

(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

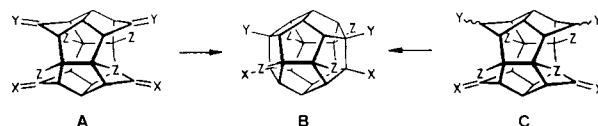
- [1] W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, P. R. Spurr, G. Rihs, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4626; W.-D. Fessner, H. Prinzbach in O. Chizhov (Hrsg.): *Organic Synthesis: Modern Trends*, Blackwell, Oxford 1987, S. 23.
- [2] W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, J. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, 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}]icosan-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, $J_{2,3s}$ = 0, $J_{3a,3s}$ = 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); $J_{2,3s}$ = 0, $J_{2,3a}$ = 7.5, $J_{3a,3s}$ = 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 × 0.5 × 0.2 mm³); triklin, Raumgruppe *Pl*, a = 8.710(3), b = 10.982(4), c = 11.086(4) Å; 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

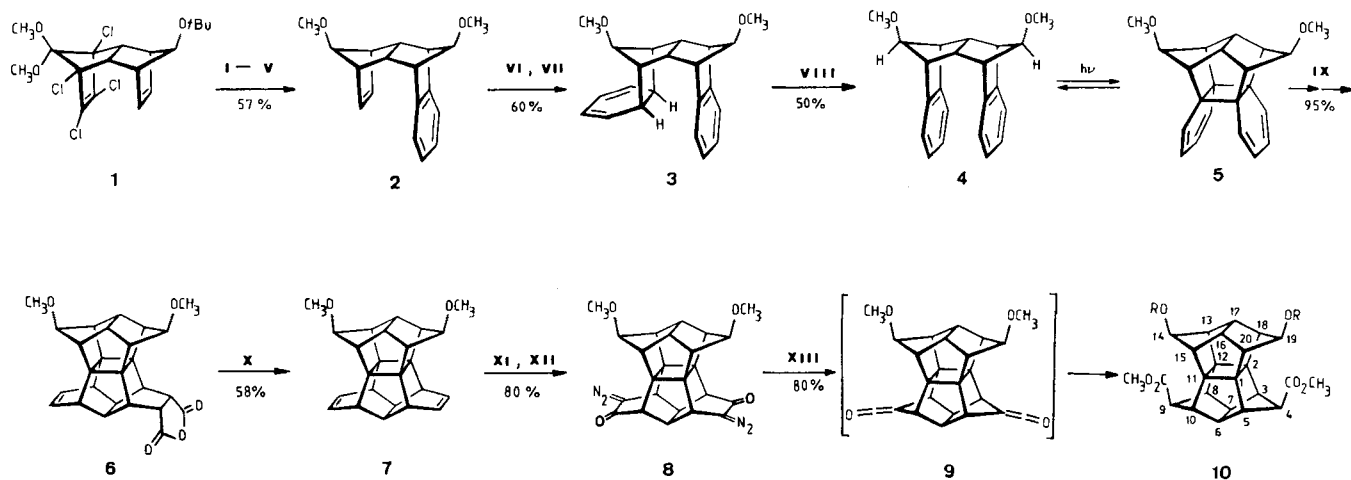


vier Methylenpositionen (C-4, -9, -14, -19) funktionalisierte Pagodane haben wir in enger Anlehnung an die Synthese des unsubstituierten $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ -Pagodans (und 4-syn,9-syn-disubstituierter Vorläufer^[3]) die in den Schemata 1 und 2 skizzierten Synthesen entwickelt^[4]. Eine Alternative 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-dimethyleketal 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.



