

(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

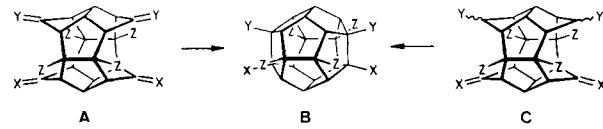
- [1] W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, P. R. Spurr, G. Rihs, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4626; W.-D. Fessner, H. Prinzbach in O. Chizhov (Hrsg.): *Organic Synthesis: Modern Trends*, Blackwell, Oxford 1987, S. 23.
- [2] W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, J. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, 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. Pirkos, 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-nonacyclo[12.6.0^{2,6}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{7,20}.0^{10,17}.0^{12,16}.0^{15,19}]jicos-10(11)-en 2b: F_p = 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-nonacyclo[12.6.0^{2,6}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{7,20}.0^{10,17}.0^{12,16}.0^{15,19}]jicosan 5d: F_p = 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[8.1.1^{7,18}.0^{3,18}.0^{4,6}.0^{6,17}.0^{8,12}.0^{15,19}]heneicos-14,20-dion 12: F_p > 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%). $s = \text{syn}$, $a = \text{anti}$.
- [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. Elsey, *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 $P\bar{1}$, 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-53282, 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 [1.1.1.1]Pagodane**

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

Dehydrierende C-C-Verknüpfungen auf dem Weg von Pagodanen über Bisseco- 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 (A → B bzw. C → B) bewährt sind^[2]. Für derart in den

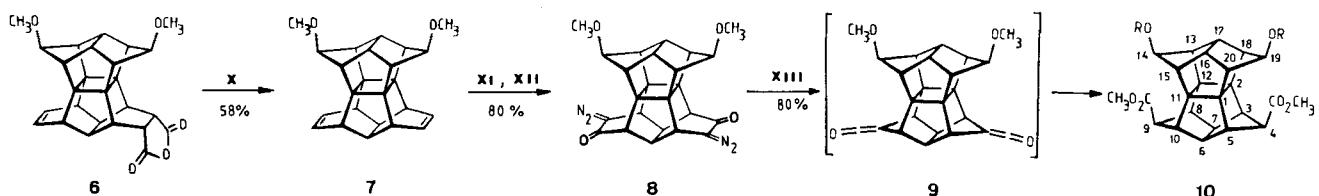
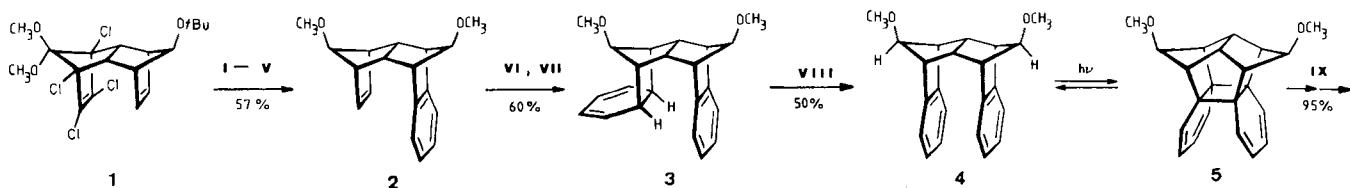


vier Methylenpositionen (C-4, -9, -14, -19) funktionalsierte Pagodane haben wir in enger Anlehnung an die Synthese des unsubstituierten $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ -Pagodans (und 4-syn,9-syn-disubstituierter Vorläufer^[3]) die in den Schemata 1 und 2 skizzierten Synthesen entwickelt^[4]. Eine Alternative 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, isodrin-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*-diesters 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 „buttrressing“-Effekt der CH_3O -Gruppen noch verstärkt sein – der aber die UV-Absorption der face-to-face-Dibenzoverbindung 4^[8] [(Isooctan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 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.



