

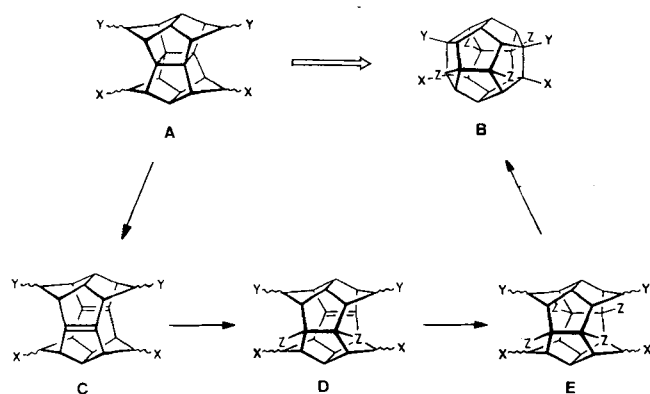
Table 6. Significant polymer science and technology contributions from IBM's Almaden Research Center during the past three years.

Ordering in semiflexible polymers
 Diffusion processes in the melt
 Ageing/deaging processes
 Nature of liquid crystalline polymers
 Nature of monolayer films at surfaces
 Mechanism of adhesion in polyimides
 Measurement of attractive/repulsive forces at surfaces
 Surface tunneling microscopy of gold atoms vs. organics on gold
 FT Raman spectroscopy
 Ab initio calculations of polymer conformations and properties
 Polysilane conformations

Die Pagoda-Route zu Dodecahedranen: Chemie und Struktur von Bissecododecahedranen**

Von Georg Lutz, Dieter Hunkler, Greta Rihs und
 Horst Prinzbach*

Der energiereiche $C_{20}H_{20}$ -Kohlenwasserstoff [1.1.1]Pagoda **A** ($X = Y = H$)^[1] konnte sowohl katalytisch^[2] als auch stufenweise (über **C**, **D** und **E**)^[3] in Dodecahedran **B** ($X = Y = Z = H$) umgewandelt werden. Für die präparativ zwar unbefriedigenden, dank der guten Verfügbarkeit der Edukte^[1] für den Anfang aber ermutigenden Ausbeuten sind mehrere Ursachen erkannt: die Persistenz von Zwischenprodukten (z.B. **7**; vgl. **13**, **14**)^[4], „Hyperstabilität“^[3,5] vor allem auf der Monoen-Stufe **D** und die Bedingungen für die abschließenden dehydrierenden C-C-Verknüpfungen $E \rightarrow B$ ^[3,6]. Die durch diesen Schritt $E \rightarrow B$ gezogenen Grenzen bezüglich einer variablen Substitution des Pagoda- und (Seco)dodecahedran-Gerüsts^[4] sind Gegenstand dieser Zuschrift. Aussichtsreiche Auswege aus diesem Dilemma durch Funktionalisierung der vier Methylenpositionen (X, Y) werden in den beiden direkt folgenden Mitteilungen^[7,8] aufgezeigt.

