

Additions- und Substitutionsreaktionen zur Funktionalisierung von Fullerenen

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Lars Ulmer
Bielefeld 2002

*Meiner Frau Heidi
und meinen Kindern
Jonathan, Lukas und Johanna*

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Universitätsprofessor Dr. Jochen Mattay

am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld in der Zeit von Juni 1997 bis Januar 2002 erstellt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Mattay für die interessante Themenstellung, die Betreuung dieser Arbeit durch stete Diskussionsbereitschaft und Anregungen und die Schaffung hervorragender Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. N. Sewald danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Im Verlauf dieser Arbeit ist mir in vielfältiger Weise Hilfe zuteil geworden. Allen daran Beteiligten möchte ich herzlich danken.

Herrn Dr. Christian Wolff und den Angestellten der NMR-Abteilung des Instituts für Organische Chemie, Kiel, danke ich für die Messungen und Diskussionen bei der Auswertung von NMR-Spektren. Herrn Peter Mester, Fakultät für Chemie, Bielefeld, danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Langzeitmessungen.

Herrn Dr. Heinrich Luftmann, Organisch-Chemisches Institut, Münster, und Herrn Dr. Matthias Letzel, Fakultät für Chemie, Bielefeld danke ich für Durchführung massenspektrometrischer Untersuchungen.

Den Angestellten des Instituts für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld sei gedankt für die Anfertigung von Spektren, die Versorgung mit Chemikalien sowie für die Hilfestellungen bei Computerproblemen und Verwaltungsangelegenheiten.

Herrn Dr. Lars Christmann danke ich für die aufrichtige Freundschaft und die vielen gemeinsamen Stunden in angenehmer und wohlriechender Atmosphäre. Herrn Heiko Rinderhagen danke ich für die fruchtbaren Diskussionen die Chemie betreffend, die Durchführung quantenchemischer Rechnungen und ein überaus unterhaltsames und entspannendes Wochenende auf Juist. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Philip Schmoltd und Herrn Ceno Agena für die tollen Jahre der vom ersten Tag an gemeinsam verbrachten Universitätsausbildung und Herrn Christian Schiel für die vielen Tips und Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Frau Juliane Grota danke ich für die Hilfe bei der Aufnahme zahlreicher Cyclovoltammogramme und das Waschen – Schneiden – Legen. Herrn Jens Bunte bin ich neben den Anregungen zur Chemie insbesondere für die 2000 gemeinsamen Kilometer per Fahrrad dankbar. Herrn Thomas Geisler danke ich für die Bereitstellung von Vorstufen. Frau Sylvia Scheffler und Herrn Thomas Huber möchte ich für die im Rahmen der Blockpraktika geleisteten Beiträge danken.

Bei allen weiteren Mitgliedern der Arbeitskreise Mattay und Kuck bedanke ich mich für die Kollegialität, die Hilfsbereitschaft und das freundschaftliche Arbeitsklima.

Mein tiefempfundener Dank gilt meiner Frau Heidi und meinen Kindern Jonathan, Lukas und Johanna, die mich jederzeit mit Liebe, Fürsorge und Geduld unterstützt haben und meinen Eltern, Schwiegereltern und Geschwistern für die Unterstützung, Förderung und Liebe während der gesamten Universitätsjahre.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	ALLGEMEINER TEIL	4
2.1	Struktur der Fullerene	4
2.2	Chemische Eigenschaften der Fullerene	7
2.3	Exohedrale Funktionalisierungen	9
2.3.1	Nukleophile Additionen und Radikaladditionen	9
2.3.2	Cycloadditionen	11
2.4	Regiochemie bei Mehrfachadditionen	19
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	27
3.1	Zielsetzung	27
3.2	Synthese von Azafulleroiden und Aziridinofullerenen	31
3.2.1	Thermisch angeregte Addition von Sulfonylaziden an C ₆₀	31
3.2.2	Photochemische Umlagerung der Aza[60]fulleroide zu den korrespondierenden Aziridinofullerene	36
3.2.3	Thermisch angeregte Addition von Sulfonylaziden an C ₇₀	37
3.2.4	Untersuchung der synthetisierten [60]- und [70]Fullerenderivate durch Cyclovoltammetrie	42
3.3	Versuche zur Synthese des Azafulleroids 1,6-C₆₀NH	46
3.3.1	Versuche zur Spaltung der Sulfonamidbindung in 37 mit Natriummethanolat und Natriumethanolat	48
3.3.2	Versuche zur Spaltung der Sulfonamidbindung in 37 mit höheren Alkoholaten	56
3.3.4	Versuche zur Spaltung der Sulfonamidbindung in 37 mit Säuren	57

3.4	Addition von Nukleophilen an Fullerenderivate	61
3.4.1	Addition von Diolaten an das Azafulleroid 37	61
3.4.2	Amine als Nukleophile in der Reaktion mit dem Azafulleroid 37 und dem Monomethoxyaddukt 72	73
3.5	Addition von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (34) an Fullerenderivate und Versuche zur Funktionalisierung der entstandenen Addukte	76
3.5.1	Additionen von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (34) an C ₆₀ und an monosubstituierte [60]- und [70]-Fullerenderivate	76
3.5.2	Versuche zur Spaltung des Triazoldionringes von 39	84
4	ZUSAMMENFASSUNG	94
5	EXPERIMENTELLER TEIL	101
5.1	Allgemeine Methoden	101
5.2	Addition der Sulfonylazide 31, 32 und 33 an C₆₀	105
5.2.1	Synthese von 1,6-(<i>N</i> -Methylsulfonyl)aza[60]fulleroid (57) und <i>N</i> - Methylsulfonylaziridino-[2',3':1,2]-[60]fulleren (61)	105
5.2.2	Synthese von 1,6-[<i>N</i> -(6'-Methoxyphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (58)	107
5.2.3	Thermische Reaktion von <i>N</i> -(4-Nitrophenyl)sulfonylazid (33) mit C ₆₀	108
5.3	Photochemische Umlagerung der Azafulleroide 57 und 58 zu den korrespondierenden Aziridinofullerenen 61 und 63	109
5.3.1	Synthese von <i>N</i> -Methylsulfonylaziridino-[2',3':1,2]-[60]fulleren (61)	109
5.3.2	Synthese von <i>N</i> -(6'-Methoxyphenylsulfonyl)aziridino-[2',3':1,2]- [60]fulleren (63)	109
5.4	Addition der Sulfonylazide 31 und 32 an C₇₀	111
5.4.1	Synthese von 2,3-(<i>N</i> -Methylsulfonyl)aza[70]fulleroid (65)	111
5.4.2	Synthese von 2,3-[<i>N</i> -(6'-Methoxyphenylsulfonyl)]aza[70]fulleroid (68) und 7,8-[<i>N</i> -(6'-Methoxyphenylsulfonyl)]aza[70]fulleroid (69)	112

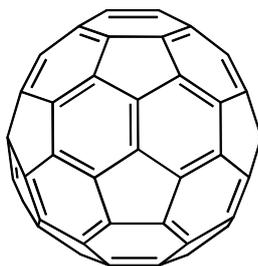
5.5	Addition von Monoalkoholaten an das 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37)	114
5.5.1	Synthese von 1-Methoxy-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (72)	114
5.5.2	Synthese von 1,4-Bismethoxy-1,4-dihydro[60]fulleren (73)	115
5.5.3	Synthese von 1-Ethoxy-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (74)	116
5.5.4	Synthese von 1,4-Bisethoxy-1,4-dihydro[60]fulleren (75)	118
5.5.5	Versuche zur Synthese von 1-Ethoxy-6-methoxy-1,6-dihydro[60]fulleren (76)	119
5.5.6	Synthese von 1- <i>iso</i> -Propoxy-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (77)	121
5.5.7	Versuch der Synthese von 1,4-Bis- <i>iso</i> -propoxy-1,4-dihydro[60]fulleren	122
5.5.8	Versuche der Umsetzung des Azafulleroids 37 mit Natrium- <i>iso</i> -amylat	122
5.5.9	Versuche der Umsetzung des Azafulleroids 37 mit Kalium- <i>tert</i> -butylat	123
5.6	Reaktion von 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) mit Säuren	124
5.6.1	Reaktion von 1-[N-(6'-methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) mit 25proz. Salzsäure	124
5.6.2	Reaktion von 1-[N-(6'-methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) mit 48proz. Bromwasserstoffsäure	124
5.6.3	Reaktion von 1-[N-(6'-methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) mit konz. Schwefelsäure	125
5.6.4	Reaktion von 1-[N-(6'-methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) mit Trifluoressigsäure	126
5.6.5	Synthese von 1,4-Di-(4',4''-methylphenyl)-1,4-dihydro[60]fulleren (78)	126
5.7	Addition von Diolaten an das 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]-aza[60]fulleroid (37)	128
5.7.1	Synthese von 1-[(3'-Hydroxy)-propoxy]-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (85)	128

5.7.2	Synthese von 1-[(4'-Hydroxy)-butoxy]-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (86)	129
5.7.3	Synthese von 1-[(5'-Hydroxy)-pentoxy]-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (87)	131
5.7.4	Synthese von 1-[(6'-Hydroxy)-hexyloxy]-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (88)	132
5.7.5	Synthese von 1-[(9'-Hydroxy)-4,7-dioxa-octyloxy]-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (89)	134
5.7.6	Synthese von 5'-Methyl-1',4'-dioxano-[2',3':1,6]-[60]fulleren (90)	135
5.7.7	Synthese von 5'-Methyl-1',4'-dioxepano-[2',3':1,6]-[60]fulleren (91)	136
5.7.8	Versuch der Synthese von 5'-Methyl-1',4'-dioxa-cyclooctano-[2',3':1,6]-[60]fulleren	138
5.7.9	Versuch der Synthese von 5'-Methyl-1',4'-dioxa-cyclononano-[2',3':1,6]-[60]fulleren	138
5.7.10	Versuch der Synthese von 1',4',7',10'-Tetraoxa-cyclododecano-[2',3':1,6]-[60]fulleren	139
5.8	Addition von Aminen an das 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37)	139
5.8.1	Synthese von 1-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]amido-2-(N-ethylamino)-1,2-dihydro[60]fulleren (92)	139
5.8.2	Versuch der Synthese von 1,4-Di-(N-ethyl)amino-1,4-dihydro[60]fulleren	140
5.8.3	Versuch der Addition von N,N-Diethylamin an das Azafulleroid 37	141
5.8.4	Versuch der Addition von N-Methylamin an das Azafulleroid 37	141
5.8.5	Versuch der Addition von N,N-Dimethylamin an das Azafulleroid 37	142
5.8.6	Reaktion des Azafulleroids 37 mit wäßriger Hydrazinlösung	142
5.9	Addition von Aminen an das 1-Methoxy-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (72)	144
5.9.1	Versuch der Addition von N-Ethylamin an 72	144
5.9.2	Versuch der Addition von N,N-Diethylamin an 72	144
5.9.3	Versuch der Addition von N-Methylamin an 72	144

5.9.4	Versuch der Addition von <i>N,N</i> -Dimethylamin an 72	145
5.10	Photochemische Addition von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (34) an C₆₀ und an C₆₀- und C₇₀-Monoaddukte	145
5.10.1	3',5'-Dioxo-4'-methyl-1',2',4'-triazabicyclo[3.2.0]heptano-[6',7':1,2]-[60]fulleren (93)	145
5.10.2	3',5'-Dioxo-4'-methyl-1',2',4'-triazabicyclo[3.2.0]heptano-[6',7':3,4]-(<i>N</i> - <i>tert</i> -butoxycarbonylaziridino-[2'',3''':3,4]-[60]fulleren (94))	146
5.10.3	Versuch der Addition von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (34) an das Aziridinofulleren C ₆₀ NH (21)	148
5.10.4	3',5'-Dioxo-4'-methyl-1',2',4'-triazabicyclo[3.2.0]heptano-[6',7':3,4]-1,6-(<i>N</i> -phenyl)aza[60]fulleroid (95)	148
5.10.5	3',5'-Dioxo-4'-methyl-1',2',4'-triazabicyclo[3.2.0]heptano-[6',7':5,6]-2,3-[<i>N</i> -(6''methylphenyl-sulfonyl)]aza[70]fulleroid (97)	150
5.11	Versuche zur Spaltung des Triazoldionringes in 3',5'-Dioxo-4'-methyl-1',2',4'-triazabicyclo[3.2.0]heptano-[6',7':3,4]-1,6-[<i>N</i>-(6'-methylphenyl-sulfonyl)]aza[60]fulleroid (39)	151
5.11.1	Reaktion von 39 mit wäss. Hydrazinlösung	151
5.11.2	Reaktion von 39 mit Natriummethanolat	153
5.11.3	Reaktion von 39 mit Natrium- <i>iso</i> -propanolat	154
5.11.4	Reaktion von 39 mit Kaliumhydroxid	154
5.11.5	Reaktion von 39 mit Säuren	156
5.11.6	Synthese von 1-[<i>N</i> -(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-2-(4''-methylphenyl)-3',5'-dioxo-4'-methyl-1',2',4'-triazabicyclo[3.2.0]heptano-[6',7':3,4]-1,2-dihydro-[60]fulleren (98)	157
5.11.7	Reaktion von 39 mit Trifluoressigsäure in <i>o</i> -Xylol	159
5.11.8	Reaktion von 39 mit Trifluoressigsäure in Benzol	159
5.11.9	Reaktion von 39 mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan/Wasser	160
6	LITERATUR UND ANMERKUNGEN	161

1 Einleitung

Die Geschichte der Fullerene nahm ihren Ursprung in dem Interesse verschiedener Forschergruppen, Weltraumverhältnisse zu simulieren und interstellare Graphitteilchen zu erzeugen.^[1,2,3] Beim Verdampfen von Graphit mit Hilfe eines von SMALLEY et al. entwickelten Laserverdampfers fanden 1985 KROTO, CURL et al. im Massenspektrum des erzeugten Kohlenstoffrußes ein auffälliges Signal bei 720 amu. Bei entsprechender Einstellung der Versuchsbedingungen erscheint dieses Signal bis zu 40 mal intensiver als die zusätzlich zu beobachtenden Signale, alle mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen.^[2] Als Struktur für diese bis dahin unbekannt Verbindung schlugen sie einen Kohlenstoffcluster in der Gestalt eines gekappten Ikosaeders vor (Abb. 1), ohne allerdings die Struktur beweisen zu können.



1

Abb. 1: Buckminsterfulleren C₆₀ (1).

KRÄTSCHMER et al. entwickelte 1990 unabhängig von KROTO et al. ein Verfahren zur Graphitverdampfung, bei dem anstelle des Lasers ein elektrischer Lichtbogen zur Erzeugung des Kohlenstoffrußes verwendet wird. Es stellte sich heraus, daß die Verdampfung des Graphits bei vergleichsweise hohem Heliumdruck (200 torr anstelle der üblichen 1-10 torr) ein geeignetes Verfahren ist, um Fullerene in makroskopischen Mengen darzustellen.^[3] Sie lieferten durch Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimente schließlich den Beweis für die vorgeschlagene Struktur.

In Erinnerung an die Kuppelkonstruktionen aus Stahl und Glas des Architekten BUCKMINSTER FULLER wurde der C_{60} -Kohlenstoffcluster *Buckminsterfulleren* genannt. Neben C_{60} sind inzwischen weitere clusterförmige Kohlenstoffgebilde mit höheren Massen, zum Beispiel $m/z = 840$ und 912 mit 70 bzw. 76 Kohlenstoffatomen gefunden worden. So steht der Name *Fullerene* inzwischen synonym für alle sphärischen Kohlenstoffmoleküle.

Mit der Möglichkeit der Synthese im Gramm-Maßstab haben die Fullerene Einzug in den Laboralltag der Chemiker erhalten, was sie neben dem allgemeinen Interesse an dieser allotropen Form des Kohlenstoffs vor allem der ungewöhnlichen Eigenschaft, in organischen Lösungsmitteln löslich zu sein, verdanken.

Die Käfigstruktur der Fullerene mit Innenraum, Kohlenstoffnetzwerk und Oberfläche ermöglicht drei Variationen der Chemie von Fullerenen. Das Einbringen von Fremdatomen in den Innenraum wird als endohedrale Funktionalisierung bezeichnet, als Beispiele seien die Fulleren-Lanthaniden-Verbindungen $(La@C_{60})^{[4,5]}$ oder die Einschlußverbindung von Helium in C_{60} $(He@C_{60})^{[6]}$ genannt. Mit dem Zeichen @ wird in der Nomenklatur der Fullerene zum Ausdruck gebracht, daß sich das davor stehende Atom, Ion oder Molekül im Inneren des Fullerenkäfigs befindet. Die Substitution eines Kohlenstoffatoms oder eines Strukturelementes, z.B. eines Fünf- oder Sechsrings, im Fullengerüst durch ein Heteroatom bzw. Heterocyclus entspricht der Modifikation der Oberfläche. MATTAY et al. gelang es als erste, solch eine Heterofullerenspezies in der Gasphase nachzuweisen.^[7]

Die Möglichkeit der Anknüpfung funktioneller Gruppen an der Außenseite, als exohedrale Funktionalisierung bezeichnet, hat sich für den organischen Chemiker als die vielseitigste der drei Varianten herausgestellt, denn so können die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Fullerene mit denen anderer Stoffklassen verknüpft werden.

Das Interesse gilt dabei nicht ausschließlich der Synthese neuer funktionalisierter Fullerene mit immer neuen Methoden, ebenso die physikalischen, chemischen oder biologischen Eigenschaften der Fullerene und ihrer Derivate sind Gegenstand der Untersuchungen. Aufgrund der vielen Doppelbindungen, im C_{60} sind es 30, war von Anfang an auch die Mehrfachaddition von Interesse, wobei die Regiochemie der Additionen eine entscheidende Rolle für die Struktur der entstehenden Verbindung spielt.

Darüber hinaus hat ein Aspekt viele Forscher besonders fasziniert: Die Verknüpfung von exohedralem und endohedralem Funktionalisierung mit dem Ziel, das Kohlenstoffnetzwerk zu öffnen, um Fremdatome oder kleine Moleküle ins Innere der Fullerene einzuschließen und anschließend die geschlossene Netzwerkstruktur wiederherzustellen. Auf dem Weg dorthin ist es RUBIN et al. inzwischen gelungen, den Käfig von C_{60} so weit zu öffnen, daß Heliumatome oder Wasserstoffmoleküle ins Innere des C_{60} -Clusters gelangen können.^[8]

2 Allgemeiner Teil

Seitdem die Fullerene für organisch-chemische Synthesen in ausreichenden Mengen zur Verfügung stehen, wurde eine große Zahl von Reaktionen gefunden, die die Synthese unterschiedlichster Fullerenderivate ermöglichen. Inzwischen haben sich Fullerene als vielseitige Bausteine in der organischen Chemie etabliert, mit der Möglichkeit, Verbindungen mit interessanten chemischen, physikalischen, biologischen und strukturellen Eigenschaften zu erzeugen. Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen, die inzwischen mehrfach ausführlich zusammengefaßt wurden, sind eine Reihe von Syntheseprozessen entwickelt worden.^[9,10a-g] Nach einer Einführung in die strukturellen Eigenschaften der Fullerene soll im Folgenden ein Überblick über die für diese Arbeit wesentlichen Erkenntnisse und Prinzipien der Fullerenchemie gegeben werden.

2.1 Struktur der Fullerene

Alle bekannten Fullerene bestehen aus einem geschlossenen Netzwerk aus anellierten Fünf- und Sechsringen. Dabei entspricht das Aufbauprinzip dem Eulerschen Theorem, demzufolge exakt zwölf Fünfringe nötig sind, um ein sphärisches Gerüst aus n Sechsringen zu schließen.^[10b] Das kleinste stabile Fulleren ist das fußballförmige I_h -symmetrische Buckminsterfulleren C_{60} , in dem die 60 Kohlenstoffatome ein gekapptes Ikosaeder mit 12 Fünf- und 20 Sechsringen bilden (Abb. 2, Struktur 1). Dieses Ikosaeder ist zugleich die einzig mögliche Struktur für C_{60} , die der „Regel der isolierten Fünfringe“ (Isolated Pentagon Rule, IPR) genügt.^[11a,b] Diese Regel besagt, daß Fullerenstrukturen mit isolierten Fünfringen gegenüber solchen Strukturen mit verknüpften Fünfringen stabilisiert sind. Aus zwei Gründen führte eine Verknüpfung von Fünfringen zu einer Destabilisierung der Struktur: (i) Wegen des pentalenartigen 8π -Elektronensystems, was zu einer Resonanzdestabilisierung führte und (ii) aufgrund der Zunahme der Bindungsenergie, hervorgerufen durch eine erhöhte Spannung im Molekül. Auch alle größeren Fullerene gehorchen sowohl dem Eulerschen Theorem als auch der Regel der isolierten Fünfringe. Daher ist für das nächstgrößere Fulleren, das D_{5h} -symmetrische C_{70} , ebenfalls nur eine Struktur möglich,

die einem Rugbyball ähnelt (Abb. 2, Struktur **2**). An den sogenannten Polkappen von C_{70} , den Bereichen mit der stärksten Krümmung, gleicht die Geometrie der von C_{60} , während der äquatoriale Bereich durch den Einbau von anellierte benzoiden Sechsringen eine wesentlich geringere Krümmung aufweist.^[12]

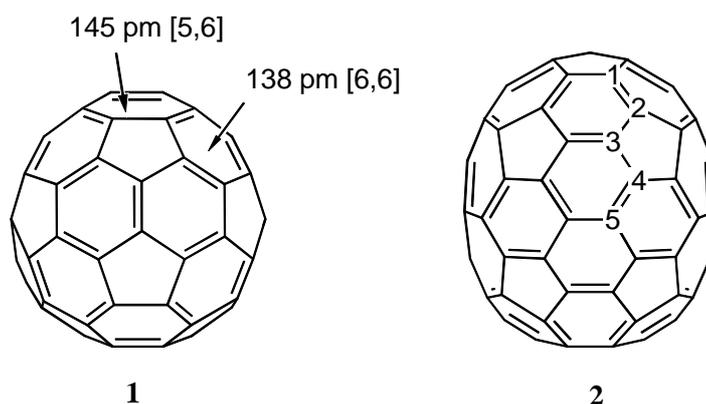


Abb. 2: Unterschiedliche Bindungslängen in C_{60} (**1**) und chemisch verschiedene Kohlenstoffatome (1-5) in C_{70} (**2**).

Die einzelnen Kohlenstoffatome im Fullerenengerüst sind durch in der Kugeloberfläche liegende σ -Bindungen und durch schwächere aus senkrecht zur Kugeloberfläche stehenden p-Orbitalen gebildeten π -Bindungen miteinander verbunden. Die sphärische Struktur dieses ungesättigten Kohlenstoffnetzwerks führt zu einer Pyramidalisierung der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome, was eine hohe Spannungsenergie im Molekül zur Folge hat. Nach HADDON beträgt der Anteil der Spannungsenergie an der Bildungsenergie von C_{60} ca. 80 Prozent ($\Delta H_f = 609.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[10b]).^[13]

Die Bindungen zwischen zwei Sechsringen besitzen eine größere Elektronendichte (Doppelbindungscharakter) als die zwischen den Fünf- und Sechsringen. Daher sind die Bindungslängen zwischen den Sechsringen ([6,6]-Bindung) im Mittel kürzer als die zwischen Fünf- und Sechsringen ([5,6]-Bindung) (Abb. 2).^[14] Als Konsequenz aus der Bindungsalternanz ergibt sich für die Topologie des C_{60} , daß jeder Sechsring als Cyclohexatrienring und jeder Fünfring als [5]Radialen-Einheit aufgefaßt werden kann (Abb. 3).

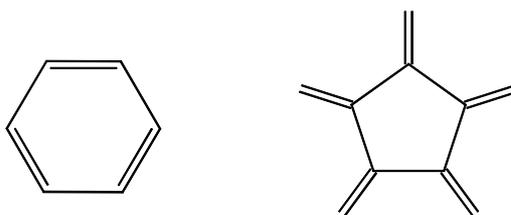


Abb. 3: Cyclohexatrien- und [5]Radialen Untereinheiten des C_{60} -Gerüsts.

Die Lage der Doppelbindungen kann mit Hilfe des Prinzips der Minimierung von [5,6]-Doppelbindungen erklärt werden. Diesem Prinzip zufolge destabilisieren Doppelbindungen zwischen Fünf- und Sechsringen das entsprechende Fullerenisomer um ca. $8.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro [5,6]-Doppelbindung gegenüber dem Isomer mit der entsprechenden [5,6]-Einfachbindung.^[15,16] Eine weitere Einschränkung der Zahl möglicher isomerer Strukturen ergibt sich durch die Annahme, daß Fullerenstrukturen mit einem geöffneten Kohlenstoffnetzwerk instabil sind.^[17]

Im C_{60} -Molekül sind strukturell bedingt alle Kohlenstoffatome chemisch äquivalent. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird daher nur ein Signal bei $\delta = 143.2 \text{ ppm}$ beobachtet.^[9,12a] Das ^{13}C -NMR-Spektrum von C_{70} zeigt fünf verschiedene Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:1:2:1, was den fünf verschiedenen Kohlenstoffatomen (Abb. 2, 1-5) und ihrer Häufigkeit entspricht.^[9,12a,18]

Da die höheren Fullerene, insbesondere C_{70} , C_{60} sowohl hinsichtlich der Prinzipien des Aufbaus als auch hinsichtlich der chemischen Eigenschaften und der Reaktivität ähnlich sind, wird im Folgenden nur auf C_{60} eingegangen.

2.2 Chemische Eigenschaften der Fullereene

Aus der Struktur der Fullereene ergeben sich als direkte Konsequenz drei grundlegende Eigenschaften, die das chemische Verhalten entscheidend prägen:

- 1) Die unterschiedliche Länge der [6,6]-Bindungen einerseits und der [5,6]-Bindungen andererseits zeigt, daß die Doppelbindungen zwischen den Sechsringen lokalisiert sind. Das schließt ein vollständig delokalisiertes konjugiertes π -Elektronensystem aus.
- 2) Die Abweichung von der Planarität des Kohlenstoffnetzwerkes hat eine hohe Spannungsenergie und eine Abweichung von der exakten sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome zur Folge.^[13] Berechnungen für die Fulleren-C-Atome haben eine durchschnittliche Hybridisierung von $sp^{2.278}$ ergeben.^[19] Daher reichen die Molekülorbitale der π -Bindung weiter über die Oberfläche des Netzwerkes hinaus als sie in das Innere des Käfigs hineinreichen (Abb. 4).

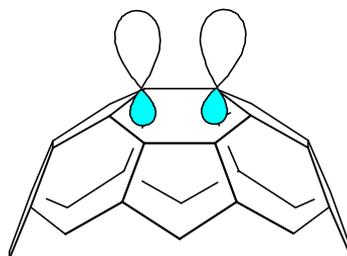


Abb. 4: Schematische Darstellung der π -Bindung im Fullerenetzwerk.

- 3) Anhand des Energieniveau-Diagramms für die Molekülorbitale läßt sich veranschaulichen, daß C_{60} leicht reduziert aber nur schwer oxidiert werden kann. Es zeigt niedrig liegende, dreifach entartete LUMOs (**L**owest **U**noccupied **M**olecule **O**rbital) und fünffach entartete HOMOs (**H**ighest **O**ccupied **M**olecule **O**rbital) (Abb. 5).^[20a,b] Die leichte Reduzierbarkeit konnte experimentell bestätigt werden, angefangen bei Ein-Elektronen-Reduktionen bis hin zur Bildung des Hexaanions.^[10b,21a,b]

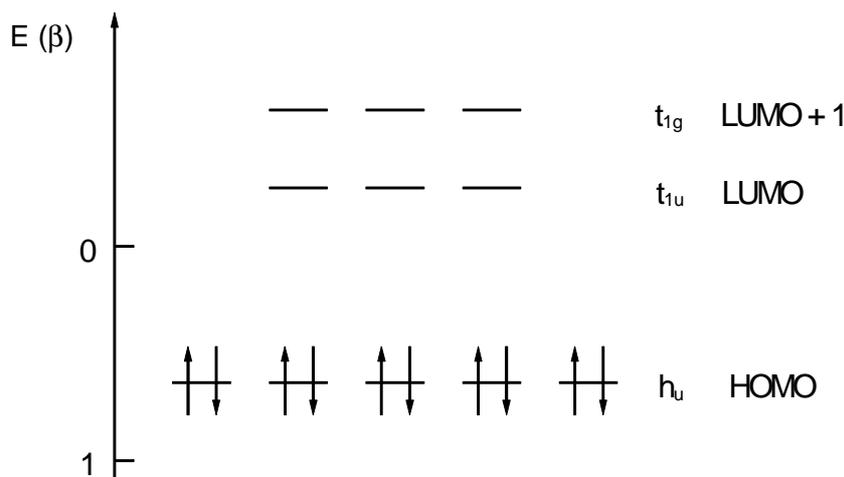
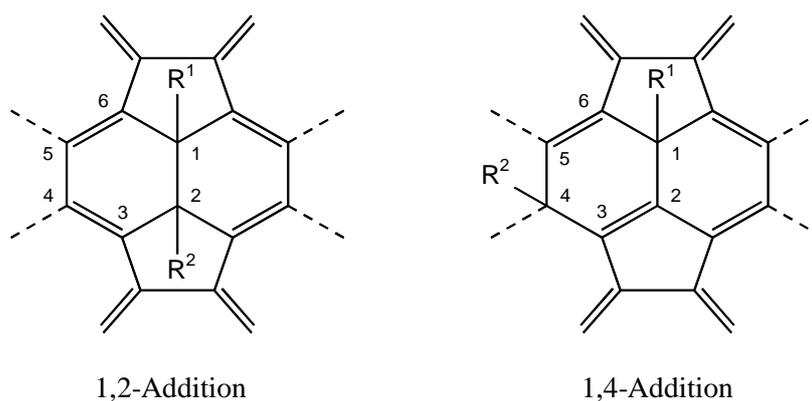


Abb. 5: Schematische Darstellung des Hückel-Molekülorbital-Diagramms von C_{60} (HOMO, LUMO, LUMO+1).^[20a]

Die überwiegende Lokalisierung des Elektronensystems und die leichte Reduzierbarkeit führen dazu, daß C_{60} in seinen Reaktionen einem elektronenarmen Polyolefin ähnelt. Der Abbau der Spannungsenergie durch die Ausbildung tetraedrischer, sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffatome aus den ehemals pyramidal verzerrten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen ist eine weitere treibende Kraft für chemische Reaktionen.^[10b,e,f]

Der höheren Reaktivität der Fullerenoberfläche steht die Passivität im Inneren der Fullerene gegenüber. WEIDINGER et al. hat am $N@C_{60}$ gezeigt, daß die Innenseite des C_{60} -Käfigs keine kovalenten Bindungen ausbildet. Der Stickstoff befindet sich im Zentrum des Käfigs und liegt in atomarer Form vor.^[22,23,24]

Das Prinzip der Minimierung von [5,6]-Doppelbindungen hat auch bei der Bildung von Fullerenderivaten Gültigkeit und ist mitbestimmend bei der Regiochemie der Reaktionen. Additionsreaktionen verlaufen im allgemeinen in 1,2-Orientierung an einer [6,6]-Doppelbindung. Für Additionen in 1,4-Orientierung ist die Ausbildung einer energetisch ungünstigen [5,6]-Doppelbindung ($8.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) erforderlich (Abb. 6). Daher werden 1,4-Additionen nur dann beobachtet, wenn die ekliptischen Wechselwirkungen der Addenden in 1,2-Position die Energiedifferenz gegenüber den energetisch günstigeren 1,2-Additionen übersteigen.^[15,25,26,27]

Abb. 6: 1,2- und 1,4-Addition an C_{60} .

2.3 Exohedrale Funktionalisierungen

Mangels austauschbarer Wasserstoffatome sind Substitutionsreaktionen an C_{60} nicht möglich. Daher sind Additionsreaktionen wie nukleophile Additionen, Radikaladditionen und Cycloadditionen an den [6,6]-Doppelbindungen typische Reaktionen von C_{60} .^[10a-f] Auch Hydroborierungen, Hydrierungen, Halogenierungen und die Reaktionen von C_{60} mit Lewis-Säuren sind von Bedeutung.^[10a-f]

2.3.1 Nukleophile Additionen und Radikaladditionen

Nukleophile und Radikale reagieren leicht mit C_{60} unter Bildung von hydrierten, alkylierten, arylierten, silylierten oder aminierten Addukten. Dabei entstehen neben Monoaddukten häufig auch Mehrfachaddukte. Im Fall der nukleophilen Additionen kann das primär gebildete C_{60}^- -Nukleophil-Intermediat auf verschiedene Weise unter Bildung unterschiedlicher Addukte weiter reagieren. Die Addition von Protonen, Carbokationen oder auch neutralen Elektrophilen wie Alkylhalogeniden führt zu Produkten der Form $C_{60}NuE$.^[28,29] Die Oxidation des C_{60}^- -Nu-Intermediates durch Luftsauerstoff und anschließende Addition eines weiteren Nukleophils führt zu $C_{60}Nu_2$ -Addukten.^[30] Eine

weitere Möglichkeit der Folgereaktion ist die intramolekulare Addition unter Bildung von Methano-^[31] oder Cyclohexenofullerenen.^[32] So führt bei der Bingel-Reaktion die Umsetzung von α -Halogen-CH-aciden Verbindungen wie zum Beispiel Bromdiethylmalonat in Gegenwart von Natriumhydrid als Base bei Raumtemperatur über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus zu 1,2-überbrückten Methanofullerenen (Abb. 7).^[31]

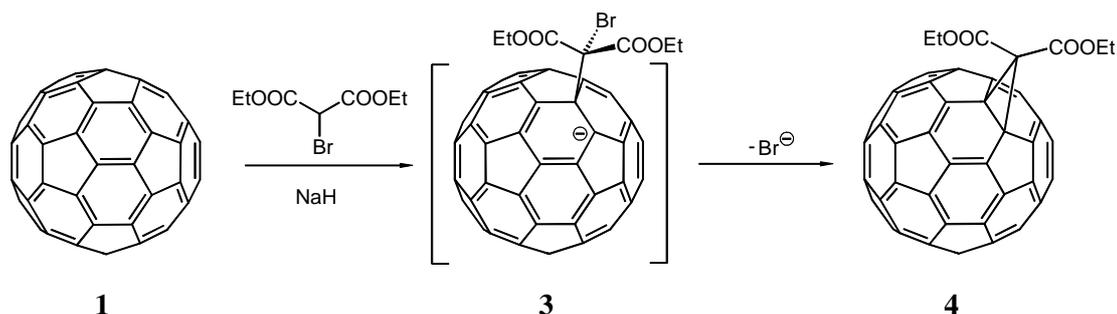


Abb. 7: Bingel-Reaktion: Addition von α -Brom-Diethylmalonat.^[31]

Die Addition von chemisch, photochemisch sowie thermisch generierten freien Radikalen wie Alkyl-, Silyl- oder Stannylradikalen an C_{60} führt zur Bildung von Dihydro- oder Polyhydrofullerenen^[33] $C_{60}R_{2n}$ ($n \leq 17$).^[34,35,36,37] Das bevorzugte Additionsmuster bei der Synthese von Dihydrofullerenen ist sowohl bei der nukleophilen als auch bei der radikalischen Addition die 1,2-Orientierung.^[25,26,27] Diese Regioselektivität spiegelt sich auch in der Ladungs- bzw. Spindichte der Primäraddukte RC_{60}^- bzw. RC_{60}^\bullet wider. Bei der nukleophilen Addition (**A**) ist die Ladungsdichte in 2-Position am größten, gefolgt von der 4/11-Position, bei der radikalischen Addition (**B**) ist die Spindichte in Position 2 am größten, gefolgt von den Positionen 4/11 und 6/9 (Abb. 8).^[10]

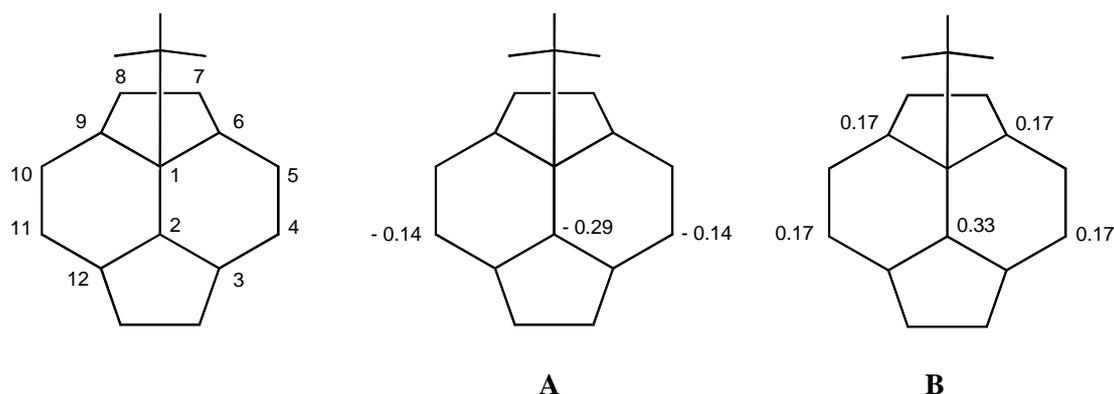


Abb. 8: Ladungsverteilung **A** (Mulliken-Partiellladungen) und Spinverteilung **B** in den Pyracen-Untereinheiten der Intermediate $t\text{BuC}_{60}^-$ bzw. $t\text{BuC}_{60}^\bullet$.

Definierte Radikalspezies $\text{R}_n\text{C}_{60}^\bullet$ ($n = 1, 3$) wurden ESR-spektroskopisch untersucht. Dabei ist die Stabilität der Adduktradikale vom Rest R abhängig.^[36] Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren haben gezeigt, daß die Monoadduktradikale mit ihren Dimeren $\text{RC}_{60}\text{C}_{60}\text{R}$ im Gleichgewicht stehen, wobei die Verknüpfung aus sterischen Gründen in der 4-Position erfolgt.^[36]

2.3.2 Cycloadditionen

Cycloadditionen haben sich als sehr vielseitige Methode zur Funktionalisierung von Fullerenen erwiesen. Die Additionen finden ausschließlich an den [6,6]-Doppelbindungen statt, und C_{60} fungiert als En- oder Dienophilkomponente.^[10b,e,f] Mit Hilfe von passenden Addenden läßt sich nahezu jede funktionelle Gruppe durch Cycloaddition mit dem Fullerenkäfig verknüpfen. Viele der entstehenden Cycloaddukte sind überaus stabil, was für weitere Seitenkettenfunktionalisierungen oder mögliche Anwendungen von Bedeutung ist. Zu den wichtigsten Reaktionen gehören die [4+2]-Cycloaddition, in der C_{60} ausschließlich als Dienophil auftritt, die [3+2]-Cycloaddition mit 1,3-Dipolen, die photochemische und thermische [2+2]-Cycloaddition und die [1+2]-Cycloaddition (Abb. 9).^[10]

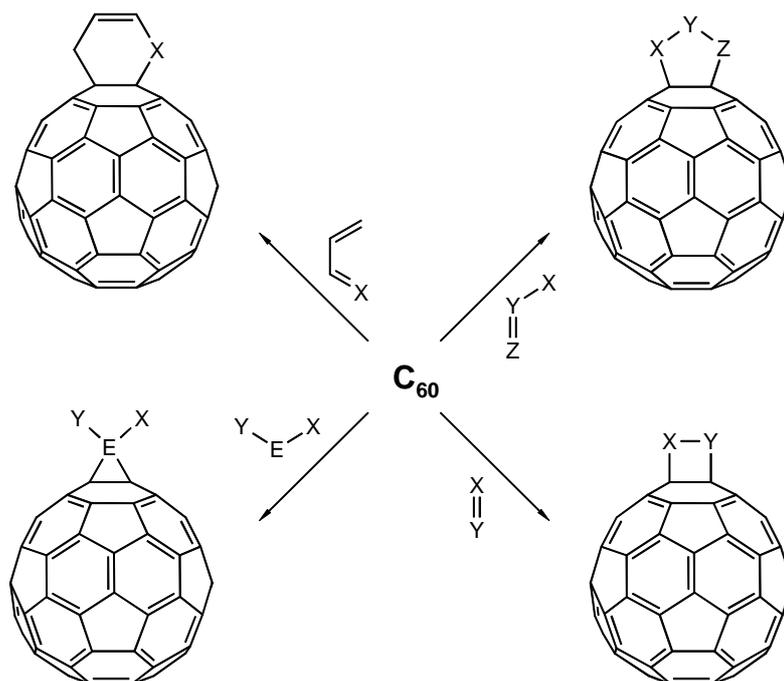


Abb. 9: Schematische Darstellung der wichtigsten Cycloadditionen an C_{60} .

Die Diels-Alder-Reaktion mit den klassischen Dienen wie Anthracen^[10b,10f,38,39,40] und Cyclopentadien^[10b,10f,38,41] führt zu thermisch instabilen Addukten, die zur Retro-Diels-Alder-Reaktion neigen. Die Reversibilität der Reaktion kann jedoch in templatvermittelten Synthesen ausgenutzt werden. Mit 9,10-Dimethylantracen gelingt die regioselektive Bildung von stereochemisch definierten Mehrfachaddukten^[39] und aus dem C_{60} -Anthracen-Monoaddukt kann in einer Festphasenreaktion das *trans*-1- C_{60} -(Anthracen)₂-Bisaddukt hergestellt werden.^[40]

Stabile Diels-Alder-Addukte können zum Beispiel durch die Verwendung von *in situ* erzeugten *o*-Chinodimethanen als Diene synthetisiert werden. Die dabei gebildeten 1,2-Addukte stellen aromatische Systeme dar, die keine Retroreaktion eingehen können.^[42]

Die Addition von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)butadien an C_{60} und anschließende Hydrolyse führt zum Acyloin **7**. Wird anstelle der Hydrolyse oxidiert, kann das *in situ* erzeugte Diketon **8** mit aromatischen Diaminen zu stabilen 1',2',3',4'-Tetrahydrophenazino-[2',3':1,2]-[60]fullerenen (**9**) abgefangen werden (Abb. 10).^[43]

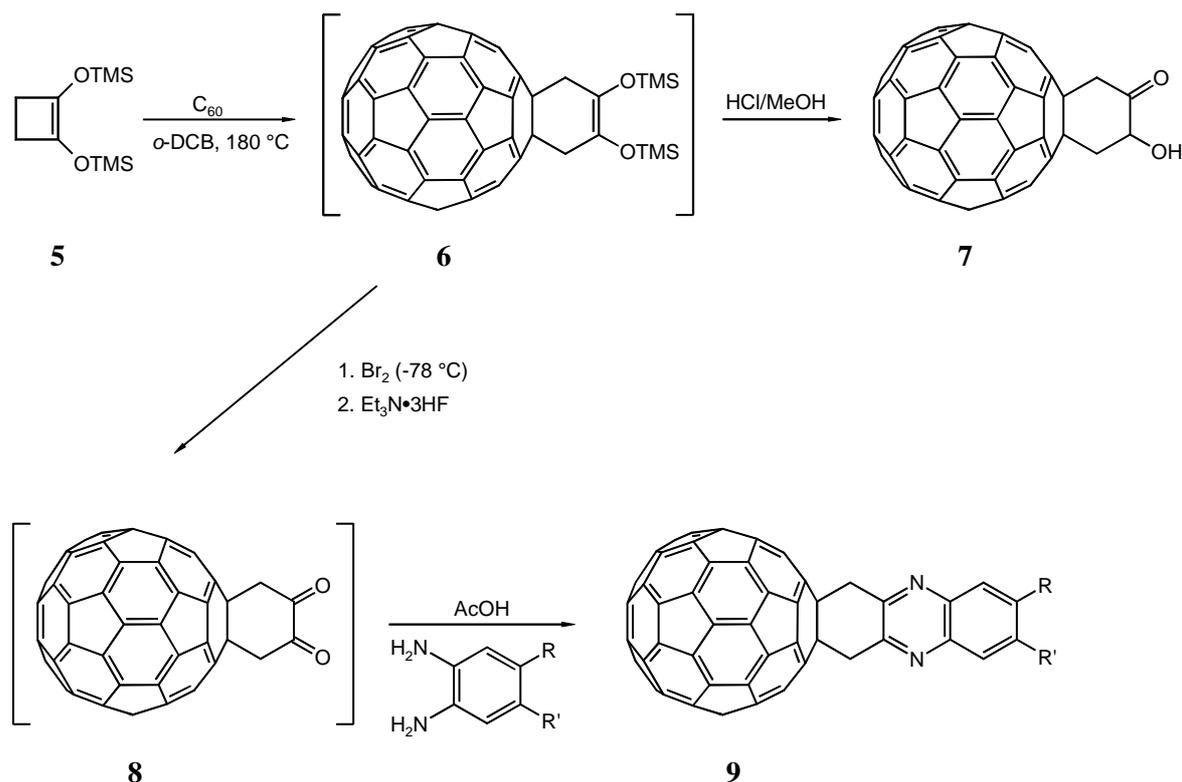


Abb. 10: Synthese des Acyloins **7** durch [4+2]-Cycloaddition von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-butadien an C₆₀ und Darstellung von 1',2',3',4'-Tetrahydrophenazino-[2',3':1,2]-[60]fullerenen **9**.

Bei [3+2]-Cycloadditionen werden 1,3-Dipole oder ähnliche Systeme an C₆₀ addiert. Beispiele sind die Synthesen von Isooxalino[60]fullerenen durch Addition von Nitriloxiden,^[44,45] die Photoaddition von Disiliranen^[46] und die Addition von Sulfinimiden^[47] oder Pyrazolidiniumyliden.^[48] Die Synthese von Pyrrolidinofullerenen ist von besonderem Interesse, da die dabei gebildeten Fullerenderivate geeignete Vorläufer für Funktionalisierungen in der Seitenkette sind. Die Addition von Azomethinyliden, die aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen in verschieden substituierter Form zugänglich sind, hat sich als sehr vielfältig erwiesen.^[49,50] Beispielsweise können Azomethinylide *in situ* durch Decarboxylierung von *N*-Methylglycin in Gegenwart von Paraformaldehyd oder anderen substituierten Aldehyden in siedendem Toluol erzeugt werden und unter Bildung von *N*-methylierten Pyrrolidinofullerenen an C₆₀ addiert werden (Abb. 11).^[49a] Werden anstelle des *N*-Methylglycins Aminosäuren eingesetzt, werden am Stickstoff unsubstituierte Pyrrolidinofullerene erhalten.^[51] Andere Synthesewege zu Pyrrolidinofullerenen sind

die thermische Ringöffnung substituierter Aziridine^[49a,b] und die Thermolyse oder Photolyse von Aminosäureestern^[52] in Gegenwart von C_{60} .

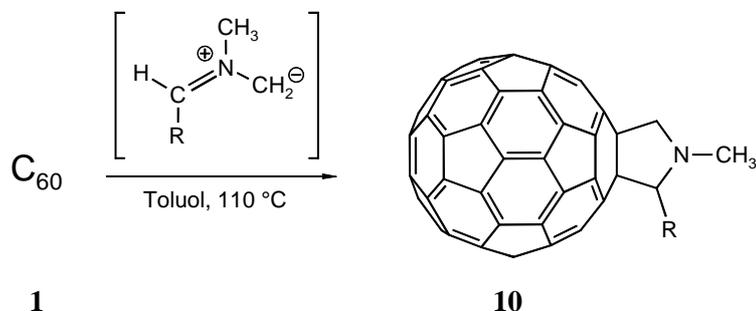


Abb. 11: Synthese *N*-methylierter Pyrrolidinofullerene **10**.

Die thermische Addition von Diazoverbindungen^[10c,e,f,53,54,55] oder organischen Aziden^[10e,f,56,57,58,59,60] führt zunächst in einer [3+2]-Cycloaddition zu Pyrazolino- bzw. Triazolinfullerenen **11**. Die Thermolyse dieser Addukte führt unter Stickstoffextrusion zu überbrückten Fullerenen mit einer Methano- bzw. Iminobrücke^[61] in 1,6- und in 1,2-Position (Abb. 12).

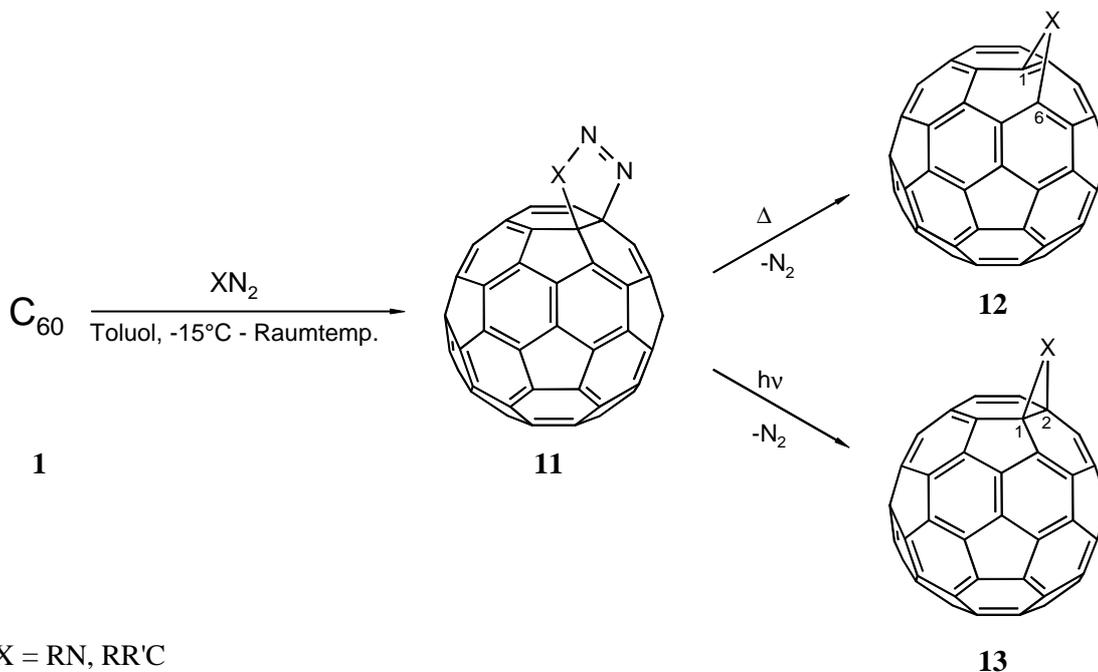


Abb. 12: Synthese von Pyrazolino- und Triazolinfullerenen (**11**) und anschließende N_2 -Abspaltung.

Die 1,6-überbrückten Methano- bzw. Imino[60]fullerene **12** verfügen über ein intaktes 60 π -Elektronensystem mit einer geöffneten transannularen Bindung und werden auch als Fulleroide bzw. Azafulleroide bezeichnet. Die korrespondierenden 1,2-Addukte **13** haben ein 58 π -Elektronensystem mit einer geschlossenen transannularen Bindung.^[10,53-60] SOLÀ et al. schlagen für die Stickstoffextrusion einen Mechanismus vor, bei dem der homolytische Bruch der N-X-Einfachbindung (a) dem Bruch der N-C-Bindung zum Fulleren (b) vorangeht (Abb. 13). Die Gesamtaktivierungsenergie für diesen Prozeß liegt bei ungefähr $45 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der Stickstoffverlust erfolgt dann simultan mit der X-C-Bindungsbildung, wobei der sterische Effekt des austretenden N_2 -Moleküls die Addition des Radikals X^\bullet an der 2-Position verhindert und somit die Addition an der 6-Position erzwingt.^[60]

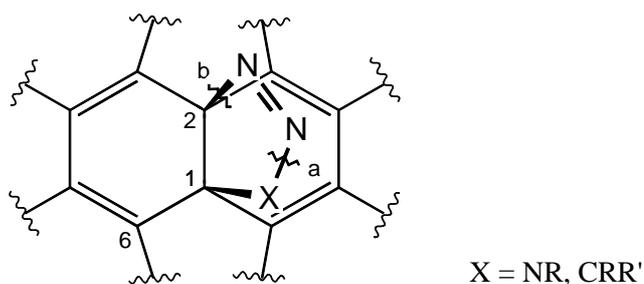


Abb. 13: Schrittweise Stickstoffextrusion aus Pyrazolino- und Triazolinfullerenen.

Das Produktverhältnis von 1,2- zu 1,6-Addukten bei der Thermolyse hängt entscheidend von den Substituenten am Brückenatom X ab (Abb. 13). Insbesondere wenn die Methano- oder Iminobrücke radikalstabilisierende Substituenten wie Phenyl- oder Alkoxy-carbonylgruppen trägt, findet eine thermische Umlagerung des zunächst gebildeten 1,6-Isomers (**12**) in das thermodynamisch stabilere 1,2-Isomer (**13**) statt. In einigen Fällen verläuft diese Umlagerung quantitativ.^[10c,f,53d,56c,57,59,62,63]

Die Umlagerung der 1,6- zu den 1,2-Isomeren kann auch photochemisch durch eine Di- π -Methan-Umlagerung bzw. Aza-di- π -Methan-Umlagerung erfolgen.^[53,54,58,63] Damit ist es möglich, 1,6-Addukte, die sich beim Erhitzen zersetzen, in die korrespondierenden 1,2-Isomere umzuwandeln. Allerdings versagt diese Variante beim unsubstituierten

1,6-Methanofulleren $C_{61}H_2$, was mit der Beobachtung übereinstimmt, daß für die Di- π -Methan-Umlagerung Substituenten am Methanokohlenstoff erforderlich sind.^[54]

Bei der Photolyse der Pyrazolino- und Triazolinfullerene **11** wird in erster Linie die Bildung der 1,2-überbrückten geschlossenen Struktur **13** beobachtet (Abb. 12). Das Entstehen von geöffneten 1,6-Addukten ist auf gleichzeitige thermisch induzierte N_2 -Extrusion zurückzuführen.^[10f,58,59]

Die ausschließliche Bildung der 1,2-geschlossenen (**A**) und der 1,6-geöffneten (**C**) Struktur bei der N_2 -Extrusion ist eine Konsequenz des Prinzips der Minimierung von [5,6]-Doppelbindungen im Fullerenetzwerk (Abb. 14).^[10a-f] Die hypothetischen Isomere, das 1,2-Isomer mit geöffneter Struktur (**B**) und das geschlossene 1,6-Isomer (**D**), erforderten die Ausbildung von drei bzw. zwei [5,6]-Doppelbindungen im Fullerenengerüst. Bisher wurde kein Monoaddukt mit einer dieser Strukturen beobachtet.^[10c,e,f]

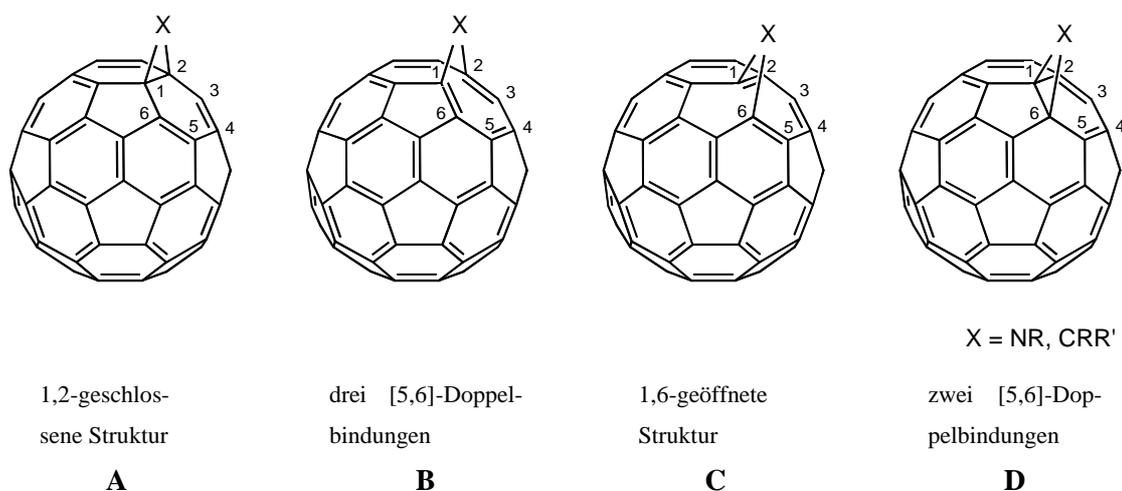


Abb. 14: Mögliche (**A**, **C**) und hypothetische (**B**, **D**) Strukturen der Methano- und Imino[60]fullerene.

