

(8000 U min<sup>-1</sup>, 25 min), der Überstand abgesaugt, der Feststoff mit THF verrieben und das Gemisch ein zweites Mal zentrifugiert. Das im Vakuum getrocknete metallierte kationische Porphyrin (2.87 mg, 2.3 µmol) wurde in 150 µL wasserfreiem DMF gelöst und mit Carbonyldiimidazol (CDI, 7.11 mg, 44 µmol) versetzt. Nach 13 h wurde 1-Hydroxybenzotiazol (12 mg, 88 µmol) zugegeben und nach 4 h bei Raumtemperatur das überschüssige CDI durch Zugabe von 20 µL 0.2 M Hepes-Puffer, pH 8, hydrolysiert. Nach 30 min wurde die Lösung zu 2.1 Einheiten optischer Dichte (1 Einheit optischer Dichte liefert in 1.0 mL 0.1 M NaCl bei pH 7.0 und hier  $\lambda = 260$  nm eine Absorption von 1.0 bei einer Küvettenlänge von 1 cm, 13.4 nmol) des NH<sub>2</sub>-19mer-Oligonukleotids in 20 µL Puffer gegeben (dieses Oligonukleotid wurde mit der automatischen Phosphoramidit-Methode hergestellt und in der 5'-Position nach der Methode von Wachter et al. [23] funktionalisiert). Die Lösung wurde 20 h bei 37°C inkubiert. Anschließend wurden die Lösungsmittel im Vakuum (Speed-Vac) entfernt, der Rückstand in 500 µL Wasser aufgenommen und diese Lösung auf eine mit Wasser aquilibrierte Bio-Gel-P-2(F)-Säule (2.5 g, 10 mL) von Bio-Rad gegeben. Das Rohprodukt wurde durch HPLC gereinigt (Gen-Pak-Fax-Säule von Waters; A = 0.025 M Tris · HCl, pH 8.5; B = A + 1 M NaCl; lineare Gradient: 10 bis 90% B innerhalb von 45 min; Fließgeschwindigkeit = 0.7 mL min<sup>-1</sup>; 2-Kanal-Diodenarray-Detektor) und auf einem Bio-Gel-P-2(F)-Bett (2 g, Wasser) entsalzt. Ein Vergleich der UV/Vis-Spektren vor und nach dem Entsalzen zeigte keinen Verlust an Produkt. Die spektrophotometrischen Daten sind: Oligonukleotid:  $\epsilon_{260} = 1.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; Mn<sup>III</sup>-Porphyrin:  $\epsilon_{466} = 0.98 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; Hybrideinheiten berechnet:  $\epsilon_{466}/\epsilon_{260} = 0.62$ , gemessen:  $A_{468}/A_{264} = 0.63$ . Die Ausbeute betrug nach dem letzten Reinigungsschritt und dem Entsalzen 25% (UV-spektroskopisch bei 264 nm bestimmt). Die HPLC-Retentionszeit des Konjugats betrug 20.1 min, die des freien Oligonukleotids 22.6 min.

