

um die Bindung an die DNA konkurrieren können und vielleicht nützliche Verbindungen für die Regulation der Genexpression sein.

### Experimentelles

Kinetische Messungen: 2 µm biotinylierte DNA (mit Haarnadelkonformation) in Bindepuffer (siehe Legende zu Abb. 2) wurden auf einen mit Streptavidin beschichteten Chip (SA-5, Pharmacia Biosensor) aufgetragen und gründlich gewaschen. Die Assoziationskurve wurde ermittelt, indem das Oligonukleotid in Bindepuffer mit einer Geschwindigkeit von 5 µL min<sup>-1</sup> innerhalb von 10 min bei 25 °C injiziert wurde. Anschließend wurde die Oligonukleotidlösung durch reinen Bindepuffer ersetzt und die Dissoziationskurve über 10 min aufgenommen. Der Sprung in den Resonanzeinheiten (RU) zwischen der Assoziations- und der Dissoziationskurve entspricht der Änderung im Brechungsindex der beiden Lösungen. Um den Drittstrang (Oligonukleotid) vollständig vom Chip zu entfernen, wurde nach jeder Kinetikmessung ein Denaturierungsschritt (10 mM NaOH, 1 min) und anschließend ein Waschschritt mit Bindepuffer durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mit einem Programm ermittelt, das unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung die Kurve nichtlinear anpaßt (BIA Evaluation, Pharmacia Biosensor).

Über einen Konzentrationsbereich von 0,1–1,0 µm (Oligonukleotid **I**) sowie 10–100 µm (Oligonukleotid **II**) wurden die Tests mit verschiedenen Mengen immobilisierter biotinylierter Haarnadel-DNA durchgeführt. Die aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten wurden aus mindestens zwölf Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt. In Kontrollexperimenten wurde bestätigt, daß **I** und **II** allein nicht an den Streptavidin-Chip binden.

Eingegangen am 3. November 1997 [Z11115]

**Stichwörter:** Bioorganische Chemie • DNA-Erkennung • Molekulare Erkennung • Oligonukleotide • Tripelhelices

- [1] C. O. Pabo, R. T. Sauer, *Annu. Rev. Biochem.* **1992**, *61*, 1053–1095; D. Rhodes, J. W. R. Schwabe, L. Chapman, L. Fairall, *Phil. Trans. R. Soc. London B* **1996**, *351*, 501–509.
- [2] P. E. Nielsen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 505–508; H. E. Moser, P. B. Dervan, *Science* **1987**, *238*, 645–650; J. W. Trauger, E. E. Baird, P. B. Dervan, *Nature* **1996**, *382*, 559–561.
- [3] S. Neidel, *Anti-Cancer Drug Des.* **1997**, *12*, 433–442; C. Giovannangeli, C. Hélène, *Antisense Nucleic Acid Drug Dev.* **1997**, *7*, 413–421; L. J. Maher, *Cancer Invest.* **1996**, *14*, 66–82.
- [4] C. Escudé, J.-C. François, J.-S. Sun, G. Ott, M. Sprinzl, T. Garestier, C. Hélène, *Nucleic Acids Res.* **1993**, *21*, 5547–5553.
- [5] W. T. Markiewicz, *J. Chem. Res. Synop.* **1979**, 24–25; M. Krecmerova, H. Hrbacecky, A. Holly, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, *55*, 2521–2536.
- [6] Die Schmelztemperatur eines Triplex mit dem 2'-Aminoethoxy-modifizierten Oligonukleotid als Drittstrang und durchgehend korrekter Basenpaarungen liegt um 9,9 °C höher als die des analogen Komplexes mit einer G-C-Fehlpaarung in der Doppelstrang-DNA ds(GCTAAGAAGAGAGAGATCG), mit dem nichtmodifizierten Kontroll-Oligonukleotid als Drittstrang beträgt diese Differenz 2,4 °C.
- [7] C. J. Guinoss, G. D. Hoke, S. Frier, J. F. Martin, D. J. Ecker, C. K. Mirabelli, S. T. Crooke, P. D. Cook, *Nucleosides Nucleotides* **1991**, *10*, 259–262.
- [8] P. Martin, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 486–504.
- [9] A. Szabo, L. Stolz, R. Granzow, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1995**, *5*, 699–705.
- [10] M. Rougée, B. Faucon, J.-L. Mergny, F. Barcelo, C. Giovannangeli, T. Garestier, C. Hélène, *Biochemistry* **1992**, *31*, 9269–9278; L. E. Xodo, *Eur. J. Biochem.* **1995**, *228*, 918–926.
- [11] Wenn das Oligonukleotid **I** an den DNA-Duplex band, stellten wir im CD-Spektrum zwei ausgeprägte Minima bei 220 und 265 nm fest, die auf die Bildung eines dreisträngigen Komplexes hindeuten. V. N.