Die Zuordnung eines Monoadduktes zu einer der beiden möglichen Strukturen erfolgt über ^{13}C -NMR-Spektroskopie.^[10b,c,e] Aus der Zahl der Signale kann die Symmetrie abgeleitet werden: 60 Signale weisen auf ein C_1 -symmetrisches Addukt hin, bei 32 Signalen ist die Verbindung C_5 -symmetrisch, bei 17 Signalen besitzt das Addukt C_{2v} -Symmetrie. Entscheidend für die Strukturzuordnung ist jedoch die Tatsache, daß bei geschlossenen 1,2-Addukten zwei Kohlenstoffatome im Fullerenengerüst sp^3 -hybridisiert sind und die ent-

sprechenden ^{13}C -Signale eine chemische Verschiebung von $d = 60\text{-}90$ ppm zeigen. Die ^{13}C -Signale der sp^2 -hybridisierten Brückenkopfatome im geöffneten 1,6-Isomer liegen dagegen bei $d = 120\text{-}150$ ppm.^[10e] Ein weiteres Kriterium zur Unterscheidung liefern die UV/Vis-Spektren. Die Spektren der geschlossenen 1,2-Addukte weisen eine charakteristische Bande bei 420-430 nm auf. Im Gegensatz dazu gleichen die UV/Vis-Spektren der Fullerenderivate mit geöffneter Struktur dem des C_{60} , was auf das weitgehend ungestörte 60 π -Elektronensystem in den Fullerenen zurückzuführen ist.^[10c,f]

[2+2]- und [1+2]-Cycloadditionen finden ebenfalls ausschließlich an den [6,6]-Doppelbindungen statt und führen zu 1,2-Addukten. Die Addition von Dehydrobenzol an C_{60} erfolgt unter Bildung des [2+2]-Cycloadditionsproduktes **14** (Abb. 15). Die treibende Kraft für die [2+2]-Cycloaddition anstelle der theoretisch denkbaren Diels-Alder-Reaktion ist die Minimierung der [5,6]-Doppelbindungen. Das hypothetische Diels-Alder-Addukt **15** hätte eine 1,4-Verknüpfung am Fullerenengerüst und somit eine [5,6]-Doppelbindung.^[10f,64]

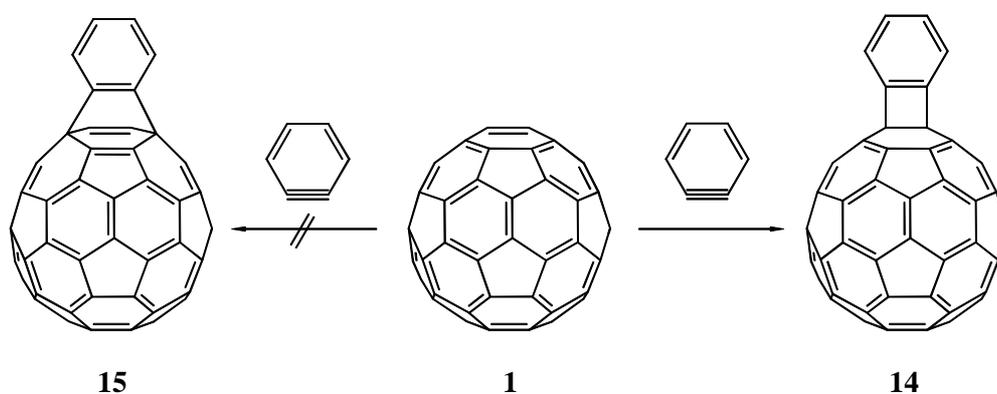


Abb. 15: Reaktion von C_{60} mit Dehydrobenzol.

Bei vielen [2+2]-Cycloadditionen ist es notwendig, entweder das Fulleren oder den Reaktionspartner photochemisch anzuregen. Ein Beispiel, bei dem C_{60} angeregt wird, ist die von FOOTE et al. vorgestellte Addition des elektronenreichen Alkins *N,N*-Diethylpropylamin an C_{60} . Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 530$ nm wird das Cyclobutenaminderivat **16** erzeugt (Abb. 16).^[65] Als Mechanismus wird für den ersten Schritt ein Elektronentransfer vom Alkin zum photoangeregten Fulleren angenommen. An-

schließlich erfolgt im intermediären Ionenpaar eine schnelle Bindungsbildung zum kovalenten Monoaddukt.^[65b]

Die photochemische Addition cyclischer Enone an Fullerene führt über eine [2+2]-Photocycloaddition zu einem Gemisch der stereoisomeren *cis*- und *trans*-verknüpften Monoaddukte **17** (Abb. 16).^[66] Die Addition verläuft dabei im Unterschied zur Addition elektronenreicher Alkine über den Triplettzustand der angeregten Enone. Diese Reaktionen lassen sich bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$, bei der C_{60} die einzige lichtabsorbierende Komponente ist, nicht induzieren. Demzufolge reagieren angeregte Fullerene nicht mit Enonen im Grundzustand. Als Mechanismus wird eine schrittweise Addition von triplett-angeregtem Enon an C_{60} *via* eines intermediären Triplett-1,4-Biradikals vorgeschlagen. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß cyclische Alkene wie Cyclopentadien oder Cyclohexen keine Photocycloadditionen mit C_{60} eingehen.^[66]

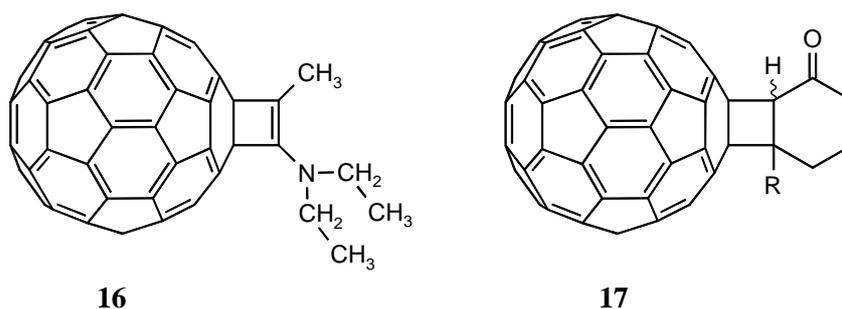


Abb. 16: [2+2]-Photocycloadditionsprodukte.

Mit Singulettcarbenen,^[10c,e] Silylenen^[67] und Nitrenen^[58,68] reagiert C_{60} in [1+2]-Cycloadditionen unter ausschließlicher Bildung von geschlossenen 1,2-Addukten. Die Generierung der reaktiven Spezies kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Carbene lassen sich beispielsweise durch Thermolyse von N_2 aus *O*-Benzyl-geschützten Glycosilidendiazirinen, durch Thermolyse von Oxadiazolen oder Tosylhydrazoniumlithiumsalzen oder durch Pyrolyse von α -Halogencarboxylaten erzeugen. Silylene sind durch Photolyse von Trisilanen zugänglich.^[10c,e,67]

Nitrene können sowohl photolytisch als auch thermisch aus organischen Aziden erzeugt werden.^[58,68] Die Addition des *tert*-Butoxycarbonylnitrens **19**, *in situ* durch Thermolyse

von *tert*-Butoxycarbonylazid **18** erzeugt, führt zur Bildung des Boc-geschützten Aziridinofullerenes **20**. Durch Entfernen der Schutzgruppe mittels Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid mit Chloroform kann das unsubstituierte Aziridinofulleren $C_{60}NH$ (**21**) freigesetzt werden (Abb. 17). Als sekundäres Amin ist **21** ein geeigneter Synthesebaustein für weitere Seitenkettenfunktionalisierungen.^[58b,69]

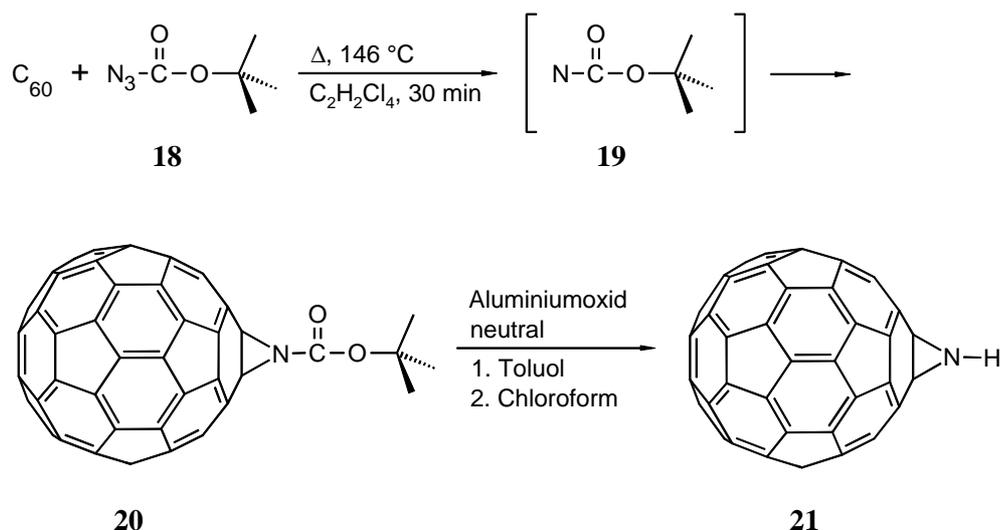


Abb. 17: Synthese des unsubstituierten Aziridinofullerenes $C_{60}NH$ (**21**).

2.4 Regiochemie bei Mehrfachadditionen

Aufgrund der Anzahl von 30 [6,6]-Doppelbindungen in C_{60} kann es bei Additionsreaktionen neben der Bildung von Monoaddukten auch zur Bildung von Mehrfachaddukten kommen. Für den Fall der reversiblen Addition ist es möglich, als einziges Produkt das thermodynamisch stabilste Isomer zu erhalten, zum Beispiel den Hexaplatin-Komplex mit T_h -Symmetrie.^[70] Bei irreversiblen, kinetisch kontrollierten Additionsreaktionen wie Cycloadditionen und nukleophilen Additionen an [6,6]-Doppelbindungen erhält man dagegen Gemische regioisomerer Mehrfachaddukte.

Die räumliche Anordnung der Addenden in Mehrfachaddukten wird durch folgende Positionsbezeichnung beschrieben: Die Zweitaddition erfolgt entweder innerhalb derselben Hemisphäre (*cis*) an einem von drei Sätzen von Doppelbindungen (*cis*-1, *cis*-2, *cis*-3), am

Äquator (e' , e'') oder in der gegenüberliegenden Hemisphäre (*trans*) an einem von vier Sätzen von Doppelbindungen (*trans*-1, *trans*-2, *trans*-3, *trans*-4) (Abb. 18).

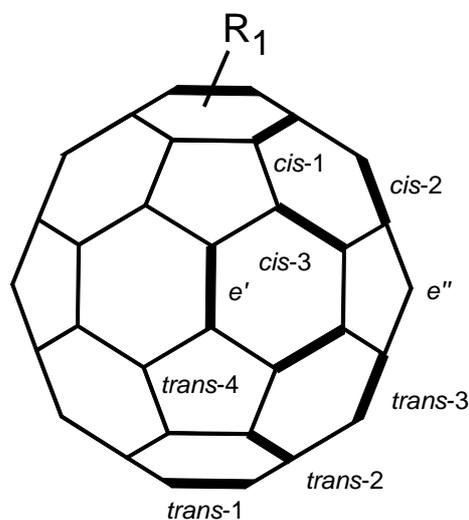


Abb. 18: Positionsbezeichnung der neun verschiedenen [6,6]-Doppelbindungen in einem [60]Fullerenmonoaddukt bezüglich der den ersten Addenden R_1 tragenden [6,6]-Bindung.

Die Zweitfunktionalisierung eines C_{60} -1,2-Monoadduktes kann theoretisch an neun verschiedenen Positionen erfolgen. Somit sind für zwei unterschiedliche Addenden theoretisch neun verschiedene Regioisomere möglich (Abb. 20), handelt es sich jedoch um identische Addenden, verringert sich die Zahl der möglichen Isomere auf acht, da die Addition an den e' - und e'' -Positionen zu äquivalenten Bisaddukten führt (Abb. 20).

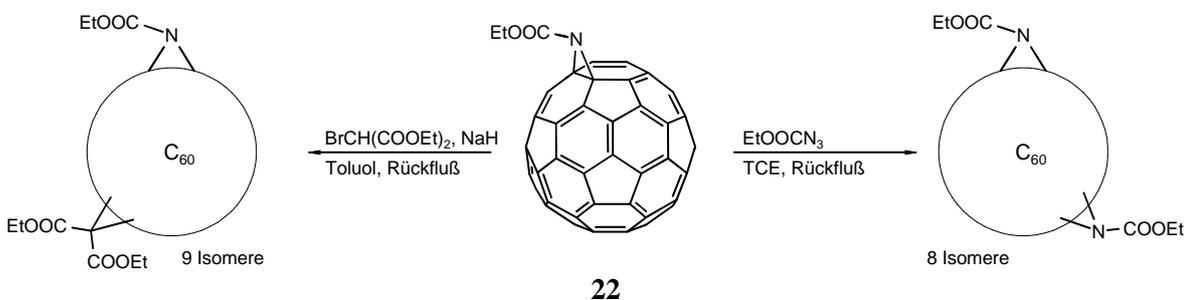


Abb. 19: Zweitfunktionalisierung von **22** unter Bildung von neun bzw. acht Regioisomeren.

Die Regiochemie der Zweitfunktionalisierung wurde anhand von Osmylierungen,^[71] nukleophilen Cyclopropanisierungen (**A**, Abb. 20),^[10f,31,72,73] Bamford-Stevens-Reaktionen mit Dimethoxybenzophenon-Tosylhydrazonen (**B**, Abb. 20),^[10f,73] Nitrenadditionen (Abb. 19)^[10f,57c,73] und 1,3-dipolaren Cycloadditionen von Azomethinyliden^[74,75,76,77] eingehend untersucht.

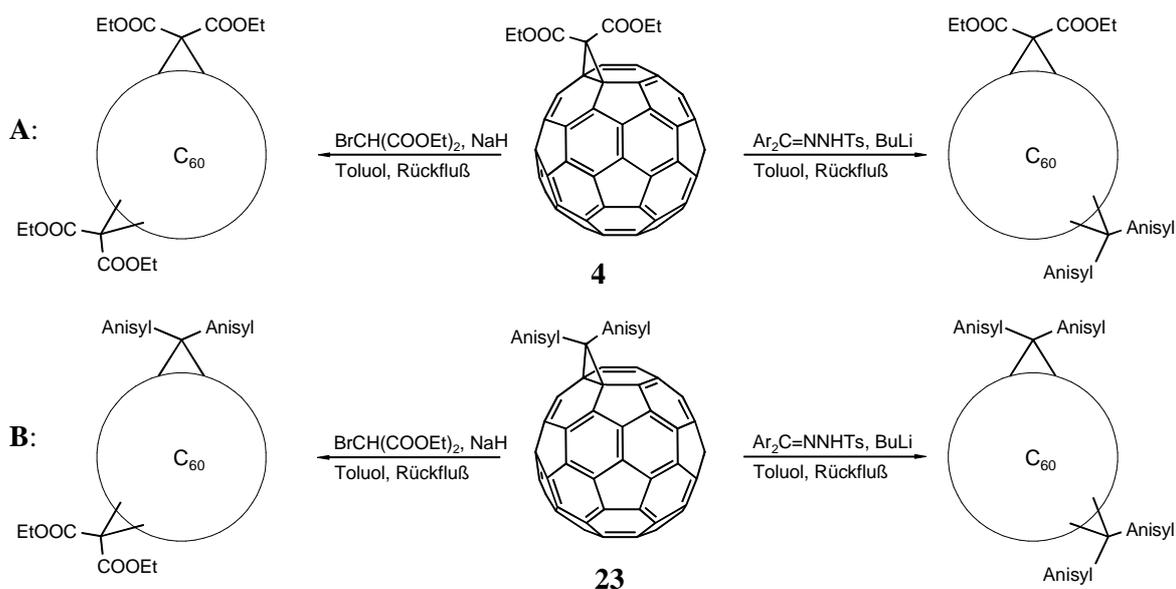


Abb. 20: Weitere ausgewählte Beispiele für die Synthese regioisomerer C_{60} -Bisaddukte.

Die Untersuchungen haben zu folgenden Beobachtungen geführt: (1) Die Verteilung der Regioisomeren entspricht nicht der statistischen Wahrscheinlichkeit von einem *trans*-1-Additionsprodukt, je zwei *e'*- und *e''*-Addukten und je vier Additionsaddukten an den *cis*-1,-2,-3 und an den *trans*-2,-3,-4 Positionen. (2) In den meisten Fällen sind die *e*-Addukte gefolgt von dem *trans*-3-Isomer die bevorzugten Produkte. (3) Das *cis*-1-Isomer entsteht dann, wenn zumindest einer der beiden Addenden einen geringen sterischen Anspruch hat, so daß solch eine Anordnung möglich ist. Beispiele für solche Addenden sind die Imino-Brücken, die im Gegensatz zu den Methano-Brücken eine bewegliche Seitenkette tragen. In diesen Fällen sind das *cis*-1-Isomer und die *e*-Isomere die Hauptprodukte. (4) Die Addition an der *e''*-Position ist gegenüber einem Angriff an der *e'*-Position leicht bevorzugt. (5) Die Regioselektivität ist von den Reaktionsbedingungen abhängig. Erhöhte Reaktionstemperaturen führen zu einer geringeren Regioselektivität, wie bei thermisch

induzierten Nitrenadditionen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan oder bei nukleophilen Addition von Diethylbrommalonaten zu beobachten ist.^[57c,72a,77] Auch bei der Mehrfachaddition von Diaminen und der Bildung von Tetrahydro[60]fullerenen^[33] konnten diese Beobachtungen bestätigt werden.^[78]

Die Ursachen für die Regioselektivität können zum einen in der Stabilität der Produkte und zum anderen in den geometrischen und elektronischen Eigenschaften der Ausgangsverbindungen begründet sein. Theoretische Rechnungen (AM1-Niveau) haben gezeigt, daß in Bisaddukten mit zwei Methanobrücken das *cis*-1-Isomer im Vergleich zu allen anderen möglichen Isomeren deutlich destabilisiert ist. Bei Bisaddukten mit mindestens einer Imino-Brücke gilt diese Beobachtung für das *cis*-1-Isomer nicht. Zusammen mit den beiden *e*-Isomeren ist die *cis*-1-Verknüpfung die stabilste Variante.^[57c,72a,73]

Aus Röntgenstrukturanalysen von verschiedenen Monoaddukten ist zu erkennen, daß die Bindungen zwischen zwei Sechsringen kürzer ist als die Bindungen zwischen den Fünf- und Sechsringen.^[73] Weiterhin sind, unabhängig von der Art des Addenden, die *cis*-1- und die *e''*-Bindungen die kürzesten [6,6]-Doppelbindungen. Als Konsequenz ergibt sich daraus eine Verzerrung des Fullerenkäfigs. Entlang der Achse a_{\perp} ist der Fullerenkäfig zusammengestaucht, während er entlang der Achse a_{pol} , die durch die Pole des Käfigs läuft, im Vergleich zu C_{60} deutlich gestreckt ist. Eine leichte Streckung ist auch entlang der Achse a_{\parallel} zu beobachten (Abb. 21).^[79,80,81,82]

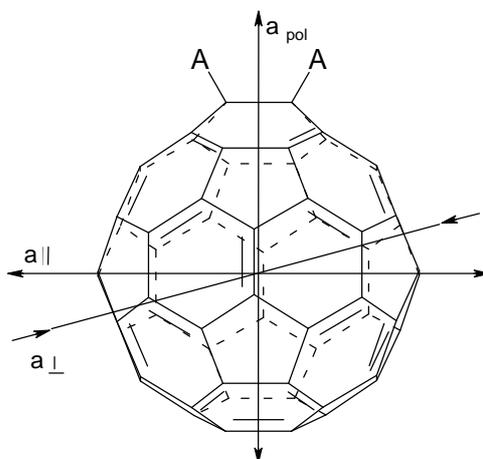


Abb. 21: Schematische Darstellung der Verzerrung des Fullerenkäfigs in geschlossenen 1,2-Monoaddukten.

Neben den geometrischen Eigenschaften können auch die elektronischen Eigenschaften der Monoaddukte zur Erklärung der Regioselektivität herangezogen werden. Molekülorbitalbetrachtungen aufgrund von AM1-Rechnungen haben gezeigt, daß nukleophile Angriffe an den Positionen e' , e'' sowie $trans$ -3 bevorzugt sind, da die LUMOs der Monoaddukte an diesen Positionen die größten Orbitalkoeffizienten besitzen.^[10f,73,83]

Bei der Cyclopropanisierung von Iminofullerenen entsteht neben den e -Isomeren auch das cis -1-Isomer. Da die LUMO-Koeffizienten an diesen Positionen nicht vergrößert sind, die Cyclopropanisierung *via* α -Brommalonate aber in der Literatur als eine nukleophile Addition beschrieben ist,^[31] müssen zur Erklärung der Regioselektivität weitere Faktoren in Betracht gezogen werden. So könnte die thermodynamische Stabilität einen Einfluß haben, da bei sterisch weniger anspruchsvollen Addenden die cis -1-Isomere die größte Stabilität aufweisen, gefolgt von den e -Addukten. Allerdings wäre dann von einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion auszugehen, was im Widerspruch zu den bisherigen Ergebnissen der Cyclopropanisierung mit α -Brommalonaten steht.^[10f,31,72,73] Eine weitere mögliche Erklärung kann die Tatsache sein, daß die cis -1 Bindung die kürzeste Bindung ist und damit den größten Doppelbindungscharakter hat.^[10f,73] Einen alternativen Erklärungsansatz liefert HIRSCH et al. mit der Annahme, daß die Cyclopropanisierung nicht LUMO- sondern HOMO-kontrolliert abläuft, denn die Orbitalkoeffizienten der HOMOs der Monoaddukte sind an den cis -1- und den e -Positionen deutlich vergrößert. Das würde jedoch bedeuten, daß die Cyclopropanisierungen *via* α -Brommalonaten nicht wie bisher angenommen als nukleophile Additionen ablaufen, sondern über ein intermediäres Carben. Carbenadditionen sind genau wie die Reaktionen von Nitrenen Cycloadditionen mit elektrophilem Charakter und werden daher durch die HOMO-Koeffizienten gesteuert.^[10f]

Weitere Beispiele für elektrophile Additionen mit mindestens einem sterisch wenig anspruchsvollen Addenden sind die Synthese von $C_{60}H_4$ durch Hydroborierung oder die Additionen von Nitrenen.^[10f,57c,73,78] Dabei werden als Hauptprodukte die cis -1-Addukte gefolgt von den e -Isomeren gebildet, was direkt mit den Orbitalkoeffizienten der HOMOs korreliert.

Ebenso wie Zweitfunktionalisierung von geschlossenen 1,2-Addukten kann auch die Zweitfunktionalisierung von geöffneten 1,6-Monoaddukten theoretisch zu einer Vielzahl von Regioisomeren führen. Bisherige Experimenten haben jedoch gezeigt, daß Additions-

reaktionen an Fulleroiden überaus regioselektiv verlaufen.^[56c,85,86,87,88,89] So entstehen bei der Addition von Alkylaziden bei erhöhter Temperatur nahezu ausschließlich die Bisiminofullerene **26** (Abb. 22). Weitere Bisaddukte konnten nur in Spuren nachgewiesen werden.^[10f,56c] Bei der Addition der Azide bei Raumtemperatur an die Iminofullerene **24** entstehen zunächst nur die gemischten [6,6]-Triazolino-[5,6]-iminofullerene **25**. Dabei verhält sich das Iminofulleren wie ein gespanntes elektronenarmes Vinylamin. Die thermische N₂-Extrusion führt dann zu den Bisazafulleroiden **26** (Abb. 22).

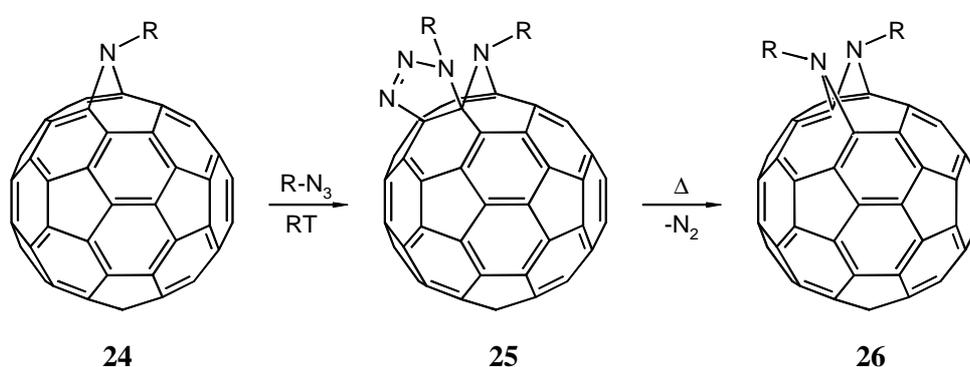


Abb. 22: Regioselektive Synthese alkylsubstituierter Bisazafulleroide **26** (R = CH₂COOMe, CH₂OCH₂CH₂SiMe₃, Benzyl, 4-Methoxybenzyl, 4-Brombenzyl).^[56c]

HIRSCH et al. hat anhand von AM-1 Rechnungen gezeigt, daß die signifikant höchsten Mulliken-Ladungen mit 0.06 an den C-Atomen C-1 und C-6 lokalisiert sind, während die niedrigsten Mulliken Ladungen mit -0.07 an C-2 und C-5 lokalisiert sind. Aus Berechnungen der Polarisierung der Azide ist zu erkennen, daß das N-Atom mit dem Alkylrest am stärksten polarisiert ist (Abb. 23). Demnach führt ein kinetisch kontrollierter Angriff des Azides im Sinne einer 1,3-dipolaren Addition überwiegend zu **25** (Abb. 22).^[10f,56c]

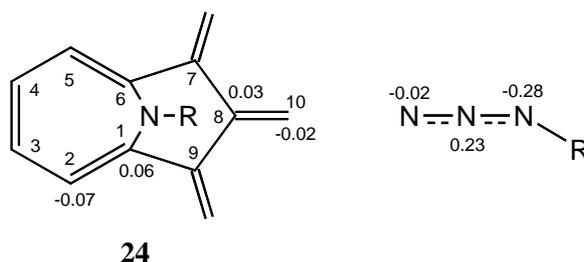


Abb. 23: Berechnete Mulliken-Ladungen von **24** in der Nähe der Iminobrücke und des Azids N₃-R (R = CH₂COOMe).

Auch in Bisaddukten sind die LUMO- und LUMO+1-Koeffizienten an den *e*- und *trans*-3-Positionen zu den bereits gebundenen Addenden signifikant erhöht. Daher führen weitere nukleophile Additionsreaktionen mit hoher Selektivität zu höher funktionalisierten Fullerenen mit definiertem Additionsmuster.^[10f,39,72,83,84,90] Beispielsweise führt die weitere Cyclopropanisierung des *e*-Bisadduktes mit hoher Ausbeute zu dem C₃-symmetrischen *e,e,e*-Trisaddukt **27**, während die Addition an das *trans*-3-Bisaddukt als Hauptprodukt das D₃-symmetrische *trans*-3,*trans*-3,*trans*-3-Isomer ergibt **28** (Abb. 24).^[10f,72,84]

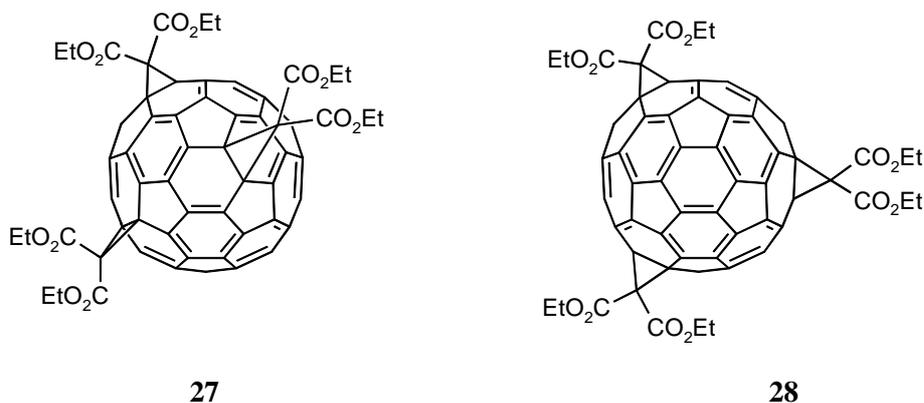


Abb. 24: C₃-symmetrisches *e,e,e*- (**27**) und D₃-symmetrisches *trans*-3,*trans*-3,*trans*-3 Trisaddukt (**28**).

Die regioselektive Bildung von *e*-Addukten ermöglicht die gezielte Synthese des T_h-symmetrischen Hexakisaddukts C₆₆(COOEt)₁₂ durch sukzessive *e*-Addition. Allerdings muß bei dieser Synthesestrategie nach jedem kinetisch kontrollierten und irreversiblen Reaktionsschritt das richtige Regioisomer vom Produktgemisch abgetrennt und erneut

umgesetzt werden.^[10b] Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten können für die gezielte Synthese von Mehrfachaddukten mit definiertem Additionsmuster Templatsynthesen^[39,91,92] oder spacer-kontrollierte Funktionalisierungen^[93] genutzt werden. Auf diese Weise kann das Hexakisaddukt $C_{66}(COOEt)_{12}$ durch Templataktivierung mit 9,10-Dimethylantracen (DMA) in einem Schritt synthetisiert werden.^[39,92] RUBIN et al. entwickelte aus der Kombination von Templataktivierung und spacerkontrollierter Funktionalisierung eine Synthesestrategie, die es ermöglicht, Hexakisaddukte mit sechs verschiedenen Addenden in allen Permutationen der sechs pseudooctahedralen Positionen zu synthetisieren.^[94]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Zielsetzung

In dieser Arbeit sollten Additionsreaktionen von Sulfonylaziden und 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (TAD, **34**) an C_{60} , C_{70} und Fullerenmonoaddukte untersucht werden. Weiterhin sollten Reaktionen zur Modifizierung bestimmter Fullerenaddukte untersucht werden.

Die Additionen von *p*-Toluolsulfonylazid (**29**) und Benzylsulfonylazid (**30**) (Abb. 25) an C_{60} und C_{70} zeigen eine Abhängigkeit der Adduktbildung von den Substituenten an der Sulfonylgruppe.^[95] Ausgehend davon sollten zunächst Umsetzungen weiterer Sulfonylazide (**31**, **32**, **33**, Abb. 25) mit C_{60} und C_{70} untersucht werden.

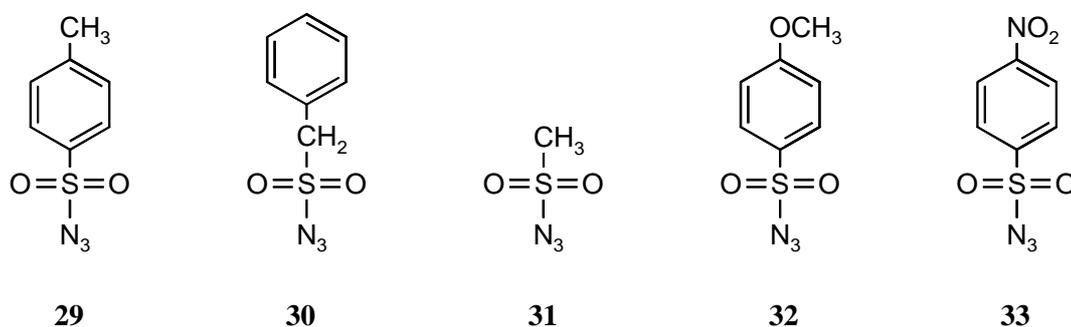


Abb. 25: Zur Addition an C_{60} und C_{70} eingesetzte **29**, **30**^[95] und geplante Sulfonylazide **31**, **32** und **33**.

Weiterhin sollten Additionsreaktionen von TAD (**34**) mit Fullerenmonoaddukten sowie C_{60} durchgeführt werden, um den Einfluß des schon vorhandenen Addenden am Fulleren auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen. Bisherige photochemisch induzierte Additionen von TAD (**34**) an verschiedene Fullerenmonoaddukte haben in Abhängigkeit von der Art und der Position des ersten Addenden zu Addukten mit unterschiedlicher Regiochemie geführt.

Additionen von TAD (**34**) mit 1,2-Dihydrofullerenen wie **35** verlaufen über [2+2]-Cycloadditionen. Die Additionen erfolgen dabei mit hoher Regioselektivität an der *cis*-1-Bindung unter Bildung von 1,2,3,4-Tetrahydrofullerenen wie **36** (Abb. 26).^[95,96]

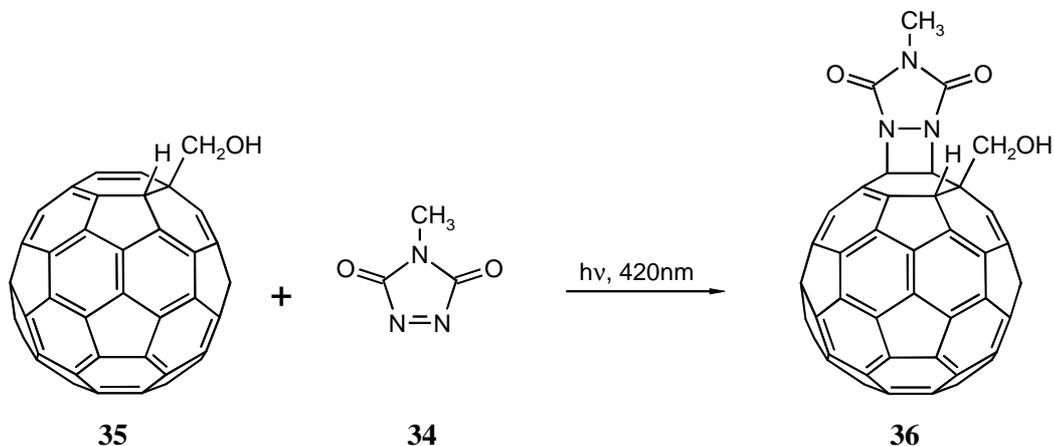


Abb. 26: Addition von TAD (**34**) an 1-Hydroxymethylen-1,2-dihydro[60]fulleren (**35**).^[96]

Bei der photochemischen Addition von TAD (**34**) an die isomeren Fullerenmonoaddukte **37** und **38** entstehen, ebenfalls über eine [2+2]-Cycloaddition, identische C₅-symmetrische 1:1-Addukte **39** mit einem 1,2,4,5-Verknüpfungsmuster (Abb. 27).^[95]

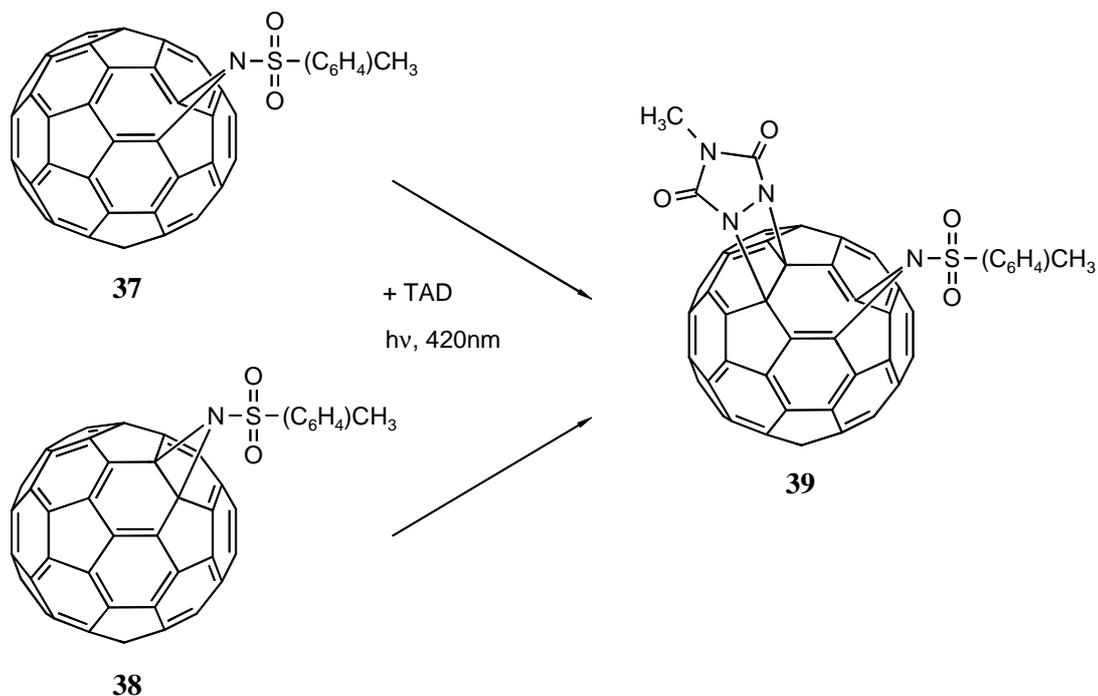


Abb. 27: Addition von TAD (**34**) an die isomeren Monoaddukte **37** und **38**.^[95]

Die Additionen von TAD (**34**) an die beiden $C_{61}H_2$ -Isomere **40** und **41** führen auf zwei verschiedenen Reaktionswegen zu unterschiedlichen Addukten. Im Fall des 1,2-Methanofullerens **40** erfolgt die photochemische Addition in der oben beschriebenen Weise für 1,2-Dihydrofullerene unter Bildung eines C_1 -symmetrischen 1,2,3,4-Adduktes **42**. Dagegen verläuft die Addition von TAD (**34**) an das 1,6-Isomer **41** schon ohne photochemische Anregung bei Raumtemperatur über eine [2+2+2]-Cycloaddition unter Bildung des C_3 -symmetrischen Addukts **43** (Abb. 28).^[95]

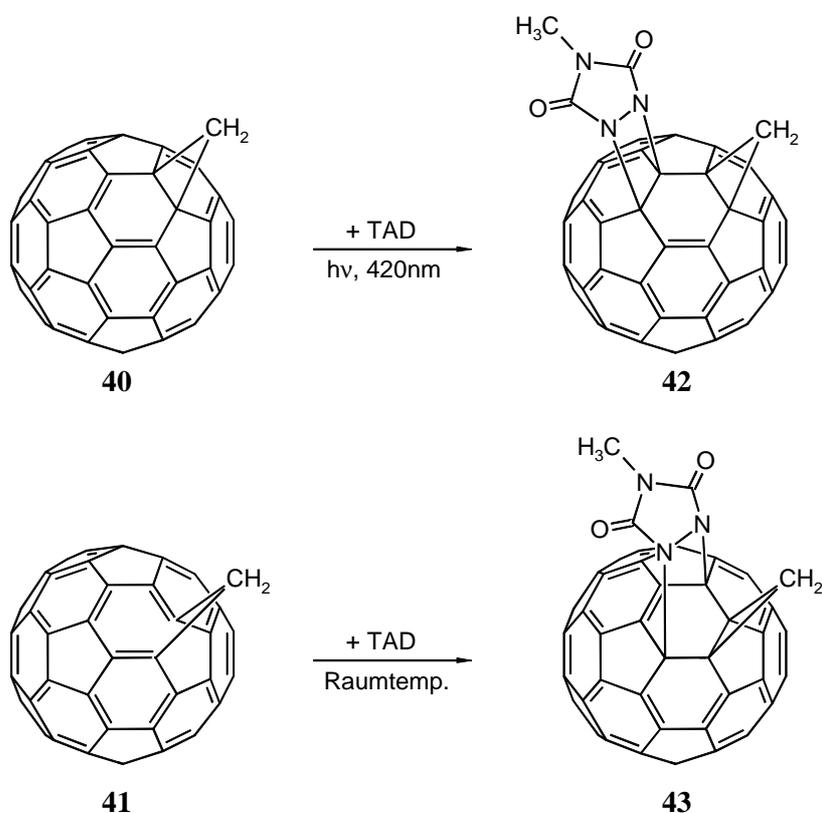
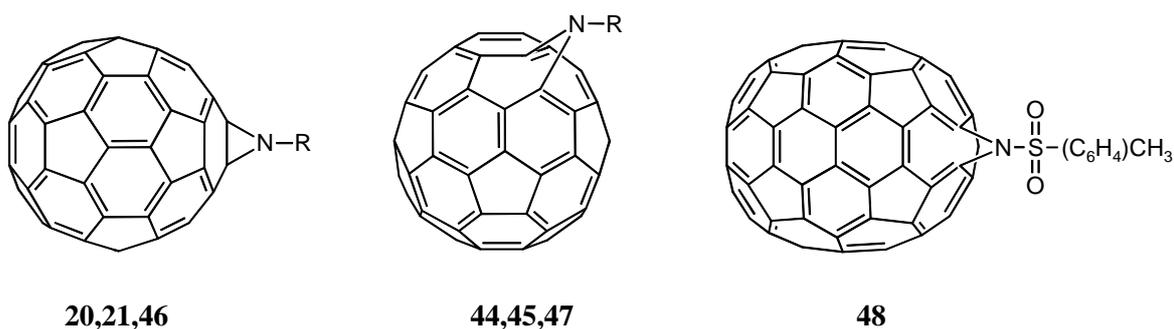


Abb. 28: Addition von TAD (**34**) an die $C_{61}H_2$ -Isomere **40** und **41**.^[95]

Insbesondere im Hinblick auf die unterschiedlichen Reaktionswege der Additionen von TAD (**34**) an die 1,2-/1,6-Isomerenpaare **38/37** und **40/41** sollten als weitere Monoaddukte die 1,2-/1,6-Isomerepaare von $C_{60}N$ -BOC (**20,44**), $C_{60}N$ -H (**21,45**) und $C_{60}N$ -Phenyl (**46,47**) und das Azafulleroid **48** als Reaktionspartner für die Addition von TAD (**34**) untersucht werden (Abb. 29). In diesem Zusammenhang sollte weiterhin eine Synthese des Azafulleroids $C_{60}N$ -H (**45**) durch Spaltung der Sulfonamidbindung in **37** entwickelt werden.



20,44: R = COOC(CH₃)₃

21,45: R = H

46,47: R = C₆H₅

Abb. 29: Für die Addition von TAD (**34**) vorgesehene [60]- und [70]Fullerenmonoaddukte.

Schließlich sollte am Triazolindionaddukt **39** als Modellsystem mit verschiedenen Reaktionsmethoden versucht werden, den Triazoldionring zu spalten und so Zugang zu einem Diazo- oder Hydrazin-Fullerenderivat zu erhalten (Abb. 30).

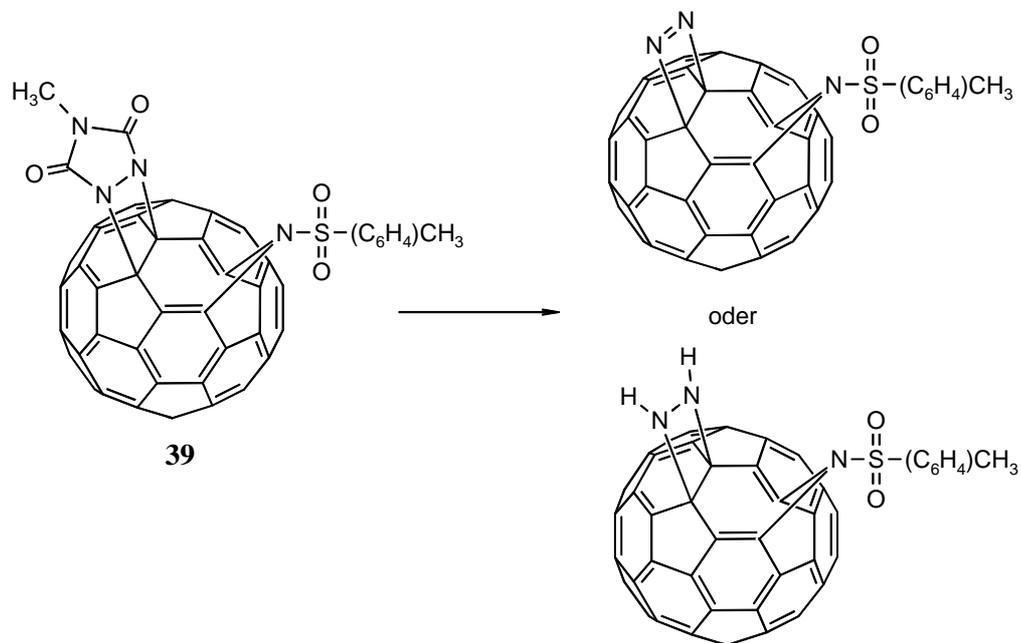


Abb. 30: Schematische Darstellung des Abbaus des Triazoldionringes in **39**.

3.2 Synthese von Azafulleroiden und Aziridinofullerenen

3.2.1 Thermisch angeregte Addition von Sulfonylaziden an C₆₀

Additionsreaktionen von Sulfonylaziden an Olefinen, die über [3+2]-Cycloadditionen verlaufen, führen zu intermediären 1,2,3-Triazolinen, die aufgrund ihrer thermischen Instabilität nicht isoliert werden können und direkt Stickstoff abspalten.^[97,98] So führt beispielsweise die Addition von Benzolsulfonylazid an Norbornen-5,6-dicarbonsäure-dimethylester über ein intermediär gebildetes 1,2,3-Triazolin **49** nach Stickstoffabspaltung zu dem korrespondierenden Aziridin **50** (Abb. 31).^[99] Der elektronenziehende Effekt des Sulfonylrestes auf die Azideinheit führt dazu, daß Additionen bevorzugt an elektronenreiche Olefine erfolgen. Additionen von Sulfonylaziden an elektronenarme Olefine wie Fullerene sollten folglich langsam und nur bei erhöhter Temperatur verlaufen.

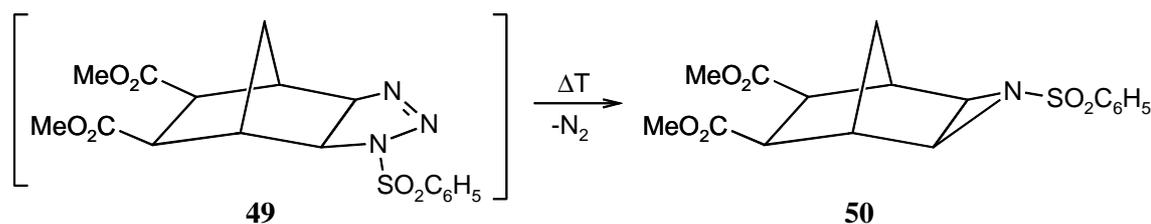


Abb. 31: Stickstoffabspaltung aus **49** unter Bildung des Sulfonylaziridines **50**.

Bei höherer Temperatur können jedoch die Sulfonylazide unter Stickstoffabspaltung zu den entsprechenden Sulfonylnitrenen reagieren.^[98] Diese hochreaktive Spezies mit elektrophilem Charakter, kann mit Alkenen über [2+1]-Cycloadditionen ebenfalls Aziridine bilden. Als Nebenreaktion kann die Curtius-Umlagerung auftreten, die im Fall des Benzolsulfonylnitrenes unter zusätzlicher Schwefeldioxidabspaltung zur Bildung von Azobenzol mit einer Ausbeute von 17.5 Prozent führt.^[98a] Neben der thermischen Zersetzung stellt die Photolyse der Azide eine weitere Methode zur Generierung der Sulfonylnitrene dar.^[97,98]

Gemäß dieser Möglichkeiten kann die thermisch angeregte Addition von organischen Aziden an Fullerene grundsätzlich über zwei Reaktionswege verlaufen, entweder über eine [3+2]-Cycloaddition des Azids oder nach vorheriger Stickstoffabspaltung über eine

[2+1]-Cycloaddition des Nitrens. In beiden Fällen erfolgt die Addition an eine [6,6]-Doppelbindung. Die über die [3+2]-Cycloaddition entstehenden 1,2,3-Triazoline können durch Thermolyse Stickstoff abspalten und sich in 1,2-Aziridinofullerene und 1,6-Azafulleroide umlagern. Bei der Reaktion mit den Nitrenen werden ausschließlich 1,2-Aziridinofullerene gebildet.

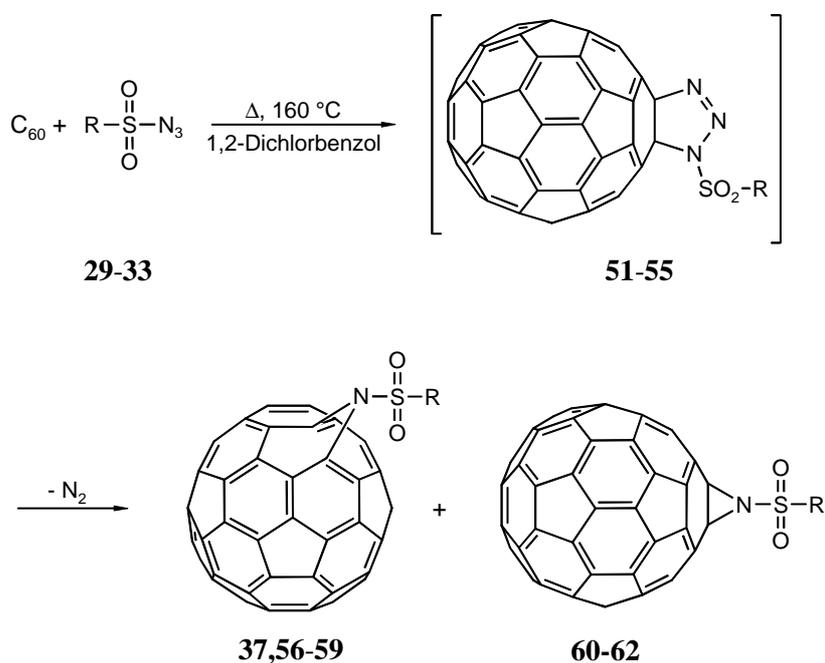
Sowohl die thermische als auch die photochemische Stickstoffabspaltung aus Sulfonylaziden führt zu Singulett-Nitrenen, die sich durch intersystem-crossing in Triplett-Nitrene umwandeln können.^[100] Typische Folgereaktionen der Singulett-Sulfonylnitrene sind X-H-Insertionsreaktionen (X = O, S, C),^[101] Ringerweiterungsreaktionen bei Aromaten zu Azepinen und stereospezifische Additionen an Alkene unter Ausbildung von Aziridinen. Triplett-Sulfonylnitrene reagieren dagegen häufig in radikalischen Folgereaktionen, wie H-Abstraktionen oder nichtstereospezifischer Addition an π -Bindungen.^[97,98]

Die Synthese der Sulfonylazide **30-33** wurde analog der Vorschrift für die Darstellung des *p*-Toluolsulfonylazides **29** durch Umsetzen der entsprechenden Sulfonylchloride mit Natriumazid durchgeführt.^[102]

Die Umsetzung der Sulfonylazide **29-33** mit C₆₀ erfolgte in 1,2-Dichlorbenzol unter Argonatmosphäre bei 160 °C für zwei Stunden. Bei allen Reaktionen wurde auf einen vollständigen Umsatz des C₆₀ verzichtet, da längere Reaktionszeiten nicht zu höheren Ausbeuten an Monoaddukten führen. Der Grund dafür liegt in der erhöhten Reaktivität der Fullerenaddukte verglichen mit der des C₆₀, so daß bei längerer Reaktionszeit hauptsächlich Mehrfachaddukte entstehen.

Bei der Addition von *p*-Toluolsulfonylazid^[95,103] (**29**) und *p*-Methoxybenzolsulfonylazid (**32**) entstanden nur die Monoadditionsprodukte mit geöffneter 1,6-Verknüpfung (**37** bzw. **58**) in Ausbeuten von 28 bzw. 31 Prozent. Die Addition der Azide **30**^[95,103] und **31** hingegen führte sowohl zur Bildung der Azafulleroide **56** (7%) und **57** (11%) als auch zur Bildung der Aziridinofullerene **60** (10%) und **61** (12%) mit geschlossener 1,2-Verknüpfung (Abb. 32 und Tabelle 1 S. 35). Die Monoaddukte konnten von nicht umgesetztem C₆₀ und den bei der Reaktion entstehenden Mehrfachaddukten durch Chromatographie an Kieselgel abgetrennt werden. Die Produktgemische, die bei der Addition der Azide

30 und **31** entstehen, konnten durch weitere Chromatographie an Kieselgel getrennt werden.



29,51,37 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ^[95,103]

30,52,56,60 $\text{R} = \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ ^[95,103]

31,53,57,61 $\text{R} = \text{CH}_3$

32,54,58 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$

33,55,59,62 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$

Abb. 32: Addition der Sulfonylazide **29-33** an C_{60} .

Die Strukturbestimmung der Fullerenderivate erfolgte mit spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden. Die Verbindungen **57** und **58** zeigen eine für C_s -symmetrische [5,6]-verknüpfte Monoaddukte charakteristische Anzahl von 32 ^{13}C -NMR-Signalen.^[10e] Alle Signale zeigen eine für sp^2 -hybridisierte Fulleren-C-Atome typische chemische Verschiebung von $d = 120\text{-}150$ ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **57** zeigt darüber hinaus ein weiteres Signal bei $d = 41.36$ ppm, das dem Methylkohlenstoffatom zuzuordnen ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **58** befinden sich neben den 32 Signalen für den Fullerenkern zwei weitere Signale im Bereich $d = 120\text{-}150$ ppm sowie je eines bei $d = 114.18$ und 160.63 ppm, die den Arylkohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Das

^{13}C -NMR-Signal der Methoxygruppe liegt bei $d = 55.30$ ppm. Die UV/Vis-Absorptionsspektren von **57** und **58** zeigen intensive Banden im UV-Bereich bei 258 und 325 (**57**) bzw. 327 nm (**58**). In beiden Fällen ist die für geschlossene 1,2-verknüpfte Fulleren-derivate charakteristische Bande bei 420 nm^[10c,f] nicht zu beobachten. Mit MALDI-TOF Massenspektrometrie (**Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation-Time-Of-Flight**) können die Molekülpeaks der beiden Monoaddukte ($m/z = 813$ für **57** und $m/z = 905$ für **58**) detektiert werden. Die analytischen Daten belegen eine C_5 -symmetrische Azafulleroidstruktur mit geöffneter 1,6-Verknüpfung für **57** und **58**.

