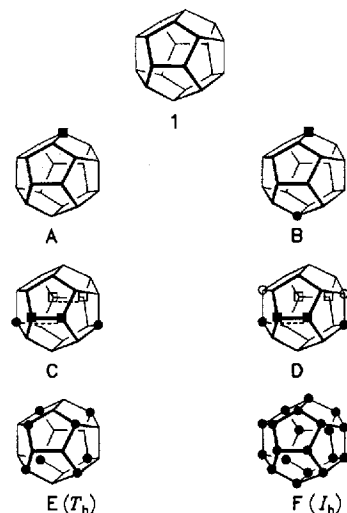


[11] a) Kristallstrukturanalyse von **19**: $C_{41}H_{30}O_3P_3 \cdot CH_2Cl_2$, $M_r = 717.57$; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm); Graphit-Monochromator; $T = 22^\circ C$; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen ermittelt: triklin Zelle, $a = 885.0(1)$, $b = 1078.0(1)$, $c = 1906.7(1)$ pm, $\alpha = 93.67(1)$, $\beta = 93.46(1)$, $\gamma = 90.62(1)$, $V = 1811.81 \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P(-1)$ [Nr. 2], $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.315$ g cm⁻³, $F(000) = 744$ e, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 3.02$ cm⁻¹, ω -Scanmodus, gemessener Bereich des reziproken Raums: $-10 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 23$; von 6230 unabhängigen Reflexen wurden 4938 als beobachtet eingestuft [$F_o \geq 4\sigma(F_o)$]; Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXTL-PLUS); alle Nichtwasserstoffatome (mit Ausnahme der des fehlgeordneten Solvensmoleküls) wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert; die Positionen aller H-Atome (mit Ausnahme der des Solvensmoleküls) wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit fixierten Auslenkungsparametern [$U_{\text{isot.}} = 0.05 \text{ \AA}^2$] verfeinert; $R(R_w) = 0.0590$ (0.0590, mit $w = 1.00/\sigma^2(F_o)$); 286 Parameter; maximale Restelexendichten: $+0.34/-0.43 \times 10^5$ e pm⁻³. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57478, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: ein verbesserter Zugang zum $C_{20}H_{20}$ -Grundgerüst sowie partielle und totale Funktionalisierungen – existiert C_{20} -Fulleren?***

Von Fabian Wahl, Jürgen Wörth und Horst Prinzbach*

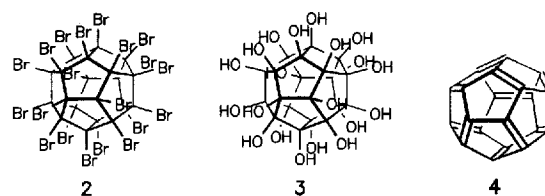
Das I_h -symmetrische, pentagonale Dodecahedran **1** ist ein reizvoller Kohlenwasserstoff^[1]; mit den Möglichkeiten der chemischen Modifizierung erschließen sich zahlreiche neue präparative und theoretische Aspekte^[2]. Monofunktionalisierungen von **1** (A) und gezielte 1,16-Difunktionalisierungen (B) sind nach Arbeiten von Paquette et al. und Olah



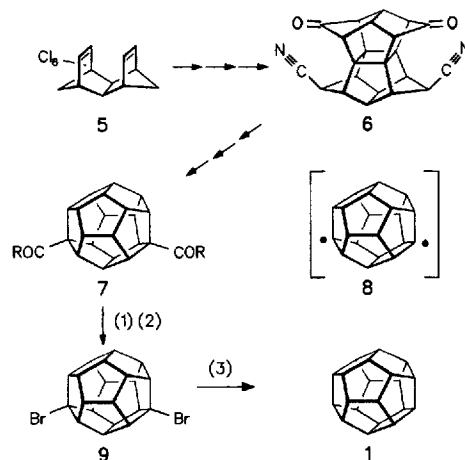
[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. F. Wahl, Dr. J. Wörth
Chemisches Laboratorium der Universität
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Wir danken Dr. H.-D. Beckhaus (Freiburg) für Hilfe bei den Kraftfeldrechnungen, Doz. Dr. E. Campbell (Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Berlin-Adlershof) für Laserdesorption/Time-of-Flight(LDToF)-Massenspektren, Dr. W. Vetter (Ciba-Geigy AG, Basel) für Bemühungen um FAB-/FD-MS-Analysen (FAB = Fast Atom Bombardment, FD = Felddesorption, MS = Massenspektrometrie).

