werden, so daß die Darstellung makroskopischer Mengen an $C_{59}N$ in der dimeren Form **17** gelingt (Kap. 3.2.1., Seite 16). Die in Abbildung 12 (Seite 21) gezeigte Struktur wurde spektroskopisch u. a. durch ^{13}C MAS NMR-Spektroskopie bewiesen.

Mit der bei der Reaktion ebenfalls entstehenden alkoxy-substituierten Verbindung **18** konnte darüberhinaus erstmalig ein monomeres $C_{59}N$ -Derivat isoliert und charakterisiert werden (Kap. 3.2.3., Seite 23).

Eine wichtige Zwischenstufe der $C_{59}N$ -Synthese ist das Triazolinderivat **1b**. Die Röntgenstruktur dieser Verbindung ist in Kap. 3.2.5.1. (Seite 25) gezeigt.

•*Darstellung der vom C_{70} abgeleiteten Heterofullerene ($C_{69}N$)₂ und $ROC_{69}N$*

Mit dieser neuen Methode wurden zum ersten Mal vom [70]Fulleren abgeleitete Heterofullerene $C_{69}N$ synthetisiert (Kap. 3.2.6., Seite 33). Edukte der Darstellung sind die zu **4b** analogen Verbindungen **22** und **23**, welche ein 1,6;1,9- bzw. 2,3;2,12-Additionsmuster aufweisen. Entsprechend der Konstitution der Ausgangsverbindungen ist zu erwarten, daß jeweils ein anderes C-Atom des [70]Fullerengerüsts durch ein Stickstoffatom ersetzt wird. Tatsächlich konnten drei dimere $(C_{69}N)_2$ -Isomere **24**, **25** und **26** (AA'-, AB'- bzw. BB'-Substitution) sowie zwei monomere Spezies $ROC_{69}N$ **27** und **28** (A- bzw. B-substituiert) nachgewiesen werden (Schema 6, Seite 36).

•*Reaktionen des Azaheterofullerens ($C_{59}N$)₂*

Erhitzen von $(C_{59}N)_2$ **17** an Luft mit Säure in Gegenwart von Aromaten wie Anisol, Toluol und 1-Chlornaphthalin führt zur Bildung der entsprechend arylierten Verbindungen **35-37**

(Kap. 3.3.2., Seite 41). Als Mechanismus wird eine elektrophile aromatische Substitution (S_EAr) vorgeschlagen. Es handelt sich um die erste bekannte Reaktion, bei der $(C_{59}N)_2$ nach homolytischer Spaltung als Elektrophil reagiert. Als reaktive Spezies wird das $C_{59}N^+$ -Ion **14** angenommen, welches nach homolytischer Spaltung des $C_{59}N$ -Dimers durch Oxidation des intermediär gebildeten Radikals entsteht. Interessant ist, daß die Arylierung auch ausgehend vom Edukt der $(C_{59}N)_2$ -Darstellung **4b** gelingt.

Bei **35-37** handelt es sich um stabile, sehr gut lösliche Verbindungen, welche in Ausbeuten von teilweise über 90 % isoliert werden können. Sie sind verglichen mit **17** aufgrund der geringeren Anzahl der zu erwartenden Isomere ideale Ausgangsverbindungen zur systematischen Untersuchung der Reaktivität des $C_{59}N$ -Kerns.

Aufgrund der starken Desaktivierung von o-Dichlorbenzol für S_NAr -Reaktionen erfolgt bei obiger Reaktionsführung keine Arylierung, sondern die Oxidation von **17** zum N-Oxid $N_{59}C-C_{59}NO$ **38** (Kap. 3.3.3., Seite 48).

Die Umsetzung von $(C_{59}N)_2$ mit elementarem Brom (Kap. 3.3.4., Seite 51) führt zum orangefarbenen Additionsprodukt **40**. Aufgrund der extremen Unlöslichkeit der Verbindung ist keine eindeutige Charakterisierung möglich, es ist jedoch wahrscheinlich, daß **40** in der in Abbildung 33 (Seite 51) gezeigten, vom $C_{60}Br_6$ abgeleiteten Struktur vorliegt.

•Addition von Bisazidverbindungen an C_{60} und Gerüstmodifikationen

Durch Addition verbrückter Bisazide (Kap. 3.4.3.1., Seite 55) an C_{60} sollte ausgelotet werden, ob sich die bekannten Methoden zur Aza[60]fulleren-Herstellung (Kap. 3.2 und nach *Wudl et al.*, Ref.⁸¹) auch für die Synthese höherer Stickstoffheterofullerene, beispielsweise dem Bisaza[60]fulleren $C_{58}N_2$, eignen (vgl. Schema 14, Seite 54).

Die Umsetzung von C_{60} mit der Bisazidverbindung $(N_3CH_2OCH_2CH_2)_2O$ **44** führt zur Bildung des N-verbrückten Bisazahomo[60]fullerens **48** (Kap. 3.4.3.2., Seite 57). Das Produkt weist das gleiche 1,6;1,9-Additionsmuster auf wie **4b** und ist ungeeignet zur Darstellung höherer Heterofullerene, weist aber eine interessante Fulleren-Kronenetherstruktur auf. Nach *Luh et al.*⁵³ führt die Addition von über kurze Spacer verknüpften Bisaziden zur Bildung eines von **4b** abweichenden 1,6;7,8-Additionsmusters. Die entsprechenden propyl- bzw. methoxymethylverknüpften Bisazahomo-Verbindungen **50a** und **50b** wurden synthetisiert (Kap. 3.4.3.4., Seite 62), wobei die Bistriazolo-Zwischenstufen **49a,b** isoliert und charakterisiert wurden (Kap. 3.4.3.3., Seite 59).

Für C_{70} wurde die Regiochemie der Addition von über Dreierketten verbrückten Bisaziden aufgeklärt und die beiden isomeren Bistriazoline **53** und **54** dargestellt. Dabei wurden zum ersten Mal Derivate von C_{70} erhalten, bei denen zwei [6,6]-Addenden an *einem* Pol des Moleküls gebunden vorliegen (Kap. 3.4.3.5., Seite 68).

Analog der Methode von Wudl *et al.*⁹⁶ wurden **50a,b** mit Singulett-Sauerstoff umgesetzt und so die clustergeöffneten Oxidationsprodukte **56-58** gewonnen (Kap. 3.4.3.6., Seite 71), welche im FAB-Massenspektrometer äußerst effizient zu $C_{59}N^+$ fragmentieren (Kap. 3.4.3.7., Seite 77). Die Herstellung höherer Heterofullerene gelingt zwar nicht, doch läßt sich **57** in guten Ausbeuten zu $(C_{59}N)_2$ **17** umsetzen und stellt somit die dritte bekannte Ausgangsverbindung zur Synthese von Aza[60]fullerenen dar (Kap. 3.4.3.8., Seite 78).

•**Darstellung des endohedralen Fullerenkomplexes $N@C_{60}$**

C_{60} besitzt die außerordentlich bemerkenswerte Eigenschaft, selbst so reaktive Teilchen wie einzelne Stickstoffatome im Innern des Käfigs stabilisieren zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der in Abbildung 58b (Seite 88) schematisch gezeigte Reaktor gebaut, in welchem nach dem Prinzip von A. Weidinger *et al.*¹² $N@C_{60}$ durch Ionenimplantation hergestellt werden kann. Dazu werden bei einer Glimmentladung erzeugte Stickstoffionen im elektrischen Feld auf eine durch einen Kryostaten gekühlte, geerdete Kathode beschleunigt, auf welche gleichzeitig C_{60} aufsublimiert wird. Die Apparatur arbeitet bei einem Druck von 0.4 mbar, die angelegte Spannung beträgt etwa 700 V.

Das so gewonnene Material zeigt im ESR-Spektrum (Abb. 59, Seite 90) drei extrem scharfe Linien, woraus geschlossen werden kann, daß das Stickstoffatom keinerlei Wechselwirkungen mit der inneren Oberfläche des Fulleren eingetht und das Stickstoffatom in seinem Grundzustand ($^4S_{3/2}$) vorliegt. Die typische Spindichte liegt im Bereich von $1.4 \cdot 10^{14}$ Spins/g, was einem $N@C_{60}/C_{60}$ -Verhältnis von etwa $1.8 \cdot 10^{-7}$ entspricht.

5. Experimenteller Teil

5.1. Verzeichnis der verwendeten Geräte

Für die präparativen und analytischen Arbeiten wurden folgende Geräte verwendet:

Analytische Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Shimadzu Class-LC10 mit Communication Bus Module CBM-10A, Auto Injector SIL-10A, Liquid Chromatograph LC-10AT und Diode Array Detector SPD-M10A.

Analytische Trennsäulen: Macherey-Nagel ET 200/4, Nucleosil, Flußrate: 1.5 ml/min
 Grom-Sil 100 Si, 5 μ , 200*4, Flußrate: 1.5 ml/min
 Regis Rexchrom Buckyclutcher Semiprep. 250*10, 5 μ , Flußrate: 4.5 ml/min
 Cosmosil, Buckyrep Waters 250*4.6, analytisch, Flußrate: 1.5 ml/min

Präparative Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Shimadzu Class-LC10 mit Communication Bus Module CBM-10A, Autoinjector SIL-10A, Preparative Liquid Chromatograph LC-8A, UV/Vis Detector SPD-10A und Fraction Collector FRC-10A

Präparative Trennsäulen: Grom Sil 100 Si, NP1, 5 μ , 250*20, Flußrate 20ml/min
 Regis Rexchrom Buckyclutcher Semiprep. 250*10, 5 μ , Flußrate: 4.5 ml/min
 Cosmosil Buckyrep Waters 250*10 semipräparativ

UV/Vis-Spektroskopie

Shimadzu UV 3102 PC

IR-Spektroskopie

Bruker FT-IR IFS 88

Bruker FT-IR Vector 22

NMR-Spektroskopie

Bruker ARX 250 (¹H NMR: 250 MHz, ¹³C NMR: 62.9 MHz)

Bruker AMX 250 (¹H NMR: 250 MHz, ¹³C NMR: 62.9 MHz)

JEOL, JNM EX 400 (¹H NMR: 400 MHz, ¹³C NMR: 100.5 MHz)

JEOL, JNM GX 400 (¹H NMR: 400 MHz, ¹³C NMR: 100.5 MHz)

Massenspektrometrie

Micromass Zabspec, FAB- (3-Nitrobenzylalkohol) und EI-Modus

Fisons VG Tofspec, MALDI, negativ und positiv Modus (α -Cyano-4-hydroxymizsäure)

Varian MAT 311 A, EI-Modus

Finnigan MAT 90, FAB-Modus (3-Nitrobenzylalkohol).

Röntgenstrukturanalyse

Röntgendiffraktometer Nonius M 3

ESR-Spektroskopie

Bruker ESP 300 E

Cyclovoltammetrie

EG&G Princeton Applied Research, Potentiostat/Galvanostat Model 263A

Für die freundliche Unterstützung bei der Aufnahme von Spektren und der Durchführung von Messungen danke ich den Damen und Herren:

F. Kaiser, Dr. H. Röttele, Dr. E. Zahorsky (TU Karlsruhe), Dr. W. Bauer, W. Donaubauer, J. Güntner, R. Holitschky, W. Schätzke, Dr. O. Vostrowsky, E. Dietel, G. Schick, H. Mauser, H. Schönberger, B. Weidinger, Prof. U. Nickel, Dr. F. Hampel, K. Eggers, A. Elvers, Prof. Zenneck (Universität Erlangen), B. Pietzak, M. Waiblinger, Prof. A. Weidinger (Hahn-Meitner-Institut, Berlin), Prof. F. Rachdi (Universität Montpellier), A. Gruss, Prof. K.-P. Dinse (TH Darmstadt),

außerdem E. Schreier (Universität Erlangen) für seine engagierte Mitarbeit beim Aufbau der Plasmapparaturs.

5.2. Synthesen

Soweit nicht anders erwähnt, wurden käufliche Chemikalien wie erhalten eingesetzt. Die Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Verfahren. Das verwendete 1-Chlornaphthalin wurde über eine neutrale Aluminiumoxidsäule gereinigt.

C₆₀ und C₇₀ wurde in der Qualität „lab grade“ und „gold grade“ von der Firma Hoechst AG, Frankfurt am Main, zur Verfügung gestellt.

Das Ketolactam **30** und der Bischlormethylether **47** wurden gemäß Ref.⁹⁶ bzw. Ref.¹¹⁶ dargestellt.

5.2.1. Methoxyethoxymethylazid (**21**)

Zu 25 g (0.2 mol) Methoxyethoxymethylchlorid werden 40.4 g (0.62 mol) Natriumazid in 100 ml Wasser gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man versetzt die Reaktionsmischung mit einer Phenolphthaleinlösung und gibt solange eine 1M KOH-Lösung zu, bis nach dem Umschwenken eine bleibende Rotfärbung auftritt. Man schüttelt mit einer gesättigten CaCl₂-Lösung aus und trocknet über CaCl₂. Nach Destillation (10 Torr, 47-48 °C) fällt das Produkt als klare farblose Flüssigkeit mit einer Dichte von 1.107 g/ml an.

Spektroskopische Daten:

FT-IR (Film auf KBr) ν/cm^{-1} : 2929, 2891, 2820, 2122, 1456, 1387, 1365, 1281, 1229, 1201, 1104, 1026, 987, 934, 876, 702.

5.2.2. 1,2-Dihydro-(4',5'-dihydro-1'-ethoxyethoxymethyltriazolo) [60]fulleren (**1b**)

Eine Lösung von 1g (1.388 mmol) C₆₀ in 50 ml o-Dichlorbenzol wird mit 262.0 μl (290.0 mg, 1.6 Äq.) MEM-N₃ **21** versetzt und über Nacht bei 60 °C gerührt. Man verdünnt auf das doppelte Volumen und trennt das Produkt durch Flashchromatographie (Kieselgel, Toluol) von nicht abreagiertem C₆₀ und bereits in Spuren entstandenen Azahomo- und Aziridinprodukten ab. Nach Abrotieren des Laufmittels wird **1b** in CS₂ gelöst und aus Hexan umgefällt. Nach dem Abzentrifugieren wird der erhaltene braune Feststoff einige Male mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Die Einkristalle wurden aus toluolischer Lösung durch Abdampfen des Lösungsmittels erhalten.