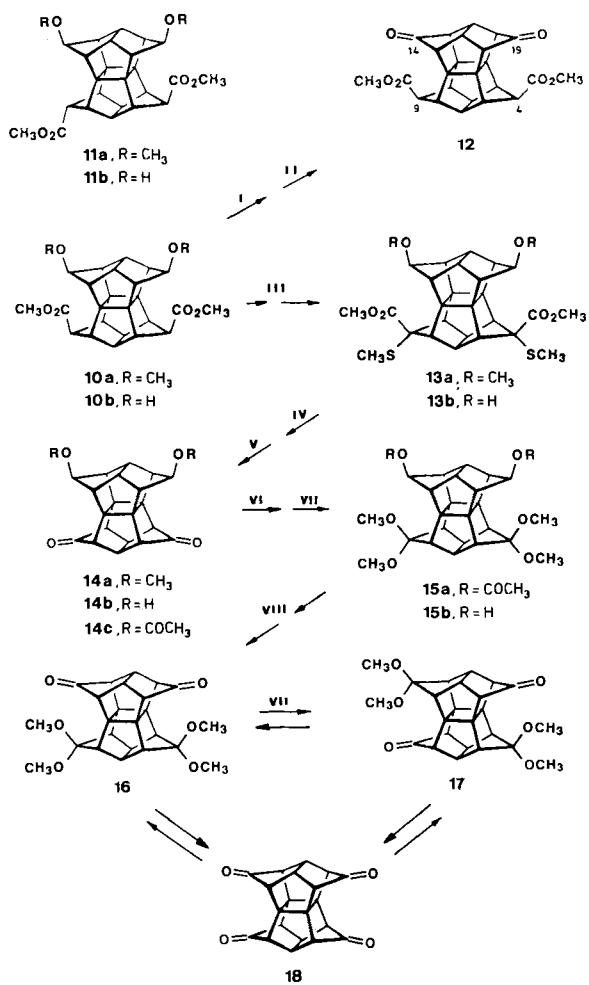
a. R = CH₃; b. R = H; c. R = COCH₃

Schema 1. 1: C₄Cl₄O₂S/Toluol, Δ. II: Na/tBuOH/THF. III: HOAc/Ac₂O/HClO₄. IV: Li[Al(OtBu)₃]/THF. V: NaH/CH₃I. VI: C₅Cl₄(OCH₃)₂/Toluol, Δ; Na/tBuOH/THF. VII: C₆H₁₀O/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 254 nm-Belichtung eingesetzte Photogleichgewicht^[3,10] (ca. 3 : 1) mit dem „*o,o-syn*-Dibenzol“ 5 [(Isooctan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 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 C₂-8 und dem hier nicht gezeigten C₃-Isomer in Methanol ergibt in über 90% Gesamtausbeute ein 9 : 1-Gemisch der durch Kristallisation getrennten *syn,syn*- und *syn,anti*-Dimethyl-ester 10a bzw. 11a. In 10a und 11a lassen sich die Methyl-ether-Gruppen mit Iodtrimethylsilan (TMSI) problemlos spalten. Der quantitativ isolierte, schwer lösliche Dihydroxydiester 10b wird von Pyridiniumchlorochromat (PCC) nahezu verlustfrei zum *syn,syn*-Diketo-diester 12 oxidiert.

Pagodan-4,9,14,19-tetron 18, Prototyp von [1.1.1.1]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 bisthiomethylierte Intermediat 13a isoliert zu werden braucht. Problematisch ist bei 14a die (wie bei 10a praktisierte) 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*₂*h*-symmetrische, sehr schwer lösliche und extrem hygrokopische 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.

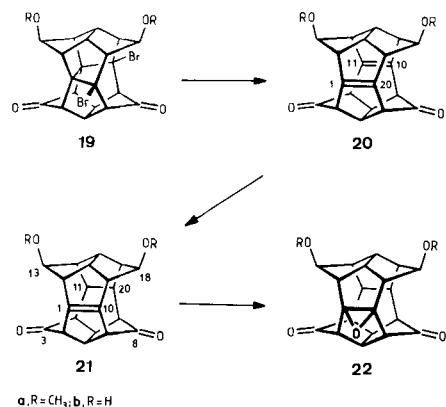
Zu den Problemen der Vierringöffnung zu Bissecododecahedradienen und der Stabilität der funktionellen Gruppen unter den dazu notwendigen Bedingungen^[1,5] liegen



Schema 2. I: TMSI/CHCl₃, 95%. II: PCC, CH₂Cl₂, 90%. III: LiN(iPr)₂/CH₃SSCH₃/THF, -78°C, 88%. IV: KOH/HO(CH₂)OH, 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. Bissecodien 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 Bissecoco-epoxid **22a** oxidiert. Die Reaktivität der Carbonylgruppen in Bissecoco-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 Bissecoco-tetronen eröffnet.



