

Schema 4. Synthese von *N,N'*-Bis(trimethylsilylmethyl)piperazin: a) + 4 LiC₁₀H₈/– 4 C₁₀H₈; b) + 4 Me₃SiCl/– 4 LiCl, – 2 Me₃SiPh.

den. Aufgrund des einfachen Zuganges zu (Phenylthiomethyl)aminen und der breiten Anwendbarkeit der Metallierungsreaktion könnte sich die reduktive C-S-Bindungsspaltung zu einer wichtigen Synthesemethode für Verbindungen mit dem Strukturelement –CH₂NR₂ entwickeln.

Experimentelles

(Phenylthiomethyl)amine: Die Herstellung der (Phenylthiomethyl)amine erfolgte nach bekannten Synthesemethoden [11]. 7a [14], 7b [15], 7c [15], 7d [11], 8 [16], 9 [7a] und 10 [17] wurden bereits beschrieben.

Herstellung der (Lithiomethyl)amine und Folgereaktionen: Zu einer aus 694 mg (100 mmol) Lithium-Granalien und 12.8 g (100 mmol) Naphthalin in 150 mL THF frisch hergestellten Lithiumnaphthalin-Lösung wurde bei –78 °C eine auf gleiche Temperatur vorgekühlte Lösung von 50 mmol des jeweiligen (Phenylthiomethyl)amins in 50 mL THF gegeben. Nach 10 min fügte man 17.1 g (100 mmol) Chlor(dimethyl)phenylsilan (→ 7a–7h) bzw. 12.7 g (100 mmol) Dichlordiphenylsilan (→ 11) bzw. 10.8 g (100 mmol) Chlortrimethylsilan (→ 14) hinzu. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde wäbrig aufgearbeitet. Nach Entfernen der leichter flüchtigen Substanzen im Vakuum reinigte man den Rückstand durch Kugelfrohrdestillation.

Eingegangen am 25. März,
veränderte Fassung am 17. Juli 1996 [Z 8969]

Stichworte: Amine • Lithiumverbindungen • Metallierungen • Synthesemethoden • Transmetallierungen

- [11] a) G. F. Grillot, H. R. Felton, B. R. Garrett, H. Greenberg, R. Green, R. Clementi, M. Moskowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3969–3971; b) C. B. Pollard, D. E. Butler, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 600–601.
 [12] Umsetzung mit einem Äquivalent Chlor(dimethyl)phenylsilan ergab etwas geringere Ausbeuten an 7a–7f.
 [13] a) R. D. Haugwitz, W. K. Anderson, J. Plowman, R. Kaslinal, D. M. Houston, V. L. Narayanan, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, *4*, 375–378; b) nach Einreichen der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese von LiCH₂N(Me)CH₂N(Me)CH₂Li durch Wasserstoff-Lithium-Austausch und dessen Umsetzungen mit Chlorsilanen publiziert: H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 483–484.
 [14] K. A. Adrianov, V. M. Kopylov, A. I. Chernyshev, S. V. Andreeva, I. S. Shragin, *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, *45*, 351–357.
 [15] O. Wagner, P. Hencsei, J. Nagy, *Magy. Kem. Foly.* **1989**, *95*, 271–274.
 [16] R. G. Shepherd, R. G. Wilkinson, *J. Med. Pharm. Chem.* **1962**, *5*, 823–835.
 [17] H. E. Zaugg, R. J. Michaels, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2167–2169.