In jeder DNA-Spaltungsreaktion (siehe Abb. 1) wurden 3.75 nm des 5'-markierten 35mers (21 300 cpm/nmol<sup>-1</sup>, 9.6 nCi/nmol<sup>-1</sup>), 0.1 nm bis 1 µM des Mn-trisMPyP-19mers (DNA-Spalter/Target-Verhältnis von 0.026 bis 260) und 400 µM an Nukleotiden von Doppelstrang-DNA aus Lachshoden (3000 Äquivalente in bezug auf das 35mer) in einer Lösung, 125 mM an NaCl und 50 mM an Tris · HCl-Puffer (pH 8), eingesetzt. Zur Hybridisierung des freien Mn-trisMPyP-19mers mit dem 35mer wurde das Gemisch 3 min auf 90°C erhitzt, anschließend innerhalb von 4 h auf 37°C abgekühlt und ca. 12 h bei 4°C aufbewahrt. Alle Tests (Gesamtvolumen 16 µL) wurden bei 4°C durchgeführt. Bei den Umsetzungen ohne Konjugat wurde das freie 19mer mit dem 35mer hybridisiert und dann mit 1 nm bis 1 µM des DNA-Spalters Mn-TMPyP ohne Vektor (Pentaacetat von meso-Tetrakis(N-methylpyridino)porphyrinatomanagan(III); zur Herstellung siehe Lit. [11]) 15 min bei 4°C vorinkubiert, bevor KHSO<sub>4</sub> zugegeben wurde. Die DNA-Spaltungsreaktionen wurden durch die Zugabe von 1 mM KHSO<sub>4</sub> gestartet. Nach 1 h bei 4°C wurden die Reaktionen mit 40 mM Hepes-Puffer (pH 8) gestoppt und die Mischungen 30 min auf 90°C erhitzt (alle angegebenen Konzentrationen sind Endkonzentrationen). Nach dem Kühlen auf 4°C wurden die Proben mit 1 µL tRNA auf Hefe (10 mg mL<sup>-1</sup>) und 100 µL 0.3 M Natriumacetat in Wasser (pH 5.2) verdünnt, mit 300 µL Ethanol ausgefällt und schließlich mit 75proz. Ethanol gespült und lyophilisiert. Die DNA-Fragmente wurden durch Elektrophorese an 20proz. Polyacrylamidgel unter denaturierenden Bedingungen (7 M Harnstoff) wie früher beschrieben [12] analysiert.

Eingegangen am 4. November,  
veränderte Fassung am 22. Dezember 1992 [Z 5663/5665]

- [1] P. C. Zamecnik, M. L. Stephenson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1978**, *75*, 280.
- [2] S. Agrawal, T. Ikeuchi, D. Sun, A. Konodka, J. Maizel, P. C. Zamecnik, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, *86*, 7790.
- [3] E. Uhlmann, A. Peyman, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 543.
- [4] a) *Prospects for Antisense Nucleic Acid Therapy of Cancer and AIDS* (Hrsg.: E. Wickstrom), Wiley-Liss, New York, **1991**; b) M. Matsukura, H. Mitsuya, S. Broder in [4a], S. 159.
- [5] L. Leserman, G. Degols, P. Machy, J. P. Leonetti, N. Mechté, B. Lebleu in [4a], S. 25.
- [6] C. MacKellar, D. Graham, D. W. Will, S. Burgess, T. Brown, *Nucleic Acids Res.* **1992**, *20*, 3411.
- [7] C. A. Stein, R. Pal, A. L. DeVico, G. Hoke, S. Mumbauer, O. Kinstler, M. G. Sarngadharan, R. L. Letsinger, *Biochemistry* **1991**, *30*, 2439.
- [8] H. E. Moser, P. B. Dervan, *Science* **1987**, *238*, 645.
- [9] D. Sigman, *Biochemistry* **1990**, *29*, 9097.
- [10] a) V. Vlassov, L. A. Yakubov in [4a], S. 243; b) T. Le Doan, L. Perrouault, C. Hélène, M. Chassignol, N. T. Thuong, *Biochemistry* **1986**, *25*, 6736; T. Le Doan, L. Perrouault, M. Chassignol, N. T. Thuong, C. Hélène, *Nucleic Acids Res.* **1987**, *15*, 8643; T. Le Doan, D. Praseuth, L. Perrouault, M. Chassignol, N. T. Thuong, C. Hélène, *Bioconjugate Chem.* **1990**, *1*, 108.
- [11] J. Bernadou, G. Pratviel, F. Bennis, M. Girardet, B. Meunier, *Biochemistry* **1989**, *28*, 7268.
- [12] M. Pitié, G. Pratviel, J. Bernadou, B. Meunier, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 3967.
- [13] R. J. Fiel, E. Mark, T. Button, S. Gilani, D. Musser, *Cancer Lett.* **1988**, *40*, 23.