Die spektroskopischen Daten für das bei der Addition des Methylsulfonylazids (**31**) an C_{60} ebenfalls entstehende Addukt **61** sind mit der C_{2v} -symmetrischen Struktur eines geschlossenen Aziridinofullerens zu vereinbaren. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt insgesamt 18 Signale, 16 im Bereich der sp^2 -hybridisierten Fulleren-C-Atome, eines bei $d = 79.48$ ppm für die beiden sp^3 -hybridisierten Brücken-C-Atome und eines bei $d = 43.08$ ppm für die Methylgruppe. Das UV/Vis-Spektrum weist neben intensiven Banden im UV-Bereich (254 und 323 nm) die für geschlossene 1,2-Addukte charakteristische scharfe Bande bei 422 nm auf.^[10c,f]

Bei dem Versuch der Addition von 4-Nitrobenzolsulfonylazid (**33**) an C_{60} konnten die möglicherweise entstehenden Monoaddukte nicht isoliert werden. Das beobachtete Reaktionsprodukt weist eine Retentionszeit auf, die der analoger Monoaddukte ähnelt. Die Chromatographie des Reaktionsansatzes führte zu einem scheinbar einheitlichen Produkt. Mit MALDI-TOF MS konnte ein Molekülpeak mit der zu erwartenden Masse bei $m/z = 920$ detektiert werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt jedoch über 70 Signale, die alle im Bereich der sp^2 -hybridisierten Fulleren-C-Atome ($d = 120\text{-}150$ ppm) liegen. Für eine Mischung der isomeren Monoaddukte **59** und **62** wären in diesem Bereich lediglich 56 Signale zu erwarten. Für das Aziridinofulleren **62** sollte darüber hinaus ein Signal bei $d = 70\text{-}90$ ppm für die beiden sp^3 -hybridisierten Brückenkopf-atome zu finden sein. Auch das ^1H -NMR-Spektrum deutet nicht auf ein Gemisch der beiden Monoaddukte hin. Im Bereich von $d = 7.1\text{-}8.6$ ppm sind weit mehr Signale als die für das Gemisch zu erwartenden zwei Sätze Protonen *para*-substituierter Aromaten zu sehen. Anhand der

NMR-spektroskopischen Daten kann die gezielte Monoaddition von 4-Nitrobenzolsulfonylazid an C₆₀ nicht bestätigt werden.

Tabelle 1: Ausbeuten der Monoaddukte der Addition von Sulfonylaziden an C₆₀.

Azid	Ausbeute an 1,6-Addukt	Ausbeute an 1,2-Addukt
CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -N ₃ (29) ^[103]	28%	—
C ₆ H ₅ -CH ₂ -SO ₂ -N ₃ (30) ^[103]	7%	10%
CH ₃ -SO ₂ -N ₃ (31)	11%	12%
CH ₃ O-C ₆ H ₄ -SO ₂ -N ₃ (32)	31%	—
NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -N ₃ (33)	— ^{a)}	— ^{a)}

a) dem mit einer Ausbeute von zehn Prozent isolierten Addukt konnte keine Struktur zugeordnet werden.

Die Versuche zeigen, daß die Addition der Arylsulfonylazide **29** und **32** ausschließlich zur Bildung der 1,6-Azafulleroide **37** und **58** führen. Im Gegensatz dazu entstehen bei der Addition der Alkylsulfonylazide **30** und **31** sowohl die 1,6-Azafulleroide **56** und **57** als auch die 1,2-Aziridinofullerene **60** und **61**. Eine mögliche Erklärung für dieses Reaktionsverhalten könnte eine unterschiedliche Tendenz der Azide zur Bildung von Sulfonylnitrenen sein. Sobald die Stickstoffextrusion vor dem Additionsschritt abläuft könnte die Nitrenaddition direkt zu 1,2-Aziridinofullerenen als Konkurrenzreaktion zur 1,3-dipolaren Addition des Azides unter Bildung der 1,6-Azafulleroide nach Stickstoffeliminierung auftreten.

Alternativ könnte bei der Abspaltung von molekularem Stickstoff aus dem intermediär gebildeten Triazolin ein Stabilitätsunterschied der postulierten Radikalspezies eine Rolle spielen.^[55,59,60] Es wird angenommen, daß bei der Stickstoffabspaltung aus Triazolinen im ersten Schritt ein N-N-Bindungsbruch unter Ausbildung eines Biradikals stattfindet. Im zweiten Schritt erfolgen konzertiert die Stickstoffeliminierung und die C-N-Bindungsbildung. Eine erhöhte Stabilität des Sulfonylamidradikals im Fall der alkylsubstituierten

Spezies könnte neben dem Radikalangriff in 6-Position auch den Angriff in 2-Position ermöglichen (Abb. 33).

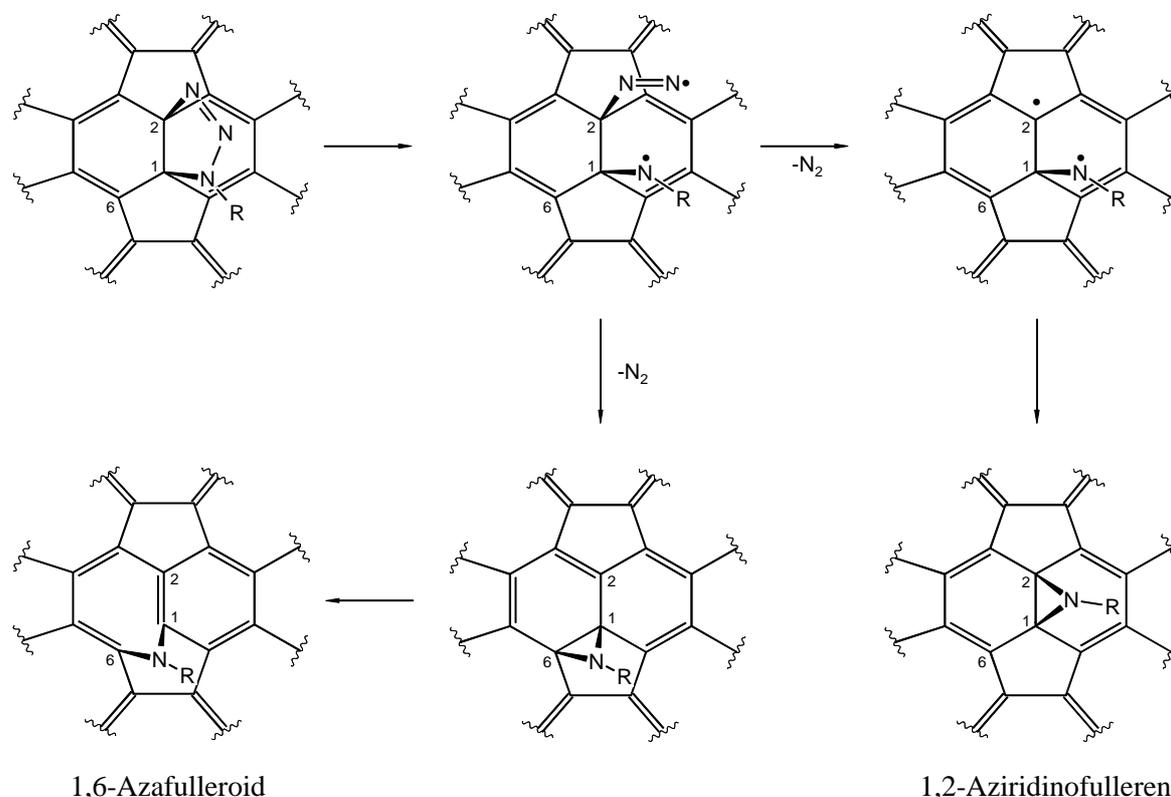


Abb. 33: Mechanismusvorschlag zur Thermolyse von Triazolinofullerenen unter Bildung von 1,2-Aziridinofullerenen oder 1,6-Azafulleroiden.^[59]

3.2.2 Photochemische Umlagerung der Aza[60]fulleroide zu den korrespondierenden Aziridinofullerene

Das durch die thermisch induzierte Addition von 4-Methoxybenzolsulfonylazid (**32**) an C_{60} nicht zugängliche *N*-(4-Methoxybenzolsulfonyl)aziridino[60]fulleren (**63**) kann durch photochemische Umlagerung aus dem korrespondierenden Azafulleroid **58** synthetisiert werden. Dazu wurde eine verdünnte Lösung von **58** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan unter Argonatmosphäre mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt (Abb. 34). Die Umlagerung zu **63** erfolgte mit einer Ausbeute von 60 Prozent. Die spektroskopischen Daten belegen eine 1,2-geschlossene Käfigstruktur mit C_{2v} -Symmetrie. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt

neben vier Signalen für die Arylkohlenstoffatome weitere 16 Resonanzlinien für die sp^2 -hybridisierten Fulleren-C-Atome im Bereich von $d = 110$ - 150 ppm. Weiterhin ist ein Signal bei $d = 80.17$ ppm für die chemisch äquivalenten Brücken-C-Atome und eines bei $d = 55.75$ ppm für die Methylgruppe vorhanden. Das UV/Vis-Spektrum zeigt starke Absorptionen im UV-Bereich sowie eine scharfe Bande bei 422 nm, die als Charakteristikum für 1,2-verknüpfte Fullerenderivate gilt.^[10c,f]

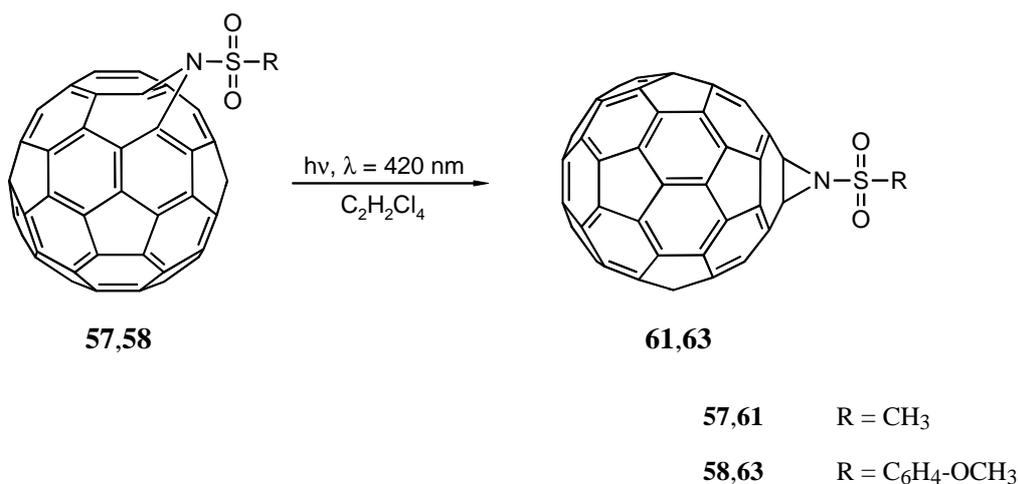


Abb. 34: Photochemische Umlagerung der Azafulleroide **57** und **58** zu den korrespondierenden Aziridinofullerene **61** und **63**.

Die photochemische Umlagerung des *N*-Methylsulfonylazafulleroides **57** zum korrespondierenden Aziridinofulleren **61** gelang unter den gleichen Bedingungen mit einer Ausbeute von 58 Prozent (Abb. 34). Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten sind mit denen des bekannten thermischen Additionsprodukts **61** identisch.

3.2.3 Thermisch angeregte Addition von Sulfonylaziden an C₇₀

Bei Additionsreaktionen mit C₇₀ entstehen in der Regel Gemische von Isomeren, da - bedingt durch die Molekülstruktur - im C₇₀-Molekül acht verschiedene Bindungen (I-VIII, Abb. 35) existieren. Dabei sind die Bindungen im Bereich der Pole (I,II,IV,V) reaktiver, was mit der stärkeren Krümmung und der daraus resultierenden höheren Bindungsspannung erklärt wird.^[53e,56b,57b,104-108]

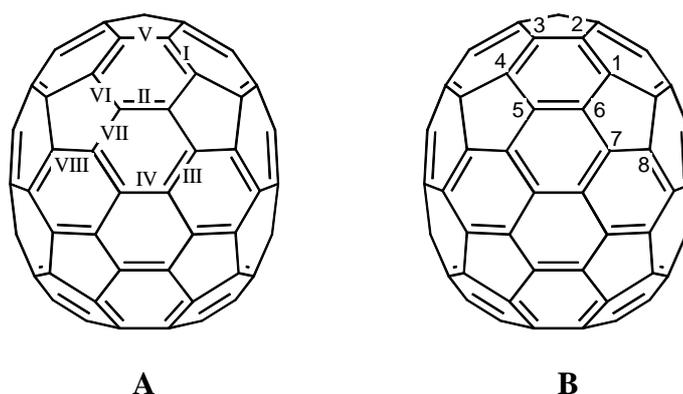


Abb. 35: **A:** Bindungstypen in C_{70} : [6,6]- (I-IV) und [5,6]-Bindungen (V-VIII)
B: Partielle Nummerierung einzelner C-Atome nach IUPAC.^[109]

Nukleophile Additionen mit zwei gleichen Addenden oder symmetrische Cycloadditionen können theoretisch zur Bildung von acht regioisomeren Monoaddukten führen. Entsprechend den Bindungstypen sind dabei vier Isomere mit einer [6,6]- und vier Isomere mit einer [5,6]-Verknüpfung möglich. Die bei Additionen an die [6,6]-Bindungen entstehenden Isomere mit geschlossener Struktur können durch NMR-Spektroskopie unterschieden werden. Additionen an den Bindungen I und II führen zu C_s -symmetrischen Addukten mit jeweils 37 Fullerenresonanzsignalen in den ^{13}C -NMR-Spektren. Eine Unterscheidung dieser Isomere ist durch die unterschiedliche Lage der Fulleren-Brückenkopf-atome bezüglich der Symmetrieebene möglich. In 1,2-Addukten (Bindung I) sind diese sp^3 -hybridisierten C-Atome chemisch nicht äquivalent, während sie in 5,6-Addukten (Bindung II) chemisch äquivalent sind. Bei der Addition an Bindung III entsteht ein C_1 -symmetrisches Addukt mit 70 ^{13}C -Signalen, von denen zwei im Bereich $\delta = 50\text{-}90$ ppm liegen. Die Funktionalisierung der Bindung IV führt zu einem Addukt mit C_{2v} -Symmetrie, für das im ^{13}C -Spektrum 21 Resonanzlinien zu erwarten sind.^[53e,56b,57b,104-108]

C_{70} -Addukte mit Verknüpfungen an den Bindungen V-VIII können analog zu den Fulleroïdderivaten des C_{60} erzeugt werden. Dazu werden zum Beispiel Diazoverbindungen oder Azide an [6,6]-Doppelbindungen unter Bildung von Triazolinoderivaten an C_{70} addiert. Bei der anschließenden Stickstoffextrusion entstehen Fulleroïdstrukturen mit geöffneter [5,6]-Bindung. Funktionalisierungen an den Bindungen V und VIII führen zu

C_5 -symmetrischen Addukten mit jeweils 37 ^{13}C -Signalen ausschließlich im Bereich sp^2 -hybridisierter Fulleren-C-Atome. Additionen an den Bindungen VI und VII erzeugen C_1 -symmetrische Verbindungen.^[53e,56b,57b,104-108]

Die ersten Untersuchungen zu Additionsreaktionen an C_{70} haben gezeigt, daß ein Angriff bevorzugt an den Bindungen I und II unter Bildung von 1,2- bzw. 5,6-Addukten erfolgt. Additionen von Diazoverbindungen und Aziden führen darüber hinaus zu 2,3-Fulleroiden.^[53e,56b,57b,104-108] Bei der Reaktion mit Dehydrobenzol konnte MEIER et al. neben den Monoaddukten mit [6,6]-Verknüpfungen an den Bindungen I, II, III auch das 7,8-Monoaddukt (Bindung VIII) beobachten.^[110a] Dabei erfolgt die Addition direkt an die [5,6]-Bindung unter Bildung einer [5,6]-geschlossenen Struktur. Die Addition von Dichlorcarben führt zu drei isomeren Verbindungen. Zwei der Addukte sind Methanofullerene mit [6,6]-Verknüpfung, während das dritte Isomer Fulleroidstruktur hat. Die Röntgenstrukturanalyse hat gezeigt, daß die Addition an der C7-C8-Bindung erfolgt ist. Dabei bildet sich zunächst ein [5,6]-Methanofulleren mit einer geschlossenen Struktur, das sich schnell über eine Norcaradien-Umlagerung in das korrespondierende geöffnete Fulleroid umwandelt.^[110b] Diese beiden Beispiele zeigen, daß die Bindung VIII als [5,6]-Bindung Doppelbindungscharakter hat und direkte Additionsreaktionen möglich sind.^[110a,b]

Die Addition von *N*-Methylsulfonylazid (**31**) an C_{70} führte zur Bildung nur eines Monoadduktes (**65**), das durch Chromatographie an Kieselgel in einer Ausbeute von 19 Prozent isoliert werden konnte.

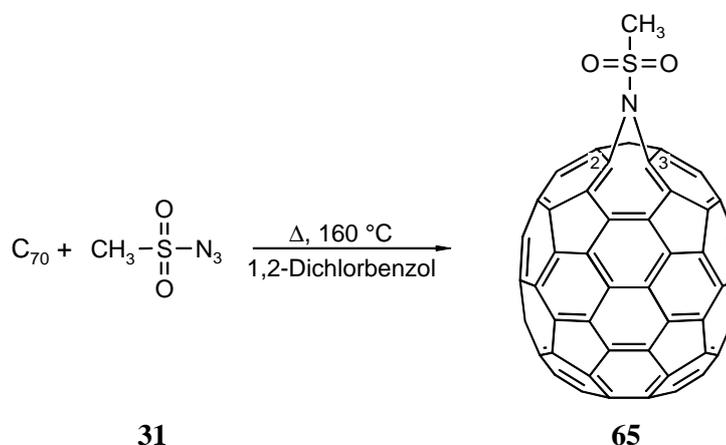


Abb. 36: Thermische Addition von **31** an C_{70} .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die für ein C_5 -symmetrisches Addukt zu erwartenden 38 Signale, von denen 37 im Bereich der sp^2 -hybridisierten Fulleren-C-Atome von $d = 115$ -155 ppm liegen. Das Signal bei $d = 40.58$ ppm ist der Methylgruppe zuzuordnen. Im ^1H -NMR-Spektrum ist für die Methylprotonen eine Resonanzlinie bei $d = 3.09$ ppm zu beobachten. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß das Addukt **65** ein Aza[70]fulleroid mit geöffneter Struktur ist. Das UV/Vis-Spektrum weist eine sehr starke Absorption bei 242 nm und vier schwächere Absorptionen bei 333, 366, 384 und 485 nm auf.

Eine eindeutige Strukturzuordnung ist anhand der NMR-Daten jedoch nicht möglich, da es zwei mögliche [70]Fulleroidisomere mit C_5 -Symmetrie gibt. Unter Berücksichtigung des Reaktionsmechanismus und der unterschiedlichen Reaktivität der vier verschiedenen [6,6]-Doppelbindungen in C_{70} erscheint die Struktur mit der Verknüpfung der Azabrücke an den Positionen 2 und 3 des C_{70} -Moleküls (**65**, Abb. 37) als die wahrscheinlichste.

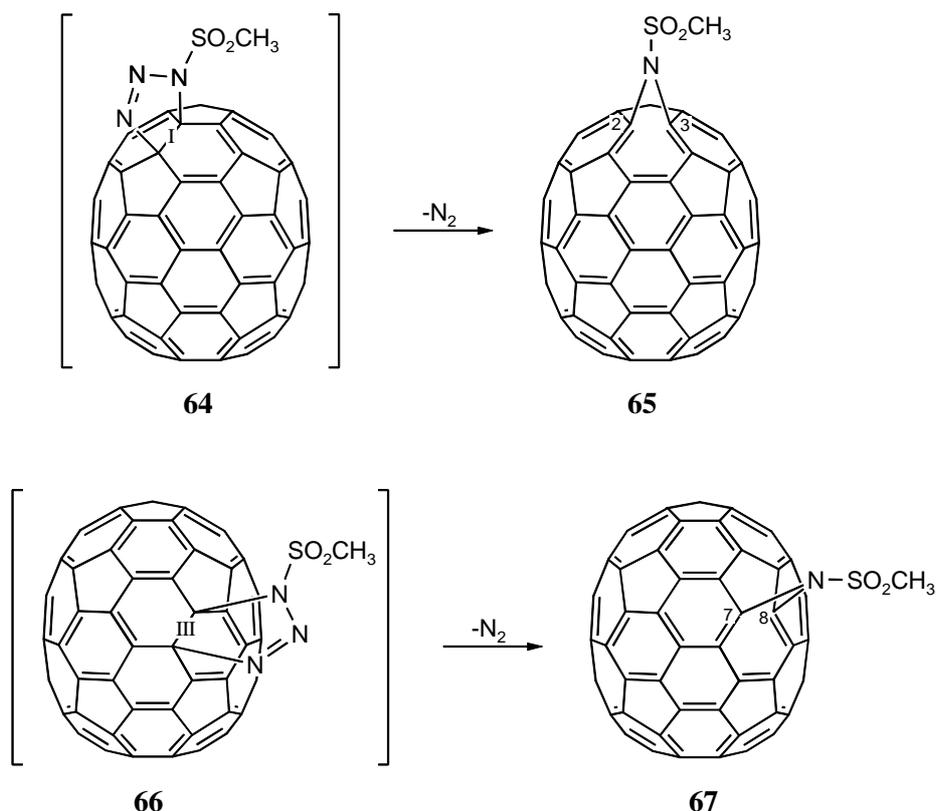


Abb. 37: Die Stickstoffextrusion aus den regioisomeren Triazolino[70]fullerenen **64** und **66** führt zu den Aza[70]fulleroiden **65** und **67**.

38). Bei dieser Zuordnung steht die höhere Ausbeute für **68** im Einklang mit der höheren Reaktivität des Bereichs der Polkappe von C_{70} . Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von **65** und **68** ergibt für die Fulleren-C-Atome eine gute Übereinstimmung. Darüber hinaus sind die UV/Vis-Spektren dieser Verbindungen nahezu identisch, so daß für beide Addukte die gleiche Struktur angenommen werden kann. Demzufolge ist dem Monoaddukt **69** die 7,8-Aza[70]fulleroid-Struktur zuzuordnen.

3.2.4 Untersuchung der synthetisierten [60]- und [70]Fullerenderivate durch Cyclovoltammetrie

Zu den auffälligen Eigenschaften der Fullerene gehört die leichte Reduzierbarkeit: C_{60} kann reversibel bis zum Hexaanion reduziert werden. Durch die exohedrale Funktionalisierung von C_{60} und C_{70} erfolgt einer Änderung der elektronischen und damit auch der elektrochemischen Eigenschaften der Fullerene. Die Cyclovoltammetrie^[111] ist ein einfaches und aussagekräftiges Meßverfahren zur Untersuchung sowohl der elektrochemischen Eigenschaften der Fullerene und ihrer Fullerenderivate als auch zur Untersuchung der Veränderungen, die durch die Funktionalisierung hervorgerufen werden.

Der Grad der Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften der Fullerenderivate kann dabei sowohl von der Art des Addenden als auch von der Art der Verknüpfung abhängig sein. Daher wurden die Aziridino[60]fulleren/Aza[60]fulleroid Isomerenpaare **37/38**, **57/61** und **58/63** und die C_{70} -Derivate **48**, **65**, **68**, **69** und **70** cyclovoltammetrisch untersucht (Abb. 39) und mit den Werten von C_{60} bzw. C_{70} verglichen.

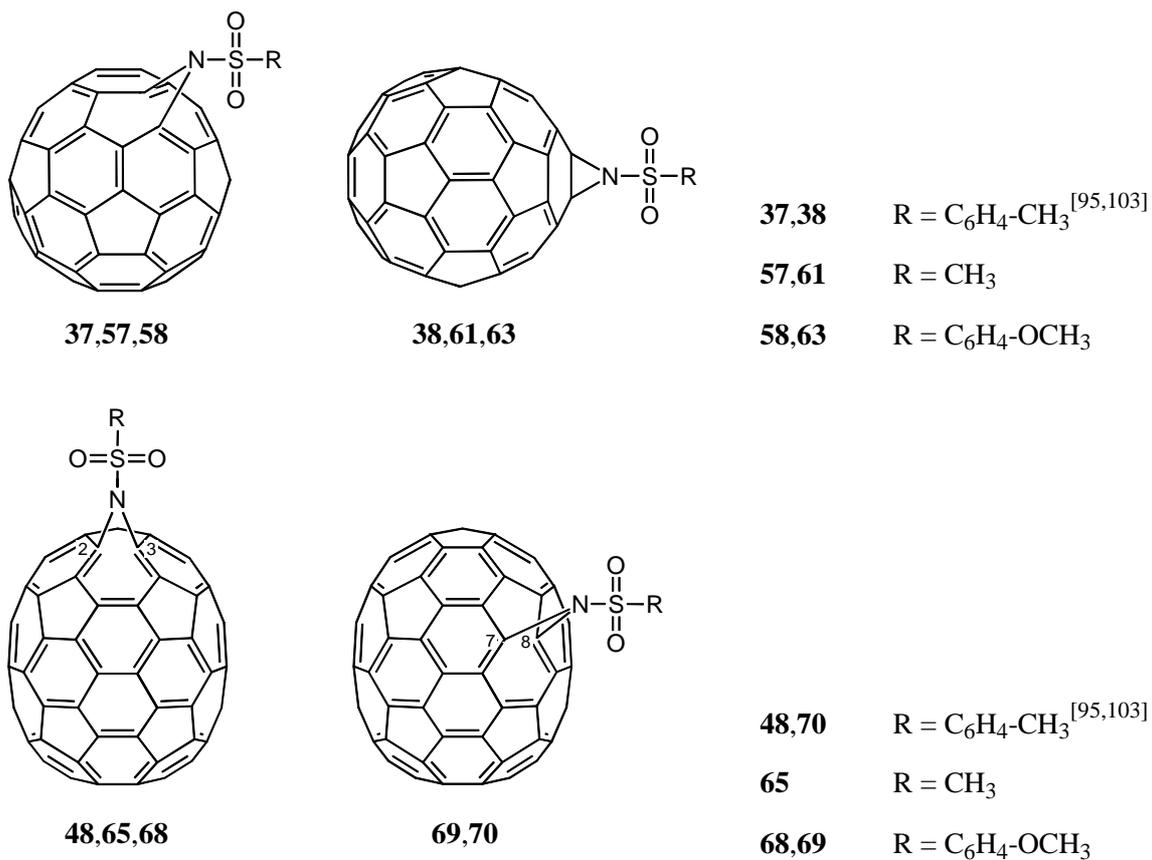


Abb. 39: Strukturen der cyclovoltammetrisch untersuchten Fullerenderivate.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchung von C₆₀ und den Imino[60]fullerenderivaten **37**, **38**, **57**, **58**, **61** und **63** bezüglich der ersten drei Elektronentransferschritte zusammengestellt.

Tabelle 2: Reduktionspotentiale $E_{1/2}^a$ (in mV vs. Fc/Fc⁺) verschiedener Imino[60]fullerene im Vergleich zu C₆₀ in *o*-Dichlorbenzol.

Substanz	1. Reduktionspotential $E_{1/2}^1 (\Delta E) / [\text{mV}]$	2. Reduktionspotential $E_{1/2}^2 (\Delta E) / [\text{mV}]$	3. Reduktionspotential $E_{1/2}^3 (\Delta E) / [\text{mV}]$
C₆₀	-1050 (63)	-1450 (67)	-1915 (65)
37	-1084 (85)	-1460 (87)	-1922 (88)
38	-1088 (76)	-1466 (80)	-1932 (85)
57	-1086 (72)	-1464 (74)	-1930 (74)
61	-1088 (82)	-1476 (82)	-1934 (86)
58	-1070 (85)	-1454 (90)	-1911 (90)
63	-1080 (68)	-1470 (68)	-1926 (72)

^a $E_{1/2} = (E_{\text{red}} + E_{\text{reox}})/2$, E_{red} und E_{reox} sind die gemessenen Peakpotentiale der cyclovoltammetrischen Messungen; ΔE : Potentialdifferenz zwischen kathodischen Reduktionspeak und korrespondierendem Reoxidationspeak.

Die Abstände der anodischen und kathodischen Peakpotentiale entsprechen im Rahmen der Meßgenauigkeit ungefähr dem für einen reversiblen Elektronentransferschritt charakteristischen Wert von 56.5 mV.^[111,112] Die Verhältnisse der anodischen zu den kathodischen Peakströmen sind nahezu ausgeglichen. Daher entsprechen die Reduktionsschritte sowohl bei C₆₀ als auch bei den Fullerenderivaten drei quasireversiblen Elektronentransferschritten.^[111,112] Die Reduktionspotentiale sind, verglichen mit denen des C₆₀, leicht zu negativeren Werten verschoben, wobei die Auswirkung bei der Methoxyphenylgruppe (**58** und **63**) am geringsten ist. Die Funktionalisierung wirkt sich bei allen Derivaten in erster Linie auf den ersten Elektronentransferschritt aus. Dieser Effekt wurde bei vielen Fullerenderivaten beobachtet und wird mit einer Erhöhung der Elektronendichte des funktionalisierten Fulleren-Clusters erklärt.^[50,53,113,115a,b] Die Potentialdifferenzen zwischen den Peakpotentialen sind bei allen Derivaten und bei C₆₀ annähernd gleich. Diese

Beobachtungen stehen weitgehend im Einklang mit in der Literatur beschriebenen Ergebnissen.^[50,53,56a,113,115a,b] Für einzelne Fullerenderivate wurden aber auch Meßwerte mit abweichenden Tendenzen beschrieben. So berichtete HIRSCH et al. über verschiedene Azafulleroide,^[87b] bei denen die Reduktionspotentiale im Vergleich zu C₆₀ zu positiveren Werten verschoben sind. AVERDUNG et al. beobachtete bei einigen Aziridinofullerenen^[114] eine auffällige Verschiebung des zweiten Reduktionspotentials zu positiveren Werten.

Die Meßergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von C₇₀-Derivaten (**48**, **65**, **68**, **69**, **70**) bezüglich der ersten drei Elektronentransferschritte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die bei den gleichen Bedingungen gemessenen Reduktionspotentiale von C₇₀ angegeben.

Tabelle 3: Reduktionspotentiale $E_{1/2}$ ^a (in mV vs. Fc/Fc⁺) verschiedener Imino[70]fullerene im Vergleich zu C₇₀ in *o*-Dichlorbenzol.

Substanz	1. Reduktionspotential $E_{1/2}^1 (\Delta E) / [\text{mV}]$	2. Reduktionspotential $E_{1/2}^2 (\Delta E) / [\text{mV}]$	3. Reduktionspotential $E_{1/2}^3 (\Delta E) / [\text{mV}]$
C₇₀	-1066 (63)	-1442 (67)	-1846 (65)
48	-1076 (85)	-1454 (87)	-1855 (88)
70	-1064 (76)	-1412 (80)	-1832 (85)
65	-1070 (72)	-1428 (74)	-1846 (74)
68	-1054 (85)	-1422 (90)	-1826 (90)
69	-1066 (68)	-1430 (68)	-1840 (72)

^a $E_{1/2} = (E_{\text{red}} + E_{\text{reox}})/2$, E_{red} und E_{reox} sind die gemessenen Peakpotentiale der cyclovoltammetrischen Messungen; ΔE : Potentialdifferenz zwischen kathodischen Reduktionspeak und korrespondierendem Reoxidationspeak.

Wie bei C₇₀ sind auch bei den untersuchten Imino[70]fullerenderivaten drei reversible Elektronentransferschritte zu beobachten. Es ist allerdings weder eine deutliche noch eine einheitliche Verschiebung der Potentiale gegenüber C₇₀ festzustellen. Die Lagen der

Potentiale und die Potentialdifferenzen ähneln denen von C_{60} und dessen Derivaten. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit bisherigen in der Literatur beschriebenen Ergebnissen.^[116a-c] Insgesamt zeigt sich, daß die untersuchten Funktionalitäten sowohl bei den C_{60} - als auch bei den C_{70} -Derivaten im gemessenen Bereich einen geringen Einfluß auf die elektrochemischen Eigenschaften der Fullerene haben.

3.3 Versuche zur Synthese des Azafulleroids 1,6- $C_{60}NH$

Die Darstellung des Azafulleroids 1,6- $C_{60}NH$ sollte prinzipiell in einer dreistufigen Synthese möglich sein. Im ersten Schritt muß ein organisches Azid in einer [3+2]-Cycloaddition unter Bildung eines Triazolinoderivates an eine [6,6]-Bindung im Fulleren addiert werden. Nach thermischer Stickstoffeliminierung, bei der sowohl das Aziridinofulleren als auch das Azafulleroid gebildet werden kann, muß an dem isolierten Azafulleroid der am Stickstoff vorhandene organische Rest durch Wasserstoff substituiert werden.

HIRSCH et al. berichtete über die Synthese des Azafulleroids $C_{60}NH$ durch Addition von *tert*-Butoxycarbonylazid an C_{60} in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition unter Bildung des entsprechenden Triazolinofullerenes **71**.^[57a,c] Nach thermischer Stickstoffeliminierung sollen sich demnach das *tert*-Butoxycarbonyl-1,6-azafulleroid **44** und das korrespondierende *tert*-Butoxycarbonyl-1,2-aziridino[60]fulleren **20** in einem Verhältnis von zwei zu eins bilden (Abb. 40). Die beiden Iminofullerene können durch Umsetzung mit Trifluoressigsäure in die entsprechenden $C_{60}NH$ -Derivate überführt werden.

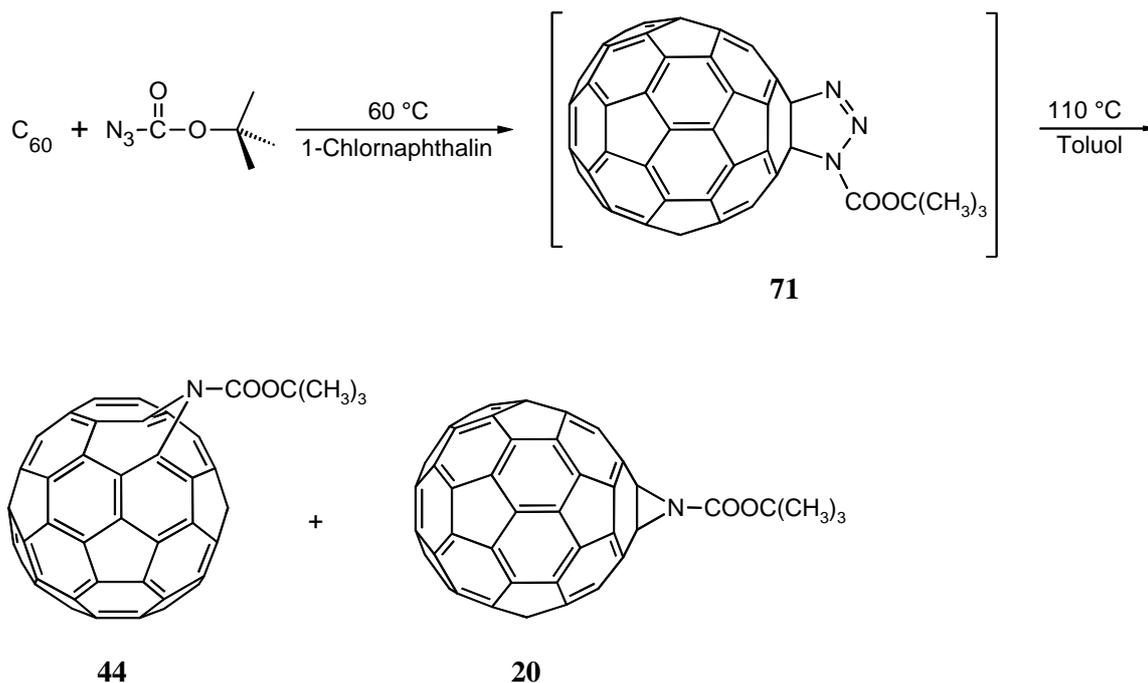


Abb. 40: Addition von *tert*-Butoxycarbonylazid an C_{60} nach der von Hirsch et al. beschriebenen Variante.^[57a,c]

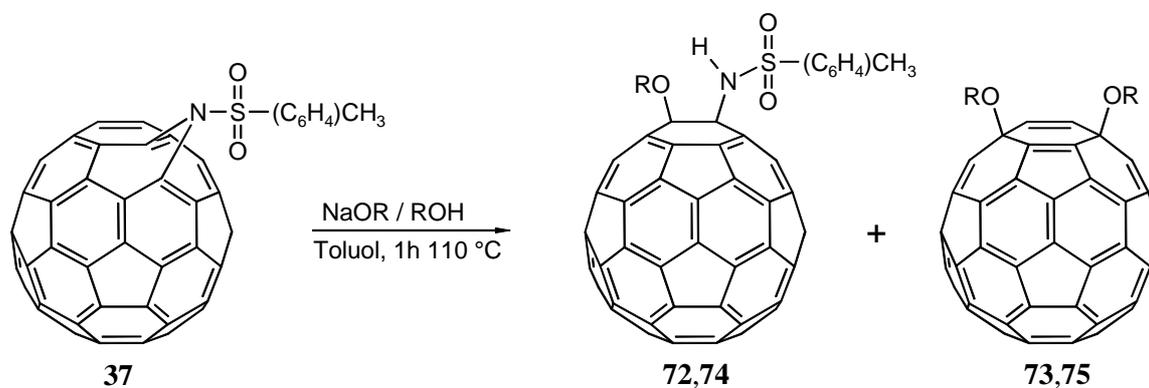
Die so beschriebene Syntheseroute zur Darstellung des 1,6- $C_{60}NH$ **44** ließ sich nicht nachvollziehen. Nach der thermischen Stickstoffeliminierung konnte ausschließlich das Aziridinofulleren **20** isoliert werden.

Als alternativer Vorläufer für das Azafulleroid **44** bietet sich das *p*-Toluolsulfonylazafulleroid **37** an, das in einem Schritt durch Addition von *p*-Toluolsulfonylazid an C_{60} in *o*-Dichlorbenzol bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ zugänglich ist.^[95] Zur Spaltung von Sulfonamidbindungen werden in der Literatur Hydrolysen sowohl unter sauren als auch basischen Reaktionsbedingungen beschrieben.^[117,118,119]

3.3.1 Versuche zur Spaltung der Sulfonamidbindung in **37** mit Natriummethanolat und Natriumethanolat

Der Vorteil der Sulfonamidspaltung unter basischen Bedingungen ist die direkte Freisetzung des freien Amins. KLAMANN et al. berichtete über die Sulfonamidspaltung durch Natriumisoamylat an verschiedenen *N*-alkyl- und *N*-arylsubstituierten Toluolsulfonamiden.^[118a-c]

In den ersten Versuchen, die Sulfonamidbindung im Azafulleroid **37** zu spalten, wurden wegen der einfacheren Handhabbarkeit Natriummethanolat und Natriumethanolat anstelle von Natriumisoamylat als Basen verwendet. Dazu wurde eine Lösung von **37** in Toluol mit Natriummethanolat in Methanol versetzt und für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Dabei war ein Farbwechsel der ursprünglich violetten Lösung zu einer gelblichbraunen Färbung zu beobachten. Nach einer Stunde war das Ausgangsmaterial vollständig umgesetzt. Es waren zwei neue Verbindungen (**72**, **73**) zu beobachten (Abb. 41). Die Polarität von **73** unterscheidet sich im Gegensatz zu Verbindung **72** deutlich von der des Ausgangsmaterials. Die Isolierung der Addukte erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel in einer Ausbeute von 32 (**72**) und 21 Prozent (**73**). Das Ergebnis der Reaktion zeigt, daß die geplante Spaltung der Sulfonamidbindung nicht eingetreten ist. Es ist dagegen zu einer Addition von einer bzw. zwei Alkoxygruppen gekommen, einhergehend mit der Spaltung der Bindungen zwischen Sulfonylamidrest und Fullerenkäfig.



72,73: R = CH₃

74,75: R = C₂H₅

Abb. 41: Reaktion von Natriummethanolat/-ethanolat mit dem Azafulleroid **37**.

Die Umsetzung von **37** in Toluol mit Natriumethanolat in Ethanol unter den gleichen Bedingungen führte zu einem analogen Ergebnis. Es entstanden zwei neue Verbindungen durch Addition von Ethanolat in Ausbeuten von 32 (**74**) und 17 Prozent (**75**), wobei **75** wesentlich unpolarer als **74** ist (Abb. 41). Die geplante Spaltung der Sulfonamidbindung konnte nicht beobachtet werden.

Die Strukturaufklärung der Addukte erfolgte mit spektroskopischen Methoden sowie der Massenspektrometrie. Die Massenspektren der Verbindungen **72** bzw. **74** zeigen als Molekülpeak jeweils die Masse eines Additionsproduktes aus Azafulleroid **37** und einem Molekül Alkohol ($m/z = 921$ bzw. 935). Anhand der ^{13}C -NMR-Spektren kann für beide Addukte auf eine C_s -symmetrische Struktur mit einem 1,2-Additionsmuster geschlossen werden. Es ist die für eine C_s -symmetrische 1,2-Struktur charakteristische Anzahl von 30 Signalen im Bereich sp^2 -hybridisierter Fulleren-C-Atome von $d = 110$ - 150 ppm zu erkennen. Weiterhin lassen sich jeweils zwei Signale für die beiden sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome im Fullerenengerüst beobachten, für **72** bei $d = 90.02$ und 73.90 ppm und für **74** bei $d = 89.64$ und 73.73 ppm. Darüber hinaus weisen die Spektren die für die Aryl- und Alkoxyreste zu erwartenden Signale auf. Die UV/Vis-Spektren beider Addukte zeigen neben starken Absorptionen im UV-Bereich bei 256 und 317 nm jeweils eine schwache Absorption bei 420 nm, die für 1,2-Addukte charakteristisch ist.^[10c,f]

Die Massenspektren der beiden unpolareren Reaktionsaddukte mit zwei Alkoxygruppen (**73** bzw. **75**) weisen Molekülpeaks mit $m/z = 782$ bzw. 810 auf. Die Zahl der ^{13}C -NMR-Signale läßt für beide Addukte ebenfalls auf eine C_s -symmetrische Struktur schließen. Im sp^2 -Bereich von $d = 110$ - 150 ppm liegen jeweils 31 Signale und je ein Signal liegt im sp^3 -Bereich (für **73** bei $d = 80.10$ ppm und für **75** bei $d = 79.63$ ppm). Weiterhin ist im Spektrum von **73** nur ein weiteres Signal für die beiden Methylgruppen bei $d = 54.99$ ppm zu erkennen. Das Spektrum von **75** zeigt zwei weitere Signale bei $d = 63.45$ und 16.25 ppm für die Methylen- und Methylgruppen. Im ^1H -NMR-Spektrum von **73** ist nur das Singulett für die Methylprotonen zu erkennen. Das ^1H -NMR-Spektrum von **75** weist für die zwei diastereotopen Methylenprotonen je ein Duplett vom Quartett bei $d = 4.63$ und 4.59 ppm und für die Methylprotonen ein Triplet bei $d = 1.63$ ppm auf. Die

UV/Vis-Spektren zeigen Absorptionen bei 256 und 320 nm sowie je zwei Absorptionsschultern im Bereich von 430 und 470 nm.

Anhand der spektroskopischen Daten kann für beide Verbindungen eine geschlossene Struktur mit einem 1,2-Additionsmuster ausgeschlossen werden, da ein 1,2-Fullerenaddukt mit zwei gleichen Addenden C_{2v} -Symmetrie aufwiese. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wären dann nur 16 Signale im sp^2 -Bereich zu beobachten. Darüber hinaus wären die Methylenprotonen in **75** nicht diastereotop sondern enantiotop und zeigten somit keine geminale Kopplung. Ebenfalls ausgeschlossen werden kann eine geöffnete 1,6-Struktur: Obwohl ebenfalls C_s -Symmetrie vorhanden wäre, wiese das NMR-Spektrum nur sp^2 -Kohlenstoff-Signale auf. Auch die UV/Vis-Spektren mit den Absorptionsschultern bei 430 und 470 nm sprechen gegen eine geöffnete 1,6-Struktur.^[10c,f]

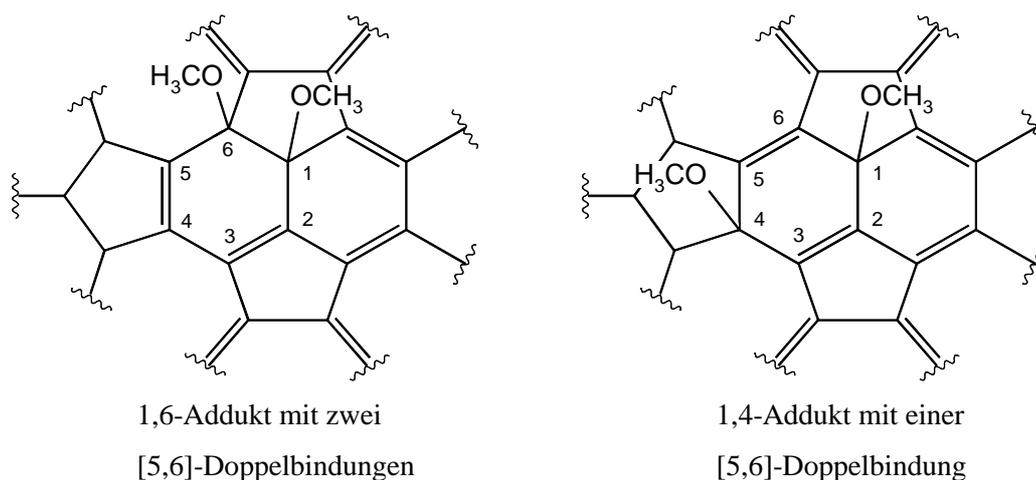
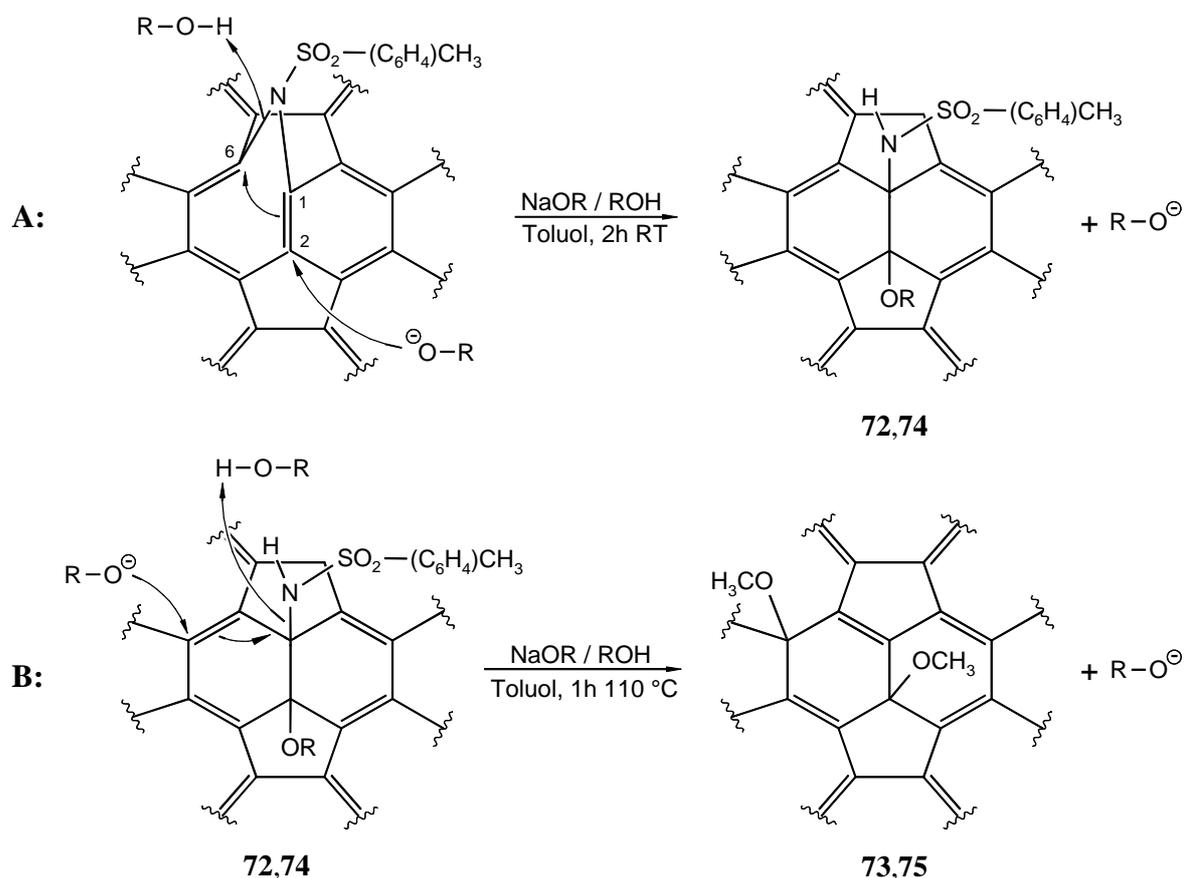


Abb. 42: Ausschnitte aus dem Fullerenengerüst eines 1,6- und eines 1,4-Adduktes am Beispiel des Bismethoxy[60]fullerens **73**.

Mögliche Strukturen mit C_s -Symmetrie und zwei chemisch äquivalenten sp^3 -hybridisierten Fulleren-C-Atomen sind die geschlossenen Strukturen mit 1,4- bzw. 1,6-Additionsmuster (Abb. 42). Eine Zuordnung der Addukte **73** und **75** zu einer der beiden Strukturen anhand dieser spektroskopischen Daten ist nicht möglich. Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse zur Stabilität von Fullerenaddukten erscheint es jedoch als wahrscheinlich, daß **73** und **75** als 1,4-Addukte vorliegen. Eine 1,6-Verknüpfung bei gleichzeitig geschlossenem Fullerenengerüst erforderte die Einführung zweier energetisch ungünstiger [5,6]-Doppelbin-

dungen, während im 1,4-Addukt nur eine dieser [5,6]-Doppelbindungen vorhanden wäre (Abb. 42). Darüber hinaus wären die ekliptischen Wechselwirkungen zwischen den Addenden in einem 1,6-Addukt stärker als in einem 1,4-Addukt.

Wurde bei der Umsetzung des Azafulleroids **37** mit Natriummethanolat bzw. Natriumethanolat anstelle des einstündigen Erhitzen unter Rückfluß für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, entstanden nur die Produkte **72** bzw. **74** mit jeweils einem Alkoxyaddenden in Ausbeuten von 60 Prozent (Abb. 43, **A**). Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß die Bildung der Bisalkoxyaddukte in einer schrittweisen Reaktion durch Addition zweier Alkoxygruppen und sukzessiver Spaltung der Bindungen zwischen Sulfonylamidrest und Fullerenkäfig erfolgt.



72,73: R = CH₃

74,75: R = C₂H₅

Abb. 43: Schrittweise Addition (**A**, **B**) zweier Alkoxygruppen bei gleichzeitiger Abspaltung des Sulfonylamidrestes.

Zur Überprüfung wurden die isolierten Monoalkoxyaddukte **72** bzw. **74** nochmals mit dem jeweiligen Alkoholat umgesetzt. Dazu wurde eine Lösung der Verbindungen **72** bzw. **74** in Toluol mit dem jeweiligen Natriumalkoholat versetzt und für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt (Abb. 43, **B**). Nach Chromatographie an Kieselgel konnten die Bisalkoxyaddukte **73** bzw. **75** in Ausbeuten von 30 Prozent erhalten werden.

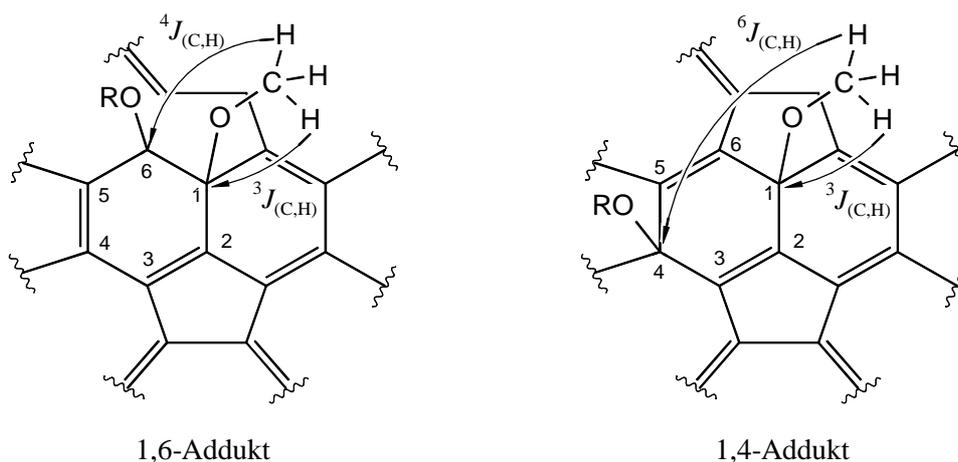
Die Umsetzungen des Azafulleroids **37** und der Monoalkoxyaddukte **72** und **74** mit Natriummethanolat und Natriumethanolat zeigten, daß es bei der Bildung von **73** und **75** zu einer nukleophilen Substitution des Sulfonamidrestes durch die schrittweise Addition zweier Alkoxygruppen gekommen ist. Im ersten Schritt erfolgte der nukleophile Angriff des Alkoholatanions selektiv am C-2-Kohlenstoff des Fullerenengerüsts (Abb. 43, **A**). Die Regioselektivität dieses Reaktionsschrittes steht im Einklang mit bisherigen Ergebnissen der Zweitfunktionalisierung von Azafulleroiden.^[56c,85-89] Diese zeigen eine hohe Selektivität der Reaktion am C-2-Kohlenstoffatom des Fullerenengerüsts (vgl. Kap. 2.4, Regiochemie bei Mehrfachadditionen, S. 24). Die Selektivität des zweiten Additionsschrittes entspricht der bei 1,2-Addukten beobachteten Regiochemie. Die Zweitfunktionalisierung findet bevorzugt an der *cis*-1 Bindung statt, wenn der vorhandene Addend, beispielsweise eine Iminobücke, einen geringen sterischen Anspruch hat (vgl. Kap. 2.4, Regiochemie bei Mehrfachadditionen, S. 21). Eine Spaltung der Amidbindung erfolgte weder bei den Reaktionen des Azafulleroids **37** noch bei den Umsetzungen der Monoalkoxyaddukte **72** und **74**.

Dieser schrittweise Mechanismus sollte die Möglichkeit eröffnen, unterschiedliche Substituenten einzuführen. Ein auf diese Weise zugängliches C₁-symmetrisches Fullerenaddukt könnte darüber hinaus die Möglichkeit bieten, mittels geeigneter zweidimensionaler NMR-Experimente die Struktur der Addukte eindeutig bestimmen zu können.

Zur Strukturaufklärung organischer Moleküle werden standardmäßig ¹H-COSY-, HSQC- und HMBC-NMR-Experimente durchgeführt. Diese Methoden erlauben Strukturzuordnungen aufgrund von ¹H-¹H-Korrelationen (¹H-COSY), ¹J_(C,H)-Kopplungen (HSQC) und ¹H-¹³C-Korrelationen \geq ²J_(C,H)-Kopplungen (HMBC). Zur Ermittlung von ¹³C-¹³C-Korrelationen dienen INADEQUATE-Experimente, so daß dieses Verfahren für die Strukturaufklärung von Fullerenderivaten prinzipiell besonders geeignet wäre. Allerdings ist die Empfindlichkeit dieser Methode wegen der geringen ¹³C-Isotopenhäufigkeit so gering, daß das Verfahren speziell zur Aufklärung von Fullerenstrukturen nahezu keine Anwendung

findet. Besser geeignet sind die Experimente zur Ermittlung der ^1H - ^{13}C -Korrelationen HSQC und HMBC.^[120]

Für den hier zu untersuchenden Fall der Unterscheidung zwischen einem geschlossenen 1,6- und einem 1,4-Addukt kommen nur HMBC-Experimente in Frage, da keine Protonen direkt an den Fullerenkäfig gebunden sind. Das Unterscheidungsmerkmal zwischen diesen beiden Strukturen ist der Abstand zwischen Protonen und sp^3 -hybridisierten Fulleren-C-Atomen. In einem 1,6-Addukt haben die Protonen der Alkoxygruppen zu den zwei verschiedenen sp^3 -hybridisierten Fulleren-C-Atomen einen Abstand von drei bzw. vier Bindungen, in einem 1,4-Addukt sind es dagegen drei und sechs Bindungen (Abb. 44). Daher wäre zum Beispiel der Nachweis einer $^4J_{(\text{C,H})}$ -Kopplung zwischen diesen Protonen und einem sp^3 -hybridisierten Fulleren-C-Atom ein Beleg für ein 1,6-Addukt.