Die pH-abhängige Erzeugung reaktiver Radikale – neue Methoden zur Tumorbekämpfung**

Mark Vol'pin[†], Ilia Levitin* und Sergei Osinsky

Unserer Meinung nach ist es einer der besten Ansätze in der Krebstherapie, unterschiedliche mikrophysiologische Eigenschaften von krankem und gesundem Gewebe zu nutzen. Insbesondere Methoden, die sich den niedrigen pH-Wert von malignem Neoplasma zu Nutze machen, scheinen vielversprechend. Dieser Effekt wurde bei festen Tumoren eingehend untersucht^[1,2]. Wesentlich ist dabei, daß der pH-Wert, der hier typischerweise um 0.2–0.5 Einheiten niedriger liegt als in gesundem Gewebe, selektiv noch weiter gesenkt werden kann. Hierzu besonders geeignet ist die Gabe von Glucose, die den pH-Wert um ≤2 Einheiten auf etwa 5.5 reduziert^[3,4]. Das Ziel ist es nun, Verbindungen zu entwerfen, die entweder bei Säurekatalyse Cytostatica im Tumorgewebe freisetzen oder pH-abhängige Modulatoren bekannter Therapeutica sind^[5,6]. Für den ersten Ansatz wurden bereits einige Substanzen als geeignet vorgeschlagen. Die Entwicklung dieser Methode haben Tietze et al. zusammengefaßt^[7,8].

Wir schlagen nun bei der Suche nach pH-abhängigen Antitumorstoffen einen neuen Weg ein und wollen säureempfindliche Vorläufer reaktiver Radikale einsetzen. Dieser Ansatz gründet sich auf die in der Literatur vielfach beschriebene Tatsache, daß freie Radikale Biomoleküle schädigen und insbesondere zu Spaltungen der Nucleinsäuren führen können (siehe beispielsweise Lit.^[9,10]). Als Vorläufer reaktiver Radikale haben wir Alkylcobalt(III)-Chelatkomplexe vom Typ 1 mit einer dreizähligen Schiffchen Base als Ligand entwickelt^[11]. Diese Komplexe setzen bei Erniedrigung des pH-Werts Alkylradikale frei [Gl. (a)]; die Bedingungen hierfür sind sehr mild^[12]. Die



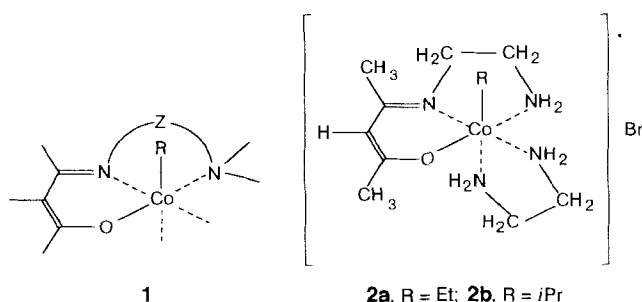
^[*] Prof. I. Levitin, Prof. M. Vol'pin[†]
 Institute of Organoelement Compounds
 Russian Academy of Science
 28, Vavilov St., Moskau 117813 (Rußland)
 Telefax: Int. + 095/135-5085
 E-mail: gbk@ineos.ac.ru

Prof. S. Osinsky
 Institute of Experimental Pathology, Oncology and Radiobiology
 Kiev 252022 (Ukraine)

^[**] Wir danken Dr. L. Bubnovskaya, Dr. I. Ganusevich, Dr. Yu. Istomin, Dr. E. Mironov, Dr. V. Roginsky und Dr. M. Tsikalova für ihre Hilfe sowie Prof. R. Yakubovskaya für wertvolle Diskussionen. Diese Arbeit wurde von der Moskauer Stadtverwaltung, von INTAS und von der Russischen Stiftung für Grundlagenforschung unterstützt.