Ausbeuten:

C₆₀ : 568.8 mg (43 % Umsatz)

1b: 133.5 mg (0.157 mmol), 26.2 % bezogen auf umgesetztes C₆₀

Spektroskopische Daten von 1b:

UV/Vis (Cyclohexan) λ /nm: 214, 256, 315, 325, 425, 461.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2948, 2915, 2863, 2328, 1735, 1584, 1551, 1503, 1461, 1425, 1364, 1344, 1327, 1290, 1273, 1238, 1214, 1187, 1093, 963, 845, 837, 820, 807, 762, 746, 730, 712, 683, 653, 624, 579, 568, 557, 551, 546, 529, 524, 505, 482, 469, 434, 424, 413.

¹H NMR (400 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 5.92 (2H, s), 3.96 (2H, m), 3.58 (2H, m), 3.32 (3H, s).

¹³C NMR (100.5 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 147.29 (1C), 147.17 (1C), 146.00 (2C), 145.92 (2C), 145.72 (2C), 145.69 (4C), 145.64 (2C), 145.55 (2C), 145.16 (2C), 144.90 (2C), 144.85 (2C), 144.46 (2C), 144.04 (2C), 143.82 (2C), 143.75 (2C), 142.70 (2C), 142.55 (2C), 142.46 (2C), 142.39 (2C), 142.17 (2C), 141.91 (2C), 141.89 (2C), 141.72 (2C), 141.67 (2C), 141.50 (2C), 140.43 (2C), 139.95 (2C), 136.02 (2C), 135.62 (2C), 106.67 (1C), 78.40 (1C), 77.78 (1C), 71.53(1C), 67.59 (1C), 58.73 (1C).

MS (FAB, NBA) m/z: 853 (M⁺), 720 (C₆₀⁺).

5.2.3. 1,6;1,9-Bis-{aza-(N-methoxyethoxymethyl)}homo[60]fulleren (4b)

Eine Lösung von 1.5 g C₆₀ (2.081 mmol) in 75 ml ODCB wird nach Zugabe von 1.4 Äq. MEM-N₃ (382 mg, 345 μ l) über Nacht bei 60 °C gerührt. Anschließend wird auf 120 °C erhitzt und diese Temperatur für 60 min gehalten. Das Gemisch wird flashchromatographisch über eine Kieselgelsäule getrennt. Unter Verwendung von Toluol als Laufmittel eluiert dabei zuerst C₆₀ gefolgt von [5,6]-C₆₀NMEM (grau-braun) und [6,6]-C₆₀NMEM (rosa) sowie von unzersetztem **1b** (braun). Man wechselt auf Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 9/1 als Laufmittel und isoliert **4b** als breite braune Bande. Die Fraktionen werden einrotiert, in CS₂ gelöst und in Pentan umgefällt. Anschließend werden die so erhaltenen Rückstände drei mal mit Pentan gewaschen und getrocknet.

Ausbeuten:

C_{60} : 936.8 mg: (37.5 % Umsatz)

4b: 268.7 mg (0.290 mmol), 37.1 % (jeweils bezogen auf umgesetztes C_{60})

Spektroskopische Daten von 4b:

UV/Vis (Cyclohexan) λ /nm: 213, 259, 327, 432, 454, 538, 701.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2921, 1735, 1677, 1593, 1453, 1360, 1263, 1198, 1101, 846, 797, 760, 615, 557, 473, 464, 456, 447, 428, 422, 415, 408, 403.

¹H NMR (400 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 5.54 (2H, d, $J = 9.5$ Hz), 5.40 (2H, d, $J = 9.5$ Hz), 4.16 (2H, dt, $J_A = 11.1$ Hz, $J_B = 4.6$ Hz), 3.99 (2H, dt, $J_A = 11.1$ Hz, $J_B = 4.6$ Hz), 3.69 (4H, t, $J = 4.6$ Hz), 3.43 (6H, s).

¹³C NMR (100.5 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 158.59 (1C), 147.30 (2C), 146.68 (2C), 145.18 (1C), 145.06 (2C), 144.65 (2C), 144.53 (2C), 144.29 (2C), 144.23 (2C), 143.89 (6C), 143.80 (1C), 143.67 (2C), 143.45 (2C), 143.27 (2C), 143.14 (2C), 142.48 (2C), 142.06 (2C), 141.53 (2C), 141.38 (2C), 140.00 (2C), 139.30 (2C), 139.14 (2C), 138.84 (2C), 137.95 (2C), 136.30 (2C), 135.04 (2C), 134.33 (2C), 132.80 (2C), 132.50 (1C), 130.09 (2C), 83.43 (2C), 71.87 (2C), 68.16 (2C), 58.68 (2C).

MS (FAB, NBA) m/z 927 (M^+), 852 ($M^+ - O(CH_2)_2OMe$), 750 ($M^+ - 2MEM$), 720 (C_{60}^+).

5.2.4. 1,6;1,9-Bis-(aza-[N-methoxyethoxymethyl])homo[70]fulleren (22) und 2,3;2,12-Bis-(aza-[N-methoxyethoxymethyl])homo[70]fulleren (23)

Zu 1 g C_{70} (1.190 mmol), gelöst in 50 ml ODCB, werden 211.5 μ l (1.5 Äq.) MEM-N₃ zugegeben und 1 h auf 120 °C erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit Toluol auf 100 ml verdünnt und flashchromatographisch auf Kieselgel getrennt. Nachdem die Monoaddukte mit Toluol als Laufmittel abgetrennt sind, eluiert **22,23** mit Toluol/Ethylacetat 9/1 als braune Bande. Das Produkt wird vom Lösungsmittel befreit in CS₂ aufgenommen und aus Pentan umgefällt. Nachdem der braune Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen worden ist, wird im Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeuten:

C₇₀: 524 mg (48 % Umsatz)

22,23: 116.8 mg (0.117 mmol), 28 % bezogen auf umgesetztes C₇₀.

Spektroskopische Daten von 22,23:

UV/Vis (Cyclohexan) λ /nm: 215, 236, 256, 325, 392, 417, 459, 530, 666, 711.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2918, 2872, 1672, 1567, 1452, 1429, 1347, 1255, 1219, 1198, 1102, 1028, 847, 794, 752, 737, 712, 670, 644, 635, 570, 559, 542, 528, 516, 502, 451, 426, 411.

¹H NMR (400 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 5.54 (**22**, 2H, d, J = 9.4 Hz), 5.41 (**22**, 2H, d, J = 9.4 Hz), 5.16 (**23**, 2H, d, J = 9.3 Hz), 5.06 (**23**, 2H, d, J = 9.3 Hz), 4.25 (**22**, 2H, dt, J_A = 10.9 Hz, J_B = 4.8 Hz), 4.08 (**22**, 2H, dt, J_A = 10.9 Hz, J_B = 4.8 Hz), 4.01 (**23**, 2H, dt, J_A = 10.9 Hz, J_B = 4.9 Hz), 3.89 (**23**, 2H, dt, J_A = 10.9 Hz, J_B = 4.9 Hz), 3.74 (**22**, 4H, t, J = 4.8 Hz), 3.61 (**23**, 4H, t, J = 4.9 Hz), 3.46 (**22**, 6H, s), 3.37 (**23**, 6H, s).

¹³C NMR (100.5 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ , **22**: 152.14, 150.36, 150.29, 148.70, 148.44, 148.10, 147.86, 147.66, 146.98, 146.69, 146.11, 145.69, 145.26, 145.17, 144.42, 144.39, 144.00, 143.89, 143.84, 142.54, 140.62, 138.80, 137.21, 136.20, 135.76, 134.08, 132.84, 132.27, 131.38, 129.15, 128.38, 127.94, 123.48, 83.82, 71.87, 68.27, 58.51; **23**: 151.28, 150.98, 150.75, 149.60, 149.12, 148.50, 147.73, 147.49, 147.38, 147.31, 146.74, 146.32, 145.50, 144.81, 144.21, 143.35, 143.18, 142.82, 140.33, 140.09, 138.45, 134.23, 133.22, 130.43, 130.35, 130.04, 129.00, 127.12, 126.08, 126.01, 125.26, 124.58, 115.08, 83.49, 71.70, 67.94, 58.42.

MS (FAB, NBA) m/z : 1047 (M⁺), 972 (M⁺-O(CH₂)₂OMe), 884 (M⁺-O(CH₂)₂OMe-MEM), 840 (C₇₀⁺).

5.2.5. Bis(aza[60]fulleren) (17) und 1-(Methoxyethoxy)aza[60]fulleren (18)

Zu 90 mg **4b** (0.097 mmol), gelöst in 30 ml Toluol, werden unter Argon jeweils ein Äquivalent toluolische *n*-Butylamin- (7.1 mg) und DBU-Lösung (14.8 mg) gegeben und 2 h bei Zimmertemperatur gerührt. Die Lösung verfärbt sich kräftig grün, und es fällt teilweise Substanz aus. Nach Abrotieren des Toluols löst man den verbleibenden Rückstand in 15 ml *o*-Dichlorbenzol, gibt 20 Äq. *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat zu und erhitzt für 8 min unter Argon zum Sieden. Die Reaktionsmischung wird, nach Verdünnen mit etwas Toluol, flashchromatographisch auf Kieselgel mit Toluol aufgetrennt. **17** eluiert als grüne Bande,

gefolgt von **18**. Nach Abrotieren des Laufmittels werden **17** und **18** jeweils in CS₂ aufgenommen und in Hexan umgefällt. Nach mehrmaligem Waschen mit Hexan und Trocknen fallen beide Verbindungen als braun-schwarze Feststoffe an.

Ausbeuten:

17: 10.6 mg (0.147 mmol), 15.1 %

18: 8.2 mg (0.010 mmol), 9.6 %

Spektroskopische Daten von 17:

UV/Vis (Cyclohexan) λ /nm: 258, 328, 440, 587, 712.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 1583, 1551, 1511, 1424, 1364, 1343, 1326, 1290, 1237, 1187, 1092, 963, 844, 820, 763, 745, 683, 578, 568, 557, 525, 482, 469.

¹H NMR (400 MHz, CS₂-20% CDCl₃) kein Signal.

MS (MALDI-TOF) m/z: 722 (C₅₉N⁺).

Spektroskopische Daten von 18:

UV/Vis (Cyclohexan) λ /nm: 212, 256, 321, 436, 582, 710, 789.

¹H NMR (400 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 4.93 (2H, m), 3.97 (2H, m), 3.51 (3H, s).

¹³C NMR (100.5 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 153.75, 148.07, 147.41, 147.30, 147.16, 147.10, 146.33, 146.28, 145.99, 145.75, 145.57, 145.48, 145.09, 144.76, 144.65, 144.49, 144.05, 143.67, 143.01, 142.61, 141.90, 141.68, 141.27, 140.87, 140.74, 140.63, 139.74, 137.31, 133.02, 123.37, 90.03, 70.08, 66.44, 58.78.

MS (MALDI-TOF) m/z: 738 (OC₅₉N⁺), 722 (C₅₉N⁺).

5.2.6. Optimierte Synthese des Bis(aza[60]fulleren) (17)

Man löst 101.7 mg **4b** (0.110 mmol) unter N₂ bei strengem Luftausschluß in 100 ml sorgfältig entgastem und stickstoffgesättigtem Toluol und gibt eine äquimolare Menge n-BuNH₂ und DBU in Toluol zu (8.0 bzw. 16.7 mg). Es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Toluol unter Stickstoff bis zur völligen Trockne abrotiert und der Rückstand in entgastem ODCB aufgenommen. Nach Zugabe von 410 mg (20 Äq.) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat wird unter N₂ 10 min zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen im Eisbad wird mit Toluol auf das zweifache Volumen verdünnt und das Produkt mit Toluol auf Kieselgel flashchromato-

graphisch abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand, gelöst in CS₂, in Pentan umgefällt, mehrmals mit Pentan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:

17: 20.6 mg (0.029 mmol), 26.0 %

5.2.7. A,A'-Bis(aza[70]fulleren) (24), A,B'-Bis(aza[70]fulleren) (25), B,B'-Bis(aza[70]fulleren) (26), A-(Methoxyethoxy)aza[70]fulleren (27) und B-(Methoxyethoxy)aza[70]fulleren (28)

Eine Lösung von 112 mg **22,23** (0.107 mmol) in 100 ml Toluol wird unter Argon mit einer jeweils äquimolaren Menge an n-Butylamin und DBU (7.8 mg bzw. 16.3 mg) in Toluol versetzt und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein Teil der Substanz aus. Man rotiert vom Toluol ab und löst den Rückstand in 30 ml o-Dichlorbenzol. Nach Zugabe von 20 Äq. (407 mg) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat wird unter Argon für 8 min am Rückfluß gekocht. Die Trennung der dimeren von den monomeren Heterofullerenen erfolgt flash-chromatographisch über eine Kieselgelsäule mit Toluol als Eluent. Nach dem Umfällen der ersten Fraktion aus Hexan erhält man 11.2 mg mit C₇₀ verunreinigtes (C₆₉N)₂ (3 Isomere, 12.4 %), wobei mittels HPLC (Buckyclutcher, Toluol/Heptan 9/1) die größte Fraktion **24** isoliert und weiter charakterisiert wurde. Die 2. Flashfraktion enthält die beiden monomeren Verbindungen **27** und **28**, welche nicht weiter getrennt wurden.