et al. problemlos erreichbar^[3]. Zwei bis acht paarweise symmetrisch plazierte Funktionalitäten ($C^{[4]}$, $D^{[5]}$) werden in unserer Pagodan → Dodecahedran-Route^[6] über entsprechend funktionalisierte Pagodan-Vorstufen eingebracht. In diesem Kontext sind totale H-Substitution (F, z.B. die $C_{20}Br_{20}$ -„Bromkugel“ **2** oder die $C_{20}(OH)_{20}$ -„Vesikel“ **3**) und totale Dehydrierung zum extrem energiereichen 20π -Elektronen-Polyen **4** (C_{20} -Fulleren) faszinierende Ausweitungen. Speziell **4** verdankt sein aktuelles Interesse der Tatsache, daß es nach dem Eulerschen Bauprinzip das kleinste Fulleren und nach jüngsten Rechnungen immer noch die energieärmste einer Reihe von C_{20} -Strukturen ist^[7,8]. **1** als Perhydro-**4** zu betrachten, ist in der Fulleren-Literatur allerdings unüblich. In dieser Zuschrift berichten wir über einen verbesserten Zugang zu **1** und über erste Ergebnisse zur weitergehenden (z.B. E) und sogar totalen Funktionalisierung (F)^[12].



Im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit der Pagodan-Route bot es sich an, einen verbesserten Zugang zu **1** ausgehend von Produkten dieser Route zu eröffnen (Schema 1). Als äußerst effizient erwies sich die von dem aus Isodrin **5** über das Diketodinitril **6** effizient hergestellte Dodecahedran-1,6-dicarbonsäureester **7a** ($R = OCH_3$)^[4] ausgehende Reaktionsfolge (g-Maßstab) aus Verseifung, Barton-Abbau^[13] zum 1,6-Dibromid **9** und Reduktion^[14]. Offensichtlich werden in beiden Etappen die intermediären Dodecahedryl-Radikale (z.B. 1,6-Diradikal **8**)^[15], trotz einer erheblichen frontalen Abschirmung, effizient abgefangen. Mit rund 90% Ausbeute bezogen auf **7a** entspricht das Ergebnis unseren Erwartungen.





Schema 1. (1) KOH, CH_3OH , H_2O ; 8 h Rückfluß, 99% **7b** ($R = OH$); (2) $(COCl)_2$, C_6H_6 , 3 h Rückfluß, **7c** ($R = Cl$); $BrCCl_3$, Mercaptopyridin-1-oxid-Na-Salz, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), 1 h Rückfluß, 89% **9**; (3) Tris(trimethylsilyl)silan, C_6H_6 , Hg-Niederdruckbrenner (254 nm), Raumtemperatur, 2 h, 99% **1**.

Die Problematik der Mehrfachfunktionalisierung von **1** wird mit den selbst bei gleichem X-Rest immens steigenden Isomerenzahlen N_i (Tabelle 1) quantifiziert (Polya-Theo-






rem)^[16]. Statistisch macht demnach nur die Herstellung von $C_{20}H_{19}X$ -, $C_{20}HX_{19}$ - und $C_{20}X_{20}$ -Verbindungen Sinn. Bei Ausschluß von vicinalen X,X-Anordnungen reduziert sich die Isomerenzahl N_i auf A_i – speziell für $n = 8$ auf nurmehr ein einziges, T_h -symmetrisches Isomer (**E**). Letzteres ist jedoch jeweils nur aus C_i -Teilmengen von A_i direkt zugänglich (statistische Ausbeute 0.4%)^[17].

Tabelle 1. Zahl der Isomere bei gleichem X (N_i) und bei Ausschluß von vicinalen X,X-Anordnungen (A_i) sowie Zahl der zu **E** führenden A_i -Isomere (C_i).