Soyfer, V. N. Potaman, *Triple-Helical Nucleic Acids*, 1. Aufl., Springer, New York, **1995**, S. 54–55.

- [12] R. H. Griffey, B. P. Monia, L. L. Cummins, S. Freier, M. J. Greig, C. J. Guinoss, E. Lesnik, S. M. Manalili, V. Mohan, S. Owens, B. R. Ross, H. Sasmor, E. Wancewicz, K. Weiler, P. D. Wheeler, P. D. Cook, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 5100–5109.
- [13] U. Pieles, W. Zürcher, M. Schär, H. E. Moser, *Nucleic Acids Res.* **1993**, *21*, 3191–3196.
- [14] T. J. Povsic, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3059–3061.
- [15] V. Fritsch, R. Wolf, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1994**, *11*, 1161–1174.
- [16] E. S. Priestley, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4761–4765.

### Acetylenyclophane als Fullerenvorstufen: Bildung von C<sub>60</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>60</sub> bei der laserdesorptionsmassenspektrometrischen Untersuchung von C<sub>60</sub>H<sub>6</sub>(CO)<sub>12</sub>\*\*

Yves Rubin,\* Timothy C. Parker, Salvador J. Pastor, Satish Jalasatgi, Christophe Boulle und Charles L. Wilkins\*

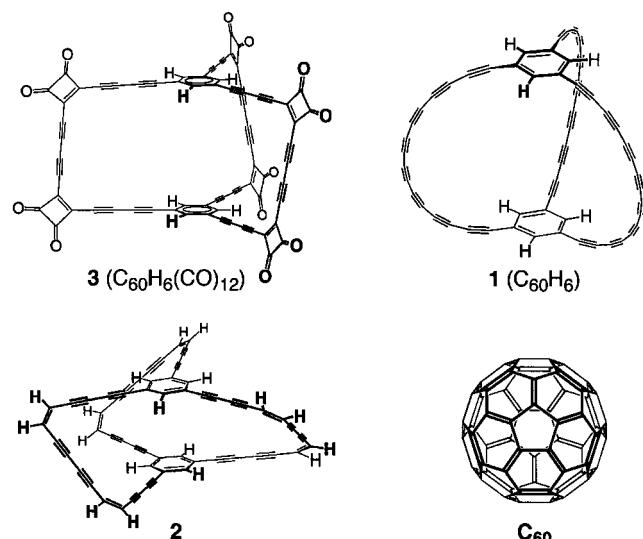
In früheren Berichten<sup>[1]</sup> haben wir vorgeschlagen, daß hochgradig ungesättigte makrocyclische Cyclophane wie **1** und **2** in einem Prozeß, der der Isomerisierung von Mono- und Polycyclen mit sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen in der Gasphase zu Fullerenen bei der Verdampfung von Graphit analog ist, als Vorstufen von Fulleren C<sub>60</sub> und seinen endohedralem Metallkomplexen dienen können (Schema 1).<sup>[2, 3]</sup> Die Bildung endohedralem Übergangsmetallkomplexe auf diese Weise ist im Hinblick auf die außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von C<sub>60</sub> besonders reizvoll.<sup>[4]</sup> Wir berichten hier, daß der Acetylen-makrocyclus **3** bei Laserdesorptionsmassenspektrometrieexperimenten in der Gasphase zu C<sub>60</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> und C<sub>60</sub><sup>+</sup>-Ionen führt.<sup>[5]</sup>

Bei der Untersuchung der Thermochemie von **2** durch matrixunterstützte Laserdesorption/ionisations-Fourier-Transform- (MALDI-FT-) und APCI-Negativ-Ionen-Massen-spektrometrie (APCI = chemische Ionisation bei Atmosphärendruck) wurde festgestellt, daß das Stammion (C<sub>60</sub>H<sub>18</sub>) nur wenig dazu neigt, Wasserstoff zu verlieren.<sup>[1a]</sup> Dies erschien einigermaßen überraschend angesichts der Leichtigkeit, mit der Endiine durch Bergmann-Cyclisierung 1,4-Benzoldiadi-

[\*] Prof. Y. Rubin, Dr. T. C. Parker, Dr. S. Jalasatgi, Dr. C. Boulle  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California, Los Angeles  
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)  
Fax: (+1) 310-206-7649  
E-mail: rubin@chem.ucla.edu