- [1] a) M. Braun, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. **1952**, Bd. E19d, 1993, S. 853–1138; b) G. Boche, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, *Lithium Chemistry* (Hrsg.: A.-M. Sapsee, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**, S. 195–226.
 [2] Als stabilisiert werden α-Heterocarbanionen bezeichnet, die am anionischen C-Atom stabilisierende Gruppen (z.B. π-Systeme) oder am Heteroelement dipolstabilisierende Gruppen (z.B. Acyl-Gruppen) tragen (vgl. Lit. [1a]).
 [3] Der Begriff Carbanion wird für stark polare Organometallverbindungen verwendet, obwohl seit einiger Zeit bekannt ist, daß diese weder in Lösung noch im festen Zustand isolierte Carbanionen enthalten. Vgl. a) C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187–1199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129–1141; b) *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. **1952**, Bd. E19d, **1993**, S. 1–106.
 [4] a) D. Steinborn, F. Becke, R. Boese, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2625–2628; b) B. Elisondo, J.-B. Verlhac, J.-P. Quintard, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 267–275; c) J.-P. Quintard, B. Elisondo, B. Jousseau, *Synthesis* **1984**, 495–498; d) D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 209–217; e) *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4027–4031; f) *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, P63–P64.
 [5] a) R. Hoffmann, R. Brückner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 646–648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 647–649; b) R. J. Lindermann, B. D. Griedel, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5491–5493; c) J. S. Sawyer, A. Kucerovy, T. L. McDonald, H. J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 842–853; d) J. A. Marshall, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 31–47.
 [6] a) T. Cohen, M.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1130–1131; b) T. Cohen, J. R. Matz, *ibid.* **1980**, *102*, 6900–6902; c) E. J. Verner, T. Cohen, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1072–1073; d) *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 375–377; e) S. D. Rychnovsky, D. J. Skaltzky, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4336–4339.
 [7] a) A. R. Katritzky, H.-X. Chang, J. Wu, *Synthesis* **1994**, 907–908; b) W. H. Pearson, E. P. Stevens, *ibid.* **1994**, 904–906.
 [8] a) C. Strohmman, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 600–601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 528–529; b) C. Strohmman, S. Lüdtko in *Organosilicon Chemistry II* (Hrsg.: N. Auner, J. Weiss), VCH, Weinheim, **1996**, S. 499–504.
 [9] B. C. Abele, J. Frenzel, C. Strohmman, *3rd Int. Conf. Inorg. Chem.*, Brighton, **1995**, P58.
 [10] T. Tsunoda, K. Fujiwara, Y. Yamamoto, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1975–1978.

Geschwindigkeit der Reaktion steigt im allgemeinen mit sinkendem pH-Wert und zeigt im Bereich von pH 4–8 zwischen 0 und 50 °C eine S-förmige pH-Abhängigkeit. So beobachteten wir, daß die Zersetzung des Komplexes **2b**, den wir hauptsächlich einsetzten, bei pH 6.5 um den Faktor 3 schneller ist als bei pH 7.5 (wäßrige Phosphatpuffer, 20 °C).



Darüber hinaus zeigten wir kürzlich, daß bei der säureinduzierten homolytischen Spaltung von Organocobaltkomplexen **1** in biologischen Systemen nicht nur freie Alkylradikale, sondern auch andere reaktive Spezies entstehen können^[13]. Bei pH 5 führen die Komplexe **1** unter anaeroben Bedingungen zu Spaltungen der RNA; dieser Prozeß wird unter aeroben Bedingungen und bei gleichzeitiger Gegenwart von Ascorbinsäure erheblich verstärkt. Offensichtlich katalysiert der Cobalt(II)-Komplex, der bei der homolytischen Zersetzung von **1** entsteht, die Autoxidation der Ascorbinsäure und die Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies, die bekanntermaßen Nucleinsäuren spalten^[14]. Somit ist ein Alkylcobalt(III)-Komplex mit einer dreizähligen Schiffchen Base als Ligand ein pH-abhängiger Vorläufer von Alkylradikalen und von reaktiven Sauerstoffspezies.

Es liegt nun auf der Hand zu erwarten, daß diese Komplexe selektiv in Tumorzellen, deren pH-Wert niedriger ist als der von gesundem Gewebe, wirksam werden. Wir konnten anhand von In-vivo-Versuchen mit Guerin-Karzinom und Sarkom 45 in Ratten sowie Ascit-L1210-Leukämie und Sarkom 180 in Mäusen unsere Annahme bestätigen. In den Tabellen 1–3 sind einige unserer Ergebnisse mit dem am besten untersuchten Komplex **2b** zusammengefaßt.