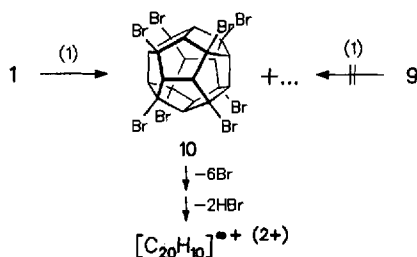
	$C_{20}H_{20}$		\rightarrow		$C_{20}H_{20-n}X_n$					
n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_i	1	5	15	58	149	371	693	1135	1466	1648
A_i	1	4	9	20	20	16	5	1	0	0
C_i	1	3	3	5	3	3	1	1	0	0

Hinsichtlich der mit zunehmender Funktionalisierung verknüpften sterischen Kompression an der Moleküloberfläche und der Möglichkeit einer sterischen Steuerung von Mehrfachsubstitutionen von **1** sind die in Tabelle 2 aufgeführten Spannungsenergien (nach MM2-Kraftfeldrechnungen)^[18] aufschlußreich. Demnach verursachen die 1,2- und 1,2,3-Di- bzw. -Tribromierung gegenüber der 1,3-Dibromierung eine um ca. 3.4 bzw. 11.7 kcal mol⁻¹ größere Spannung, Perhydroxylierung (\rightarrow **3**) eher eine Verringerung, Perbromierung (\rightarrow **2**) hingegen einen enormen Anstieg der Spannung (**2** ist demnach gespannter als **4**).

Tabelle 2. Mit MM2-berechnete Spannungsenergien E_{str} [kcal mol⁻¹] einiger Dodecahedran-Derivate. **1** = 68.9, **4** = 350.1 kcal mol⁻¹.

X					
OH	69.0	69.1	69.0	69.1	64.5
F	72.7	75.8	76.5	78.8	121.6
Cl	70.9	74.9	72.8	79.3	234.6
Br	73.3	80.9	77.5	89.2	383.5

Orientierende Experimente zur sterischen Steuerung galten dem T_h -symmetrischen Octabromid **10** (**E**). Wird **1** Bedingungen zur irreversiblen radikalischen Bromierung ausgesetzt, welche vicinale Dibromierung nicht erzwingen sollten (Schema 2), so besteht das nach Totalumsatz isolierte, rötlich-braune, kristalline und in $CHCl_3$ schwerlösliche Produkt aus einem Gemisch von $C_{20}H_{15}Br_5$ - bis $C_{20}H_{12}Br_8$ -



Schema 2. (1) 10 mg (3.85×10^{-5} mol) **1** bzw. 10 mg (2.39×10^{-5} mol) **9** in 5 mL Brom/ CCl_4 (2:1; 0.065 mol Brom), 4 h Belichtung mit einer 300 W-Ta-Geleuchtampe, Rückfluß.

Komponenten mit $C_{20}H_{12}Br_8$ als höchstbromiertem Derivat [IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2948, 2920, 2848$ (C-H), 1724, 1449, 1283, 864, 818, 734, 655 cm⁻¹]. Das ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, $CDCl_3$; Serie von Multiplettsignalen zwischen $\delta = 3.4$ und 5.0) zeigt ein herausragendes, für das T_h -symmetrische **10** in diesem Bereich erwartetes Singulettsignal mit $\delta = 4.49$ (überstatistischer Anteil von ca. 5%). Im Elektronenionisations(EI)-Massenspektrum des Gemischs (Abb. 1) beginnt die Zerfallskaskade mit der M^+ -Signalgruppe von **10** (m/z 884–900 (1%)) und endet nach einer Serie von HBr/Br-Abspaltungen im bromfreien $C_{20}H_{10}$ -Cluster (m/z 250 (60%)). Daß dieser Cluster als doppelt geladenes Teilchen das Basissignal liefert (m/z 125 (100%)), wird als Hinweis darauf gewertet, daß mehrfach konjugierte Pentaene (vgl. **13**) vorliegen.