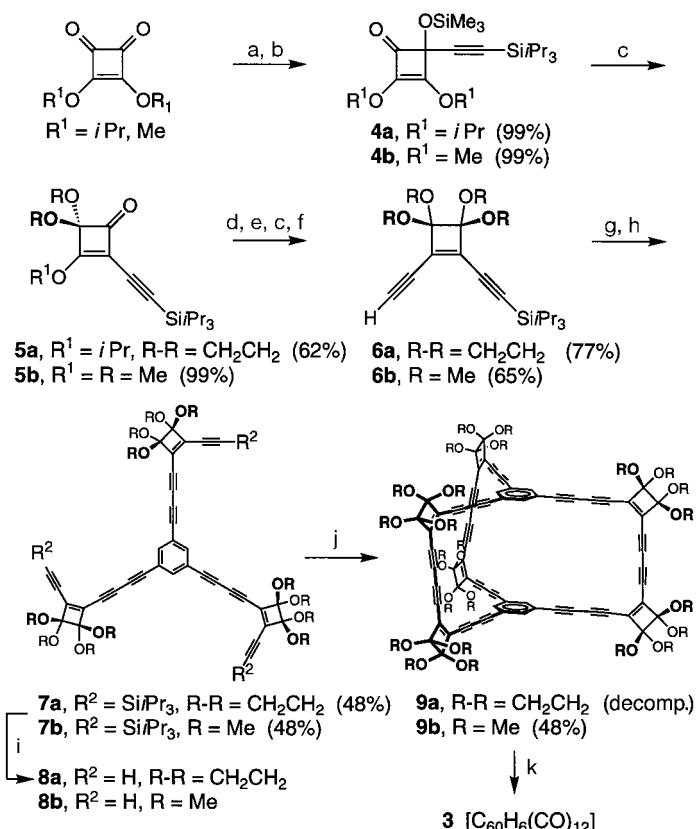
Prof. C. L. Wilkins, S. J. Pastor  
Department of Chemistry  
University of California, Riverside  
Riverside, CA 92521 (USA)  
Fax: (+1) 909-787-4713  
E-mail: cwilkins@citrus.ucr.edu

[\*\*] Wir danken dem US Office of Naval Research (N00014-94-1-0534) (Y.R.) und den NIH (GM44606) (C.L.W.) für finanzielle Unterstützung.

Schema 1. Strukturen der Acetylenmakrocyclen 1–3 und die von  $I_h$ -C<sub>60</sub>.

uale bilden.<sup>[1b]</sup> Da wirksame Abgangsgruppen die Bildung und anschließende Umlagerung der stärker ungesättigten Vorstufe **1** ( $C_{60}H_6$ ) erleichtern sollten, haben wir uns mit der Synthese des Cyclobutendions **3** beschäftigt. Die Cyclobutendioneinheit setzt bekanntermaßen sehr leicht in der Gasphase unter Verlust von Kohlenmonoxid Acetylenbindungen frei, beispielsweise bei der Bildung der Cyclokoalzenstoffe  $C_{18}$ ,  $C_{24}$  und  $C_{30}$  bei FT-ICR-LD-massenspektrometrischen Experimenten (FT-ICR-LD-MS = fourier transform ion cyclotron resonance laser desorption mass spectrometry) oder bei der Synthese von Triinen und höheren Polyinen im präparativen Maßstab durch Flash-Vakuumpyrolyse.<sup>[2a–c, 6]</sup>

Die Synthese des Cyclophans **3** stellte sich als weit größere Herausforderung heraus als zunächst angenommen. Das geschützte EthylenSpiroacetal **7a** wurde zunächst in Analogie zur Synthese der Ethylenacetalvorstufen der Cyclo[n]kohlenstoffe hergestellt (Schema 2).<sup>[7]</sup> Jedoch konnte das geschützte Alkin **8a** unter verschiedenen oxidativen Kupplungsbedingungen, die alle zu schneller Polymerisation führten, nicht zu **9a** cyclisiert werden. Es wurde vorgeschlagen, daß die Homokonjugation der Spiroacetaleinheiten in **8a** (oder **9a**) dieser Verbindung eine ungewöhnliche Reaktivität verleiht.<sup>[8]</sup> Dies war in der Tat der Fall: Die Cyclisierung des Dimethoxyacetals **8b** unter modifizierten Hay-Bedingungen lieferte den Makrocyclus **9b** als wachsartigen, gelben Feststoff in guter Ausbeute (Tabelle 1). Zur Herstellung der Acetale **8a** und **8b** folgten wir einem Ansatz ähnlich dem zur Synthese des Makrocyclus **2**.<sup>[1a]</sup> Dies erforderte die Herstellung der einseitig geschützten Endiine **6a** und **6b** in Gramm-Mengen.<sup>[6]</sup> Die Methode von Liebeskind fand äußerst wirksame Anwendung bei der Bildung der Siloxyketone **4a** und **4b**, der die Umsetzung zu den Monoacetalen **5a** und **5b** folgte.<sup>[9]</sup> Die Addition einer zweiten Alkineinheit an **5a** und **5b** und die Umsetzung zu den stabilen Cyclobutendionbisacetalen **6a** und **6b** wurde durch In-situ-Reaktion der zunächst gebildeten Lithiumalkoxide mit konzentrierter  $H_2SO_4$  oder 3 M HCl, einen zweiten Acetalisierungsschritt und die selektive Abspaltung der TMS-Gruppe erzielt. Beide Bisacetale wurden in



