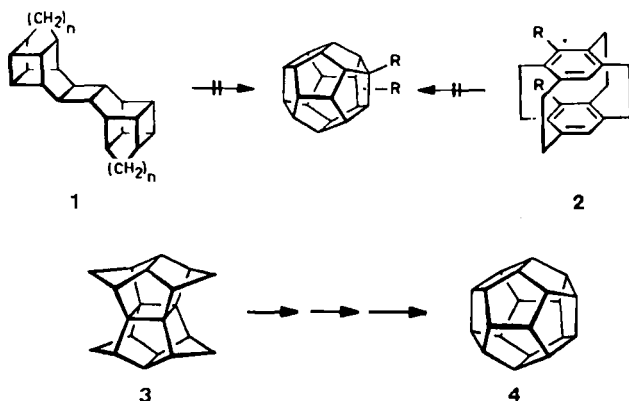


- [7] Vgl. E. M. Engler, J. D. Andose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8005; J. Gasteiger, O. Dammer, *Tetrahedron* 34 (1978) 2939; R. L. Disch, J. M. Schulman, M. L. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1904.
- [8] T. Fukunaga, R. A. Clement, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 270.
- [9] Bulusu 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.



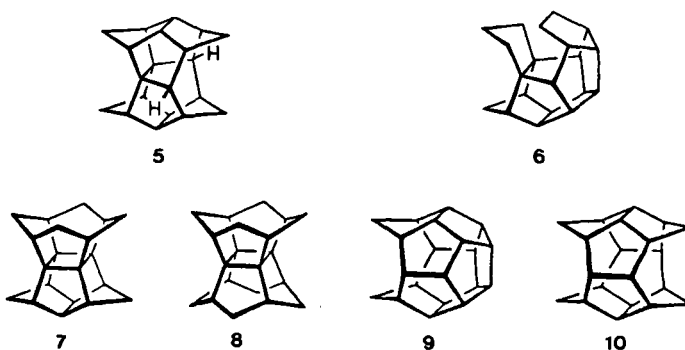
Orientiert an der Herstellung von Adamantanen und anderen Käfigverbindungen^[6] hatte man schon früher vergänglich versucht, zur Herstellung von Dodecahedran 4 und methylierten Derivaten Substrate kugelig Gestalt wie dimeres Basketen 1 ($n=1$) oder Homobasketen 1 ($n=2$)^[7] sowie Cyclophane wie 2^[8] 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, 4CH_2 , 14CH , 2C); 19–47% $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ (5); 4–25% $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ (6CH_2 , 12CH , 2C); 0.2–8% $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ (C_3 , 6CH_2 , 12CH , 2C); 1–5% $\text{C}_{20}\text{H}_{26}$ (unsymmetrisch, 1CH_3 , 11CH , 6CH_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^[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

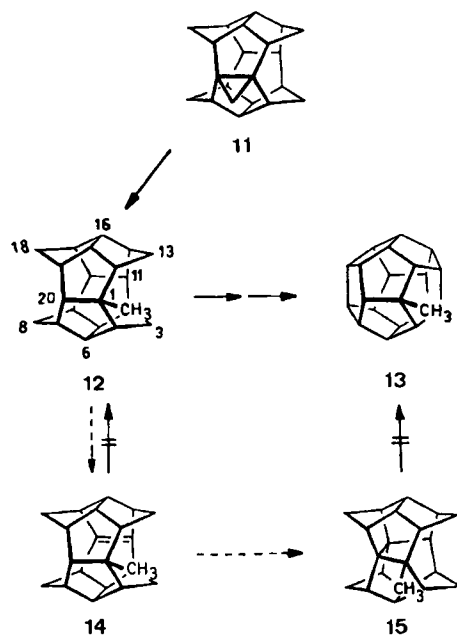
Prof. Dr. W. F. Maier, Dr. A. B. McEwen
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] 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.