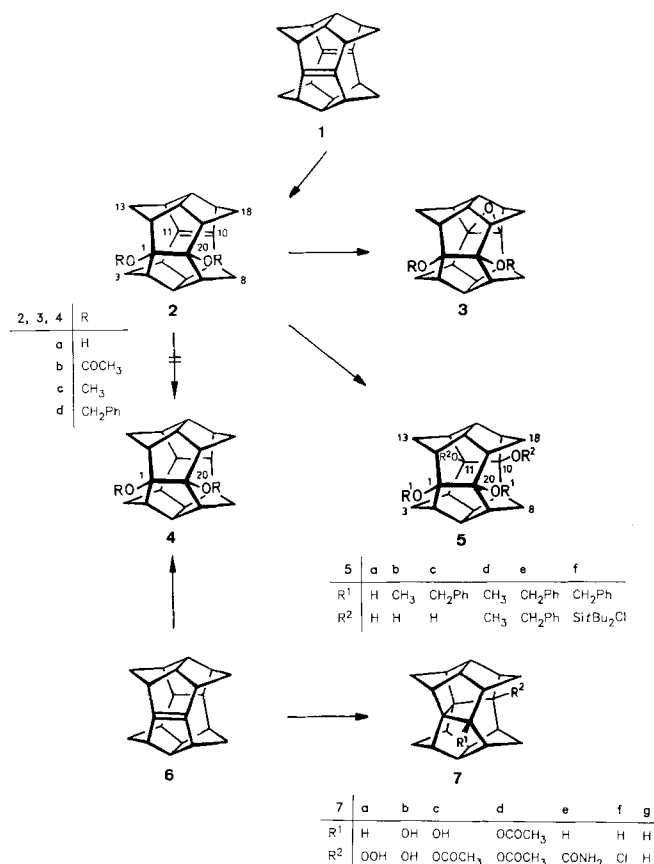


Die ungesättigten Bissecododecahedrane **1** und **6** weisen laut Kraftfeld(MM2)-Rechnungen eine Olefinspannung (OS)^[5] von -11.4 bzw. -13.9 kcal mol⁻¹ auf^[3].

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. G. Lutz, Dr. D. Hunkler
 Chemisches Laboratorium der Universität
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
 G. Rihs
 Ciba-Geigy AG
 CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

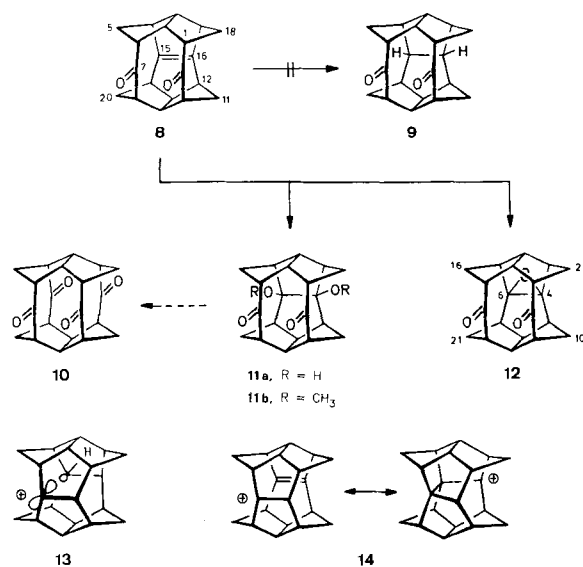
Während sich indes Dien **1** glatt zum Monoen **6** hydrieren läßt, widersteht **6** sämtlichen Hydrierungsbedingungen, kann aber glatt epoxidiert und cyclopropaniert werden. Zu überprüfen war, ob sich aus **1** und **6** Biseco-Intermediate **E** ($X, Y = H$) mit vier bzw. zwei Z-Substituenten herstellen lassen und ob diese Z-Substituenten dehydrierende C-C-Verknüpfungen^[6] zu **B** überstehen.



Das Dien **1** wird von $KMnO_4$ rasch oxidiert (homogene Lösung in Aceton/ H_2O/CH_2Cl_2 , -35 bis $0^\circ C$, 2 h); bei dem laut dünnschichtchromatographischer (DC-) Kontrolle einzigen, mit dem Reagens im Überschuß praktisch quantitativ entstehenden Produkt handelt es sich nicht um das En-diol **2a** oder das Tetrol **5a**, sondern um das octacyclische En-dion **8**^[9]. Unter drastischeren Bedingungen reagiert **8** langsam weiter (unter anderem zu Lactonen, daneben Hydroperoxid **7a**), ohne daß Tetrol **5a**, Diol-dion **11a** oder Tetron **10** erkennbar wären (DC-, 1H -NMR-, MS-Kontrolle). Das En-diol **2a** wird indes selektiv ($>80\%$) bei Einwirkung von OsO_4 (1.2 Äquiv.) auf **1** in Benzol dadurch erhalten, daß der sehr langsam gebildete, 1H -NMR-spektroskopisch identifizierte Osmathalbestere ausfällt (Totalsatz bei $20^\circ C$ nach 2 d); aus letzterem muß **2a** mit $LiAlH_4$ freigesetzt werden. **2a** ist säurelabil: Schon Spuren von HCl katalysieren rasche Isomerisierung zu hauptsächlich **7b**^[1]. Diese Tendenz zur transanularen C-C-Verknüpfung zeigt sich auch gegenüber Acetanhydrid/Pyridin ($20^\circ C$) mit der bevorzugten Bildung von **7c,d** (neben wenig **2b**). Doppelte Veretherung zu **2c,d** (NaH , THF, CH_3I bzw. $PhCH_2Br$, $20^\circ C$, 1 d) ist langsam, aber unproblematisch ($>90\%$). Die Doppelbindung in **2a** ist nicht (zu **4a**) hydrierbar (Pd/C , Pt oder N_2H_2), wohl aber mit *m*-Chlor-