Eine direkte Antitumorwirkung ist bei Ascit-L1210-Leukämie (Tabelle 2, Beispiele 1–4) und bei Guerin-Karzinom erkennbar. Im letzteren Fall ist die Erniedrigung des pH-Werts in den Tumorzellen um 0.90 ± 0.10 Einheiten durch eine Glucose-Infusion notwendig (Tabelle 1, Beispiele 1–3). Die Effektivität einer Chemotherapie durch lokales Erhitzen des Tumorgewebes auf 43 °C wird durch gleichzeitige Gabe von **2b** (41 °C/**2b**) erhöht (Tabelle 1, Beispiele 8 und 9). Dies ist in Einklang damit, daß Erhitzen den pH-Wert senkt^[15]. In unseren Experimenten beobachteten wir im Guerin-Karzinom eine Verringerung des pH-Werts um 0.30 ± 0.05 Einheiten. **2b** selbst hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Senkung des pH-Werts durch Glucose oder Hitzeeinwirkung. Besonders hervorzuheben ist, daß **2b** die Wirksamkeit anderer Krebstherapien wie der Chemotherapie mit *cis*-Diammindichloroplatin (*cis*-DDP; Beispiele 1, 4–7 in Tabelle 1 sowie Beispiele 1, 5, 6 und 7, 9, 10 in Tabelle 2) oder der Strahlentherapie (Tabelle 3) beträchtlich erhöht. Diese Chemo- und Radiosensibilisierungssteigerung ermöglicht eine Verringerung der Einnahmedosis bzw. der Strahlungsintensität um den Faktor 1.7–4 bei gleichbleibendem therapeutischem Nutzen.

Gleiche Effekte, nur etwas schwächer ausgeprägt, beobachteten wir mit dem säurebeständigeren Komplex **2a**.

Frühere Versuche zur Pharmakokinetik hatten gezeigt, daß der Isopropylcobalt-Chelatkomplex **2b** trotz seiner hohen Labi-

Tabelle 1. Antitumorwirkung von und Sensibilisierungssteigerung durch **2b** bei Ratten mit Guerin-Karzinom [a–c].

Nr.	Behandlung [b]	TGD [Tage]	CR [%]	Heilungsrate [%]	Überlebensspanne [Tage]	ILS [%]
1	– (Kontrolle)	–	0	0	15.8 ± 2.5	–
2	2b , 40 mg/kg	5.5 ± 1.0	0	0	19.5 ± 2.9	23
3	2b , 20 mg/kg + Glucose-Infusion	10.5 ± 1.0	40	35	22.5 ± 3.4	42
4	<i>cis</i> -DDP, 3 mg/kg	23.0 ± 2.0	51	45	36.0 ± 2.5	128
5	<i>cis</i> -DDP, 1.5 mg/kg	14.0 ± 2.5	32	25	27.7 ± 2.3	75
6	2b , 20 mg/kg + <i>cis</i> -DDP, 1.5 mg/kg	19.0 ± 2.0	47	40	32.7 ± 3.0	107
7	2b , 20 mg/kg + <i>cis</i> -DDP, 1.5 mg/kg + Glucose-Infusion	25.0 ± 2.5	60	48	62.0 ± 5.7	292
8	lokales Erhitzen, 43 °C, 1 h	5.5 ± 1.0	0	0	19.6 ± 3.0	24
9	2b , 20 mg/kg + lokales Erhitzen, 41 °C, 1 h	10.0 ± 1.5	0	0	21.6 ± 2.5	37

[a] TGD (tumor growth delay): zusätzlicher Zeitbedarf eines behandelten Tumors, um auf ein bestimmtes Volumen zu kommen; CR (complete regression): vollständige Rückbildung des Tumors; Heilungsrate: Anzahl der Tiere, die 120 Tage nach der vollständigen Rückbildung noch am Leben waren; Überlebensspanne: sie bezieht sich nur auf die nicht geheilten Tiere; ILS (increase of life span): verlängerte Lebensspanne (bezieht sich ebenfalls nur auf die nicht geheilten Tiere). [b] **2b** wurde intraperitoneal (i.p.) 90 min vor dem Beginn der Glucose-Infusion und/oder der Gabe (i.p.) von *cis*-DDP injiziert bzw. 60 min vor dem Erhitzen. Glucose wurde über einen Zeitraum von 60 min intravenös (i.v.) injiziert (80 mg pro kg und min, 20proz. Lösung). [c] Alle Behandlungen wurden nach zwei Tagen einmal wiederholt.

