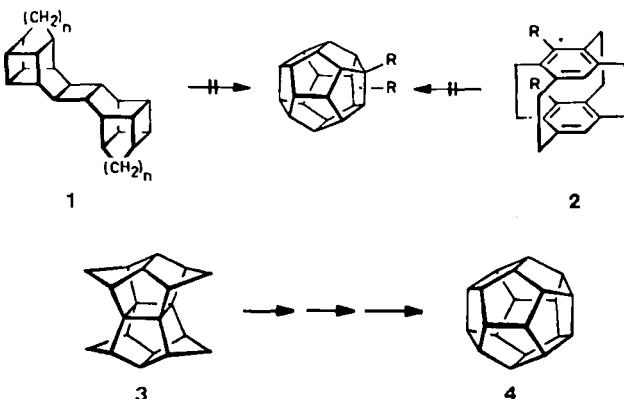


- [7] Vgl. E. M. Engler, J. D. Andose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8005; J. Gasteiger, O. Dammer, *Tetrahedron* 34 (1978) 2939; R. L. Disch, J. M. Schulman, M. L. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1904.  
[8] T. Fukunaga, R. A. Clement, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 270.  
[9] Bulusu 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 ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -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. 115 ff.  
[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<sup>[1,2]</sup> mit einem hohen Energiegewinn verbunden sein sollte<sup>[3]</sup>, war die katalysierte, thermodynamisch kontrollierte Route A (siehe vorhergehende Zuschrift<sup>[3]</sup>) als aussichtsreich angesehen worden. Weil mit zunehmend sphärischer Geometrie die Bildung kationischer Intermediate (Carbonium-/Carbenium-Ionen)<sup>[4]</sup> schwieriger wird und die Hyperstabilität und Transanularreakтивität olefinischer Zwischenstufen Probleme aufwerfen könnte<sup>[5]</sup>, waren jedoch Komplikationen zu erwarten.



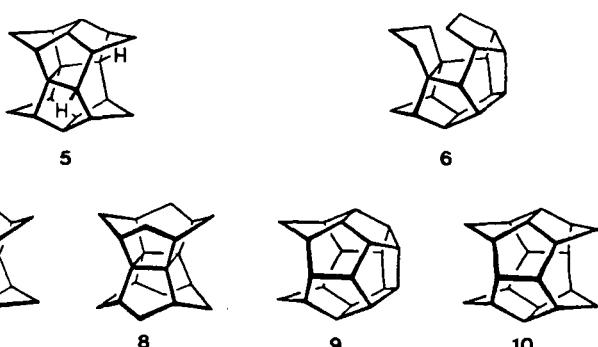
Orientiert an der Herstellung von Adamantanen und anderen Käfigverbindungen<sup>[6]</sup> hatte man schon früher vergeblich versucht, zur Herstellung von Dodecahedran 4 und methylierten Derivaten Substrate kugeliger Gestalt wie dimeres Basketen 1 ( $n=1$ ) oder Homobasketen 1 ( $n=2$ )<sup>[7]</sup> sowie Cyclophane wie 2<sup>[8]</sup> katalytisch zu isomerisieren. Bislang erfolglos blieben auch unsere Versuche zur protonenkatalysierten Umwandlung von 3. Einwirkung von  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  führte zu rascher bzw. langsamer Zersetzung<sup>[9]</sup>; unter Olahs Bedingungen „langer Lebensdauer“ (z. B.  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ ,  $\text{SO}_2\text{ClF}$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ) wird 3 zum Dikation oxidiert<sup>[10]</sup>. Mit diversen  $\text{AlX}_3$ -Lewis-Säuren setzt sich 3 nur langsam zu undefinierten Produkten um. In anfänglichen Studien zur Gasphasen-Isomerisierung (Strömungsapparatur)<sup>[11]</sup> ( $\text{Pt}/\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{C}$ ,  $\text{Rh}/\text{C}$ ,  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $250$ – $450^\circ\text{C}$ ) 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<sup>[12]</sup>: 4–12%  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$  (unsymmetrisch, 4 $\text{CH}_2$ , 14 $\text{CH}$ , 2C); 19–47%  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$  (**5**); 4–25%  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$  (6 $\text{CH}_2$ , 12 $\text{CH}$ , 2C(?)); 0.2–8%  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$  ( $\text{C}_s$ , 6 $\text{CH}_2$ , 12 $\text{CH}$ , 2C(?)), 1–5%  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}$  (unsymmetrisch, 1 $\text{CH}_3$ , 11 $\text{CH}$ , 6 $\text{CH}_2$ , 2C) 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<sup>–</sup><sup>[13]</sup> 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 ( $\text{Pt}$ -Folie (0% D), 25%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2.7% D), 5%  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  (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  $\text{H}_2$  bei  $360^\circ\text{C}$ ), Reaktionsbedingungen:  $315^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2$ -Strom 0.75 mL/min, He-Strom 2.25 mL/min, Substrattemperatur  $250^\circ\text{C}$ ). Dodecahedran 4 ist dank seiner großen gaschromatographischen Retentionszeit sowie seiner charakteristischen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale auch in Gemischen zuverlässig identifizierbar. Die  $^1\text{H}$ -/ $^{13}\text{C}$ -NMR-Analysen der restlichen Hauptkomponenten lassen gesichert nur die Feststellung zu, daß es sich nicht im die primär erwarteten, symmetrischen [4]Peristypane 7/8 – hervorgehend aus der Hydrogenolyse der längsten C–C-Bindungen in 3 – oder die Secododecahedrane 9/10 handelt. Nur für die  $\text{C}_s$ -symmetrische  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ -Verbindung kann mit Struktur **6** ein plausibler, für die Bewertung der C-Route<sup>[3]</sup> hilfreicher Vorschlag gemacht werden. Auch bei umfangreichen Experimenten in kondensierter Phase (Gemenge mit  $\text{Pd}/\text{C}$ , 70 h,  $300^\circ\text{C}$ , ca. 1 atm  $\text{H}_2$ ) 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