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

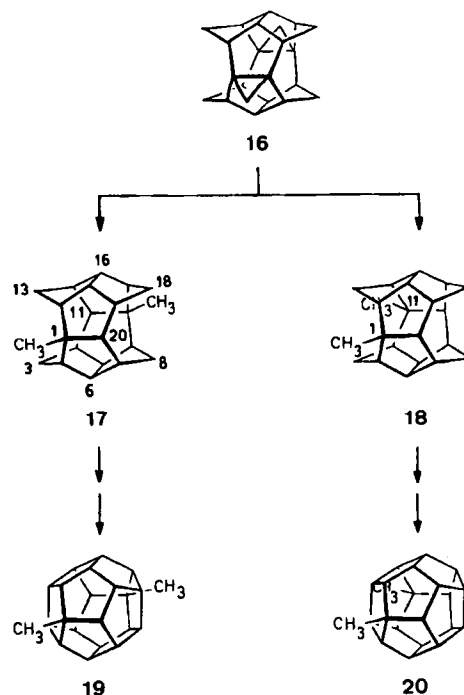
In den Schemata 1 und 2 sind erste, vorläufige Ergebnisse der B-Route^[3] skizziert. Durch Hydrierung der Biseco-Diene nicht zugängliche gesättigte Bisecododecahedrane^[5] haben wir über die hydrogenolytische Spaltung geeigneter Cyclopropaderivate angestrebt. 11 (Fp=295-300°C) und 16 (Fp>340°C) sind konventionell (Na/*t*BuOH, Tetrahydrofuran (THF); 95-100°C) aus ihren Dichlorcyclopropavorstufen erhältlich^[5]. Nach Erhitzen (150°C) eines Gemenges von 11 mit ca. 10facher Menge Pd/C (10%) unter H₂-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 Biseco-Olefin 14 effizient. Aus 16 entsteht unter vergleichbaren Bedingungen (20 mg 16, 2 g Pd/C (10%), 150°C, 20 atm H₂, Totalumsatz (6 h) ein 2:3-Gemisch (>90%) der C_{2h}- und C_{2v}-symmetrischen 1,10-bzw. 1,11-Dimethyl-bisecododecahedrane 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 H₂ langsam (30 min) auf 100°C erhitzt, ca. 2.5 h bei dieser Temperatur gehalten, abgekühlt, nach Reduktion des H₂-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) ¹H-/¹³C-NMR-Daten^[14] als die Dodecahedrane 4 und 13^[15] ausgewiesen. Nach Erhitzen eines Gemenges von 40 mg 16 mit 4 g Pd/C (10%), zuerst unter 20 atm H₂ auf 150°C (5 h), dann unter 5 atm H₂ 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^[13] 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^[13, 16] (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 Ausbeuteliminierung ist maßgeblich die effiziente, irreversible Bildung von 5 verantwortlich. Durch Substitution der Biseco-Intermediate 2/3 der folgenden Zuschrift^[5] in den Positionen C-1,10,11,20 kann diese Konkurrenz der transannularen 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 milderen Bedingungen könnten unterschiedlich abgesättigte Biseco-Vorstufen 21 (X=OR, NHR, CO₂R etc.) ohne Substituentenverlust zu 22 dehydriert werden. Es bietet sich auch an, die C-C-Verknüpfungen in Biseco-Vorstufen z. B. über Carbenoid-Intermediate, photochemische Prozesse oder Funktionalisierung aller vier Methylenpositionen des Padodanskeletts zu erreichen.

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. Serratos, *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).