Ausbeuten:

24: 4.5 mg (HPLC-gereinigt, 0.006 mmol), 4.6 %

27,28: 9.8 mg (0.011 mmol), 10.0 %

Spektroskopische Daten von 24:

UV/Vis (Cyclohexan) λ /nm: 230, 280, 354, 377, 406, 455, 639, 679.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 1660, 1520, 1429, 1225, 795, 733, 671, 639, 631, 605, 578, 569, 559, 535, 451, 417, 404.

¹H NMR (400 MHz, CS₂-20% CDCl₃) kein Signal.

MS (EI) m/z: 842 (C₆₉N⁺).

Spektroskopische Daten von 27,28:

UV/Vis (Cyclohexan) λ /nm: 228, 279, 328, 355, 409, 461, 640, 699.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2922, 2852, 1568, 1511, 1429, 1377, 1334, 1291, 1262, 1225, 1092, 1023, 907, 839, 823, 795, 720, 672, 631, 620, 578, 568, 559, 542, 535, 457, 450, 412, 404.

¹H NMR (400 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 4.74 (**27**, 2H, m), 4.60 (**28**, 2H, m), 3.92 (**27**, 2H, m) 3.75 (**27**, 2H, m), 3.55 (**28**, 3H, s) 3.40 (**27**, 3H, s)

¹³C NMR (100.5 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 152.78, 151.38, 151.30, 151.03, 150.37, 149.84, 149.66, 149.53, 149.02, 148.51, 148.23, 147.80, 146.83, 146.61, 146.32, 145.84, 145.70, 145.15, 143.87, 143.30, 142.70, 141.99, 141.86, 141.13, 140.82, 140.51, 140.34, 139.03, 136.69, 134.99, 132.54, 131.57, 131.44, 129.44, 121.27, 96.42, 69.82, 66.11, 58.68.

MS (EI) m/z: 842 (C₆₉N⁺).

5.2.8. 1-(p-Anisyl)aza[60]fulleren (35)

Eine Lösung von 25 mg (C₅₉N)₂ **17** (0.035 mmol) in 25 ml o-Dichlorbenzol wird nach Zugabe von 15 ml Anisol und 325 mg p-Toluolsulfonsäuremonohydrat (50 Äq.) für 2 h an der Luft am Rückfluß gekocht. Die Reaktion wird mit analytischer HPLC verfolgt (Cosmosil/Toluol, 1.5 ml/min, Retentionszeit 3.29 min). Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs wird über eine kurze Flashsäule (Kieselgel/Toluol) die Säure entfernt, welche als rosa Schicht oben liegenbleibt. Das Produkt eluiert als grüne Bande. Man rotiert das Toluol ab, nimmt den Rückstand in CS₂ auf und fällt anschließend in Pentan um. Nach mehrmaligem Waschen mit Pentan erhält man **35** als schwarzen Feststoff.

Ausbeute:

35: 25.9 mg (0.031 mmol), 90.2 %

Spektroskopische Daten von 35:

UV/Vis (Cyclohexan) λ /nm: 257, 323, 444, 591, 723, 789.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2995, 2945, 2924, 2900, 2828, 1507, 1421, 1250, 1175, 1032, 966, 899, 840, 822, 718, 638, 587, 555, 523, 482.

¹H NMR (400 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 8.72 (ddd, $J_{AB} = 9.02$ Hz, $J_{AB'} = 3.10$ Hz, $J_{AA'} = 2.75$ Hz, 2H), 7.35 (ddd, $J_{AB} = 9.02$ Hz, $J_{AB'} = 3.10$ Hz, $J_{AA'} = 2.75$ Hz, 2H), 4.03 (s, 3H).

^{13}C NMR (100.5 MHz, CS_2 -20% CDCl_3) δ : 160.36 (C-OMe, 1C), 154.10 (2C), 148.61 (2C), 147.58 (1C), 147.44 (2C), 147.38 (2C), 147.06 (2C), 146.91 (2C), 146.41 (2C), 146.19 (2C), 146.02 (2C), 145.66 (2C), 145.63 (1C), 145.46 (2C), 144.83 (4C), 144.37 (2C), 144.11 (2C), 143.79 (2C), 142.93 (2C), 142.55 (2C), 141.89 (2C), 141.60 (2C), 141.34 (2C), 141.24 (2C), 140.80 (2C), 140.68 (2C), 139.60 (2C), 137.31 (2C), 132.94 (C-(CH_2) $_2$ COMe, 1C), 132.72 (2C), 128.47 (C-CHCOMe, 2C), 123.89 (2C), 115.01 (C-COMe, 2C), 82.33 (1C), 54.93 (Me, 1C).

MS (MALDI-TOF) m/z : 828 (M^+), 814 ($\text{M}^+ - \text{Me}$), 722 (C_{59}N^+).

CV (0.24 mM Lösung in ODCB mit 0.1 M Bu_4NPF_6 als Leitsalz, gegen AgQRE als Referenzelektrode) E^{red} (vs. AgQRE)/mV = -505, -885, -1369, -1801; E^{ox} (vs. AgQRE)/mV = +1445; E^{red} (vs. Fc/Fc $^+$)/mV = -1140, -1520, -2004, -2436; E^{ox} (vs. Fc/Fc $^+$)/mV = +810.

5.2.9. 1-(p-Toluy)aza[60]fulleren (36)

Die Synthese erfolgt analog der Synthese von **35**: 26 mg (0.036 mmol) (C_{59}N) $_2$ **17** in 25 ml ODCB, 8 ml Toluol, 340 mg (1.787 mmol) p-Toluolsulfonsäure, 5 h, Retentionszeit: 3.38 min.

Ausbeute:

36: 22.8 mg (0.028 mmol), 77.6 %

Spektroskopische Daten von 36:

UV/Vis (Cyclohexan) λ/nm : 263, 323, 440, 588, 722, 790.

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 2919, 2845, 1736, 1629, 1509, 1422, 1374, 1344, 1316, 1262, 1236, 1186, 1095, 1020, 968, 901, 844, 803, 774, 719, 707, 679, 554, 525, 495, 483, 438, 428, 409.

^1H NMR (400 MHz, CS_2 -20% CDCl_3) δ : 8.70 (ddd, nicht vollständig aufgelöst, $J_{AB} = 7.77$ Hz, 2H), 7.67 (ddd, nicht vollständig aufgelöst, $J_{AB} = 7.77$ Hz, 2H), 2.66 (s 3H)

^{13}C NMR (100.5 MHz, CS_2 -20% CDCl_3) δ : 154.19 (2C), 148.69 (2C), 147.59 (1C), 147.42 (2C), 147.39 (2C), 147.08 (2C), 147.01 (2C), 146.41 (2C), 146.21 (2C), 146.03 (2C), 145.67 (2C), 145.65 (1C), 145.46 (2C), 144.84 (4C), 144.39 (2C), 144.11 (2C), 143.80 (2C), 142.95 (2C), 142.56 (2C), 141.90 (2C), 141.62 (2C), 141.34 (2C), 141.25 (2C), 140.80 (2C), 140.69 (2C), 139.61 (2C), 139.22 (q, 1C), 138.02 (q, 1C), 137.34 (2C), 132.75 (2C), 130.42 (C-CMe, 2C), 127.07 (C-CHCMe, 2C), 123.94 (2C), 82.60, 21.48 (Me, 1C).

MS (MALDI-TOF) m/z : 813 (M^+), 722 (C_{59}N^+).

5.2.10. 1-(1'-Chlornaphthyl)aza[60]fulleren (37) (Isomerengemisch)

Zu 56.8 mg **4b** (0.061 mmol), gelöst in 38 ml Toluol, werden jeweils 1 Äq. n-Butylamin und DBU (4.5 mg bzw. 9.3 mg) in Toluol zugegeben und 2 h bei 20 °C gerührt. Die Lösung verfärbt sich dabei kräftig grün. Man zieht am Rotationsverdampfer das Toluol ab, löst den Rückstand in 5 ml 1-Chlornaphthalin und gibt 212 mg (20 Äq.) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat zu. Nach 8 min Erhitzen auf 245 °C an Luft kühlt man ab, verdünnt mit etwas Toluol und befreit das entstandene Reaktionsprodukt über eine kurze Flashsäule (Kieselgel/Toluol) von der Sulfonsäure. Nach dem Abrotieren wird der Rückstand in CS₂ gelöst und in Pentan umgefällt. Man erhält **37** nach mehrmaligem Waschen mit Pentan und Trocknen, als schwarz-braunes Pulver.

Ausbeute:

37: 24.8 mg (0.028 mmol), 45.8 %

Spektroskopische Daten von 37:

UV/Vis (Cyclohexan) λ /nm: 256, 320, 436, 580, 711, 793.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2962, 2923, 2854, 1635, 1508, 1420, 1375, 1318, 1261, 1092, 1028, 800, 747, 722, 524, 472.

¹H NMR (400 MHz, CS₂-20% CDCl₃): verschiedene Multipletts zwischen $\delta = 7$ und $\delta = 10.5$.

¹³C NMR (100.5 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 154.23, 148.34, 147.66, 147.53, 147.41, 147.27, 147.15, 146.73, 146.48, 146.38, 146.27, 146.24, 146.14, 145.74, 145.54, 144.96, 144.43, 144.34, 144.22, 143.79, 143.07, 142.81, 142.08, 141.86, 141.32, 140.96, 140.80, 139.80, 137.39, 137.38, 136.99, 133.34, 133.00, 129.20, 128.76, 128.05, 127.61, 127.45, 126.97, 126.50, 126.30, 125.75, 125.25, 124.82, 124.02, 122.82.

MS (MALDI-TOF) m/z: 884 (M⁺), 722 (C₅₉N⁺).

5.2.11. Bis(aza[60]fulleren)-N-oxid (38)

Eine Lösung von 27 mg (0.037 mmol) (C₅₉N)₂ **17** in 30 ml o-Dichlorbenzol wird nach Zugabe von 8.5 mg (1.2 Äq.) p-Toluolsulfonsäure 2 h an Luft auf 150 °C erhitzt. Die Reaktion wird

mit analytischer HPLC verfolgt (Cosmosil/Toluol, Flußrate 1.5 ml/min, Retentionszeit: 10.5 min) Man verdünnt mit Toluol auf 50 ml und trennt flashchromatographisch (Kieselgel/Toluol) **38** als grüne Bande ($R_f = 1$) ab. Nach Einrotieren wird **38** in CS_2 gelöst, aus Pentan umgefällt, einige Male mit Pentan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:

38: 6.0 mg (0.008 mmol), 22 %

Spektroskopische Daten von 38:

UV/Vis (Cyclohexan) λ/nm : 256, 319, 447, 523, 681, 716, 755.

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 1630, 1558, 1420, 1322, 1252, 1180, 1095, 1059, 986, 962, 932, 849, 797, 765, 687, 613, 586, 554, 539, 524, 499, 472.

1H NMR (400 MHz, CS_2 -20% $CDCl_3$) δ : kein Signal

^{13}C NMR (100.5 MHz, CS_2 -20% $CDCl_3$) δ : 160.16, 151.00, 150.85, 150.29, 149.59, 149.54, 148.83, 148.53, 148.16, 148.12, 147.57, 147.24, 146.96, 146.60, 146.55, 146.40, 145.90, 145.45, 145.40, 145.37, 145.23, 145.16, 145.04, 144.67, 144.64, 144.50, 144.46, 144.11, 144.02, 143.97, 143.91, 143.59, 143.23, 143.09, 142.70, 142.50, 142.45, 142.21, 141.04, 140.90, 140.75, 140.07, 140.01, 139.01, 137.95, 137.63, 136.53, 135.11, 134.83, 125.44, 124.77.

MS (FAB, NBA) m/z : 722 ($C_{59}N^+$).

5.2.12. Umsetzung von Bis(aza[60]fulleren) (17) mit Brom

7.1 mg ($C_{59}N$)₂ **17** (0.010 mmol) werden im 10 ml CS_2 gelöst. Nach Zugabe von 10 Äq. Brom (5.2 μ l) läßt man die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur nach kurzem Rühren stehen. Langsam bildet sich ein orangefarbiger Niederschlag, der abzentrifugiert, mit Hexan gewaschen und getrocknet wird.

Spektroskopische Daten von 40:

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 1457, 1419, 1261, 1064, 842, 813, 797, 750, 708, 658, 576, 542, 471.

MS (MALDI-TOF) m/z : 722 ($C_{59}N^+$).

5.2.13. Bischlormethoxyethylether (46)

Durch ein Gemisch aus 190 ml (2 mol) Diethylenglycol und 132 g Trioxan (2.2 Äq.) wird unter Eis-Kochsalz-Kühlung für 45 min ein trockener HCl-Strom durchgeleitet, wobei nach kurzer Zeit eine klare Lösung entsteht. Anschließend trocknet man 2 h über CaCl_2 und schüttelt, nach Abfiltrieren des Trockenmittels, mit insgesamt 600 ml Hexan aus. Man zieht das Hexan sowie verbliebene Reste an Formaldehyd und HCl ab, wobei zwischenzeitlich zwei Phasen entstehen. Letzte Reste flüchtiger Verunreinigungen werden im Wasserstrahlvakuum entfernt, die verbleibende ölige Flüssigkeit über Nacht mit CaCl_2 getrocknet und im Vakuum destilliert (95 °C, 1 mbar). Man erhält **46** in schlechter Ausbeute als klare, farblose Flüssigkeit.

Spektroskopische Daten von 46:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.49 (4H, s), 3.81 (4H, m), 3.67 (4H, m).

^{13}C NMR (100.5 MHz, CDCl_3) δ : 83.01, 69.64, 69.32.

MS (EI) m/z: 203 (M^+), 167 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$), 132 ($\text{M}^+ - 2\text{Cl}$).

5.2.14. Bisazidomethoxyethylether (44)

Zu 2.7 g (13.3 mmol) **46** in 6 ml trockenem THF werden 3.02 g Natriumazid (46.5 mmol, 1.75 Äq. pro Chloridgruppe) und 1 mol % Benzo-15-Krone-5 (36 mg) zugegeben und das Gemisch 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine leichte Braunverfärbung eintritt. Das entstandene NaCl wird abgefrittet und die verbleibende Flüssigkeit destilliert (1-2 mbar, 115 °C). Man erhält **44** als farblose, klare Flüssigkeit mit einer Dichte von 1.255 g/ml.

