

in THF (10 mL pro mmol 4). Nach 12 h Rühren gab man 1.1 Äquivalente Essigsäure zu, ließ auf Raumtemperatur kommen, fügte Wasser zu (30 mL pro mmol 4) und extrahierte 5 (mehrmals) mit Ether. Nach Trocknen über MgSO_4 und Verdampfen des Ethers im Vakuum wurde 5 durch Kugelrohrdestillation isoliert (Tabelle 1). – Versuche mit 3: 0.42 g (3.0 mmol) 1 wurden zu 2 lithiert. Zu 2 fügte man bei -70°C die Lösung von 3.15 mmol $\text{ClTi}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ in ca. 3.5 mL Hexan. Nach 45 min preßte man (mit Argon) die Lösung von 3 zur Lösung von 3.0 mmol 4 in 30 mL THF. Man ließ 12 h rühren, gab 3.2 mmol Essigsäure zu und arbeitete wie oben beschrieben auf [10].

Verbindungen 7: Die Lösung von 3.0 mmol 5 in 2 mL THF versetzte man mit 60 mL 0.1 N HCl und rührte die Suspension bei Raumtemperatur bis zur Lösung (ca. 24–80 h). Man sättigte mit Kochsalz, gab 20 mL Ether zu und dann (unter Rühren) konz. Ammoniak bis pH 9. Die Phasen wurden getrennt; die Wasserphase wurde noch viermal mit je 20 mL Ether extrahiert. Nach Trocknen der Etherextrakte über MgSO_4 wurde das Solvens im Vakuum entfernt. Methyl-L-valinat 6 verdampfte man bei $30^\circ\text{C}/0.01$ Torr (im Kugelrohrapparat) und isolierte dann 7 durch Kugelrohrdestillation (0.01 Torr); 7c wurde durch Niederdruckchromatographie gereinigt (Kieselgel, Ether, $R_f=0.16$). Die (rohen) Verbindungen 7 waren isomerenrein [^{13}C -NMR, Kapillar-GC und -GC/MS; ^1H -NMR mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$] [10].

Eingegangen am 16. Januar 1987 [Z 2048]

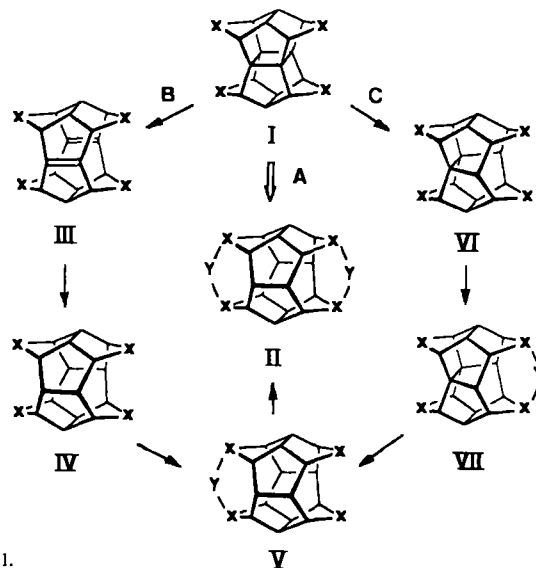
- [1] Beispiele für die diastereoselektive Umsetzung von Lithiumenolaten mit Nitroolefinen sowie für die Hydrierung und die Nef-Reaktion von Nitroverbindungen siehe G. Calderari, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1592, zit. Lit.
- [2] Synthese und Abwandlung von Methyl-2-amino-4-nitrobutanoat (einzige bisher beschriebene Verbindung vom Typ 7) siehe Z. Prochazka, J. Smolikova, P. Malon, K. Jost, *Collect. Czech. Chem. Comm.* 46 (1981) 2935.
- [3] Zur Nef-Reaktion vgl. W. E. Noland, *Chem. Rev.* 55 (1955) 137.
- [4] Merck-Schuchardt, Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt, MS Info 85-14.
- [5] Organolithiumverbindungen sind in der Regel reaktiver, aber weniger selektiv als Organotitanverbindungen. Vgl. M. T. Reetz: *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1986.
- [6] Carlo-Erba-Fractovap 2300, Chrompack-WCOT-CP-SIL-5CB-Kolonnen, 50 m, 0.22 mm Durchmesser, Wasserstoff.
- [7] Siehe dazu [1].
- [8] U. Schöllkopf, U. Groth, C. Deng, *Angew. Chem.* 93 (1981) 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 798.
- [9] M. T. Reetz, R. Urz, T. Schuster, *Synthesis* 1983, 540.
- [10] Von allen Verbindungen 5 und 7 wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten.
- [11] 5c: Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a=732.6(1)$, $b=964.5(1)$, $c=2712.5(2)$ pm, $V=1.917$ nm 3 , $Z=4$, $\mu=0.08$ mm $^{-1}$ ($\text{MoK}\alpha$); Kristalldimensionen $0.5 \times 0.4 \times 0.3$ mm 3 , 4538 gemessene Intensitäten, $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$, 2367 symmetrieunabhängige Reflexe mit $|F|>3\sigma_F$ zur Strukturlösung (direkte Methoden) und -verfeinerung verwendet; C-, N- und O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem „riding“-Modell verfeinert, $R=0.073$ ($R_w=0.062$, $w^{-1}=\sigma_F^2+0.0005\cdot F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52299, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen – thermische, reduktive und oxidative Pagodan-Umwandlungen**