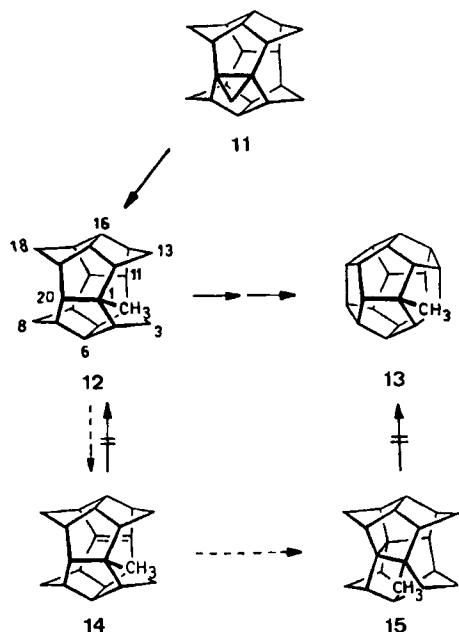
Prof. Dr. W. F. Maier, Dr. A. B. McEwen  
Department of Chemistry, University of California Berkeley, CA 94720 (USA)

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



schen kein (Gasphase) oder 1–2% (kondensierte Phase) **4** gefunden.

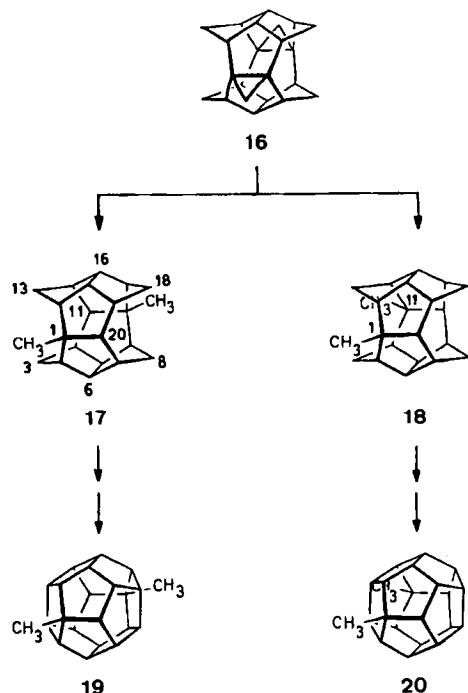
In den Schemata 1 und 2 sind erste, vorläufige Ergebnisse der B-Route<sup>[3]</sup> skizziert. Durch Hydrierung der Bissecoco-Diene nicht zugängliche gesättigte Bissecododecahedrane<sup>[5]</sup> haben wir über die hydrogenolytische Spaltung geeigneter Cyclopropaderivate angestrebt. **11** ( $F_p = 295\text{--}300^\circ\text{C}$ ) und **16** ( $F_p > 340^\circ\text{C}$ ) sind konventionell (Na/*t*BuOH, Tetrahydrofuran (THF); 95–100°C) aus ihren Dichlorcyclopropavorstufen erhältlich<sup>[5]</sup>. Nach Erhitzen (150°C) eines Gemenges von **11** mit ca. 10facher Menge Pd/C (10%) unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre (50 atm) wird nach Totalumsatz (90 min) ein Gemisch von 70–75% **12** und jeweils 5–10% **14/15** (und mehreren geringfügigen Komponenten) isoliert und gaschromatographisch getrennt. Län-