Schema 2. Synthese des geschützten Makrocyclus **9b**. a) TIPSCl=Cl, THF,  $-78^{\circ}C$ ; b) TMSCl,  $-78^{\circ}C$  bis  $25^{\circ}C$ ; c) TMSOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OTMS oder TMSOMe, kat. TMSOTf, THF, 55 oder  $25^{\circ}C$ ; d) TMSCl=Cl, Et<sub>2</sub>O,  $-78$  bis  $-45^{\circ}C$ ; e) konz.  $H_2SO_4$ ,  $25^{\circ}C$ , oder 3 M HCl,  $-45$  bis  $25^{\circ}C$ ; f)  $K_2CO_3$ , MeOH; g) LiHMDS, THF, dann CuBr; h) 1,3,5-Tri(bromomethyl)benzol, Pyridin oder THF,  $25^{\circ}C$ ; i) TBAF, THF; j) 3 Äquiv. CuCl-TMEDA, ODCB,  $25^{\circ}C$ ; k)  $CF_3COOH$ ,  $25^{\circ}C$ , 4–6 h. – Alle  $OCH_2CH_2O$ -verbrückten Acetale (**6a**–**9a**) sind spiroanelliert. TMS = SiMe<sub>3</sub>; TIPS = Si*i*Pr<sub>3</sub>; Tf =  $CF_3SO_2$ ; LiHMDS = Lithiumhexamethyldisilazid; TBAF = Tetra-*n*-butylammoniumfluorid; TMEDA = *N,N,N',N'*Tetramethylthylethylenediamin; ODCB = *o*-Dichlorbenzol.

ihre gelben Kupfer(i)-acetylide überführt und in Pyridin oder THF mit 1,3,5-Tri(bromomethyl)benzol<sup>[1a]</sup> zu den stabilen Cyclisierungsvorstufen **7a** und **7b** gekuppelt. Sowohl **7a** als auch **7b** wurden erst kurz vor der Cyclisierung zu den instabilen terminalen Alkinen **8a** bzw. **8b** unter Verwendung von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) entschützt und durch Kieselgel filtriert (Et<sub>2</sub>O).

Die Entschützung der Methoxyacetaleinheit des Makrocyclus **9b** erforderte einige geringfügige Modifikationen. Wir fanden, daß der Cyclobutendionmakrocyclus **3** erstaunlicherweise wesentlich weniger stabil war als die Kohlenmonoxidvorstufen von  $C_{18}$ ,  $C_{24}$  und  $C_{30}$ <sup>[2a]</sup> und nur unter Schwierigkeiten charakterisiert werden konnte. Der Makrocyclus **3** wurde durch Lösen von **9b** in Trifluoressigsäure erhalten. Nach drei bis sechs Stunden hatte sich ein gelborangefarbener Niederschlag gebildet, der nach dem Entfernen der Säure wieder in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst wurde. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zersetzte sich **3** nach ein bis zwei Stunden zu einem braunen Niederschlag. In [D<sub>8</sub>]THF konnte ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erhalten werden, welches zwölf Linien im erwarteten Bereich aufweist (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **4b**, **5b**, **7b**, **9b** und **3**.

<b>4b:</b> $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 0.23$ (s, 9 H), 1.06 (m, 21 H), 3.92 (s, 3 H), 4.15 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.18$ , 11.12, 18.48, 58.40, 59.57, 79.56, 91.23, 102.37, 135.07, 165.46, 180.09; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2945$ , 2156, 1784, 1650 $\text{cm}^{-1}$ ; EI-HR-MS: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}_2$ : 396.2152, gef.: 396.2147
<b>5b:</b> $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.08$ (m, 21 H), 3.52 (s, 6 H), 4.38 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 11.07$ , 18.42, 53.15, 61.01, 91.86, 94.69, 99.39, 112.24, 184.07, 186.15; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2945$ , 2148, 1790, 1614 $\text{cm}^{-1}$ ; EI-HR-MS: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Si}$ : 338.1913, gef.: 338.1915
<b>7b:</b> $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.09$ (m, 63 H), 3.52 (s, 18 H) 3.53 (s, 18 H), 7.59 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 11.10$ , 18.50, 52.00, 52.05, 73.45, 75.41, 83.68, 85.52, 97.86, 108.15, 108.44, 109.96, 122.77, 133.42, 136.50, 138.88; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2943$ , 2207, 2130, 1600, 1576, 1463 $\text{cm}^{-1}$ ; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ) = 235 (79200), 269 (74400), 291 (71200), 308 (70300), 318 sh (74800), 326 sh (85200), 341 (107000), 368 $\text{nm}^{-1}$ (96400); FAB-HR-MS: ber. für $\text{C}_{75}\text{H}_{102}\text{O}_{12}\text{Si}_3$ ( $M^+$ ): 1278.6679, gef.: 1278.6646; Elementaranalyse [%]: ber. für $\text{C}_{75}\text{H}_{102}\text{O}_{12}\text{Si}_3$ : C 70.38, H 8.03; gef.: C 70.41, H 8.03
<b>9b:</b> $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 3.48$ (s, 36 H), 3.50 (s, 36 H), 7.55 (s, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 52.08$ , 52.09, 52.09, 73.12, 75.08, 78.19, 85.22, 87.07, 87.91, 108.52, 122.43, 136.26, 136.61, 138.00; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2942$ , 2206, 1576, 1463, 1085 $\text{cm}^{-1}$ ; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ) = 280 (197000), 300 sh (112000), 322 (80900), 341 (84700), 382 (70500), 414 $\text{nm}^{-1}$ (48400); FAB-HR-MS: ber. für $\text{C}_{99}\text{H}_{78}\text{O}_{24}\text{Na}$ ( $M^+ + \text{Na}^+$ ): 1637.4781, gef.: 1637.4724
<b>3:</b> $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = 7.70$ (s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$ ): $\delta = 79.1$ , 79.4, 80.7, 97.1, 102.8, 108.1, 122.8, 137.8, 175.3, 178.4, 192.0, 192.5; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1784$ , 2136, 2198 $\text{cm}^{-1}$ ; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}}$ (rel. Intensität) = 245 (100), 282 (98), 316 sh (63), 347 (59), 407 sh (56), 442 $\text{nm}^{-1}$ sh (37)