Von Wolf-Dieter Fessner, Bulusu A. R. C. Murty und Horst Prinzbach*

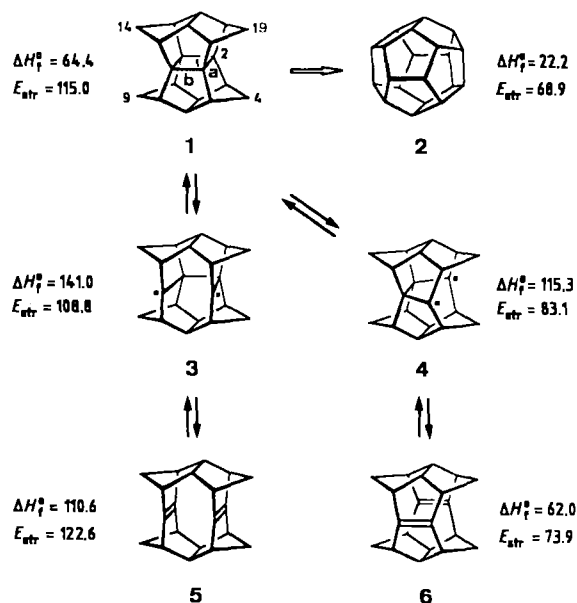
„Pagodane“ sind Verbindungen des Strukturtyps I, die wir primär als Vorstufen für Dodecahedrane II synthetisieren^[1], wobei durch Variation der X,Y-Brücken diverse

Substitutionsmuster und/oder Skelettmodifizierungen in II und unterschiedliche methodische Ausführungen der Umwandlung I \rightarrow II ermöglicht werden sollen^[2]. Die dabei erforderliche Spaltung von zwei Cyclobutanbindungen und die Verknüpfung gegenüberliegender X-Positionen wurden je nach Art von X katalytisch (Weg A) und gezielt über die mehrstufigen Reaktionsfolgen I \rightarrow III \rightarrow IV \rightarrow V \rightarrow II (Weg B) oder I \rightarrow VI \rightarrow VII \rightarrow V \rightarrow II (Weg C) angangen (Schema 1)^[3,4].



Schema 1.

Die Prototypen der beiden Reihen I und II, [1.1.1.1]Pagodan 1 (I, $\text{X}=\text{CH}_2$)^[1] und Dodecahedran 2 (II, $\text{X}-\text{Y}-\text{X}=\text{CH}-\text{CH}$)^[5], sind $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ -Isomere, und sie haben hochsymmetrische (D_{2h} bzw. I_h) undecacyclische Gerüste mit jeweils zwölf Cyclopentaneinheiten. Die Umwandlung 1 \rightarrow 2 ist nach MM2-Rechnungen^[6] mit einem erheblichen Energiegewinn verbunden (Bildungsenthalpieunterschied: $\Delta H_f^\circ = -42.2$ kcal/mol; Spannungsenergieunterschied: $\Delta E_{\text{str}} = -46.1$ kcal/mol)^[7]. Von zentralem Interesse waren die Chancen einer gezielten Öffnung des Vierrings in 1, speziell einer $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung unter Bildung des Bisecododecahedradiens 6^[4] (Schema 2). Nach