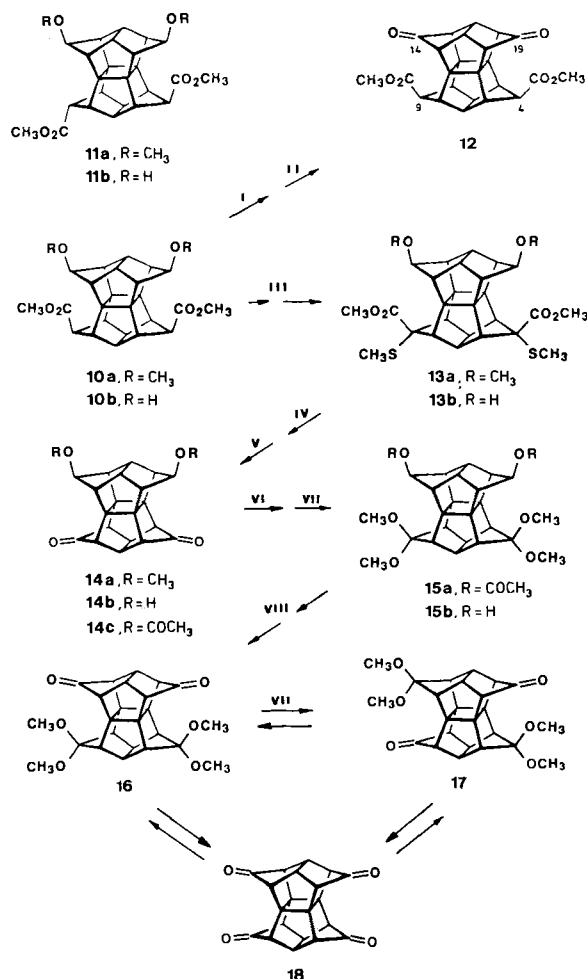
a, R = CH₃; b, R = H; c, R = COCH₃

Schema 1. i: C₄Cl₄O₂S/Toluol, Δ. ii: Na/tBuOH/THF. iii: HOAc/Ac₂O/HClO₄. iv: Li[HAL(OtBu)]₃/THF. v: NaH/CH₃I. vi: C₅Cl₄(OCH₃)₂/Toluol, Δ; Na/tBuOH/THF. vii: C₄H₁₀O/*p*-TosylOH/Δ. viii: Pd/C, 190°C, 30 min. ix: MSA/Toluol, 100°C. x: KOH/H₂O/CH₃OH, Δ; Cu₂O/2,2'-Bipyridyl/Chinolin, 200°C. xi: BH₃·THF/30% H₂O₂/NaOH; CrO₃/H₂O/H₂SO₄/Aceton. xii: NaH/HCO₂CH₃/THF; *p*-TosylN₃/Et₃N/THF. xiii: CH₃OH, hν.

(3440 nm] und das daraus bei 254nm-Belichtung eingestellte Photogleichgewicht^[3,10] (ca. 3 : 1) mit dem „*o,o*-syn-Dibenzol“ **5** [(Isooctan): λ_{max}(ε) = 290 (2400), 255 (2350), 215 (1830) nm] nur unwesentlich beeinflusst. Die CH₃O-Reste erschweren die Domino-Diels-Alder-Addition **5** → **6**: Die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid (MSA) erfordert recht drastische Bedingungen (100°C), ohne daß jedoch die thermische Rückspaltung zu **4** [*t*_{1/2}(150°C) = 30 min]^[11] schon abträglich würde. Trotz dieser Behinderung des *exo*-Angriffs kommt aber eine *endo*-Addition nicht zum Zug^[12]. Die relativ niedrige Ausbeute beim oxidativen Abbau **6** → **7** dürfte bei ähnlich drastischen Bedingungen wie bei **3** → **4** auch die gleichen Ursachen haben (neben C–C- auch C–O-Spaltungen). Verringert ist die Stereoselektivität der Methanoladdition an die Keten-Zwischenstufen **9**: Die Photolyse des Bis(diazo)diketon-Gemischs aus **C**₂-**8** und dem hier nicht gezeigten C_s-Isomer in Methanol ergibt in über 90% Gesamtausbeute ein 9 : 1-Gemisch der durch Kristallisation getrennten *syn,syn*- und *syn,anti*-Dimethylester **10a** bzw. **11a**. In **10a** und **11a** lassen sich die Methylether-Gruppen mit Iodtrimethylsilan (TMSI) problemlos spalten. Der quantitativ isolierte, schwerlösliche Dihydroxydiester **10b** wird von Pyridiniumchlorochromat (PCC) nahezu verlustfrei zum *syn,syn*-Diketo-diester **12** oxidiert.