Schema 1.

gere Reaktionszeiten führen zu mehr **14/15** auf Kosten von **12**. Offensichtlich ist bei **12** selbst unter Hydrierungsbedingungen die Dehydrierung zum „hyperstabilen“, zu **15** isomerisierenden Bissecoco-Olefin **14** effizient. Aus **16** entsteht unter vergleichbaren Bedingungen (20 mg **16**, 2 g Pd/C (10%), 150°C, 20 atm H<sub>2</sub>, Totalumsatz (6 h)) ein 2:3-Gemisch (>90%) der  $C_{2h}$ - und  $C_{2v}$ -symmetrischen 1,10- bzw. 1,11-Dimethyl-bissecododecahedrane **17** bzw. **18**.

Wird das Gemenge von 40 mg **11** mit 4 g Pd/C (ca. 1:10) nach sorgfältiger Trocknung und Entgasung unter 50 atm H<sub>2</sub> langsam (30 min) auf 100°C erhitzt, ca. 2.5 h bei dieser Temperatur gehalten, abgekühlt, nach Reduktion des H<sub>2</sub>-Drucks auf 5 atm langsam auf 250°C gebracht und 5 h (3 h) bei dieser Temperatur gehalten, so enthält das nach gründlicher Extraktion in ca. 80% Ausbeute isolierte Produktgemisch sechs Hauptkomponenten (GC/MS:  $m/z = 276$  (21(20)),  $m/z = 278$  (5(3)),  $m/z = 278$  (9(8)),  $m/z = 280$  (3(0)),  $m/z = 274$  (31(30)),  $m/z = 260$  (9(10))). Die beiden zuletzt eluierten Komponenten können durch fraktionierende Sublimation (80°C, 1 Torr) weitestgehend von den Begleitverbindungen befreit werden und sind durch die (vervollständigten) <sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>[14]</sup> als die Dodecahedrane **4** und **13**<sup>[15]</sup> ausgewiesen. Nach Erhitzen eines Gemenges von 40 mg **16** mit 4 g Pd/C (10%), zuerst unter 20 atm H<sub>2</sub> auf 150°C (5 h), dann unter 5 atm H<sub>2</sub> auf 300°C (6 h), werden nach Extraktion und Filtration über Kieselgel 30–34 mg (75–85%) eines Gemisches



Schema 2.

mit hauptsächlich folgenden Komponenten isoliert:  $m/z = 276$  (29%),  $m/z = 290$  (28%),  $m/z = 288$  (29%),  $m/z = 274$  (1%),  $m/z = 288$  (1%). Durch Spektrenvergleich sind die erste Komponente als **15**, die dritte und fünfte als die bekannten Dimethyldodecahedrane **19** bzw. **20**<sup>[13]</sup> und die vierte als **13** bestätigt. Die auch unter variierten Bedingungen gegenüber **19** stets sehr geringe Ausbeute an **20** läßt vermuten, daß auf dem Weg von **18** nach **20** Entalkylierung<sup>[13, 16]</sup> (z. B. zu **14/15**) relativ rasch ist.