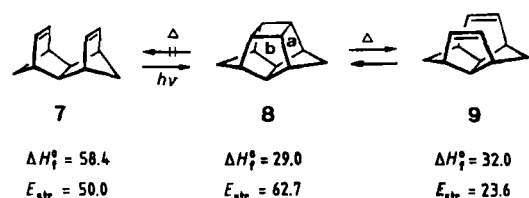
Schema 2. ΔH_f° und E_{str} in kcal/mol.

* Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. W.-D. Fessner, Dr. Bulusu A. R. C. Murty
Chemisches Laboratorium der Universität,
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. B. A. R. C. M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Dr. H.-D. Beckhaus danken wir für die Überlassung des für Radikale parametrisierten MM2-Kraftfeldprogramms.

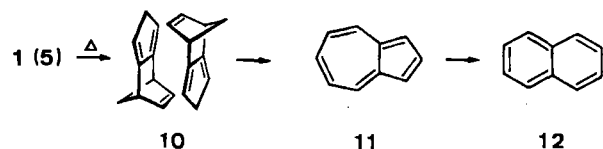
MM2-Kraftfeldrechnungen ist die Spaltung der a-Bindungen in **1** (über **4** zu **6**) gegenüber der der b-Bindungen (über **3** zu **5**) kinetisch und thermodynamisch deutlich begünstigt. Exemplarische Ergebnisse zur thermischen, reduktiven und oxidativen Cyclobutanspaltung in **1** werden hier berichtet.

Für eine thermische Isomerisierung **1** → **6** war der Thermolyseverlauf in der aus **7** photochemisch zugänglichen „Pagodanhälfte“ **8**^[8] beispielhaft (Schema 3). Nach neueren Messungen^[9] und in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kraftfeldrechnungen werden in **8** oberhalb 400°C selektiv die a-Bindungen unter Bildung des Diens **9** gebrochen (ΔH° (430°C) ca. 59 kcal/mol); die Öffnung **8** ⇌ **9** ist reversibel.



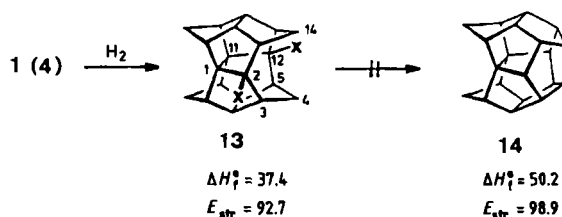
Schema 3. ΔH°_f und E_{str} in kcal/mol.

Bei den im Fallrohr (um längere Kontaktzeiten zu erreichen; benzolische und ethanolische Lösungen) durchgeführten Thermolysen blieb **1** bis 500°C unverändert; bei 600–620°C/700–720°C/750°C enthielten die Pyrolysate noch mindestens 80%/<10%/<2% Edukt. Einziges in Ausbeuten bis zu 60% isoliertes Produkt (neben „polymere“ Material) war Naphthalin **12**! Wegen der Starrheit des Molekülgerüsts („Korsetteffekt“) ist offensichtlich die Rückreaktion **4**(**6**) → **1** effizient, und die Produktbildung erfolgt über den kinetisch und thermodynamisch ungünstigeren Reaktionskanal **1** → **3** → **5**, welchem das Dien **5** durch Fragmentierung entzogen werden kann: Über konsequente [4+2]-Cycloreversionen entsteht vermutlich das bekannte C₁₀H₁₀-Trien **10**^[10], welches wahrscheinlich über Azulene **11** zu **12** umgewandelt wird. In Kontrollexperimenten bei 650°C (unter gleichen Bedingungen betrug der Umsatz an **1** ca. 60%) entstand aus **10** und aus **11** praktisch quantitativ **12**.