Erfreulicherweise verliert **3** trotz seiner Instabilität in FT-ICR-LD-MS-Experimenten sukzessive seine Carbonylgruppen (Abb. 1). Fragmentionen traten sowohl mit einem  $\text{CO}_2$  (10.6  $\mu\text{m}$ ) als auch mit einem  $\text{N}_2$ -Laser (337 nm) auf, wesent-

(Abb. 1, vergrößerter Ausschnitt). Die Auflösung des ICR-LD-Massenspektrums ist hervorragend und erreicht Werte von bis zu 7500. Mit authentischem  $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$  als externem Standard für die nach der LD-MS-Messung mit **3** durchgeführte Kalibrierung weichen die beobachteten Massen für  $^{12}\text{C}_{60}^-$  (719.9951),  $^{12}\text{C}_{60}\text{H}_6^-$  (726.0380),  $^{12}\text{C}_{59}^{13}\text{CH}_6^-$  (727.0416) und  $^{12}\text{C}_{58}^{13}\text{C}_2\text{H}_6^-$  (728.0599) maximal 8, 13, 13 und 8 ppm von den theoretisch erhaltenen Massen (720.0006, 726.0475, 727.0509 und 728.0542) ab. Im Positiv-Ionen-Modus (Spektrum nicht abgebildet) wurde kein Fragmention beobachtet, das  $\text{C}_{60}\text{H}_6^+$  entspricht; lediglich das Signal für  $\text{C}_{60}^+$  und weniger intensive Signale höherer Fullerenen  $\text{C}_{62}-\text{C}_{70}$  traten auf. In einem Fall wurden auch  $\text{C}_{2n}$ -Cluster beobachtet, die um Vielfache von  $\text{C}_{60}$  ( $\text{C}_{120}$ ,  $\text{C}_{180}$ ) zentriert waren und welche auf die Oligomerisierung der instabilen Vorstufe während der Laserdesorption oder auf die Koaleszenzreaktionen von  $\text{C}_{60}^+$  oder radikalischer kationischer Zwischenstufen mit neutralen Spezies in der Gasphase zurückgeführt werden.<sup>[10]</sup> Im Negativ-Ionen-Spektrum sind auch, wenngleich wenige intensive Signale für Fragmentionen  $\text{C}_{62}-\text{C}_{70}$  vorhanden (Abb. 1).

Das Stammion von **3** wurde weder im Positiv- noch im Negativ-Ionen-Modus beobachtet, aber daß es beteiligt ist, ist deutlich an der Fragmentierung zu  $\text{C}_{60}\text{H}_6(\text{CO})_4$ ,  $\text{C}_{60}\text{H}_6(\text{CO})_3$ ,  $\text{C}_{60}\text{H}_6(\text{CO})_2$  und  $\text{C}_{60}\text{H}_6(\text{CO})$  im Negativ-Ionen-Spektrum zu erkennen (ber.: 838.0272, 810.0322, 782.0373, 754.0424; gef.:  $m/z$  (Abweichung): 838.0096 (21 ppm), 810.0231 (11 ppm), 782.0327 (6 ppm), 754.0460 (5 ppm)). Die fullerenartige Natur der  $\text{C}_{60}^-$ -Ionen kann eindeutig aus dem charakteristischen Verlust von  $\text{C}_2$ -Einheiten abgeleitet werden, der zu Signalen bei  $m/z$  696 ( $\text{C}_{58}$ ) und 672 ( $\text{C}_{56}$ ) führt.<sup>[11]</sup> Bei höheren Laserleistungen steigt das Ausmaß des  $\text{C}_2$ -Verlusts deutlich an. Dagegen tritt die Fragmentierung unter  $\text{C}_2$ -Verlust ausgehend von  $\text{C}_{60}\text{H}_6^-$  nicht auf, was darauf hindeutet, daß dessen Struktur sehr wahrscheinlich nicht fullerenartiger Natur ist und möglicherweise der von **1** entspricht.