Pagoda-4,9,14,19-tetron **18**, Prototyp von [1.1.1]Pagodanen mit vier sp²-hybridisierten Brückenatomen, wurde über den in Schema 2 präsentierten Zugang gewonnen: Das Gemisch **10a/11a** läßt sich nach *Trost et al.*^[13] in 70% Gesamtausbeute in das *anti,anti*-Dimethoxydion **14a** überführen, wobei **11a** deutlich langsamer reagiert und nur das bishiomethylierte Intermediat **13a** isoliert zu werden braucht. Problematisch ist bei **14a** die (wie bei **10a** praktizierte) Etherspaltung mit TMSI zum Diol-dion **14b**. Deshalb wird das Diacetat **14c** (Ausbeute ca. 50%) durch Spaltung von **14a** mit HBr/Eisessig/Acetanhydrid (110°C) hergestellt. Nach Acetalisierung (**15a**), Acetatverseifung (**15b**), Oxidation (**16**) und Umacetalisierung erhält man das D_{2h}-symmetrische, sehr schwer lösliche und extrem hygroskopische Tetron **18**. **16** äquilibriert beim Erhitzen in Methanol/*p*-TosylOH unter Rückfluß mit **17** (Verhältnis 2 : 3). Unter gleichen Bedingungen entsteht aus **18** das gleiche **16/17**-Gemisch.

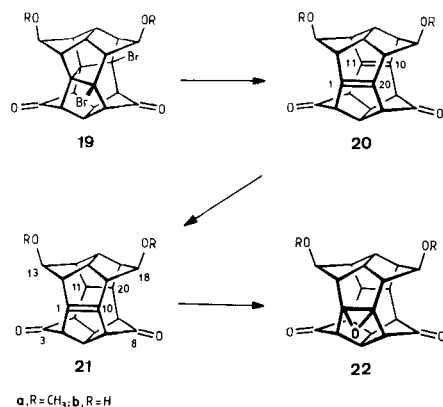
Zu den Problemen der Vierringöffnung zu Bisecododecahedradienen und der Stabilität der funktionellen Gruppen unter den dazu notwendigen Bedingungen^[1,5] liegen



Schema 2. i: TMSI/CHCl₃, 95%. ii: PCC, CH₂Cl₂, 90%. iii: LiN(iPr)₂/CH₃SSCH₃/THF, -78°C, 88%. iv: KOH/HO(CH₂)₂OH, Rückfluß; NCS/MeOH, 100%. v: konz. HCl/CH₂Cl₂, 88%. vi: HBr/HOAc/Ac₂O, Rückfluß, 52%. vii: MeOH/*p*-TosylOH, 92%. viii: PCC/CH₂Cl₂, 98%.

für **14a** erste Befunde vor: Die Photobromaddition zu **19a** gelingt mit mindestens 80% Ausbeute, die Bromeliminierung zu **20a** nahezu quantitativ. Bisecodien **20a** geht bei Belichtung (λ = 254 nm) rasch eine [2 + 2]-Cycloaddition zu **14a** ein, addiert rasch Brom (**19a**) und wird von N₂H₂ langsam zu **21a** hydriert. Letzteres ist, nicht unerwartet,

gegen weitere Hydrierung beständig, wird aber unter Standardbedingungen zum Biseco-epoxid **22a** oxidiert. Die Reaktivität der Carbonylgruppen in Biseco-Gerüsten ist reduziert^[14]: Im Gegensatz zu **14a** lassen sich **20a–22a** nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin kondensieren. Dieser Käfigeffekt ist auch nützlich, z. B. dadurch, daß die präparativ wichtige Abspaltung der zwei Methyl-Schutzgruppen in **21a** zum Diol **21b** mit TMSI ohne die bei **14a** abträglichen Nebenreaktionen erreichbar ist, was einen effizienten Zugang zu Biseco-tetronen eröffnet.