Die Spaltung einer der beiden a-Bindungen in **1** gelang jedoch durch Hydrogenolyse: Beim Erhitzen eines 4proz. Gemenges von **1** auf Pd/C (10%) im Autoklaven unter H₂ (11 atm H₂, 300°C, 14 h) entsteht praktisch quantitativ (95% isoliert) der hochschmelzende (Fp = 330 ± 5°C), C_{2v}-symmetrische C₂₀H₂₂-Decacyclus **13a** (Decacyclo-[9.9.0.0^{1,8}.0^{2,15}.0^{3,7}.0^{5,12}.0^{6,10}.0^{11,18}.0^{13,17}.0^{16,20}]icocan), formal Abfangprodukt des Diradikals **4**^[11] (Schema 4). Typisch für die mit der Öffnung **1** → **13a** verbundenen Gerüständerungen ist unter anderem der Anstieg vicinaler H₂H-Kopplungskonstanten im ¹H-NMR-Spektrum (bei abnehmenden Torsionswinkeln; **1**: H-C3-C7-H = 41.8°; **13a**: H-C2-C3-H = 27.8°; H-C3-C7-H = 20.9°; **2**: H-C-C-H = 0°). In der Tieffeldlage des 2(12)-H-Signals (δ = 2.39, CDCl₃) deutet sich der Trend an, der bei perfekter ecliptischer

Ausrichtung der vicinalen C–H-Bindungen in **2** bei δ = 3.38 endet. Die auch zur Kontrolle der MM2-Daten angestrebte Röntgen-Strukturanalyse von **13a** scheiterte (wie auch beim Dibromid **13d**, vgl. jedoch **13e**^[12]) an Kristallfehlordnungen: Es resultierte eine das Dien **6** simulierende Struktur mit übergroßen Schwingungsellipsoiden für die „ungesättigten“ C-Atome^[13]. Im Einklang mit den Ergebnissen von Kraftfeldrechnungen ist **13a** bemerkenswert beständig. Unter drastischeren Hydrogenolysebedingungen ließ sich keine selektive C–C-Spaltung, speziell von C1–C11 zum gesättigten D_{2h}-Bisecododecahedran^[4], erreichen. Auch unter dehydrierenden Bedingungen war die wegen der räumlichen Nähe der 4_{syn}/14_{syn}-Wasserstoffatome und der 4/14 Kohlenstoffatome (d = 1.926 bzw. 3.1 Å) erhoffte (deutlich endotherme) C–C-Verknüpfung zwischen C4 und C14 zum „Isododecahedran“ **14** (vgl. VI → VII, Weg C, Schema 1) nicht erreichbar (Schema 4).



a, X = H; b, X = Cl; c, X = OH; d, X = Br; e, X = OCH₃

Schema 4. ΔH°_f und E_{str} in kcal/mol.

2σ → 2π-Spaltungen sind in hochgespannten Cyclobutanverbindungen unter Metallkatalyse erreicht worden. Daß **1** gegenüber AgClO₄ und [Rh₂(CO)₄Cl₂] bis 200°C unverändert blieb, dürfte mit dem nur schwach exothermen Verlauf der Öffnung **1** → **6** ($\Delta \Delta H^\circ_f$ = −2.4 kcal/mol) und der sterischen Abschirmung der Cyclobutan-C–C-Bindungen plausibel erklärt sein. In solchen Situationen bietet sich die symmetrieeerlaubte Spaltung über Radikalkationen an^[14]. **1** setzt sich mit Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumylhexachloroantimonat (Ionisation bei 1.05 V, gegen gesättigte Kalomel-elektrode) in Chloroform bei 20°C langsam um. Das (nur) bei Verwendung äquimolarer Mengen an Radikalkationsalz einheitliche Produkt ist indes nicht das Dien **6**, sondern das Dichlorid **13b** (Schema 4). Beim Erwärmen der CHCl₃-Lösung von **13b** mit Wasser oder Methanol wird einheitlich das kristalline Diol **13c** (Fp = 193°C, 86%) bzw. die Dimethoxyverbindung **13e**^[12] gewonnen. **13b** dürfte über das ESR-spektroskopisch und elektrochemisch identifizierte (geöffnete) Radikalkation von **1**^[15] entstehen.