- [14] L. Ding, J. Balzarini, D. Schols, B. Meunier, E. De Clercq, *Biochem. Pharmacol.* **1992**, *44*, 1675.
- [15] S. Wain-Hobson, P. Sonigo, O. Danos, S. Cole, M. Alizon, *Cell* **1985**, *40*, 9.
- [16] T. Shimada, H. Fugii, B. Maier, S. Hayashi, H. Mitsuya, S. Broder, A. W. Nienhuis, *Antiviral Chem. Chemother.* **1991**, *2*, 133.
- [17] G. Szakiel, M. Pawlita, *J. Virol.* **1991**, *65*, 468.
- [18] G. Pratviel, J. Bernadou, B. Meunier, *Biochem. Pharmacol.* **1989**, *38*, 133.
- [19] L. Ding, J. Bernadou, B. Meunier, *Bioconjugate Chem.* **1991**, *2*, 201.
- [20] L. Ding, G. Etemad-Moghadam, S. Cros, C. Aclair, B. Meunier, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 900.
- [21] *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology-Nucleic Acids* (Hrsg.: G. Fasman), 3. Aufl., CRC Press, **1975**, S. 175.
- [22] C. Casas, B. Saint-Jalmes, C. Loup, C. J. Lacey, B. Meunier, *J. Org. Chem.* **1993**, im Druck.
- [23] L. Wachter, J. A. Jablonski, K. L. Ramachandran, *Nucleic Acids Res.* **1986**, *14*, 7985.

## Transferhydrierung und -deuterierung von Buckminsterfullerenen C<sub>60</sub> durch 9,10-Dihydroanthracen bzw. 9,9',10,10'-[D<sub>4</sub>]Dihydroanthracen\*\*

Von *Christoph Rüchardt\**, *Matthias Gerst*, *Jochen Ebenhoch*, *Hans-Dieter Beckhaus*, *Eleanor E. B. Campbell*, *Ralf Tellmann*, *Helmut Schwarz*, *Thomas Weiske* und *Stephan Pitter*

Seit der Entdeckung und Charakterisierung von Buckminsterfullerenen C<sub>60</sub> wurden viele Versuche zu dessen Derivatisierung unternommen<sup>[1]</sup>. Auch die hydrierten Fullerene C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> waren Gegenstand zahlreicher, meist theoretischer Publikationen<sup>[2]</sup>, die zu dem Schluß führten, daß primär und exotherm eine 1,2-Addition von Wasserstoff eintritt. Lediglich bei der Birch-Reduktion von C<sub>60</sub><sup>[3]</sup> konnte ein dünnenschichtchromatographisch (DC) einheitliches Produkt C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> isoliert werden, dessen Elektronenstoßionisations(EI)-Massenspektren allerdings auf die Präsenz einer zweiten Komponente mit der Summenformel C<sub>60</sub>H<sub>18</sub> hinwiesen. Es konnte nicht entscheiden werden, ob das nicht isolierte C<sub>60</sub>H<sub>18</sub> ein Produkt der Birch-Reduktion oder ein Pyrolyseprodukt von C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> war.

Wir haben nun gefunden, daß sich Buckminsterfullerenen C<sub>60</sub> mit dem von uns kürzlich beschriebenen neuen Verfahren der Transferhydrierung<sup>[4, 5]</sup> vollständig und reproduzierbar in zwei Hydrierungsprodukte, C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> oder C<sub>60</sub>H<sub>18</sub>, überführen läßt. Das Verfahren eignet sich auch zur Synthese von C<sub>60</sub>D<sub>18</sub> und C<sub>60</sub>D<sub>36</sub>. Da es sich bei dem ersten Schritt dieser Reaktion um eine molekülinduzierte Radikalbildung<sup>[6]</sup> durch H-Addition handelt, war C<sub>60</sub> wegen seiner Qualifizierung als „Radical Sponge“<sup>[7]</sup> in dieser Reaktion eingesetzt worden.