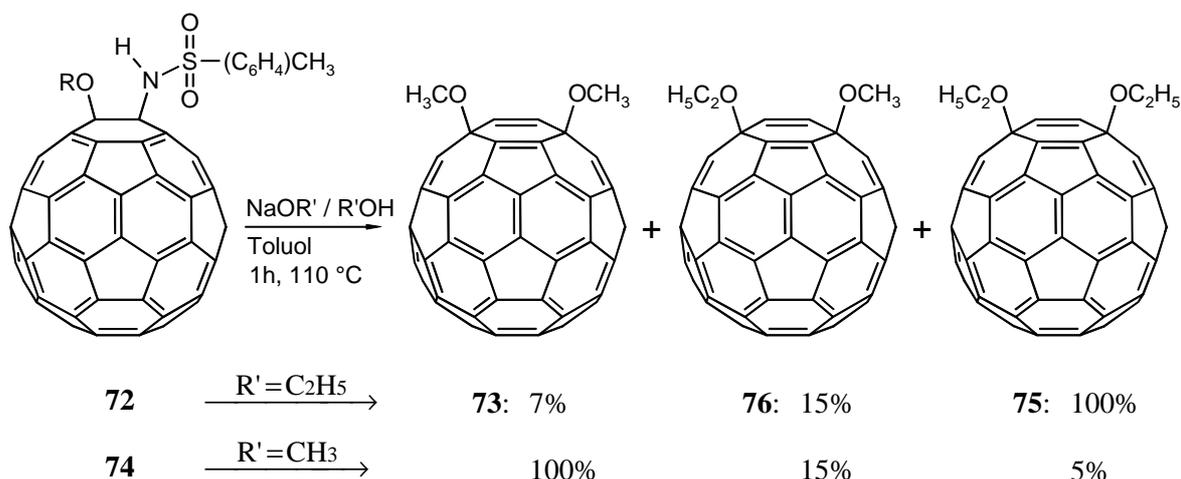


R \neq CH₃

Abb. 44: Fernkopplungen der Methylprotonen zu den sp^3 -hybridisierten Fulleren-C-Atomen in einem 1,6- bzw. 1,4-Addukt.

Die Synthese eines Bisalkoxy-Adduktes mit zwei verschiedenen Alkoxygruppen könnte prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen: (i) durch Umsetzung eines Monoalkoxy-Adduktes (zum Beispiel **72** oder **74**) mit einem anderen Alkoholat (Abb. 43, **B**, S.51), oder (ii) durch Umsetzung des Azafulleroids **37** mit einem Gemisch zweier Alkoholate (Abb. 41, S. 48).

Bei der Reaktion von **72** mit Natriummethanolat in Ethanol entstand nach einstündigem Erhitzen in Toluol unter Rückfluß ein Gemisch verschiedener Produkte. Die zu beobachtende Polarität der Verbindungen entsprach derer der Bisalkoxyaddukte **73** und **75** (Abb. 45). Durch Chromatographie konnten die Produkte von bei der Reaktion gebildetem C_{60} abgetrennt werden. Das Massenspektrum des Gemisches zeigt Signale bei $m/z = 810$, 796 und 782. Die Signale bei $m/z = 810$ bzw. 782 entsprechen den Massen des 1,4-Bisethoxy- (**75**) bzw. 1,4-Bismethoxy[60]fullerens (**73**). Das Signal bei $m/z = 796$ entspräche der Masse des Fullerenderivats mit je einer Ethoxy- und Methoxygruppe. Die Trennung der Produkte ist auch bei Verwendung verschiedener chromatographischer Methoden nicht gelungen.



72: R = CH₃

74: R = C₂H₅

Abb. 45: Kreuzungsexperimente der Monoalkoxyaddukte **72** und **74** mit dem jeweils anderen Alkoholat (die Prozentangaben geben die Massenintensitäten im Massenspektrum des Addukgemischs an).

Die gefundenen Massen und deren relative Verteilung zeigt, daß sowohl der Sulfonamidrest als auch die vorhandene Methoxygruppe substituiert werden kann. Die Abspaltung der Sulfonylamidgruppe führt jeweils zur Bildung eines weiteren Ethanolatmoleküls. Entsprechend dem Ethanolatüberschuß bildete sich in erster Linie das Bisethoxyaddukt **75**.

Bei der Umsetzung von **74** mit Natriumethanolat in Methanol entstand nach einstündigem Erhitzen in Toluol unter Rückfluß ebenfalls ein Gemisch verschiedener Verbindungen.

dungen (Abb. 45), das durch Chromatographie von C_{60} und polarerer Reaktionsprodukten abgetrennt werden konnte. Eine Isolierung der einzelnen Addukte des Gemisches ist nicht gelungen. Das Massenspektrum des Gemisches zeigt Signale bei $m/z = 810$, 796 und 782 . Das Ergebnis zeigt, daß auch in diesem Fall neben der Abspaltung der Sulfonamidgruppe eine Substitution der vorhandenen Ethoxygruppe durch das im Überschuß vorhandene Methanolat unter Bildung des 1,4-Bismethoxy[60]fullerens (**73**) erfolgte (Abb. 45).

Die Reaktion des Azafulleroids **37** in Toluol mit einer Mischung aus Natriummethanolat und Natriumethanolat für eine Stunde unter Rückfluß führte sowohl zur Bildung der Monoalkoxyaddukte **72** und **74** als auch zu einem Gemisch der Bisalkoxyaddukte **73**, **75** und **76** (Abb. 46). Durch Chromatographie konnten **72** und **74** von **73**, **75** und **76** abgetrennt werden.

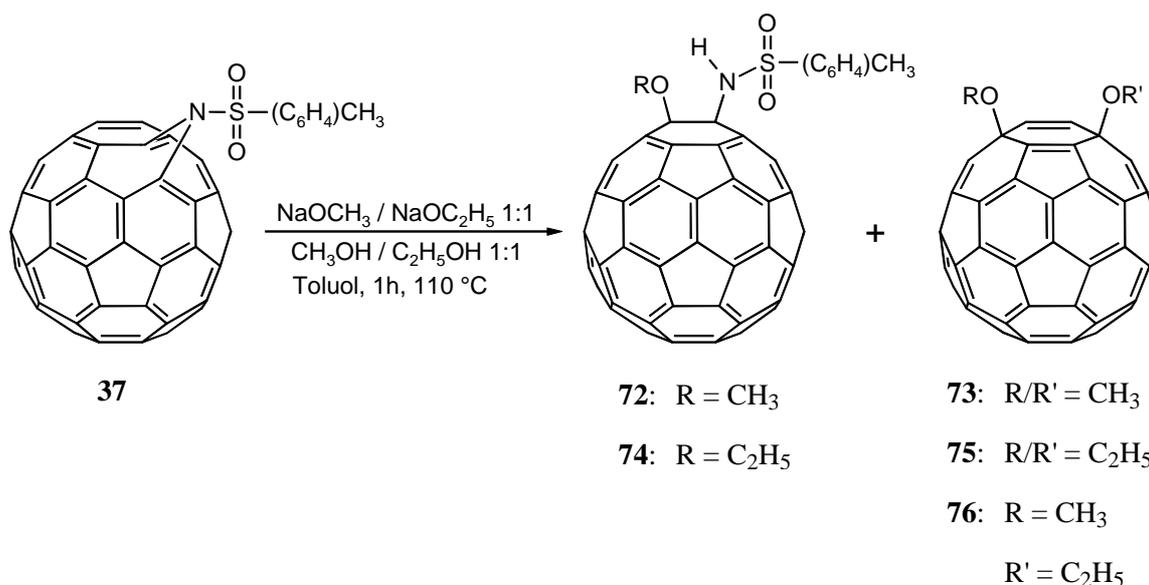


Abb. 46: Reaktion des Azafulleroids **37** mit Natriummethanolat und -ethanolat.

Das Massenspektrum des Gemisches der beiden Monoalkoxyderivate **72** und **74** zeigt die beiden Molekülpeaks bei $m/z = 921$ und 935 in einem Verhältnis von annähernd 1:1. Im Massenspektrum des Gemisches der Bisalkoxyaddukte **73**, **75** und **76** sind, wie in den beiden vorherigen Versuchen, Massensignale bei $m/z = 810$, 796 und 782 zu erkennen. Eine Trennung der Addukte gelang auch in diesem Fall nicht.

3.3.2 Versuche zur Spaltung der Sulfonamidbindung in **37** mit weiteren Alkoholaten

Die Umsetzung des Azafulleroids **37** mit einfachen Alkoholaten hat anstelle der Spaltung der Sulfonamidbindung zu einer nukleophilen Substitution des Sulfonylamidrestes geführt. Da die von KLAMANN et al. beschriebene Reaktion zur Spaltung von Toluolsulfonamiden mit Natriumisoamylat durchgeführt wird,^[118a-c] wurden in weiteren Versuchen zur Spaltung der Sulfonamidbindung in **37** Natriumisopropanolat, Natriumisosoamylat und Kalium-*tert*-Butanolat eingesetzt.

Dazu wurden zunächst Lösungen des Azafulleroids **37** in Toluol mit den Alkoholaten im jeweiligen Alkohol für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte bei keinem der drei Versuche eine Reaktion beobachtet werden. Wurde die Reaktion dagegen für eine Stunde bei 110 °C durchgeführt, ist es in allen drei Experimenten zu einem annähernd vollständigen Abbau des eingesetzten Fulleroids **37** zu C₆₀ gekommen. Nur bei der Reaktion mit Natriumisopropanolat konnte zu einem geringen Teil die Bildung eines Reaktionsproduktes (**77**) beobachtet werden (Abb. 47). Die Verbindung **77** konnte chromatographisch in einer Ausbeute von fünf Prozent isoliert werden.

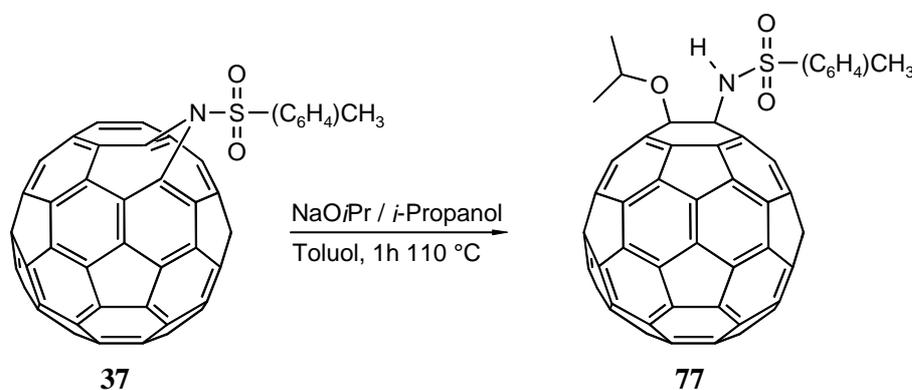


Abb. 47: Addition von Natriumisopropanolat an das Azafulleroid **37**.

Das Massenspektrum von **77** zeigt den Molekülpeak mit $m/z = 949$, was der Addition von Isopropanol an **37** entspricht. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind für die Fulleren-C-atome 30 Signale im sp²-Bereich von $\delta = 110$ -150 ppm und zwei Signale für die sp³-hybridisierten C-Atome bei $\delta = 89.83$ und 73.80 zu erkennen. Die Zahl und die Lage der Signale belegen eine C_s-symmetrische Struktur mit einem 1,2-Additionsmuster. Darüber hinaus weist das

^{13}C -NMR-Spektrum die Signale der Toly- und der Isopropylgruppe. Auch im ^1H -NMR-Spektrum sind die für die Toly- und Isopropylgruppe zu erwartenden Protonensignale zu beobachten. Im UV/Vis-Spektrum sind neben starken Absorptionen im UV-Bereich zwei schwächere Absorptionsschultern bei 420 und 478 nm zu erkennen, die für 1,2-Addukte charakteristisch sind.

Die Reaktionen von **37** mit Natriumisoamylat und Natrium-*tert*-butanolat führten zwar zu einer vollständigen Umsetzung von **37**. Es konnte jedoch nur der Abbau zu C_{60} beobachtet werden.

Ein Vergleich der Reaktionen der Alkoholate zeigt, daß bei Verwendung kurzkettiger primärer Alkoholate der erste Additionsschritt eines Alkoholatanions schon bei Raumtemperatur erfolgte, während für den zweiten Reaktionsschritt der Addition eines weiteren Alkoholatmoleküls und Abspaltung der Sulfonylamidgruppe eine Temperaturerhöhung nötig war. Im Gegensatz dazu führte die Verwendung des Isopropanolats bei Raumtemperatur zu keiner analogen Reaktion. Erst bei Temperaturerhöhung hat die Monoaddition stattgefunden, allerdings mit sehr geringer Ausbeute. Der zweite Additionsschritt unter Bildung eines Bisisopropoxyadduktes konnte nicht festgestellt werden. Der Einsatz von Isoamylat und *tert*-Butanolat führte weder bei Raumtemperatur noch unter Rückflußbedingungen zu einer Produktbildung. Allen Experimenten ist gemein, daß in keinem Fall die geplante Spaltung der Sulfonamidbindung beobachtet werden konnte.

3.3.4 Versuche zur Spaltung der Sulfonamidbindung in **37** mit Säuren

Alternativ zur Spaltung der Sulfonamidbindung unter basischen Bedingungen kann die Bindungsspaltung auch unter sauren Bedingungen erfolgen.^[117] Dabei wird das Amin in Form seines Ammoniumsalzes freigesetzt. KLAMANN et al. haben die Spaltung der Sulfonamidbindung in verschiedenen Toluolsulfonylamidderivaten mit unterschiedlichen Säuren beschrieben.^[117]

Die beschriebenen Spaltungsreaktionen finden im wäßrigen Medium statt. Da das Azafulleroid **37** in wäßrigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, muß in einem Lösungs-

mittelgemisch aus Säure und einem für **37** geeignetem Lösungsmittel gearbeitet werden. Als Lösungsmittel für **37** wurde Toluol verwendet. Prinzipiell kommen auch andere aromatische Lösungsmittel wie Benzol oder *o*-Dichlorbenzol in Frage. Als Säuren wurden 25proz. Salzsäure, 48proz. Bromwasserstoffsäure, konzentrierte Schwefelsäure und Trifluoressigsäure eingesetzt. Für die Reaktionen wurden Toluollösungen von **37** mit der jeweiligen Säure versetzt und zunächst für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei konnte bei keiner der eingesetzten Säuren eine Reaktion beobachtet werden, weder die Bildung eines Produktes noch der Abbau von **37**. Bei Erhitzen unter Rückfluß konnte bei Reaktionszeiten von mehr als vier Stunden ein deutlicher Abbau von **37** beobachtet werden, insbesondere bei den Umsetzungen mit 48proz. Bromwasserstoffsäure und konzentrierter Schwefelsäure. Eine nennenswerte Produktbildung war nicht feststellbar.

Bei dem Versuch, die Sulfonamidbindung in **37** durch Umsetzung mit Trifluoressigsäure in Toluol und Erhitzen auf 200 °C im Glasautoklaven zu spalten, konnte schon nach einer Stunde die Bildung eines neuen, unpolaren Produktes beobachtet werden. Nach vier Stunden war **37** vollständig umgesetzt. Das Reaktionsprodukt konnte durch Chromatographie an Kieselgel in einer Ausbeute von 45 Prozent isoliert werden (Abb. 48).

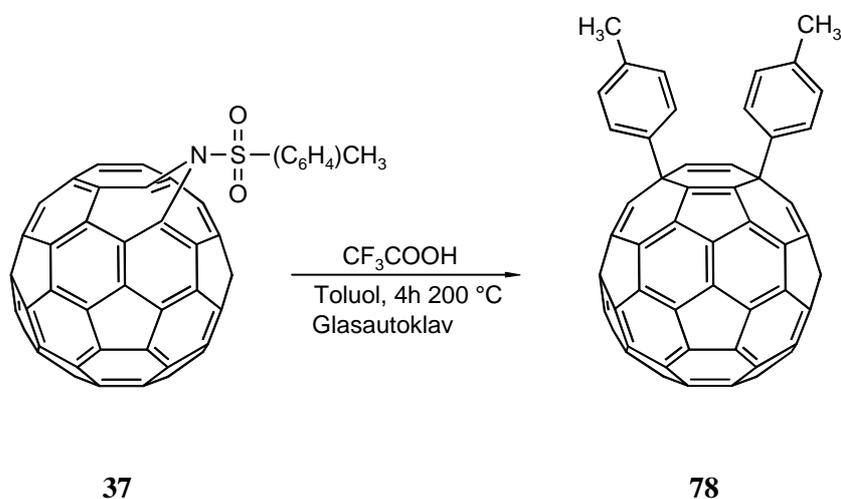


Abb. 48: Eliminierung des Sulfonylamidrestes in **37** durch zweifache Addition von Toluol.

Mit MALDI-TOF- und APCI-Massenspektrometrie (atmospheric pressure chemical ionization) kann ein Massenpeak mit $m/z = 902$ detektiert werden. In einem MS/MS Experiment mit APCI-MS konnte eine Fragmentmasse des Molekülpeaks bei $m/z = 811$ ermittelt werden. Die Massendifferenz von Molekül- und Fragmentpeak entspricht der Masse eines Tolyrestes, die Masse des Fragmentpeaks entspricht der Summe von C_{60} und

einem Tolyrest. Das Ergebnis legt den Schluß nahe, daß der Sulfonylamidrest eliminiert und zwei Moleküle Toluol addiert wurden, zumal die geradzahlige Molekülmasse ein Beleg dafür ist, daß im Molekül kein Stickstoff mehr vorhanden ist.

Die zur Strukturaufklärung durchgeführten spektroskopischen Messung führen zu der Annahme, daß das Reaktionsprodukt **78** ein 1,4-Fullerenaddukt mit zwei Tolyresten ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die für ein C_s -symmetrisches Derivat charakteristische Anzahl von 32 Fullerenignalen. Davon ist das Signal bei $\delta = 61.62$ ppm den mit den Tolyresten verbundenen sp^3 -hybridisierten Fulleren-C-Atomen zuzuordnen. Die restlichen 31 Signale liegen im Bereich von $\delta = 120\text{-}150$ ppm. Für die beiden Tolyreste ist einschließlich der Methylgruppe nur ein Satz von fünf Signalen zu finden. Im ^1H -NMR-Spektrum ist für die Tolyreste ebenfalls nur ein Signalsatz vorhanden. Demzufolge verläuft die Spiegelebene senkrecht zur Verbindungslinie zwischen den beiden sp^3 -hybridisierten Fulleren-C-Atomen. Daraus ergibt sich als Konsequenz für die Struktur, daß eine 1,2-Anordnung der Addenden ausgeschlossen werden kann. Bei einer 1,2-Anordnung wäre aufgrund der chemischen Äquivalenz der Addenden mit einem C_{2v} -symmetrischen Addukt zu rechnen. Wie im Fall der Addition von Natriummethanolat und -ethanolat bleiben als mögliche Strukturen die 1,4- und die 1,6-Anordnung mit jeweils geschlossenem Fullerenengerüst. Im Hinblick auf die Größe der Addenden und den damit verbundenen ekliptischen Wechselwirkungen bei einer 1,6-Anordnung kann für **78** eine 1,4-Struktur angenommen werden.

Im Gegensatz zur Alkoholataddition konnte bei der säurekatalysierten Addition von Toluol an **37** ein Reaktionsprodukt **79** (Abb. 49) mit nur einem addierten Molekül Toluol und noch vorhandenem Sulfonylamidrest weder isoliert noch als intermediäre Zwischenstufe beobachtet werden. Ein schrittweiser Mechanismus kann auf diese Weise daher nicht belegt werden.

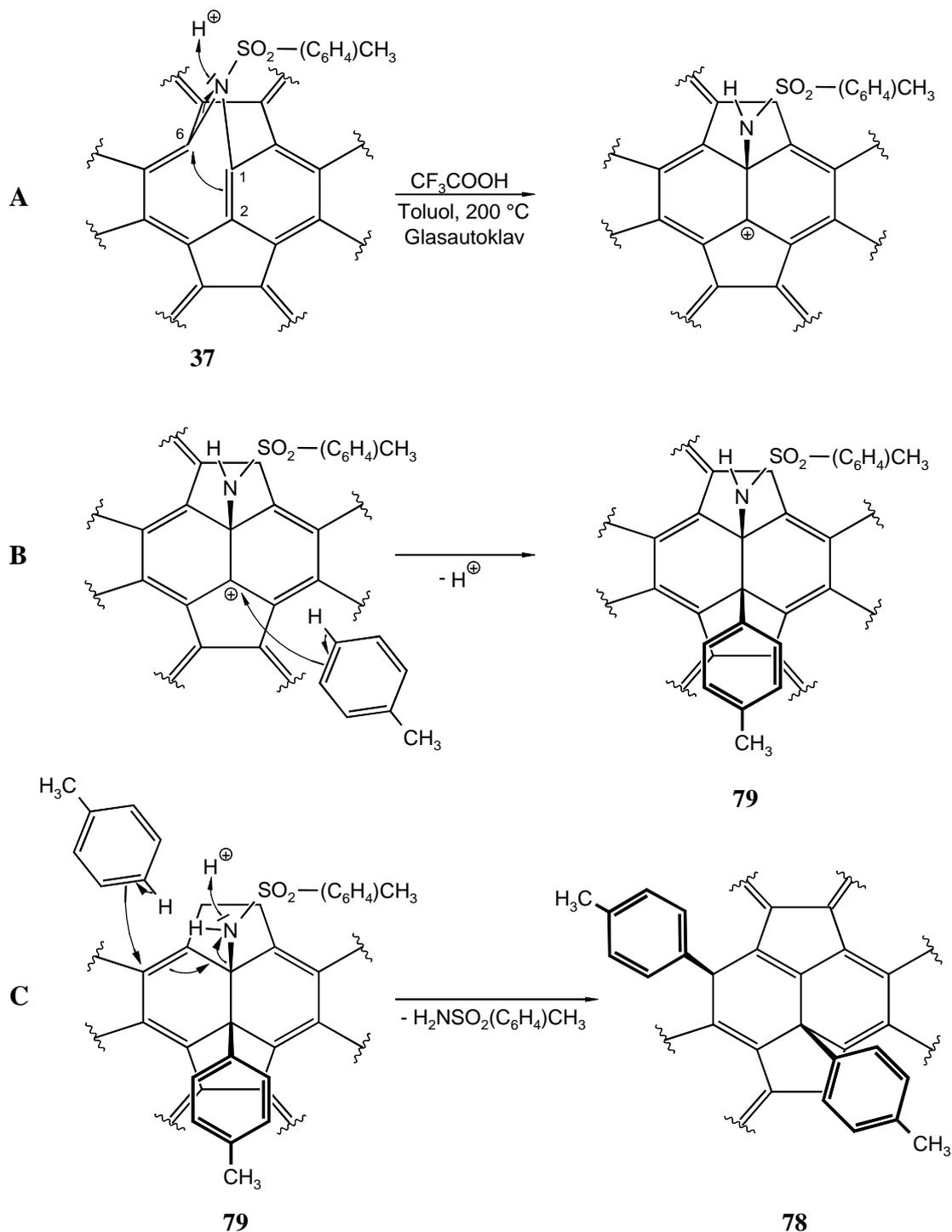


Abb. 49: Vorschlag zum Mechanismus der Addition von zwei Molekülen Toluol und Eliminierung der Sulfonylamidgruppe.

Für die Addition von Toluol ist dennoch ein schrittweiser Mechanismus anzunehmen, bei dem zunächst der Amidstickstoff protoniert wird (Abb. 49, A). Auch bei der von KLAMANN et al. beschriebenen Sulfonamidbindungsspaltung führt die Säurekatalyse

zunächst zur Protonierung des Amidstickstoffs mit anschließendem Bindungsbruch der Sulfonamidbindung.^[117] Im Azafulleroid **37** folgte im Anschluß an die Protonierung anscheinend kein Bindungsbruch der S-N-Bindung, sondern vielmehr eine Spaltung einer Bindung zwischen Fullerenkäfig und Amidstickstoff. Das dabei entstehende Carbokation im Fullerengerüst reagierte dann als starkes Elektrophil mit dem aromatischen Lösungsmittel im Sinne einer Friedel-Crafts-Alkylierung unter Bildung eines intermediären Adduktes **79** (Abb. 49, B). Das Intermediat **79** reagierte unter den Reaktionsbedingungen über eine zweite Protonierung des Amidstickstoffs, Addition eines zweiten Moleküls Toluol an das Fulleren carbokation und Eliminierung der Toluolsulfonylamidgruppe schließlich zu **78** (Abb. 49, C).

3.4 Addition von Nukleophilen an Fullerenderivate

3.4.1 Addition von Diolaten an das Azafulleroid **37**

Das Ziel der Versuche zur Synthese eines Bisalkoxyadduktes mit zwei verschiedenen Addenden war, durch geeignete NMR-Experimente einen Strukturbeweis für die Bisalkoxyderivate **73** und **75** zu erbringen. Die dazu bisher beschriebenen Reaktionen mit zwei verschiedenen Alkoholaten haben jedoch zu keinem isolierbaren Produkt geführt. Eine andere Möglichkeit zur Synthese eines solchen Fullerenderivates könnte die Addition eines unsymmetrischen Diols unter Bildung einer cyclischen Verbindung sein (Abb. 50).

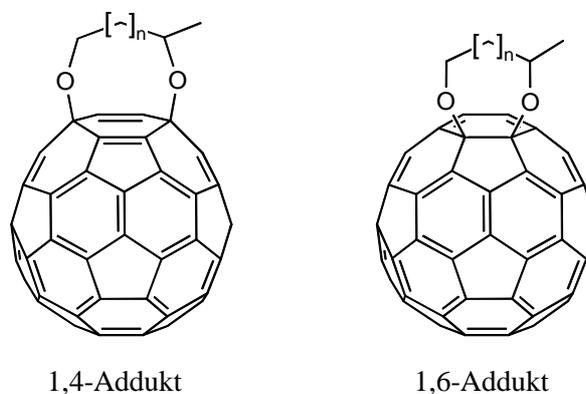


Abb. 50: Cycloaddukte mit 1,4- bzw. 1,6-Struktur aus Addition unsymmetrischer Dirole an C₆₀.

Zu diesem Zweck wurden die Diole 1,2-Propandiol (**80**), 1,3-Butandiol (**81**), 1,4-Pentandiol (**82**) und 1,5-Hexandiol (**83**) verwendet. Als weiteres Diol wurde Triethylenglycol (**84**) eingesetzt, mit dem Ziel, eine Art fullerengebundenen Kronenether zu synthetisieren.

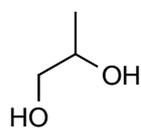
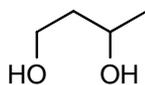
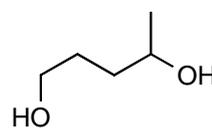
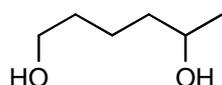
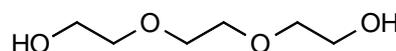
Propan-1,2-diol **80**Butan-1,3-diol **81**Pentan-1,4-diol **82**Hexan-1,5-diol **83**Triethylenglycol **84**

Abb. 51: Diole für die Alkoholataddition an **37**.

Wie im Fall der Monoalkoholate wurden die Diole in Form ihrer Diolate mit dem Azafulleroid **37** zur Reaktion gebracht. Die dafür notwendigen Diolate müssen durch Auflösen von Natrium im jeweiligen Diol und kurzes Erhitzen frisch hergestellt und direkt eingesetzt werden. Die Reaktionen wurden, in Abhängigkeit vom verwendeten Diol, unter Rühren entweder bei Raumtemperatur oder unter Rückfluß durchgeführt. Bei allen eingesetzten Diolen konnten die der Addition der Monoalkoholate analogen Monoadditionsprodukte erhalten werden. Die Additionen mit den Diol/Diolat-Gemischen von Propan-1,2-diol, Butan-1,3-diol und Triethylenglycol verlaufen schon bei mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur. Für die Umsetzungen mit den Pentan-1,4- und Hexan-1,5-diol/diolat-Lösungen ist dagegen kurzzeitiges Erhitzen notwendig. Die unsymmetrischen Diole werden dabei ausschließlich über die primäre Alkoholatfunktion an das Azafulleroid addiert (Abb. 52).

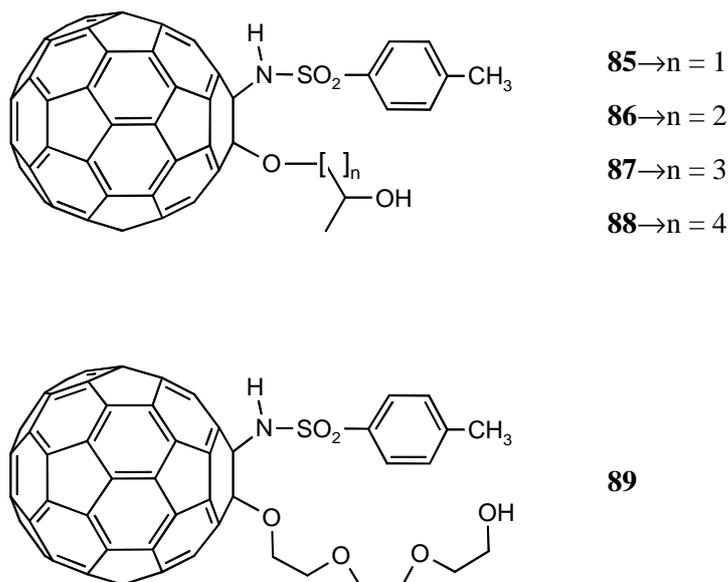


Abb. 52: Aus der Monoaddition der Diole an das Azafulleroid **37** erhaltene Addukte.

Mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie konnten für alle Verbindungen die Molekülpeaks bestimmt werden. Diese zeigen, daß jeweils 1:1-Additionsprodukte aus Diol und Azafulleroid vorliegen. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren ist zu erkennen, daß die Addukte **85**, **86**, **87** und **88** C_1 -Symmetrie aufweisen. Im sp^2 -Bereich von $d = 110$ - 150 ppm sind für die Fulleren-C-Atome jeweils mehr als 40 Signale zu erkennen.^[121] Die Signale der sp^3 -hybridisierten C-Atome des Fullerenkäfigs liegen bei $d = 88$ - 90 ppm für das an den Dioladdenden gebundene C-Atom und bei $d = 70$ - 75 für das an den Sulfonylamidrest gebundene C-Atom. Für das Triethylenglycoladdukt **89** sind wegen der höheren Symmetrie (C_s -Symmetrie) im ^{13}C -NMR-Spektrum nur 32 Signale für die Fulleren-C-Atome zu erkennen, von denen 30 im sp^2 -Bereich von $d = 110$ - 150 ppm liegen. Die Signale der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome liegen bei $d = 89.90$ und 73.89 ppm. Der Grund für die unterschiedliche Symmetrie der Addukte liegt bei den Alkoxyresten. Die Diole **80**, **81**, **82** und **83** sind allesamt unsymmetrisch, da sie am Kohlenstoffatom der sekundären Hydroxylgruppe ein Chiralitätszentrum tragen. Die Triethylenglycoleinheit **84** ist dagegen achiral.

Die ^1H -NMR-Signale der Amidprotonen liegen in den Spektren der Dioladdukte **85**, **86**, **87** und **88** zwischen $d = 7.5$ und 8.4 ppm. Im Fall des Triethylenglycoladduktes **89** liegt das

Signal stärker tieffeldverschoben bei $\delta = 9.21$ ppm. Die Signale der Hydroxylprotonen befinden sich bei allen Addukten bei ungefähr $\delta = 1.7$ ppm. Sowohl die Amid- als auch die Hydroxylprotonen können mit D_2O ausgetauscht werden.

In den UV/Vis-Spektren ist jeweils eine für 1,2-Addukte mit geschlossener Struktur charakteristische Absorption bei 420 nm zu erkennen. Die IR-Spektren zeigen im Vergleich mit dem Spektrum des eingesetzten Azafulleroides eine zusätzliche breite Bande der $-O-H-$ und der $-N-H-$ Valenzen bei $3400-3500\text{ cm}^{-1}$.

Anhand der massenspektrometrischen und spektroskopischen Daten kann den Addukten eine geschlossene Struktur mit 1,2-Additionsmuster zugeordnet werden. Dabei erfolgt die Addition der unsymmetrischen Diolate selektiv über die primäre Alkoxygruppe. Bei einem Vergleich mit der Addition der Monoalkoholate, bei der sich eine abnehmende Reaktivität mit zunehmendem sterischen Anspruch der Alkoholate gezeigt hat, erscheint diese Selektivität nicht überraschend.

Bei den bisher durchgeführten Additionsreaktionen konnte in keinem Fall die Addition einer zweiten Alkoxyfunktion beobachtet werden, weder intermolekular noch intramolekular. Die Reaktionen mit Methanolat und Ethanolat haben gezeigt, daß für den zweiten Additionsschritt mit einhergehender Eliminierung der Sulfonylamidgruppe das Erhitzen unter Rückfluß erforderlich ist. Bei den weiteren Versuchen, ein cyclisches Addukt zu erhalten, wurden daher analoge Reaktionsbedingungen gewählt. Dazu wurden die frisch hergestellten Lösungen der bisher schon verwendeten Diolate in den jeweiligen Alkoholen zu Toluollösungen des Azafulleroids **37** zugegeben und unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionen von **37** mit Propan-1,2-diol **80** und Butan-1,3-diol **81** führen dabei unter intramolekularer Addition zu cyclischen Addukten (**90,91**) bei gleichzeitiger Abspaltung der Sulfonylamidgruppe (Abb. 53). Dabei ist auffällig, daß die Ausbeuten der beiden Addukte stark voneinander abweichen. Während **90** in einer Ausbeute von 30 Prozent isoliert werden kann, ist **91** nur in siebenproz. Ausbeute zugänglich. Die Reaktionen mit Pentan-1,4-diol und Hexan-1,5-diol sowie mit Triethylenglycol bleiben auf der Stufe der Monoaddition stehen. Längeres Erhitzen führt schließlich zum Abbau des Reaktionsproduktes ohne erkennbare Bildung weiterer Produkte. Bei keiner Reaktion konnte die Addition weiterer Diolatmoleküle beobachtet werden.

1,4-Addukt sollte eine $^4J_{(C,H)}$ -Kopplung zwischen den Methylenprotonen und dem C-1 Atom des Fullerenengerüsts zu beobachten sein (Abb. 54).

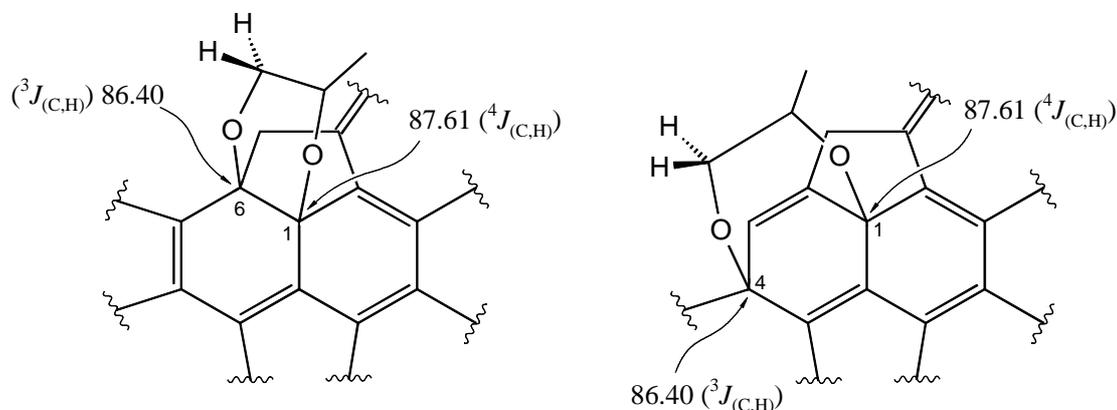


Abb. 54: Zuordnung der ^{13}C -Signale von **90** zu den Fulleren-Brückenkopf-Atomen durch HMBC-Messungen in einer 1,6- und einer 1,4-Anordnung.

Die ^{13}C -NMR-Signale der Brückenkopf-Atomen von **91** liegen bei $d = 92.71$ (C-6 bzw. C-4) und 91.08 (C-1) ppm (Abb. 55). $^4J_{(C,H)}$ -Kopplungen zwischen den Fulleren-C-Atomen und den Protonen, die eine 1,6-Verknüpfung belegen könnten, konnten nicht beobachtet werden. Es sind auch keine Korrelationen zwischen den Methylenprotonen und den Fulleren-C-Atomen, die in beiden Strukturen $^4J_{(C,H)}$ -Kopplungen zu den Brückenkopf-Atomen zeigen sollten (Abb. 55) zu erkennen. Aus diesem Grund kann anhand des HMBC-Spektrums keine der beiden möglichen Strukturen belegt oder ausgeschlossen werden.

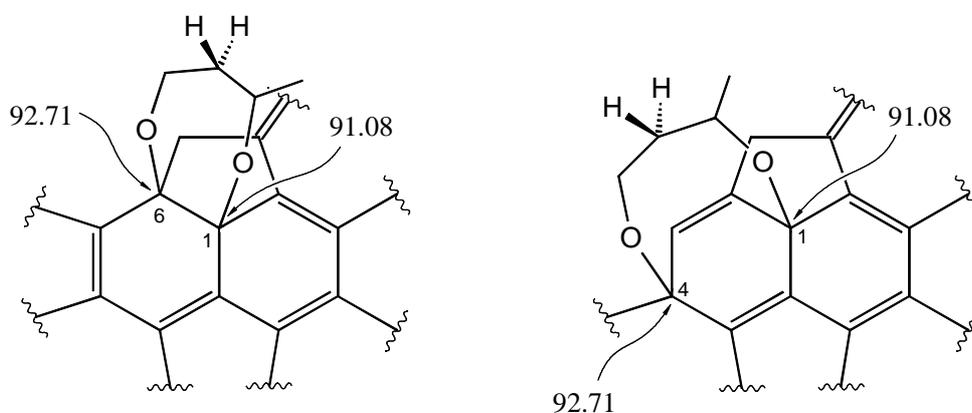


Abb. 55: Zuordnung der ^{13}C -Signale von **91** zu den Fulleren-Brückenkopf-Atomen durch HMBC-Messungen in einer 1,6- und einer 1,4-Anordnung.

Eine weitere Möglichkeit zur Strukturidentifizierung ist die Auswertung der $^3J_{(H,H)}$ -Kopplungen. Die Größe einer vicinalen Kopplungskonstante steht über die Karplus-Gleichung^[123] in Abhängigkeit vom Diederwinkel und damit von der bevorzugten Konformation.

Die Konformation der beiden cyclischen Fullerenderivate **90** und **91** sollte von der Art der Verknüpfung der Diolatinheit mit dem Fullerenkäfig über die 1,4- bzw. 1,6-Position abhängig sein. Zur Strukturanalyse wurden die experimentell ermittelten 3J -Kopplungskonstanten mit berechneten 3J -Kopplungskonstanten des jeweiligen 1,4- und 1,6-Adduktes verglichen. Dafür wurde für **90** und **91** sowohl für die 1,4- als auch für die 1,6-Struktur eine Monte-Carlo-Konformerensuche auf molekularmechanischem (MMFF94) und semiempirischem Niveau (AM1) durchgeführt.^[124] Die Kopplungskonstanten der beiden denkbaren Strukturen sind durch Bestimmung der Diederwinkel aus diesen ermittelten Konformeren und Berechnung mit der Karplus-Gleichung zugänglich.^[123]

Das ^1H -NMR Spektrum des Propan-1,2-dioladduktes **90** zeigt für das Methinproton ein Quartett vom Duplett vom Duplett bei $\mathbf{d} = 5.33$ ppm mit 3J -Kopplungskonstanten zu den diastereotopen Methylenprotonen von $^3J = 6.7$ und 7.1 Hz. Die Methylenprotonen liegen bei $\mathbf{d} = 5.15$ und 4.50 ppm und zeigen neben den Kopplungen zum Methinproton eine geminale Kopplung von $^2J = 11.3$ Hz. Für die Methylprotonen erscheint bei $\mathbf{d} = 1.89$ ppm ein Duplett mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 6.2$ Hz zum Methinproton.

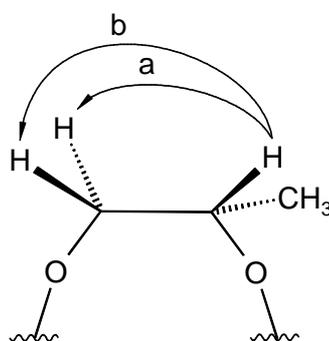


Abb. 56: Bestimmung der Diederwinkel aus optimierten Strukturen.

Die über die Bestimmung der Diederwinkel (Abb. 56) berechneten Kopplungskonstanten des 1,4- bzw. 1,6-Isomers sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 mit den experimentell ermittelten Werten gegenüber gestellt. Zur Bestimmung der Diederwinkel wurden neben den energetisch günstigsten Strukturen auch die nächstfolgenden mit den experimentellen Daten verglichen, um festzustellen, ob auch energetisch ungünstigere Konformere Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten zeigen.

Tabelle 4: Berechnete und experimentell ermittelte $^3J_{(H,H)}$ -Kopplungskonstanten für die 1,4-Struktur von **90**.

Kopplung	$^3J[\text{Hz}]$				
	MM-1	MM-2	AM1-1	AM1-2	gemessen
a	12.5	5.2	11.0	6.1	7.1
b	2.3	3.9	1.9	3.2	6.7
E^{ber}	1166.0	1171.0	903.7	907.3	

MM: molekularmechanisch ermittelte Konformere; AM1: semi-empirisch ermittelte Konformere; E^{ber} : berechnete Bildungsenergie in kcal/mol.

Tabelle 5: Berechnete und experimentell ermittelte $^3J_{(H,H)}$ -Kopplungskonstanten für die 1,6-Struktur von **90**.

Kopplung	$^3J[\text{Hz}]$						
	MM-1	MM-2	MM-3	AM1-1	AM1-2	AM1-3	gemessen
a	12.5	4.3	11.0	10.9	12.8	4.9	7.1
b	2.7	3.7	4.8	6.4	3.5	2.9	6.7
E^{ber}	1205.4	1208.3	1211.2	893.7	896.7	897.0	

MM: molekularmechanisch ermittelte Konformere; AM1: semi-empirisch ermittelte Konformere; E^{ber} : berechnete Bildungsenergie in kcal/mol.

Für beide Isomere konnten sowohl molekularmechanisch als auch semi-empirisch Strukturen ermittelt werden, bei denen die abgeleiteten Kopplungskonstanten in der Größenordnung mit den gefundenen Werten übereinstimmen. Daher kann aus den berechneten Werten keine eindeutige Strukturzuordnung erfolgen, was auch an der wenig signifikanten Größe der Kopplungskonstanten liegt.

Aus der Berechnung der Bildungsenergien ergibt sich bei Betrachtung der AM1 optimierten Konformere für das 1,6-Isomer eine leichte Bevorzugung. Das ist insofern bemerkenswert, da im 1,6-Isomer zwei energetisch ungünstige [5,6]-Doppelbindungen vorhanden sind, während es im 1,4-Addukt nur eine ist. Anscheinend führt die Verknüpfung über die Positionen 1 und 6 zu einer deutlich geringeren Ringspannung, so daß der energetische Nachteil der höheren Zahl an [5,6]-Doppelbindungen aufgehoben wird.

Das ^1H -NMR-Spektrum des bei der Addition von Butan-1,3-diolat entstandenen Cyclisierungsaddukts **91** zeigt für das Methinproton eine chemische Verschiebung von $\delta = 5.37$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^3J = 1.9$ und 10.9 Hz zu den beiden benachbarten Methylenprotonen $6'\text{-H}_a$ und $6'\text{-H}_b$. Die Signale dieser Protonen liegen als vierfache Dupletts bei $\delta = 2.75$ und 2.32 ppm. Für das Proton $6'\text{-H}_a$ sind 3J -Kopplungskonstanten von $^3J = 4.5$, 10.9 und 12.6 Hz und eine 2J -Kopplungskonstante von $^2J = 14.5$ Hz zu finden. Erheblich kleinere 3J -Kopplungskonstanten von $^3J = 1.9$, 1.9 und 2.0 Hz ergeben sich für das $6'\text{-H}_b$ -Proton. Auch die Methoxymethylenprotonen $7'\text{-H}_a$ und $7'\text{-H}_b$ bei $\delta = 5.15$ und 4.89 ppm zeigen stark unterschiedliche 3J -Kopplungskonstanten von $^3J = 1.9$ und 12.6 Hz für $7'\text{-H}_a$ und $^3J = 2.0$ und 4.5 Hz für $7'\text{-H}_b$. Mit Hilfe der Karplus-Beziehung^[123] lassen sich aus der Größe der Kopplungen Aussagen über die Diederwinkel der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen und damit über die Stellung der Protonen zueinander treffen. Das Methinproton $5'\text{-H}$ muß entsprechend den Kopplungskonstanten zu $6'\text{-H}_a$ entweder *syn*- oder *anti*-periplanar und zu $6'\text{-H}_b$ *syn*-klinal stehen. $6'\text{-H}_a$ steht den Kopplungskonstanten entsprechend zu $7'\text{-H}_a$ *syn*- oder *anti*-periplanar und zu $7'\text{-H}_b$ *syn*-klinal. $6'\text{-H}_b$ muß sowohl zu $7'\text{-H}_a$ als auch zu $7'\text{-H}_b$ *syn*-klinal stehen. Eine dem Kopplungsmuster entsprechende mögliche Anordnung der Protonen ist in Abb. 57 dargestellt.

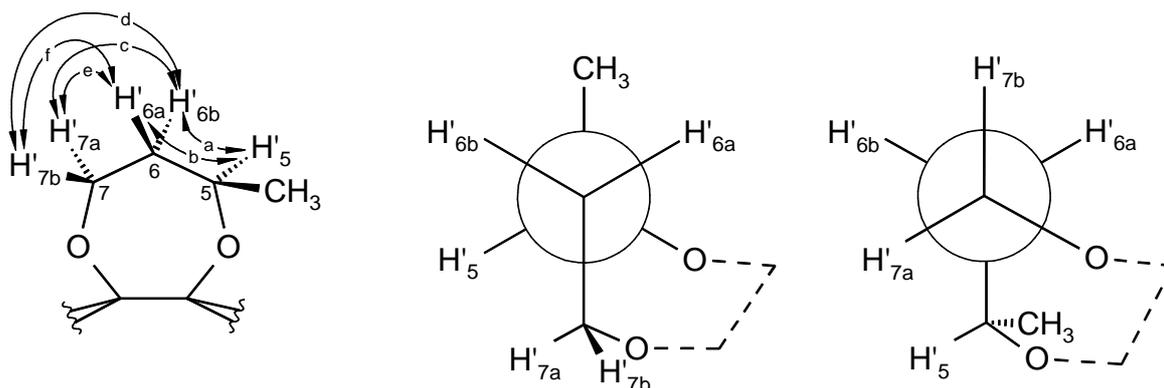


Abb. 57: Ausschnitt aus **91** und Newman-Projektionen entlang der 6-C-5-C- und der 7-C-6-C-Bindung.

In Tabelle 6 und Tabelle 7 sind die über die Bestimmung der Diederwinkel (Abb. 57) berechneten Kopplungskonstanten den experimentell ermittelten Werten gegenüber gestellt. Neben den energetisch günstigsten Strukturen wurden jeweils drei weitere Strukturen in den Vergleich einbezogen, um festzustellen, ob auch energetisch ungünstigere Strukturen Übereinstimmungen mit den experimentellen Werte zeigen.

Tabelle 6: Berechnete und experimentell ermittelte $^3J_{(H,H)}$ -Kopplungskonstanten für die 1,4-Struktur von **91**.

Kopplung	$^3J[\text{Hz}]$								
	MM-1	MM-2	MM-3	MM-4	AM1-1	AM1-2	AM1-3	AM1-4	gemessen
a ($\text{H}'_5\text{-H}'_{6b}$)	2.4	2.3	3.3	9.0	4.0	2.0	6.0	4.7	1.9
b ($\text{H}'_5\text{-H}'_{6a}$)	9.6	7.9	8.5	2.0	6.9	9.0	11.7	6.4	10.9
c ($\text{H}'_{6b}\text{-H}'_{7a}$)	2.4	2.3	8.4	2.8	3.6	3.2	4.6	8.0	1.9
d ($\text{H}'_{6b}\text{-H}'_{7b}$)	10.3	10.0	2.1	8.9	10.7	7.0	11.0	2.0	2.0
e ($\text{H}'_{6a}\text{-H}'_{7a}$)	10.0	10.3	8.9	10.9	7.5	10.9	6.5	9.8	12.6
f ($\text{H}'_{6a}\text{-H}'_{7b}$)	2.3	2.4	8.8	3.3	2.9	4.1	3.5	8.9	4.5
E^{ber}	1144.5	1148.7	1151.6	1151.8	880.3	883.1	886.7	886.8	

MM: molekularmechanisch ermittelte Konformere; AM1: semi-empirisch ermittelte Konformere;
 E^{ber} : berechnete Bildungsenergie in kcal/mol.

Tabelle 7: Berechnete und experimentell ermittelte ${}^3J_{(H,H)}$ -Kopplungskonstanten für die 1,6-Struktur von **91**.

Kopplung	${}^3J[\text{Hz}]$								
	MM-1	MM-2	MM-3	MM-4	AM1-1	AM1-2	AM1-3	AM1-4	gemessen
a (H' ₅ -H' _{6b})	6.2	3.2	6.7	9.2	6.3	3.6	7.5	7.5	1.9
b (H' ₅ -H' _{6a})	12.2	12.9	2.8	2.0	12.2	13.0	2.2	2.2	10.9
c (H' _{6b} -H' _{7a})	6.2	3.4	6.4	2.0	7.0	3.9	6.7	6.6	1.9
d (H' _{6b} -H' _{7b})	12.0	5.3	11.7	11.0	12.2	3.8	12.2	12.2	2.0
e (H' _{6a} -H' _{7a})	2.6	13.0	3.0	8.8	2.2	13.0	2.5	2.5	12.6
f (H' _{6a} -H' _{7b})	6.2	3.2	5.9	2.0	6.4	4.4	5.8	5.8	4.5
E^{ber}	1185.4	1185.9	1190.4	1192.0	892.8	889.5	892.0	892.0	

MM: molekularmechanisch ermittelte Konformere; AM1: semi-empirisch ermittelte Konformere; E^{ber} : berechnete Bildungsenergie in kcal/mol.

Der Vergleich der berechneten mit den experimentellen Werten zeigt für das 1,6-Isomer eine gute Übereinstimmung bei den Konformeren MM-2 und AM1-2. Dabei ist das AM1-2-Konformer auch das energetisch günstigste Isomer dieser Reihe (Abb. 58). Im Fall des 1,4-Isomers besteht bei keinem der Konformere eine Übereinstimmung der Kopplungskonstanten.

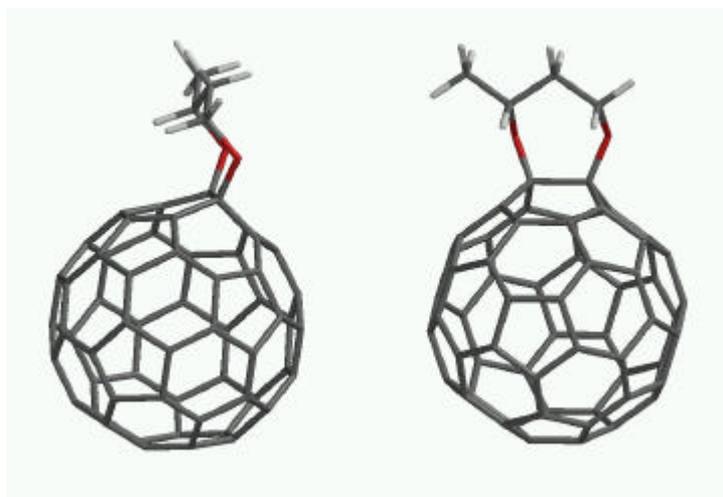


Abb. 58: Energetisch günstigstes 1,6-Konformer von **91** (AM1-2).

Im Gegensatz zum Propan-1,2-dioladdukt **90**, bei dem für die 1,6-Isomere (AM1) eine geringere Bildungsenergie als für die 1,4-Isomere berechnet wurde, hat in diesem Fall das energetisch günstigste 1,4-Konformer (AM1) (Abb. 59), verglichen mit dem günstigsten 1,6-Isomer, eine um 9 kcal/mol geringere Bildungsenergie. Dieser Wert entspricht annähernd dem Wert, der für die Einführung einer [5,6]-Doppelbindung in das Fulleren-gerüst aufgebracht werden muß. Anscheinend kann hier die 1,6-Verknüpfung den energetischen Nachteil der höheren Zahl an [5,6]-Doppelbindungen nicht mehr kompensieren.

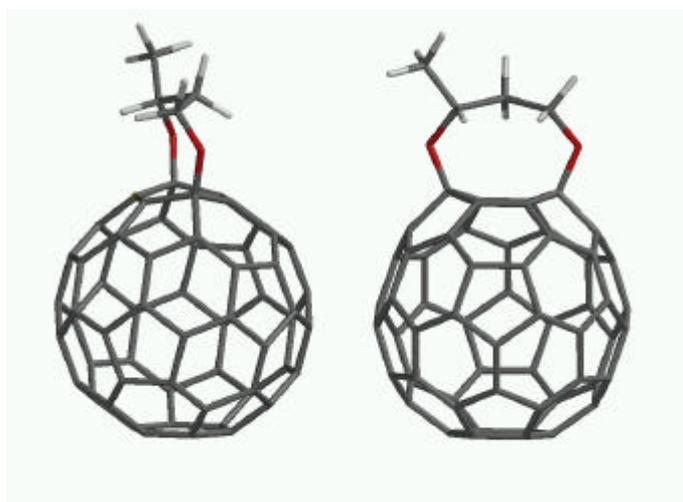


Abb. 59: Energetisch günstigstes 1,4-Konformer von **91** (AM1-1).

Eine abschließende Betrachtung der Ergebnisse legt zumindest für das Butan-1,3-dioladdukt **91** eine Zuordnung zur 1,6-Struktur nahe. Die $^3J_{(H,H)}$ -Kopplungskonstanten spiegeln eine Anordnung der Protonen wider, der nur die berechneten 1,6-Konformere entsprechen. Die Konformeranalyse für das Propan-1,2-dioladdukt **90** führt zu keinem Anhaltspunkt für eine Strukturaufklärung.

Ein Vergleich der Ausbeuten der Cyclisierungsprodukte **90** (30%) und **91** (7%) zeigt, daß die Synthese des Propan-1,2-dioladdukts **90**, bei dem im Fall der 1,6-Verknüpfung ein Sechsering gebildet wird, mit einer deutlich besseren Ausbeute verläuft als die Synthese von **91**, bei der ein Siebenring gebildet wird. Für den Fall der 1,4-Verknüpfung sollte dagegen für **91** wegen der längeren Brücke und der damit verbundenen geringeren Spannungsenergie im Vergleich zu **90** eine höhere Ausbeute zu erwarten sein.

Unter Berücksichtigung der Konformeranalyse für das Butan-1,3-dioladdukt **91** und dem Vergleich der Ausbeuten kann für die beiden Cyclisierungsaddukte **90** und **91** eine geschlossene Struktur mit 1,6-Verknüpfung angenommen werden.