Die maximal 8% Ausbeute an Dodecahedran **4** bei der Gasphasenisomerisierung von **3** bedeuten im Hinblick auf die gute Verfügbarkeit des Edukts eine bemerkenswerte Verbesserung der bisherigen Situation. Für die Ausbeutelimierung ist maßgeblich die effiziente, irreversible Bildung von **5** verantwortlich. Durch Substitution der Bissecoco-Intermediate **2/3** der folgenden Zuschrift<sup>[5]</sup> in den Positionen C-1,10,11,20 kann diese Konkurrenz der transanularen C–C-Bindungsbildung erschwert oder gänzlich ausgeschaltet werden. Die ca. 25% **13** (neben ca. 8% **4**) bzw. ca. 25% **19** (neben wenig **4/20**) sind hierfür erste Belege.



Mit modifizierten Katalysatoren bei deutlich milderden Bedingungen könnten unterschiedlich abgesättigte Bissecoco-Vorstufen **21** (X = OR, NHR, CO<sub>2</sub>R etc.) ohne Substituentenverlust zu **22** dehydriert werden. Es bietet sich auch an, die C–C-Verknüpfungen in Bissecoco-Vorstufen z. B. über Carbenoid-Intermediate, photochemische Prozesse oder Funktionalisierung aller vier Methylenpositionen des Padanskelskets zu erreichen.

Ein eingegangen am 19. Januar 1987 [Z 2053]

- [1] J. C. Gallucci, C. W. Doecke, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1343, zit. Lit.  
[2] P. E. Eaton, *Tetrahedron* **35** (1979) 2189; E. Carceller, M. L. Garcia, A. Moyano, M. A. Pericas, F. Serratosa, *Tetrahedron* **42** (1986) 1831, zit. Lit.  
[3] W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **99** (1987) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) Nr. 5.  
[4] L. A. Paquette, D. W. Balogh, R. Usha, D. Kountz, G. G. Christoph, *Science* **211** (1981) 575; L. A. Paquette, D. W. Balogh, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 774.  
[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.  
[6] P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3292; Übersicht: S. A. Godleski, P. von R. Schleyer, E. Osawa, W. T. Wipke, *Prog. Phys. Org. Chem.* **13** (1981) 63.  
[7] N. J. Jones, W. D. Deadman, E. LeGoff, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2087; J. L. Fry, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse (Princeton University 1972/1973); P. Grubmüller, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1979.  
[8] K. Lammertsma, C. Brosz, I. Thies, J. Vieth, unveröffentlichte Ergebnisse (Universität Erlangen-Nürnberg 1978–1983).

## Bissecododecahedraene, ungewöhnliche, hyperstabile Olefine\*\*

Von Paul R. Spurr, Bulusu A. R. C. Murty,  
Wolf-Dieter Fessner, Hans Fritz und Horst Prinzbach\*

Alternativ zum katalytischen Verfahren<sup>[1]</sup> werden Paganan→Dodecahedran-Umwandlungen gezielt mehrstufig (Routen A und/oder B/C in Lit. <sup>[2]</sup>), im Falle der Grundgerüste **1** und **6** z. B. über die Intermediate **2–5** (Abb. 1), angestrebt. Auf der Stufe **5** mündet dieser Weg in Paquettes Dodecahedran-Synthese ein, welche für die dehydrierende C-C-Verknüpfung **5**→**6** kürzlich erheblich verbessert werden konnte<sup>[3]</sup>. Aus den berechneten (MM2)<sup>[4]</sup> Molekülstrukturen (Abb. 1) wird ersichtlich, wie mit zunehmender Aufweitung der „Taille“ von **1** (1.55 Å) auf 3.49 Å in **4** der Abstand zwischen gegenüberliegenden, letztendlich direkt zu verknüpfenden Methylen-C-Atomen und ihren syn-Wasserstoffatomen zunehmend kleiner wird. Die