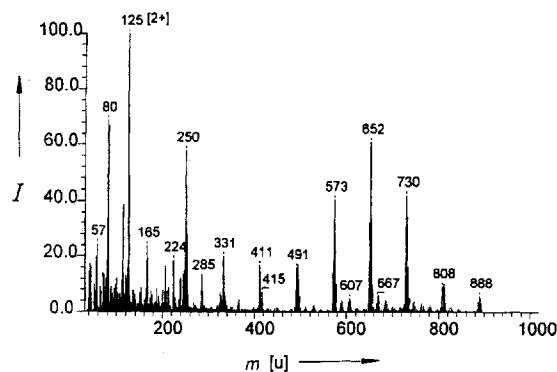
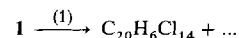


Abb. 1. 70 eV-EI-Massenspektrum von **10** und weiteren Produkten der Bromierung von **1** nach Schema 2. I = relative Intensität, m = Masse in Atommaseneinheiten u.

In Kontrollversuchen zur Irreversibilität und 1,3-Selektivität der Substitutionen mit dem 1,6-Dibromid **9** – es kann als einziges der vier nicht-vicinalen $C_{20}H_{18}Br_2$ -Isomere (A_i) nicht (direkt) zu **10** führen – entsteht laut IR-Spektrum, EI-Massenspektrum- und ¹H-NMR-Analyse (Serie von Multiplettsignalen zwischen $\delta = 3.4$ und 5.0) ein Gemisch von penta- bis heptabromierten Dodecahedranen, mit dem Unterschied, daß das Octabromid **10** eindeutig fehlt.

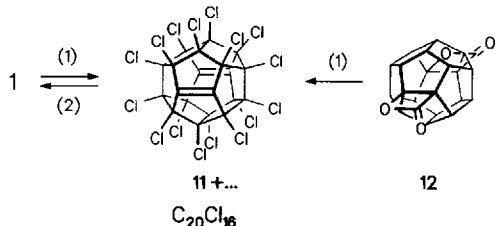
Erste Versuche zur gezielten Chlorierung unter „milden“ ionischen (reversiblen) Bedingungen (Schema 3) ließen keine entsprechende Steuerung erkennen. In den gut löslichen (Di-



Schema 3. (1) 10 mg (3.85×10^{-5} mol) **1**, 20 mL CCl_4 , 100 mg (0.75 mmol) $AlCl_3$, trockenes Chlorgas, 5 h–3 d Rückfluß.

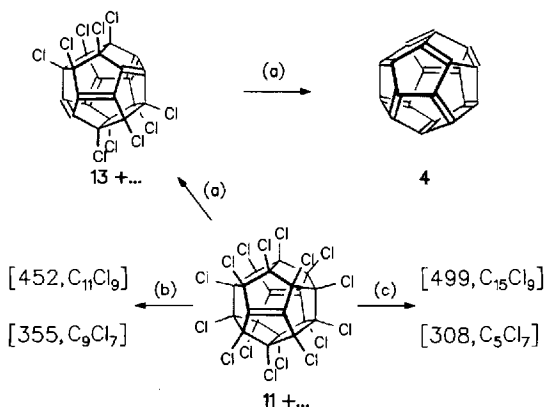
methylformamid (DMF), $CHCl_3$) Produktgemischen sind nach MS-Analyse bis zu vierzehn Wasserstoffatome statistisch gegen Chloratome ausgetauscht [IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2956$ (C-H), 1737, 1398, 1340, 1289, 1260, 1188, 1112, 876, 846, 801, 733, 707 cm⁻¹; ¹H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 4.20$ –4.72 (Serie von m); ¹³C-NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): $\delta = 99.1$ –97.2 (20 Signale für C-Cl), 90.7–82.6 (36 Signale für α -C), 62.9–58.2 (17 Signale für β -C)]. In den EI-Massenspektren (70 eV) verschiedener Proben werden, wie bei **10**, neben der sukzessiven Eliminierung von HCl/Cl keine Gerüstfragmentierungen ausgewiesen; die Signale bei m/z 248 (60%) und m/z 246 (26%) könnten von Dodecahexanen ($C_{20}H_8$) und Dodecaheptaenen ($C_{20}H_6$) herrühren^[8].