Eine Übertragung der Strukturzuordnung auf die Produkte der Addition von Monoalkoholaten ist jedoch nicht zulässig. Die Berechnung der Bildungsenergien des 1,6- und des 1,4-Isomers haben für das Bismethoxyaddukt eine Energiedifferenz von 14.8 kcal/mol zugunsten des 1,4-Isomers ergeben. Das zeigt, daß im 1,6-Konformer neben der Einführung der zweiten [5,6]-Doppelbindung, die ungefähr 8.5 kcal/mol erfordert, auch die räumliche Nähe der Addenden einen Beitrag zur höheren Bildungsenergie beisteuert. Neueste Arbeiten von AVENT et al. berichten über die Synthese von 1,4-Bisalkoxy-1,4-dihydro[60]fullerenen durch Alkoxydehalogenierung von $C_{60}Cl_6$ mit Alkoholen.^[125] Der Vergleich der spektroskopischen Daten der in dieser Arbeit dargestellten Bismethoxy- und Bisethoxy-dihydro[60]fullerene **73** und **75** mit den in der Literatur beschriebenen Werten zeigt eine exakte Übereinstimmung, so daß **73** und **75** eine Struktur mit 1,4-Verknüpfung zugeordnet werden kann.

3.4.2 Amine als Nucleophile in der Reaktion mit dem Azafulleroid **37** und dem Monomethoxyaddukt **72**

Vor dem Hintergrund, daß die Reaktion von **37** mit Alkoholaten im Sinne einer schrittweisen nukleophilen Substitution des Sulfonylamidrestes verläuft, sollte **37** mit Aminen als weitere Nucleophile umgesetzt werden. Die Umsetzung mit Aminen in Kombination mit der Alkoholataddition könnte darüber hinaus eine Möglichkeit schaffen, die über die Addition zweier verschiedener Alkoholatanionen nicht zugänglichen gemischten 1,4-Addukte zu synthetisieren.

Zunächst wurden die Amine mit dem Azafulleroid **37** umgesetzt, um eine Analogie der Reaktion zur Alkoholataddition zu untersuchen. Im weiteren sollte, ausgehend vom Monomethoxyaddukt **72**, die Möglichkeiten der Synthese eines gemischten 1,4-Adduktes durch Addition der Amine untersucht werden. Es wurden wäßrige Lösungen von Methyl-, Ethyl-, Dimethyl- und Diethylamin eingesetzt.

Für die Versuche wurde eine Lösung des Azafulleroid **37** in Toluol mit der wäßrigen Lösung des Amins versetzt und für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es erfolgte sofort eine Farbänderung von violett nach gelbbraun. Es konnte die Bildung eines Reaktionsproduktes mit annähernd gleicher Polarität verglichen mit **37** beobachtet werden (Abb. 60). Bei längerer Reaktionszeit trat eine zunehmende Zersetzung des Produktes ein, ohne daß die Bildung weiterer Verbindungen zu beobachten war. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Toluol über RP-18-Kieselgel filtriert. Die dadurch erhaltenen Reaktionsprodukte sind instabil und jeder Isolierungsschritt führt jeweils zu einem erheblichen Verlust an Substanz. Im Fall der Addition des Ethylamins konnte das Reaktionsprodukt mit präparativer HPLC (RP-18, Toluol/Acetonitril 1:1) in 35proz. Ausbeute isoliert werden.

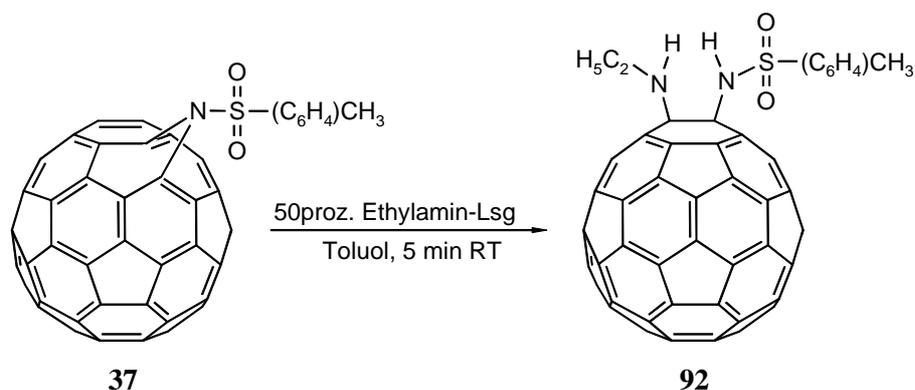


Abb. 60: Addition von Ethylamin an das Azafulleroid **37**.

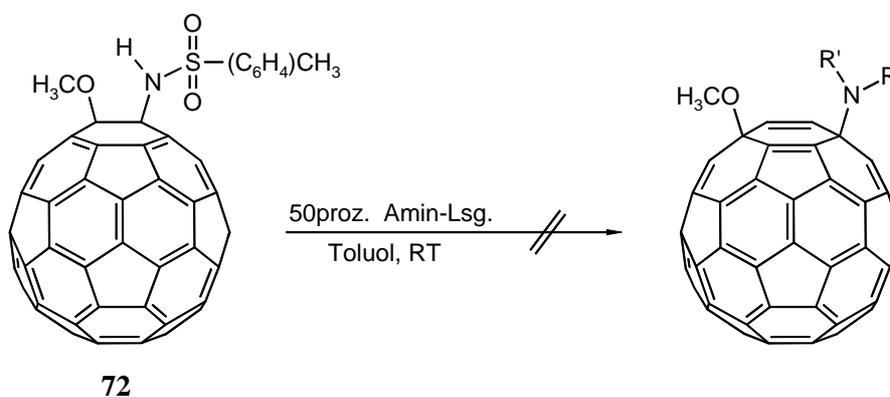
Auf die Isolierung der Produkte der analogen Reaktionen mit Methyl-, Dimethyl- und Diethylamin wurde verzichtet, da sich schon das isolierte Ethylaminaddukt **92** innerhalb weniger Tage zersetzte.

Im Gegensatz zur Reaktion mit Natriummethanolat und -ethanolat konnte bei einer Temperaturerhöhung die Bildung eines Reaktionsproduktes mit zwei Ethylamingruppen nicht beobachtet werden. Vielmehr war bei einer Temperaturerhöhung bei keinem der eingesetzten Amine die Bildung einer eindeutigen Verbindung zu erkennen.

Das im Massenspektrum auftretende Signal bei $m/z = 934$ entspricht dem Molekülpeak des Additionsproduktes von einem Molekül Ethylamin an das Azafulleroid **37**. Die Strukturauflösung des Ethylaminadduktes **92** erfolgte mit spektroskopischen Methoden. Im

^{13}C -NMR-Spektrum ist die für ein C_s -symmetrisches geschlossenes 1,2-Addukt charakteristische Zahl von Signalen zu erkennen. Im sp^2 -Bereich von $d = 110$ - 150 ppm liegen 30 Signale für die Fulleren-C-atome, die Signale der sp^3 -hybridisierten Fulleren-C-Atome liegen bei $d = 77.72$ und 71.90 ppm. Das UV/Vis-Spektrum liefert mit Absorptionen bei 418, 435 und 476 nm ebenfalls einen Beleg für eine geschlossene 1,2-Struktur. Die für Amine charakteristische IR-Bande bei 3440 cm^{-1} belegt diese Funktion als Strukturelement des Fullerenderivates.

Neben der Umsetzung der Amine mit dem Azafulleroid **37** sollten die Amine ebenfalls in die Reaktion mit der Monomethoxyverbindung **72** eingebracht werden, um die Möglichkeit der Synthese eines gemischten 1,4-Adduktes zu untersuchen (Abb. 61). Dazu wurden zu Lösungen von **72** in Toluol wäßrige Lösungen der Amine zugegeben und zunächst unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsverläufe wurden mittels analytischer HPLC verfolgt. Nach vier Stunden war in allen Fällen das eingesetzte Monomethoxyaddukt **72** vollständig abgebaut. Es konnte zu keinem Zeitpunkt eine Produktbildung beobachtet werden.



Methyl-, Ethylamin: $R \neq R'$; $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $R' = \text{H}$

Dimethyl-, Diethylamin: $R = R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

Abb. 61: Versuche zur Synthese gemischter 1,4-Addukte durch Umsetzung von **72** mit verschiedenen Aminen.

Die Reaktionen der Amine mit dem Azafulleroid **37** haben gezeigt, daß eine Monoaddition möglich ist. Die Reaktionen verlaufen schnell, allerdings sind die Produkte sehr instabil.

Daher wurde auf weitere Versuche zur Synthese und Isolierung von Aminaddukten verzichtet. Die Versuche zur Umsetzung der Amine mit **72** haben zu keinem Ergebnis geführt. Der Reaktionsverlauf ist so unspezifisch, daß zu keinem Zeitpunkt die Bildung eines Produktes zu erkennen ist.

3.5 Addition von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion an Fullerenderivate und Versuche zur Funktionalisierung der entstandenen Addukte

3.5.1 Additionen von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion **34** an C₆₀ und an mono-substituierte [60]- und [70]-Fullerenderivate

4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**34**) ist eines der reaktivsten Dienophile für Diels-Alder Reaktionen,^[126] und Untersuchungen von SHERIDAN et al. haben gezeigt, daß **34** auch mit Naphthalin und Benzol in Photoreaktionen im Sinne einer [4+2]-Cycloaddition reagiert.^[127] Dagegen werden Umsetzungen von **34** mit Dihydro-1,4-dioxin bzw. Inden im Sinne einer thermischen [2+2]-Cycloaddition beobachtet.^[126a]

Für mögliche Reaktionen mit Fullerenen stellt sich daher die Frage nach dem Reaktionsweg, denn aufgrund der Vielzahl an Doppelbindungen und ihrer Anordnung zueinander könnten die Fullerene theoretisch sowohl über [2+2]- als auch über [4+2]-Cycloadditionen mit **34** reagieren. Insbesondere 1,2-Fullerenaddukte mit einer partiellen Cyclohexa-1,3-dienstruktur könnten mit **34** entweder thermisch oder photochemisch als Diene reagieren und nicht wie bisher aus der Chemie der Fullerene bekannt, als Dienophile.

Bisherige Reaktionen von **34** mit verschiedenen Fullerenderivaten sind in den meisten Fällen als photochemisch induzierte [2+2]-Cycloadditionen verlaufen. In einem Fall erfolgte die Reaktion jedoch im Sinne einer [2+2+2]-Cycloaddition ohne photochemische Anregung (Kap. 3.1, S. 27).^[95,96] Das Ziel der vorgesehenen Additionen von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**34**) an C₆₀, an die Aziridinofullerene C₆₀N-BOC (**20**) und C₆₀N-H (**21**), an das 1,2-/1,6-Isomerepaar C₆₀N-Phenyl (**46**, **47**) und an das Aza[70]fulleroid **48** ist die Untersuchung des Einflusses vorhandener Addenden auf den Reaktionsverlauf.

Die Additionsreaktionen von **34** an die Fullerenderivate und an C_{60} wurden photochemisch durch Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge 420 nm durchgeführt. Für die Reaktion mit C_{60} wurde eine Lösung von C_{60} in 1,1,2,2-Tetrachlorethan mit einem Überschuß an TAD (**34**) versetzt und unter Argonatmosphäre für fünf Stunden bestrahlt. Zur Isolierung des Adduktes wurde nach Entfernen des Lösungsmittels der Rückstand in Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Dabei konnte das Reaktionsprodukt **93** in einer Ausbeute von 15 Prozent isoliert werden (Abb. 62). Darüber hinaus konnten 67 Prozent nicht umgesetztes C_{60} zurückgewonnen werden. Längere Reaktionszeiten haben zu keiner Steigerung der Ausbeute geführt.

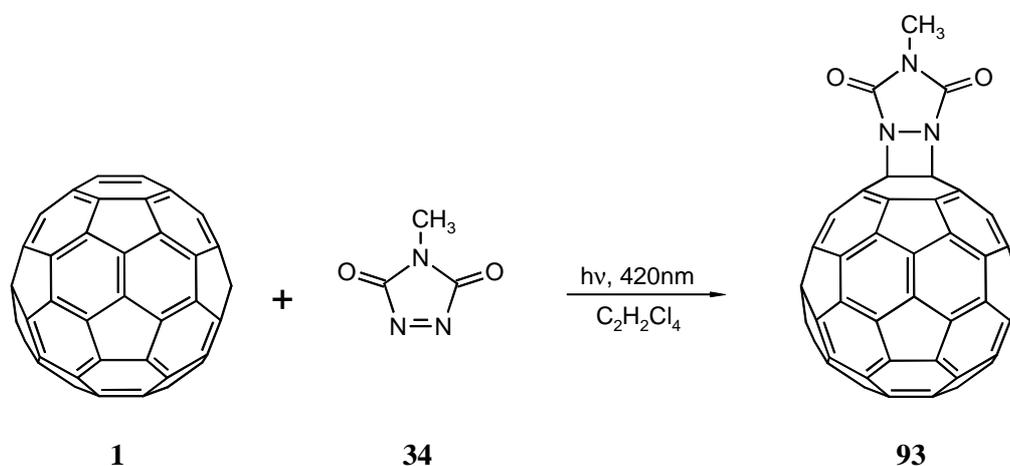


Abb. 62: Addition von TAD (**34**) an C_{60} (**1**).

Das Massenspektrum zeigt mit $m/z = 833$ ein Signal, das der Masse eines Monoadditionsproduktes entspricht. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind insgesamt 19 Signale zu erkennen, von denen 17 den Fulleren-C-Atomen zuzuordnen sind. 16 der Fulleren-signale liegen im Bereich der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome von $\delta = 130$ -150 ppm. Die Resonanzlinie der beiden Brückenkopf-atome liegt bei $\delta = 86.27$ ppm. Auch für die beiden Carbonyl-kohlenstoffatome ist nur ein Signal bei $\delta = 161.29$ ppm zu erkennen. Die Zahl der ^{13}C -Signale ist für ein C_{2v} -symmetrisches 1,2-Fullerenaddukt charakteristisch. Das zeigt, daß die Addition über eine [2+2]-Cycloaddition verlaufen ist.

Die Addition von TAD (**34**) an das *N-tert*-Butoxycarbonylaziridinofulleren (**20**) verläuft im Vergleich zur Addition an C_{60} bei gleichen Reaktionsbedingungen bei kürzerer Reaktionszeit mit einer erheblich besseren Ausbeute von 31 Prozent.

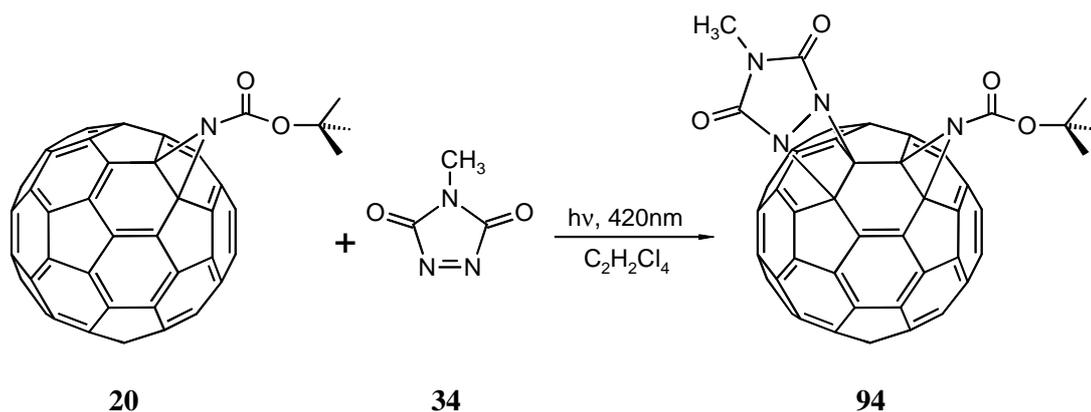


Abb. 63: Photochemische Addition von TAD (**34**) an das Aziridinofulleren **20**.

Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen, daß ein Monoaddukt mit C_1 -Symmetrie entstanden ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind für die Fulleren-C-Atome 56 Signale im sp^2 -Bereich bei $d = 120\text{-}155$ ppm und vier Signale für die sp^3 -hybridisierten Brückenkopf- atome bei $d = 91.48, 83.63, 74.34$ und 72.62 ppm vorhanden. Eine Zuordnung der einzelnen Resonanzlinien zu den Kohlenstoffatome konnte nicht erfolgen. Im Massenspektrum ist der für ein Monoaddukt zu erwartende Molekülpeak bei $m/z = 948$ zu beobachten. Das UV/Vis-Spektrum ähnelt denen der 1,2-Fullerenaddukte mit typischen Banden im UV-Bereich bei 256 und 318 nm sowie einer Absorption bei 423 nm als Schulter. Darüber hinaus ist eine Absorptionsschulter bei 457 nm vorhanden. In diesem Bereich der UV/Vis-Spektren weisen viele Mehrfachaddukte Absorptionen auf.^[72-77] Aus diesen spektroskopischen Daten kann nicht eindeutig auf ein Bisaddukt mit einem 1,2,3,4-Additionsmuster geschlossen werden, da auch eine Vielzahl anderer denkbarer Strukturen C_1 -Symmetrie hätten. Unter Berücksichtigung der Regiochemie bei elektrophilen Funktionalisierungen von Monoaddukten^[10f,57c,73,78] und den bisher bekannten Additionen von TAD (**34**) an 1,2-Dihydrofullerene^[96] ist jedoch für **94** die Struktur eines 1,2,3,4-funktionalisierten Fullerenderivats anzunehmen.

Die Versuche zur photochemischen Addition von TAD (**34**) an das Aziridinofulleren C_{60}NH (**21**) haben lediglich zu einem schnellen Abbau des eingesetzten Aziridinofullerenes geführt, ohne daß die Bildung eines Produktes beobachtet werden konnte. Dieses Resultat ergab sich sowohl bei einer Bestrahlungswellenlänge von 420 nm als auch bei Versuchen mit Bestrahlungswellenlängen von 350 und 300 nm. Auch Versuche zu

thermisch angeregten Additionen von **34** an **21** haben zu keinem Ergebnis geführt. Bei Raumtemperatur konnte nach 72 Stunden kein nennenswerter Umsatz beobachtet werden. Bei Erhitzen auf 50 °C kann wie bei der Belichtung lediglich der Abbau des Aziridinofullerens beobachtet werden.

Bei der Bestrahlung einer Lösung aus Aziridino[60]fulleren **46** und **34** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan unter Argonatmosphäre für drei Stunden ist mit einer Ausbeute von 27 Prozent das Monoadditionsprodukt **95** entstanden (Abb. 64). Wird anstelle von **46** das korrespondierende Azafulleroid **47** in die Reaktion eingesetzt und unter den gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt, kann das gleiche Additionsaddukt mit einer Ausbeute von 50 Prozent isoliert werden (Abb. 64). Die Reaktionszeit verkürzt sich dabei auf eine Stunde.

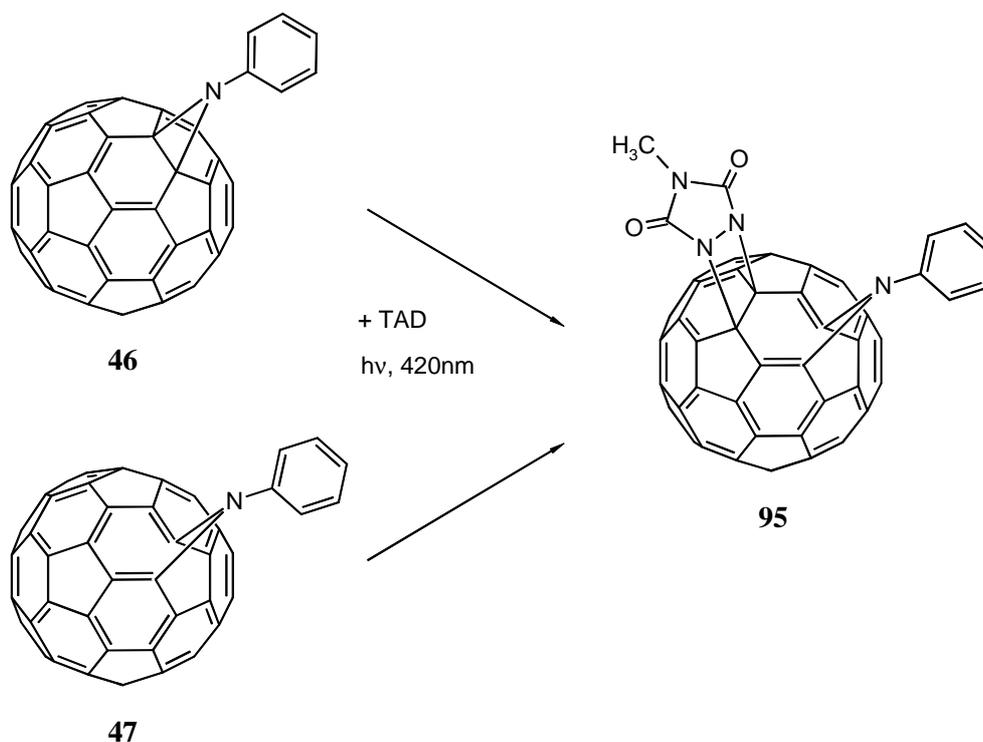


Abb. 64: Photochemische Addition von TAD (**34**) an die isomeren Monoaddukte **46** und **47**.

Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten belegen, daß jeweils 1:1-Addukte aus eingesetztem Monoaddukt und TAD (**34**) entstanden sind. Darüber hinaus zeigt sich, daß das in beiden Reaktionen entstandene Additionsprodukt C_5 -Symmetrie hat. Mit MALDI-TOF Massenspektrometrie kann der Molekülpeak mit $m/z = 924$ bestimmt werden. Die ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Addukte zeigen insgesamt 38 Resonanzlinien.

Bei $\delta = 161.46$ ppm liegt das Signal für beide Carbonylkohlenstoffatome. Im Bereich von $\delta = 130-160$ ppm liegen 31 Signale für die sp^2 -hybridisierten Fulleren-C-Atome, das Signal der beiden Fullerenbrückenkopfatom liegt bei $\delta = 91.90$ ppm. Diese ^{13}C -NMR-Daten sind nur mit der in Abb. 64 dargestellten Struktur für **95** vereinbar, in der die Addenden senkrecht zur Symmetrieebene stehen. Weiterhin muß ein Addend an eine geöffnete [5,6]-Bindung unter Bildung einer Fulleroidstruktur geknüpft sein, da es nur ein Signal für sp^3 -hybridisierte Fulleren-C-Atome gibt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die für ein 1:1-Addukt zu erwartenden Signale der Aryl- und Methylprotonen. Die Absorption bei 1729 cm^{-1} im IR-Spektrum belegt das Vorhandensein der Carbonylfunktion. Das UV/Vis-Spektrum zeigt neben starken Banden im UV-Bereich bei 254 und 319 nm drei schwächere Absorptionen bei 413, 423 und 453 nm.

Aus dem Ergebnis, daß die Addition von TAD (**34**) an die beiden Isomeren **46** und **47** zu einem identischen Addukt **95** führt, läßt sich ableiten, daß bei der Addition an **46** im Laufe der Reaktion eine Umlagerung der *N*-Phenylaziridino-Einheit in die korrespondierende *N*-Phenylazafulleroid-Struktur erfolgt. In Analogie zu Additionen von TAD (**34**) an 1,2-Dihydrofullerene ist zu vermuten, daß bei der Reaktion mit **46** zuerst eine Addition von **34** an eine *cis*-1-Doppelbindung unter Bildung des Intermediates **96** stattfindet, gefolgt von der Umlagerung in die Fulleroidstruktur (Abb. 65 und Kap. 3.1). Ein weiteres Indiz für diesen Reaktionspfad ergibt sich aus einem Vergleichsexperiment, bei dem nur das Aziridino-fulleren **46** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan unter Argonatmosphäre für drei Stunden bestrahlt wurde. Eine Umlagerung zu dem korrespondierenden Azafulleroid **47** konnte nicht beobachtet werden.

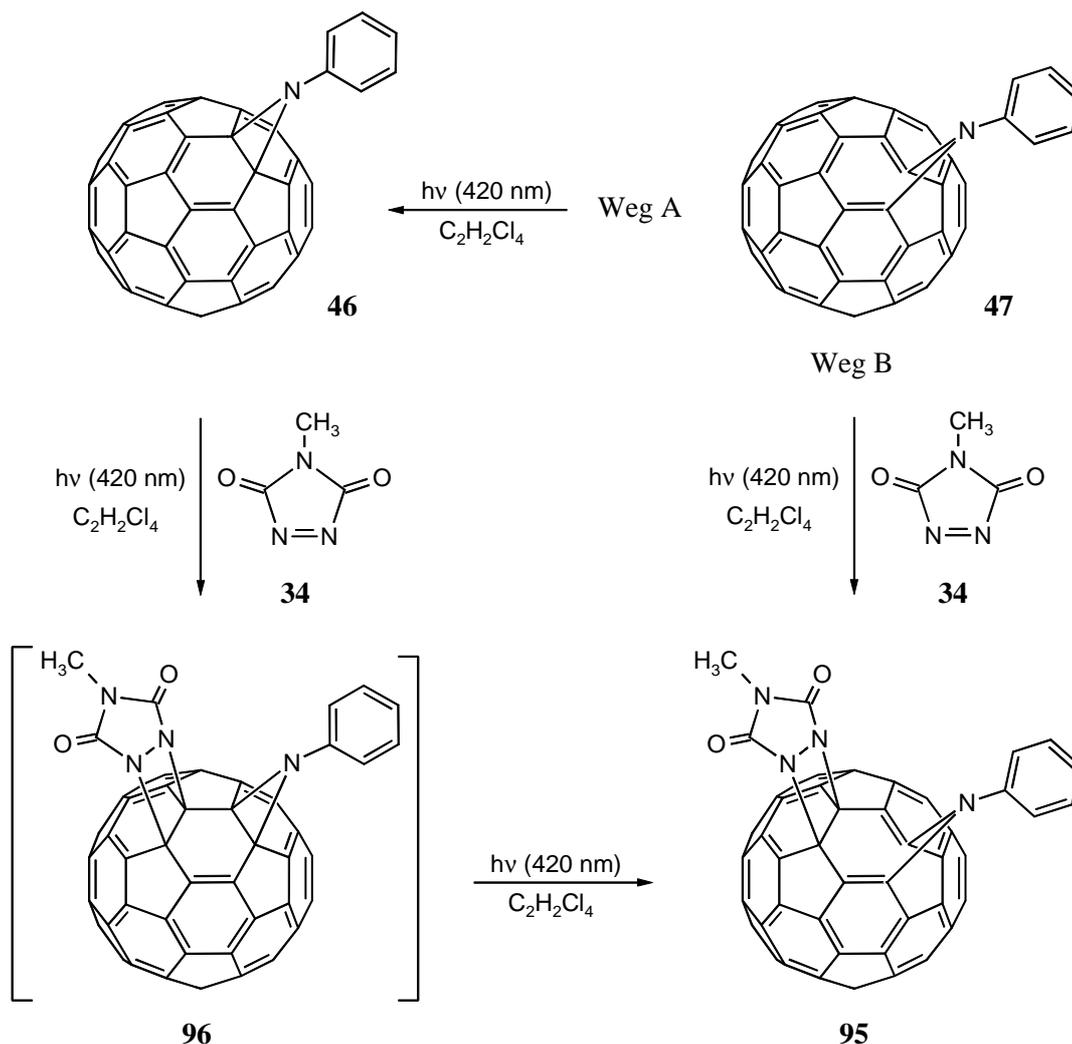


Abb. 65: Mögliche Reaktionswege der Addition von **34** an die isomeren C₆₀-Monoaddukte **46** und **47** unter Bildung des identischen Bisadduktes **95**.

Die Addition von **34** an das Azafulleroid **47** kann auf den zwei dargestellten Wegen (Weg A und Weg B) erfolgen. Weg B führt über eine direkte [2+2]-Cycloaddition von **34** an die der Iminobrücke gegenüberliegende [6,6]-Doppelbindung zu dem Addukt **95**. Der alternative Weg A führt im ersten Schritt über eine Umlagerung des Azafulleroids **47** in das korrespondierende Aziridinofulleren **46**, gefolgt von der [2+2]-Cycloaddition zu **96** und der Rückumlagerung zu **95**. Ein Vergleichsexperiment zeigt, daß bei der Bestrahlung einer Lösung von **47** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan mit Licht der Wellenlänge 420 nm eine photochemische Umlagerung von **47** in **46** erfolgen kann. Unter diesem Gesichtspunkt kann keiner der beiden Reaktionswege ausgeschlossen werden.

Als Ergebnis der Umsetzungen von TAD (**34**) mit C₆₀ und verschiedenen C₆₀-Derivaten läßt sich festhalten, daß die Reaktion fast ausschließlich über eine [2+2]-Cycloaddition verläuft. Lediglich bei der Umsetzung mit dem 1,6-Methanofulleroid C₆₁H₂ findet schon bei Raumtemperatur eine [2+2+2]-Cycloaddition statt.^[95] Bei den Additionen an 1,2-Dihydrofullerene,^[96] an das 1,2-Methanofulleren C₆₁H₂^[95] und an das *tert*-Butoxycarbonylaziridinofulleren **20** entstehen Bisaddukte mit einem 1,2,3,4-Additionsmuster. Die Reaktionen mit den Aziridinofulleren/Azafulleroid-Isomerenpaaren **38/37**^[95] und **46/47** führen zu jeweils identischen Produkten, in denen die Iminobrücke an eine geöffnete [5,6]-Bindung geknüpft ist. Auffällig dabei ist die Tatsache, daß die Additionen an die beiden 1,2-Aziridinofullerene **38** und **46** nicht zu 1,2,3,4-Addukten führen wie im Fall des Aziridinofullerens C₆₀NBoc (**20**). Die Umsetzung mit 1,2-C₆₀NH (**21**) hat zu keiner isolierbaren Verbindung geführt. Eine der thermischen [2+2+2]-Cycloaddition an das 1,6-Methanofulleroid C₆₁H₂ analoge Reaktion konnte bei keinem weiteren Fullerenderivat beobachtet werden.

Für die Untersuchung der Addition von TAD (**34**) an das C₇₀-Azafulleroid **48** wurde zunächst eine Lösung von **48** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan mit einem zweifachen Überschuß an **34** versetzt und unter Lichtausschluß für 24 Stunden unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Dabei konnte keine Reaktion beobachtet werden. Anschließendes einstündiges Erhitzen auf 50 °C führte ebenfalls zu keiner erkennbaren Reaktion. Weiteres Erhitzen unter Rückfluß ergab schließlich einen kontinuierlichen Abbau des eingesetzten Azafulleroids **48**.

Bei der photochemischen Addition von **34** an **48** konnte nach zweistündiger Reaktionszeit ein Reaktionsprodukt (**97**) in einer Ausbeute von 22 Prozent durch Chromatographie isoliert werden (Abb. 66).

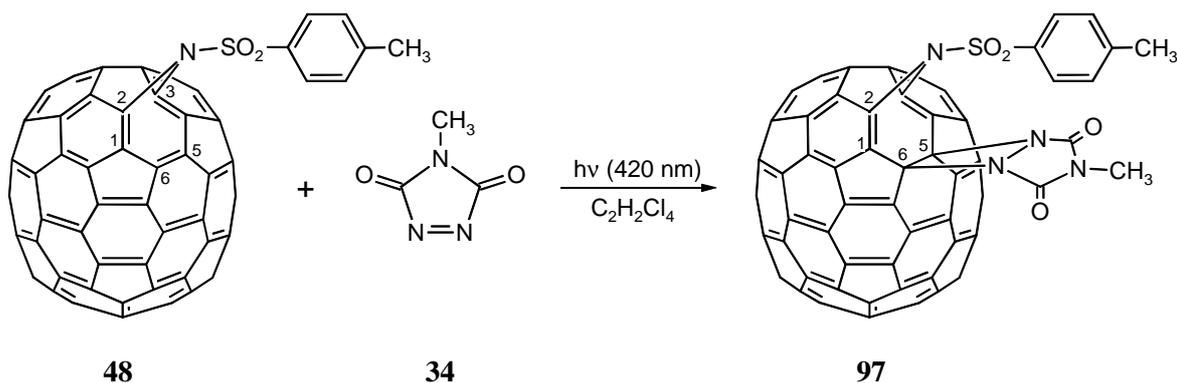


Abb. 66: Photochemische Addition von **34** an das C₇₀-Derivat **48**.

Im Massenspektrum ist der für ein 1:1-Addukt zu erwartende Molekülpeak bei $m/z = 1122$ zu erkennen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 2.61$ und 3.50 ppm zwei Resonanzlinien für die beiden Methylgruppen und bei $\delta = 7.62$ und 8.32 ppm je zwei Dupletts für die aromatischen Protonen. Für die Fulleren-C-Atome ist im ¹³C-NMR-Spektrum die für ein C_s-symmetrisches Addukt charakteristische Anzahl von 37 Signalen zu erkennen. Davon liegen 36 Signale im sp²-Bereich von $\delta = 120$ - 155 ppm. Nur ein Signal bei $\delta = 91.83$ liegt im Bereich sp³-hybridisierter Fulleren-C-Atome und ist den mit dem Triazoldionaddenden verknüpften Brückenkopfatom im Fullerengerüst zuzuordnen. Für die Carbonylkohlenstoffatome ist ebenfalls nur ein Signal bei $\delta = 161.59$ ppm zu erkennen. Das IR-Spektrum zeigt die für die Carbonylfunktion charakteristische Absorption bei 1730 cm^{-1} . Die spektroskopischen Ergebnisse zeigen, daß die Addition zur Bildung eines Bisadduktes **97** mit nur einem Typ sp³-hybridisierter C₇₀-C-Atome führte. Das bedeutet gleichzeitig, daß einer der Addenden an eine geöffnete [5,6]-Bindung geknüpft sein muß. In Analogie zu den Additionen an die C₆₀-Azafulleroide **37** und **47** ist vermutlich die Toluolsulfonylamidgruppe an die [5,6]-Bindung geknüpft, unter Beibehaltung der Azafulleroidstruktur der Ausgangsverbindung.

3.5.2 Versuche zur Spaltung des Triazoldionringes von 39

Ein Ziel der Additionsreaktionen von TAD (**34**) an C₆₀ und verschiedene Fullerenderivate ist, an einem ausgewählten Addukt, die Möglichkeiten des Abbaus des Triazoldionringes zu untersuchen. Als geeignete Verbindung wurde dazu das leicht zugängliche Triazoldionaddukt **39** (Abb. 67) ausgesucht.^[95]

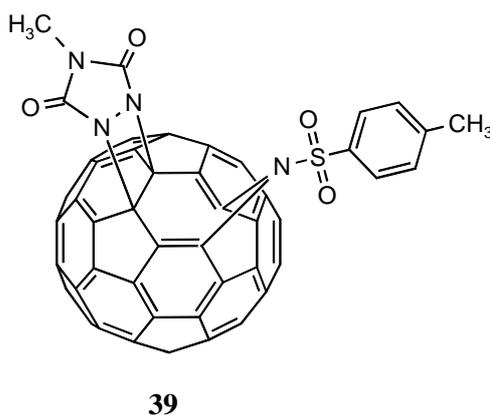


Abb. 67: Triazolindionaddukt **39**.

In der Literatur werden zur Spaltung von Triazoldionringen, wie sie in Diels-Alder-Addukten aus verschiedenen Dienen und TAD (**34**) (Abb. 68) oder in [2+2]-Cycloaddukten mit TAD (**34**) enthalten sind, verschiedene Reaktionswege beschrieben.^[128,129,130] Bei allen Varianten wird zunächst eine Hydrolyse des Triazoldionringes unter Bildung eines Hydrazinderivates durchgeführt. Das Hydrazinderivat wird danach häufig entweder nach dem Abtrennen aus dem Reaktionsgemisch oder *in situ* direkt zu einem Diazoderivat oxidiert (Abb. 68).

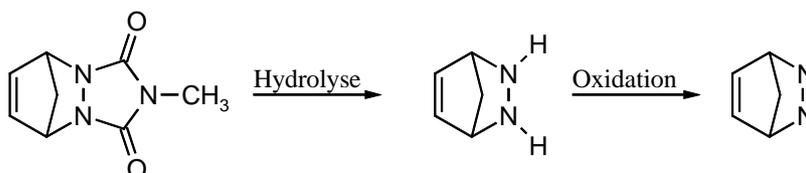


Abb. 68: Schematische Darstellung der Spaltung des Triazoldionringes am Beispiel des Diels-Alder-Adduktes aus 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**34**) und Cyclopentadien.

Die zur Ringspaltung beschriebenen Reaktionen erfolgen unter basischen Bedingungen. Eine Möglichkeit ist die Hydrolyse mit wäßriger Hydrazinlösung bei 100 °C.^[128] SHERIDAN et al. oxidiert die dabei erhaltenen Hydrazinderivate zu den korrespondierenden Diazoverbindungen mit TAD (**34**) als Oxidationsmittel,^[128a] während THOMSON et al. die Isolierung der Hydrazinderivate beschreibt.^[128c] Eine weitere Möglichkeit zur Ringspaltung ist die Umsetzung mit Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur und anschließende wäßrige Aufarbeitung.^[129] Alternativ kann die Ringspaltung mit Kaliumhydroxid in Alkoholen und Erhitzen unter Rückfluß erfolgen.^[127d,130] Zur Oxidation der erhaltenen Hydrazinderivate zu den Diazoverbindungen wird häufig wäßrige Kupfer(II)-chloridlösung verwendet.^[127d,129b,130]

Die Hydrazinolyse des Triazoldionadduktes **39** führte bei Raumtemperatur in einer schnellen Reaktion zur Bildung eines neuen Adduktes. Die Polarität des Produktes war etwas geringer als die von **39**. Im MALDI-TOF-Massenspektrum des Reaktionsansatzes konnte ein Signal bei $m/z = 848$ beobachtet werden. Eine Erklärung für das gefundene Masse-Ladungsverhältnis könnte die Abspaltung der Toluolsulfonylgruppe durch Spaltung der N-S-Bindung in **39** sein (Abb. 69). Darüber hinaus ist es in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zu einem Abbau von **39** zu C₆₀ gekommen. Zur Isolierung des entstandenen Adduktes wurden verschiedene chromatographische Verfahren eingesetzt. Es konnte jedoch mit keiner Methode das während der Reaktion gebildete Produkt isoliert werden. In allen Fällen muß es zu einer Zersetzung der Verbindung gekommen sein, denn es konnte jeweils nur gebildetes C₆₀ und nicht umgesetzte Ausgangsverbindung **39** isoliert werden. Bei längeren Reaktionszeiten konnte mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie die Bildung von C₆₀H₂, C₆₀H₄ und höher hydrierten Fulleren-Clustern beobachtet werden. Das Entstehen dieser Fullerene kann mit dem zwischenzeitlichen Auftreten von C₆₀ erklärt werden. BILLUPS et al. berichtete schon 1997 über die Hydrierung von C₆₀ mit Hydrazin.^[131]

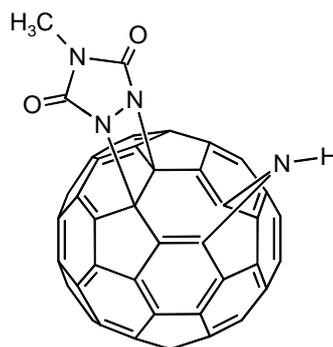


Abb. 69: Bei der Reaktion von **39** mit wäßriger Hydrazinlösung möglicherweise gebildetes Fullerenderivat.

Zu Vergleichszwecken wurde das Azafulleroid **37** mit wäßriger Hydrazinlösung unter gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Das Massenspektrum des Reaktionsansatzes zeigt die Bildung eines Produktes mit $m/z = 765$. Eine Erklärung dafür könnte die Abspaltung des Toluolsulfonylrestes und die Addition eines Moleküls Hydrazin sein. Alle Versuche zur chromatographischen Reinigung des Produktes führten lediglich zur Isolierung von gebildetem C_{60} und nicht umgesetztem **37**. Bei der Durchführung der Reaktion von **37** mit Hydrazin bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ entstand ein Addukt mit $m/z = 921$. Das entspräche der Addition von Hydrazin an **37** ohne Abspaltung des Toluolsulfonylrestes. Wie bei den bisherigen Versuchen zur Chromatographie der Reaktionsprodukte der Hydrazinolyse ist eine Isolierung des entstandenen Adduktes nicht gelungen. Bei längeren Reaktionszeiten kann die Bildung von $C_{60}H_2$, $C_{60}H_4$ und höher hydrierten Fulleren-Clustern beobachtet werden.

Als Alternative zur Hydrazinolyse können Triazoldionringe mit Alkoholaten oder Kaliumhydroxid in 2-Propanol abgebaut werden.^[127,130] Dazu wurden Lösungen des Fullerenadduktes **39** in Toluol mit verschiedenen Natriumalkoholaten im jeweiligen Alkohol und mit Kaliumhydroxid in 2-Propanol oder einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Tetrahydrofuran sowohl durch Rühren bei Raumtemperatur als auch durch Erhitzen unter Rückfluß zur Reaktion gebracht. Zu einem sehr kleinen Teil konnte die Bildung eines neuen Adduktes mit leicht geringerer Polarität als **39** beobachtet werden. Das MALDI-TOF-Massenspektrum des Reaktionsansatzes zeigte neben den Molekülpeaks von **39** mit $m/z = 1002$ und von C_{60} mit $m/z = 720$ auch einen sehr kleinen Peak bei $m/z = 848$. Das entspräche der Masse des Adduktes, in dem der Toluolsulfonylrest durch

N-S-Bindungsspaltung entfernt wäre, analog der Umsetzung von **39** mit wäßriger Hydrazinlösung (Abb. 69). Eine Isolierung des Adduktes ist indes nicht gelungen, so daß nicht geklärt werden konnte, ob es sich bei dem im Massenspektrum gefundenen Signal bei $m/z = 848$ um ein Reaktionsprodukt oder nur um ein im Massenspektrometer gebildetes Fragment handelt. Hauptsächlich führen die Umsetzungen mit den Alkoholaten, insbesondere bei Reaktionszeiten länger als eine Stunde, zum undefinierten Abbau von **39**. Bei keinem Versuch konnten Hinweise auf eine erfolgte Ringspaltung gefunden werden.

Der Versuch, den Triazoldionring in **39** durch Hydrolyse mit Natriummethanolat in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Methanol zu spalten, hat ebenfalls zu keinem greifbaren Reaktionsprodukt geführt. Auch die der Addition von Alkoholaten an das Azafulleroid **37** analoge Reaktion (vergl. Kap. 3.3.1) konnte nicht festgestellt werden. Dabei spielt möglicher Weise die sterische Hinderung durch den Triazoldionring eine Rolle. Bei langen Reaktionszeiten kommt es zu einem Abbau des eingesetzten Fulleren-derivates ohne definierte Produktbildung.

Als Ergebnis der Versuche, das Triazoldionaddukt **39** in ein Hydrazin- oder Diazoderivat zu überführen, bleibt festzuhalten, daß die dafür in der Literatur beschriebenen Varianten nicht geeignet zu sein scheinen. Ein möglicher Grund dafür könnte die verhältnismäßig geringe Stabilität des eingesetzten Adduktes gegenüber den gewählten Reaktionsbedingungen sein.

In Analogie zur Hydrolyse von Carbonsäureamiden könnte die Spaltung des Triazoldionringes von **39** möglicherweise auch durch Hydrolyse mit wäßrigen Säuren gelingen. Dazu wurden, wie schon bei den Versuchen der Sulfonamidbindungsspaltung im Azafulleroid **37** (vergl. Kap. 3.3.4, S.57), Lösungen von **39** in Toluol mit verschiedenen Säuren umgesetzt. Als Säuren wurden dazu konzentrierte Schwefelsäure, 48proz. Bromwasserstoffsäure und Trifluoressigsäure eingesetzt. Zunächst wurden die Reaktionslösungen für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei konnte bei keiner der eingesetzten Säuren eine Reaktion beobachtet werden. Mehrstündiges Erhitzen führte bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure und 48proz. Bromwasserstoffsäure zu einem kontinuierlichen Abbau von **39**, ohne daß zu irgendeinem Zeitpunkt Hinweise auf die Bildung eines definierten Reaktionsproduktes beobachtet werden konnten.

Beim Einsatz von Trifluoressigsäure führt mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß zu keiner feststellbaren Reaktion. Ein Grund dafür kann der im Vergleich zum Lösungsmittel

Toluol niedrige Siedepunkt der Säure von 72 °C sein. Daher wurde wie schon bei der Umsetzung des Azafulleroids **37** (vergl. Kap. 3.3.4, S.57) die Reaktion von **39** mit Trifluoressigsäure im Glasautoklaven und Erhitzen auf 200 °C durchgeführt. Nach einer Stunde konnte nach wäßriger Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel mit Toluol und anschließend Chloroform ein Reaktionsprodukt (**98**) in einer Ausbeute von 63 Prozent isoliert werden.

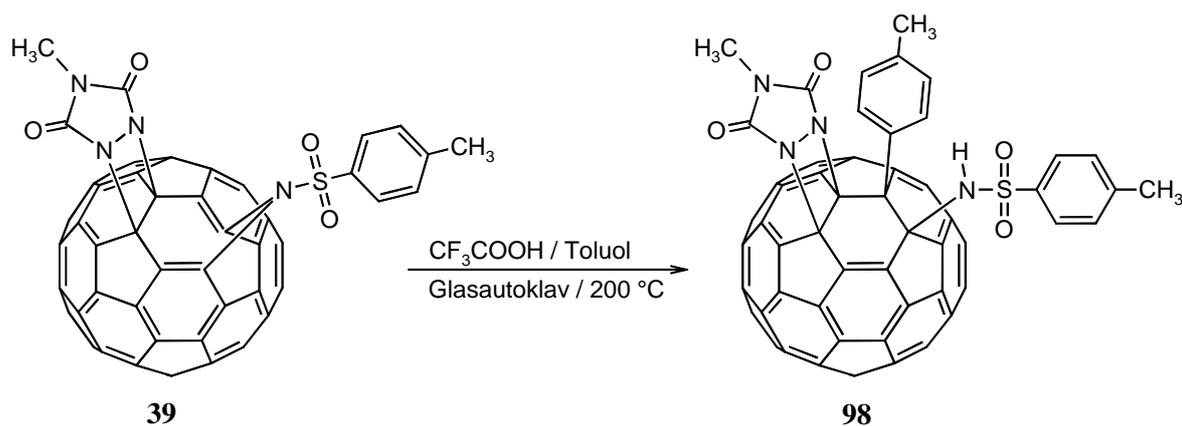


Abb. 70: Strukturvorschlag für das bei der Reaktion von **39** mit Trifluoressigsäure in Toluol gebildete Addukt **98**.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum zeigt einen Molekülpeak mit $m/z = 1094$, der durch die Addition eines Moleküls Toluol an **39** erklärt werden kann. Zur Überprüfung, ob das Lösungsmittel an **39** addiert wird, wurde die obige Reaktion sowohl in Benzol als auch in *o*-Xylol als Lösungsmittel unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Massenspektren beider Reaktionsansätze zeigen die für ein Additionsaddukt aus **39** und einem Molekül Lösungsmittel zu erwartenden Molekülpeaks mit $m/z = 1080$ für Benzol und $m/z = 1108$ für *o*-Xylol.

Zur Strukturaufklärung von **98** wurden neben den ^{13}C - und ^1H -NMR Messungen auch ^1H -COSY-, HSQC- und HMBC-NMR Messungen durchgeführt. Das ^{13}C -NMR Spektrum zeigt insgesamt 73 Resonanzlinien, was eindeutig auf ein C_1 -symmetrisches Fullerenaddukt schließen läßt. 60 Signale sind den Fulleren-C-Atomen zuzuordnen, je fünf Signale den zwei Tolyresten und drei dem Triazolindionaddenden. Eine Zuordnung der Signale zu einzelnen Kohlenstoffatomen gelingt teilweise mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Experimente (Abb. 71).

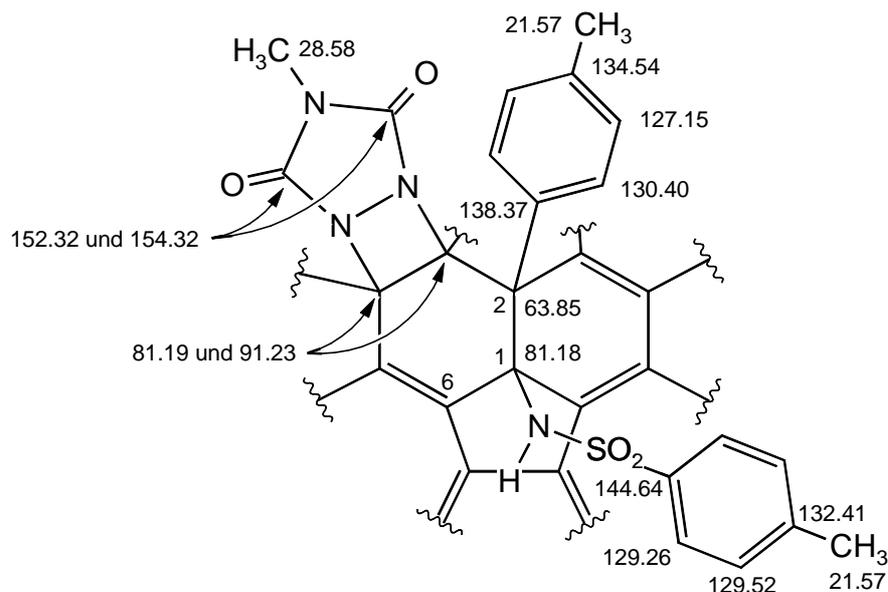


Abb. 71: ^{13}C -Signale im Produkt **98**.

Die bei $d = 63.85$, 81.18 , 81.19 und 91.23 ppm liegenden Signale sind den vier sp^3 -hybridisierten Fulleren-C-Atomen zuzuordnen. Das HMBC-Spektrum zeigt eindeutig eine $^3J_{(\text{C,H})}$ -Kopplung zweier aromatischer Protonen zum Signal bei $d = 63.85$ ppm. Das bedeutet, daß an dieses Fulleren-C-Atom ein Tolyrest gebunden ist. Gleichzeitig beweist diese Kopplung, daß die Addition des Lösungsmittelmoleküls an den Fullerenkäfig selbst erfolgt ist. Weiterhin ist im HMBC-Spektrum eine $^2J_{(\text{C,H})}$ -Kopplung zwischen dem Amidproton und einem Fulleren-C-Atom bei $d = 81.18$ ppm zu erkennen. Das erlaubt die Zuordnung dieses ^{13}C -Signals zu dem mit der Sulfonylamidgruppe verbundenen C-Atom. Die Zuordnung der beiden Signale bei $d = 81.19$ und 91.23 ppm kann dagegen nicht mit völliger Sicherheit erfolgen. In anderen Triazoldionaddukten liegen die Signale der mit der Diazabrücke verknüpften Fulleren-C-Atome im Bereich von $d = 82$ - 92 ppm. Für die beiden Carbonylkohlenstoffatome sind im Vergleich zur Ausgangsverbindung **39** ($d = 160.11$ ppm)^[95] deutlich zu Hochfeld verschobene Signale bei $d = 154.32$ und 152.32 ppm zu erkennen. Eine im HMBC-Spektrum zu erkennende $^3J_{(\text{C,H})}$ -Kopplung der Methylprotonen des Triazoldionringes zu diesen beiden Signalen bestätigt die Zuordnung dieser ^{13}C -Signale zu den Carbonyl-C-Atomen. Eine durch den Ringstrom der benachbarten Tolygruppe verursachte Hochfeldverschiebung könnte eine mögliche Erklärung für die auffällige chemische Verschiebung der Carbonylgruppen sein.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für das Sufonylamidproton ein Signal bei $\delta = 8.40$ ppm. Im Bereich von $\delta = 7.10$ - 8.10 ppm sind zwei Signalsätze für *para*-substituierte Aromaten zu erkennen. Mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Experimente können die beiden Dupletts bei $\delta = 7.13$ und 7.64 ppm den aromatischen Protonen der Toluolsulfonylgruppe und die Dupletts bei $\delta = 7.43$ und 7.99 ppm den aromatischen Protonen der direkt am Fullerenkäfig gebundenen Tolygruppe zugeordnet werden. Die Resonanzlinien der zugehörigen Methylprotonen liegen bei $\delta = 2.37$ ppm bzw. 2.53 ppm. Die Methylprotonen des Triazoldionringes zeigen eine chemische Verschiebung von $\delta = 3.53$ ppm.

Im IR-Spektrum von **98** sind, infolge der Symmetrieeinbidrigung gegenüber der Ausgangsverbindung **39**, für die nun nichtäquivalenten Carbonylgruppen zwei Absorptionen bei 1687 und 1731 cm^{-1} zu erkennen. Eine breite Absorption bei 3430 cm^{-1} ist charakteristisch für die sekundäre Amidgruppe. Das UV/Vis-Spektrum zeigt die für Fullerene charakteristischen Absorptionen im UV-Bereich bei 256 und 320 nm. Eine weitere Absorption ist bei 430 nm zu erkennen. Die Lage dieser Bande ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung zu etwas niedrigerer Wellenzahl verschoben, was für Tetrahydrofullerene durchaus typisch ist.^[72-77]

In Abb. 72 ist ein Vorschlag für den Reaktionsmechanismus schematisch dargestellt. Zunächst erfolgt ein säurekatalysierter C-N-Bindungsbruch in der Azabrücke unter Bildung eines Carbokations am Fullerenkäfig. Im zweiten Reaktionsschritt kommt es zu einer Addition des Carbokations an das Lösungsmittel im Sinne einer Friedel-Crafts-Alkylierung. Die Reaktion verläuft analog der Umsetzung des Azafulleroids **37** mit Trifluoressigsäure unter den gleichen Reaktionsbedingungen, mit dem Unterschied, daß nur ein Lösungsmittelmolekül addiert wird. Dadurch erfolgt keine Eliminierung des Sulfonylamidrestes.

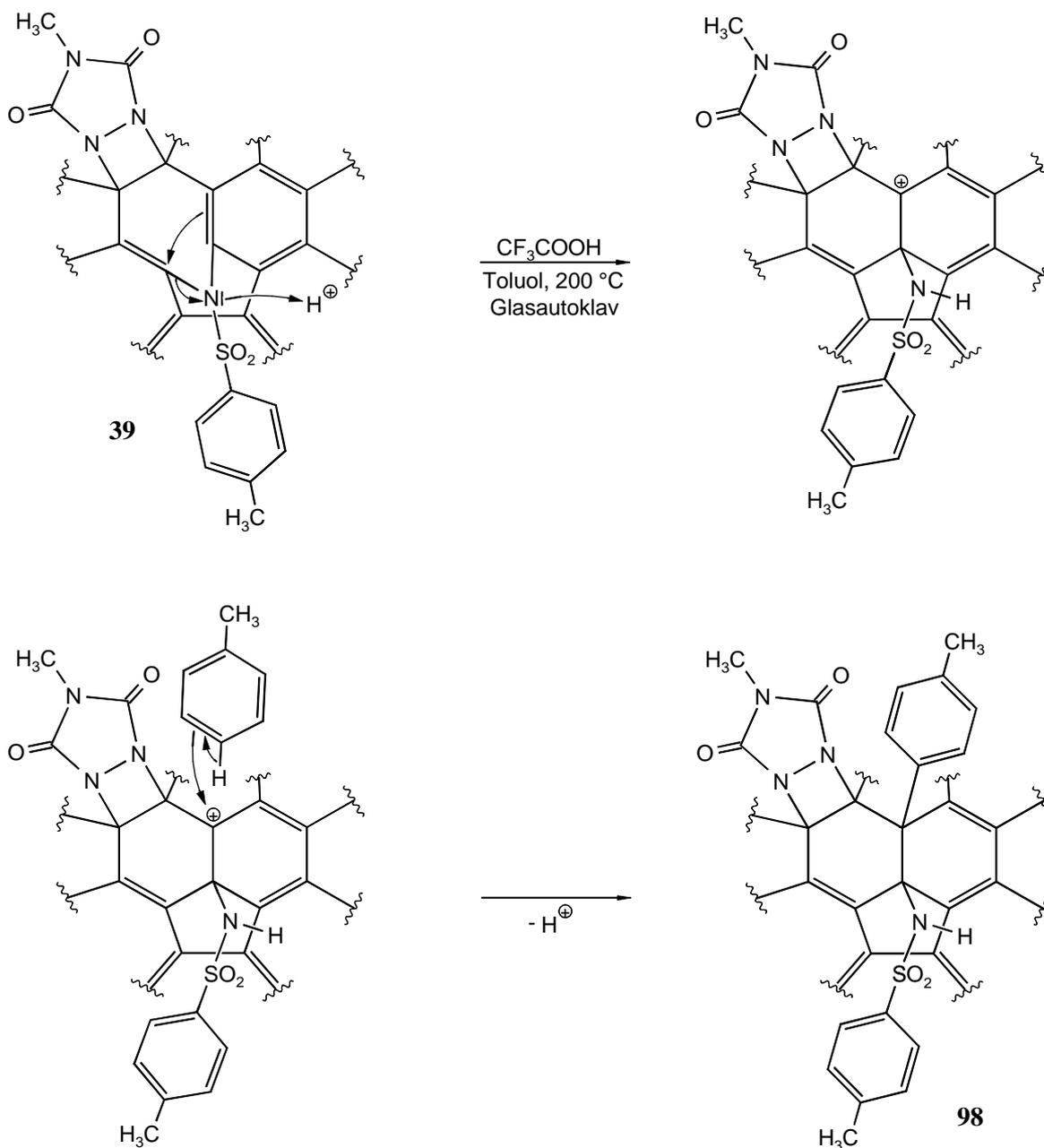


Abb. 72: Vorschlag zum Reaktionsmechanismus von **39** mit Trifluoressigsäure unter Bildung von **98**.