perbenzoesäure zu **3a** (95%) epoxidierbar. KMnO_4 (Aceton/ CH_2Cl_2 , 20°C) und RuO_4 (CCl_4 , 20°C) bewirken jeweils einheitliche Glykol-Spaltung von **2a** zum En-dion **8** (>95%). Hydroxylierung von **2c,d** zu den vierfach substituierten Biseco-Verbindungen **5b,c** gelingt hingegen selektiv (80–85%) über die in Benzol wiederum schwerlöslichen Osmathalbestere (2 Äquiv. OsO_4 , 20°C). Analog zu **2a** lassen sich **5b,c** in die besser löslichen, D_{2h} -symmetrischen Tetraalkoxybiseco-Verbindungen **5d,e** überführen. Auch in **5b,c** ist säurekatalysierte Acetalisierung mit 2,2-Dimethoxypropan nicht ohne weitgehende Konkurrenz durch Transanularprozesse möglich; hingegen verläuft die Umsetzung von **5c** mit Di-*tert*-butyldichlorsilan (1.5 Äquiv., 50°C , 2 d) zu **5f** in Gegenwart der Iminophosphoran-Base BEMP (2-*tert*-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphinan)^[10] recht einheitlich (85–90%).

Das hyperstabile Biseco-en **6** ist, nicht unerwartet, gegenüber KMnO_4 (unter verschiedenen Bedingungen) resistent; wie bei **2a** gelingt die *cis*-Hydroxylierung (zu **4a**) nur mit OsO_4 in Benzol, gefolgt von der LiAlH_4 -Reduktion des schwerlöslichen Osmathalbesters (>90%). Überraschend und präparativ nachteilig ist die von **2a** her bekannte Anfälligkeit des gesättigten Diols **4a** zu Transanularreaktionen, manifestiert unter anderem in der mit schlechter Ausbeute (25%) verlaufenden Veresterung zu **4b**; doppelte Alkylierung zu **4c,d** ist wie bei **5b,c** praktisch quantitativ. Damit ist die im Verhalten des intensiv homokonjugierten Diens **1** vorherrschende transanuläre C-C-Verknüpfung zu Nonacyclen **7** offensichtlich nicht nur bei den Biseco-enen **2** und **6**, sondern auch bei den gesättigten Biseco-Verbindungen **4** und **5** ein dominierender Prozeß (bei der Umsetzung von **6** mit Chlorsulfonylisocyanat entstehen z. B. ca. 60% **7e**) – vermutlich begünstigt durch die in Kationen des Typs **13** wirksame Überlappung zwischen dem leeren p-Orbital und dem gegenüberliegenden Brückenkopf-C, H- sp^3 -Orbital^[11]. Plausibles Intermediat ist das aus **1** durch Protonierung und aus **7f** durch Heterolyse unter supersauren Bedingungen erzeugte hyperkonjugativ stabilisierte Kation **14**^[12], das bei Raumtemperatur stundenlang stabil ist^[13].



Mit dem En-dion **8** präsentiert sich ein weiteres hyperstabiles Olefin (OS nach MM2-Rechnungen: $-14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$); es wird auch unter drastischen Bedingungen nicht zu **9** hydriert, jedoch von *m*-Chlorperbenzoesäure glatt zu **12** oxidiert. Das als Vorstufe des Tetraketons **10** gesuchte,

auch bei der RuO_4 - und $^1\text{O}_2$ -Oxidation von **8** nicht beobachtete Dihydroxy-dion **11a** entsteht in Form des Derivats **11b** (in mäßiger Ausbeute) aus **5b** und RuO_4 .