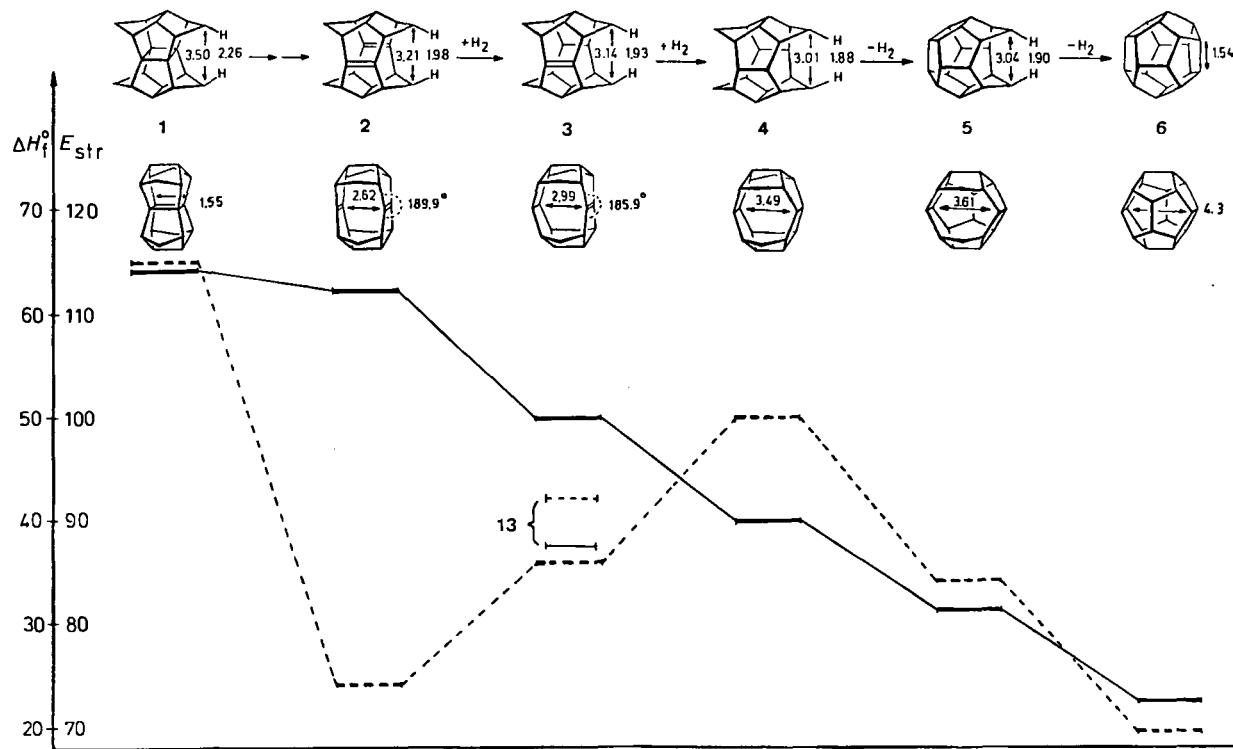


Abb. 1. Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  (—) und Spannungsenergien  $E_{\text{str}}$  (---) von **1–6**, jeweils in kcal/mol. Abstände in Å.

- [9] W.-D. Fessner, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986.  
[10] 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; 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.  
[11] W. D. Roth, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1984.  
[12] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert.  
[13] L. A. Paquette, Y. Miyahara, C. W. Doecke, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1716.  
[14] Beispieleweise 13: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.43 (3 H), 3.35 (13 H), 2.91 (3 H), 1.13 (CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 75.6 (1C), 74.7 (3C), 67.2, 67.1 (7C), 66.8 (6C), 66.4 (3C), 32.6 (CH<sub>3</sub>).  
[15] L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, W. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5441.  
[16] P. Grubmüller, W. F. Maier, P. von R. Schleyer, M. A. McKervey, J. J. Rooney, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1989.

Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  nehmen von **1** zum „Stabilomer“<sup>[5]</sup> **6** kontinuierlich, die Spannungsenergien  $E_{\text{str}}$  diskontinuierlich ab (Abb. 1). Der  $E_{\text{str}}$ -Anstieg von **2** über **3** zu **4** als Folge vornehmlich von zunehmenden transanularen und vicinalen H/H-Wechselwirkungen bedingt für

[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. P. R. Spurr, Dr. Bulusu A. R. C. Murty, Dr. W.-D. Fessner, Prof. Dr. H. Fritz  
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. P. R. S. und B. A. R. C. M. danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.