Ausbeute:

44: 1.1 g (5.1 mmol), 38.3 %

Spektroskopische Daten von 44:

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 2920, 2888, 2100, 1463, 1450, 1381, 1350, 1275, 1225, 1105, 960, 875, 693, 603.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.67 (2H, s), 3.76 (2H, m), 3.67 (2H, m).

^{13}C NMR (100.5 MHz, CDCl_3) δ : 83.03, 70.28, 68.69.

MS (EI) m/z: 174 ($M^+ - N_3$), 146 ($M^+ - N_3 - N_2$), 102 ($M^+ - 2N_3 - CH_2O$), 88 ($M^+ - 2N_3 - CH_2O - CH_2$), 72 ($M^+ - 2N_3 - 2CH_2O$).

5.2.15. 1,3-Diazidopropan (45a)

Beim 1,3-Diazidopropan handelt es sich um eine explosive Verbindung, die nur verdünnt gehandhabt werden sollte. Im folgenden ist deshalb die Darstellung einer Maßlösung in o-Dichlorbenzol beschrieben.

10 g (495 mmol) 1,3-Dibrompropan werden in 40 ml Aceton gelöst, nach Zugabe von 1 ml Wasser mit 16.1 g (495 mmol) Natriumazid versetzt und über Nacht unter Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit Wasser auf 100 ml, schüttelt dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether aus und trocknet die vereinigten etherischen Phasen über Natriumsulfat. Nach Abtrennung des $NaSO_4$ werden 75 ml o-Dichlorbenzol zugegeben und der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen. Das 1H NMR-Spektrum der ODCB-Lösung zeigt, daß kein Edukt mehr in der Lösung vorhanden ist.

Konzentrationsabschätzung: Bei 100 % Umsatz und einem geschätzten Verlust bei der Aufarbeitung von 10 % sind in 1 ml Lösung etwa 70 mg **45a** enthalten.

Spektroskopische Daten von 45a:

1H NMR (400 MHz, o-Dichlorbenzol, Aceton- d_6) δ : 3.45 (4H, t, $J = 6.6$ Hz), 1.83 (2H, q, $J = 6.6$ Hz).

^{13}C NMR (100.5 MHz, o-Dichlorbenzol, Aceton- d_6) δ : 30.44, 28.63.

5.2.16. Bisazidomethylether (45b)

Vorsicht: Beim Bisazidomethylether **45b** handelt es sich um eine extrem instabile Verbindung, die beim Destillieren und in Reinform zu *heftigen Detonationen* neigt. Für eine sichere Handhabung ist es daher unbedingt erforderlich, sie in ausreichender Verdünnung zu halten. Im folgenden ist daher die Darstellung einer Maßlösung in o-Dichlorbenzol angegeben. Es ist außerdem zu beachten, daß die Ausgangsverbindung der Bischlormethylether **47** *extrem toxisch und cancerogen* ist. Im Reaktionsgemisch liegt er nach 1H -NMR-Messungen noch zu rund 23 % vor und kann nicht abgetrennt werden.

Zu 2 g (17.4 mmol) Bischlormethylether **47** in 6 ml THF werden 3.96 g Natriumazid (60.9 mmol, 1.75 Äq. pro Cl-Atom) und 46.6 mg Benzo-15-Krone-5 (1 mol %) gegeben und 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit 60 ml THF und 20 ml 1,2-Dichlorbenzol wird die Lösung filtriert und das THF bei niedrigen Temperaturen abgezogen (265 mbar, 32 °C, Ölbadtemperatur 52 °C).

Konzentrationsabschätzung: Bei einer angenommenen Ausbeute von 77 % entsprechen 1 ml Maßlösung ungefähr 60 mg **45b**.

Spektroskopische Daten:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.80 **45b**, 5.57 **47** (23 % Integration)

¹³C NMR (100.5 MHz, CDCl₃) δ: 80.04 **45b**, 76.48 **47**.

5.2.17. 1,6;1,9-Bis-{aza-(N,N'-methoxyethoxyethoxymethyl)}-homo[60]-fulleren (**48**)

Eine Lösung von 1.2 g C₆₀ (1.665 mmol) in 65 ml o-Dichlorbenzol wird nach Zugabe von 1.2 Äquivalenten **44** (434.9 mg, 346.5 µl) für 30 min bei 120 °C gerührt. Dabei fällt ein Teil der Substanz aus. Die Vorreinigung erfolgt flashchromatographisch auf Kieselgel, wobei nicht abreagiertes C₆₀ und in Spuren entstandene, unpolare Verbindungen zuerst mit Toluol als Laufmittel abgetrennt werden. Mit Toluol/Ethylacetat 9/1 eluiert verunreinigtes **48**, welches mit präparativer HPLC auf Kieselgel mit Toluol/Ethylacetat 97/3 (Flußrate 20 ml/min, Retentionszeit: 7.3 min) gereinigt wird. Nachdem das Lösungsmittel abrotiert worden ist, wird der Rückstand in CS₂ gelöst und aus Hexan umgefällt. Nach mehrmaligem Waschen mit Hexan und Trocknen im Vakuum bei RT, erhält man schließlich **48** als braunen Feststoff.

Ausbeute:

C₆₀: 586.5 mg (0.814 mmol), 51 % Umsatz

48: 16.2 mg (0.018 mmol), 2.2 % bezogen auf umgesetztes C₆₀.

*Spektroskopische Daten von **48**:*

UV/Vis (Cyclohexan) λ/nm: 209, 260, 327, 432, 454, 543, 704.

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 2855, 1636, 1580, 1541, 1509, 1399, 1362, 1256, 1104, 1020, 905, 730, 668, 650, 526.

^1H NMR (400 MHz, CS_2 -20% CDCl_3) δ : 5.56 (1H, d, $J = 9.04$ Hz), 5.36 (1H, d, $J = 9.04$ Hz), 4.23 (1H, m), 4.03 (1H, m), 3.89 (2H, m).

^{13}C NMR (100.5 MHz, CS_2 -20% CDCl_3) δ : 158.95 (1C), 147.46 (2C), 146.87 (2C), 145.30 (1C), 145.21 (2C), 144.72 (2C), 144.63 (2C), 144.37 (2C), 144.26 (2C), 143.97 (4C), 143.93 (2C), 143.88 (1C), 143.71 (2C), 143.55 (2C), 143.38 (2C), 143.22 (2C), 142.67 (2C), 142.18 (2C), 141.65 (2C), 141.59 (2C), 140.08 (2C), 139.29 (2C), 139.14 (2C), 138.67 (2C), 137.88 (2C), 136.48 (2C), 134.89 (2C), 134.23 (2C), 134.08 (2C), 131.30 (1C), 130.08 (2C), 83.98 (1C, N- CH_2 -O), 71.44 (1C), 67.77 (1C).

MS (FAB, NBA) m/z : 880 (M^+), 720 (C_{60}^+).

5.2.18. *cis*-1-Bis-{4',5'-dihydro-(N,N'-propyl)triazolo}[60]fulleren (49a)

Eine Lösung von 1.2 g C_{60} (1.666 mmol) in 50 ml ODCB wird nach Zugabe von 315 mg (2.498 mmol, 1.5 Äq.) 1,3-Diazidopropan (**45a**) zwei Tage bei 60 °C gerührt. Dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Toluol/Ethylacetat 9/1) wird die Bildung eines Produktes beobachtet, welches einen R_f -Wert von 0.7 aufweist. Die Abtrennung des Produkts von nicht umgesetztem C_{60} erfolgt über eine Kieselgelsäule mit Toluol als Laufmittel. Die erhaltene Lösung wird einrotiert, der verbleibende Rückstand in Tetrachlorethan gelöst, in Pentan umgefällt und einige Male ebenfalls mit Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man **49a** als dunkelbraunen Feststoff.

Ausbeute:

C_{60} : 891.4 mg (1.237 mmol), 26 % Umsatz

49a: 97.4 mg (0.115 mmol), 29 % bezogen auf umgesetztes C_{60}

Spektroskopische Daten von 49a:

UV/Vis (THF) λ/nm : 256, 324, 361, 426, 438, 586, 609, 641, 670, 704.

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 2926, 2880, 2853, 1740, 1674, 1509, 1433, 1385, 1345, 1283, 1242, 1211, 1120, 805, 703, 682, 624, 608, 557, 526, 505, 459.

^1H NMR (400 MHz, Tetrachlorethan- d_2) δ : 4.92 (2H, m), 3.80 (2H, m), 2.90 (1H, m), 2.27 (1H, m).

^{13}C NMR (100.5 MHz, Tetrachlorethan- d_2) δ : 148.30, 148.06, 146.84, 145.99, 145.52, 144.51, 144.29, 144.21, 144.02, 143.94, 143.88, 143.81, 143.41, 143.12, 142.82, 142.56, 142.17, 142.06, 141.85, 140.74, 140.57, 137.80, 135.97, 134.74, 132.74, 130.05, 127.41, 99.59, 79.31, 46.91, 31.20.

MS (MALDI-TOF) m/z : 791.1 ($M^+ - 2N_2$), 720.8 (C_{60}^+).

5.2.19. 1,6;7,8-Bis-{aza-(N,N'-propyl)}homo[60]fulleren (50a)

Eine Lösung von 62 mg (0.073 mmol) **45a** in 50 ml ODCB wird mit Toluol auf das zweifache Volumen verdünnt und für 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach HPLC-Kontrolle (Kieselgel, Toluol/Ethylacetat 97/3) eluiert das Produkt bei einer Retentionszeit von 1.5 min und weist eine Reinheit von 92 % an. Auf eine weitere Aufreinigung wurde verzichtet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels, wird der Rückstand in CS_2 gelöst und in Pentan umgefällt. Nach dreimaligem Waschen mit Pentan und Trocknen erhält man das Produkt, welches als schwarzer Feststoff anfällt.

Ausbeute:

50a: 51.1 mg (0.065 mmol), 88.3 %

Spektroskopische Daten von 50a:

UV/Vis (THF) λ/nm : 258, 330, 421 (sh), 530, 697.

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 2919, 2850, 1635, 1533, 1433, 1365, 1338, 1291, 1248, 1216, 1184, 1041, 956, 777, 719, 689, 594, 580, 546, 530, 513, 476.

^1H NMR (400 MHz, CS_2 -20% CDCl_3) δ : 4.25 (4H, m), 3.47 (1H, m), 2.50 (1H, m).

^{13}C NMR (100.5 MHz, CS_2 -20% CDCl_3) δ : 147.77, 146.60, 146.46, 146.05, 145.73, 145.64, 145.20, 145.17, 144.87, 144.58, 144.33, 143.96, 143.53, 143.47, 143.39, 142.80, 141.98, 141.78, 141.66, 141.04, 140.93, 140.77, 140.49, 139.87, 139.30, 139.07, 138.75, 138.32, 136.00, 135.58, 51.39, 29.96.

MS (MALDI-TOF) m/z : 791.0 (M^+), 135.0 ($C_{60}N^+$), 720.4 (C_{60}^+).

5.2.20. *cis*-1-Bis-{4',5'-dihydro-(N,N'-methoxymethyl)triazolo}[60]-fulleren (49b)

Eine Lösung von 1 g C₆₀ (1.388 mmol) in 45 ml *o*-Dichlorbenzol wird nach Zugabe von 1.3 Äq. **45b** (231.1 mg) über Nacht bei 60 °C, anschließend 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Man verdünnt mit Toluol auf das zweifache Volumen und trennt flashchromatographisch (Kieselgel/Toluol) nicht umgesetztes C₆₀ vom Produkt ab. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand in Tetrachlorethan gelöst, in Pentan umgefällt, mehrmals gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:

C₆₀ : 770.3 mg (1.069 mmol), 23 % Umsatz

49b: 73.0 mg (0.091 mmol), 27 % bezogen auf umgesetztes C₆₀

Spektroskopische Daten von 49b:

UV/Vis (Cyclohexan) λ /nm: 257, 300, 327, 398, 410, 423, 439, 583, 605, 635, 666, 697.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2997, 2957, 2918, 2853, 1510, 1489, 1441, 1339, 1274, 1217, 1194, 1155, 1070, 1043, 978, 924, 845, 812, 798, 760, 730, 567, 553, 539, 526, 471, 448.

¹H NMR (400 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 6.28 (2H, d, J = 13.5 Hz), 5.06 (2H, d, J = 13.5 Hz).

¹³C NMR (100.5 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 148.52, 148.32, 147.32, 147.01, 146.24, 145.89, 144.96, 144.57, 144.39, 144.31, 144.22, 144.16, 144.02, 143.69, 143.40, 143.02, 142.85, 142.55, 142.20, 142.08, 141.15, 140.88, 140.79, 137.90, 136.25, 135.07, 133.41, 129.43, 127.99, 79.28, 76.80.

MS (MALDI-TOF) m/z : 792.2 (M⁺-2N₂), 735.1 (C₆₀N⁺), 720.4 (C₆₀⁺)

5.2.21. 1,6;7,8-Bis-{aza-(N,N'-methoxymethyl)}homo[60]fulleren (50b)

Eine Lösung von 63.0 mg **49b** (0.074 mmol) in 5 ml *o*-Dichlorbenzol wird mit 50 ml Toluol verdünnt und für 3 h zum Rückfluß erhitzt. HPLC-Kontrolle (Buckyclutcher/Toluol, Flußrate 4.5 ml/min) ergibt, daß das Produkt (Retentionszeit: 3.8 min) mit einer Reinheit von fast 98 % anfällt und ohne weitere Reinigung aus CS₂ in Pentan umgefällt werden kann. Nach dreimaligem Waschen mit Diethylether und Trocknen erhält man **50b** als schwarzen Feststoff.