[\*] Prof. Dr. C. Rüchardt, Dipl.-Chem. M. Gerst, Dipl.-Chem. J. Ebenhoch, Dr. H.-D. Beckhaus  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg  
Dr. E. E. B. Campbell, cand. phys. R. Tellmann  
Fakultät für Physik der Universität Freiburg und  
Freiburger Materialforschungszentrum  
Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. T. Weiske

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12  
Dipl.-Chem. S. Pitter  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg

[\*\*] Bimolekulare Radikalbildung durch H-Transfer, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. F. Diederich, ETH Zürich, danken wir für reines C<sub>60</sub>, den Herren Dr. W. Deck, Dipl.-Chem. R. Neuber und Dipl.-Chem. A. Meissner für <sup>1</sup>H-NMR- bzw. FT-IR-Spektren, Prof. Dr. H. Grützmacher für anregende Diskussionen.

Erhitzt man  $C_{60}$  mit Dihydroanthracen (DHA) im 120fachen molaren Überschuß in einer unter Stickstoff abgeschmolzenen Glasampulle auf 350 °C, so kann man die H-Übertragung auf  $C_{60}$  an den Farbänderungen verfolgen. Die anfangs dunkelviolette Schmelze von vermutlich in DHA gelöstem  $C_{60}$  geht in einigen Minuten über rostbraun, rubinrot, orange und gelb schließlich in eine farblose Schmelze über. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (nach ca. 30 min), Öffnen der Ampulle und Absublimieren der Anthracenderivate bei 60–110 °C (0.2 Torr) kann man ein weißes, festes Produkt A ( $C_{60}H_{36}$ ) isolieren<sup>[8]</sup>. Erhöht man die Reaktionszeit bei 350 °C auf 24 h, so nimmt der Hydrierungsgrad unter Farbvertiefung und Bildung eines zweiten, ebenfalls isolierbaren Produktes B ( $C_{60}H_{18}$ ) wieder ab<sup>[8]</sup>. Zusätzlich kann jetzt auch  $C_{60}$  selbst wieder nachgewiesen werden. Führt man die Reaktion in einem abgeschmolzenen ESR-Röhrchen bei ca. 350 °C durch, so lassen sich sogar ESR-Spektren der intermediately auftretenden 9-Hydroanthrylradikale aufnehmen. Entsprechend deuterierte Produkte C und D erhält man aus 9,9',10,10'-[D<sub>4</sub>]Dihydroanthracen (Deuterierungsgrad der Methylenprotonen von DHA 95%) nach längerer Reaktionszeit.

Die einheitliche Zusammensetzung der Produkte wird durch die klare dünnenschichtchromatographische Trennung<sup>[8]</sup> und durch die Felddesorptions(FD)-Massenspektren belegt. Abbildung 1 zeigt, daß die mit verschiedenen Methoden aufgenommenen Massenspektren sich in ihrer Aussagekraft stark unterscheiden, wobei die EI- und die FD-Massenspektren am eindeutigsten interpretierbar sind.