Unter den auf totale Chlorierung ausgerichteten „brutalen“ Bedingungen (Schema 4) kristallisiert aus den heißen Reaktionslösungen ein farbloses, luftstables Produkt aus, das in allen überprüften Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$, C_4Cl_6 , CH_3OH , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, CS_2 , CF_3COOH , Toluol, THF, Isopropylalkohol, Tetra-chlorethan) selbst in der Hitze praktisch unlöslich und laut Verdampfungskurve (Massenspektrum) recht einheitlich ist (Schmp. $> 330^\circ\text{C}$). Das IR-Spektrum (KBr) ist frei von C-



Schema 4. (1) 10 mg (3.85×10^{-5} mol) **1** bzw. 10 mg (2.91×10^{-5} mol) **12** in 30 mL CCl_4 , mit trockenem Chlorgas gesättigt (ca. 0.11 mol), werden in einer mit Überdruckventil gesicherten Glasampulle (60 mL) 16 h mit einer 300 W-Tageslichtlampe auf ca. 130°C erhitzt; (2) Pt/H_2 ; Ethylacetat/Methanol, Raumtemperatur, 3 d.

H-Schwingungsbanden ($\tilde{\nu} = 1782, 1636, 1341, 1161, 1027, 993, 970, 957, 940, 885, 800, 786, 665 \text{ cm}^{-1}$). Das 70 eV-EI-Massenspektrum (Abb. 2, Schema 5) liefert die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{Cl}_{16}$ (z.B. **11**) und manifestiert den sukzessiven Verlust aller Cl-Reste [Weg (a), bemerkenswert sind die Signale m/z 594 (97%, $\text{C}_{20}\text{Cl}_{10}$ -Pentaene (z.B. **13**)) und vor allem m/z 240 (30%, C_{20} -Decaen **4** (?)]] sowie zwei strukturtypische Gerüstfragmentierungen [Weg (b) mit m/z 452 (36%, C_{11}Cl_9) und m/z 355 (88%, C_9Cl_7): die beim 1,16-Dodecahedradien und dem Bislacton **12** beobachtete Spaltung $\text{C}_{20} \rightarrow \text{C}_{11} + \text{C}_9$; Weg (c) mit m/z 499 (6%, C_{15}Cl_9) und m/z 308 (20%, C_5Cl_7): die beim Dodecahedra-1,7,16-trien beobachtete Spaltung $\text{C}_{20} \rightarrow \text{C}_{15} + \text{C}_5$ [4, 10]]. Das bei 28 eV regi-



Schema 5.

strierte Massenspektrum (Abb. 3) ist frei von Signalen doppelt geladener Fragmente und verdeutlicht die drei Zerfallswege; unter diesen Bedingungen endet Weg (a) bei $\text{C}_{20}\text{Cl}_{10}$ mit m/z 594 (15%). Es kann vorläufig nur spekuliert werden, weshalb die Chlorierung auf der Stufe von $\text{C}_{20}\text{Cl}_{16}$ zu Ende kommt und welche anderen Isomere neben (wahrscheinlich) dem 1,16-Dien **11** vorliegen. Die im Vergleich mit dem entsprechenden unsubstituierten Dodecahedradien [4, 5] bemerkenswerte Stabilität von $\text{C}_{20}\text{Cl}_{16}$ gegenüber Sauerstoff

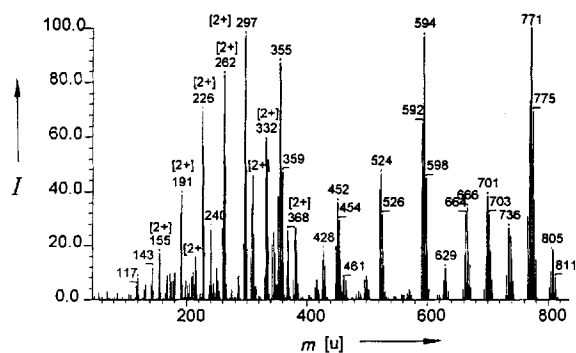


Abb. 2. 70 eV-EI-Massenspektrum von **11** und weiteren Produkten der Chlorierung nach Schema 4. I = relative Intensität, m = Masse in Atommasseneinheiten u.