Mit dem Tetrabenzoyloxy-Derivat **5e** konnte ein erstes gesättigtes Bisecododecahedran röntgenographisch untersucht werden (Abb. 1)^[14]. Im Kristall sind die vier Substituenten so arrangiert, daß ein Symmetriezentrum gewahrt bleibt; deren Spannungsbeitrag manifestiert sich unter anderem in der Länge (1.614(4) Å) der von zwei (fast orthogonal ausgerichteten) Benzoyloxygruppen flankierten C–C-

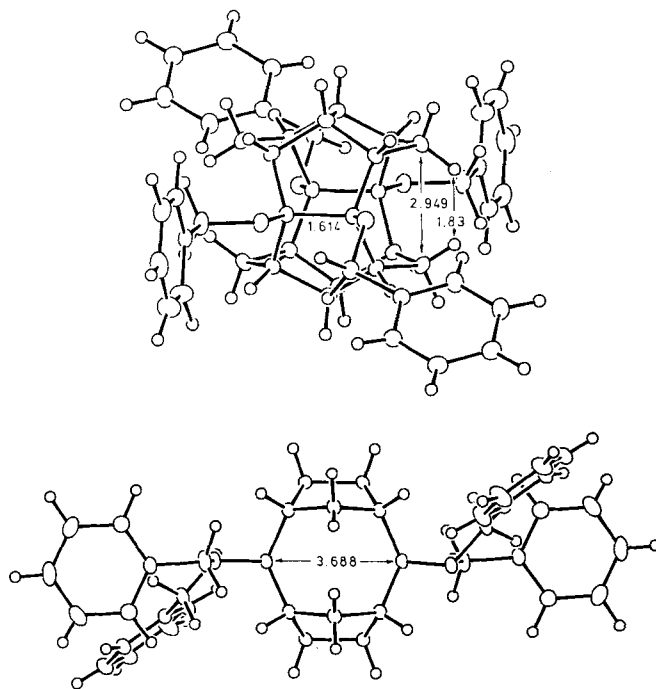
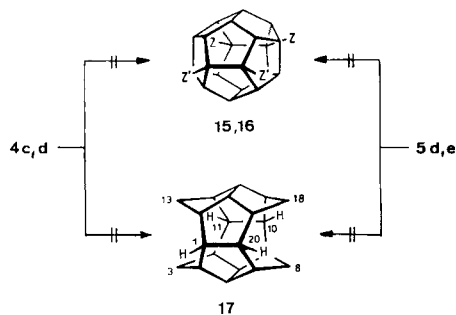


Abb. 1. Struktur von **5e** im Kristall (Abstände in Å).

Bindungen und dem Torsionswinkel O-C1-C20-O von 4.2° . Bei Berücksichtigung des Substitutionsgrads ergibt sich insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kraftfeld-Rechnungen^[3]. Damit ist anschaulich belegt, wie mit der Ausbuchtung des Skeletts auf 3.688 Å die inneren Wasserstoffatome der Methylenpositionen auf einen Abstand komprimiert werden (1.83 Å), der erheblich (ca. 0.5 Å) kleiner ist als der doppelte van-der-Waals-Radius von Wasserstoff. Wie aufgrund der Kraftfeld-Rechnungen erwartet^[3,15], ist dieser H-H-Abstand auch kleiner (ca. 0.1 Å) als in einem Dimethylsecododecahedran^[16].

Die Hoffnung, daß die OR-Substituenten in den Bisecododecahedranen **4** und **5** unter dem sterischen Schutz der vicinalen Wasserstoffatome die drastischen Bedingungen der Dehydrierung^[3,6] zu den zwei- bzw. vierfach substituierten Dodecahedranen **15** (Z = H, Z' = OR) bzw. **16** (Z = Z' = OR) überstünden, hat sich nicht erfüllt: Unter vielfach variierten, dehydrierenden wie auch hydrierenden Bedingungen (Gemenge mit Pd/C, 1–15 atm H_2 , 170 – 250°C) fällt in durchweg hoher Ausbeute (>90%) der bekanntermaßen unter diesen Bedingungen beständige $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ -Nonacyclus **7g**^[11] an. Daß selbst im Fall der Benzylether **2d** und **5e** die zugehörigen Glykole **2a** bzw. **5a** und auch das Diol **7b** nicht isolierbar waren, unterstreicht die Bedeutung der Heterolyse in diesen Brückenkopfpositionen^[13]; daß auch der noch unbekannte, gesättigte Biseco-Stammkohlenwasserstoff **17** nicht erhalten wurde, ist einmal mehr Indiz für die in derartigen Biseco-Intermediaten



(4, 17) relativ zur dehydrierenden C-C-Verknüpfung hohe Geschwindigkeit der dehydrierenden Olefinierung (Bildung von 2, 6). Unter milden hydrierenden Bedingungen (CH_2Cl_2 , Raumtemperatur, Pd/C, ca. 4 d) entsteht aus 5c das sehr schwer lösliche Tetrol 5a.