Eingegangen am 19. Januar 1987 [Z 2052]

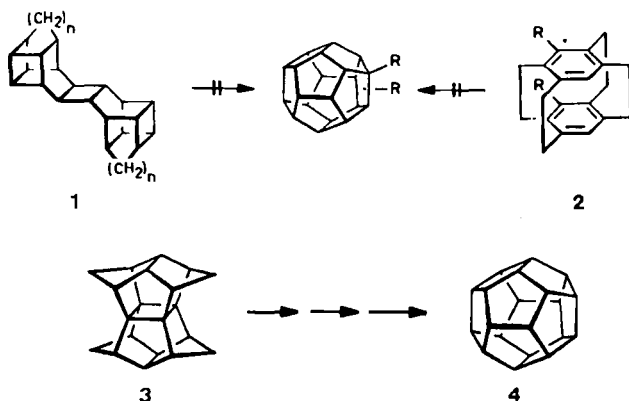
- W.-D. Fessner, H. Prinzbach, G. Rihs, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5857; W.-D. Fessner, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986; W.-D. Fessner, P. R. Spurr, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- H. Prinzbach, W.-D. Fessner, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, J. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, W. D. Roth, P. von R. Schleyer, A. B. McEwen, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **99** (1987) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) Nr. 5.
- P. R. Spurr, Bulusu A. R. C. Murty, W.-D. Fessner, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **99** (1987) 486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) Nr. 5.
- R. J. Ternansky, D. W. Balogh, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4503.
- N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127; E. Osawa, H. Musso, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1; A. Peyman, E. Hickl, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.*, im Druck.

- [7] Vgl. E. M. Engler, J. D. Andose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8005; J. Gasteiger, O. Dammer, *Tetrahedron* 34 (1978) 2939; R. L. Disch, J. M. Schulman, M. L. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1904.
- [8] T. Fukunaga, R. A. Clement, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 270.
- [9] Bulusu A. R. C. Murty, P. R. Spurr, R. Pinkos, C. Grund, W.-D. Fessner, D. Hunkler, H. Fritz, W. R. Roth, H. Prinzbach, *Chimia* 41 (1987) 32.
- [10] K. Alder, F. H. Flock, P. Janssen, *Chem. Ber.* 89 (1956) 2689; M. C. Böhm, R. V. C. Carr, R. Gleiter, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7218.
- [11] Alle neuen Verbindungen sind durch Spektren (^1H -, ^{13}C -NMR, IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert.
- [12] G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 836.
- [13] Wir danken Frau G. Rihs, Ciba-Geigy AG, Basel, für die Messungen.
- [14] O. Hammerich, V. D. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.* 20 (1984) 55, S. 115ff.
- [15] H. Prinzbach, Bulusu A. R. C. Murty, W.-D. Fessner, J. Mortensen, J. Heinze, G. Gescheidt, F. Gerson, *Angew. Chem.* 99 (1987) 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 5.

Dodecahedrane aus [1.1.1.1]Pagodanen**

Von Wolf-Dieter Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, Jürgen Wörth, Dieter Hunkler, Hans Fritz, Horst Prinzbach*, Wolfgang D. Roth, Paul von Ragué Schleyer*, Alan B. McEwen und Wilhelm F. Maier*

Da die Umwandlung von [1.1.1.1]Pagodan 3 in Dodecahedran 4^[1,2] mit einem hohen Energiegewinn verbunden sein sollte^[3], war die katalysierte, thermodynamisch kontrollierte Route A (siehe vorhergehende Zuschrift^[3]) als aussichtsreich angesehen worden. Weil mit zunehmend sphärischer Geometrie die Bildung kationischer Intermediate (Carbonium-/Carbenium-Ionen)^[4] schwieriger wird und die Hyperstabilität und Transannularreaktivität olefinischer Zwischenstufen Probleme aufwerfen könnte^[5], waren jedoch Komplikationen zu erwarten.