Kraftfeld(MM2)-Rechnungen^[15] für **18**, die davon abgeleiteten Bisecodecahedran-tetrone **23–25** und das Hydrogenolyseprodukt **26** (Schema 3) enthüllen folgende, präparativ möglicherweise bedeutsame, Unterschiede gegenüber den zugehörigen Kohlenwasserstoffen (Werte jeweils in Klammern)^[16]: 1) Die Spaltung **18** → **23** ist erheb-

$d[\text{\AA}]$	3.42	2.94	2.81	2.66	3.33
$\angle \text{O}[\text{O}]$	99.1	107.5	108.6	110.3	97.8
	4.23	3.26	3.06	2.88	2.84
	107.8				
18	23	24	25	26	
ΔH_f°	- 22.1	- 48.6	- 62.6	- 77.7	- 58.2
[kcal/mol]	(64.4)	(62.0)	(49.4)	(39.3)	(37.4)
E_{str}	132.8	68.1	77.8	86.5	101.3
[kcal/mol]	(115.0)	(73.9)	(85.4)	(99.2)	(92.7)

Schema 3.

lich exotherm; 2) die Olefinspannungen in **23** (+9.7 kcal mol⁻¹) und **24** (+8.7 kcal mol⁻¹) sind deutlich positiv und 3) ΔH_f° für **24** ist negativer als für **26**. Demnach sollten die vier sp²-hybridisierten Brückenatome die thermische Spaltung **18** → **23** und die Hydrierung zu **25** erleichtern sowie die in den Grundgerüsten häufig abträgliche Konkurrenz der Transanulerverknüpfung in Richtung auf **26** relativ benachteiligen.

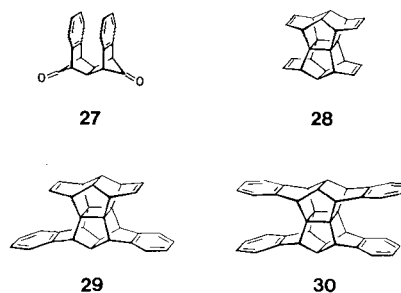
Eingegangen am 18. August 1988 [Z 2931]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] G. Lutz, D. Hunkler, G. Rihs, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3, zit. Lit.
- [2] W. Carruthers: *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, Cambridge University Press, Cambridge 1986, 3. Aufl., S. 1.
- [3] W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, P. R. Spurr, G. Rihs, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4626.