Durch Konjugation der Doppelbindungen im Fullerenengerüst könnte die Position der bei der Reaktion auftretenden positiven Ladung wechseln. Das hätte möglicherweise ein anderes Additionsmuster der Addenden in **98** zur Folge. Ein Beispiel ist in Abb. 73 dargestellt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Konjugation von [6,6]-Doppelbindungen immer zur Bildung von [5,6]-Doppelbindungen führt. Diese destabilisieren das entsprechende Fulleren um 8.5 kcal/mol je [5,6]-Doppelbindung.

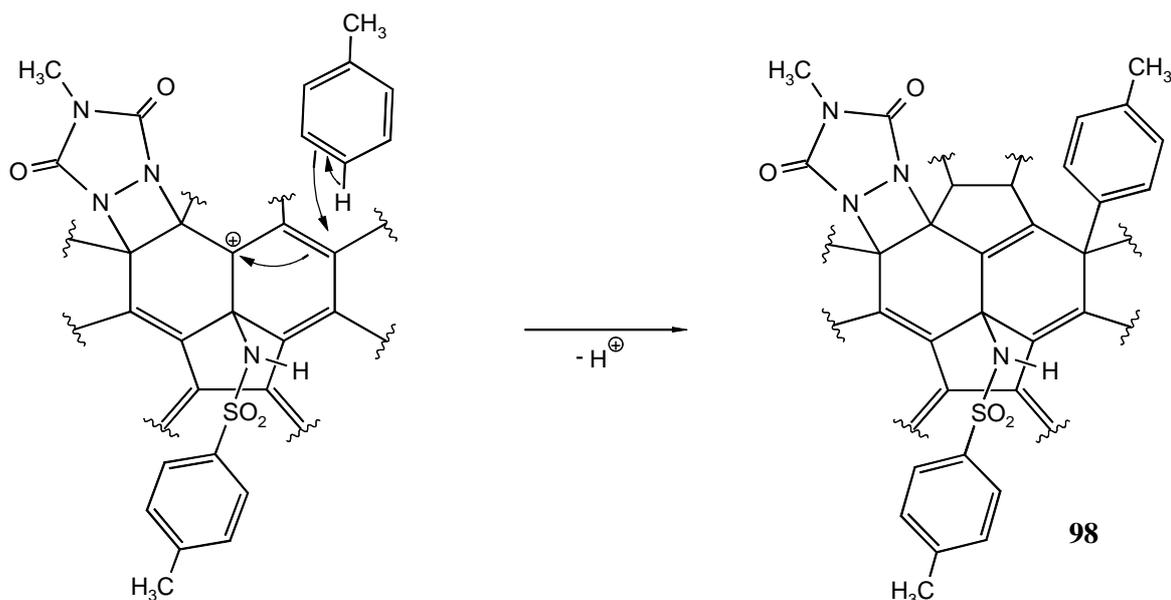


Abb. 73: Schematische Darstellung der Konjugation des Carbokations und alternativer Strukturvorschlag für **98**.

Die zur Strukturaufklärung herangezogenen spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten belegen, daß anstelle der ursprünglich geplanten Spaltung des Triazoldionrings die Addition eines Lösungsmittelmoleküls an **39** erfolgt ist. Bei Berücksichtigung der Ergebnisse der Umsetzung des Azafulleroids **37** unter den gleichen Reaktionsbedingungen zeigt sich, daß nach der Protonierung des Amidstickstoffes entgegen den aus der Literatur bekannten Sulfonylamidsplaltungen unter sauren Bedingungen nicht der S-N Bindungsbruch erfolgt, sondern eine Bindung zwischen dem Fullerenkäfig und dem Amidstickstoff gespalten wird. Dabei wird gleichzeitig die positive Ladung auf den Fullerenkäfig übertragen, der dann als starkes Elektrophil in der Lage ist, im Sinne einer Friedel-Crafts-Alkylierung mit den als Lösungsmittel vorhandenen Aromaten zu reagieren.

Der Reaktionsmechanismus der Protonierung des Amidstickstoffes, anschließendem C-N-Bindungsbruch und Bildung eines Fulleren carbokations könnte die Möglichkeit eröffnen, durch Einsatz anderer Nukleophile als Toluol eine Vielzahl von Fullerenderivaten zu synthetisieren, die funktionelle Gruppen tragen. Zu diesem Zweck wurde die Reaktion von **39** mit Trifluoressigsäure in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und wenig Wasser bei 120 °C im Glasautoklaven durchgeführt. Nach zwei Stunden war **39** komplett abgebaut. Es konnte die Bildung eines neuen Produktes mit ähnlicher Polarität beobachtet werden. Das MALDI-TOF-Massenspektrum des Reaktionsansatzes zeigte ein

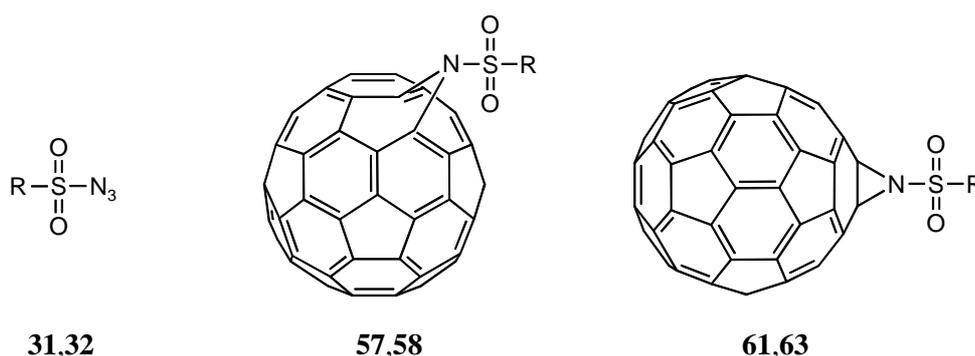
Signal mit $m/z = 1020$, was der Addition von Wasser entspräche. Zur Isolierung des Produktes wurde der Reaktionsansatz an Kieselgel und mit präparativer RP-18-HPLC chromatographiert. Auf diese Weise ließ sich das Produkt in einer Ausbeute von 14 Prozent isolieren. Das Massenspektrum der Verbindung zeigte ebenfalls das Signal mit $m/z = 1020$. Das Produkt war allerdings so instabil, daß die zur Strukturaufklärung erforderlichen NMR-Messungen kein Ergebnis geliefert haben. Auch wenn dem Produkt so keine Struktur zugeordnet werden konnte, zeigte die Umsetzung zumindest, daß die Addition weiterer Nukleophile möglich ist.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich sowohl mit der exohedralen Funktionalisierung von C_{60} und C_{70} durch Addition von Sulfonylaziden als auch mit der weitergehenden Funktionalisierung von ausgewählten [60]Fullerenderivaten durch Reaktionen mit Nucleophilen und durch photochemische Addition von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**34**).

Die thermische Addition des Sulfonylazides **31** an C_{60} führte in einer [3+2]-Cycloaddition und anschließender Stickstoffeliminierung zur Bildung des 1,6-Azafulleroides **57** mit geöffneter [5,6]-Einfachbindung und des korrespondierenden 1,2-Aziridinofullerenes **61** mit einer geschlossenen Fullerenstruktur. Bei der Addition des Sulfonylazides **32** konnte dagegen nur die Bildung des Monoadduktes **58** mit geöffneter 1,6-Struktur beobachtet werden. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit bekannten Sulfonylazidadditionen zeigt,^[95,103] daß die Regiochemie der Produktbildung in Abhängigkeit von den Funktionalitäten am Sulfonylrest steht.

Die Azafulleroide konnten photochemisch in die korrespondierenden Aziridinofullerene umgelagert werden, so daß auch das durch die thermische Addition des Azids **32** nicht zugängliche Aziridinofullerene **63** synthetisiert werden konnte (Abb. 74).

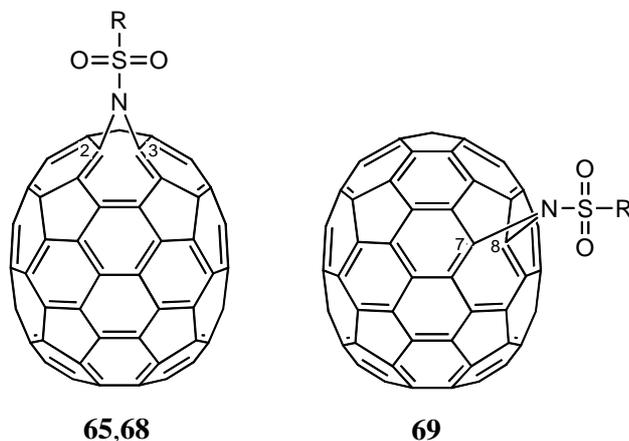


31,57,61 R = CH₃

32,58,63 R = C₆H₄-OCH₃

Abb. 74: *N*-Sulfonylazide **31**, **32**, *N*-Sulfonylazafulleroide **57**, **58** und *N*-Sulfonylaziridinofullerene **61**, **63**.

Auch die Addition der Sulfonylazide an C_{70} zeigt eine Abhängigkeit der Produktbildung von den am Sulfonylschwefel gebundenen Resten. Die Additionen des Azids **32** führte zu zwei regioisomeren Aza[70]fulleroiden mit der Iminobücke in 2,3- und 7,8-Position, bei der Addition von **31** an C_{70} entstand lediglich das 2,3-Aza[70]fulleroid (Abb. 75).



65 $R = CH_3$

68,69 $R = C_6H_4-OCH_3$

Abb. 75: 2,3-Aza[70]fulleroide **65**, **68** und 7,8-Aza[70]fulleroid **69**.

Die zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der Iminofullerene durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen zeigten keine signifikanten Änderungen der Reduktionspotentiale verglichen mit denen der reinen Fullerene C_{60} und C_{70} . Hinsichtlich des ersten Reduktionspotentials ist für die Imino[60]fullerene eine leichte Verschiebung zu negativeren Werten zu beobachten. Bei den Imino[70]fullerenen ist kein einheitlicher Trend festzustellen, und die Änderungen der Reduktionspotentiale gegenüber denen von C_{70} sind sehr klein.

Die Reaktionen des *N*-Toluolsulfonylaza[60]fulleroids **37** mit Natriummethanolat und Natriumethanolat führten zu einer schrittweisen nukleophilen Addition zweier Alkoxygruppen und einhergehender Abspaltung der Toluolsulfonylamidgruppe. Der erste Additionsschritt führte zu den 1,2-Dihydrofullerenen **72** und **74** mit C_s -Symmetrie (Abb. 76). Die im zweiten Reaktionsschritt gebildeten Bisalkoxyaddukte **73** und **75** haben ebenfalls C_s -Symmetrie. Die spektroskopischen Daten lassen sowohl eine Zuordnung zu einer geschlossenen 1,6-Struktur als auch zu einer geschlossenen 1,4-Struktur zu (Abb. 76). Der Vergleich der für **73** und **75** ermittelten spektroskopischen Daten mit denen, die

AVENT et al 2001 für 1,4-Bisalkoxy-1,4-dihydrofullerene veröffentlichte, zeigt eine exakte Übereinstimmung, so daß für **73** und **75** die 1,4-Struktur angenommen werden kann.^[125]

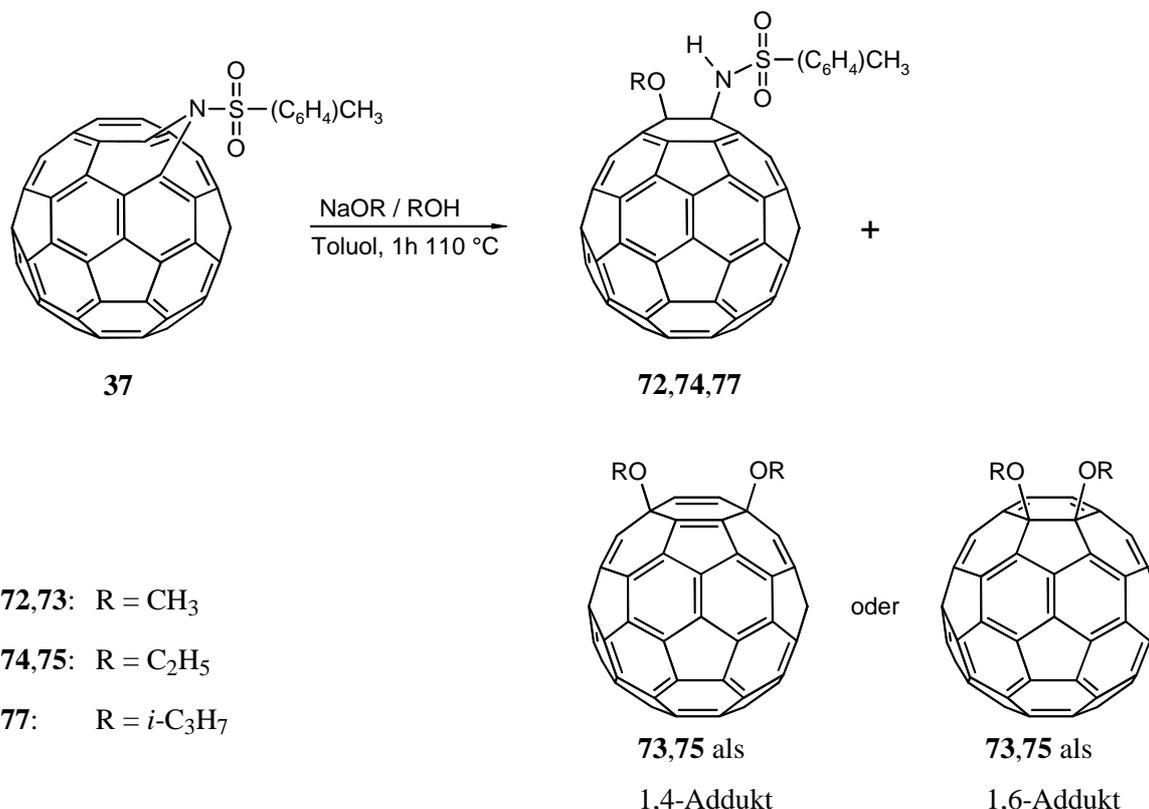
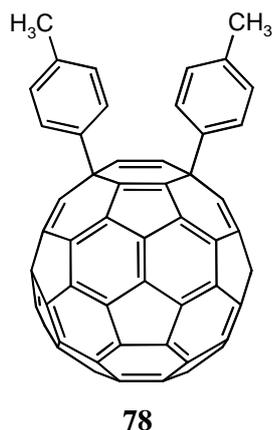


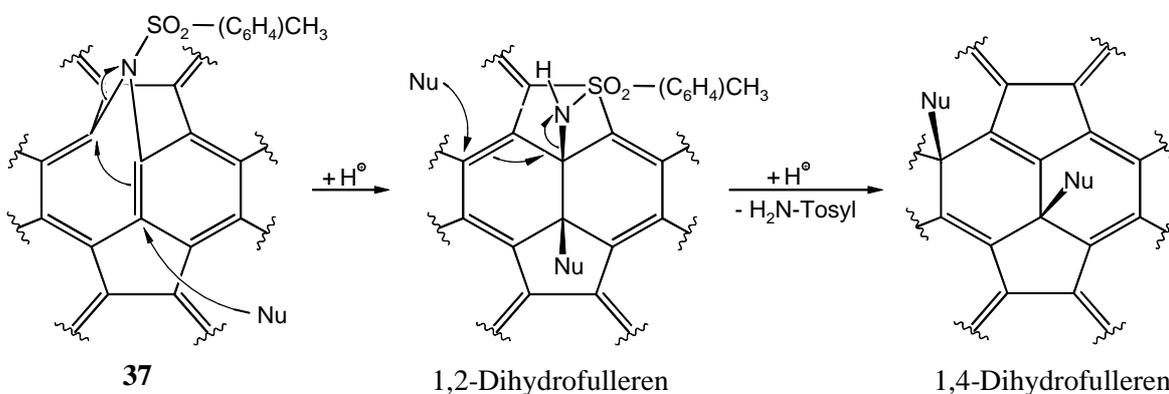
Abb. 76: Addition von Natriummethanolat und -ethanolat an **37** unter Bildung von Mono- (**72, 74**) und Bisadditionsprodukten (**73, 75**) und Darstellung der zwei möglichen Strukturen der letzteren Addukte.

Bei der Reaktion von **37** mit Natriumisopropanolat konnte das Monoadditionsprodukt **77** isoliert werden (Abb. 76). Die Verwendung von Natriumisoamylat und Kalium-*tert*-butanolat führte zum Abbau des eingesetzten Azafulleroids **37**.

Auch die Umsetzung von **37** mit Trifluoressigsäure in Toluol führte zu einer Abspaltung des Sulfonylamidrestes bei gleichzeitiger Addition zweier Moleküle Toluol. Die Reaktion erfolgt in einer Art Friedel-Crafts-Alkylierung unter Bildung des 1,4-Dihydrofullerens **78** (Abb. 77).

Abb. 77: Reaktionsprodukt **78**.

Die Umsetzungen von **37** mit Monoalkoholaten sowie die Reaktion mit Trifluoressigsäure in Toluol führten zur Substitution des Sulfonylamidrestes durch zwei Nucleophile unter Bildung von 1,4-Dihydrofullerenen. Die Reaktion erfolgte schrittweise, und bei der Verwendung der Alkoholate konnten die im ersten Reaktionsschritt gebildeten 1,2-Dihydrofullerene mit zwei verschiedenen Addenden isoliert werden (Abb. 78).

Abb. 78: Schematische Darstellung der Addition von Nucleophilen (Nu) an **37**.

Bei der Reaktion von **37** mit den unsymmetrischen Natriumdiolaten **80**, **81**, **82** und **83** erfolgte der erste Additionsschritt selektiv über die primäre Alkoxyfunktion. Die gebildeten Monoadditionsprodukte **85**, **86**, **87** und **88** sind C_1 -symmetrische 1,2-Fullerenaddukte (Abb. 79). Im Fall des 1,2-Propandiolates und des 1,3-Butandiolates gelang auch die intramolekulare Addition der sekundären Alkoxyfunktion zu den cyclischen Addukten **90** und **91** (Abb. 79).

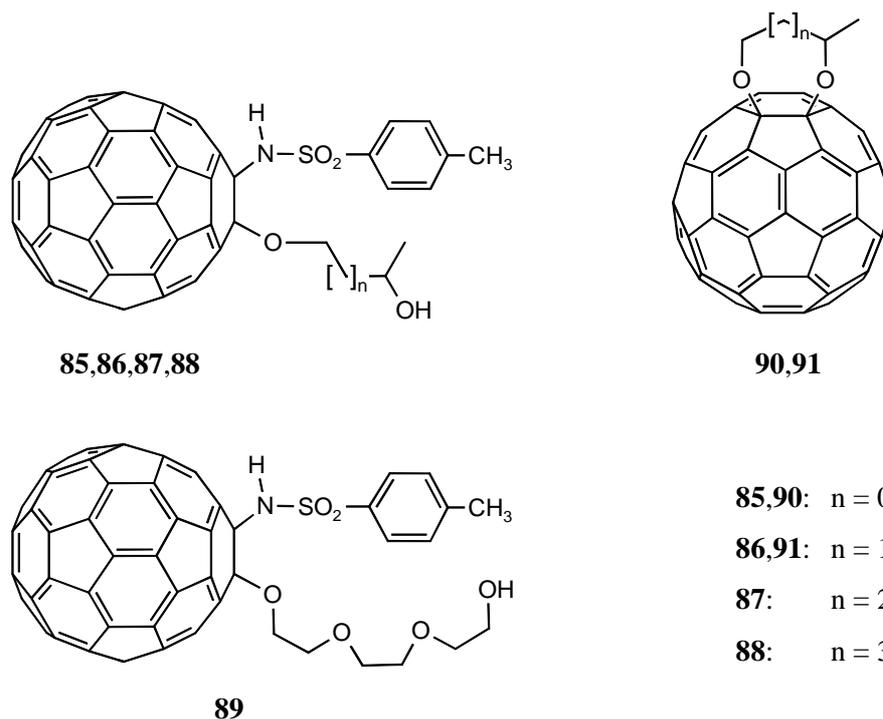


Abb. 79: Strukturen der Diolat-Additionsprodukte.

Zur Strukturaufklärung wurden die experimentell ermittelten $^3J_{(H,H)}$ -Kopplungskonstanten mit berechneten Werten mehrerer Konformere der 1,4- und der 1,6-Struktur verglichen. Daraus resultierend kann für **91** eine geschlossene 1,6-Struktur angenommen werden, die bei Fullerenderivaten bisher nicht beobachtet wurde.

Die Addition von Triethylenglycol in Form des Diolats führt zu dem C_5 -symmetrischen Monoadditionsaddukt **89** mit einem 1,2-Additionsmuster (Abb. 79).

Als weitere Nukleophile wurden primäre und sekundäre Amine mit dem Azafulleroid **37** zur Reaktion gebracht. Die Addukte sind allerdings sehr instabil. Die Addition von Ethylamin an **37** führt zu dem C_5 -symmetrischen Monoadditionsaddukt **92** (Abb. 80). Wie bei der Monoaddition der Alkoholate erfolgt eine nukleophile Addition unter Bildung eines 1,2-Dihydrofullerens.

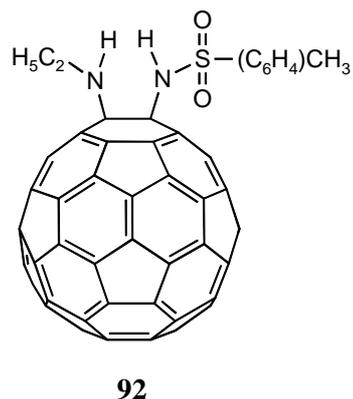


Abb. 80: Additionsprodukt **92** der Reaktion von **37** mit Ethylamin.

Photochemische Additionen von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**34**) an C_{60} und die Fullerenderivate **20** und **48** führen über [2+2]-Cycloadditionen zu den definierten 1:1-Addukten **93**, **94** und **97** (Abb. 81).

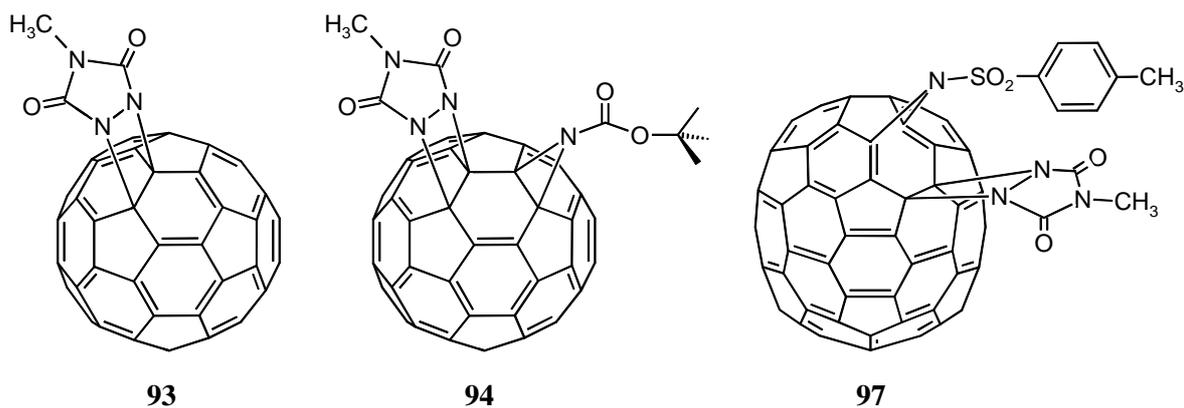


Abb. 81: Triazolindionadditionsprodukte **93**, **94** und **97**.

Die Addition von **34** an die isomeren Monoaddukte 1,2-*N*-Phenylaziridino[60]fulleren (**46**) und 1,6-*N*-Phenylaza[60]fulleroid (**47**) führt zu einem identischen Triazolindionaddukt **95** (Abb. 82).

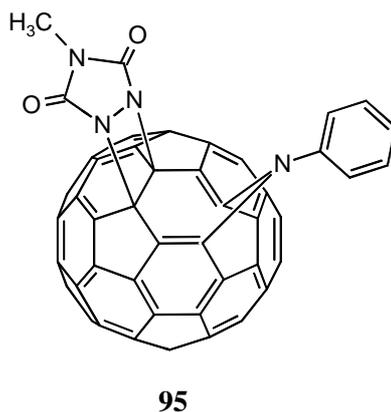


Abb. 82: Produkt der Addition von **34** an 1,2-C₆₀N-Phenyl **46** oder 1,6-C₆₀N-Phenyl **47**.

Die Versuche, den Triazoldionring in **39** abzubauen, führten mit den literaturbekannten Methoden zu keinem Ergebnis. Die Umsetzung mit Trifluoressigsäure in Toluol führt über eine Friedel-Crafts-Alkylierung zur Addition eines Moleküls Toluol. Das entstandene Addukt **98** ist ein Tetrahydrofulleren.

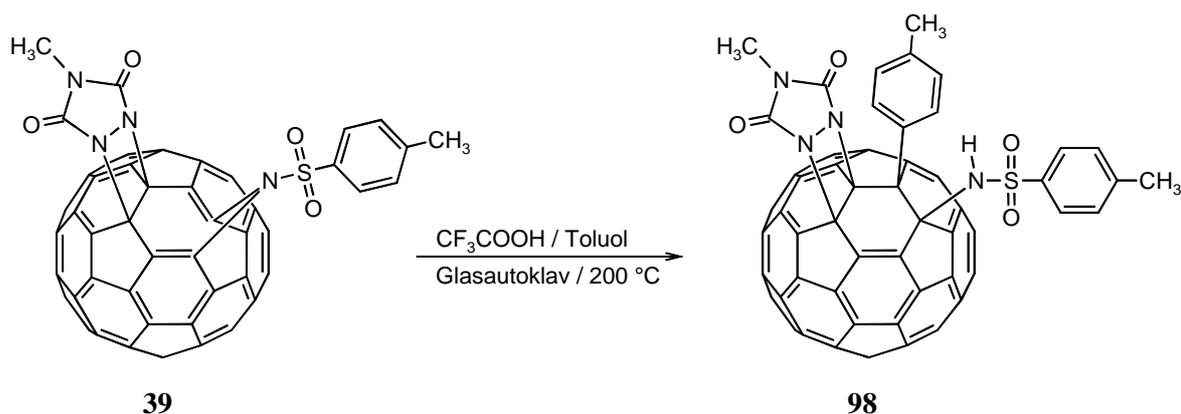


Abb. 83: Strukturvorschlag für das Reaktionsprodukt **98**.

Die Reaktionen des Azafulleroids **37** mit Alkoholaten und Aminen sowie die Umsetzungen von **37** und **39** mit Trifluoressigsäure in Toluol weisen eine Gemeinsamkeit auf: die Addition eines bzw. zweier Nukleophile am Fulleren bei sukzessiver Spaltung der Bindungen zwischen Fullerenkäfig und Sulfonylamidrest. Das kommt im Ergebnis einer Substitutionsreaktion gleich und könnte die Möglichkeit eröffnen, durch Verwendung anderer Nukleophile eine Vielzahl von Funktionalitäten direkt an den Fulleren-Cluster zu knüpfen. Darüber hinaus stellt diese Reaktion einen neuen Zugang 1,2-Dihydrofullerenen mit unterschiedlichen Addenden bzw. zu 1,4-verknüpften Fullerenderivaten dar.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Methoden

Reagenzien und Lösungsmittel:

Die verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach den Standardverfahren^[132] gereinigt und getrocknet. Toluol, Acetonitril und Schwefelkohlenstoff wurden in *per analysis* Qualität und 1,2-Dichlorbenzol in *purum* Qualität eingesetzt. 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurde in *per analysis* Qualität eingesetzt und zusätzlich über basisches Aluminiumoxid gesäult.

Für die cyclovoltammetrischen Messungen wurde wasserfreies 1,2-Dichlorbenzol verwendet.

Für UV-Messungen wurden Merck-Uvasol[®] Lösungsmittel verwendet.

Säulenchromatographie:

Die Trennungen erfolgten an Kieselgel MN 60 (Korngröße 63-200 μm bzw. 40-63 μm für Flashchromatographie) der Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren, Deutschland, an Aluminiumoxid neutral, Aktivität 1, der Firma ICN Biomedicals GmbH, Eschwege, Deutschland oder an LiChroprep[®] RP-18 (Korngröße 40-63 μm) der Firma Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC):

Die analytischen Trennungen und die Reaktionskontrollen wurden mit einem HPLC-System von Merck Eurolab, Darmstadt, Deutschland (Pumpe: Merck Hitachi L-6000, Flußgeschwindigkeit: 1.1 ml/min, Detektor: Kontron UV-Vis Detektor 432, Fa. Kontron Instruments, Neufahrn, Deutschland, Säule: ET 250/4 Nucleosil 100-5 C18, Fa. Macharay, Nagel & Co., Düren, Deutschland) durchgeführt.

Die präparativen Trennungen wurden mit dem HPLC-System von Merck Eurolab, Darmstadt, Deutschland (Pumpe: Merck Hitachi L 6250, Flußgeschwindigkeit: 10 ml/min, Detektor: Merck Hitachi UV-Vis Detektor L-7420, Detektorwellenlänge 300 nm, Säulen: 250x21.1 Buckyclutcher 1, 10 µm, 100 Å, Fa. Regis Technologies, Inc., Morton Grove, Illinois, USA oder VP 250/21 Nucleosil 100-7 C18, Fa. Macharay, Nagel & Co., Düren, Deutschland) durchgeführt. Die Lösungen der zu trennenden Verbindungen wurden vor der Injektion über Mikrofilter mit einer Porengröße von 0.45 µm filtriert.

Photochemische Reaktionen:

Die photochemischen Reaktionen wurden in einem RPR-100 Rayonet Photochemical Chamber Reactor (Fa. Southern New England Ultraviolet Company, Branford, USA) mit einem "Merry-Go-Round"-Einsatz durchgeführt. Als Lichtquelle wurden 16 Röhren RPR-4190 Å (je 24 W, quasimonochromatisches Licht mit der Wellenlänge $\lambda = 419$) verwendet. Die Temperatur der Lösungen beträgt im nach oben offenen Rayonet-Reaktor bei eingeschaltetem Gebläse ca. 30 °C.

Allgemeine Vorschrift zur abschließenden Reinigung der Fullerenaddukte für analytische Messungen:

Nach der chromatographischen Trennung bzw. Reinigung der Fullerenaddukte wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Durch Zusatz von 50 bis 100 ml *n*-Pentan werden die Fullerenaddukte ausgefällt. Die Suspension wird zentrifugiert, das Lösungsmittel abdekantiert und der Rückstand in Schwefelkohlenstoff gelöst. Die Fullerenlösung wird durch einen Membranfilter filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Ölpumpenvak. bei Raumtemperatur getrocknet.

NMR-Spektroskopie:

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den 300- und 500-MHz Multiresonanzspektrometern AM 300 und DRX 500 der Fa. Bruker, Analytische Meßtechnik, Karlsruhe, aufgenommen. Als Referenz dienten die Restwasserstoffsignale der verwendeten Lösungsmittel

Deuterodichlormethan ($d_{\text{H}} = 5.32$ ppm), Deuteriochloroform ($d_{\text{H}} = 7.24$ ppm) oder Deutero-1,1,2,2-tetrachlorethan ($d_{\text{H}} = 5.98$ ppm).

Die chemischen Verschiebungen d werden unkorrigiert in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hertz angegeben. Die Multiplizitäten werden mit s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multipllett) bezeichnet.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den 300- und 500-MHz Multiresonanzspektrometern AM 300 und DRX 500 der Fa. Bruker, Analytische Meßtechnik, Karlsruhe, bei 75.47 bzw. 125.77 MHz aufgenommen. Als Referenz dienten die Signale der verwendeten Lösungsmittel Deuterodichlormethan ($d_{\text{C}} = 53.57$ ppm), Deuteriochloroform ($d_{\text{C}} = 77.02$ ppm) oder Deutero-1,1,2,2-tetrachlorethan ($d_{\text{C}} = 73.76$ ppm).

Die chemischen Verschiebungen d werden in ppm angegeben.

IR-Spektroskopie:

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem FT-IR-Spektrometer 1600 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen oder mit dem IR-Spektrometer 841 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen.

Feststoffe wurden als Kaliumbromidpresslinge und Flüssigkeiten auf Natriumchlorideinkristallen vermessen. Die Angabe der Lage der Absorptionsbanden (s = stark, m = mittel, w = schwach und br = breit) erfolgt in cm^{-1} .

UV-Spektroskopie:

Die UV-Spektren wurden mit dem UV-Vis-Spektrometer Lambda 40 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen aufgenommen. Die Angabe der Lage der Absorptionsmaxima und der Absorptionsschultern (sh) erfolgt in nm.

Massenspektrometrie:

MALDI-TOF-Massenspektren wurden in Münster mit dem Flugzeit-Massenspektrometer Lazarus I-III (Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster) aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte mit einem Stickstofflaser mit $\lambda_{\text{max}} = 337$ nm und einer Pulslänge von

3 ns. Die Beschleunigungsspannung lag zwischen 15 und 25 kV mit optionaler Detektion von positiven und negativen Ionen.

In Bielefeld wurden die MALDI-TOF-Massenspektren mit einem VoyagerTM DE Instrument (PE Biosystems, Weiterstadt, Deutschland) durchgeführt. Die Ionisierung erfolgte mit einem Stickstofflaser mit $\lambda_{\max} = 337$ nm und einer Pulslänge von 3 ns. Die Beschleunigungsspannung lag zwischen 15 und 20 kV mit optionaler Detektion von positiven und negativen Ionen. Als Matrix wurde 2-[(2E)-3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malon-dinitril^[133] (DCTB) verwendet.

Die Spektren wurden mit OPUS Software (V3.6, Micromass 1998) durch Akkumulierung und Mittelung einzelner Spektren aufgenommen und bearbeitet.

Die Angabe der MALDI-TOF-MS-Methoden erfolgt nach folgendem Schema: MS (MALDI TOF, neg. bzw. pos. Ionen, Matrix, Beschleunigungsspannung).

Die APCI-Massenspektren wurden an dem ESQUIRE 3000 Ionenfallenmassenspektrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Deutschland) unter Verwendung einer Standard APCI-Quelle aufgenommen. Die Proben wurden direkt mit einer Spritzenpumpe in das Gerät eingebracht. Als Nebulator- und Trockengas wurde Stickstoff verwendet. Der Stickstoff wurde in einem Bruker Stickstoffgenerator NGM 1 erzeugt. Helium wurde als Kühlgas in der Ionenfalle und als Stoßgas für die MSⁿ-Experimente verwendet. Die Spektren wurden mit der Bruker Daltronic esquireNT 4.0 esquireControl Software (V6.04) durch Akkumulierung und Mittelung einzelner Spektren aufgenommen. Die Bearbeitung erfolgte mit der Data Analysis Software 2.0.

Die Angabe der APCI-MS-Methoden erfolgt nach folgendem Schema: MS (APCI, neg. bzw. pos. Ionen, Skimmerspannung [V], Kapillarspannung [V]), MS/MS (APCI, neg. bzw. pos. Ionen, Stoßgas).

Cyclovoltammetrie:

Die voltammetrischen Messungen wurden mit dem Potentiostaten PAR 273 A (Fa. EG&G Princeton Applied Research, USA) in einer K0264 Mikro-Zelle mit Dreielektrodenanordnung in einem selbstkonstruierten Faraday-Käfig durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Platinscheibenelektrode mit einem Durchmesser von 2 mm. Als

Gegenelektrode wurde ein Platindraht und als Referenzelektrode ein Silberdraht (Quasireferenzelektrode) verwendet. Die Messungen erfolgten in *o*-Dichlorbenzol mit einer 0.1 M (*n*-Bu₄N)BF₄-Lösung als Leitelektrolyt und Ferrocen als internem Standard. Die Konzentration der zu untersuchenden Fullerenderivate betrug 10⁻³-10⁻⁴ mol/l. Zur Entfernung von Sauerstoffspuren wurden die Lösungen 20 min mit Argon gespült.

Die Aufnahme und Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte mit Hilfe der M 271 COOI Software (Fa. EG&G Princeton Applied Research, USA).

5.2 Addition der Sulfonylazide **31**, **32** und **33** an C₆₀

5.2.1 Synthese von 1,6-(*N*-Methylsulfonyl)aza[60]fulleroid (**57**) und *N*-Methylsulfonylaziridino-[2',3':1,2]-[60]fulleren (**61**)

216 mg (0.300 mmol) C₆₀ und 0.75 mg (6.2 mmol) *N*-Methylsulfonylazid (**31**) werden in 50 ml 1,2-Dichlorbenzol gelöst und unter Argonatmosphäre 2 h auf 160 °C erhitzt. Die Farbe der Lösung wechselt dabei von violett nach braun. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und mit einem Toluol/Cyclohexan-Gemisch von 1:1 an Kieselgel (63-200 µm) chromatographiert. Es werden 85 mg eines Gemisches aus **61** und **57** erhalten. Zur Trennung der beiden Isomere wird die Lösung i. Vak. auf 20 ml eingeeengt und an Kieselgel (40-63 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 30 mg (12%) eines schwarzbraunen Feststoffes eluiert (in Toluol gelöst: weinrot). Die 2. Fraktion enthält 26 mg (11%) eines schwarzbraunen Feststoffes (in Toluol gelöst: violett).

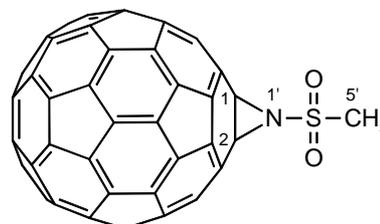
C₆₁H₃NO₂S (812.99 g/mol)

NMR-Experimente: ¹H, ¹³C

1. Fraktion: *N*-Methylsulfonylaziridino-[2',3':1,2]-[60]fulleren (61)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 5:1): $d = 3.72$ (s, 3H, 5'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 5:1): $d =$
 145.47, 145.32, 145.25, 145.18, 144.68, 144.30,
 144.15, 144.07, 143.41, 143.31, 143.28, 142.98,
 142.35, 142.05, 141.16, 129.16 (16 $\text{C}_{60}\text{-sp}^2$ -Signale),
 79.48 (1-C, 2-C), 43.08 (5'-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2922\text{m}$ (CH_3), 1348s, 1161s, 955m, 816m, 698m cm^{-1} .

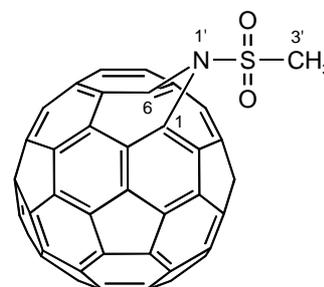
UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{\text{max}} > 220$ nm (ϵ): 254 (90100), 323 (27700), 402sh (2400), 410 (2100), 422 (1500), 484 (1100), 600sh (450), 680 (130) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 813 (100) [M^-], 720 (56) [$M\text{-CH}_3\text{NO}_2\text{S}^-$].

2. Fraktion: 1,6-(*N*-Methylsulfonyl)aza[60]fulleroid (57)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 5:1): $d = 3.49$ (s, 3H, 3'-C).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 5:1): $d = 147.86,$
 147.44, 144.72, 144.61, 144.46, 144.39, 144.38, 144.36,
 144.29, 144.08, 143.91, 143.90, 143.70, 143.56, 143.21,
 143.05, 142.00, 141.90, 141.20, 140.41, 140.11, 140.08,
 138.99, 138.88, 138.81, 138.12, 135.86, 135.13, 133.87,
 128.44, 127.19, 125.55 (32 $\text{C}_{60}\text{-sp}^2$ -Signale), 41.36 (3'-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2922\text{m}$ (CH_3), 1357s, 1162s, 955m, 769m cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{\max} > 220$ nm (ϵ): 258 (94000), 327 (30100), 525 (830), 595sh (590) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 813 (100) $[M,]^-$, 720 (45) $[M-CH_3NO_2S]^-$.

5.2.2 Synthese von 1,6-[*N*-(6'-Methoxyphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**58**)

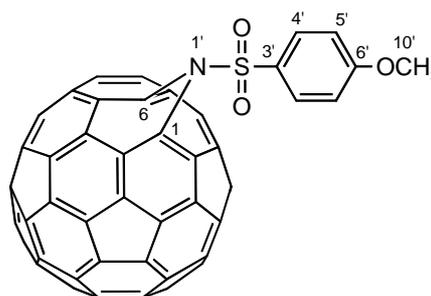
216 mg (0.300 mmol) C_{60} und 1.3 g (6.1 mmol) *N*-Methoxy-phenylsulfonylazid (**32**) werden in 50 ml 1,2-Dichlorbenzol gelöst und unter Argonatmosphäre 2 h auf 160 °C erhitzt. Die Farbe der Lösung wechselt dabei von violett nach braun. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (63-200 μ m, Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Es werden 80 mg mit polaren Nebenprodukten verunreinigtes **58** erhalten. Zur weiteren Reinigung wird die Lösung i. Vak. auf 20 ml eingengt und an Kieselgel (40-63 μ m, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert. Es werden 84 mg (31%) eines schwarzbraunen Feststoffes eluiert (in Toluol gelöst: violett).

$C_{67}H_7NO_3S$ (905.02 g/mol)

NMR-Experimente: 1H , ^{13}C

1H -NMR (500.13 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 5:1): $d = 8.02$ (d, $^3J_{(H,H)} = 9.0$ Hz, 2H, 4'-H, 8'-H), 7.05 (d, $^3J_{(H,H)} = 9.0$ Hz, 2H, 5'-H, 7'-H), 3.95 (s, 3H, 10'-H).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 5:1): $d =$
163.63 (6'-C), 148.19, 147.24, 144.56, 144.16,
144.05, 144.02, 143.94, 143.84, 143.82, 143.75,
143.66, 143.55, 143.50, 143.30, 143.08, 142.90,
142.89, 142.86, 142.85, 142.59, 142.53, 141.55,
141.50, 139.90, 139.60, 139.36, 138.48, 138.19,



137.80, 137.68, 135.33, 134.71, 134.11, 131.04 (32 C₆₀-sp²-Signale, 3'-C, 4'-C, 8'-C), 114.18 (5'-C, 7'-C), 55.30 (10'-C).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2930s (CH₃), 1740m, 1592m, 1494m, 1261s, 1159s, 1088s, 1024m, 803m, 683m, 612m cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{\max} > 220 nm (ϵ): 258 (92500), 325 (33000) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 905 (100) [M]⁻, 720 (20) [M-C₇H₇NO₃S]⁻.

5.2.3 Thermische Reaktion von *N*-(4-Nitrophenyl)sulfonylazid (**33**) mit C₆₀

216 mg (0.300 mmol) C₆₀ und 2.2 g (6.0 mmol) *N*-(4-Nitrophenyl)sulfonylazid (**33**) werden in 50 ml 1,2-Dichlorbenzol gelöst und unter Argonatmosphäre 2 h auf 160 °C erhitzt. Die Farbe der Lösung wechselt dabei von violett nach braun. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und mit einem Toluol/Cyclohexan-Gemisch von 2:1 an Kieselgel (63-200 μ m) chromatographiert. Es werden 35 mg eines mit polaren Nebenprodukten verunreinigten Reaktionsproduktes erhalten. Zur weiteren Reinigung wird die Lösung i. Vak. auf 20 ml eingengt und an Kieselgel (40-63 μ m, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert. Es werden 9 mg eines schwarzbraunen Feststoffes eluiert (in Toluol gelöst: violett).

Die NMR-spektroskopischen Daten geben keinen Aufschluß über die Struktur der Verbindung.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 922 (35) [C₆₀+**33**-N₂]⁻, 720 (100) [M-C₆H₄N₂O₄S]⁻.

5.3 Photochemische Umlagerung der Azafulleroide **57** und **58** zu den korrespondierenden Aziridinofullerenen **61** und **63**

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Bestrahlungsversuche:

Die Lösungen der Azafulleroide werden auf Pyrexgläser mit Schraubkappen (Füllvolumen 12 ml) verteilt und mindestens 15 min Argon gespült, bevor die Gläser verschlossen werden. Die Gläser werden in einem Photoreaktor mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt. Die Temperatur der Lösungen beträgt im nach oben offenen Rayonet-Reaktor bei eingeschaltetem Gebläse ca. 30 °C.

5.3.1 Synthese von *N*-Methylsulfonylaziridino-[2',3':1,2]-[60]fulleren (**61**)

Eine Lösung aus 65 mg (0.08 mmol) des Azafulleroids **57** und 60 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan wird 5 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 15 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (40-63 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:2) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 26 mg (40%) eines schwarzbraunen Feststoffes (in Toluol gelöst: weinrot) erhalten. Die 2. Fraktion enthält 13 mg (20%) nicht umgesetztes Azafulleroid **57**.

Die analytischen Daten des Umlagerungsadduktes **61** sind identisch mit denen des thermischen Additionsprodukts **61** (Kap. 5.2.1).

5.3.2 Synthese von *N*-(6'-Methoxyphenylsulfonyl)aziridino-[2',3':1,2]-[60]fulleren (**63**)

85 mg (0.09 mmol) des Azafulleroids **58** werden in 80 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan gelöst und 6 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 25 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (40-63 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:2) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 36 mg (42%) eines schwarzbraunen Feststoffes

erhalten (in Toluol gelöst: weinrot). Die 2. Fraktion enthält 16 mg (19%) nicht umgesetztes Azafulleroid **58**.

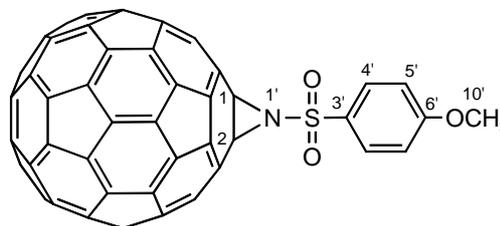
$C_{67}H_7NO_3S$ (905.02 g/mol)

NMR-Experimente: 1H , ^{13}C

1H -NMR (500.13 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 5:1): $d = 8.29$ (d, $^3J_{(H,H)} = 9.0$ Hz, 2H, 4'-H, 8'-H), 7.21 (d, $^3J_{(H,H)} = 9.0$ Hz, 2H, 5'-H, 7'-H), 4.02 (s, 3H, 10'-H).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 5:1):

$d = 164.47$ (6'-C), 145.44, 145.27, 145.18, 145.11, 144.66, 144.30, 144.13, 144.05, 143.50, 143.30, 143.25, 142.95, 142.33, 142.00, 141.49, 141.06, 130.98, 129.63 (16



C_{60} - sp^2 -Signale, 3'-C, 4'-C, 8'-C), 114.81 (5'-C, 7'-C), 80.17 (1-C,2-C), 55.75 (10'-C).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2928s$ (CH_3), 1738m, 1594m, 1344s, 1261s, 1159s, 1088s, 1024m, 803m, 683m, 612m cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{max} > 220$ nm (ϵ): 256 (91300), 323 (32600), 411 (2100), 423 (1400) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 905 (100) $[M]^-$, 720 (15) $[M-C_7H_7NO_3S]^-$.

5.4 Addition der Sulfonylazide 31 und 32 an C₇₀

5.4.1 Synthese von 2,3-(*N*-Methylsulfonyl)aza[70]fulleroid (65)

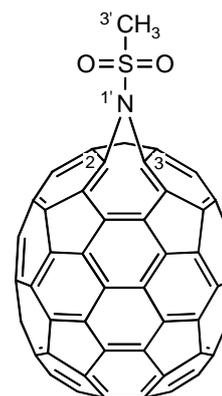
Eine Lösung aus 252 mg (0.300 mmol) C₇₀ und 0.75 g (6.2 mmol) *N*-Methylsulfonylazid (**31**) in 70 ml 1,2-Dichlorbenzol wird unter Argonatmosphäre 3 h auf 160 °C erhitzt. Die Farbe ändert sich dabei von rot nach braun. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wird der Rückstand in 40 ml Toluol aufgenommen und mit einem Toluol/Cyclohexan-Gemisch von 1:1 an Kieselgel (40-63 µm) chromatographiert. Es wird ein Gemisch aus mehreren Addukten erhalten. Das Eluat wird i. Vak. auf 10 ml eingengt und an Kieselgel (40-63 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:2) chromatographiert. Es werden fünf Fraktionen erhalten, von denen die 4. Fraktion 34 mg (12%) eines schwarzrötlichen Feststoffes enthält (in Toluol gelöst: orangerot).

C₇₁H₃NO₂S (932.99 g/mol)

NMR-Experimente: ¹H, ¹³C

¹H-NMR (500.13 MHz, CS₂/CD₂Cl₂ 5:1): δ = 3.09 (s, 3H, 3'-H).

¹³C-NMR (125.76 MHz, CS₂/CD₂Cl₂ 5:1): δ = 151.65, 150.63, 149.92, 149.57, 149.50, 149.48, 148.73, 148.56, 148.38, 147.64, 147.53, 147.51, 147.47, 147.07, 146.03, 145.50, 145.24, 145.20, 145.12, 144.77, 144.63, 144.33, 144.32, 143.45, 139.99, 139.30, 138.62, 137.41, 131.95, 131.08, 130.99, 130.35, 128.86, 128.12, 127.47, 125.78, 116.84 (37 C₇₀-sp²-Signale), 40.58 (3'-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2927s (CH₃), 1424m, 1350m, 1160s, 958m cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} > 220 nm (ε): 242 (191000), 333 (36000), 366 (21000), 384 (35000), 485 (18000) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 933 (100) $[M]^-$, 840 (35) $[M-CH_3NO_2S]^-$.

5.4.2 Synthese von 2,3-[*N*-(6'-Methoxyphenylsulfonyl)]aza[70]fulleroid (68) und 7,8-[*N*-(6'-Methoxy-phenylsulfonyl)]aza[70]fulleroid (69)

Eine Lösung aus 252 mg (0.300 mmol) C_{70} und 1.3 g (6.1 mmol) *N*-(4-Methoxybenzol)sulfonylazid in 70 ml 1,2-Dichlorbenzol wird unter Argonatmosphäre 3 h auf 160 °C erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe von rot nach braun. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wird der Rückstand in 40 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (40-63 μ m, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert. Es wird ein Isomerenmisch aus **69** und **68** erhalten. Zur Trennung der beiden Isomere wird die Lösung i. Vak. auf 20 ml eingengt und an Kieselgel (40-63 μ m, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:2) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 22 mg (7%) eines schwarzrötlichen Feststoffes (in Toluol gelöst: orangerot). Als 2. Fraktion werden 31 mg (10%) eines schwarzrötlichen Feststoffes eluiert (in Toluol gelöst: orangerot).

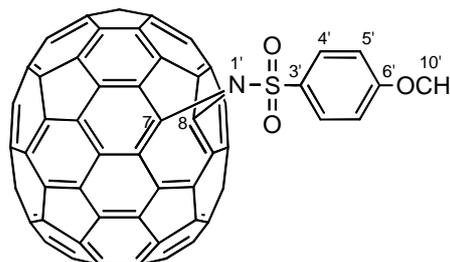
$C_{77}H_7NO_3S$ (1025.02 g/mol)

NMR-Experimente: 1H , ^{13}C

1. Fraktion: 7,8-[*N*-(6'-Methoxyphenylsulfonyl)]aza[70]fulleroid (69)

1H -NMR (500.13 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 5:1): δ = 8.37 (d, $^3J_{(H,H)} = 9.0$ Hz, 2H, 4'-H, 8'-H), 7.29 (d, $^3J_{(H,H)} = 9.0$ Hz, 2H, 5'-H, 7'-H), 4.04 (s, 3H, 10'-H).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 5:1): δ = 163.95 (6'-C), 151.58, 150.24, 149.93, 148.25, 148.19, 147.79, 147.74, 147.63, 147.56, 147.23, 147.09, 147.00, 146.98, 146.95, 146.46, 145.92, 145.76, 145.05, 144.98, 144.79, 144.52, 143.68,



143.65, 143.49, 143.08, 142.34, 140.03, 136.01, 134.58, 132.69, 132.20, 132.08, 131.73, 131.55, 128.84, 128.38, 128.09, 125.19, 123.64 (37 C₇₀-sp²-Signale, 3'-C, 4'-C, 8'-C), 114.53 (5'-C, 7'-C), 55.43 (10'-C).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2925s (CH₃), 1735s, 1701m, 1592m, 1453m, 1430s, 1262m, 1159s, 1087s, 672m cm⁻¹.

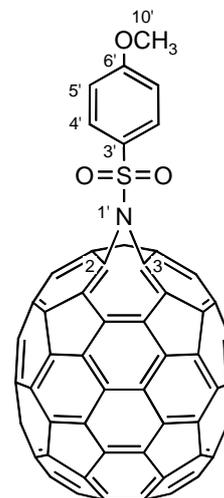
UV/Vis (Dichlormethan): λ_{\max} > 220 nm (ϵ): 240 (205000), 3343 (41000), 387 (38000), 460 (21000) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1025 (100) [M]⁻, 840 (30) [M-C₇H₇NO₃S]⁻.

2. Fraktion: 2,3-[N-(6'-Methoxyphenylsulfonyl)]aza[70]fulleroid (68)

¹H-NMR (500.13 MHz, CS₂/CD₂Cl₂ 5:1): δ = 7.87 (d, ³J_(H,H) = 9.0 Hz, 2H, 4'-H, 8'-H), 7.02 (d, ³J_(H,H) = 9.0 Hz, 2H, 5'-H, 7'-H), 3.96 (s, 3H, 10'-H).