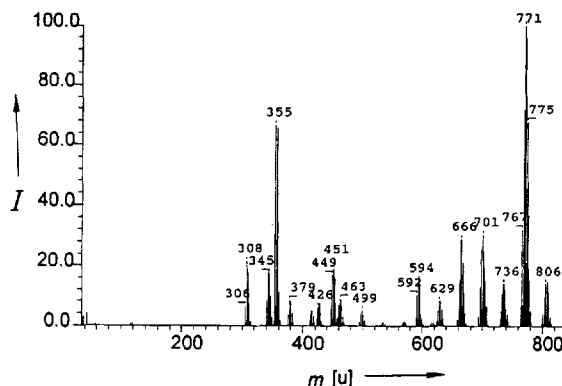
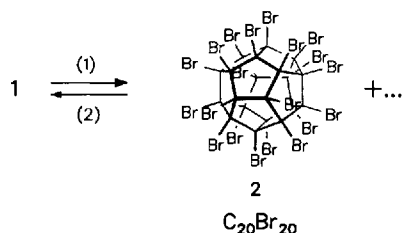


Abb. 3. 28 eV-EI-Massenspektrum von **11** und weiteren Produkten der Chlorierung nach Schema 4. I = relative Intensität, m = Masse in Atommasseneinheiten u.

ist Ausdruck des Zusammenspiels von elektronischen und sterischen Faktoren. An der extremen Schwerlöslichkeit dieser perchlorierten Dodecahedrane sind bislang alle Versuche der $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-, FAB-/FD-MS-Analyse und der chemischen Modifizierung gescheitert. Es ist unwahrscheinlich, daß $\text{C}_{20}\text{Cl}_{16}$ unter den Meßbedingungen aus $\text{C}_{20}\text{Cl}_{20}$ entstanden ist. Durch katalytische Hydrierung wird $\text{C}_{20}\text{Cl}_{16}$ praktisch vollständig zu **1** reduziert, ein Beweis dafür, daß das Dodecahedran-Skelett unverändert vorliegt. Für die künftige Herstellung besser löslicher polychlorierter Dodecahedrane ist die Beobachtung wesentlich, daß die Mutterlauge der Chlorierungsreaktion laut massenspektroskopischer Kontrolle Spuren von Derivaten enthält, die ihre Löslichkeit der Verringerung der Symmetrie durch Substituenten verdanken (z.B. $\text{C}_{20}\text{Cl}_{15}\text{CCl}_3$ aus der Reaktion mit aus CCl_4 entstandenen CCl_3 -Radikalen) [19].

Mit der Absicht, das perchlorierte 1,16-Dien **11** gezielt herzustellen, wurde das Bislacton **12** [20] – unter den Bedingungen der Gasphasen-thermolyse entsteht daraus das 1,16-Dien –, „brutal“ chloriert (Schema 4). Der nach 16 h Reaktionszeit isolierte Feststoff ist nach allen Kriterien identisch mit dem aus **1** hergestellten $\text{C}_{20}\text{Cl}_{16}$ -Cluster.

Unter „brutalen“ Bromierungsbedingungen (Schema 6) entsteht aus **1** ein tiefbraunes, kristallines, hochschmelzendes (Schmp. $> 330^\circ\text{C}$, Zers.) und unlösliches Gemisch wasserstoffreier Bromide (IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1627, 1598, 1479, 1365, 1191, 1160, 886, 775, 740, 694, 671 \text{ cm}^{-1}$, das eindeutig die $\text{C}_{20}\text{Br}_{20}$ „Bromkugel“ **2** enthält. Diese ist im LD-TOF-Massenspektrum (Abb. 4) durch $M_r(\text{C}_{20}^{79}\text{Br}_{20}) = 1820$, $M_r(\text{C}_{20}^{81}\text{Br}_{20}) = 1860$ -Signale ausgewiesen. Auch hier sind mangels ^{13}C -NMR-Daten noch keine darüber hinausgehende Aussagen möglich. Aus dem Rohprodukt wird nach kata-



Schma 6. (1) 10 mg (3.85×10^{-5} mol) **1** in 10 mL Brom (0.20 mol) werden in einer mit Überdruckventil gesicherten Glasampulle (60 mL) 8 h mit einer 300 W-Tageslichtlampe auf ca. 130 °C erhitzt. (2) Pt/H₂; Ethylacetat/Methanol, Raumtemperatur, 3 d.