Eingegangen am 18. August 1988 [Z 2930]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

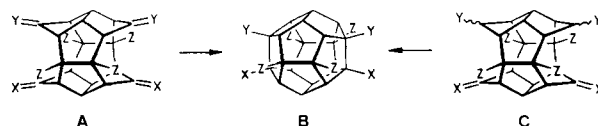
- [1] W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, P. R. Spurr, G. Rihs, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4626; W.-D. Fessner, H. Prinzbach in O. Chizhov (Hrsg.): *Organic Synthesis: Modern Trends*, Blackwell, Oxford 1987, S. 23.
- [2] W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, J. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, 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) 452.
- [3] 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) 455.
- [4] 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. Über mono- und 1,16-Difunktionalisierungen wurde kürzlich von Paquette et al. berichtet: L. A. Paquette, J. C. Weber, T. Kobayashi, *ibid.* 110 (1988) 1303; G. A. Olah, G. K. S. Prakash, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *ibid.* 110 (1988) 1304.
- [5] W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1891.
- [6] L. A. Paquette, Y. Miyahara, C. W. Doecke, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1716.
- [7] R. Pinkos, G. Rihs, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.
- [8] J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.
- [9] Die neuen Verbindungen sind durch Elementaranalysen und Spektren (^1H -, ^{13}C -NMR, IR, MS) charakterisiert. Beispielsweise 1,20-Dimethoxy-nonaacyclo[12.6.0.0^{2,6}.0^{1,11}.0^{5,9}.0^{7,20}.0^{10,17}.0^{12,16}.0^{15,19}]icos-10(11)-en 2b: Fp = 162–164°C. ^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 3.35 (s, 2 OCH₃), 3.09 (d, 3s-, 8s-, 13s-, 18s-H), 2.99 (m, 6-, 15-H), 2.91 (m, 4-, 9-, 12-, 17-H), 2.89 (m, 2-, 7-, 14-, 19-H), 2.77 (m, 5-, 16-H), 1.72 (m, 3a-, 8a-, 13a-, 18a-H); $J_{2,3a}$ = 7.0, $J_{2,3b}$ = 0, $J_{3a,3b}$ = 13.5, $J_{3a,4}$ = 4.5, $J_{4,5}$ = 4.0, $J_{5,6}$ = 10.0, $J_{6,7}$ = 10.0 Hz. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 150.6 (C-10, -11), 106.9 (C-1, -20), 60.2 (C-5, -16), 58.5 (C-6, -15), 52.1 (C-2, -7, -14, -19), 51.1 (2 OCH₃), 45.8 (C-4, -9, -12, -17), 37.6 (C-3, -8, -13, -18), -1.10, 11.20-Tetramethoxy-nonaacyclo[12.6.0.0^{2,6}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{7,20}.0^{10,17}.0^{12,16}.0^{15,19}]icosan 5d: Fp = 249–250°C. ^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 3.40 (d, 3s-, 8s-, 13s-, 18s-H), 3.36 (s, 4 OCH₃), 3.16 (m, 5-, 6-, 15-, 16-H), 2.99 (m, 2-, 4-, 7-, 9-, 12-, 14-, 17-, 19-H), 1.86 (dt, 3a-, 8a-, 13a-, 18a-H); $J_{2,3b}$ = 0, $J_{2,3a}$ = 7.5, $J_{3a,3b}$ = 15.0, $J_{2,6}$ = 10.0 Hz. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 104.3 (C-1, -10, -11, -20), 59.4 (C-5, -6, -15, -16), 52.6 (C-2, -4, -7, -9, -12, -14, -17, -19), 50.9 (4 CH₃), 36.7 (C-3, -8, -13, -18), -5-Oxanonacyclo[9.8.1.1^{7,18}.0^{3,18}.0^{6,9}.0^{6,17}.0^{8,12}.0^{15,19}]henicosa-14,20-dion 12: Fp > 330°C. ^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 3.50 (m, 1-, 11-, 13-, 15-H), 3.38 (m, 12-, 19-H), 3.03 (d, 2s-, 10s-, 16s-, 21s-H), 2.97 (m, 8-, 18-H), 2.66 (t, 3-, 7-, 9-, 17-H), 1.86 (m, 2a-, 10a-, 16a-, 21a-H); $J_{1,2a}$ = 9.0, $J_{1,19}$ = 11.5, $J_{2a,2s}$ = 15.0, $J_{2a,3}$ = 5.5, $J_{3,18}$ = 5.5, $J_{8,12}$ = 11.0 Hz. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 212.4 (C-14, -20), 82.6 (C-4, -6), 67.6 (C-8, -18), 55.5 (C-1, -11, -13, -15), 51.3 (C-12, -19), 46.0 (C-3, -7, -9, -17), 34.5 (C-2, -10, -16, -21). MS (EI): m/z 309 (M^+ + 1, 100%). s = syn, a = anti.
- [10] R. Schwesinger, *Chimia* 39 (1985) 269; R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1167.
- [11] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. G. Shih, V. V. Krishnamurthy, G. D. Mateescu, G. Liang, G. Sipos, V. Buss, T. M. Gund, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2764; E. W. Della, G. M. Else, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1299.