Die Bildung von Fulleren-Ionen (z.B.  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ ) aus den Vorstufen der Cyclokokohlenstoffe  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{24}$  und  $\text{C}_{30}$  war ein wichtiges Ergebnis.<sup>[2a,b]</sup> Interessanterweise wurde diese Umwandlung nur im Positiv-Ionen-Modus beobachtet. Kationen von Kohlenstoffclustern werden in LD-MS-Experimenten generell thermisch stark angeregt, wodurch intermolekulare Isomerisierungen und Fragmentierungen induziert werden.<sup>[10, 11]</sup> Damit ist unser Ergebnis in Einklang, daß positive Ionen zu stärkerer Fragmentierung und Isomerisierung führen. Darüber hinaus haben wir hier erstmals festgestellt, daß die Umlagerung einer Vorstufe wie **1** zu  $\text{C}_{60}$  im Negativ-Ionen-Modus unter scheinbar milder Bedingungen erfolgt. Wahrscheinlich eignet sich das dreidimensionale Gerüst des Cyclophans **1** ideal für die Fulleren-Isomerisierung, während die negativen Ionen der Cyclokokohlenstoffe  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{24}$  und  $\text{C}_{30}$  aufgrund ihres Ladungsüberschusses nicht mit neutralen Spezies reagieren.<sup>[2a,b, 12]</sup> Außerdem dürfte die räumliche Form von Molekülen wie **1** für die Komplexierung von Metallzentren bei der möglichen Bildung endohedrader Metallofulleren besser geeignet sein.

Erste Versuche zur präparativen Isolierung ergaben, daß die Niederschläge, die aus den Trifluoressigsäure-Lösungen von **3** oder durch gepulste Femtosekunden-Laserbestrahlung von verdünnten THF-Lösungen von **3** bei 400 nm erhalten

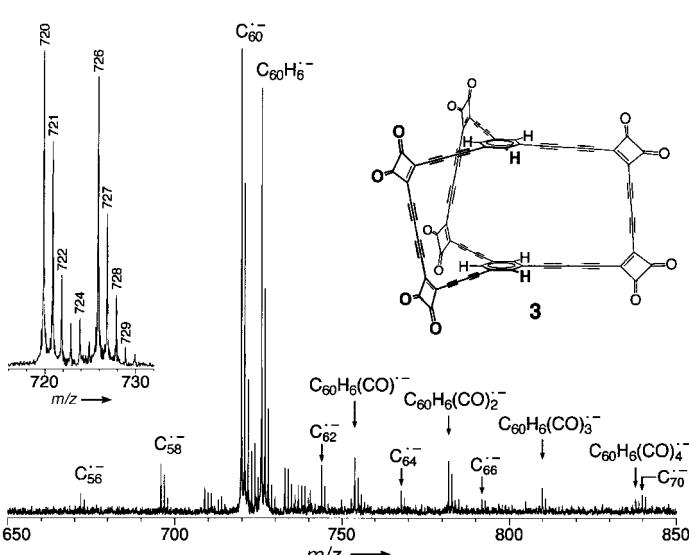


Abb. 1. Negativ-Ionen-ICR-LD-MS-Spektrum von **3** nach Desorption bei 10.6  $\mu\text{m}$ .

lich intensivere Ionensignale wurden allerdings mit dem  $\text{CO}_2$ -Laser erhalten. Im Negativ-Ionen-Modus werden deutliche Signale bei  $m/z$  726 und 720 erhalten, die  $\text{C}_{60}\text{H}_6^-$  und  $\text{C}_{60}^-$  entsprechen und mit Isotopenclustern auftreten, deren Intensitäten gut mit den theoretisch bestimmten übereinstimmen

wurden, kein Buckminsterfullerenen oder andere unpolare Materialien enthielten. Wir befassen uns derzeit mit weiteren Experimenten, die den Einschluß von Metallatomen in  $C_{60}$  und die Isolierung im präparativen Maßstab (z.B. durch Flash-Vakuumpyrolyse) zum Ziel haben.