Ausbeute:

50b: 54.4 mg (0.069 mmol), 92.5 %

Spektroskopische Daten: von 50b:

UV/Vis (Cyclohexan) λ /nm: 213, 261, 331, 421, 534, 651, 682, 769.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2959, 2921, 2853, 1635, 1446, 1391, 1342, 1292, 1252, 1220, 1191, 1135, 1098, 1039, 1009, 923, 806, 785, 768, 739, 693, 631, 593, 581, 563, 544, 519, 482.

¹H NMR (400 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 5.56 (2H, d, J = 11.7 Hz), 5.50 (2H, d, J = 11.7 Hz).

¹³C NMR (100.5 MHz, CS₂-20% CDCl₃) δ : 147.42, 146.47, 146.45, 146.07, 146.05, 145.67, 145.17, 144.84, 144.53, 144.52, 144.33, 143.93, 143.62, 143.49, 143.44, 142.83, 142.78, 142.28, 141.42, 141.06, 140.79, 140.62, 140.53, 140.29, 139.36, 139.18, 138.39, 138.18, 135.43, 135.14, 81.57.

MS (MALDI-TOF) m/z : 792.7 (M⁺), 720.6 (C₆₀⁺).

5.2.22. 1,2;5,6-Tetrahydro-bis-{4',5'-dihydro-(N,N'-methoxymethyl)triazolo}[70] fulleren (53) und 1,2;3,4-Tetrahydro-bis-{4',5'-dihydro-(N,N'-methoxymethyl)-triazolo}[70]fulleren (54)

Zu 400 mg C₇₀ (0.459 mmol) gelöst in 20 ml 1,2-Dichlorbenzol werden 1.7 Äq. **45b** (103.6 mg) zugegeben und die Lösung einen Tag bei 60 °C gerührt. Nach erneuter Zugabe derselben Menge **45b** setzt man die Reaktion für weitere 30 h bei gleicher Temperatur fort. Anschließend rührt man noch zwei Tage bei Raumtemperatur weiter. Man verdünnt mit Toluol auf das zweifache Volumen und trennt mit Toluol als Laufmittel auf einer Kieselgelsäule das Produkt von nicht abreagiertem C₇₀ und bereits in Spuren gebildeten [5,6]-Addukten ab. Mit Toluol lassen sich noch eine, mit Toluol/Ethylacetat 95/5 zwei weitere Fraktionen in geringen Mengen isolieren, die jedoch laut analytischer HPLC-Kontrolle jeweils Gemische mehrerer Verbindungen sind und nicht weiter charakterisiert wurden. Die analytische HPLC (Kieselgel/Toluol, Flußrate 1.5 ml/min) zeigt, daß die Produktfraktion aus zwei Verbindungen besteht (Retentionszeiten 5.9 bzw. 6.5 Minuten). Sie wird eingeengt und mit präparativer HPLC ebenfalls auf Kieselgel in eine braune **53** und eine grüne Fraktion **54** aufgetrennt. Diese werden einrotiert, jeweils in Tetrachlorethan gelöst, in Pentan umgefällt, gewaschen und getrocknet.

Ausbeuten:

C₇₀:	216.2 mg (0.257 mmol), 46 % Umsatz
53:	34.7 mg (0.036 mmol), 16.4 %
54:	22.6 mg (0.023 mmol), 10.7 % bezogen auf umgesetztes C ₇₀

Spektroskopische Daten von 53:

UV/Vis (THF) λ /nm: 278, 351, 390, 440, 457, 525, 610, 665.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2996, 2921, 2850, 1636, 1510, 1489, 1428, 1332, 1275, 1218, 1177, 1154, 1121, 1061, 1039, 975, 947, 921, 841, 798, 732, 669, 635, 577, 529, 459.

¹H NMR (400 MHz, Tetrachlorethan d₂) δ : 6.34 (2H, d, $J = 12.9$ Hz), 5.58 (2H, $J = 12.9$ Hz).

MS (MALDI-TOF) m/z : 912.5 (M⁺-2N₂), 854.9 (C₇₀N⁺), 840.6 (C₇₀⁺).

Spektroskopische Daten von 54:

UV/Vis (THF) λ /nm: 311, 348, 400, 424, 448, 567, 617.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2996, 2921, 2850, 1629, 1512, 1487, 1430, 1340, 1275, 1218, 1149, 1133, 1063, 976, 924, 813, 798, 750, 672, 644, 576, 565, 545, 503, 456.

¹H NMR (400 MHz, Tetrachlorethan d₂) δ : 6.19 (1H, d, $J = 13.2$ Hz), 5.92 (1H, d, $J = 13.1$ Hz), 4.94 (1H, d, $J = 13.2$ Hz), 4.69 (1H, d, $J = 13.1$ Hz).

MS (MALDI-TOF) m/z : 913.3 (M⁺-2N₂), 855.3 (C₇₀N⁺), 840.2 (C₇₀⁺).

5.2.23. 1,6;7,8-Bis-{aza-(N,N'-propyl)}homo[60]fulleren-ketolactam (56)

Eine Lösung aus 45 mg (0.057 mmol) **50a** und 0.5 g C₆₀ (als Sensibilisator für Singulett-Sauerstoff) in 22 ml *o*-Dichlorbenzol wird durch einem Kaliumdichromatfilter für 3 h belichtet. Als Lichtquelle dient eine handelsübliche 500 W-Halogenflutlichtlampe. Zu Beginn und jede Stunde wird dabei die Lösung mit Sauerstoff gesättigt. Man trennt über eine Kieselgelflashsäule mit Toluol das C₆₀ und nicht umgesetztes **50a** vom Produkt ab, welches mit Toluol/Ethylacetat 95/5 als bräunlich-grüne Bande eluiert. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in Tetrachlorethan gelöst, in Pentan umgefällt. Nach dreimaligem Waschen mit Pentan und Trocknen erhält man **56** als braunschwarzen Feststoff.

Ausbeute:

56: 13.3 mg (0.016 mmol), 28.3 %

Spektroskopische Daten von 56:

UV/Vis (THF) λ /nm: 259, 321, 418, 455, 547, 617, 682.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2926, 2880, 2853, 1740, 1674, 1509, 1433, 1385, 1345, 1283, 1242, 1211, 1120, 805, 703, 682, 624, 608, 557, 526, 505, 459.

¹H NMR (400 MHz, Tetrachlorethan-d₂) δ : 5.47 (1H, m), 4.17 (1H, m), 3.75 (2H, m), 2.56 (1H, m), 2.17 (1H, m).

¹³C NMR (100.5 MHz, Tetrachlorethan-d₂) δ : 198.66, 175.86, 151.43, 150.77, 150.13, 150.08, 148.21, 148.03, 147.23, 147.04, 146.68, 146.59, 146.24, 146.11, 146.08, 146.02, 145.95, 145.88, 145.40, 145.29, 145.24, 145.18, 144.85, 144.78, 144.63, 144.45, 144.34, 144.25, 144.16, 143.99, 142.79, 141.60, 140.81, 140.12, 140.08, 139.94, 139.81, 139.43, 139.30, 139.22, 139.19, 139.15, 139.08, 138.90, 138.46, 137.65, 136.98, 136.26, 136.21, 135.90, 135.59, 135.30, 135.00, 134.66, 134.11, 133.61, 130.82, 124.86, 123.35, 48.32, 48.23, 24.79.

MS (FAB, NBA) m/z: 823 (M⁺), 722 (C₅₉N⁺) 720 (C₆₀⁺).

5.2.24 Optimierte Synthese von 1,6;7,8-Bis-{aza-(N,N'-propyl)}homo-[60]fulleren-ketolactam (56)

Die eingesetzten Mengen sowie die Reaktionszeit sind identisch mit dem vorigen Ansatz beschrieben. Es wird zusätzlich die Reaktionslösung mit 15 ml Perfluordekalin unterschichtet

Ausbeute:

56: 19.8 mg (0.024 mmol), 42.4 %

5.2.25. 1,6;7,8-Bis-{aza-NH}homo[60]fulleren-ketolactam (57) und die Bisketoverbindung (58)

Eine Lösung von 50.5 mg (0.064mmol) **50b** und 0.5 g C₆₀ in 55 ml 1,2-Dichlorbenzol wird für 4.5 h unter den gleichen Bedingungen wie im vorigen Ansatz belichtet. Während der Reaktion

wird ständig ein schwacher Luftstrom durch die Lösung geleitet. Man verdünnt auf das doppelte Volumen und trennt flashchromatographisch auf Kieselgel. Mit Toluol als Laufmittel trennt man als erste Bande C₆₀ und nicht umgesetztes **50b** ab. Mit Toluol/Ethylacetat 95/5 eluieren **58**, dann **57** als bräunlich-olivgrüne, sehr scharfe Banden. Die Fraktionen werden einrotiert, in Pentan umgefällt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Ausbeuten:

58: 8.0 mg (0.010 mmol), 15.2 %

57: 10.1 mg (0.013 mmol), 20.3 %

Spektroskopische Daten von 58:

UV/Vis (THF) λ /nm: 256, 321.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2958, 2920, 2853, 1766, 1736, 1510, 1455, 1390, 1200, 1168, 1097, 1027, 921, 793, 772, 754, 715, 674, 543, 527.

¹H NMR (400 MHz, 1,2-Dichlorbenzol-d₄/TMS) δ : 5.74 (1H, d, J = 10.7 Hz), 5.10 (1H, d, J = 10.7 Hz), 5.03 (1H, d, J = 11.6 Hz), 4.92 (1H, d, J = 11.6 Hz).

¹³C NMR (100.5 MHz, 1,2-Dichlorbenzol-d₄/TMS) δ : 190.33, 159.85, 150.77, 150.59, 149.38, 149.10, 148.95, 148.91, 148.69, 148.21, 147.90, 147.84, 147.56, 147.28, 147.18, 146.98, 146.67, 146.10, 145.92, 145.78, 145.64, 145.07, 144.88, 144.56, 144.41, 144.19, 144.06, 144.02, 143.90, 143.87, 142.93, 142.68, 142.62, 142.29, 141.89, 141.62, 141.03, 140.60, 140.54, 140.41, 139.75, 139.71, 139.52, 138.78, 138.31, 138.23, 137.05, 135.58, 135.52, 135.33, 131.67, 128.31, 123.18, 80.97, 78.89.

MS (FAB, NBA) m/z : 827 (M⁺+2H), 722 (C₅₉N⁺), 720 (C₆₀⁺).

Spektroskopische Daten von 57:

UV/Vis (THF) λ /nm: 259, 318, 349, 434, 494, 538, 638, 707.

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 3324, 3282, 1730, 1678, 1570, 1480, 1432, 1395, 1307, 1262, 1214, 1161, 1120, 931, 839, 772, 739, 706, 620, 600, 572, 557, 540, 524, 507, 487.

¹H NMR (400 MHz, Tetrachlorethan-d₂) δ : 8.29, 4.66.

¹³C NMR (100.5 MHz, Tetrachlorethan-d₂) δ : 201.55, 168.04, 150.81, 149.37, 147.83, 147.76, 147.46, 147.28, 147.08, 146.64, 146.46, 146.42, 146.31, 146.28, 146.04, 145.91, 145.88, 145.82, 145.60, 145.49, 145.35, 145.29, 145.22, 145.16, 144.91, 144.83, 144.76,

144.67, 143.79, 142.37, 141.91, 141.64, 141.27, 141.12, 140.45, 140.30, 139.81, 139.52, 138.90, 138.71, 137.16, 136.87, 135.70, 135.62, 135.06, 134.82, 134.18, 133.87, 132.83, 132.45, 132.34, 132.17, 131.37, 130.69, 130.36, 128.90, 127.71.

MS (FAB, NBA) m/z: 783 (M^+), 722 ($C_{59}N^+$), 720 (C_{60}^+).

5.2.26. Synthese von Bis(aza[60]fulleren) (17) aus 57

Man löst 20 mg (0.026 mmol) **57** in 5 ml sorgfältig im Ultraschallbad entgastem 1-Chlornaphthalin, gibt unter strengem Sauerstoffausschluß 20 Äquivalente p-Toluolsulfonsäuremonohydrat (97.2 mg) zu und erhitzt das Gemisch 10 min auf 230 °C. Mittels Säulenchromatographie mit Toluol an Kieselgel wird die Säure abgetrennt, die erhaltene grüne Lösung eingeeengt und über HPLC (Cosmosil/Toluol) aufgereinigt. Die so erhaltene Lösung wird einrotiert, der Rückstand in CS_2 gelöst und in Pentan umgefällt.

Ausbeute:

17: 5.5 mg (0.008 mmol), 30 %

6. Literatur

- 1 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- 2 H. Reihlen, G. Rienäcker, *Remsen-Reihlen-Rienäcker, Einleitung in das Studium der Chemie, 21. Auflage*, Theodor Steinkopff Verlag Dresden, Leipzig **1963**, 137.
- 3 W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 357.
- 4 A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1994**.
- 5 A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1189.
- 6 A. Hirsch, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, 28 (2), 79.
- 7 A. Hirsch, *Synthesis* **1995**, 895.
- 8 A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, 350, 600.
- 9 K. Holczer, O. Klein, S. -M. Huang, R. B. Kaner, K. J. Fu, R. L. Whetten, F. Diederich, *Science*, **1991** 252, 1154.
- 10 A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature* **1997**, 388, 257.
- 11 R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature* **1997**, 388, 255.
- 12 T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J. M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1075.
- 13 B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 14 L. L. Dugan, D. M. Turesky, C. Du, D. Lobner, M. Wheeler, C. R. Almlí, C. K.-F. Shen, T. Y. Luh, D. W. Choi, T. S. Lin, *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1997**, 94, 9434.
- 15 R. C. Haddon, *Science* **1993**, 261, 1545.
- 16 H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 69.
- 17 S. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Nature* **1991**, 254, 408.
- 18 H. B. Bürgi, P. Venugopalan, D. Schwarzenbach, F. Diederich, C. Thilgen, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2155.
- 19 T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 203.
- 20 A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8953.