Bisecododecahedraene, ungewöhnliche, hyperstabile Olefine**

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

Alternativ zum katalytischen Verfahren^[1] werden Pagodan→Dodecahedran-Umwandlungen gezielt mehrstufig (Routen A und/oder B/C in Lit. ^[2]), 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^[3]. Aus den berechneten (MM2)^[4] 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

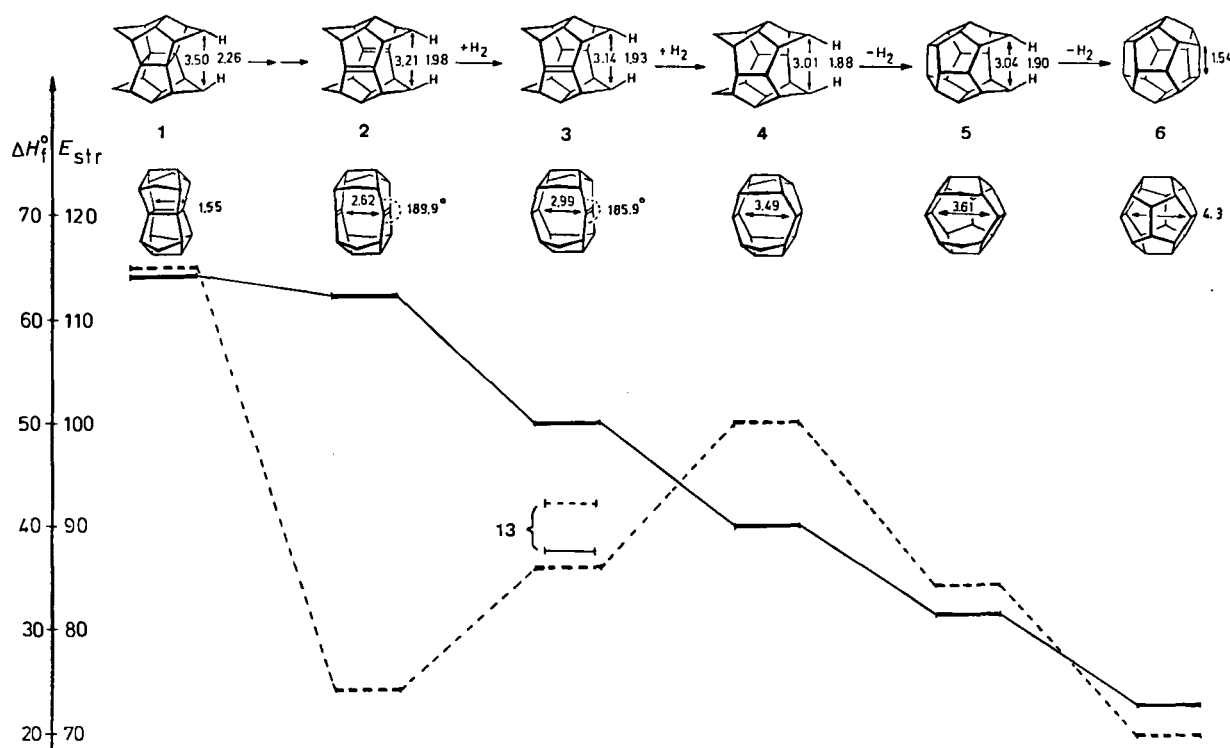


Abb. 1. Bildungsenthalpien ΔH_f^0 (—) und Spannungsenergien E_{str} (----) von 1–6, jeweils in kcal/mol. Abstände in Å.

- [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 (^1H -, ^{13}C -NMR, IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert.
 [13] L. A. Paquette, Y. Miyahara, C. W. Doecke, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1716.
 [14] Beispielsweise 13: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ =3.43 (3 H), 3.35 (13 H), 2.91 (3 H), 1.13 (CH_3); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ =75.6 (1C), 74.7 (3C), 67.2, 67.1 (7C), 66.8 (6C), 66.4 (3C), 32.6 (CH_3).
 [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. McKerver, J. J. Rooney, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1989.

Bildungsenthalpien ΔH_f^0 nehmen von 1 zum „Stabilomer“^[5] 6 kontinuierlich, die Spannungsenergien E_{str} diskontinuierlich ab (Abb. 1). Der E_{str} -Anstieg von 2 über 3 zu 4 als Folge vornehmlich von zunehmenden transannularen 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.