¹³C-NMR (125.76 MHz, CS₂/CD₂Cl₂ 5:1): δ = 163.73 (6'-C), 151.62, 150.54, 150.31, 149.95, 149.49, 149.47, 149.45, 148.78, 148.50, 148.34, 147.53, 147.42, 147.33, 147.03, 146.00, 145.30, 145.13, 145.02, 144.92, 144.78, 144.56, 144.38, 144.23, 144.18, 143.39, 139.51, 138.55, 138.43, 138.17, 137.85, 131.90, 131.00, 130.93, 130.92, 128.82, 128.06, 125.73, 125.16, 117.24 (37 C₇₀-sp²-Signale, 3'-C, 4'-C, 8'-C), 114.14 (5'-C, 7'-C), 55.37 (10'-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2926s (CH₃), 1592m, 1447s, 1408m, 1361m, 1261m, 1158s, 1128m, 1093s, 1032m, 832m, 673s cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{\text{max}} > 220$ nm (ϵ): 242 (210000), 333 (42000), 367 (23000), 384 (41000), 486 (22000) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1025 (100) $[M]^-$, 840 (45) $[M-C_7H_7NO_3S]^-$.

5.5 Addition von Monoalkoholaten an das 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**)

5.5.1 Synthese von 1-Methoxy-2-[*N*-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro-[60]fulleren (**72**)

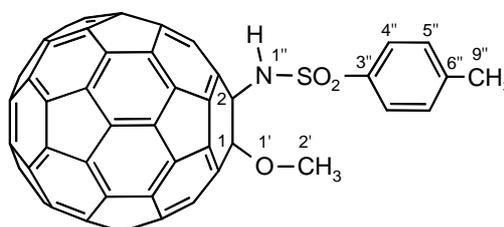
Eine Gemisch aus 100 mg (0.112 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 50 ml Toluol und 11.0 mg (0.204 mmol) Natriummethanolat in 5 ml Methanol wird 2 h bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich innerhalb weniger Minuten von violett nach gelblichbraun. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 10 mg (12%) C_{60} erhalten. Die 2. Fraktion enthält 65 mg (63%) eines schwarzbraunen Feststoffes (in Toluol gelöst: weinrot).

$C_{68}H_{11}NO_3S$ (921.05 g/mol)

NMR-Experimente: ^1H , ^{13}C , HMBC

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 4:1): $d = 7.87$ (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.4$ Hz, 2H, 4''-H, 8''-H), 7.46 (s, 1H, 1''-H), 7.23 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.4$ Hz, 2H, 5''-H, 7''-H), 4.36 (s, 3H, 2'-H), 2.41 (s, 3H, 9''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 4:1):
 $d = 149.67, 148.41, 148.22, 148.01, 146.52,$
 $146.47, 146.19, 146.18, 146.09, 145.70,$



145.44, 145.22, 145.21, 145.05, 145.00, 144.67, 144.58, 142.93 (3"-C), 142.73, 142.66, 142.60, 142.33, 142.21, 141.59, 141.40, 141.32, 141.13, 139.43, 138.87, 138.84 (6"-C), 137.40, 136.46 (30 C₆₀ sp²-C-Signale), 129.23 (5"-C, 7"-C), 127.98 (4"-C, 8"-C), 90.02 (1-C), 73.90 (2-C), 56.82 (2'-C), 21.70 (9"-C).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3238m (NH), 2920m (CH₃), 1637m, 1513s, 1432m, 1331m, 1156s, 1093s, 809w, 670w, 561m, 526s cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{\max} > 220 nm (ϵ): 256 (52600), 318 (20000), 420sh (1300) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 921 (100) [M]⁻, 890 (90) [M-OCH₃]⁻.

5.5.2 Synthese von 1,4-Bismethoxy-1,4-dihydro[60]fulleren (73)

Methode A: 25.0 mg (0.027 mmol) **72** werden in 30 ml Toluol gelöst, mit 2.0 mg (0.04 mmol) Natriummethanolat in 3 ml Methanol versetzt und 1 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe ändert sich dabei von weinrot nach gelblichbraun. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung direkt an Kieselgel (63-200µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 3 mg (15%) C₆₀. Als 2. Fraktion werden 7 mg (33%) eines braunen Feststoffes eluiert (in Toluol gelöst: gelblichbraun).

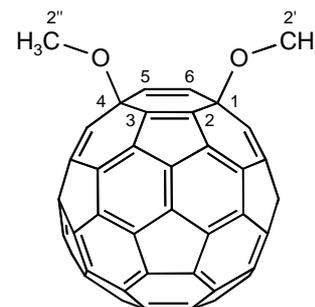
Methode B: 100 mg (0.112 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 11.0 mg (0.204 mmol) Natriummethanolat in 6 ml Methanol versetzt. Die Lösung wird 1 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich innerhalb weniger Minuten von violett nach gelblichbraun. Der Reaktionsansatz wird nach dem Abkühlen direkt an Kieselgel (63-200 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 12 mg (15%) C₆₀ erhalten. Die 2. Fraktion enthält 18 mg (21%) eines braunen Feststoffes. Als 3. Fraktion werden 34 mg (32%) der Verbindung **72** eluiert.

$C_{62}H_6O_2$ (782.04 g/mol)

NMR-Experimente: 1H , ^{13}C

1H -NMR (500.13 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 4:1): $d = 4.26$ (s, 6H, 2'-H, 2''-H)

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 4:1): $\delta = 149.47$,
148.79, 148.13, 147.17, 146.88, 146.87, 146.74, 146.53,
146.39, 145.69, 145.60, 144.30, 144.24, 144.14, 144.06,
143.73, 143.67, 143.48, 143.21, 143.16, 143.15, 143.14,
143.13, 143.01, 142.73, 142.16, 142.10, 141.14, 140.57,
139.77, 138.32 (31 C_{60} sp^2 -C-Signale), 80.10 (1-C, 4-C),
54.99 (2'-C, 2''-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958m$, 2923s (CH_3), 2852m, 2122w, 1730w, 1458m, 1377m, 1261m,
1090s (C-O-C), 1027m, 803m cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{max} > 280$ nm (ϵ): 322 (19000), 427sh (1400), 470sh (1100)
nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 782 (100) $[M]^-$, 751 (29)
 $[M-OCH_3]^-$, 720 (30) $[M-(OCH_3)_2]^-$.

5.5.3 Synthese von 1-Ethoxy-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro-[60]fulleren (74)

100 mg (0.112 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 14.0 mg (0.206 mmol) Natriumethanolat in 5 ml Ethanol versetzt. Es wird 2 h bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich innerhalb weniger Minuten von violett nach gelblichbraun. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1)

chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 12 mg (15%) C₆₀. Als 2. Fraktion erhält man 65 mg (59%) eines schwarzbraunen Feststoffes (in Toluol gelöst: weinrot).

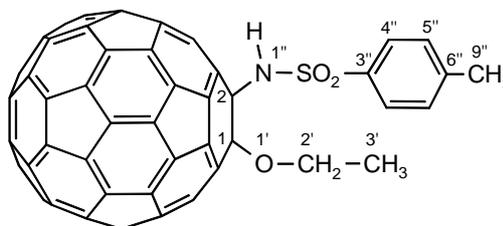
C₆₉H₁₃NO₃S (935.06 g/mol)

NMR-Experimente: ¹H, ¹³C, HSQC, HMBC

¹H-NMR (500.13 MHz, CS₂/CD₂Cl₂ 4:1): **d** = 7.91 (d, ³J_(H,H) = 8.3 Hz, 2H, 4''-H, 8''-H), 7.45 (s, 1H, 1''-H), 7.27 (d, ³J_(H,H) = 8.3 Hz, 2H, 5''-H, 7''-H), 4.78 (q, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, 2H, 2'-H), 2.46 (s, 3H, 9''-H), 1.92 (t, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, 3H, 3'-H).

¹³C-NMR (125.76 MHz, CS₂/CD₂Cl₂ 4:1):

d = 149.63, 148.86, 148.41, 148.24, 146.51, 146.49, 146.20 (doppelte Intensität), 146.02, 145.71, 145.49, 145.25, 145.23, 145.08, 145.00, 144.65 (doppelte Intensität), 143.68 (3''-C), 142.76, 142.65, 142.63, 142.31, 142.24, 141.62, 141.39, 141.37, 141.14, 139.52, 138.98 (6''-C), 138.78, 137.13, 136.69 (28 C₆₀ sp²-C-Signale), 129.31 (5''-C, 7''-C), 127.83 (4''-C, 8''-C), 89.64 (1-C), 73.73 (2-C), 66.02 (2'-C), 21.64 (9''-C), 16.07 (3'-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3254m (NH), 2923s (CH₃), 1598m, 1513m, 1431m, 1329s, 1154s, 1092s, 1068s, 809w, 670w cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{\text{max}} > 220$ nm (ϵ): 256 (54800), 317 (21300), 420sh (1100) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 935 (55) [M]⁻, 890 (100) [M-OC₂H₅]⁻, 720 (36) [M-C₉H₁₃NO₃S]⁻.

5.5.4 Synthese von 1,4-Bisethoxy-1,4-dihydro[60]fulleren (75)

Methode A: 28.0 mg (0.030 mmol) **74** werden in 30 ml Toluol gelöst, mit 3.0 mg (0.04 mmol) Natriumethanolat in 4 ml Ethanol versetzt und 1 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe ändert sich dabei von weinrot nach gelblichbraun. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 4 mg (19%) C_{60} . Als 2. Fraktion werden 8.5 mg (35%) eines braunen Feststoffes erhalten (in Toluol gelöst: gelblichbraun).

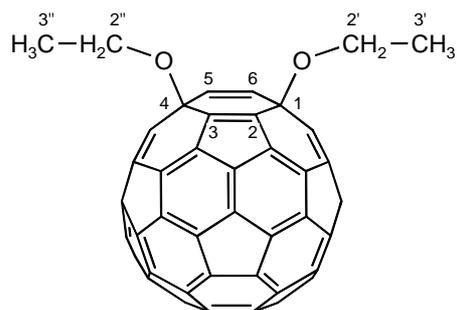
Methode B: 100 mg (0.112 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 15.0 mg (0.221 mmol) Natriumethanolat in 8 ml Ethanol versetzt. Die Lösung wird 1 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich innerhalb weniger Minuten von violett nach gelblichbraun. Der Reaktionsansatz wird nach dem Abkühlen direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 9 mg (11%) C_{60} erhalten. Die 2. Fraktion enthält man 16 mg (17%) eines braunen Feststoffes (in Toluol gelöst: gelblichbraun). Als 3. Fraktion werden 36 mg (34%) der Verbindung **74** eluiert.

$\text{C}_{64}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (810.07 g/mol)

NMR-Experimente: ^1H , ^{13}C

^1H -NMR (500.13 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 4:1): $d = 4.63$ (qd, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, $^2J_{(\text{H,H})} = 8.7$ Hz, 2H, 2'-H, 2''-H), 4.59 (qd, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, $^2J_{(\text{H,H})} = 8.7$ Hz, 2H, 2'-H, 2''-H), 1.63 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, 6H, 3'-H, 3''-H).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 4:1): $d =$
148.81, 148.78, 148.75, 147.20, 147.00, 146.87,
146.75, 146.54, 146.39, 145.77, 145.68, 145.58,
144.35, 144.25, 144.18, 144.09, 143.72, 143.57,
143.20, 143.17 (doppelte Intensität), 143.12,



143.01, 142.79, 142.19, 142.14, 141.17, 140.54, 139.59, 138.33, 135.85 (31 C₆₀-sp²-Signale), 79.63 (1-C, 4-C), 63.45 (2'-C, 2''-C), 16.25 (3'-C, 3''-C).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960m, 2925s (CH₃), 2852m, 2120w, 1730w, 1458m, 1378m, 1261m, 1091s (C-O-C), 1027m, 803m cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{\max} > 220 nm (ϵ): 256 (51000), 314sh (18500), 433sh (1400), 476sh (900) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 810 (100) [M]⁻, 720 (58) [M-(OC₂H₅)₂]⁻.

5.5.5 Versuche zur Synthese von 1-Ethoxy-6-methoxy-1,6-dihydro[60]fulleren (76)

Variante A:

25.0 mg (0.027 mmol) **72** werden in 20 ml Toluol gelöst, mit 1.0 mg (0.02 mmol) Natriumethanolat in 1 ml Ethanol versetzt und 1 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich von weinrot nach gelblichbraun. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung an Kieselgel (63-200 μ m, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 4 mg (21%) C₆₀. Als 2. Fraktion werden 5 mg eines Gemisches mehrerer Verbindungen eluiert. Eine Trennung der Verbindungen an Kieselgel (40-63 μ m, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1), an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Eluent: Toluol/Acetonitril 1:1) oder mittels präparativer HPLC (RP-18, Eluent: Toluol/Acetonitril 1:1) ist nicht gelungen.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 810 (100), 796 (15), 782 (7).

Variante B:

20.0 mg (0.021 mmol) **74** werden in 20 ml Toluol gelöst, mit 1.0 mg (0.02 mmol) Natriummethanolat in 1 ml Methanol versetzt und 1 h unter Argonatmosphäre unter

Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich von weinrot nach gelblichbraun. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 5 mg (33%) C_{60} . Als 2. Fraktion werden 4 mg eines Gemisches mehrerer Verbindungen eluiert. Eine Trennung der Verbindungen an Kieselgel (40-63 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1), an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Eluent: Toluol/Acetonitril 1:1) oder mittels präparativer HPLC (RP-18, Eluent: Toluol/Acetonitril 1:1) ist nicht gelungen.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 810 (5), 796 (15), 782 (100).

Variante C:

100 mg (0.112 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 8.0 mg (0.15 mmol) Natriummethanolat in 4 ml (0.1 mol) Methanol und 10 mg (0.15 mmol) Natriummethanolat in 6 ml (0.1 mol) Ethanol versetzt. Die Lösung wird 1 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich innerhalb weniger Minuten von violett nach gelblichbraun. Der Reaktionsansatz wird nach dem Abkühlen direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluent Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 13 mg (16%) C_{60} erhalten. Als 2. Fraktion werden 16 mg eines Gemisches mehrerer Verbindungen eluiert. Als 3. Fraktion erhält man 24 mg eines Gemisches aus **72** und **74**.

Eine Trennung der Verbindungen der 2. Fraktion an Kieselgel (40-63 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1), an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Eluent: Toluol/Acetonitril 1:1) oder mittels präparativer HPLC (RP-18, Eluent: Toluol/Acetonitril 1:1) ist nicht gelungen.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 810 (62), 796 (100), 782 (40).

5.5.6 Synthese von 1-*iso*-Propoxy-2-[*N*-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (77)

Es werden 75.0 mg (0.084 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 50 ml Toluol gelöst und mit 12.5 mg (0.152 mmol) Natrium-*iso*-propanolat in 6 ml *iso*-Propanol versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich von violett nach gelblichbraun. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz direkt an Kieselgel (63-200 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 23 mg (38%) C₆₀. Als 2. Fraktion werden 3 mg (4%) nicht umgesetztes Azafulleroid **37** erhalten. Die 3. Fraktion enthält 5 mg (6%) eines schwarzbraunen Feststoffes (in Toluol gelöst: weinrot).

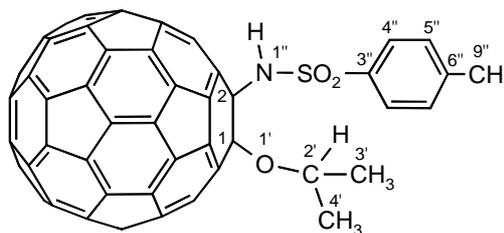
C₇₀H₁₅NO₃S (949.08 g/mol)

NMR-Experimente: ¹H, ¹³C, HMBC

¹H-NMR (500.13 MHz, CDCl₃): *d* = 7.94 (d, ³J_(H,H) = 8.4 Hz, 2H, 4''-H, 8''-H), 7.81 (s, 1H, 1''-H), 7.25 (d, ³J_(H,H) = 8.4 Hz, 2H, 5''-H, 7''-H), 5.42 (sep., ³J_(H,H) = 6.1 Hz, 1H, 2'-H), 2.38 (s, 3H, 9''-H), 1.81 (d, ³J_(H,H) = 6.1 Hz, 6H, 3'-H, 4'-H).

¹³C-NMR (125.76 MHz, CDCl₃): *d* =

149.68, 149.03, 148.58, 148.37, 146.65,
 146.57, 146.34, 146.01, 145.83, 145.67,
 145.35, 145.33, 145.21, 144.84, 144.81,
 144.71, 143.62 (3''-C), 142.86, 142.76,
 142.45, 142.31, 141.74, 141.55, 141.49,
 141.24, 139.08, 138.99, 138.71 (6''-C), 136.99, 136.45, 129.46 (5''-C, 7''-C), 129.04,
 128.23 (30 C₆₀-sp²-Signale), 128.07 (4''-C, 8''-C), 89.83 (1-C), 73.80 (2-C), 72.12 (2'-C),
 24.73 (3'-C, 4'-C), 21.62 (9''-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3255m (NH), 2921s (CH₃), 1598m, 1431m, 1329s, 1158s, 1093s, 1066s, 814w cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{\text{max}} > 220$ nm (ϵ): 256 (66700), 318 (26500), 398sh (5400), 420sh (3800), 478sh 1700) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 949 (40) $[M]^-$, 890 (25) $[M-C_3H_7O]^-$, 720 (100) $[M-C_{10}H_{15}NO_3S]^-$.

5.5.7 Versuch der Synthese von 1,4-Di-*iso*-propoxy-1,4-dihydro[60]fulleren

Es werden 60.0 mg (0.067 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 40 ml Toluol gelöst und mit 18.0 mg (0.221 mmol) Natrium-*iso*-propanolat in 8 ml *iso*-Propanol, versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Es werden 27 mg (45%) C_{60} erhalten. Es werden keine einheitlichen Produkte isoliert.

5.5.8 Versuche der Umsetzung des Azafulleroids 37 mit Natrium-*iso*-amylat

Variante A:

Es werden 60.0 mg (0.067 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 40 ml Toluol gelöst und mit 20.0 mg (0.182 mmol) Natrium-*iso*-amylat in 6 ml *iso*-Amylalkohol versetzt. Die Reaktionslösung wird für 5 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird an an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Es wird die Ausgangsverbindung erhalten.

Variante B:

Es werden 60.0 mg (0.067 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 40 ml Toluol gelöst und mit 20.0 mg (0.182 mmol) Natrium-*iso*-amylat in 6 ml *iso*-Amylalkohol, versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz direkt an Kieselgel

(63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 25 mg (42%) C_{60} . Es werden keine einheitlichen Produkte isoliert.

5.5.9 Versuche der Umsetzung des Azafulleroids 37 mit Kalium-*tert*-butylat

Variante A:

Es werden 60.0 mg (0.067 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 40 ml Toluol gelöst und mit 22.0 mg (0.201 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 6 ml *tert*-Butanol versetzt. Die Reaktionslösung wird für 5 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird an an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Es wird die Ausgangsverbindung erhalten.

Variante B:

Es werden 60.0 mg (0.067 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 40 ml Toluol gelöst und mit 22.0 mg (0.201 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 6 ml *tert*-Butanol versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 18 mg (30%) C_{60} . Es werden keine einheitlichen Produkte isoliert.

5.6 Reaktion von 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) mit Säuren

5.6.1 Reaktion von 1-[N-(6'-methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) mit 25proz. Salzsäure

Variante A:

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 5 ml 25proz. Salzsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird für 6 h bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Säure i. Vak. wird das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Variante B:

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 5 ml 25proz. Salzsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird für 6 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Säure i. Vak. und Chromatographie an Kieselgel (63-200 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) werden 5 mg (30%) nicht umgesetztes Azafulleroid **37** eluiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

5.6.2 Reaktion von 1-[N-(6'-methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) mit 48proz. Bromwasserstoffsäure

Variante A:

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 5 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird für 6 h bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Säure i. Vak. wird das Ausgangsmaterial zurück-erhalten.

Variante B:

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 5 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird für 6 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Säure i. Vak. und Chromatographie an Kieselgel (63-200 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) werden weniger als 1 mg nicht umgesetztes Azafulleroid **37** eluiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

5.6.3 Reaktion von 1-[N-(6'-methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) mit konz. Schwefelsäure

Variante A:

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 3 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird für 6 h bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Säure i. Vak. wird das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Variante B:

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 3 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird für 6 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Säure i. Vak. und Chromatographie an Kieselgel (63-200 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) werden weniger als 1 mg nicht umgesetztes Azafulleroid **37** eluiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

5.6.4 Reaktion von 1-[N-(6'-methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) mit Trifluoressigsäure

Variante A:

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) in 10 ml Toluol gelöst und mit 4 ml Trifluoressigsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird für 6 h bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Säure i. Vak. wird das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Variante B:

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) in 10 ml Toluol gelöst und mit 4 ml Trifluoressigsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird für 6 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Säure i. Vak. und Chromatographie an Kieselgel (63-200 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) werden 9 mg (60%) nicht umgesetztes Azafulleroid 37 eluiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

5.6.5 Synthese von 1,4-Di-(4',4''-methylphenyl)-1,4-dihydro[60]fulleren (78)

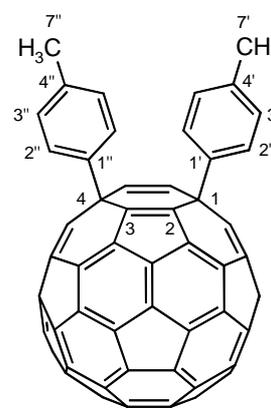
Eine Lösung aus 50.0 mg (0.056 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) in 50 ml Toluol und 10 ml Trifluoressigsäure wird für 4 h im Glasautoklaven auf 200 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wird zweimal mit je 50 ml dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten wäss. Phasen werden dreimal mit je 40 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlg. neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 30 ml eines Toluol/Acetonitril-Gemisches von 3:1 aufgenommen und an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Eluent: Toluol/Acetonitril 3:1) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 27 mg (53%) eines schwarzbraunen Feststoffes (in Toluol gelöst: braun) erhalten. Die 2. Fraktion enthält 10 mg (25%) C₆₀.

$C_{74}H_{14}$ (902.11 g/mol)

NMR-Experimente: 1H , ^{13}C , HSQC

1H -NMR (500.13 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 3:1): $d = 8.01$ (d, $^3J_{(H,H)} = 8.1$ Hz, 4H, 2' und 2''-H, 6' und 6''-H), 7.36 (d, $^3J_{(H,H)} = 8.1$ Hz, 4H, 3' und 3''-H, 5' und 5''-H), 2.51 (s, 6H, 7' und 7''-H).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 3:1): $d = 157.05$, 151.25, 148.83, 148.70, 147.30, 147.17, 147.11, 147.01, 145.73, 145.38, 145.24, 144.95, 144.56, 144.55, 144.52, 144.41, 144.20, 144.16, 144.08, 143.39, 143.34, 143.32, 143.20, 142.81, 142.76, 142.46, 139.01, 138.08, 137.65, 137.51, 130.26 (2'- und 2''-C, 6'- und 6''-C), 129.15, 128.40, 125.50 (31 C_{60} -sp²-Signale, 1'- und 1''-C, 4'- und 4''-C), 127.63 (3'- und 3''-C, 5'- und 5''-C), 61.62, (1-C, 4-C), 21.58 (7'- und 7''-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2923s$ (CH_3), 2858m (CH_3), 1503m, 1459m, 1428m, 1184m, 1019m, 893w, 728w cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{max} > 220$ nm (ϵ): 258 (61000), 328 (20500), 440 (3500) nm..

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 902 (100) [M]⁻, 720 (30) [$M-C_{14}H_{14}$]⁻.

MS (APCI, neg. Ionen, -45.1, -78.1): m/z (%): 954 (100), 902 (40) [M]⁻.

MS/MS (APCI, neg. Ionen, He): m/z (%): 811 (100) [$M-C_7H_7$]⁻, 720 (35) [$M-C_{14}H_{14}$]⁻.

5.7 Addition von Diolaten an das 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]-aza[60]fulleroid (37)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung der Diol/Natriumdiolat-Lösungen:

Es werden 0.58 g (25 mmol) Natrium in kleinen Stücken in 50 mmol Diol unterm kurzem Erhitzen auf 120 °C aufgelöst. Die so frisch hergestellte, heiße Lösung wird direkt in die Umsetzungen mit dem Azafulleroid **37** eingesetzt.

5.7.1 Synthese von 1-[(3'-Hydroxy)-propoxy]-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]-amido-1,2-dihydro[60]fulleren (85)

Es werden 55.0 mg (0.062 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 50 ml Toluol gelöst und mit 0.50 ml der nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellten 1,2-Propandiol/Natriumpropan-1,2-diolat Lösung (entspricht 1.7 mmol Natriumpropan-1,2-diolat) versetzt. Es wird 4 h bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich von violett nach braun. Der Reaktionsansatz wird direkt an 60 g Kieselgel (63-200 µm, Eluenten: 1. Toluol/Cyclohexan 1:1, 2. Toluol/Essigsäureethylester 20:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 3 mg (7%) C₆₀. Als 2. Fraktion werden 4 mg (7%) nicht umgesetztes Azafulleroid **37** eluiert. Nach Wechseln des Eluenten werden als 3. Fraktion 26 mg (43%) eines schwarzbraunen Feststoffes erhalten (in Toluol gelöst: gelblichbraun).

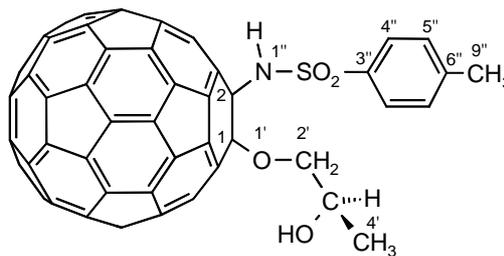
C₇₀H₁₅NO₄S (965.08 g/mol)

NMR-Experimente: ¹H, ¹³C, HSQC, HMBC

¹H-NMR (500.13 MHz, C₂D₂Cl₄): **d** = 7.94 (d, ³J_(H,H) = 8.3 Hz, 2H, 4''-H, 8''-H), 7.50 (s, 1H, 1''-H), 7.27 (d, ³J_(H,H) = 8.3 Hz, 2H, 5''-H, 7''-H), 4.76 (dd, ³J_(H,H) = 2.0 Hz, ²J_(H,H) = 8.8 Hz, 1H, 2'-H), 4.54 (dd, ³J_(H,H) = 2.0 Hz, ²J_(H,H) = 8.8 Hz, 1H, 2'-H) 4.26 (m, 1H, 3'-H), 2.44 (s, 3H, 9''-H), 1.66 (s, 1H, 3'-OH), 1.49 (d, ³J_(H,H) = 6.5 Hz, 3H, 4'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $d =$

149.77, 148.86, 148.60, 148.44, 148.41,
 147.49, 146.68, 146.65, 146.63, 146.38,
 146.37, 146.32, 146.30, 146.28, 146.21,
 145.87, 145.83, 145.55, 145.53, 145.47,
 145.44, 145.43, 145.37, 145.18, 144.81,
 144.78, 144.76, 144.73, 144.67, 144.64, 144.10, 144.08 (3''-C), 142.88, 142.85, 142.77,
 142.76, 142.72, 142.38, 142.36, 142.35, 141.71, 141.70, 141.64, 141.63, 141.54, 141.48,
 141.09, 140.95, 139.38, 139.16, 138.96, 138.92, 138.73 (6''-C), 138.57, 137.86, 137.78,
 137.03, 136.89, 129.97 (5''-C, 7''-C), 129.79, 127.68 (58 $\text{C}_{60}\text{-sp}^2$ -Signale), 126.45 (4''-C,
 8''-C), 88.66 (1-C), 75.53 (2-C), 74.53 (2'-C), 67.15 (3'-C), 24.78 (4'-C), 21.74 (9''-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3511\text{m}$ (OH, NH), 2922m (CH_2 , CH_3), 1597m , 1512s , 1430m , 1303s ,
 1156s (C-N), 1090s , 1042s , 811m , 703w , 673m cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{\text{max}} > 220$ nm (ϵ): 257 (43800), 317 (17300), 400sh (2600),
 42sh (1900) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 965 (42) $[M]^-$, 889 (100)
 $[M-\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2]^-$.

5.7.2 Synthese von 1-[(4'-Hydroxy)-butoxy]-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (86)

100 mg (0.112 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 60 ml Toluol werden mit 1.0 ml der nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellten 1,3-Butandiol/Natriumbutan-1,3-diolat Lösung (entspricht 2.8 mmol Natriumbutan-1,3-diolat) versetzt und 6 h bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich von violett nach braun. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluenten: 1. Toluol/Cyclohexan 1:1, 2. Toluol/Methanol 100:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 7 mg (9%) C_{60} . Als 2. Fraktion werden 11 mg (11%) nicht

umgesetztem Azafulleroid **37** eluiert. Nach dem Wechsel des Eluenten werden als 3. Fraktion 60 mg verunreinigtes Produkt erhalten. Nach Reinigung durch präparative HPLC (RP-18, Eluent: Toluol/Acetonitril 2:1) werden 41 mg (37%) eines schwarzbraunen Feststoffes isoliert (in Dichlormethan gelöst: gelblichbraun).

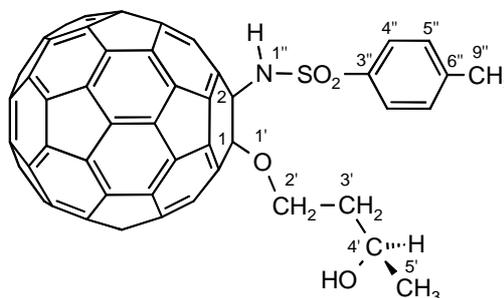
$C_{71}H_{17}NO_4S$ (979.09 g/mol)

NMR-Experimente: 1H , ^{13}C , 1H -COSY, HSQC, HMBC

1H -NMR (500.13 MHz, $C_2D_2Cl_4$): δ = 8.37 (s, 1H, 1''-H), 7.92 (d, $^3J_{(H,H)} = 8.4$ Hz, 2H, 4''-H, 8''-H), 7.25 (d, $^3J_{(H,H)} = 8.4$ Hz, 2H, 5''-H, 7''-H), 4.88 (ddd, $^3J_{(H,H)} = 4.2$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 7.3$ Hz, $^2J_{(H,H)} = 8.5$ Hz, 1H, 2'-H), 4.81 (ddd, $^3J_{(H,H)} = 4.5$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 6.4$ Hz, $^2J_{(H,H)} = 8.5$ Hz, 1H, 2'-H) 4.62 (m, 1H, 4'-H), 2.37 (s, 3H, 9''-H), 2.36 (m, 1H, 3'-H), 2.29 (m, 1H, 3'-H), 1.66 (s, 1H, 4'-OH), 1.50 (d, $^3J_{(H,H)} = 6.2$ Hz, 3H, 5'-H).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, $C_2D_2Cl_4$): δ =

149.25, 148.65, 148.35, 148.23, 148.18,
 148.08, 146.32, 146.27, 146.26, 146.01,
 146.00, 145.78, 145.76, 145.54, 145.53,
 145.28, 145.26, 145.05, 145.04, 145.02,
 144.82, 144.78, 144.72, 144.58, 144.41,
 144.40, 143.75 (3''-C), 142.49, 142.48,
 142.42, 142.41, 142.07, 142.04, 142.03, 142.02, 141.43, 141.41, 141.18, 141.14, 141.00,
 140.99, 140.89, 138.86, 138.84, 138.39 (6''-C), 138.27, 138.21, 136.94, 136.73, 136.35,
 135.99 (49 C_{60} -sp²-Signale), 129.34 (5''-C, 7''-C), 127.73 (4''-C, 8''-C), 90.34 (1-C), 72.97
 (2-C), 68.24 (2'-C), 66.23 (4'-C), 38.68 (3'-C), 24.26 (5'-C), 21.50 (9''-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3520m (OH, NH), 2928m (CH₂, CH₃), 1589m, 1512m, 1432m, 1324s, 1182m, 1156s (C-N), 1124m, 1089s, 811m, 704w, 672m cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{max} > 220$ nm (ϵ): 256 (50300), 317 (21900), 420sh (2000) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 979 (50) $[M]^-$, 890 (100) $[M-C_4H_9O_2]^-$.

5.7.3 Synthese von 1-[(5'-Hydroxy)-pentoxy]-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]-amido-1,2-dihydro[60]fulleren (87)

Eine Lösung aus 75 mg (0.084 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) in 50 ml Toluol wird unter Argonatmosphäre auf 110 °C erhitzt und mit 1.0 ml der nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellten 1,4-Pentandiol/Natriumpentan-1,4-diolat Lösung (entspricht 2.3 mmol Natriumpentan-1,4-diolat) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich von violett nach braun. Der Reaktionsansatz wird an Kieselgel (63-200 µm, Eluenten: 1. Toluol/Cyclohexan 1:1, 2. Toluol/Methanol 50:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 5 mg (8%) C₆₀. Als 2. Fraktion werden 8 mg (11%) nicht umgesetztem Azafulleroid 37 eluiert. Nach dem Wechsel des Eluenten werden als 3. Fraktion 57 mg verunreinigtes Produkt erhalten. Nach Reinigung durch präparative HPLC (RP-18, Eluent: Toluol/Acetonitril 2:1) werden 24 mg (29%) eines schwarzbraunen Feststoffes isoliert (in Dichlormethan gelöst: gelblichbraun).

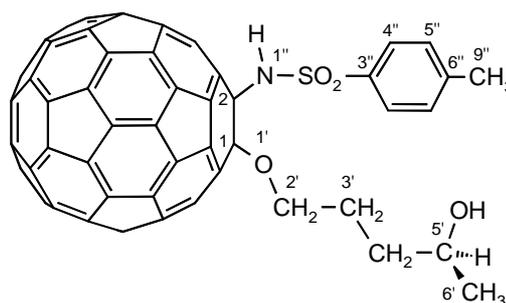
C₇₂H₁₉NO₄S (993.11 g/mol)

NMR-Experimente: ¹H, ¹³C

¹H-NMR (500.13 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 7.93 (d, ³J_(H,H) = 8.4 Hz, 2H, 4''-H, 8''-H), 7.86 (s, 1H, 1''-H), 7.26 (d, ³J_(H,H) = 8.4 Hz, 2H, 5''-H, 7''-H), 4.74-4.70 (m, 2H, 2'-H), 4.19-4.11 (m, 1H, 5'-H), 2.38 (s, 3H, 9''-H), 2.37-2.30 (m, 2H, 3'/4'-H), 2.05-1.99 (m, 2H, 3'/4'-H), 1.66 (s, 1H, 5'-OH), 1.40 (d, ³J_(H,H) = 6.2 Hz, 3H, 6'-H).

¹³C-NMR (125.76 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 152.46, 151.83, 148.92, 148.35, 147.72, 147.68, 146.86, 146.67, 146.63, 146.54, 146.53, 146.51, 146.38, 146.36, 146.35, 146.29, 146.26, 146.22, 145.92, 145.71, 145.68, 145.59, 145.55, 145.53, 145.45, 145.42, 145.40, 145.07, 144.96, 144.83, 144.71, 144.67, 143.15, 143.09, 143.02, 142.89, 142.86, 142.83, 142.47,

142.60, 142.42, 142.41, 142.39, 142.38,
 142.37, 142.31, 142.18, 141.92, 141.88,
 141.59, 140.25, 140.23, 140.10, 139.86,
 139.19, 138.64, 136.98, 136.75 (56 C₆₀-
 sp²-Signale, 3''-C, 6''-C), 130.71 (5''-C,
 7''-C), 127.73 (4''-C, 8''-C), 89.86 (1-C),
 70.02 (2-C), 68.00 (2'-C), 67.10 (5'-C),
 37.51 (3'-C), 35.98 (4'-C), 24.00 (6'-C), 21.67 (9''-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3518m (OH, NH), 2926m (CH₂, CH₃), 1589m, 1508m, 1434m, 1324s,
 1182m, 1158s (C-N), 1125m, 1089s, 811m, 658m cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} > 220 nm (ϵ): 256 (78500), 314 (26900), 392sh (4500),
 415sh (2800, 428 (2300) nm).

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 993 (60) [M]⁻, 889 (100)
 [M-C₅H₁₂O₂]⁻.

5.7.4 Synthese von 1-[(6'-Hydroxy)-hexyloxy]-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]-amido-1,2-dihydro[60]fulleren (88)

Eine Lösung aus 140 mg (0.157 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (37) in 80 ml Toluol wird unter Argonatmosphäre auf 110 °C erhitzt und mit 1.5 ml der nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellten 1,5-Hexandiol/Natriumhexan-1,5-diolat Lösung (entspricht 3.1 mmol Natriumhexan-1,5-diolat) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich von violett nach braun. Der Reaktionsansatz wird an Kieselgel (63-200 µm, Eluenten: 1. Toluol/Cyclohexan 1:1, 2. Toluol/Methanol 50:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 9 mg (8%) C₆₀. Als 2. Fraktion werden 12 mg (9%) nicht umgesetztem Azafulleroid 37 eluiert. Nach dem Wechsel des Eluenten werden als 3. Fraktion 65 mg verunreinigtes Produkt erhalten. Nach Reinigung durch präparative HPLC (RP-18, Eluent:

Toluol/Acetonitril 2:1) werden 37 mg (23%) eines schwarzbraunen Feststoffes isoliert (in Dichlormethan gelöst: gelblichbraun).

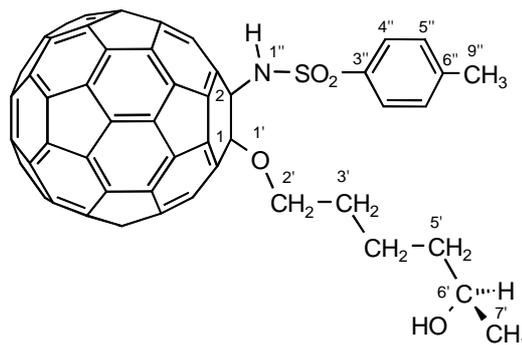
$C_{73}H_{21}NO_4S$ (1007.12 g/mol)

NMR-Experimente: 1H , ^{13}C

1H -NMR (500.13 MHz, $C_2D_2Cl_4$): $d = 7.92$ (d, $^3J_{(H,H)} = 8.3$ Hz, 2H, 4''-H, 8''-H), 7.80 (s, 1H, 1''-H), 7.26 (d, $^3J_{(H,H)} = 8.3$ Hz, 2H, 5''-H, 7''-H), 4.72-4.66 (m, 2H, 2'-H), 4.06-3.98 (m, 1H, 6'-H), 2.38 (s, 3H, 9''-H), 2.35-2.16 (m, 2H, 3'/4'/5'-H), 2.04-1.87 (m, 2H, 3'/4'/5'-H), 1.79-1.69 (m, 2H, 3'/4'/5'-H), 1.65 (s, 1H, 6'-OH), 1.32 (d, $^3J_{(H,H)} = 6.1$ Hz, 3H, 7'-H).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, $C_2D_2Cl_4$): $d =$

149.50, 149.44, 148.74, 148.66, 148.59, 146.82, 146.79, 146.52, 146.51, 146.30, 146.29, 146.04, 145.77, 145.55, 145.20, 145.19, 145.16, 144.92, 144.91, 144.29, 144.27, 143.28, 143.03, 142.93, 142.92, 142.56, 142.53, 141.91, 141.68, 141.62, 141.38, 141.35, 139.23, 139.22, 138.99, 138.97, 138.80, 138.79, 138.33, 138.28, 137.38, 137.35, 136.89, 136.84, 129.85 (5''-C, 7''-C), 129.44, 128.61, 128.25 (4''-C, 8''-C), 125.70 (47 C_{60} - sp^2 -Signale, 3''-C, 6''-C), 90.08 (1-C), 70.24 (2-C), 68.22 (2'-C), 63.10 (6'-C), 39.35 (3'-C), 32.88 (5'-C), 30.60 (4'-C), 24.04 (7'-C), 21.99 (9''-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3426s$ (OH, NH), 2927s (CH_3 , CH_2), 2856s, 1630w, 1458m, 1157s (C-N), 1044s, 939, 888m, 704m, 669m, 619m cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{max} > 220$ nm (ϵ): 257 (59300), 317 (22800), 420sh (2280) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1007 (100) $[M]^-$, 889 (100) $[M-C_6H_{14}O_2]^-$, 720 (35) $[M-C_{13}H_{21}NO_4S]^-$.

5.7.5 Synthese von 1-[(9'-Hydroxy)-4,7-dioxa-octyloxy]-2-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (89)

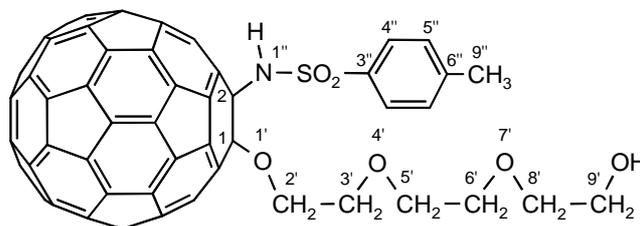
100 mg (0.112 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 60 ml Toluol werden mit 1.5 ml der nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellten Triethylenglycol/Natriumtriethylenglycol-diolat-Lösung (entspricht 2.8 mmol Natriumtriethylenglycol-diolat) versetzt und über Nacht bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich von violett nach braun. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluenten: 1. Toluol/Cyclohexan 1:1, 2. Toluol/Methanol 50:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 7 mg (9%) C_{60} . Als 2. Fraktion werden 8 mg (8%) nicht umgesetztem Azafulleroid **37** eluiert. Nach dem Wechsel des Eluenten werden als 3. Fraktion 65 mg verunreinigtes Produkt erhalten. Nach Reinigung durch präparative HPLC (RP-18, Eluent: Toluol/Acetonitril 2:1) werden 44 mg (38%) eines schwarzbraunen Feststoffes isoliert (in Dichlormethan gelöst: gelblichbraun).

$C_{73}H_{21}NO_6S$ (1039.11 g/mol)

NMR-Experimente: ^1H , ^{13}C

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $C_2D_2Cl_4$): δ = 9.21 (s, 1H, 1''-H), 7.97 (d, $^3J_{(H,H)} = 8.2$ Hz, 2H, 4''-H, 8''-H), 7.28 (d, $^3J_{(H,H)} = 8.2$ Hz, 2H, 5''-H, 7''-H), 4.81 (dd, $^3J_{(H,H)} = 3.8$ Hz, $^2J_{(H,H)} = 4.1$ Hz, 2H, 2'-H), 4.27 (dd, $^3J_{(H,H)} = 3.8$ Hz, $^2J_{(H,H)} = 4.1$ Hz, 2H, 3'-H), 4.03-3.84 (m, 8H, 5'-H, 6'-H, 8'-H, 9'-H), 2.39 (s, 3H, 9''-H), 1.75 (s, 1H, 9'-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, $C_2D_2Cl_4$): δ = 149.94, 148.57, 148.51, 148.38, 146.63, 146.57, 146.30, 146.11, 145.77, 145.60, 145.37, 145.34, 145.25, 144.92,



144.78, 144.71, 143.54, 142.81, 142.72, 142.69, 142.39, 142.32, 141.68, 141.46, 1141.41, 141.28, 139.50, 139.03, 138.81, 138.07, 137.49, 136.65 (30 C₆₀-sp²-Signale, 3''-C, 6''-C), 129.24 (4''-C, 8''-C), 128.41 (5''-C, 7''-C), 89.80 (1-C), 73.89 (2-C), 72.49 (2'-C), 71.04 (3'-C), 70.49 (5'-C), 70.27 (6'-C), 68.93 (8'-C), 62.06 (9'-C), 21.77 (9''-C).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3416s (OH, NH), 2926s (CH₃,CH₂), 2856m, 1702s, 1596w, 1458m, 1328m, 1288m, 1158s (C-N), 1090ss, 812m, 704m, 656m cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{\max} > 220 nm (ϵ): 256 (38500), 318 (16200), 420sh (1800) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1039 (30) [M]⁻, 889 (100) [M-C₆H₁₄O₄]⁻.

MS (MALDI-TOF, pos. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1078 (60) [M+K, ber. 1078.07]⁺, 1062 (100) [M+Na, ber. 1062.09]⁺.

5.7.6 Synthese von 5'-Methyl-1',4'-dioxano-[2',3':1,6]-[60]fulleren (90)

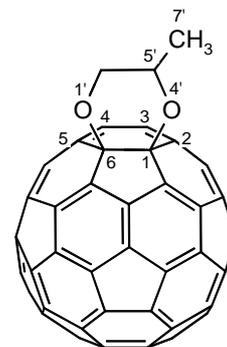
Zu 60.0 mg (0.068 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 70 ml Toluol werden 0.60 ml der nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellten 1,2-Propandiol/Natriumpropan-1,2-diolat Lösung (entspricht 2.0 mmol Natriumpropan-1,2-diolat) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich von violett nach braun. Der Reaktionsansatz wird direkt an 100 g Kieselgel (63-200 μ m, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 23 mg (47%) C₆₀. Als 2. Fraktion werden 16 mg (30%) eines braunen Feststoffes erhalten (in Toluol gelöst: gelblichbraun).

C₆₃H₆O₂ (794.04 g/mol)

NMR-Experimente: ¹H, ¹³C, ¹H-COSY, HSQC, HMBC

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\mathbf{d} = 5.33$ (qdd, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.2$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.1$ Hz, 1H, 5'-H), 5.15 (dd, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.1$ Hz, $^2J_{(\text{H,H})} = 11.3$ Hz, 1H, 6'-H), 4.50 (dd, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, $^2J_{(\text{H,H})} = 11.3$ Hz, 1H, 6'-H), 1.89 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.2$ Hz, 3H, 7'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\mathbf{d} = 149.00, 148.73, 148.62, 148.47, 148.15, 146.51, 146.50, 146.47, 146.45, 146.18, 146.17, 146.15, 146.13, 146.11, 146.09, 145.98, 145.56, 145.45, 145.38, 145.32, 145.25, 145.21, 145.16, 145.13, 144.74, 144.70, 144.65, 142.57, 142.56, 142.54, 142.52, 142.50, 142.47, 142.17, 142.16, 142.14, 141.73, 141.66, 141.61, 141.57, 141.50, 141.15, 141.03, 139.54, 139.51, 139.46, 139.44, 138.52, 138.02, 137.11, 137.04, 130.21, 127.31$ (53 $\text{C}_{60}\text{-sp}^2$ -Signale), 87.61 (1-C), 86.40 (6-C), 68.59 (5'-C), 67.89 (6'-C), 21.95 (7'-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2925\text{s}$ (CH_2, CH_3), 2858m, 1730w, 1702w, 1460m, 1425w, 1377w, 1263m, 1155m, 1062ss (C-O-C), 992m, 726m cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{\text{max}} > 220$ nm (ϵ): 256 (44900), 317 (15600), 415sh (1400) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 794 (100) $[M]^-$, 720 (19) $[M-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]^-$.

5.7.7 Synthese von 5'-Methyl-1',4'-dioxepano-[2',3':1,6]-[60]fulleren (91)

85.0 mg (0.096 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 80 ml Toluol werden unter Argonatmosphäre auf 110 °C erhitzt. Zu der heißen Lösung wird 1.0 ml der nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellten 1,3-Butandiol/Natriumbutan-1,3-diolat Lösung (entspricht 2.8 mmol Natriumbutan-1,3-diolat) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich von violett nach braun. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 26 mg (38%) C_{60} . Als 2.

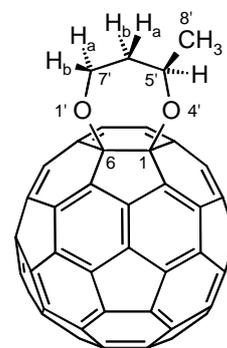
Fraktion werden 13 mg verunreinigtes Produkt erhalten. Nach Reinigung durch präparative HPLC (RP18, Eluent: Toluol/Acetonitril 1:1) werden 7 mg (7%) eines schwarzbraunen Feststoffes isoliert (in Dichlormethan gelöst: gelblichbraun).

$C_{64}H_8O_2$ (808.05 g/mol)

NMR-Experimente: 1H , ^{13}C , 1H -COSY, HSQC, HMBC

1H -NMR (500.13 MHz, $C_2D_2Cl_4$): $d = 5.37$ (dq, $^3J_{(H,H)} = 1.9$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 6.2$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 10.9$ Hz, 1H, 5'-H), 5.15 (ddd, $^3J_{(H,H)} = 1.9$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 12.6$ Hz, $^2J_{(H,H)} = 12.8$ Hz, 1H, 7'-H_a), 4.89 (ddd, $^3J_{(H,H)} = 2.0$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 4.5$ Hz, $^2J_{(H,H)} = 12.8$ Hz, 1H, 7'-H_b), 2.75 (dddd, $^3J_{(H,H)} = 4.5$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 10.9$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 12.6$ Hz, $^2J_{(H,H)} = 14.5$ Hz, 1H, 6'-H_a), 2.32 (dddd, $^3J_{(H,H)} = 1.9$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 1.9$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 2.0$ Hz, $^2J_{(H,H)} = 14.5$ Hz, 1H, 6'-H_b), 1.74 (d, $^3J_{(H,H)} = 6.2$ Hz, 3H, 8'-H).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, $C_2D_2Cl_4$): $d = 151.76, 151.47, 149.33, 149.04, 148.52, 146.50, 146.44, 146.16, 146.14, 146.11, 146.08, 146.06, 145.96, 145.90, 145.87, 145.83, 145.43, 145.38, 145.37, 145.29, 145.16, 145.14, 145.13, 144.76, 144.72, 144.71, 144.59, 142.53, 142.48, 142.47, 142.46, 142.45, 142.42, 142.24, 142.17, 142.16, 141.85, 141.79, 141.59, 141.58, 141.25, 140.73, 139.49, 139.36, 139.16, 139.11, 138.70, 136.06, 135.91$ (49 C_{60} -sp²-Signale), 92.71 (6-C), 91.08 (1-C), 78.38 (5'-C), 70.52 (7'-C), 38.43 (6'-C), 23.43 (8'-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2923s$ (CH_2, CH_3), 2856m, 1728w, 1702w, 1458m, 1378w, 1263m, 1153m, 1065ss (C-O-C), 987m, 735m cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{max} > 220$ nm (ϵ): 256 (36600), 317 (13000), 399sh (1800), 418sh (1300) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 808 (100) $[M]^-$, 720 (20) $[M-C_4H_8O_2]^-$.

5.7.8 Versuch der Synthese von 5'-Methyl-1',4'-dioxo-cyclooctano-[2',3':1,6]-[60]fulleren

50.0 mg (0.056 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 50 ml Toluol werden unter Argonatmosphäre auf 110 °C erhitzt. Zu der heißen Lösung werden 2.0 ml der nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellten 1,4-Pentandiol/Natriumpentan-1,4-diolat Lösung (entspricht 4.6 mmol Natriumpentan-1,4-diolat) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz direkt an Kieselgel (63-200 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 11 mg (22%) C₆₀. Es werden keine einheitlichen Produkte isoliert.

5.7.9 Versuch der Synthese von 5'-Methyl-1',4'-dioxo-cyclononano-[2',3':1,6]-[60]fulleren

50.0 mg (0.056 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 50 ml Toluol werden unter Argonatmosphäre auf 110 °C erhitzt. Zu der heißen Lösung werden 2.0 ml der nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellten 1,5-Hexandiol/Natriumhexan-1,5-diolat Lösung (entspricht 4.1 mmol Natriumhexan-1,5-diolat) zugegeben.. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz direkt an Kieselgel (63-200 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 12 mg (24%) C₆₀. Es werden keine einheitlichen Produkte isoliert.

5.7.10 Versuch der Synthese von 1',4',7',10'-Tetraoxa-cyclododecano-[2',3':1,6]-[60]fulleren

40.0 mg (0.045 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 40 ml Toluol werden unter Argonatmosphäre auf 110 °C erhitzt. Zu der heißen Lösung werden 2.0 ml der nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellten Triethylenglycol/Natriumtriethylenglycol-diolat-Lösung (entspricht 3.7 mmol Natriumtriethylenglycol-diolat) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz direkt an Kieselgel (63-200 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 2:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 8 mg (20%) C₆₀. Es werden keine einheitlichen Produkte isoliert.

5.8 Addition von Aminen an das 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]-aza[60]fulleroid (**37**)

5.8.1 Synthese von 1-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]amido-2-(*N*-ethylamino)-1,2-dihydro[60]fulleren (**92**)

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 10 µl 50proz. wäßriger Ethylaminlösung (entspricht 0.13 mmol Ethylamin) versetzt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von violett an gelblichbraun. Nach 5 min Rühren bei Raumtemp. wird die Reaktionslösung an Reversed Phase Kieselgel (RP-18) mit Toluol filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf 10 ml eingengt, mit 10 ml Acetonitril versetzt und mit präparativer HPLC (RP-18, Eluent: Toluol/Acetonitril 1:1) chromatographiert. Es werden 6 mg (35%) eines schwarzbraunen Feststoffes erhalten (in Toluol gelöst: gelblichbraun).

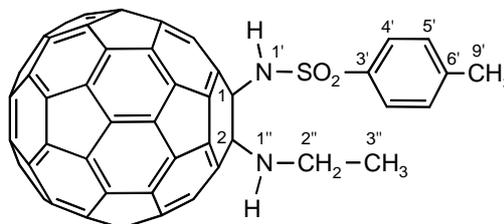
C₆₉H₁₄N₂O₂S (934.08 g/mol)

NMR-Experimente: ¹H, ¹³C

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 3:1): $d = 7.90$ (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.3$ Hz, 2H, 4'-H, 8'-H), 7.39 (s, 1H, 1'-H), 7.27 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.3$ Hz, 2H, 5'-H, 7'-H), 3.76 (q, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.0$ Hz, 2H, 2''-H), 2.43 (s, 3H, 9'-H), 2.38 (s, 1H, 1''-H), 1.76 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.0$ Hz, 3H, 3''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 3:1):

$d = 150.11, 148.43, 148.33, 146.68, 146.62, 146.44, 146.38, 145.94, 145.77, 145.73, 145.50, 145.48, 145.11, 144.83, 144.81, 143.66, 142.99, 142.87, 142.78, 142.49, 142.36, 141.76, 141.63, 141.53, 141.41, 139.76, 138.93, 138.56, 136.22, 135.99, 129.52$ (5'-C, 7'-C), 129.12, 128.35 (30 $\text{C}_{60}\text{-sp}^2$ -Signale, 3'-C, 6'-C), 128.13 (4'-C, 8'-C), 77.72 (2-C), 71.90 (1-C), 44.57 (2''-C), 21.72 (9'-C), 16.27 (3''-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3440\text{m}$ (N-H), 2923s (CH_2 , CH_3), 2854m (CH_2 , CH_3), 1637m, 1595m, 1513m, 1431m, 1324m, 1156s (C-N), 1088s, 1044m, 810w, 726w, 661m cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{\text{max}} > 220$ nm (ϵ): 256 (62900), 317 (25100), 418sh (4700), 435sh (2600), 476sh (1500) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, Dihydroxybenzoesäure, 15 kV): m/z (%): 934 (70) $[M]^-$, 889 (100) $[M-\text{C}_2\text{H}_7\text{N}]^-$.

5.8.2 Versuch der Synthese von 1,4-Di-(N-ethyl)amino-1,4-dihydro[60]fulleren

Variante A:

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 20 μl 50proz. wäßriger Ethylaminlösung (entspricht 0.25 mmol Ethylamin) versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Nach 30 min wird die Reaktionslösung an Reversed Phase Kieselgel (RP-18) mit Toluol filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf 5 ml eingengt, mit 5 ml

Acetonitril versetzt und an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Eluent: Toluol/Acetonitril 1:1) chromatographiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

Variante B:

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 20 µl 50proz. wäßriger Ethylaminlösung (entspricht 0.25 mmol Ethylamin) versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Nach 3 min wird die Reaktionslösung an Reversed Phase Kieselgel (RP-18) mit Toluol filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf 5 ml eingengt, mit 5 ml Acetonitril versetzt und an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Toluol/Acetonitril 1:1) chromatographiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

5.8.3 Versuch der Addition von *N,N*-Diethylamin an das Azafulleroid **37**

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 25 µl 50proz. wäßriger Diethylaminlösung (entspricht 0.20 mmol Diethylamin) versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Nach 5 min wird die Reaktionslösung an Reversed Phase Kieselgel (RP-18) mit Toluol filtriert. Das Filtrat wird auf 5 ml eingengt, mit 5 ml Acetonitril versetzt und an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Toluol/Acetonitril 1:1) chromatographiert. Es werden 4 mg eines Produktes erhalten, daß sich bei Aufbewahrung bei -18 °C innerhalb von zwei Tagen zersetzt.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): *m/z* (%): 962 (10), 889 (35), 720 (100).