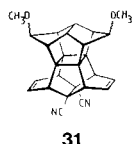
- [4] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren (¹H-, ¹³C-NMR, IR, MS) und Elementaranalysen charakterisiert. Beispielsweise 15-*anti*,19-*anti*-Dimethoxy-octacyclo[12.5.1.0^{2,7}.0^{2,13}.0^{7,18}.0^{8,13}.0^{8,16}.0^{17,20}]jicosa-3,5,9,11-tetraen **5a**: Fp = 171°C. ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 5.74 (AA'BB', 4-, 5-, 10-, 11-H), 5.21 (AA'BB', 3-, 6-, 9-, 12-H), 4.19 (m, 15-, 19-H), 3.36 (s, 2 OCH₃), 3.15 (m, 17-, 20-H), 2.32 (m, 1-, 14-, 16-, 18-H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 125.5 (C-4, -5, -10, -11), 123.8 (C-3, -6, -9, -12), 91.7 (C-15, -19), 61.2 (C-2, -7, -8, -13), 57.4 (2 OCH₃), 56.5 (C-1, -14, -16, -18), 51.7 (C-17, -20); UV (Isooctan): λ_{max} (ϵ) = 290 (2400), 255 (2350), 215 (1830) nm. – 14-*anti*,19-*anti*-Dimethoxy-undecacyclo[9.9.0.0^{1,5}.0^{2,12}.0^{2,18}.0^{3,7}.0^{6,10}.0^{8,12}.0^{11,15}.0^{13,17}.0^{16,20}]jicosan-4-*syn*,9-*syn*-dicarbonsäure-dimethylester **10a**: Fp = 276°C. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.64 (s, 2 CO₂CH₃), 3.50 (m, 14-, 19-H), 3.23 (s, 2 OCH₃), 3.19 (m, 16-, 17-H), 2.85 (m, 4-, 9-H), 2.81 (m, 6-, 7-H), 2.67 (m, 3-, 5-, 8-, 10-H), 2.33 (m, 13-, 15-, 18-, 20-H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 173.2 (2 C=O), 93.2 (C-14, -19), 61.6 (C-1, -2, -11, -12), 58.1 (C-6, -7), 57.5 (C-4, -9), 57.1 (2 OCH₃), 55.6 (C-16, -17), 51.4 (2 CO₂CH₃), 44.2 (C-13, -15, -18, -20), 43.8 (C-3, -5, -8, -10); MS (EI): m/z 436 (M° , 79%), 75 (100). – 14-*anti*,19-*anti*-Dimethoxy-undecacyclo[9.9.0.0^{1,5}.0^{2,12}.0^{2,18}.0^{3,7}.0^{6,10}.0^{8,12}.0^{11,15}.0^{13,17}.0^{16,20}]jicosan-4,9-dion **14a**: Fp = 220°C. IR: ν_{CO} = 1763 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.85 (m, 14-, 19-H), 3.52 (m, 16-, 17-H), 3.35 (m, 6-, 7-H), 3.30 (s, 2 OCH₃), 2.52 (m, 13-, 15-, 18-, 20-H), 2.25 (m, 3-, 5-, 8-, 10-H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 210.2 (C-4, -9), 93.0 (C-14, -19), 60.0 (C-1, -2, -11, -12), 57.5 (2 OCH₃), 57.1 (C-16, -17), 47.7 (C-6, -7), 45.8 (C-3, -5, -8, -10), 44.6 (C-13, -15, -18, -20); MS (EI): m/z 348 (M° , 49%), 75 (100). – Undecacyclo[9.9.0.0^{1,5}.0^{2,12}.0^{2,18}.0^{3,7}.0^{6,10}.0^{8,12}.0^{11,15}.0^{13,17}.0^{16,20}]jicosan-4,9,14,19-tetron **18**: Fp > 300°C. IR: ν_{CO} = 1770 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 3.27 (4H), 2.28 (8H). – 13-*anti*,18-*anti*-Dimethoxy-nonacyclo[12.6.0.0^{2,6}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{7,20}.0^{10,17}.0^{12,16}.0^{15,19}]jicosan-1(20)-en-3,8-dion **21a**: Fp = 253–254°C. IR: $\nu_{\text{C=O}}$ = 1714 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 4.41 (m, 13-, 18-H), 3.64 (m, 10-, 11-H), 3.44 (m, 15-H)*, 3.42 (m, 16-H)*, 3.33 (m, 2-, 7-H), 3.28 (2 OCH₃), 3.20 (m, 6-H), 3.20 (m, 14-, 19-H), 3.17 (m, 5-H), 2.88 (m, 4-, 9-H), 2.73 (m, 12-, 17-H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 216.6 (C-3, -8), 148.7 (C-1, -20), 87.2 (C-13, -18), 60.3 (C-16), 59.6 (C-15), 56.4 (2 OCH₃), 56.3 (C-2, -7), 55.3 (C-10, -11), 54.9 (C-4, -9), 50.3 (C-12, -17), 49.4 (C-14, -19), 48.7 (C-5), 45.1 (C-6); MS (EI): m/z 350 (M° , 40%), 75 (100). *: Zuordnung nicht sicher.