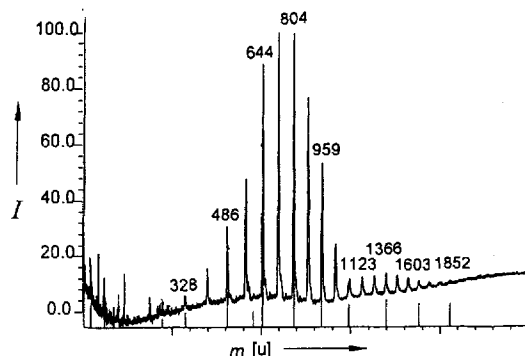


Abb. 4. LD-TOF-Massenspektrum von **2** und weiteren Produkten der Chlorierung von **1** nach Schma 6. *I* = relative Intensität, *m* = Masse in Atommasseneinheiten u.

lytischer Hydrierung **1** weitgehend (> 90 %) zurückgewonnen.

Im massenspektroskopischen Verhalten der poly- und per-funktionalisierten Dodecahedrane, speziell der Polyhalogenide^[21], ergeben sich aufschlußreiche Parallelen und Unterschiede zu poly- und perfunktionierten (chlorierten^[22], bromierten^[23], fluorierten^[24]) C₆₀-Fullerenen. Mit den Möglichkeiten zur (gezielten) Polyfunktionalisierung von **1** und Derivaten von **1** gewinnt die Chemie dieser Käfigmoleküle neue Dimensionen. Vor allem mit dem Zugang zu mehrfach ungesättigten Dodecahedranen, im Extremfall zum C₂₀-Fulleren **4**, werden reizvolle präparative und theoretische Aspekte der experimentellen Bearbeitung zugänglich.

Eingegangen am 15. Juli 1993 [Z 6214]

- [1] R. Hoffmann, *Sci. Am.* **1993**, 268, Nr. 2, S. 40; *Spektrum Wissensch.* **1993**, Nr. 4, S. 68.
- [2] K. Weber, H. Prinzbach, R. Schmidlin, R. Gerson, G. Gescheidt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 875, zit. Lit.
- [3] L. A. Paquette, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1051; L. A. Paquette, J. C. Weber, T. Kobayashi, Y. Miyahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8591; G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, W.-D. Fessner, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *ibid.* **1988**, 110, 8599.
- [4] R. Pinkos, J. P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 310; R. Pinkos, J. P. Melder, K. Weber, D. Hunkler, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7173.
- [5] J. P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, J. Wörth, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10213.
- [6] W.-D. Fessner, H. Prinzbach (*The Pagoda Route to Dodecahedranes*) in *Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, **1990**, S. 353.
- [7] D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3704; V. Parasuk, I. Almof, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 184, 187; C. J. Brabec, E. Anderson, B. N. Davidson, S. A. Kajihara, Q. M. Zhang, J. Bernholc, D. Tomance, *Phys. Rev. B Rapid Commun.* **1992**, 46, 7326; G. van Helden, M. T. Hsu, N. G. Gotts, P. R. Kemper, M. T. Bowcs, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 204, 15; R. C. Haddon, *Science* **1993**, 261, 1545.
- [8] **4** ist das Endglied in der Reihe der Dodecahedrapolyene. Entgegen ursprünglichen Rechnungen und Erwartungen [9] haben sich Dodecahedrene und nicht-konjugierte Dodecahedradiene [4, 5, 12] als thermisch überraschend stabil erwiesen; aufgrund sterischer Abschirmung der stark

abgewinkelten C-C-Doppelbindungen $\Phi = 43-50^\circ$) erfolgt Dimerisierung erst bei hohen Temperaturen [10]. Schon bisher waren C₂₀H₁₄-Triene und C₂₀H₁₂-Tetraene durch intensive Signale in den Massenspektren mehrfach funktionalisierter Dodecahedrane nachgewiesen [4, 5, 10, 12]. Mehrfache *cis*-HX-Eliminierung zur Freisetzung mehrfach ungesättigter Dodecahedrane ist mit Schwesinger-Basen [11] jüngst möglich geworden.