### Experimentelles

**4b:** Zu einer Lösung von  $iPr_3SiC\equiv CH$  (4.53 g, 24.8 mmol) in 25 mL THF wurde bei 0 °C 2.5 M  $nBuLi$  (9.90 mL, 24.8 mmol) getropft. Die Lösung wurde 30 min gerührt und dann tropfenweise mit einer Spritze bei –78 °C zu einer Lösung von Quadratsäuredimethylester (3.35 g, 23.6 mmol) in 100 mL THF gegeben. Nach 1 h Rühren bei –78 °C wurde  $TMSCl$  (3.26 g, 30.0 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch auf 25 °C erwärmt. Wäßrige Aufarbeitung ( $NaHCO_3$ ) und Entfernung des Lösungsmittels gaben **4b** (9.36 g, 99 %) als leicht gelbliches Öl.

**5b:** Zu einer Lösung von **4b** (9.36 g, 23.6 mmol) in 10 mL THF wurden  $MeOTMS$  (2.60 g, 24.8 mmol) und danach  $TMSOTf$  (0.30 mL, 1.5 mmol) gegeben. Die Reaktion war anfangs exotherm, und der Ansatz wurde 30 min bei 25 °C gerührt. Wäßrige Aufarbeitung ( $NaHCO_3$ ) und Entfernung des Lösungsmittels lieferten ein braunes Öl, das zur Reinigung durch Kieselgel filtriert wurde (Diethylether/Hexan, 1/2) und **5b** (7.99 g, 99 %) als gelbes Öl gab.

**6b:** 1) Zu einer Lösung von  $Me_3SiC\equiv CH$  (0.66 mL, 0.46 g, 4.7 mmol) in 10 mL  $Et_2O$  wurde tropfenweise bei 0 °C 2.5 M  $nBuLi$  (1.9 mL, 4.7 mmol) gegeben. Nach 30 min Rühren wurde die Temperatur auf –78 °C erniedrigt. Eine Lösung von **5b** (1.50 g, 4.43 mmol) in 20 mL  $Et_2O$  wurde zugetropft, und das Gemisch wurde 1 h bei –45 °C gerührt. Zur resultierenden, roten Lösung wurden 20 mL 3 M  $HCl$  gegeben, und das Gemisch wurde 1 h bei 25 °C gerührt. Wäßrige Aufarbeitung ( $NaHCO_3$ ) und Entfernung des Lösungsmittels gaben das gewünschte Endiin (1.67 g, 93 %) als braunes Öl, das direkt weiter eingesetzt wurde. 2) Zum erhaltenen Endiin (1.67 g, 4.13 mmol) in  $MeOTMS$  (2.0 mL, 1.5 g, 15 mmol) wurden 0.10 mL (0.12 g, 0.52 mmol)  $TMSOTf$  gegeben. Nachdem 48 h bei 25 °C gerührt worden war, gaben wäßrige Aufarbeitung ( $NaHCO_3$ ), Entfernung des Lösungsmittels und Filtration durch Kieselgel (Diethylether/Hexan, 1/1) 1.38 g (74 %) des gewünschten Bisacetals in Form eines gelben Öls. 3) Zu einer Lösung des erhaltenen Bisacetals (7.34 g, 16.3 mmol) in 50 mL  $MeOH$  wurden ca. 100 mg  $K_2CO_3$  gegeben. Nach 15 min Rühren bei 25 °C lieferten wäßrige Aufarbeitung, Entfernung des Lösungsmittels und Filtration durch Kieselgel (Diethylether/Hexan, 1/1) **6b** (5.80 g, 94 %) als gelbes Öl, welches mit 100 mL THF verdünnt und direkt weiter eingesetzt wurde.

**7b:** Zu einer Lösung von **6b** (6.28 g, 16.6 mmol) in 100 mL THF wurde bei –78 °C  $LiHMDS$  (aus  $(Me_3Si)_2NH$  (3.50 mL, 2.68 g, 16.6 mmol) und 2.5 M  $nBuLi$  (6.60 mL, 16.6 mmol) in 15 mL THF) gegeben. Nach 30 min wurde  $CuBr$  (2.38 g, 16.6 mmol) zugegeben und die Mischung auf 0 °C erwärmt. Zu dieser Lösung wurde 1,3,5-Tris(bromethyl)benzol<sup>[1a]</sup> (2.03 g, 5.25 mmol) gegeben. Nach 12 h Rühren bei 25 °C gaben wäßrige Aufarbeitung ( $NaHCO_3$ ) und Entfernung des Lösungsmittels ein braunes Öl, das nach Chromatographie am Kieselgel (Hexan bis Hexan/Diethylether, 3/1) **7b** (3.25 g, 48 %) als farbloses Feststoff lieferte.

**8b:** Zu einer Lösung von **7b** (500 mg, 0.391 mmol) in 10 mL THF wurden fünf Tropfen  $H_2O$  und 2.0 mL (2.0 mmol) 1.0 M  $TBAF$  gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h gerührt, anschließend mit 50 mL Hexan verdünnt und durch Kieselgel filtriert (Diethylether). Die resultierenden gelben Fraktionen wurden auf ein Volumen von 5 mL eingeengt und für die sofort anschließende Cyclisierung mit 400 mL ODCB verdünnt.