5.8.4 Versuch der Addition von *N*-Methylamin an das Azafulleroid **37**

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 15 µl 50proz. wäßriger Methylaminlösung (entspricht 0.25 mmol Methylamin) versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Nach 5 min wird die Reaktionslösung an Reversed Phase Kieselgel

(RP-18) mit Toluol filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf 5 ml eingengt, mit 5 ml Acetonitril versetzt und an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Toluol/Acetonitril 1:1) chromatographiert. Es werden 4 mg eines Produktes erhalten, daß sich bei Aufbewahrung bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von zwei Tagen zersetzt.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 920 (8), 889 (30), 720 (100).

5.8.5 Versuch der Addition von *N,N*-Dimethylamin an das Azafulleroid 37

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 20 μl 50proz. wäßriger Dimethylaminlösung (entspricht 0.25 mmol Dimethylamin) versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Nach 5 min wird die Reaktionslösung an Reversed Phase Kieselgel (RP-18) mit Toluol filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf 5 ml eingengt, mit 5 ml Acetonitril versetzt und an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Toluol/Acetonitril 1:1) chromatographiert. Es werden 4 mg eines Produktes erhalten, daß sich bei Aufbewahrung bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von zwei Tagen zersetzt.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 934 (8), 889 (32), 720 (100).

5.8.6 Reaktion des Azafulleroids 37 mit wäßriger Hydrazinlösung

Variante A (allgemein):

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 3 μl wäßriger Hydrazinlösung versetzt. Die Reaktionslösung wird 5 min unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird direkt chromatographiert.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes:

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 920 (15), 890 (100), 765 (50), 735 (20), 724 (35), 722 (65), 720 (100).

A1:

Bei der Chromatographie an Kieselgel (63-200 μm , Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform, 3. Chloroform/Methanol 20:1) werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

A2:

Bei der Chromatographie an Aluminiumoxid basisch (Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform) werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

A3:

Bei der Chromatographie an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Eluenten: 1. Toluol/Acetonitril 2:1, 2. Toluol) werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

Variante B (allgemein):

Es werden 15.0 mg (0.017 mmol) 1,6-[*N*-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (**37**) in 10 ml Toluol gelöst und mit 3 μl wässriger Hydrazinlösung versetzt. Die Reaktionslösung wird 5 min unter Argonatmosphäre bei 0 °C gerührt. Der Reaktionsansatz wird direkt chromatographiert.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes:

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): *m/z* (%): 919 (25), 889 (100), 765 (45), 724 (15), 722 (50), 720 (100).

A1:

Bei der Chromatographie an Kieselgel (63-200 μm , Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform, 3. Chloroform/Methanol 20:1) werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

A2:

Bei der Chromatographie an Aluminiumoxid basisch (Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform) werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

A3:

Bei der Chromatographie an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Eluenten: 1. Toluol/Acetonitril 2:1, 2. Toluol) werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

5.9 Addition von Aminen an das 1-Methoxy-2-[N-(6''-methylphenyl-sulfonyl)]amido-1,2-dihydro[60]fulleren (72)

5.9.1 Versuch der Addition von *N*-Ethylamin an 72

25.0 mg (0.027 mmol) **72** werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 5.0 µl 50proz. wäßriger Ethylaminlösung (entspricht 0.06 mmol Ethylamin) versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Dabei kann mittels Reaktionskontrolle zu keinem Zeitpunkt eine Produktbildung beobachtet werden. Nach 4 h ist das Ausgangsmaterial abgebaut.

5.9.2 Versuch der Addition von *N,N*-Diethylamin an 72

25.0 mg (0.027 mmol) **72** werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 5.0 µl 50proz. wäßriger Diethylaminlösung (entspricht 0.04 mmol Diethylamin) versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Dabei kann mittels Reaktionskontrolle zu keinem Zeitpunkt eine Produktbildung beobachtet werden. Nach 4 h ist das Ausgangsmaterial abgebaut.

5.9.3 Versuch der Addition von *N*-Methylamin an 72

25.0 mg (0.027 mmol) **72** werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 5.0 µl 50proz. wäßriger Methylaminlösung (entspricht 0.08 mmol Methylamin) versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Dabei kann mittels Reaktionskontrolle zu keinem Zeitpunkt eine Produktbildung beobachtet werden. Nach 4 h ist das Ausgangsmaterial abgebaut.

5.9.4 Versuch der Addition von *N,N*-Dimethylamin an **72**

25.0 mg (0.027 mmol) **72** werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 5.0 µl 50proz. wäßriger Dimethylaminlösung (entspricht 0.06 mmol Dimethylamin) versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Dabei kann mittels Reaktionskontrolle zu keinem Zeitpunkt eine Produktbildung beobachtet werden. Nach 4 h ist das Ausgangsmaterial abgebaut.

5.10 Photochemische Addition von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**34**) an C₆₀ und an C₆₀- und C₇₀-Monoaddukte

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die photochemischen Reaktionen:

Die Lösungen der Ausgangsverbindungen werden 20 min mit Argon gespült. Nach Zugabe des 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**34**) wird die Reaktionslösung auf Pyrexgläser mit Schraubkappen (Füllvolumen 12 ml) verteilt. Die Gläser werden in einem Photoreaktor mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt. Die Temperatur der Lösungen beträgt im nach oben offenen Rayonet-Reaktor bei eingeschaltetem Gebläse ca. 30 °C.

5.10.1 3',5'-Dioxo-4'-methyl-1',2',4'-triazabicyclo[3.2.0]heptano-[6',7':1,2]-[60]fulleren (**93**)

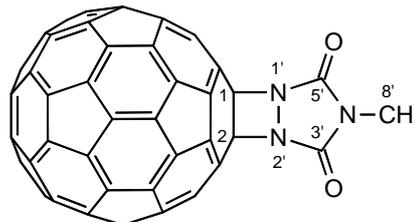
Eine Lösung aus 216 mg (0.300 mmol) C₆₀ und 113 mg (0.993 mmol) 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**34**) in 100 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan wird 5 h bestrahlt. Es tritt ein Farbwechsel von violett zu rötlichbraun ein. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 15 ml Toluol aufgenommen und durch einen Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird an Kieselgel (63-200 µm, Eluenten: 1. Toluol, 2. Toluol/Chloroform 4:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 145 mg (67%) nicht umgesetztes C₆₀. Nach dem Wechsel des Eluenten werden als 2. Fraktion 12 mg (5%) eines schwarzbraunen Feststoffes isoliert (in Chloroform gelöst: gelblichbraun).

$C_{63}H_3N_3O_2$ (833.02 g/mol)

NMR-Experimente: 1H , ^{13}C

1H -NMR (500.13 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 5:1): $d = 3.47$ (s, 3H, 8'-H).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 5:1): $d =$
 161.29 (3'-C, 5'-C), 147.80, 146.67, 146.45,
 146.32, 145.31, 144.99, 144.65, 144.50, 143.24,
 143.18, 143.07, 142.78, 142.49, 141.76, 140.57,
 139.84 (16 C_{60} sp^2 -C-Signale), 86.27 (1-C, 2-C),
 26.70 (8'-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2923m$ (CH_3), 1797m, 1728s ($C=O$), 1510m, 1432m, 1384m, 1183m, 1015m, 968w, 951w, 942w cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{max} > 220$ nm (ϵ): 254 (97900), 318 (34200), 418sh (2300), 456sh (1400), 537sh (800), 598sh (400), 677 (150) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 833 (100) $[M]^-$, 720 (65) $[M-C_3H_3N_3O_2]^-$,

5.10.2 3',5'-Dioxo-4'-methyl-1',2',4'-triazabicyclo[3.2.0]heptano-[6',7':3,4]-(*N*-*tert*-butoxycarbonylaziridino-[2'',3'':3,4]-[60]fulleren (94)

Eine Lösung aus 100 mg (0.120 mmol) *N*-*tert*-Butoxycarbonylaziridino-[60]fulleren (**20**) und 41 mg (0.36 mmol) TAD **34** in 100 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan wird 3 h bestrahlt. Die Farbe der Lösung ändert sich von weinrot nach rötlichbraun. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden

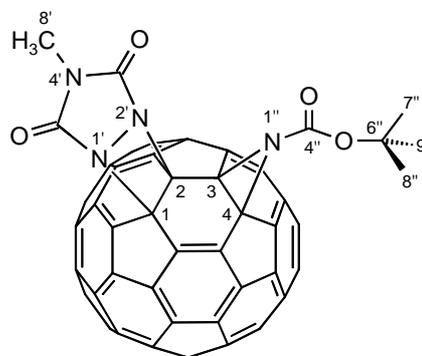
38 mg nicht umgesetztes Aziridinofulleren (**20**) erhalten. Die 2. Fraktion enthält 35 mg (31%) eines braunen Feststoffes (in Chloroform gelöst: gelblichbraun).

$C_{68}H_{12}N_4O_4$ (948.09 g/mol)

NMR-Experimente: 1H , ^{13}C

1H -NMR (500.13 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 4:1): d = 3.42 (s, 3H, 8'-H), 1.68 (s, 9H, 7''-H, 8''-H, 9''-H).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 4:1): d = 167.57 (3'-C, 5'-C), 161.42 (3'-C, 5'-C), 154.53 (4''-C), 154.17, 149.39, 149.34, 149.32, 148.99, 148.07, 147.06, 146.78, 146.65, 146.47, 146.43, 146.21, 145.69, 145.50, 145.29, 144.98, 144.85, 144.59, 144.52, 144.46, 144.41, 144.28, 144.19, 144.17, 144.15, 144.12, 144.02, 143.62, 143.48, 143.23, 143.21, 143.00, 142.92, 142.81, 142.62, 142.58, 142.40, 142.06, 141.91, 141.83, 141.50, 141.39, 140.97, 140.72, 140.35, 139.84, 139.31, 139.29, 138.51, 137.92, 137.18, 134.33, 132.48, 130.93, 128.74, 125.25 (56 C_{60} - sp^2 -Signale), 91.48 (1-C, 2-C, 3-C, 4-C), 84.63 (6''-C), 83.65 (1-C, 2-C, 3-C, 4-C), 74.34 (1-C, 2-C, 3-C, 4-C), 72.62 (1-C, 2-C, 3-C, 4-C), 28.07 (7''-C, 8''-C, 9''-C), 26.79 (8'-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2927m (CH_3), 1797m, 1731s ($C=O$), 1437m, 1385m, 1369m, 1298m, 1253m, 1221m, 1150s ($C-O-C$), 1016m, 728w cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} > 220 nm (ϵ): 256 (63500), 318 (24700), 423sh (3500), 457sh (2700) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 948 (100) [M] $^-$, 836 (15) [$M-C_3H_3N_3O_2$] $^-$.

5.10.3 Versuch der Addition von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**34**) an das Aziridinofulleren C₆₀NH (**21**)

Variante A:

Eine Lösung aus 50 mg (0.07 mmol) Aziridino-[60]fulleren **21** und 24 mg (0.21 mmol) TAD **34** in 60 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan wird 2 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (63-200 µm, Eluenten: 1. Toluol/Cyclohexan 1:1, 2. Chloroform) chromatographiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

Variante B:

Eine Lösung aus 50 mg (0.07 mmol) Aziridino-[60]fulleren **21** und 24 mg (0.21 mmol) TAD **34** in 60 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan wird für 6 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (63-200 µm, Eluenten: 1. Toluol/Cyclohexan 1:1, 2. Chloroform) chromatographiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

5.10.4 3',5'-Dioxo-4'-methyl-1',2',4'-triazabicyclo[3.2.0]heptano-[6',7':3,4]-1,6-(*N*-phenyl)aza[60]fulleroid (**95**)

Variante A:

Eine Lösung aus 45.0 mg (0.055 mmol) 1,2-(*N*-Phenyl)aziridino[60]fulleren (**46**) und 20 mg (0.21 mmol) TAD **34** in 50 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan wird 1 h bestrahlt. Die Farbe der Lösung ändert sich von weinrot nach rötlichbraun. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (63-200 µm, Eluent: Toluol/Chloroform 3:1) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 8 mg nicht umgesetztes Aziridinofulleren **46** erhalten. Die 2. Fraktion enthält 35 mg verunreinigtes Produkt. Zur weiteren Reinigung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 25 ml Toluol aufgenommen und mit präparativer HPLC (Bucky-Clutcher I, Eluent: Toluol) chromatographiert. Es werden 26 mg (51%) eines braunen Feststoffes isoliert (in Chloroform gelöst: gelblichbraun).

Variante B:

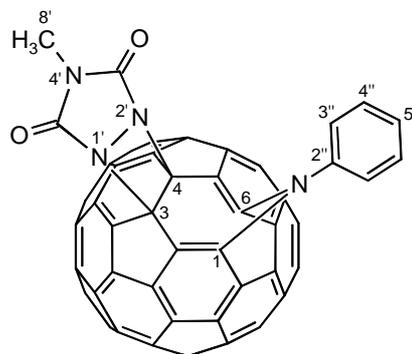
Eine Lösung aus 40.0 mg (0.049 mmol) 1,6-(*N*-Phenyl)aza[60]fulleroid (**47**) und 20 mg (0.21 mmol) TAD **34** wird 1 h bestrahlt. Die Farbe der Lösung ändert sich von violett nach rötlichbraun. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Chloroform 3:1) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 9 mg eines Gemisches aus C_{60} , nicht umgesetztem Azafulleroid **47** und Aziridinofulleren **46** erhalten. Die 2. Fraktion enthält 28 mg verunreinigtes Produkt. Zur weiteren Reinigung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 25 ml Toluol aufgenommen und mit präparativer HPLC (Bucky-Clutcher I, Eluent: Toluol) chromatographiert. Es werden 23 mg (50%) eines braunen Feststoffes isoliert (in Chloroform gelöst: gelblichbraun).

$\text{C}_{69}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (924.06 g/mol)

NMR-Experimente: ^1H , ^{13}C

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $d = 7.39$ (dd, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.4$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.6$ Hz, 2H, 4''-H, 6''-H), 7.25 (dd, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.1$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.6$ Hz, 2H, 3''-H, 7''-H), 7.13 (tt, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.1$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.4$ Hz, 1H, 5''-H), 2.68 (s, 3H, 8'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $d = 161.46$ (3'-C, 5'-C), 158.93, 149.33, 147.45, 146.93, 146.62, 146.48, 146.23, 146.15, 145.59, 145.24, 144.79, 144.45, 144.14, 144.12, 144.07, 143.88, 143.81, 143.79, 143.64, 143.23, 143.09, 142.58, 142.39, 142.31, 141.59, 141.37, 141.31, 138.85, 138.03, 135.90, 134.76, 133.33 (31 C_{60} sp^2 -C-Signale, 1''-C), 129.39 (4''-C, 6''-C), 122.79 (5''-C), 116.30 (3''-C, 7''-C), 91.90 (3-C, 4-C), 25.99 (8'-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2928m (CH₃), 1729s (C=O), 1600m, 1582m, 1512s, 1490m, 1434m, 1383m, 1179m, 1017m, 753m, 691m cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{\max} > 220 nm (ϵ): 254 (60200), 319 (17200), 413sh (4800), 423sh (3900), 453 (1200) nm.

MS (MALDI-TOF, pos. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 924 (100) [M]⁺, 811 (39) [M-C₃H₃N₃O₂]⁺.

5.10.5 3',5'-Dioxo-4'-methyl-1',2',4'-triazabicyclo[3.2.0]heptano-[6',7':5,6]-2,3-[N-(6''methylphenyl-sulfonyl)]aza[70]fulleroid (97)

Eine Lösung aus 70 mg (0.07 mmol) 2,3-[N-(6'-Methylphenylsulfonyl)]aza[70]fulleroid (**48**) und 20 mg (0.21 mmol) TAD **34** in 70 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan gelöst wird 2 h bestrahlt. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von orangerot nach gelblichbraun. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. wird der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (40-63 μ m, Eluent: 1. Toluol/Cyclohexan 2:1, 2. Chloroform) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält 6 mg (9%) nicht umgesetztes Azafulleroid **48**. Nach dem Wechsel des Eluenten werden als 2. Fraktion 17 mg (22%) eines braunen Feststoffes isoliert (in Chloroform gelöst: gelblichbraun).

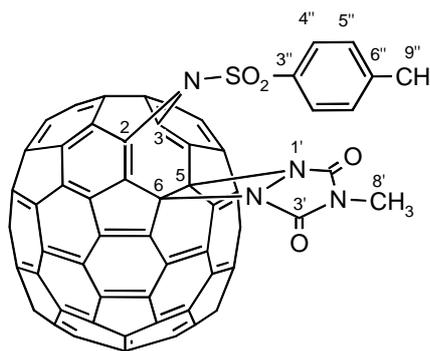
C₈₀H₁₀N₄O₄S (1122.44 g/mol)

NMR-Experimente: ¹H, ¹³C

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): **d** = 8.32 (d, ³J_(H,H) = 8.2 Hz, 2H, 4''-H, 8''-H), 7.62 (d, ³J_(H,H) = 8.2 Hz, 2H, 5''-H, 7''-H), 3.50 (s, 3H, 8'-H), 2.61 (s, 3H, 9''-H).

¹³C-NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): **d** = 161.59 (3'-C, 5'-C), 151.31, 149.73, 149.31, 149.28, 148.91, 148.89, 148.58, 147.71, 147.37, 146.94, 146.82, 146.63, 146.55, 146.48, 146.34, 146.22, 145.37, 145.00, 144.83, 144.78, 144.77, 144.76, 144.70, 144.41, 142.19, 139.95,

139.52, 139.39, 133.55, 133.28, 132.23,
131.29, 131.28, 130.99, 130.50, 130.35,
128.19, 127.01, 126.65, 125.26 (36 C₇₀
sp²-Signale, 3''-C, 4''-C, 5''-C, 6''-C, 7''-C,
8''-C, 9''-C), 91.83 (3-C, 4-C), 27.60 (8'-C),
21.85 (9''-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2930s (CH₃), 2857m, 1730ss (C=O), 1432s, 1374s, 1170m, 1086m,
1027m, 797m, 675m, 607m cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} > 220 nm (ϵ): 234 (175000), 329sh (36000), 350 (38000),
436sh (14500) nm.

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1122 (55) [M]⁻, 1009 (100)
[M-C₃H₃N₃O₂]⁻, 840 (25) [M-C₁₀H₁₀N₄O₄S]⁻.

5.11 Versuche zur Spaltung des Triazoldionringes in 3',5'-Dioxo-4'-methyl-1',2',4'-triazabicyclo[3.2.0]heptano-[6',7':3,4]-1,6-[N-(6'-methylphenylsulfonyl)]aza[60]fulleroid (39)

5.11.1 Reaktion von 39 mit wäss. Hydrazinlösung

Variante A (allgemein):

Eine Lösung aus 10 mg (0.01 mmol) **39** in 20 ml Chloroform wird mit 2 μ l wäss. Hydrazinlösung versetzt und für 5 min unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird direkt chromatographiert.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes:

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1002 (100), 890 (75), 848 (40),
720 (55).

A1:

Bei der Chromatographie an Kieselgel (63-200 μm , Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform, 3. Chloroform/Methanol 20:1) werden 3 mg (30%) des Ausgangsmaterials **39** und 2 mg (28%) C_{60} erhalten.

A2:

Bei der Chromatographie an Aluminiumoxid basisch (Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform) werden 2 mg (20%) des Ausgangsmaterials **39** und 2 mg (28%) C_{60} erhalten.

A3:

Bei der Chromatographie an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Eluenten: 1. Toluol/Acetonitril 2:1, 2. Toluol) werden 4 mg (40%) des Ausgangsmaterials **39** und 1 mg (14%) C_{60} erhalten.

Variante B (allgemein):

Eine Lösung aus 10 mg (0.01 mmol) **39** in 20 ml Chloroform wird mit 2 μl wäss. Hydrazinlösung versetzt und für 30 min unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird ohne weitere Aufarbeitung chromatographiert.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes:

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 890 (10), 724 (35), 722 (100), 720 (65).

B1:

Bei der Chromatographie an Kieselgel (63-200 μm , Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform, 3. Chloroform/Methanol 20:1) werden 4 mg eines Gemisches aus C_{60} , C_{60}H_2 und C_{60}H_4 erhalten.

B2:

Bei der Chromatographie an Aluminiumoxid basisch (Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform) werden 3 mg eines Gemisches aus C_{60} , C_{60}H_2 und C_{60}H_4 erhalten.

B3:

Bei der Chromatographie an Reversed Phase Kieselgel (RP-18, Eluenten: 1. Toluol/Acetonitril 2:1, 2. Toluol) werden 4 mg eines Gemisches aus C_{60} , $C_{60}H_2$ und $C_{60}H_4$ erhalten.

5.11.2 Reaktion von **39** mit Natriummethanolat

Variante A:

Eine Lösung aus 10 mg (0.01 mmol) **39** in 20 ml Toluol wird mit 1.0 mg (0.02 mmol) Natriummethanolat in 1 ml Methanol versetzt und für 1 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 μ m, Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform, 3. Chloroform/Methanol 20:1) chromatographiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes:

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1002 (100), 920 (60), 889 (50), 720 (100).

Variante B:

Eine Lösung aus 10 mg (0.01 mmol) **39** in 20 ml Toluol wird mit 1.0 mg (0.02 mmol) Natriummethanolat in 1 ml Methanol versetzt und für 1 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 μ m, Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform, 3. Chloroform/Methanol 20:1) chromatographiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes:

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1002 (10), 889 (15), 720 (100).

5.11.3 Reaktion von **39** mit Natrium-*iso*-propanolat

Variante A:

Eine Lösung aus 10 mg (0.01 mmol) **39** in 20 ml Toluol wird mit 1.0 mg (0.01 mmol) Natrium-*iso*-propanolat in 2 ml *iso*-Propanol versetzt und für 1 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 µm, Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform, 3. Chloroform/Methanol 20:1) chromatographiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes:

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): *m/z* (%): 1002 (100), 889 (15), 848 (35), 720 (100).

Variante B:

Eine Lösung aus 10 mg (0.01 mmol) **39** in 20 ml Toluol wird mit 1.0 mg (0.01 mmol) Natrium-*iso*-propanolat in 2 ml *iso*-Propanol versetzt und für 1 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 µm, Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform, 3. Chloroform/Methanol 20:1) chromatographiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes:

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): *m/z* (%): 1002 (10), 889 (15), 848 (20), 720 (100).

5.11.4 Reaktion von **39** mit Kaliumhydroxid

Variante A:

Eine Lösung aus 10 mg (0.01 mmol) **39** in 20 ml Toluol wird mit 1.0 mg (0.02 mmol) Kaliumhydroxid in 2 ml *iso*-Propanol versetzt und für 1 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 µm, Eluenten:

1. Toluol, 2. Chloroform, 3. Chloroform/Methanol 20:1) chromatographiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes:

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1002 (100), 890 (20), 848 (30), 720 (80).

Variante B:

Eine Lösung aus 10 mg (0.01 mmol) **39** in 20 ml Toluol wird mit 1.0 mg (0.02 mmol) Kaliumhydroxid in 2 ml *iso*-Propanol versetzt und für 1 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform, 3. Chloroform/Methanol 20:1) chromatographiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes:

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1002 (25), 889 (15), 848 (20), 720 (100).

Variante C:

Eine Lösung aus 10 mg (0.01 mmol) **39** in 20 ml Toluol wird mit 1.0 mg (0.02 mmol) Kaliumhydroxid in 2 ml dest. Wasser/Tetrahydrofuran 1:1 versetzt und für 1 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 μm , Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform, 3. Chloroform/Methanol 20:1) chromatographiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes:

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1002 (100), 889 (30), 848 (15), 720 (80).

Variante D:

Eine Lösung aus 10 mg (0.01 mmol) **39** in 20 ml Toluol wird mit 1.0 mg (0.02 mmol) Kaliumhydroxid in 2 ml dest. Wasser/Tetrahydrofuran 1:1 versetzt und für 1 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsansatz wird direkt an Kieselgel (63-200 µm, Eluenten: 1. Toluol, 2. Chloroform, 3. Chloroform/Methanol 20:1) chromatographiert. Es werden keine einheitlichen Produkte erhalten.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes:

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): *m/z* (%): 1002 (25), 889 (15), 848 (10), 720 (100).

5.11.5 Reaktion von **39** mit Säuren

Variante A (allgemein):

Eine Lösung aus 10 mg (0.01 mmol) **39** in 20 ml Toluol wird mit Säure versetzt und für 5 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wird zweimal mit je 10 ml dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten wäss. Phasen werden dreimal mit je 10 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlg. neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird i. Vak. auf 10 ml eingengt und an Kieselgel (63-200 µm, Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert. Es wird das Ausgangsmaterial **39** erhalten.

A1: Als Säure werden 2 ml konz Schwefelsäure verwendet.

A2: Als Säure werden 3 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure verwendet.

A3: Als Säure werden 3 ml Trifluoressigsäure verwendet.

Variante B (allgemein):

Eine Lösung aus 10 mg (0.01 mmol) **39** in 20 ml Toluol wird mit Säure versetzt und für 5 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird zweimal mit je 10 ml dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten wäss. Phasen werden dreimal mit je 10 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumhydrogen-

carbonatlg. neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird i. Vak. auf 10 ml eingengt und an Kieselgel (63-200 μm , Eluent: Toluol/Cyclohexan 1:1) chromatographiert.

A1: Als Säure werden 4 ml konz Schwefelsäure verwendet. Es werden 3 mg (42%) C_{60} erhalten.

A2: Als Säure werden 5 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure verwendet. Es werden 2 mg (28%) C_{60} erhalten.

A3: Als Säure werden 5 ml Trifluoressigsäure verwendet. Es wird das Ausgangsmaterial **39** zurückerhalten.

5.11.6 **Synthese von 1-[N-(6''-methylphenylsulfonyl)]amido-2-(4''-methylphenyl)-3',5'-dioxo-4'-methyl-1',2',4'-triazabicyclo[3.2.0]heptano-[6',7':3,4]-1,2-dihydro-[60]fulleren (98)**

Eine Lösung aus 30 mg (0.03 mmol) **39** in 50 ml Toluol und 10 ml Trifluoressigsäure wird für 4 h im Glasautoklaven auf 200 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wird zweimal mit je 50 ml dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten wäss. Phasen werden dreimal mit je 40 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlg. neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird i. Vak. auf 15 ml eingengt und an Kieselgel (63-200 μm , Eluenten: 1. Toluol, 2 Chloroform) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 5 mg eines Gemisches verschiedener Nebenprodukte erhalten. Anschließend wird mit Toluol solange eluiert, bis das Eluat farblos ist. Nach wechseln des Eluenten werden als 2. Fraktion 21 mg (64%) eines schwarzbraunen Feststoffes isoliert (in Chloroform gelöst: gelblich braun).

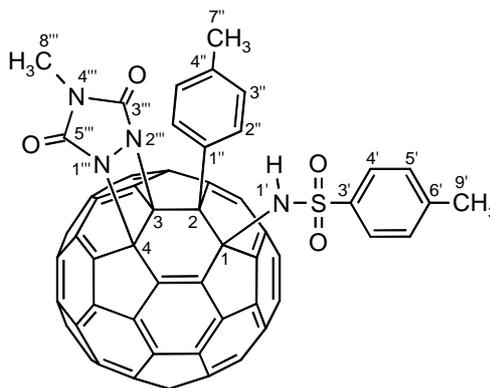
$\text{C}_{77}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (1094.11 g/mol)

NMR-Experimente: ^1H , $^1\text{H}\text{-D}_2\text{O}$ Austausch, ^{13}C , $^1\text{H}\text{-COSY}$, HSQC, HMBC

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.40 (s, 1H, 1'-H), 7.99 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.3$ Hz, 2H, 2''-H, 6''-H), 7.64 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.4$ Hz, 2H, 4'-H, 8'-H), 7.43 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.3$ Hz, 2H, 3''-H, 5''-H), 7.64 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.4$ Hz, 2H, 5'-H, 7'-H), 3.53 (s, 3H, 8'''-H), 2.53 (s, 3H, 7''-H), 2.37 (s, 3H, 9'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CD_2Cl_2): δ =

154.32 (3'''-C, 5'''-C), 152.32 (3'''-C, 5'''-C), 152.23, 148.34, 148.28, 148.11, 147.96, 147.95, 147.70, 147.62, 147.58, 147.56, 147.02, 147.00, 146.85, 146.65, 146.64, 146.63, 146.62, 146.61, 146.42, 146.41, 146.38, 145.53, 145.52, 145.38, 145.35, 145.34, 145.17, 145.04, 144.83, 144.70, 144.64 (3'-C), 144.28, 144.19, 144.15, 143.81, 143.25, 142.65, 142.63, 142.45, 141.83, 141.54, 141.39, 141.08, 140.31, 139.35, 139.34, 139.13, 138.37 (1''-C), 138.36, 137.78, 137.51, 136.49, 136.20, 135.23, 134.92, 134.63, 134.54 (4''-C), 133.66, 133.05 (56 $\text{C}_{60}\text{-sp}^2$ Signale), 132.41 (6'-C), 130.40 (2''-C, 6''-C), 129.52 (5'-C, 7'-C), 129.26 (4'-C, 8'-C), 127.15 (3''-C, 5''-C), 91.23 (3-C, 4-C), 81.19 (3-C, 4-C), 81.18 (1-C), 63.85 (2-C), 21.57 (9'-C), 21.23 (7''-C).



FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430s (NH), 2927s (CH_3), 2854m, 1731s (C=O), 1687ss (C=O), 1459s, 1395s, 1370s, 1341s, 1216m, 1184s, 1168ss, 1087s, 759m, 747m, 705m, 673m, 657m, 614m cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{\text{max}} > 220$ nm (ϵ): 240 (57000), 313 (18500), 432 (2000) nm..

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1094 (100) $[M]^-$, 939 (70) $[M-\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}]^-$.

MS (APCI, pos. Ionen, 45.4, 78.3): m/z (%): 1095 (20) $[M+\text{H}]^+$, 816 (100).

MS (APCI, pos. Ionen, He): m/z (%): 1095 $[M+\text{H}]^+$, 1031 $[M-63]^+$, 940 $[M-155+\text{H}]^+$.

5.11.7 Reaktion von **39** mit Trifluoressigsäure in *o*-Xylol

Eine Lösung aus 5 mg (5 μ mol) **39** in 10 ml *o*-Xylol und 3 ml Trifluoressigsäure wird für 4 h im Glasautoklaven auf 200 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wird zweimal mit je 5 ml dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten wäss. Phasen werden dreimal mit je 5 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlsg. neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak entfernt und der Rückstand in 5 ml Toluol aufgenommen. Es wird an Kieselgel (63-200 μ m, Eluenten: 1. Toluol, 2 Chloroform) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden Nebenprodukte eluiert. Nach wechseln des Eluenten werden als 2. Fraktion 1.5 mg eines schwarzbraunen Feststoffes isoliert (in Chloroform gelöst: gelblich braun).

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1108 (25), 953 (100).

5.11.8 Reaktion von **39** mit Trifluoressigsäure in Benzol

Eine Lösung aus 5 mg (5 μ mol) **39** in 10 ml Benzol und 3 ml Trifluoressigsäure wird für 4 h im Glasautoklaven auf 200 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wird zweimal mit je 5 ml dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten wäss. Phasen werden dreimal mit je 5 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlsg. neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 5 ml Toluol aufgenommen. Es wird an Kieselgel (63-200 μ m, Eluenten: 1. Toluol, 2 Chloroform) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden Nebenprodukte eluiert. Nach wechseln des Eluenten werden als 2. Fraktion 1 mg eines schwarzbraunen Feststoffes isoliert (in Chloroform gelöst: gelblich braun).

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1080 (15), 1021 (20), 1003 (100), 889 (40), 848 (20), 720 (15).

5.11.9 Reaktion von **39** mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan/Wasser

Eine Lösung aus 20 mg (0.02 mmol) **39** in 25 ml Dichlormethan wird mit 3 ml dest. Wasser und 10 ml Trifluoressigsäure versetzt und für 5 h im Glasautoklaven auf 130 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wird zweimal mit je 10 ml dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten wäss. Phasen werden dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlsg. neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen. Es wird an Kieselgel (63-200 µm, Eluenten: 1. Toluol, 2 Chloroform) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden Nebenprodukte eluiert. Nach wechseln des Eluenten werden als 2. Fraktion 6 mg eines verunreinigten Produkts erhalten. Zur weiteren Reinigung wird mit präparativer HPLC (RP-18, Eluent: Tetrahydrofuran/Acetonitril 1:1) chromatographiert. Es werden 4 mg eines scharzbraunen Feststoffes erhalten (in Chloroform gelöst: gelblich braun).

MS (MALDI-TOF, neg. Ionen, DCTB, 15 kV): m/z (%): 1020 (80), 720 (100).

6 Literatur und Anmerkungen

- [1] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3322-3330.
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- [3] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354-358.
- [4] a) K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakao, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Saito, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 67-71.
b) K. Kikuchi, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, T. Suzuki, Y. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9367-9368.
- [5] Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1009-1016.
- [6] a) M. Saunders, H.A. Jiménez-Vásquez, R.J. Cross, R.J. Poreda, *Science* **1993**, *259*, 1428-1430.
b) M. Saunders, R.J. Cross, H.A. Jiménez-Vásquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science* **1996**, *271*, 1693-1697.
- [7] J. Averdung, H. Luftmann, I. Schlachter, J. Mattay, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6977-6982.
- [8] a) G. Schick, T. Jarrosson, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2508-2512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2360-2363.
b) Y. Rubin, T. Jarrosson, G.-W. Wang, M.D. Bartberger, K.N. Houk, G. Schick, M. Saunders, R.J. Cross, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1591-1594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1543-1546.
- [9] R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature* **1993**, *363*, 685-693.
- [10] Übersichtsartikel und Monographien zur Chemie der Fullereene:
a) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189-1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138.
b) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
c) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 243-255.
d) W. Silwa, *Full. Sci. Techn.* **1995**, *3*, 243-281.
e) A. Hirsch, *Synthesis* **1995**, 895-912.
f) Hirsch, A. (Ed.), *Fullerenes and Related Structures*, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*.

- g) J. Mattay, L. Ulmer, A. Sotzmann in *Molecular and Supramolecular Photochemistry Vol. 8* (Hrsg.: V. Ramamurthy, K.S. Schanze), Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, **2001**, S. 637-752.
- [11] a) T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.J. Klein, G.E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 203-207.
b) H.W. Kroto, *Nature* **1987**, *329*, 529-531.
- [12] a) H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630-8633.
b) G.E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 451-456.
c) A.L. Balch, V.J. Catalano, J.W. Lee, M.M. Olmstead, S.R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8953-8955.
d) H.B. Bürgi, P. Venugopalan, D. Schwarzenbach, F. Diederich, C. Thilgen, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2155-2159.
- [13] R.C. Haddon, *Science* **1993**, *261*, 1545-1550.
- [14] a) W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147-149.
b) S. Liu, Y.-L. Lu, M.M. Kappes, J.A. Ibers, *Science* **1991**, *254*, 408-410.
- [15] R. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3731-3734.
- [16] N. Matsuzawa, D.A. Dixon, T. Fukunaga, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7594-7604.
- [17] a) D.E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2861-2862.
b) P.W. Fowler, R.C. Batten, D.E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3103-3104.
- [18] R.D. Johnson, G. Meijer, J.R. Salem, D.S. Bethune, *J. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3619-3621.
- [19] a) R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2837-2842.
b) R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1676-1685.
c) R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 243-249.
d) R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3385-3389.
e) R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 127-133.
- [20] a) R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 459-464.
b) R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 165-169.

- [21] a) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978-3980.
b) F. Zhou, C. Jehoulet, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 11004-11006.
- [22] T.A. Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J.M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1075-1078.
- [23] C. Knapp, K.-P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 433-437.
- [24] B. Pietzak, M. Waiblinger, T.A. Murphy, A. Weidinger, M. Höhne, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 259-263.
- [25] X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1595-1596.
- [26] a) H. Nagashima, H. Terasaki, E. Kimura, K. Nakajima, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1246-1248.
b) H. Nagashima, H. Terasaki, Y. Saito, K. Jinno, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4966-4967.
- [27] a) Y. Murata, K. Komatsu, T.S.M. Wan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7061-7064.
b) H. Okamura, Y. Murata, M. Minoda, K. Komatsu, T. Miyamoto, T.S.M. Wan, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8500-8502.
- [28] A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1061-1067.
- [29] K. Komatsu, Y. Murata, N. Takimoto, S. Mori, N. Sugita, T.S.M. Wan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6101-6104.
- [30] G. Schick, K.-D. Kampe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2023-2024.
- [31] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957-1959.
- [32] P.S. Ganaphati, S.H. Friedmann, G.L. Kenyon, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2954-2955.
- [33] Die bei Additionen an [6,6]-Doppelbindungen entstehenden Fullerenderivate mit sp³-hybridisierten C-Atomen im Fullerenengerüst werden je nach Zahl der Addenden als Di-, Tetra- oder Polyhydrofullerene bezeichnet. Die Lokanden, z.B. 1,2- oder 1,4- geben dabei die Positionen der Addenden am Fullerenengerüst an.
- [34] a) J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, S.A. Hill, E. Wassermann, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3576-3578.
b) J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, S.A. Hill, E. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5454-5455.

- c) J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, E. Wassermann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1425-1429.
- [35] P.N. Keizer, J.R. Morton, K.F. Preston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1259-1261.
- [36] 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*, 1213-1226.
- [37] P.J. Krusic, D.C. Roe, E. Johnston, J.R. Morton, K.F. Preston, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1736-1738.
- [38] M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1296-1298.
- [39] I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1755-1757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1607.
- [40] B. Kräutler, T. Müller, J. Mayollo, K. Gruber, C. Kratky, P. Ochsenbein, D. Schwarzenbach, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1294-1296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1203.
- [41] V.M. Rotello, J.B. Howard, T. Yadev, M.M. Conn, E. Viani, L.M. Giovane, A.L. Lafleur, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1561-1562.
- [42] A. Gügel, P. Belik, M. Walter, A. Kraus, E. Harth, M. Wagner, J. Spickermann, K. Müllen, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5007-5014.
- [43] G. Torres-Garcia, H. Luftmann, C. Wolff, J. Mattay, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2752-2756.
- [44] M.S. Meier, M. Poplawska, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4524-4525.
- [45] H. Irngartinger, C.-M. Köhler, U. Huber-Patz, W. Krätschmer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 581-584.
- [46] T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10366-10367.
- [47] D. Brizzolara, J.T. Ahlemann, H.W. Roesky, K. Keller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 745-747.
- [48] W. Duczec, H.-J. Niclas, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2457-2458.
- [49] a) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799.
b) M. Maggini, G. Scorrano, A. Bianco, C. Toniolo, R.P. Sijbesma, F. Wudl, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 305-306.

- c) M. Maggini, A. Karlsson, L. Pasimeni, G. Scorrano, M. Prato, L. Valli, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2985-2988.
- d) F. Novello, M. Prato, T. Da Ros, M. De Amici, A. Bianco, C. Toniolo, M. Maggini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 903-904.
- [50] M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandonà, G. Famia, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5221-5234.
- [51] S.R. Wilson, Y. Wang, J. Cao, X. Tan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 775-778.
- [52] L. Gan, D. Zhou, C. Luo, H. Tan, C. Huang, M. Lü, J. Pan, Y. Wu, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1954-1961.
- [53] a) T. Suzuki, Q. Li, K.C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7300-7301.
- b) T. Suzuki, Q. Li, K.C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7301-7302.
- c) M. Prato, V. Lucchini, M. Maggini, E. Stimpfl, G. Scorrano, M. Eiermann, T. Suzuki, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8479-8480.
- d) L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 1231-1250.
- e) A.B. Smith III, R.M. Strongin, L. Brard, G.T. Furst, W.J. Romanow, K.G. Owens, R.J. Goldschmidt, R.C. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5492-5502.
- [54] R.A. Janssen, J.C. Hummelen, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 544-545.
- [55] G. Schick, A. Hirsch, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4283-4296.
- [56] a) M. Prato, Q.C. Li, F. Wudl, V. Lucchini, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1148-1150.
- b) C. Bellavia-Lund, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 943-946.
- c) T. Grösser, M. Prato, V. Lucchini, A. Hirsch, F. Wudl, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1462-1464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1343.
- [57] a) G. Schick, T. Grösser, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2289-2290.
- b) B. Nuber, A. Hirsch, *Full. Sci. Techn.* **1996**, 4, 715-728.
- c) G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser, T. Clark, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 935-943.
- [58] a) J. Averdung, J. Mattay, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5407-5420.
- b) J. Averdung, G. Torres-Garcia, H. Luftmann, I. Schlachter, J. Mattay, *Full. Sci. Techn.* **1996**, 4, 633-654.
- [59] C.K.-F. Shen, H. Yu, C.-G. Juo, K.-M. Chien, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 744-748.

- [60] M. Casas, M. Duran, J. Mestres, N. Martín, M. Solà, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 433-442.
- [61] Mit Iminofulleren werden all diejenigen Fullerenderivate bezeichnet, die mit einem Stickstoffatom in Form einer Brücke zweifach verbunden sind.
- [62] P. Ceroni, F. Conti, C. Corvaja, M. Maggini, F. Paolucci, S. Roffia, G. Scorrano, A. Toffoletti, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 156-163.
- [63] M.H. Hall, H. Lu, P.B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1349-1354.
- [64] M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *Chem. Lett.* **1992**, 2333-2334.
- [65] a) X. Zhang, A. Romero, C.S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11024-11025.
b) X. Zhang, A. Fan, C.S. Foote, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5456-5461.
- [66] a) R.S. Wilson, N. Kaprindis, Y. Wu, D.I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8495-8496.
b) D.I. Schuster, J. Cao, N. Kaprindis, Y. Wu, A.W. Jensen, Q. Lu, H. Wang, R.S. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5639-5647.
- [67] T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1605-1606.
- [68] J. Averdung, J. Mattay, D. Jacobi, W. Abraham, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2543-2552.
- [69] J. Averdung, H. Luftmann, J. Mattay, K.-U. Claus, W. Abraham, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2957-2958.
- [70] P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9408-9409.
- [71] a) J.M. Hawkins, A. Meyer, T.A. Lewis, U. Bunz, R. Nunlist, G.E. Ball, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7954-7955.
b) J.M. Hawkins, A. Meyer, M. Nambu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9844-9845.
- [72] a) A. Hirsch, I. Lamparth, H.R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453-455, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437.
b) A. Hirsch, I. Lamparth, H.R. Karfunkel in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: K.M. Kadish, R. Ruoff), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1994**, S. 734-746.
- [73] F. Djojo, A. Herzog, I. Lamparth, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1537-1547.
- [74] Q. Lu, D.I. Schuster, S.R. Wilson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4764-4768.
- [75] L. Pasimeni, A. Hirsch, I. Lamparth, A. Herzog, M. Maggini, M. Prato, C. Corvaja, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12896-12901.

- [76] a) G. Schick, L. Kvetko, B.A. Johnson, I. Lamparth, R. Lunkwitz, B. Ma, S.I. Khan, M.A. Garcia-Garibay, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3246-3247.
b) K. Hutchison, J. Gao, Y. Rubin, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5611-5612.
- [77] K. Kordatos, S. Bosi, T. Da Ros, A. Zambon, V. Lucchini, M. Prato, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2802-2808.
- [78] C.C. Henderson, R.A. Assink, P.A. Cahill, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 803-805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 786.
- [79] E.F. Paulus, C. Bingel, *Acta Chryst. C* **1995**, *51*, 143-146.
- [80] H.L. Anderson, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1691-1694; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1628.
- [81] Y. Tezuka, N. Kawasaki, H. Yajima, T. Ishi, T. Oyama, K. Takeuchi, A. Nakao, C. Katayama, *Acta Chryst. C* **1996**, *52*, 1008-1010.
- [82] M.-J. Arce, A.L. Viado, S.I. Khan, Y. Rubin, *Organometallics* **1996**, *15*, 4340-4342.
- [83] A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H.R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385-9386.
- [84] F. Djojo, A. Hirsch, S. Grimme, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3027-3039.
- [85] L.-L. Shiu, K.-M. Chine, T.-Y. Liu, T.-I. Lin, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1159-1160.
- [86] J.C. Hummelen, M. Prato, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7003-7004.
- [87] a) I. Lamparth, B. Nuber, G. Schick, A. Skiebe, T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2473-2476; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2257.
b) J. Zhou, A. Rieker, T. Grösser, A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1-5.
- [88] C.K.-F. Shen, K.-M. Chien, C.-G. Juo, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9242-9244.
- [89] B.R. Weedon, R.C. Haddon, H.P. Spielmann, M.S. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 335-340.
- [90] F. Djojo, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 344-356.
- [91] S.R. Wilson, Q. Lu, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5707-5710.
- [92] a) I. Lamparth, A. Hirsch in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: R. Ruoff, K.M. Kadish), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1995**, S. 1116-1124.

- b) A. Hirsch, I. Lamparth, G. Schick, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 1725-1734.
- [93] a) L. Isaacs, R.F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2434-2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2339.
b) F. Cardullo, L. Isaacs, F. Diederich, J.P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 797-799.
- [94] a) W. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2504-2508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2356-2360.
b) W. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3263-3267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3133-3137.
b) W. Qian, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9564-9565.
- [95] L. Ulmer, *Diplomarbeit, Universität Kiel* **1997**.
- [96] C. Siedschlag, *Dissertation, Universität Kiel* **1998**.
- [97] W. Lwowski in *Azides and Nitrenes; Reactivity and Utility* (Hrsg.: E.F.V. Scriven), Academic Press, Orlando, FL, **1984**, S. 205-246 und dort zitierte Quellenangaben.
- [98] a) D.S. Breslow in *Nitrenes* (Hrsg.: W. Lwowski), Wiley-Interscience, New-York, **1970**, S. 245-303.
b) J. Backes, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **1992**, Bd. E16c, S. 67-316.
- [99] R.L. Hale, L.H. Zalkow, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 1393-1405.
- [100] M.E. Sigman, T. Autrey, G.B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4297-4305.
- [101] W. Lwowski, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 922-931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 897.
- [102] L.F. Tietze, F. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im org. chem. Praktikum*, 2. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**, S. 270-271.
- [103] L. Ulmer, G. Torres-Garcia, C. Wolff, J. Mattay, H. Luftmann in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: R. Ruoff, K.M. Kadish), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1997**, S. 306-312.
- [104] T. Akasaka, E. Mitsuhide, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2627-2628.
- [105] S.R. Wilson, Q. Lu, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6496-6498.
- [106] A. Hermann, M. Rüttimann, C. Thilgen, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta.* **1995**, *78*, 1673-1704.
- [107] A.B. Smith III, R.M. Strongin, L. Brard, G.T. Furst, J.H. Atkins, W.J. Romanow, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1904-1905.
- [108] H. Irngartinger, C.-M. Köhler, G. Baum, D. Fenske, *Liebigs. Ann.* **1996**, 1609-1614.

- [109] E.W. Godly, R. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1411-1434.
- [110] a) M.S. Meier, G.-W. Wang, R.C. Haddon, C.P. Brock, M.A. Lloyd, J.P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2337-2342.
b) A.F. Kiely, R.C. Haddon, M.S. Meier, J.P. Selegue, C.P. Bratt, B.O. Patrick, G.-W. Wang, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7971-7972.
- [111] Einführungen in die Cyclovoltammetrie finden sich in:
a) B. Speiser, *Chem. i. u. Zeit* **1981**, *15*, 62-67.
b) J. Heinze, *Angew. Chemie* **1984**, *96*, 823-840.
c) R.R. Brown, J.R. Sandifer in *Physical Methods in Chemistry* (Hrsg.: B.W. Rossiter, J.F. Hamilton), 2. Aufl., Bd. II, Wiley, New York, **1986**, S. 273-432.
- [112] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [113] L. Dunsch, A. Bartl, U. Feist, F. Zeigs, J. Osterodt, F. Vögtle in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives* (Hrsg.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), World Scientific, Singapur, London, **1995**, S. 151-154.
- [114] J. Averdung, *Dissertation, Universität Münster* **1996**.
- [115] a) J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeg, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532-538.
b) A. Ikeda, C. Fukuhara, M. Kawaguchi, M. Numata, S. Shinkai, S.-G. Liu, L. Echegoyen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 307-310.
- [116] a) C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaacs, H.L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1334-1344.
b) C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Hermann, M. Rüttimann, J. Crassous, F. Cardullo, L. Echegoyen, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7860-7868.
c) A.G. Avent, P.R. Birkett, M. Carano, A.D. Darwish, H.W. Kroto, J.O. Lopez, F. Paolucci, S. Roffia, R. Taylor, N. Wachter, D.R.M. Walton, F. Zerbetto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 140-145.
- [117] a) D. Klamann, G. Hofbauer, *Liebigs. Ann. Chem.* **1953**, *581*, 182-193.
b) D. Klamann, G. Hofbauer, *Monatsh. Chem.* **1953**, *84*, 62-76.
- [118] a) D. Klamann, H. Bertsch, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 212-217.
b) D. Klamann, H. Bertsch, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1427-1431.
c) D. Klamann, H. Bertsch, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1688-1690.
- [119] D. Klamann, E. Fabienke, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 721-724.

- [120] a) HSQC: **h**eteronuclear **s**ingle **q**uantum **c**oherence, HMBC: **h**eteronuclear **m**ultiple **b**ond **c**orrelation, INADEQUATE: **i**ncredible **n**atural **a**bundance **d**ouble **q**uantum **t**ransfer **e**xperiment; siehe: S. Braun, H.-O. Kalinowski, F. Berger, *105 and more NMR-experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- b) W.R. Croasmun, R.M.K. Carlson, *Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH, New York, Weinheim, Cambridge **1994**.
- [121] Aufgrund von Überlagerungen von Resonanzlinien, die durch unvollständige Auflösung verursacht werden, ist nicht in allen ^{13}C -NMR-Spektren die für die jeweilige Symmetrie charakteristische Zahl von Signalen für die Fulleren-C-Atome zu erkennen; Theoretisch zu erwartende Zahl für C_{2v} -Symmetrie: 17 Signale, C_S -Symmetrie: 32 Signale, C_1 -Symmetrie: 60 Signale. Unter Berücksichtigung von Linienverbreiterungen und erhöhten relativen Intensitäten kann aus der Signalzahl dennoch auf die Symmetrie des Fullerenderivats geschlossen werden.
- [122] Es müssen vergleichsweise lange D6 Wartezeit gewählt werden, damit C-H Korrelationen mit sehr kleinen Kopplungskonstanten aufgebaut werden können. Für 3J -Kopplungen wurde $D6 = 0.07 \text{ sec}$ und für 4J -Kopplungen wurde $D6 = 0.30 \text{ sec}$ gewählt.
- [123] H. Günther, *NMR-Spektroskopie, Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1992**, 3., neubearbeitete und erweiterte Aufl., S. 108, Gleichung: $^3J = 7 + (-1)\cos\Phi + 5 \cos 2\Phi$.
- [124] Alle Rechnungen wurden mit dem Programm Titan 1.0.5., Wavefunction Inc., Schrödinger Inc. durchgeführt.
- [125] A.G. Avent, P.R. Birkett, A.D. Darwish, S. Houlton, R. Taylor, K.S.T. Thomson, X.-W. Wei, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 782-786.
- [126] a) E. Koerner von Gustorf, D.V. White, B. Kim, D. Hess, J. Leitich, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 1155-1165.
- b) M.E. Burrage, R.C. Cookson, S.S. Gupte, I.D.R. Stevens, *J. Chem. Soc., Perkin II* **1975**, 1325-1334.
- c) S.M. Weinreb, R.R. Staib, *Tetrahedron* **1982**, 38, 3087-3128.
- d) S. Grabowski, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7951-7954.
- e) G.W. Breton, J.H. Shugart, C.A. Hughey, S.M. Perala, A.D. Hicks, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3185-3187.

- [127] a) D.P. Kjell, R.S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *106*, 5368-5370.
b) S.J. Hamrock, R.S. Sheridan, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5509-5512.
c) D.P. Kjell, R.S. Sheridan, *Journal of Photochem.* **1985**, *28*, 205-213.
d) G.W. Breton, K.A. Newton, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2863-2869.
- [128] a) D.P. Kjell, R.S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4111-4114.
b) N. Bahr, E. Beckmann, K. Mathauer, D. Hunkler, M. Keller, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 429-440.
c) M. Bols, R.G. Hazell, Ib B.Thomsen, *Chem Eur. J.* **1997**, *3*, 940-947.
- [129] a) J.A. Pincock, L.M. Druet, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3251-252.
b) D. Kaufmann, A. Meijere, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3134-3150.
- [130] a) R.R. Schmidt, R. Scheibe, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1307-1320.
b) W. Adam, O. De Lucchi, I. Erden, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4806-4809.
c) S.F. Nelsen, Y. Wang, R.K. Hiyashi, D.R. Powell, F. Neugebauer, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2981-2988.
- [131] W.E. Billups, W. Luo, A. Gonzalez, D. Argullo, L.B. Alemany, T. Marriott, M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, A. Khong, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 171-174.
- [132] H.G.O. Becker, *Organikum*, 20. Aufl., Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, **1996**, S. 685-708.
- [133] L. Ulmer, J. Mattay, G. Torres-Garcia, H. Luftmann, *Eur. J. Mass. Spectrom.* **2000**, *6*, 49-52.

Curriculum vitae

Name:	Lars Ulmer
Geburtsdatum:	22.11.1969
Geburtsort:	Freiburg i. Brsg.
Eltern:	Dr. Jan Ulmer Maren Ulmer, geb. Ewald
Familienstand:	verheiratet mit Heidi Ulmer, geb. Krex drei Kinder: Jonathan, Lukas und Johanna
Staatsangehörigkeit:	Deutsch
Schulbildung:	
1976 - 1978	Grundschule Löffelstelzen
1978 - 1980	Grundschule Bad Mergentheim
1980 - 1986	Deutsch-Orden-Gymnasium in Bad Mergentheim
1986 - 1989	Bornbrook Gymnasium in Hamburg-Bergedorf
25.05.1989	Allgemeine Hochschulreife
Zivildienst:	
06/1989 – 09/1990	im Rehabilitierungszentrum für Querschnittlähmungen im Unfallkrankenhaus Hamburg-Boberg
Studium:	
10/1990 – 11/1993	Grundstudium im Studiengang Diplom-Chemie der Christian-Albrechts- Universität Kiel,
12.11.1993	Vordiplom
12/1993 – 06/1997	Hauptstudium im Studiengang Diplom-Chemie der Christian-Albrechts- Universität Kiel,
03.06.1997	Hauptdiplom
06/1997 – 12/1998	Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. J. Mattay am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts- Universität Kiel und
01/ 1999 – dto	an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.
Tätigkeiten:	
10/1996-03/1997	Wiss. Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
06/1997-12/1998	Wiss. Mitarbeiter am Institut für Organische der Christian- Albrechts-Universität zu Kiel.
01/1999-dto	Wiss. Mitarbeiter an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Meine akademischen Lehrer waren:

Brodowsky, Dreizler, Friedrichsen, Guarnieri, Hadenfeld, Homburg, Kuck, Lagaly, Lünig, Mäder, Mattay, Müller-Buschbaum, Pfister, Popkirov, Preetz, Schaller, Schiemenz, Schindler, Stahl, Stamm, Sutter, Temps, Tochtermann, Vowinkel, Wanselov, Weber.