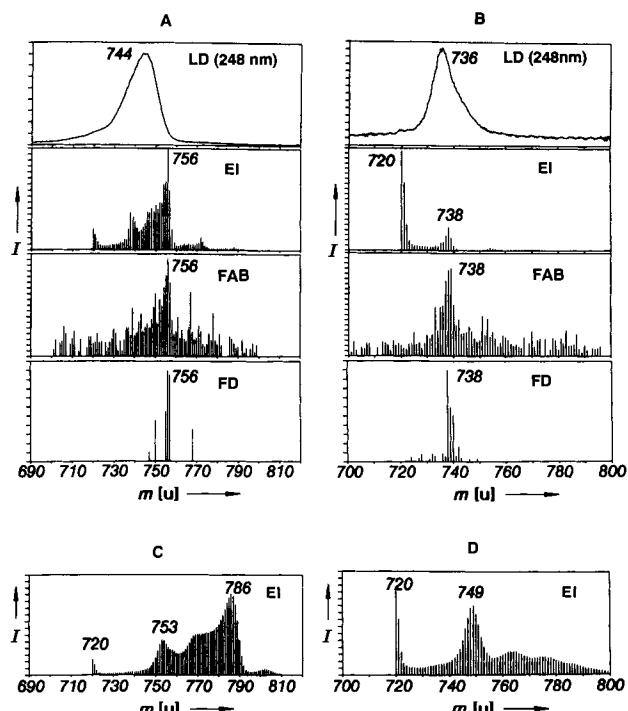


Abb. 1. Massenspektren der Produkte A, B, C und D mit verschiedenen Aufnahmetechniken (siehe Text). I = Intensität in willkürlichen Einheiten, m = Masse in Atommasseneinheiten.

Bei den EI- (70–100 eV, Heizrate 5–100 K s<sup>-1</sup>), FAB-(Ar, 8 keV, Matrix: *o*-Nitrobenzylalkohol) und FD-Spektren (Feldspannung 4 kV) wurde stets der  $M^+$ - und mitunter der  $M^{2+}$ -Peak ( $C_{60}H_{36}$ ,  $C_{60}D_{36}$  bzw.  $C_{60}H_{18}$ ,  $C_{60}D_{18}$ <sup>[9]</sup>) gefunden; bei den Laserdesorptions(LD)-Massenspektren ( $\lambda = 308$  und 254 nm)<sup>[10]</sup> beobachtete man zu kleinen Massen. Der Grund für die Verschiebung ist noch nicht bekannt,

muß aber an den Ionisationsschritten im LD-Experiment liegen. Den EI-Massenspektren gemeinsam ist die Fragmentierung im Spektrometer unter H- bzw. D-Verlust bis zu  $C_{60}$ , wobei bei den Produkten A und C intensivere Massenpeaks mit dem Substitutionsgrad  $x = 18$  auftreten. Ähnliche, aber durch H- bzw. D-Anlagerung zu höheren Massen hin linienreichere Spektren erhält man mit der FAB-Methode, während die FD-Spektren fast nur den  $M^+$ -Peak zeigen. Mit den Massenspektren der Produkte C und D konnte gezeigt werden, daß es sich bei den Derivaten A und B tatsächlich um hydrierte Fullerene und nicht etwa um Oxide  $C_{60}O_xH_y$  handelt, weil mit dem Substitutionsgrad das Molekulargewicht entsprechend anstieg.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von  $C_{60}H_{36}$  in  $CDCl_3$ ,  $CD_2Cl_2$ ,  $[D_6]Benzol$  und  $[D_8]THF$  bei 25 °C sowie in  $[D_6]Dimethylsulfoxid$  (DMSO) bei 25–100 °C zeigten eine breite Signalgruppe zwischen  $\delta = 2.5$  und 4.2 mit drei ausgeprägten Maxima bei  $\delta = 3.3$ , 3.7 und 4.0<sup>[3]</sup>. Die ursprünglich klaren Lösungen wurden trotz Schutzgas jeweils spätestens nach einer Stunde inhomogen.

Im FT-IR-Spektrum von A (KBr) wurden bei  $\tilde{\nu} = 2913$  (s), 2850 (s), 1733 (w), 1606 (w), 1511 (w), 1257 (m), 1198 (m), 1169 (m), 1076 (w) und 745 cm<sup>-1</sup> (w) Banden detektiert, die nach Vergleich der IR-Spektren der Edukte eindeutig A zugeordnet werden konnten. Deutlich erkennbar waren die Banden der C–H-Valenzschwingungen zwischen  $\tilde{\nu} = 2850$  und 2920 cm<sup>-1</sup>, während diejenigen bei  $\tilde{\nu} = 1511$  und 1606 cm<sup>-1</sup> auf C=C-Bindungen hinwiesen; für Produkt B (KBr) lagen Banden unter anderem bei  $\tilde{\nu} = 2854$  (s), 2897 (s) und 2925 cm<sup>-1</sup> (s). Das deuterierte Produkt C (KBr) zeigte unter anderem eine breite Bande bei  $\tilde{\nu} = 2128$  cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für C–D-Valenzschwingungen. Im UV wurde für A ( $CH_2Cl_2$ ) eine Absorption bei  $\lambda = 230$  nm gemessen.