**9b:** Zu der erhaltenen Lösung von **8b** wurden 119 mg (1.20 mmol)  $CuCl$  und danach 1.0 mL (0.77 g, 6.6 mmol)  $TMEDA$  gegeben. Nach 1 h Rühren unter Luftsauerstoff wurde die Lösung auf Kieselgel gegeben und mit  $CHCl_3$  eluiert, um die Hauptmenge an ODCB zu entfernen. Elution mit Diethylether/ $CHCl_3$  (1/2) lieferte eine gelbe Fraktion, die das gewünschten Produkt enthielt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das braune Öl an Kieselgel chromatographiert (Diethylether/ $CHCl_3$ ). Entfernung des Lösungsmittels gab das Cyclophan **9b** (150 mg, 48 %) als gelben Feststoff.

**3:** Aliquote von **9b** (5–30 mg) wurden in 1–3 mL Trifluoressigsäure gelöst. Nach 3–6 h bildete sich ein Niederschlag (die Reaktion konnte  $^1H$ -NMR-

spektroskopisch ( $CF_3CO_2D$ ) verfolgt werden). Nach 6–12 h wurde die Trifluoressigsäure bei 25 °C unter Lichtausschluß im Vakuum entfernt. Zum orangefarbenen, festen Rückstand wurden unter Argon sofort ca. 0.5 mL  $[D_8]THF$  gegeben. Diese Lösung wurde  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Für die LD-MS-Experimente wurde zur Lösung des Niederschlags wasserfreies  $CH_2Cl_2$  oder THF zugegeben, und diese Lösung wurde sofort verwendet.

Eingegangen am 4. März 1998 [Z11555]

**Stichwörter:** Alkine • Fullerene • Käfigverbindungen • Kohlenstoffallotrope • Massenspektrometrie

- [1] a) Y. Rubin, T. C. Parker, S. I. Khan, C. L. Holliman, S. W. McElvany, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5308–5309; b) Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1009–1016.
- [2] a) Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 495–500; b) S. W. McElvany, M. M. Ross, N. S. Goroff, F. Diederich, *Science* **1993**, *259*, 1594–1596; c) F. Diederich, Y. Rubin, O. L. Chapman, N. S. Goroff, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1441–1457; d) N. S. Goroff, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 77–83.
- [3] a) G. von Helden, M. T. Hsu, N. Gotts, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8182–8192; b) J. M. Hunter, J. L. Fye, M. F. Jarrold, *Science* **1993**, *260*, 784–786; c) J. M. Hunter, J. L. Fye, E. J. Roskamp, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1810–1818; d) K. B. Shelimov, D. E. Clemmer, M. F. Jarrold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, *567*–574; e) D. L. Strout, G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6492–6498.
- [4] a) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1071–1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 981–985; b) S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2131–2142.
- [5] Für einen ähnlichen Ansatz zu  $C_{60}H_6$  siehe: Y. Tobe, N. Nakagawa, K. Naemura, T. Wakabayashi, T. Shida, Y. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [6] Y. Rubin, S. S. Lin, C. B. Knobler, J. Anthony, A. M. Boldi, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6943–6949.
- [7] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1607–1617.
- [8] Aufgrund der konformativen Hinderung der freien Elektronenpaare an beiden O-Atomen des Cyclopentadienonethylenacetals liegt eine ähnliche Situation vor, wie an dessen Dimerisierungsgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt, die 500 000fach höher ist als die des Cyclopentadien und 1070fach höher als die des Dimethoxyacetals: P. E. Eaton, R. A. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *57*, 2769–2771. Wir danken Professor Philip Eaton, University of Chicago, für diesen Hinweis.
- [9] a) L. S. Liebeskind, K. R. Wirtz, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5350–5358; b) L. S. Liebeskind, R. W. Feng, K. R. Wirtz, T. T. Shawe, *ibid.* **1988**, *53*, 2482–2488.
- [10] a) C. Yeretzian, K. Hansen, F. Diederich, R. L. Whetten, *Nature* **1992**, *359*, 44–47; b) R. D. Beck, P. Weis, G. Bräuchle, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 262–270; c) Z. X. Xie, Z. Y. Liu, C. R. Wang, R. B. Huang, F. C. Lin, L. S. Zheng, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 987–990.
- [11] a) Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. Kroto, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 525–528; b) P. Wurz, K. R. Lykke, *ibid.* **1992**, *96*, 10129–10139; c) G. Ulmer, E. E. B. Campbell, R. Kühnle, H. G. Busmann, I. V. Hertel, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 114–119.
- [12] Ein Vorschlag zum Mechanismus der Umlagerung von  $C_{60}H_6$  **1** zu  $C_{60}$  ist von den Autoren auf Anfrage erhältlich.