Orientiert an der Herstellung von Adamantanen und anderen Käfigverbindungen^[6] hatte man schon früher vergeblich versucht, zur Herstellung von Dodecahedran 4 und methylierten Derivaten Substrate kugelig Gestalt wie dimeres Basketen 1 ($n=1$) oder Homobasketen 1 ($n=2$)^[7] sowie Cyclophane wie 2^[8] katalytisch zu isomerisieren. Bislang erfolglos blieben auch unsere Versuche zur protonenkatalysierten Umwandlung von 3. Einwirkung von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (CH_2Cl_2) bzw. H_2SO_4 führte zu rascher bzw. langsamer Zersetzung^[9]; unter *Olahs* Bedingungen „langer Lebensdauer“ (z. B. $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$, SO_2ClF , -78°C) wird 3 zum Dikation oxidiert^[10]. Mit diversen AlX_3 -Lewis-Säuren setzt sich 3 nur langsam zu undefinierten Produkten um. In anfänglichen Studien zur Gasphasen-Isomerisierung (Strömungsapparat)^[11] ($\text{Pt}/\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd/C , Rh/C , $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $250\text{--}450^\circ\text{C}$) wurden jeweils komplexe Produktgemische (70–95%) isoliert und durch GC/MS analysiert. Eventuell nach Anreicherung durch Kristallisation wurden in folgender Reihenfolge sechs Hauptkomponenten gaschromatographisch getrennt^[12]: 4–12% $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ (unsymmetrisch, 4 CH_2 , 14 CH , 2 C); 19–47% $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ (5); 4–25% $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ (6 CH_2 , 12 CH , 2 C (?)); 0.2–8% $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ (C_3 , 6 CH_2 , 12 CH , 2 C (?)), 1–5% $\text{C}_{20}\text{H}_{26}$ (unsymmetrisch, 1 CH_3 , 11 CH , 6 CH_2 , 2 C) und 0.1–2.5% $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (4!). Von den an der Umwandlung von Cyclooctan zu Bicyclo[3.3.0]octan optimierten Katalysatoren ergeben Pd, Rh und Ni auf verschiedenen Trägern sowie modifizierte Pd-Ti^[13] und Pt-Ti-Katalysatoren nur sehr mäßige, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ indes nahezu quantitative Umsätze. Nach Variation der Dispersion (D) des Platins (Pt-Folie (0% D), 25% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.7% D), 5% Pt/SiO_2 (40% D), 0.1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (80% D)), der Reaktionstemperatur sowie der Strömungsgeschwindigkeit und Zusammensetzung des Trägergases (Wasserstoff-Helium-Gemische) konnte die Ausbeute an 4 auf immerhin 8% gesteigert werden (0.1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1 h reduziert mit H_2 bei 360°C), Reaktionsbedingungen: 315°C , H_2 -Strom 0.75 mL/min, He-Strom 2.25 mL/min, Substrattemperatur 250°C). Dodecahedran 4 ist dank seiner großen gaschromatographischen Retentionszeit sowie seiner charakteristischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale auch in Gemischen zuverlässig identifizierbar. Die ^1H -/ ^{13}C -NMR-Analysen der restlichen Hauptkomponenten lassen gesichert nur die Feststellung zu, daß es sich nicht um die primär erwarteten, symmetrischen [4]Peristylane 7/8 – hervorgehend aus der Hydrogenolyse der längsten C–C-Bindungen in 3 – oder die Secododecahedrane 9/10 handelt. Nur für die C_s -symmetrische $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ -Verbindung kann mit Struktur 6 ein plausibler, für die Bewertung der C-Route^[3] hilfreicher Vorschlag gemacht werden. Auch bei umfangreichen Experimenten in kondensierter Phase (Gemenge mit Pd/C, 70 h, 300°C , ca. 1 atm H_2) entstehen aus 3 stets nur 1–2% 4. Bei Kontrollversuchen mit dem Hauptprodukt 5 wurde in jeweils vergleichbar komplexen Produktgemischen

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. W.-D. Fessner, Dr. Bulusu A. R. C. Murty, Dr. J. Wörth, Dr. D. Hunkler, Prof. Dr. H. Fritz
Chemisches Laboratorium der Universität,
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. W. D. Roth
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. W. F. Maier, Dr. A. B. McEwen
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der National Science Foundation (Grant CHE 840093), der BASF AG und ARRADCOM, Dover, N. J. (USA) gefördert. B. A. R. C. M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