Sowohl A als auch B zeigten beim Erhitzen ab 200 °C Farbvertiefung, aber keinen Schmelzpunkt bis 260 °C. In unter Inertgas abgeschmolzenen Ampullen wurden bei 550 °C innerhalb 15 min beide Substanzen quantitativ zu  $C_{60}$  (LD-MS) dehydriert. Auch die chemische Dehydrierung von A mit den H-Acceptoren  $\alpha$ -Methylstyrol und Anthracen gelang (gaschromatographischer Nachweis von Cumol sowie LD-MS-Nachweis von B und  $C_{60}$ ). Die Käfigstruktur von  $C_{60}$  blieb somit während der Reduktionen zu A und B offensichtlich erhalten. Demnach kann die Bildung des Produkts B mit geringerem Hydrierungsgrad (50%) als A bei längerer Reaktionszeit als Dehydrierung von A durch das Coprodukt Anthracen verstanden werden. Dabei entsteht unter anderem das inerte 1,2,3,4-Tetrahydroanthracen.

Alle Versuche, durch Reduktion der hydrierten und deuterierten Fullerene A–D (Kalium in Dimethoxyethan) ESR-Spektren ihrer Radikalionen zu erhalten, scheiterten bisher<sup>[11]</sup>. Dies spricht dafür, daß in  $C_{60}H_{36}$  nur noch isolierte Doppelbindungen vorliegen, wie es aus den bisherigen Experimenten der Transferhydrierung<sup>[4, 5]</sup> und der Birch-Reduktion<sup>[3]</sup> zu erwarten war. Abbildung 2 stellt eine wahrscheinliche, nach MM2-Rechnungen minimierte Struktur ( $H_s = 159.91$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_{f,g}^0 = 333.63$  kcal mol<sup>-1</sup>) von  $C_{60}H_{36}$  vor.

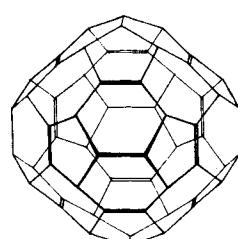


Abb. 2. Mögliche Struktur von  $C_{60}H_{36}$ .

Jüngste Versuche belegen, daß sich auch 1,4-Cyclohexadien für die Transferhydrierung von  $C_{60}$  zu  $C_{60}H_{36}$  (LD-MS) eignet. Die Hydrierung von  $C_{60}$  mit DHA zeichnet sich demnach als Synthesemethode vor der Birch-Reduktion durch ihre einfache, exakt reproduzierbare Durchführung, Steuerung zu  $C_{60}H_{18}$  oder  $C_{60}H_{36}$  und die Möglichkeit der Deuterierung aus. Es scheint möglich, daß sich mit anderen H-Donoren<sup>[5, 12]</sup> auch weitere Fullerene mit anderem Hydrierungsgrad synthetisieren lassen.

Eingegangen am 10. Dezember 1992 [Z. 5741]