- [12] 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) 457.
- [13] G. K. S. Prakash, W.-D. Fessner, G. Olah, G. Lutz, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 746.
- [14] Kristalldaten von 5e (25°C, $0.6 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$); triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 8.710(3)$, $b = 10.982(4)$, $c = 11.086(4) \text{ \AA}$; $Z = 1$; Reflexe mit $I > 2\sigma(I) = 3291$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 282, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] W.-D. Fessner, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986.
- [16] G. G. Christoph, P. Engel, R. Usha, D. W. Balogh, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 784.

Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: Totalsynthese und Chemie 4,9,14,19-tetrasubstituierter [1.1.1]Pagodane**

Von Johann-Peter Melder, Hans Fritz und
Horst Prinzbach*

Dehydrierende C-C-Verknüpfungen auf dem Weg von Pagodanen über Biseco- oder Secododecahedrane zu Dodecahedranen machen Bedingungen notwendig, die zuvor eingebrachte funktionelle Gruppen nicht überdauern^[1]. Eine breite Palette solcher Substituenten würde hingegen Methoden tolerieren, welche für die C-C-Bindungsbildung zwischen sp^2 - oder sp^2 - und aktivierten sp^3 -C-Zentren ($\text{A} \rightarrow \text{B}$ bzw. $\text{C} \rightarrow \text{B}$) bewährt sind^[2]. Für derart in den



vier Methylene positionen (C-4, -9, -14, -19) funktionalisierte Pagodane haben wir in enger Anlehnung an die Synthese des unsubstituierten $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ -Pagodans (und 4-syn,9-syn-disubstituierter Vorläufer^[3]) die in den Schemata 1 und 2 skizzierten Synthesen entwickelt^[4]. Eine Alternative durch intramolekulare Funktionalisierung ist in der direkt folgenden Mitteilung beschrieben^[5,6].

Edukt der Totalsynthese ist das in molaren Ansätzen aus 7-tert-Butoxynorbornadien und Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylketal in ca. 40% Ausbeute hergestellte, isodien-analoge C_{12} -Dien 1^[7]. In der auf 17 Eintopfreaktionen (bei ca. 40 funktionellen Änderungen) komprimierten, noch nicht in allen Einzelschritten optimierten Synthese des anti,anti-Dimethoxy-syn,syn-diester 10a (Ausbeute ca. 6% bezogen auf 1; 85% pro Eintopfreaktion!) muß bei der dehydrierenden Aromatisierung 3 → 4 wegen der zusätzlich zu den üblichen C-C-Homolysen ablaufenden Etherspaltungen ein erhöhter Materialverlust akzeptiert werden. Die sterische Abschirmung der inneren Wasserstoffatome in 3 dürfte durch einen „buttressing“-Effekt der CH_3O -Gruppen noch verstärkt sein – der aber die UV-Absorption der face-to-face-Dibenzoverbindung 4^[8] [(Iso-octan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 287$ (330), 264 (1230), 257 (910), 228

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. J.-P. Melder, 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.