Tabelle 2. Antitumorwirkung von und Sensibilisierungssteigerung durch **2b** bei Mäusen mit Ascit-L1210-Leukämie (Einträge 1–6) [a, b] bzw. mit Sarkom 180 (Einträge 7–10) [d].

Nr.	Behandlung	Heilungsrate [%]	Überlebensspanne [Tage]	ILS [%]	TGD [Tage]	CR [%]
1	– (Kontrolle)	–	9.0 ± 0.2	–	–	–
2	2b , 50 mg/kg $\times 2$	0	10.3 ± 0.4	14	–	–
3	2b , 100 mg/kg	0	10.5 ± 0.3	17	–	–
4	2b , 100 mg/kg $\times 3$	0	14.5 ± 0.5	61	–	–
5	<i>cis</i> -DDP, 2.5 mg/kg $\times 2$ [c]	25	13.5 ± 1.5	50	–	–
6	2b , 20 mg/kg + <i>cis</i> -DDP, 1.5 mg/kg $\times 2$	28.5	13.3 ± 0.3	45	–	–
7	– (Kontrolle)	0	11.0 ± 2.8	–	–	0
8	2b , 80 mg/kg	0	11.5 ± 0.7	0	0.5 ± 0.2	0
9	<i>cis</i> -DDP, 5 mg/kg	25	15.3 ± 2.7	40	3.0 ± 0.5	28
10	2b , 60 mg/kg + <i>cis</i> -DDP, 2.5 mg/kg	40	22.0 ± 1.0	100	6.0 ± 0.7	45

[a] Vgl. die Fußnoten [a, b] in Tabelle 1. [b] Zwischen Behandlungswiederholungen lagen jeweils zwei Tage. [c] Erhöhte man auf eine dreimalige Behandlung, führte dies meist zu tödlichen Vergiftungen. [d] Vgl. die Fußnoten in Tabelle 1.

Tabelle 3. Radiosensibilisierungssteigerung durch **2b** bei Ratten mit Sarkom 45 [a, b].

Nr.	Behandlung	CR [%]	Heilungsrate [%]	Überlebensspanne [Tage]	ILS [%]
1	– (Kontrolle)	0	0	35.7 ± 2.3	–
2	10 Gy	10	10	54.7 ± 5.1	53
3	15 Gy	20	20	60.2 ± 6.4	69
4	20 Gy	40	20	74.0 ± 5.4	107
5	2b , 20 mg/kg + 10 Gy	30	30	64.4 ± 8.3	80

[a] Vgl. Fußnote [a] in Tabelle 1. [b] **2b** wurde 60 min vor der Bestrahlung (190 kV, einmalige Dosis) i.p. injiziert.

lität zu einem gewissen Anteil intakt in die Tumorzellen eindringt. Das bestätigt wiederum unsere Auffassung von der Wirkungsweise dieser Verbindung.

Nach allen bisherigen Ergebnissen sehen wir die pH-abhängige Erzeugung freier Radikale als einen vielversprechenden Weg in der Krebstherapie an und werden mit unseren Untersuchungen zur Antitumorstoffwirkung und zu anderen biologischen Aktivitäten der Komplexe vom Typ 1 fortfahren.