- [1] a) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 301–305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 293–297, zit. Lit.; b) F. Diederich, Y. Rubin, *ibid.* **1992**, *104*, 1123–1146 bzw. **1992**, *31*, 1101–1124, zit. Lit.
- [2] a) M. Saunders, *Science* **1991**, *253*, 330–331; b) G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *176*, 423–427; T. Guo, G. E. Scuseria, *ibid.* **1992**, *191*, 527–532; c) D. A. Dixon, N. Matsuzawa, T. Fukunaga, F. N. Teppe, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6107–6110; d) N. Matsuzawa, D. A. Dixon, T. Fukunaga, *ibid.* **1992**, *96*, 7594–7604.
- [3] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8634–8636.
- [4] C. Rüchardt, M. Gerst, M. Nölke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1516–1518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1523–1525.
- [5] M. Gerst, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1993**, im Druck.
- [6] W. A. Pryor, L. D. Lasswell, *Adv. Free Radical Chem.* **1975**, *5*, 27; J. A. K. Harmony, *Methods Free Radical Chem.* **1974**, *5*, 101–176; W. A. Pryor in *Organic Free Radicals (ACS Symp. Ser. 69)* (Hrsg.: W. A. Pryor), American Chemical Society, Washington, D.C., **1978**, S. 33–63.
- [7] a) P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *Science* **1991**, *254*, 1183–1185; J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wasserman, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3576–3578; b) C. N. McEwen, R. G. McKay, B. S. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4412–4414; c) D. Schröder, D. K. Böhme, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1992**, *116*, R13–R21; d) S. Petrie, G. Javahery, J. Wang, D. K. Böhme, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6268–6269.
- [8] Nach DC (Kieselgel, Laufmittel  $CH_2Cl_2:n$ -Hexan = 1:3, Anfärbung in der Iodkammer) wurde für **A** ein Fleck bei  $R_f = 0.35$ , für **B** einer bei  $R_f = 0.15$  jeweils neben kleineren Startflecken gefunden.
- [9] Der Deuterierungsgrad von 95% des  $[D_4]DHA$  führt zu den Hauptkomponenten  $C_{60}D_{30}H_6$  bzw.  $C_{60}D_{11}H_7$ .
- [10] G. Ulmer, E. E. B. Campbell, R. Kühnle, H.-G. Busmann, I. V. Hertel, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 114–119.
- [11] Ein hochauflöses ESR-Spektrum, hervorgerufen durch acht und vier unterschiedlich koppelnde Protonen, wurde durch Spuren einer Verunreinigung verursacht, die auch nach der Aufarbeitung im Sublimat in höherer Konzentration auftrat.
- [12] Auch bei der Reaktion von  $C_{70}$  mit DHA konnten im LD-MS mehrere hydrierte Produkte nachgewiesen werden, die zur Zeit noch näher untersucht werden.

## *p*-[3<sup>2</sup>.5<sup>6</sup>]Octahedran, der $D_{3d}$ -symmetrische $(CH)_{12}$ -Kohlenwasserstoff\*\*

Von Chih-Hung Lee, Shelue Liang, Thomas Haumann, Roland Boese und Armin de Meijere\*

Professor Klaus Hafner zum 65. Geburtstag gewidmet

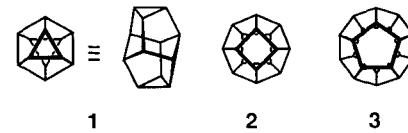
Polycyclische Käfig-Kohlenwasserstoffe<sup>[1]</sup> haben in der Regel ungewöhnliche Eigenschaften, deren Erforschung nach wie vor aktuell ist<sup>[1–3]</sup>. Unter den Käfigmolekülen der Summenformel  $(CH)_{2n}$  sind die hochsymmetrischen seit je-

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. C.-H. Lee, Dipl.-Chem. S. Liang  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen

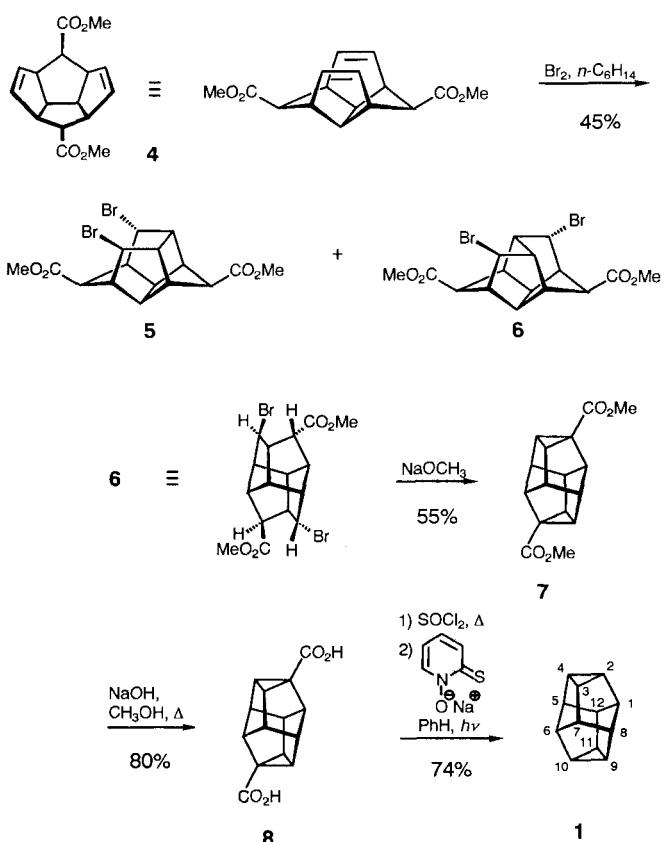
Dipl.-Chem. T. Haumann, Priv.-Doz. Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem Forschungspool des Landes Niedersachsen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Bayer, BASF und Hoechst AG für Chemikalienspenden.

her von besonderem Reiz. Schon 1977 wiesen Garrat et al. auf eine formale Verwandtschaft zwischen den Polycyclen **1**, **2** und **3** hin<sup>[4]</sup>. Alle drei enthalten einen zentralen *n*-gliedrigen Ring, dessen C-Atome alternierend mit den Ecken je eines darüber und darunter liegenden  $n/2$ -gliedrigen Ringes verbunden sind. Während Dodecahedran **3** –  $(CH)_{2n}$  mit  $n = 10$  – mittlerweile bekannt ist<sup>[1, 3]</sup> und neuerdings intensiv auf seine Reaktionen hin untersucht wird<sup>[3e–h]</sup>, blieben bisher alle Versuche zur Synthese des *p*-[4<sup>2</sup>.5<sup>6</sup>]Decahedranc **2**<sup>[5]</sup> und des unsubstituierten *p*-[3<sup>2</sup>.5<sup>6</sup>]Octahedranc **1**<sup>[6, 9]</sup> ohne durchschlagenden Erfolg<sup>[10]</sup>. Wir berichten hier über eine kurze Synthese des *p*-[3<sup>2</sup>.5<sup>6</sup>]Octahedran-2,10-dicarbonsäuredimethylesters **7** und des Stammkohlenwasserstoffs **1**.



Als Ausgangsmaterial diente 2a,3,3a,5a,6a,6b,6c-Octahydrodicyclopenta[cd,gh]pentalen-3,6-*endo*,*endo*-dicarbonsäuredimethylester **4**<sup>[11]</sup>, die entscheidende Vorstufe der ersten Synthese des Dodecahedranc<sup>[3a]</sup>. Die Addition von Brom an **4** ergab mit 45% Ausbeute ein untrennbares Gemisch der beiden Dibromide **5** und **6** im Verhältnis 2:1. Beim



Erhitzen der Mischung von **5** und **6** in Methanol mit 5 Äquiv. Natriummethylalkoholat für 2 h entstand **7** mit 55% Ausbeute (bezogen auf **6**), dessen Konstitution mit  $C_{2h}$ -Symmetrie aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (in  $CDCl_3$ ) mit Signalen bei  $\delta = 3.60$  (s, 6 H), 3.56–3.50 (m, 2 H), 3.30–3.20 (m, 4 H) und 2.45–2.35 (br.s, 4 H) sowie des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums (in  $CDCl_3$ ) mit Signalen bei  $\delta = 171.9$  ( $C=O$ ),