- 21 A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1061.
- 22 C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957.
- 23 A. B. Smith III, R. M. Stronging, L. Brard, G. T. Furst, W. J. Romanow, K. G. Owens, R. C. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 2187.
- 24 B. Nuber, A. Hirsch, *Fullerene Sci. Technol.* **1996**, 4, 715.
- 25 A. Herrmann, M. Rüttimann, C. Thilgen, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1673.
- 26 C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, 109, 2363.
- 27 A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 453.
- 28 A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9385.
- 29 I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1755.
- 30 A. Herrmann, M. Rüttimann, C. Thilgen, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1673.
- 31 C. Bingel, H. Schiffer, *Liebigs Ann.* **1995**, 1551.
- 32 F. Djojo, A. Herzog, I. Lamparth, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1537.
- 33 A. Herzog, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen **1995**.
- 34 G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser, T. Clark, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 935.
- 35 P. J. Fagan, B. Chase, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, R. Harlow, P. J. Krusic, N. Matsuzawa, F. N. Tebbe, D. L. Thorn, E. Wassermann, *Carbon* **1992**, 30, 1213.
- 36 P. J. Krusic, E. Wassermann, P. N. Keizer, J. M. Morton, K. F. Preston, *Science* **1991**, 254, 1183.
- 37 A. Skiebe, A. Hirsch, H. Klos, B. Gotschy, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 220, 138.
- 38 F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Sradov, H. Webb in: *Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **1992**, 481, 161.
- 39 G. Schick, K.-D. Kampe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2023.
- 40 V. M. Rotello, J. B. Howard, T. Yadew, M. M. Conn, E. Viani, L. Giovane, A. L. Lafleur, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1561.
- 41 T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science* **1991**, 254, 1186.
- 42 M. Prato, T. Suzuki, H. Foroudian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, J. Leonetti, R. D. Little, T. White, B. Rickburn, S. Yamago, E. Nakamura *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1594.
- 43 M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9798.

- 44 S. H. Hoke II, J. Molstad, D. Dilattato, M. J. Jay, D. Carlson, B. Cahr, R. G. Cooks, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5069.
- 45 S. R. Wilson, N. Kaprindis, Y. Wu, D. I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8495.
- 46 X. Zhang, A. Romero, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11024.
- 47 M. Prato, Q. Chan Li, F. Wudl, V. Lucchini, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9385.
- 48 T. Grösser, M. Prato, V. Lucchini, A. Hirsch, F. Wudl, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1148.
- 49 C. K.-F. Shen, H.-H. Yu, G.-C. Juo, K.-M. Chien, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *Chem. Eur. J.* **1996**, *3*, 744.
- 50 J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wassermann, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3576.
- 51 G. Schick, *Dissertation*, Universität Erlangen, **1997**.
- 52 R. F. Haldimann, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Chem Commun.* **1997**, 237.
- 53 L.-L. Shiu, K.-M. Chien, T.-S. Liu, T.-I. Lin, G. R. Her, T.-Y. Luh, *J. Chem. Soc., Chem Commun* **1995**, 1159.
- 54 G. X. Dong, J. S. Li, T. H. Chan, *J. Chem. Soc., Chem Commun* **1995**, 1725.
- 55 H. Kober, *Top. Curr. Chem.* **1976**, *66*, 89.
- 56 G. Schick, T. Grösser, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1995**, 2289.
- 57 Zur Nomenklatur von Fullerenmehrfachaddukten s. A. Hirsch, I. Lamparth, G. Schick, *Liebigs Ann.* **1996**, 1725.
- 58 Für ein weiteres Beispiel s. M.R. Banks, J. I. Cadogan, I. Gosnay, A. J. Henderson, P. K. G. Hodgson, W. G. Kerr, A. Kerth, P. R.R. Langridge-Smith, J. R. A. Millar, A. R. Mount, J. A. Parkinson, A. T. Taylor, P. Thornburn, *J. Chem. Soc., Chem Commun* **1996**, 507.
- 59 T. Grösser, *Dissertation*, Universität Tübingen, **1995**.
- 60 N. Kurita, K. Kobayashi, H. Kumahora, K. Tago, K. Ozawa, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 95.
- 61 H. R. Karfunkel, T. Dressler, A. Hirsch, *J. Comp. Aid. Mol. Design* **1992**, *6*, 521.
- 62 G. Schick, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen, **1995**.
- 63 T. Guo, C. Jin, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4948.
- 64 V. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, I. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564.
- 65 R. E. Smalley in *Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **1992**, *481*, 141.

- 66 I. Lamparath, B. Nuber, G. Schick, A. Skiebe, T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2473.
- 67 J. Averdung, H. Luftmann, I. Schlachter, J. Mattay, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6977.
- 68 J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779.
- 69 F. D. Weiss, S. C. O'Brien, J. L. Eklind, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4464.
- 70 J. R. Bowser, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 57.
- 71 F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1071.
- 72 E. G. Gillan, C. Yerezian, K. S. Min, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, R. B. Kaner, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6869.
- 73 A. H. H. Chang, W. C. Ermler, R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5004.
- 74 T. Pradep, G. U. Kulkarni, K. R. Kannan, T. N. Garu Row, C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2272.
- 75 T. Braun, *Models in Chemistry* **1995**, *132*, 245.
- 76 T. Guo, M. D. Diener, Y. Chai, M. J. Alford, R. E. Haufler, S. M. McClure, T. Ohno, J. H. Wheaser, G. E. Scuseria, R. E. Smalley, *Science* **1992**, *257*, 1661.
- 77 M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet, *Nature* **1994**, *367*, 256.
- 78 M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science* **1993**, *259*, 1428.
- 79 M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, M. L. Gross, D. E. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193.
- 80 M. Saunders, R. J. Cross, A. Jimenez-Vazquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science* **1996**, *271*, 1693.
- 81 J. C. Hummelen, F. Wudl, *Science* **1995**, *269*, 1554.
- 82 B. Nuber, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **1996**, 1421.
- 83 F. Rachdi, L. Hajji, H. Dolt, M. Ribet, T. Yildirim, J. E. Fischer, C. Goze, M.- Mehring, A. Hirsch, B. Nuber, *Carbon im Druck*.
- 84 C. Bellavia-Lund, M. Keshavarz-K. T. Collins, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8101.

- 85 G. Rauhut, A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Steinke, W. Sauer, B. Beck, M. Hutter, P. Gedeck, T. Clark, *VAMP6.5*, Oxford Molecular Ltd., Madawar Centre, Oxford Science Park, Stanford-on Thames, Oxford, OX4 4GA, England, **1996**
- 86 J. J. Stewart, *J. Comput Chem.* **1989**, *10*, 209.
- 87 A. Curioni, W. Andreoni, in *Molecular Nanostructures, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials* **1997**, 81.
- 88 F. Djojo, *Diplomarbeit*, Technische Universität Karlsruhe, **1995**.
- 89 E. F. Paulus, C. Bingel, *Acta Crystallogr. , Sect. C* **1995**, *51*, 143.
- 90 H. L. Anderson, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1691.
- 91 W. Andreoni, A. Curioni, K. Holczer, K. Prassides, M. Keshavarz-K., J. C. Hummelen, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11335.
- 92 A. Gruss, K.-P. Dinse, A. Hirsch, B. Nuber, U. Reuther, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8728.
- 93 B. Nuber, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **1996**, 1799.
- 94 B. Nuber, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen **1995**.
- 95 C. S. Foote, *Top. Current. Chem.* **1994**, *169*, 347.
- 96 J. C. Hummelen, M. Prato, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7003.
- 97 M. Keshavarz-K., R. Gonzalez, R. G. Hicks, G. Srdanov, V. I. Srdanov, T. G. Collind, J. C. Hummelen, C. Bellavia-Lund, J. Pavlovich, F. Wudl, K. Holczer, *Nature* **1996**, 383, 147.
- 98 C. Bellavia-Lund, R. Gonzalez, J. C. Hummelen, R. G. Hicks, A. Sastre, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2946.
- 99 J. Zhou, A. Rieker, T. Grösser, A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1997**, 1.
- 100 U. Reuther, A. Hirsch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 101 Kimuata, K. Hosoya, T. Araki, N. Tanaka, E. R. Barnhart, L. r. Alexander, S. Sirimanne, P. C. McClure, J. Grainger, D. G. Patterson, Jr. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2502.
- 102 K. M. Creegan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, A. B. Smith III, J. P. McCauley, Jr., D. R. Jones, R. T. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1103.
- 103 I. Lamparth, A. Herzog, A. Hirsch, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5065

- 104 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Auflage*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1984**, 72.
- 105 H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanov, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5475.
- 106 A. A. Tuinman, A. A. Gakh, J. L. Adcock, R. N. Comton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**,
- 107 F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell Jr., J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, E. Wasserman, *Science* **1992**, *256*, 822.
- 108 P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, *357*, 479.
- 109 P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1230.
- 110 U. Reuther, *Diplomarbeit* Universität Erlangen **1997**
- 111 U. Reuther, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **1998**, im Druck.
- 112 A. Skiebe, *Dissertation*, Universität Tübingen, **1995**.
- 113 L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2434.
- 114 F. Cardullo, L. Isaacs, F. Diederich, J. P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Chem. Commun.* **1996**, 797.
- 115 J. Lichtenberger, L. Martin, *Bull. Soc. Chim. France* **1947**, 468.
- 116 M. Descude, *Chem. Zentralblatt* **1906**, *2*, 226.
- 117 J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.) *Römpf Chemie-Lexikon, Bd I, 9. Auflage*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1989**, 436.
- 118 C. K.-F. Shen, K.-M. Chien, C.-G. Juo, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9242.
- 119 C. K.-F. Shen, H.-H. Yu, C.-G. Juo, K.-M. Chien, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 744.
- 120 T. Gibtner, *Diplomarbeit*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen **1996**.
- 121 J. C. Hummelen, M. Keshavarz.K., J. L. J. Van Dongen, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, F. Wudl *Chem. Commun.* **1998**, 281.
- 122 P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1869.
- 123 O. A. Neumüller (Hrsg.) *Römpf Chemie-Lexikon, Bd 4, 8. Auflage*, Francksche Verlags- handlung, Stuttgart **1985**, 3045.

- 124 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Auflage*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1984**, 68.
- 125 W. R. Adams in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 4/5b*, **1976**, 1465.
- 126 D. R. Kearns, *Chem. Rev.* **1971** 71, 395.
- 127 A. A. Frimer, *Chem. Rev.* **1979** 79, 359.
- 128 E. L. Clennan, K. Nagraba *J. Am. Chem. Soc* **1988**,110, 4312.
- 129 P. D. Bartlett, A. P. Schaap, *J. Am. Chem. Soc* **1970**, 92, 3223.
- 130 F. D. Weiss, S. C. O. O'Brien, J. L. Eklind, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4464.
- 131 G. H. Posner, M. Weizberg, W. M. Nelson, B. L. Murr, H. H. Seliger, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**,109, 278.
- 132 R. Curci, L. Lopez, L. Troisi, S. M. K. Rashid, A. P. Schaap, *Tetrahedron Lett.* **1987**,28, 5319.
- 133 J. A. Campbell, *Allgemeine Chemie*, Verlag Chemie Deerfield Beach (Florida), Basel, **1980**, 354.
- 134 H. Breuer, *DTV-Atlas Chemie, Bd 1, Allgemeine und Anorganische Chemie*, Deutscher Taschenbuch Verlag, München, **1981**, 70.
- 135 J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.
- 136 D. Lenoir, *Synthesis* **1989**, 883.
- 137 A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 171.
- 138 J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708.
- 139 A. Fürstner D. N. Jumbam, H. Weidmann, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6695.
- 140 A. Fürstner, H. Weidmann, *Synthesis* **1987**, 1071.
- 141 R. Shimshi, R. J. Cross, M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc* **1997**, 119, 1163
- 142 R. Tellgmann, N. Krawez, S.-H. Lin, I. V. Hertel, E. E. B. Campbell, *Nature* **1996**, 382, 407.
- 143 T. Almeida Murphy, *Dissertation*, Humboldt-Universität Berlin, **1996**.
- 144 A. Weidinger, B. Pietzak, M. Waiblinger, T. Almeida Murphy in *Molecular Nanostructures, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials* **1997**, 173.
- 145 B. Pietzak, M. Waiblinger, T. Almeida Murphy, A. Weidinger, M. Höhne, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 279, 259.

- 146 M. Waiblinger, *Diplomarbeit*, Universität Konstanz, **1997**.
- 147 W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart, Leipzig **1994**, 527.
- 148 B. Pietzak, M. Waiblinger, T. Almeida Murphy, A. Weidinger, M. Höhne, E. Dietel, A. Hirsch in *Molecular Nanostructures, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials* **1997**, 180.
- 149 H. Mauser, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, bislang unveröffentlichte Ergebnisse
- 150 H. Mauser, N. J. R. van Eikema Hommes, T. Clark, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2858.
- 151 H. Mauser, A. Hirsch, N. J. R. van Eikema Hommes, T. Clark, *J. Mol. Model.* **1997**, *3*, 415.
- 152 E. Dietel, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, Manuskript in Vorbereitung.

7. Anhang: Kristallstrukturanalyse von C₆₀N₃MEM (1b)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₆₀N₃MEM **1b**

Empirical formula	C ₆₄ H ₉ N ₃ O ₂
Formula weight	851.74
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 17.057(3) Å alpha = 90 deg. b = 14.108(3) Å beta = 104.41(3) deg. c = 13.947(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	3250.6(11) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.740 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.106 mm ⁻¹
F(000)	1720
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.23 to 23.02 deg.
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 0
Reflections collected	4746
Independent reflections	4527 [R(int) = 0.0407]
Reflections [I > 2σ(I)]	2400
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4527 / 0 / 623
Goodness-of-fit on F ²	1.048
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0906, wR2 = 0.1755
R indices (all data)	R1 = 0.1706, wR2 = 0.2133
Largest diff. peak and hole	0.335 and -0.288 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for 1. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6005(4)	-1318(5)	2332(5)	34(2)
C(2)	6102(4)	-1828(5)	1366(5)	31(2)
C(3)	6065(4)	-1180(5)	479(5)	30(2)
C(4)	5846(4)	-249(5)	466(6)	38(2)
C(5)	5735(4)	214(5)	1367(7)	44(2)
C(6)	5874(4)	-244(5)	2243(6)	38(2)
C(7)	6318(5)	192(6)	3134(7)	50(2)
C(8)	6840(5)	-495(6)	3714(5)	47(2)
C(9)	6734(5)	1381(5)	3195(5)	41(2)
C(10)	7387(4)	1951(5)	3220(5)	36(2)
C(11)	7485(4)	-2421(5)	2332(5)	36(2)
C(12)	6920(4)	-2311(4)	1454(5)	27(2)
C(13)	7185(4)	-2145(4)	566(5)	31(2)

C(14)	6666(4)	-1449(5)	-27(5)	33(2)
C(15)	6980(5)	-795(5)	-590(5)	41(2)
C(16)	6715(5)	169(6)	-615(5)	43(2)
C(17)	6162(4)	433(5)	-103(6)	44(2)
C(18)	6261(4)	1329(5)	438(7)	47(2)
C(19)	6002(4)	1200(5)	1322(7)	46(2)
C(20)	6406(4)	1652(5)	2205(7)	44(2)
C(21)	6560(5)	1140(6)	3117(7)	51(2)
C(22)	7358(5)	1411(6)	3699(6)	46(2)
C(23)	7872(5)	749(6)	4271(5)	50(2)
C(24)	7598(5)	-223(6)	4289(5)	46(2)
C(25)	8282(5)	-825(6)	4322(5)	53(2)
C(26)	8185(5)	-1670(5)	3796(5)	46(2)
C(27)	8766(4)	-1970(5)	3270(6)	41(2)
C(28)	8334(4)	-2435(5)	2375(5)	35(2)
C(29)	8590(4)	-2311(5)	1513(6)	36(2)
C(30)	8011(4)	-2161(5)	593(5)	34(2)
C(31)	8327(4)	-1481(5)	23(5)	39(2)
C(32)	7827(5)	-819(6)	-548(5)	45(2)
C(33)	8099(5)	158(6)	-565(5)	49(2)
C(34)	7413(5)	751(6)	-619(5)	43(2)
C(35)	7503(5)	1610(5)	-100(5)	43(2)
C(36)	6922(4)	1906(5)	428(6)	48(2)
C(37)	7355(4)	2378(5)	1334(7)	45(2)
C(38)	7104(5)	2243(5)	2206(7)	49(2)
C(39)	7692(5)	2103(5)	3132(6)	45(2)
C(40)	8515(4)	2096(5)	3150(6)	39(2)
C(41)	9043(4)	1403(5)	3767(5)	39(2)
C(42)	8729(5)	740(6)	4303(5)	44(2)
C(43)	8990(5)	-235(6)	4331(5)	48(2)
C(44)	9543(5)	-527(6)	3811(6)	48(2)
C(45)	9430(4)	-1412(5)	3288(6)	48(2)
C(46)	9697(4)	-1276(5)	2381(7)	43(2)
C(47)	9293(4)	-1705(5)	1515(6)	42(2)
C(48)	9123(4)	-1190(6)	588(6)	47(2)
C(49)	9378(4)	-266(5)	573(6)	44(2)
C(50)	8847(5)	432(6)	-20(6)	45(2)
C(51)	8967(4)	1312(5)	512(5)	37(2)
C(52)	8307(5)	1892(5)	480(5)	38(2)
C(53)	8207(4)	2366(5)	1356(6)	39(2)
C(54)	8777(4)	2227(5)	2248(6)	37(2)
C(55)	9456(4)	1618(5)	2296(5)	32(2)
C(56)	9549(4)	1178(5)	1442(6)	41(2)
C(57)	9813(4)	188(5)	1485(6)	41(2)
C(58)	9970(4)	-302(5)	2368(6)	38(2)
C(59)	9875(4)	156(5)	3254(6)	41(2)
C(60)	9621(4)	1099(5)	3231(5)	36(2)
N(1)	5407(3)	-2477(4)	1188(5)	44(2)
N(2)	5011(4)	-2456(5)	1914(6)	62(2)
N(3)	5270(4)	-1816(5)	2557(6)	64(2)
C(61)	5209(4)	-3195(5)	422(6)	47(2)
O(1)	5772(3)	-3944(3)	566(4)	44(1)
C(62)	5733(5)	-4575(6)	1350(6)	54(2)
C(63)	6457(5)	-5204(5)	1527(6)	54(2)
O(2)	7158(4)	-4653(4)	1949(5)	74(2)
C(64)	7885(5)	-5090(6)	1962(6)	57(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 1.

Bond lengths [Å]			
C(1)-C(9)	1.503(10)	C(29)-C(47)	1.472(10)
C(1)-C(6)	1.532(10)	C(30)-C(31)	1.434(10)
C(1)-N(3)	1.536(8)	C(31)-C(32)	1.377(11)
C(1)-C(2)	1.573(9)	C(31)-C(48)	1.450(10)
C(2)-N(1)	1.470(8)	C(32)-C(33)	1.456(11)
C(2)-C(3)	1.527(9)	C(33)-C(50)	1.368(10)
C(2)-C(12)	1.530(9)	C(33)-C(34)	1.424(11)
C(3)-C(4)	1.364(9)	C(34)-C(35)	1.401(10)
C(3)-C(14)	1.433(9)	C(35)-C(36)	1.436(11)
C(4)-C(17)	1.435(10)	C(35)-C(52)	1.463(10)
C(4)-C(5)	1.470(11)	C(36)-C(37)	1.457(11)
C(5)-C(6)	1.350(11)	C(37)-C(38)	1.399(11)
C(5)-C(19)	1.470(10)	C(37)-C(53)	1.446(10)
C(6)-C(7)	1.423(11)	C(38)-C(39)	1.439(11)
C(7)-C(21)	1.401(10)	C(39)-C(40)	1.397(10)
C(7)-C(8)	1.424(11)	C(40)-C(54)	1.446(10)
C(8)-C(24)	1.395(11)	C(40)-C(41)	1.457(10)
C(8)-C(9)	1.433(10)	C(41)-C(42)	1.386(10)
C(9)-C(10)	1.366(10)	C(41)-C(60)	1.444(10)
C(10)-C(26)	1.453(10)	C(42)-C(43)	1.443(11)
C(10)-C(11)	1.451(10)	C(43)-C(44)	1.388(11)
C(11)-C(12)	1.366(9)	C(44)-C(45)	1.435(11)
C(11)-C(28)	1.434(9)	C(44)-C(59)	1.439(10)
C(12)-C(13)	1.440(9)	C(45)-C(46)	1.460(11)
C(13)-C(30)	1.400(9)	C(46)-C(47)	1.373(10)
C(13)-C(14)	1.438(9)	C(46)-C(58)	1.453(10)
C(14)-C(15)	1.402(10)	C(47)-C(48)	1.447(11)
C(15)-C(32)	1.431(10)	C(48)-C(49)	1.376(10)
C(15)-C(16)	1.432(10)	C(49)-C(50)	1.449(11)
C(16)-C(17)	1.369(10)	C(49)-C(57)	1.453(10)
C(16)-C(34)	1.447(10)	C(50)-C(51)	1.435(10)
C(17)-C(18)	1.460(11)	C(51)-C(52)	1.383(10)
C(18)-C(36)	1.393(10)	C(51)-C(56)	1.438(10)
C(18)-C(19)	1.422(11)	C(52)-C(53)	1.439(10)
C(19)-C(20)	1.405(11)	C(53)-C(54)	1.389(10)
C(20)-C(21)	1.430(11)	C(54)-C(55)	1.431(9)
C(20)-C(38)	1.454(10)	C(55)-C(56)	1.386(10)
C(21)-C(22)	1.452(11)	C(55)-C(60)	1.461(9)
C(22)-C(23)	1.388(11)	C(56)-C(57)	1.465(10)
C(22)-C(39)	1.459(10)	C(57)-C(58)	1.379(10)
C(23)-C(24)	1.451(11)	C(58)-C(59)	1.439(10)
C(23)-C(42)	1.452(11)	C(59)-C(60)	1.396(10)
C(24)-C(25)	1.436(12)	N(1)-N(2)	1.350(8)
C(25)-C(26)	1.388(11)	N(1)-C(61)	1.450(9)
C(25)-C(43)	1.463(10)	N(2)-N(3)	1.272(9)
C(26)-C(27)	1.436(11)	C(61)-O(1)	1.408(8)
C(27)-C(45)	1.374(10)	O(1)-C(62)	1.425(9)
C(27)-C(28)	1.440(10)	C(62)-C(63)	1.490(10)
C(28)-C(29)	1.388(10)	C(63)-O(2)	1.425(9)
C(29)-C(30)	1.427(10)	O(2)-C(64)	1.380(9)
angles [deg]			
C(9)-C(1)-C(6)	101.5(6)	C(30)-C(31)-C(48)	108.5(7)
C(9)-C(1)-N(3)	111.4(6)	C(31)-C(32)-C(15)	120.9(7)

C(6)-C(1)-N(3)	111.1(6)	C(31)-C(32)-C(33)	119.8(7)
C(9)-C(1)-C(2)	114.6(6)	C(15)-C(32)-C(33)	107.4(8)
C(6)-C(1)-C(2)	115.3(6)	C(50)-C(33)-C(34)	120.2(8)
N(3)-C(1)-C(2)	103.4(5)	C(50)-C(33)-C(32)	121.0(8)
N(1)-C(2)-C(3)	111.5(6)	C(34)-C(33)-C(32)	107.2(7)
N(1)-C(2)-C(12)	114.7(5)	C(35)-C(34)-C(33)	119.9(7)
C(3)-C(2)-C(12)	100.7(5)	C(35)-C(34)-C(16)	118.2(8)
N(1)-C(2)-C(1)	100.2(5)	C(33)-C(34)-C(16)	109.4(7)
C(3)-C(2)-C(1)	115.4(6)	C(34)-C(35)-C(36)	121.0(7)
C(12)-C(2)-C(1)	115.1(6)	C(34)-C(35)-C(52)	119.2(7)
C(4)-C(3)-C(14)	118.4(7)	C(36)-C(35)-C(52)	108.0(7)
C(4)-C(3)-C(2)	122.9(7)	C(18)-C(36)-C(35)	120.0(8)
C(14)-C(3)-C(2)	110.4(6)	C(18)-C(36)-C(37)	119.7(8)
C(3)-C(4)-C(17)	120.9(7)	C(35)-C(36)-C(37)	108.1(7)
C(3)-C(4)-C(5)	120.6(7)	C(38)-C(37)-C(53)	120.2(7)
C(17)-C(4)-C(5)	108.7(7)	C(38)-C(37)-C(36)	119.5(7)
C(6)-C(5)-C(4)	122.0(7)	C(53)-C(37)-C(36)	107.7(7)
C(6)-C(5)-C(19)	120.3(8)	C(37)-C(38)-C(39)	120.2(7)
C(4)-C(5)-C(19)	106.1(7)	C(37)-C(38)-C(20)	120.3(8)
C(5)-C(6)-C(7)	121.3(7)	C(39)-C(38)-C(20)	108.1(8)
C(5)-C(6)-C(1)	122.4(7)	C(40)-C(39)-C(38)	119.3(7)
C(7)-C(6)-C(1)	108.7(7)	C(40)-C(39)-C(22)	120.8(8)
C(21)-C(7)-C(8)	120.9(8)	C(38)-C(39)-C(22)	107.4(7)
C(21)-C(7)-C(6)	119.5(8)	C(39)-C(40)-C(54)	120.6(7)
C(8)-C(7)-C(6)	108.9(7)	C(39)-C(40)-C(41)	119.0(7)
C(24)-C(8)-C(7)	119.9(8)	C(54)-C(40)-C(41)	108.7(6)
C(24)-C(8)-C(9)	120.9(8)	C(42)-C(41)-C(60)	119.0(7)
C(7)-C(8)-C(9)	108.9(7)	C(42)-C(41)-C(40)	120.5(7)
C(10)-C(9)-C(8)	120.1(7)	C(60)-C(41)-C(40)	107.2(6)
C(10)-C(9)-C(1)	124.2(7)	C(41)-C(42)-C(43)	120.0(8)
C(8)-C(9)-C(1)	109.1(7)	C(41)-C(42)-C(23)	119.9(8)
C(9)-C(10)-C(26)	119.9(7)	C(43)-C(42)-C(23)	108.2(7)
C(9)-C(10)-C(11)	120.9(7)	C(44)-C(43)-C(42)	120.9(7)
C(26)-C(10)-C(11)	107.8(7)	C(44)-C(43)-C(25)	119.5(8)
C(12)-C(11)-C(28)	121.3(7)	C(42)-C(43)-C(25)	107.1(8)
C(12)-C(11)-C(10)	120.5(6)	C(43)-C(44)-C(45)	120.0(8)
C(28)-C(11)-C(10)	107.5(6)	C(43)-C(44)-C(59)	119.5(7)
C(11)-C(12)-C(13)	119.2(6)	C(45)-C(44)-C(59)	109.3(8)
C(11)-C(12)-C(2)	123.3(6)	C(27)-C(45)-C(44)	120.9(8)
C(13)-C(12)-C(2)	109.5(6)	C(27)-C(45)-C(46)	119.6(7)
C(30)-C(13)-C(14)	119.9(6)	C(44)-C(45)-C(46)	107.1(7)
C(30)-C(13)-C(12)	120.2(6)	C(47)-C(46)-C(58)	119.9(8)
C(14)-C(13)-C(12)	109.0(6)	C(47)-C(46)-C(45)	120.5(7)
C(15)-C(14)-C(3)	121.4(7)	C(58)-C(46)-C(45)	107.8(7)
C(15)-C(14)-C(13)	120.3(6)	C(46)-C(47)-C(48)	120.6(7)
C(3)-C(14)-C(13)	108.2(6)	C(46)-C(47)-C(29)	119.2(7)
C(14)-C(15)-C(32)	119.0(7)	C(48)-C(47)-C(29)	107.9(7)
C(14)-C(15)-C(16)	118.5(7)	C(49)-C(48)-C(47)	119.7(7)
C(32)-C(15)-C(16)	109.4(7)	C(49)-C(48)-C(31)	121.1(8)
C(17)-C(16)-C(15)	120.0(7)	C(47)-C(48)-C(31)	107.2(7)
C(17)-C(16)-C(34)	121.5(7)	C(48)-C(49)-C(50)	119.9(7)
C(15)-C(16)-C(34)	106.5(7)	C(48)-C(49)-C(57)	119.9(8)
C(16)-C(17)-C(4)	120.6(7)	C(50)-C(49)-C(57)	108.1(7)
C(16)-C(17)-C(18)	119.9(7)	C(33)-C(50)-C(51)	121.7(8)
C(4)-C(17)-C(18)	107.8(7)	C(33)-C(50)-C(49)	119.3(7)
C(36)-C(18)-C(19)	120.7(8)	C(51)-C(50)-C(49)	107.8(7)
C(36)-C(18)-C(17)	119.3(8)	C(52)-C(51)-C(50)	119.0(7)
C(19)-C(18)-C(17)	108.5(7)	C(52)-C(51)-C(56)	118.8(7)
C(20)-C(19)-C(18)	120.7(7)	C(50)-C(51)-C(56)	109.2(7)