Eingegangen am 20. Februar 1996 [Z 8842]

Stichworte: Antitumormittel • Cobaltverbindungen • Radikalbildung

- [1] J. L. Wike-Hooley, J. Haveman, H. S. Reinhold, *Radiother. Oncol.* **1984**, 2, 343.
- [2] I. F. Tannock, D. Rotin, *Cancer Res.* **1989**, 49, 4373.
- [3] M. von Ardenne, *Adv. Pharmacol.* **1972**, 10, 339.
- [4] S. Osinsky, L. Bubnovskaya, *Arch. Geschwulstforsch.* **1984**, 54, 463.
- [5] D. Rotin, P. Wan, S. Grinstein, I. Tannock, *Cancer Res.* **1987**, 47, 1497.
- [6] L. F. Tietze, M. Beller, R. Fisher, M. Lögers, E. Jähde, K.-H. Glüsenkamp, M. F. Rajewsky, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 782.
- [7] L. F. Tietze in *Molecular Aspects of Chemotherapy (Proc. Second Int. Symp. Mol. Aspects Chemother., Danzig (Polen) 1988* (Hrsg.: E. Borowski, D. Shugar)), Pergamon, Oxford, **1990**, S. 55–70.
- [8] L. F. Tietze, A. Fischer-Beller, *Carbohydr. Res.* **1994**, 254, 169.
- [9] C. G. Riordan, P. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2189, zit. Lit.
- [10] G. Pratviel, J. Bernadou, B. Meunier, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 819; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 746.
- [11] I. Ya. Levitin, M. V. Tsikalova, V. I. Bakhmutov, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 161, zit. Lit.
- [12] I. Ya. Levitin, A. K. Yatsimirsky, M. E. Vol'pin, *Metalloorg. Khim.* **1990**, 3, 865; *Organomet. Chem. USSR* **1990**, 3, 442, zit. Lit.
- [13] I. Ya. Levitin, V. M. Belkov, G. N. Novodaroova, Z. A. Shabarova, M. E. Vol'pin, *Mendeleyev Commun.* **1996**, 153.
- [14] D. G. Knorre, O. S. Fedorova, E. I. Frolova, *Usp. Khim.* **1993**, 62, 70.
- [15] P. Vaupel, *Blood Flow, Oxygenation, Tissue pH Distribution, and Bioenergetic Status of Tumors*, Ernst Schering Res. Found., Berlin, **1994**, S. 50–55.

Nachweis stabiler Tm@C₈₂-Isomere**

Uwe Kirbach und Lothar Dunsch*

Die Untersuchung der endohedralen Fullerenverbindungen ist seit der effizienten Fulleren synthese von Krätschmer und Huffman et al.^[1] neben Versuchen zur chemischen Derivatisierung eine der Hauptrichtungen der derzeitigen Fullerenforschung^[2]. Der Einbau eines oder mehrerer Metallatome in das Innere des Kohlenstoffkäfigs führt zu einem Elektronentransfer vom Metallatom zum Fulleren, wodurch sich ein stabiles Ionenpaar bildet. Durch die sterische Hinderung kann das Metallion das Fulleren weder verlassen noch mit anderen Verbindungen reagieren. Untersuchungen zum Elektronentransfer an derartigen gefangenen Metallkationen sind ein neues Arbeitsfeld der Elektrochemie, wobei die Elektronenübertragung auf das Fulleren meist im Vordergrund steht.

Wir haben zahlreiche endohedrale Fullerenderivate mit unterschiedlichen Metallen hergestellt und durch Massenspektrometrie, Cyclovoltammetrie, Ex-situ- und In-situ-ESR- sowie

UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert^[3]. Hierbei wurden Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Fullerenextrakte, über das Redoxverhalten von leeren Fullerenen und endohedralen Fullerenderivaten sowie über die paramagnetischen Zustände endohedraler Fullerenverbindungen in der Ex-situ- und In-situ-ESR-Spektroskopie gewonnen. Es wurden Scandium, Yttrium, Lanthan sowie die Lanthanoide Cer, Praseodymium, Samarium, Holmium, Thulium und Lutetium eingesetzt. Schon vor einiger Zeit gelang der massenspektrometrische Nachweis endohedraler Thuliumfullerene im Rußextrakt^[3].