- [9] A. B. McEwen, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4357.
- [10] K. Weber, Dissertation, Universität Freiburg, **1993**.
- [11] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1372, zit. Lit.
- [12] F. Wahl, Dissertation, Universität Freiburg, **1993**.
- [13] D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3901; E. W. Della, J. Tsanaktisidis, *Aust. J. Chem.* **1989**, 42, 61; D. H. R. Barton, J. C. Jaszberenyi, D. Tang, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3381.
- [14] C. Chatgililoglu, D. Griller, M. Lesage, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3641.
- [15] K. Weber, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 619; vgl. L. A. Paquette, D. R. Lagerwall, H.-G. Korth, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5413.
- [16] G. Poly, *Act. Math.* **1937**, 68, 145; J. M. Schulman, T. Venanzi, R. L. Disch, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5335; J. S. Garavalle, J. E. Leonhard, *J. Comput. Chem.* **1985**, 9, 133; L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, W. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5441.
- [17] G. Rücker, C. Rücker, *Chimia* **1990**, 44, 116; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1990**, 30, 187.
- [18] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics (ACS Monogr. 177)*, American Chemical Society, Washington D.C., **1982**.
- [19] Auch die in jüngsten „brutalen“ Chlorierungsexperimenten mit **7a** erzeugten Polychloride (u.a. C₂₀Cl₁₄(CCl₃)₂) sind in Standardlösungsmitteln löslich.
- [20] J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 95.
- [21] Die Fluorierung von **1** wird von Prof. A. Haas und Dr. M. Lieb (Universität Bochum) bearbeitet.
- [22] F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, Jr., J. C. Calabrese, N. Herron, R. Y. Young, E. Wassermann, *Science* **1992**, 256, 822; G. A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Aniszfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9385; G. K. S. Prakash, I. Bucsi, R. Aniszfeld, G. A. Olah (*Improved Preparation, Chemical Reactivity, and Functionalization of C₆₀ and C₇₀ Fullerenes*) in *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, Weinheim, **1993**, S. 301.
- [23] P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, 357, 479; F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, E. Wassermann, *Science* **1992**, 256, 822.
- [24] R. Taylor, G. J. Langley, A. K. Brisdon, J. H. Holloway, E. G. Hope, H. W. Kroto, D. R. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 875.

Phenothiazin-Bipyridinium-Oligooxacyclophane**

Von Christoph Petry, Martina Lang, Heinz A. Staab und Helmut Bauer*

Intermolekulare Elektron-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen von Phenothiazin mit Acceptoren, z. B. 1,3,5-Trinitrobenzol^[1], Tetracyanindimethan^[2], Tetracyanbenzol^[3], Tetracyanethylen^[3], Chinonen^[3], Pyromellitsäuredianhydrid^[4] und 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-Dikation (Methylviologen)^[5], sind schon länger bekannt. Erst in den letzten Jahren aber wurden Verbindungen untersucht, in denen eine Phenothiazin- mit einer dikationischen Bipyridin-Einheit über eine Oligomethylenkette kovalent verbunden ist^[6-8]. Diese Untersuchungen bezogen sich auf die Komplexierung mit Cyclodextrinen und den Elektronentransfer zwischen der Phenothiazin- und der Bipyridinium-Komponente.

[*] Prof. Dr. H. Bauer, Dr. C. Petry, M. Lang, Prof. Dr. H. A. Staab
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Abteilung Organische Chemie
Jahnstraße 29, D-69120 Heidelberg

[**] Elektron-Donor-Akzeptor-Verbindungen, 49. Mitteilung. – 48. Mitteilung: H. A. Staab, A. Döhling, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2215–2218.