C(20)-C(19)-C(5)	118.8(8)	C(51)-C(52)-C(53)	121.0(7)
C(18)-C(19)-C(5)	108.9(7)	C(51)-C(52)-C(35)	120.0(7)
C(19)-C(20)-C(21)	119.4(7)	C(53)-C(52)-C(35)	107.6(7)
C(19)-C(20)-C(38)	119.0(8)	C(54)-C(53)-C(37)	119.7(7)
C(21)-C(20)-C(38)	108.7(7)	C(54)-C(53)-C(52)	119.4(7)
C(7)-C(21)-C(20)	120.5(8)	C(37)-C(53)-C(52)	108.5(7)
C(7)-C(21)-C(22)	118.8(8)	C(53)-C(54)-C(55)	120.3(7)
C(20)-C(21)-C(22)	107.6(7)	C(53)-C(54)-C(40)	119.9(7)
C(23)-C(22)-C(21)	120.9(8)	C(55)-C(54)-C(40)	107.8(6)
C(23)-C(22)-C(39)	119.1(7)	C(56)-C(55)-C(54)	119.6(7)
C(21)-C(22)-C(39)	108.2(8)	C(56)-C(55)-C(60)	120.3(7)
C(22)-C(23)-C(24)	119.1(8)	C(54)-C(55)-C(60)	108.4(6)
C(22)-C(23)-C(42)	120.7(7)	C(55)-C(56)-C(51)	121.0(7)
C(24)-C(23)-C(42)	108.5(8)	C(55)-C(56)-C(57)	119.5(7)
C(8)-C(24)-C(25)	119.0(7)	C(51)-C(56)-C(57)	107.4(7)
C(8)-C(24)-C(23)	120.4(8)	C(58)-C(57)-C(49)	120.3(7)
C(25)-C(24)-C(23)	107.3(7)	C(58)-C(57)-C(56)	120.2(7)
C(26)-C(25)-C(24)	120.2(7)	C(49)-C(57)-C(56)	107.4(7)
C(26)-C(25)-C(43)	118.9(9)	C(57)-C(58)-C(46)	119.5(7)
C(24)-C(25)-C(43)	109.0(7)	C(57)-C(58)-C(59)	120.3(7)
C(25)-C(26)-C(27)	121.1(7)	C(46)-C(58)-C(59)	108.0(7)
C(25)-C(26)-C(10)	119.9(8)	C(60)-C(59)-C(44)	119.3(7)
C(27)-C(26)-C(10)	107.9(7)	C(60)-C(59)-C(58)	120.6(7)
C(45)-C(27)-C(26)	119.5(7)	C(44)-C(59)-C(58)	107.8(7)
C(45)-C(27)-C(28)	121.2(8)	C(59)-C(60)-C(41)	121.3(7)
C(26)-C(27)-C(28)	107.9(6)	C(59)-C(60)-C(55)	119.2(7)
C(29)-C(28)-C(11)	119.6(6)	C(41)-C(60)-C(55)	108.0(6)
C(29)-C(28)-C(27)	119.3(7)	N(2)-N(1)-C(61)	20.0(6)
C(11)-C(28)-C(27)	108.8(6)	N(2)-N(1)-C(2)	113.1(6)
C(28)-C(29)-C(30)	120.0(6)	C(61)-N(1)-C(2)	126.1(6)
C(28)-C(29)-C(47)	120.3(7)	N(3)-N(2)-N(1)	113.1(6)
C(30)-C(29)-C(47)	107.2(7)	N(2)-N(3)-C(1)	109.9(6)
C(13)-C(30)-C(29)	119.6(7)	O(1)-C(61)-N(1)	113.2(6)
C(13)-C(30)-C(31)	119.3(7)	C(61)-O(1)-C(62)	114.7(6)
C(29)-C(30)-C(31)	109.1(6)	O(1)-C(62)-C(63)	107.7(6)
C(32)-C(31)-C(30)	120.7(7)	O(2)-C(63)-C(62)	108.6(6)
C(32)-C(31)-C(48)	118.9(7)	C(64)-O(2)-C(63)	114.8(6)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	28(4)	40(4)	41(5)	-11(4)	20(3)	-14(3)
C(2)	20(4)	27(4)	44(4)	0(3)	8(3)	-9(3)
C(3)	22(4)	29(4)	33(4)	-5(3)	-6(3)	-7(3)
C(4)	12(3)	45(5)	48(5)	7(4)	-10(3)	-2(3)
C(5)	15(4)	45(5)	69(6)	-6(5)	8(4)	7(3)
C(6)	21(4)	37(4)	64(6)	-8(4)	24(4)	-5(3)
C(7)	43(5)	55(6)	66(6)	-20(5)	40(5)	-16(4)
C(8)	65(6)	61(6)	29(5)	-2(4)	36(4)	-21(5)
C(9)	56(5)	38(5)	34(5)	3(4)	21(4)	-24(4)
C(10)	49(5)	30(4)	31(4)	14(3)	11(4)	-11(4)
C(11)	41(4)	16(4)	49(5)	2(3)	10(4)	-3(3)
C(12)	27(4)	17(3)	34(4)	-2(3)	4(3)	-10(3)
C(13)	39(4)	18(4)	36(4)	-15(3)	10(3)	-7(3)
C(14)	40(4)	36(4)	24(4)	-19(3)	7(3)	-14(3)

C(15)	50(5)	46(5)	20(4)	-15(4)	-2(4)	-18(4)
C(16)	49(5)	53(5)	20(4)	3(4)	-3(4)	-10(4)
C(17)	34(4)	35(4)	45(5)	21(4)	-23(4)	0(4)
C(18)	29(4)	30(4)	72(6)	20(4)	-10(4)	12(4)
C(19)	27(4)	30(4)	76(6)	-4(4)	4(4)	18(4)
C(20)	32(4)	32(4)	72(6)	-15(4)	19(4)	8(4)
C(21)	43(5)	47(5)	77(7)	-26(5)	43(5)	-4(4)
C(22)	56(5)	46(5)	47(5)	-24(4)	33(5)	-11(4)
C(23)	72(6)	64(6)	20(4)	-17(4)	21(4)	-21(5)
C(24)	72(6)	50(5)	20(4)	-5(4)	20(4)	-23(5)
C(25)	72(6)	49(5)	23(5)	8(4)	-15(4)	-30(5)
C(26)	65(6)	40(5)	26(4)	24(4)	-5(4)	-13(4)
C(27)	34(4)	25(4)	49(5)	13(4)	-16(4)	9(3)
C(28)	38(4)	18(4)	44(5)	7(3)	2(4)	3(3)
C(29)	27(4)	18(4)	62(6)	-11(4)	12(4)	12(3)
C(30)	34(4)	25(4)	48(5)	-21(4)	19(4)	-2(3)
C(31)	46(5)	44(5)	35(5)	-26(4)	27(4)	-8(4)
C(32)	62(6)	55(6)	22(4)	-24(4)	20(4)	-24(5)
C(33)	64(6)	70(6)	19(4)	-4(4)	24(4)	-25(5)
C(34)	62(5)	54(5)	11(4)	12(4)	4(4)	-17(5)
C(35)	56(5)	39(5)	28(4)	21(4)	-4(4)	-2(4)
C(36)	41(5)	31(4)	62(6)	29(4)	-9(4)	6(4)
C(37)	42(5)	17(4)	72(6)	10(4)	4(5)	9(3)
C(38)	46(5)	19(4)	83(7)	-12(4)	15(5)	6(4)
C(39)	58(5)	25(4)	57(6)	-30(4)	24(5)	-8(4)
C(40)	38(4)	23(4)	52(5)	-20(4)	3(4)	-10(3)
C(41)	38(4)	43(5)	30(4)	-10(4)	-2(4)	-15(4)
C(42)	54(5)	61(6)	12(4)	-9(4)	-1(4)	-22(4)
C(43)	53(5)	53(5)	26(4)	9(4)	-16(4)	-15(4)
C(44)	36(4)	44(5)	46(5)	10(4)	-27(4)	-5(4)
C(45)	29(4)	30(4)	71(6)	12(4)	-16(4)	8(4)
C(46)	14(4)	30(4)	79(6)	2(4)	-1(4)	9(3)
C(47)	29(4)	26(4)	71(6)	-12(4)	14(4)	9(3)
C(48)	31(4)	53(5)	66(6)	-29(5)	29(4)	-8(4)
C(49)	33(4)	46(5)	67(6)	-18(5)	38(4)	-14(4)
C(50)	50(5)	54(5)	41(5)	-7(4)	31(4)	-21(4)
C(51)	41(4)	42(5)	36(5)	6(4)	22(4)	-13(4)
C(52)	55(5)	30(4)	29(4)	14(4)	8(4)	-17(4)
C(53)	35(4)	19(4)	58(6)	11(4)	3(4)	-3(3)
C(54)	39(4)	21(4)	52(5)	-2(4)	16(4)	-14(3)
C(55)	22(4)	27(4)	48(5)	-2(4)	11(3)	-14(3)
C(56)	18(4)	38(5)	2(6)	3(4)	21(4)	-14(3)
C(57)	19(4)	46(5)	62(6)	-5(4)	20(4)	-6(3)
C(58)	11(3)	40(5)	61(6)	-7(4)	7(3)	6(3)
C(59)	18(4)	34(4)	59(5)	6(4)	-16(4)	-4(3)
C(60)	27(4)	36(4)	38(5)	-4(4)	-8(3)	-21(3)
N(1)	32(3)	42(4)	61(4)	-9(3)	15(3)	-18(3)
N(2)	51(4)	56(5)	84(6)	-16(4)	27(4)	-19(4)
N(3)	60(5)	66(5)	80(6)	-15(4)	44(4)	-34(4)
C(61)	33(4)	33(4)	65(6)	-4(4)	-9(4)	-11(4)
O(1)	41(3)	42(3)	47(3)	1(3)	9(3)	-9(3)
C(62)	48(5)	51(5)	64(6)	14(5)	17(4)	-1(4)
C(63)	59(6)	36(5)	65(6)	-2(4)	14(5)	6(4)
O(2)	50(4)	60(4)	97(5)	-25(4)	-6(3)	6(3)
C(64)	64(6)	61(6)	46(5)	2(4)	15(4)	6(5)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1.

	x	y	z	U(eq)
H(61A)	4683(4)	-3447(5)	403(6)	82(10)
H(61B)	5185(4)	-2905(5)	-208(6)	82(10)
H(62A)	5241(5)	-4935(6)	1185(6)	82(10)
H(62B)	5750(5)	-4220(6)	1942(6)	82(10)
H(63A)	6497(5)	-5462(5)	904(6)	82(10)
H(63B)	6409(5)	-5718(5)	1959(6)	82(10)
H(64A)	8319(5)	-4669(6)	2259(6)	82(10)
H(64B)	7930(5)	-5662(6)	2345(6)	82(10)
H(64C)	7912(5)	-5239(6)	1300(6)	82(10)

Lebenslauf

Persönliche Daten

<i>Name</i>	Berthold Nuber
<i>geboren am</i>	18. März 1968
<i>Familienstand</i>	ledig

Schulbildung

1974-1978	Mörike Grundschule Nürtingen
1978-1987	Hölderlin-Gymnasium Nürtingen
	20. Mai 1987 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

<i>Oktober 1987-Dezember 1988</i>	in Leipheim und Lagerlechfeld
-----------------------------------	-------------------------------

Studiengang

<i>ab Sommersemester 1989</i>	Eberhard Karls-Universität Tübingen Fakultät für Chemie und Pharmazie Fachrichtung Chemie
-------------------------------	---

23. Oktober 1992	Diplomvorprüfung
------------------	------------------

<i>Oktober/November 1994</i> <i>Dezember 1994-Juni 1995</i>	mündliche Diplomprüfung Diplomarbeit „Synthese stickstofffunktionalisierter [70]Fullerenderivate und massenspektrometrischer Nachweis von $C_{69}N^+$ an den Instituten für Organische Chemie der Eberhard Karls-Universität Tübingen und der Technischen Universität Karlsruhe
--	--

<i>15. Juni 1995</i>	Diplom
----------------------	--------

<i>Juli 1995-Januar 1998</i>	Anfertigung der vorliegenden Arbeit an den Instituten für Organische Chemie der Technischen Universität Karlsruhe und ab Oktober 1995 an der Friedrich Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
------------------------------	--