- [5] R. Pinkos, G. Rihs, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.

- [6] Die Versuche, unterschiedlich 4,9-disubstituierte Pagodane mikrobiologisch zu hydroxylieren, blieben bisher ohne Erfolg: T. Pracht, K. Kieslich, H. Prinzbach, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] J.-P. Melder, F. Wahl, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chimia* 41 (1987) 426, zit. Lit.
- [8] Das Diol 4, H statt CH₃, dient auch als Edukt für die Herstellung des Dions **27** [7] und des [2.2.2.2]Pagodatetraens **28**. Die Di- und Tetrabenz-Derivate **29** und **30** konnten bereits hergestellt werden [9].



- [9] C. Grund, H. Prinzbach, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [10] G. Sedelmeier, W.-D. Fessner, C. Grund, P. R. Spurr, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1277; G. Sedelmeier, W.-D. Fessner, R. Pinkos, C. Grund, Bulusu A. R. C. Murty, D. Hunkler, G. Rihs, H. Fritz, C. Krüger, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3442; 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.
 [11] W. von E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H.-W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1.
 [12] Unter Hochdruck (14 kbar, 16 h, 20°C) wird Dicyanacetylen bevorzugt (87:13) von der Innenseite („Pincer“) zu **31** addiert; damit ist die Möglichkeit einer zusätzlichen, selektiven Funktionalisierung der Pagodan- und (Seco)dodecahedran-Gerüste gegeben (F. G. Klärner, U. Artschwager-Perl, J.-P. Melder, G. Lutz, R. Pinkos, C. Grund, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, unveröffentlichte Ergebnisse).



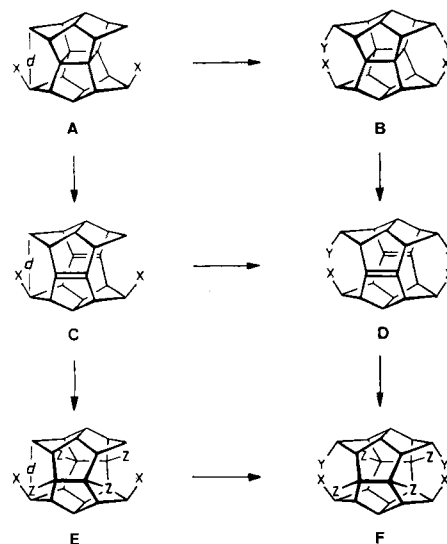
- [13] B. M. Trost, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3101.
 [14] W.-D. Fessner, H. Prinzbach in O. Chizhov (Hrsg.): *Organic Synthesis: Modern Trends*, Blackwell, Oxford 1987, S. 23.
 [15] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127; E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* 14 (1980) 56.
 [16] 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.

Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: 4,9,14,19-tetrasubstituierte [1.1.1]Pagodane durch intramolekulare Funktionalisierung**

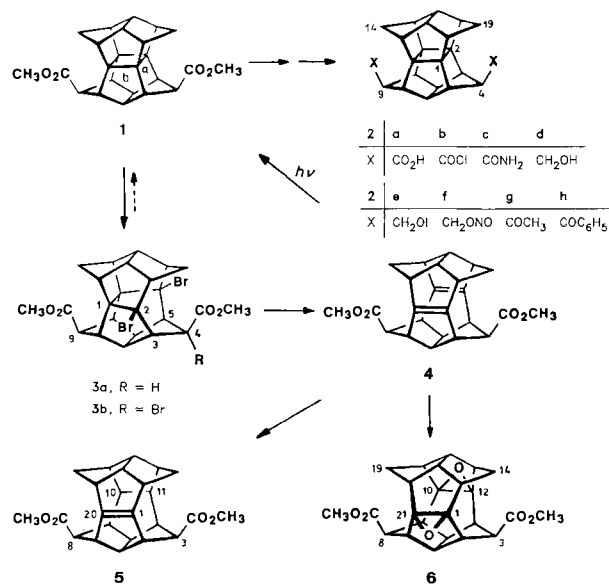
Von Rolf Pinkos, Greta Rihs und Horst Prinzbach*

Eine Funktionalisierung an den sekundären Positionen 4, 9, 14 und 19 des Pagodan-Gerüsts soll ergiebige Wege zu symmetrisch hochfunktionalisierten pentagonalen Dodecahedranen eröffnen. Parallel zu der eigens entwickelten Totalsynthese^[1] waren unsere Aktivitäten darauf ausgerichtet, in gut zugänglichen Pagodanen **A** sowie Bissecododecahedranen **C** und **E** gezielt eingeführte *syn, syn*-Substituenten **X** zur Funktionalisierung (**Y**) der jeweils gegenüberliegenden Methylengruppen (**B**, **D**, **F**) zu verwenden. Im Hinblick auf die Grenzen, welche durch die Öffnungsbedingungen **B** → **D**^[2] für die Art der Substitution (**X**, **Y**) gezogen sind, erschien die Reihenfolge Vierringöffnung vor Funktionalisierung (**A** → **C** → **D** → **F** oder **A** → **C** → **E** → **F**) zweckmäßiger. Je nach Transannularabstand *d* sollte eine Funktionalisierung über sieben- oder achtgliedrige Übergangszustände vorteilhafter sein.

Prinzipielle Beschränkungen dieses Vorgehens seien anhand des *syn, syn*-Diesters **1** erläutert: Die Öffnung der lateralen Vierringbindungen **a** zum Bissecodien **4**^[3] (**B** → **D**) nach dem bewährten Verfahren^[2] komplizierte sich insofern, als die α -Esterposition auf der geöffneten Seite des Dibromids **3a** relativ rasch bromiert wird (**3b**). Hinzu kommt, daß bei der 1,4-Bromeliminierung aus **3a** teilweise **1** rückgebildet wird (Ausbeute ca. 75% **4** bezogen auf um-



gesetztes **1**). Die Diimid-Reduktion verläuft bei **4** deutlich langsamer als beim esterfreien Dien^[2,4], erbringt aber einheitlich den En-diester **5**. Bei der Epoxidation von **4** mit Persäuren unter Standardbedingungen treten Nebenreaktionen auf, die sich aber mit Benzoylperoxycarbaminsäure vermeiden lassen (100% **6**).



Mit zunehmender Ausbuchtung des Kohlenstoffskeletts von **1** (*a* = 1.583 Å) über **4** (2.59 Å) nach **5** (2.96 Å) werden die Transannularabstände *d* zwischen Methylene- und estertragenden C-Atomen von 3.60 auf 3.30 bzw. 3.22 Å (MM2-Rechnungen) verringert (vgl. Schema 3 in [1] und den Abstand von 2.949 für **5e** in Abb. 1 von [4]) – mit drastischen Folgen für die Reaktivität der *syn*-Estergruppen: Die bei **1** generell problemlosen und durchweg ergiebigen Umwandlungen zu **2a**–**2h**^[5] sind bei **4**, **5** und **6** extrem verlangsamt und uneinheitlich oder sind (ohne vorherige Epimerisierung an den α -C-Atomen) aufgrund sterischer Wechselwirkungen und mangelnder Solvatisierung der tetraedrischen Zwischenstufen nicht mehr möglich. Aufschlußreich ist hier die Röntgenstrukturanalyse^[6] des *syn, syn*-Diepoxydiesters **6** (Abb. 1). Anders als **1**^[5] kristallisiert **6** in der *C*_s-symmetrischen Esterkonformation. Bei einem Moleküldurchmesser von 2.935 Å beträgt der Abstand zwischen

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. R. Pinkos
 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.