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

[4] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren ('H-, ¹³C-NMR, IR, MS) und Elementaranalysen charakterisiert. Beispielsweise 15-anti,19-anti-Dimethoxy-octacyclo[12.5.1.0^{2,7}.0^{2,13}.0^{8,13}.0^{8,16}.0^{17,20}]icosane-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, -12), 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}]icosane-4,9-dion **14a**: 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}]icosane-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}]icosane-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}]icosane-1(20)-en-3-dion **21a**: Fp = 253–254°C. IR: ν_{CO} = 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.

	18	23	24	25	26
$d[\text{\AA}]$	3.42 ≥0[°]	4.23	2.94 107.5	3.26 108.6	3.06
ΔH_f° [kcal/mol]	- 22.1 (64.4)	- 48.6 (62.0)	- 62.6 (49.4)	- 77.7 (39.3)	- 58.2 (37.4)
E_{str} [kcal/mol]	132.8 (115.0)	68.1 (73.9)	77.8 (85.4)	86.5 (99.2)	101.3 (92.7)

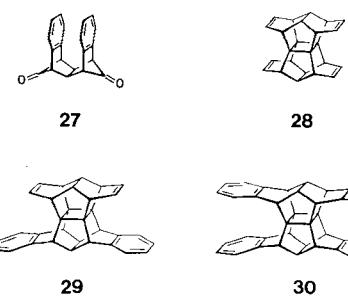
Schema 3.

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 Brückennatome die thermische Spaltung **18**–**23** und die Hydrierung zu **25** erleichtern sowie die in den Grundgerüsten häufig abträgliche Konkurrenz der Transanularverknüpfung in Richtung auf **26** relativ benachteiligen.

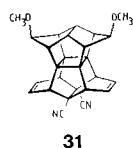
Eingegangen am 18. August 1988 [Z 2931]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[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.

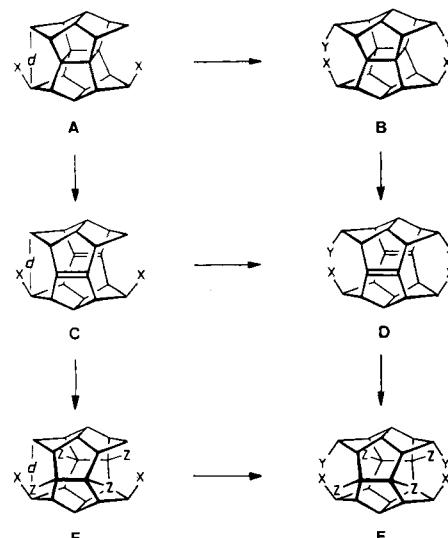
[6] Die Versuche, unterschiedlich 4,9-disubstituierte Pagodane mikrobiologisch zu hydroxylieren, blieben bisher ohne Erfolg: T. Pracht, K. Kieslich, H. Prinzbach, unveröffentlichte Ergebnisse.
[7] J.-P. Melder, F. Wahl, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chimia* 41 (1987) 426, zit. Lit.
[8] Das Diol **4**, H statt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



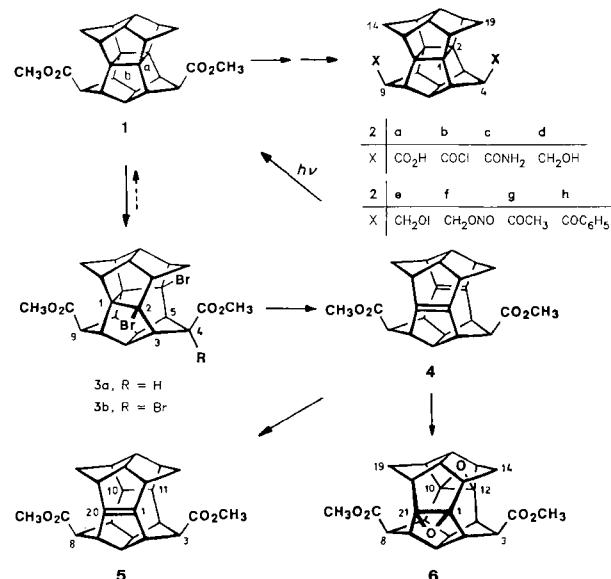
Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: 4,9,14,19-tetrasubstituierte [1.1.1.1]Pagodane durch intramolekulare Funktionalisierung**

Von Rolf Pinkos, Grety Rihs und Horst Prinzbach*

Eine Funktionalisierung an den sekundären Positionen 4, 9, 14 und 19 des Pagodan-Gerüstes 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 Transanularabstand *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 Benzoylperoxycarbamidsäure 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 Transanularabstände *d* zwischen Methylen- 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.