Erstmals konnten nun drei stabile Tm@C₈₂-Isomere isoliert und charakterisiert werden. Die Isomerie kann von der unterschiedlichen Anordnung der Fünf- und Sechsringe im C₈₂-Käfig (neun Isomere nach Fowler und Manolopoulos^[4]) oder von unterschiedlichen Positionen des Metallatoms im Fullerenkäfig herrühren. Die Isomere haben unterschiedliche Symmetrieelemente und gehören verschiedenen Punktgruppen an (Abb. 1).

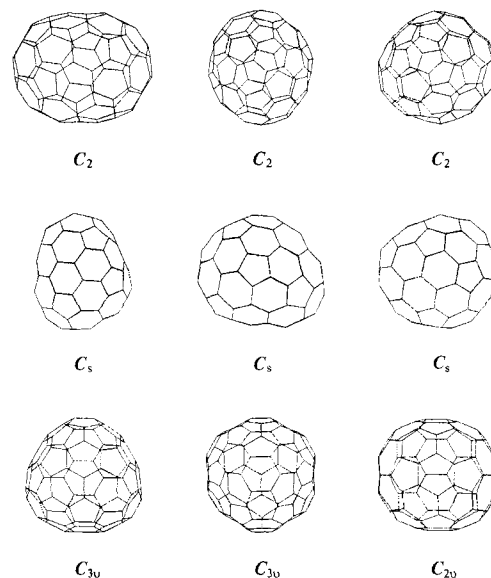


Abb. 1. Die neun C₈₂-Isomere mit isolierten Fünfringen nach Fowler und Manolopoulos [4].

Obwohl M@C₈₂-Isomere (M = Sc, Y, La) ESR-spektroskopisch nachgewiesen worden waren^[5,6], gelang es nur bei La@C₈₂, zwei Isomere chromatographisch zu trennen^[7]. Diese unterscheiden sich stark in ihren elektronischen Eigenschaften und in ihrer Luftstabilität. Wegen der Stellungsisomerie des Lanthanions im C₈₂-Käfig liegen eine endohedrale und eine exohedrale Struktur vor^[8]. Dagegen weisen die drei Thuliumisomere bei sehr unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften eine ähnliche Langzeitstabilität auf.

Der im Lichtbogen hergestellte Fullerenruß und der daraus gewonnene Fullerenextrakt wurden mit Hochauflösungsmassenspektrometrie untersucht, da die Massenunterschiede zwischen Tm@¹²C_x und ¹³C¹²C_{x-1} (x = 82, 84, 90 usw.) äußerst gering sind. Das einfach gefüllte C₈₂ war, wie bei fast allen bekannten endohedralen Fullerenverbindungen, am häufigsten vertreten. Darüber hinaus wurden mit Tm@C₈₄, Tm@C₉₀, Tm@C₉₂, Tm@C₉₄, Tm@C₉₆, Tm₂@C₈₀ und Tm₂@C₈₂ weitere Verbindungen gefunden.

Nach HPLC-Trennung des Extraktes (in zwei Stufen an zwei Säulen mit unterschiedlichen stationären Phasen) wurden drei Fraktionen mit Tm@C₈₂ erhalten, deren Massenspektren denselben Molekülpeak mit m/z ≈ 1153 (theoretische Masse von

[*] Dr. L. Dunsch, Dipl.-Chem. U. Kirbach
Institut für Festkörper- und Werkstofforschung
Abteilung Elektrochemie
Helmholtzstraße 20, D-01069 Dresden
Telefax: Int. + 351/4659313
E-mail: dunsch@ifw-dresden.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Sächsischen Ministerium für Wissenschaft und Kunst gefördert. Wir danken Heidi Zöller und Ulrike Feist für ihre Unterstützung sowie Dr. Anton Bartl für zahlreiche Diskussionen. Besonderer Dank gilt Dr. Dieter Scheller, TU-Dresden, für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren.