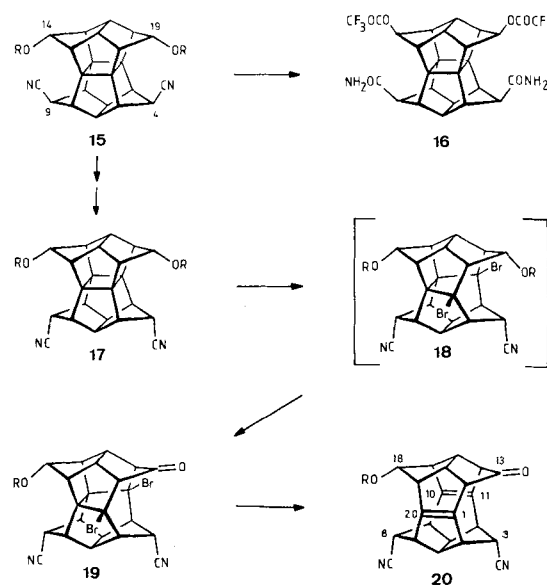


19b (Ausbeute ca. 85%); eine präparativ durchaus verwertbare^[13] Seitendifferenzierung zeigt sich in der regionspezifischen Spaltung des *syn*-Ethers auf der „offenen“ Seite des Dibromids **18b**. Die Bromeliminierung aus **19b** zum Biseco-dien **20b** ist praktisch konkurrenzlos.

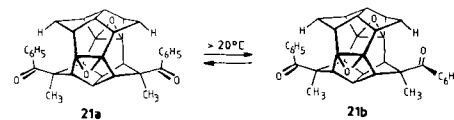


a, R = H; b, R = CH₃; c, R = COCH₃

Eingegangen am 18. August 1988 [Z 2932]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.
- [2] 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; R. Pinkos, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg 1986.
- [3] Die neuen Verbindungen sind durch Elementaranalysen und Spektren (¹H-, ¹³C-NMR, IR, MS) charakterisiert. Beispielsweise 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}]jicosa-1(20),10-dien-3-*syn*,8-*syn*-dicarbonsäure-dimethylester **4**: Fp = 253–257°C. ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 3.76 (s, 2 OCH₃), 3.45 (m, 2-, 4-, 9-H), 3.39 (m, 5-, 6-H), 3.31 (m, 15-, 16-H), 3.01 (m, 12-, 14-, 17-, 19-H), 2.56 (m, 3a-, 8a-H), 1.97 (d, 13s-, 18s-H), 1.32 (dt, 13a-, 18a-H); J_{13a,13s} = 14.2 Hz. – 11,22-Dioxaundecacyclo[13.7.0.0^{1,21}.0^{2,6}.0^{4,12}.0^{5,9}.0^{7,21}.0^{10,12}.0^{10,18}.0^{13,17}.0^{16,20}]docosan-3-*syn*,8-*syn*-dicarbonsäure-dimethylester **6**: Fp = 215–218°C. ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 3.78 (s, 2 OCH₃), 2.92–2.95 (m, 2-, 3a-, 4-, 7-, 8a-, 9-H), 2.87 (m, 5-, 6-H), 2.72 (m, 16-, 17-H), 2.50 (m, 13-, 15-, 18-, 20-H), 2.07 (d, 14s-, 19s-H), 1.49 (dt, 14a-, 19a-H); J_{14a,14s} = 15.0 Hz; ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 172.8 (2 C=O), 85.2 (C-1, -10, -12, -21), 64.5 (C-16, -17), 62.3 (C-5, -6), 52.1 (2 OCH₃), 50.5 (C-3, -8), 44.4 (C-2, -4, -7, -9, -13, -15, -18, -20), 32.1 (C-14, -19). – 14,19-Dioxo-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*-dicarbonitril **8**: Fp > 320°C. IR: ν_{CN} = 2225, ν_{CO} = 1765 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.34 (m, 16-, 17-H), 3.15 (m, 6-, 7-H), 3.02 (m, 3-, 5-, 8-, 10-H), 2.97 (m, 4a-, 9a-H), 2.53 (m, 13-, 15-, 18-, 20-H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 206.8 (2 C=O), 118.2 (2 CN), 62.9 (C-1, -2, -11, -12), 58.5 (C-6, -7), 46.9 (C-16, -17), 46.8 (C-3, -5, -8, -10), 45.3 (C-13, -15, -18, -20), 40.6 (C-4, -9). – 14-*syn*,19-*syn*-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-*anti*,9-*anti*-dicarbonitril **17b**: Fp = 232–235°C. IR: ν_{CN} = 2230 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 3.74 (m, 14a-, 19a-H), 3.67 (m, 4s-, 9s-H), 3.55 (m, 6-, 7-H), 3.22 (s, 2 OCH₃), 2.68 (m, 3-, 5-, 8-, 10-H), 2.62 (m, 16-, 17-H), 2.40 (m, 13-, 15-, 18-, 20-H). – 20-*syn*-Methoxy-13-oxo-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}]jicosa-1(20),10-dien-3-*anti*,8-*anti*-dicarbonitril **20**: Fp = 235°C (CH₂Cl₂/Ether). IR: ν_{CN} = 2230, ν_{CO} = 1725 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 5.08 (m, 8s-H), 3.81 (m, 5-, 6-H), 3.51 (m, 3s-H), 3.02 (s, OCH₃), 3.01 (m, 2-, 4-, 7-, 9-H), 2.92 (m, 17-, 19-, 18a-H), 2.80 (m, 15-, 16-H), 2.74 (m, 12-, 14-H); ¹³C-NMR (CDCl₃/C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 211.4 (C=O), 122.1 (CN), 120.5 (CN), 158.3 (C-1, -11)*, 157.3 (C-10, -20)*, 79.9 (C-18), 60.3 (C-5, -6), 57.5 (OCH₃), 54.7 (C-12, -14), 50.6 (C-2, -4), 49.1 (C-7, -9), 48.8 (C-15, -16), 48.0 (C-17, -19), 33.8 (C-3), 31.6 (C-8). s = *syn*, a = *anti*; *: Zuordnung nicht sicher.
- [4] G. Lutz, D. Hunkler, G. Rihs, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.

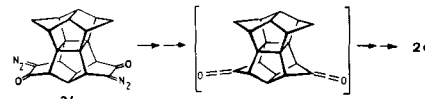
- [5] W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, P. R. Spurr, G. Rihs, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4626; W.-D. Fessner, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986.
- [6] Kristalldaten von **6** (25°C, 0.8 × 0.8 × 0.1 mm); orthorhombisch, Raumgruppe *P*_{2₁}, *a* = 34.800(6), *b* = 13.616(4), *c* = 7.657(3) Å; Z = 8; Reflexe mit *I* > 2σ(*I*) = 2422; *R* = 0.051. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 283, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] In 4-*anti*,9-*anti*-Dimethylderivaten von **6** ist die Beweglichkeit der *syn*-Substituenten stark eingeengt; die Atropisomere **21a,b** können bei Raumtemperatur getrennt werden.



- [8] Homo-Norrish-Funktionalisierung in den Diketonen **22**, **23** und **2h** wurde nicht erreicht; sie scheiterte möglicherweise an ungünstiger Ausrichtung der involvierten Carbonyl-*n*- und der C-H-Orbitale [9].



- [9] P. J. Wagner in W. H. Watson (Hrsg.): *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π-Electrons*, Verlag Chemie Int., Deerfield Beach, FL, USA 1983, S. 373.
- [10] D. H. R. Barton, A. L. J. Beckwith, A. Goosen, *J. Chem. Soc.* 1965, 181; J. E. Baldwin, D. H. R. Barton, I. Dainis, J. L. C. Pereira, *J. Chem. Soc. C1968*, 2283; W. Carruthers: *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, Cambridge University Press, Cambridge 1986, 3. Aufl., S. 263.
- [11] Die Ökonomie dieses Zugangs zu **8** wird dadurch noch verbessert, daß Dicarboxamid **2c** nicht mehr über den Diester **1**, sondern direkt durch Photolyse des Bisdiazodiketon-Gemischs **24** (und *C*₇-Isomer) in CH₂Cl₂/NH₃ (1 : 3, ca. 10⁻² M Lösung, Hg-Hochdruckbrenner, Pyrexfilter, –78°C) in über 80% Ausbeute (neben ca. 10% *syn*-, *anti*-Isomer) hergestellt werden kann.



- [12] J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.
- [13] R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.

Die Pagoda-Route zu Dodecahedranen: mehrfach funktionalisierte pentagonale Dodecahedrane und Dodecahedrene**

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

Die Modifizierung der sphärischen Oberfläche des pentagonalen Dodecahedran-Skeletts mit unterschiedlichen Substituenten ist eines unserer zentralen, über die Pagoda-Route^[1] angestrebten Ziele^[2]. Über einfache und in einigen Fällen zwei- oder dreifache Substitutionen im fertigen Dodecahedran-Grundkörper haben *Paquette* et al.

* Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. J.-P. Melder, Dipl.-Chem. R. Pinkos, 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. Dr. D. Hunkler danken wir für NMR-, Dr. J. Wörth für MS-Analysen, Frau M. Lutterbeck und den Herren M. Fromm sowie G. und J. Leonhardt für Ausgangsmaterialien, Herrn G. Fehrenbach für graphische Arbeiten und Dr. W.-D. Fessner sowie Dr. L. Knothe für hilfreiche Diskussionen.

kürzlich berichtet^[3]. Mit der Entwicklung leistungsfähiger Synthesen für 4,9,14,19-tetrasubstituierte Pagodane waren wesentliche Voraussetzungen für die Herstellung der pentagonalen Dodecahedrane N-S (Schema 1) mit vier bis acht funktionalisierten Gerüstatomen geschaffen^[4,5]. Die Zuverlässigkeit der Kraftfeld-Modellrechnungen^[6] ist bezüglich der Strukturdaten durch Röntgenstrukturanalysen einschlägiger Gerüste^[5,7,8] gesichert; eher qualitativ sind die ΔH_f° , E_{str} und Olefinspannungs(OS)-Werte zu verstehen. Essentiell sind folgende Feststellungen: 1) die X-Y-Abstände (d_1) sind mit 2.8–3.0 Å in den Biseco- und Monoseco-Gerüsten für p/p-Überlappung günstig; 2) die C-C-Verknüpfungen Biseco- → Seco- und Seco- → Dodecahedran sind – ausgenommen für die Diene (A, G) und Dreiring-Ene (D, K) – exotherm; 3) für die Monoseco-Olefine G, H und K ist die Olefinspannung positiv, die Hydrierungen H → I und K → M sollten möglich sein; 4) die Pyramidalisierung um die sp^2 -Zentren ist im Falle der Dodecahedrane N, O und Q von erheblicher, präparativer aber nicht unbedingt limitierender^[9,10] Größenordnung. Generelle Voraussetzung für die Realisierung der Einzelvorhaben ist, daß die $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung der jeweiligen Pagodane in die Biseco-Diene A sowie die Umwandlung von A in die unterschiedlich abgesättigten Biseco-Verbindungen B–F ausreichend selektiv erreichbar ist. Bei gegebener Auswahl für X und Y in A–F können C-C-Verknüpfungsmethoden zum Einsatz kommen (unter anderem a–e), welche ganz unterschiedliche funktionelle Gruppen benötigen (und tolerieren) und, irreversibel geführt, auch thermodynamisch mehr oder weniger ungünstige Situationen (z. B. A → G → N, D → K → Q) überspielen sollten.

Hier berichten wir über einen ersten, mit der Aldol-Variante (a) erzielten Einstieg in dieses Programm mit vier-, sechs- und achtfach funktionalisierten pentagonalen Do-

decadranen der Typen P (12a–d, 13), R (15a–d, 16) und S (18a,b) sowie Dodecahedrenen des Typs O (19a,b) als breit modifizierbaren Repräsentanten. Homologe Dodecahedrane sind Gegenstand der nachstehenden Zuschrift^[11].

Edukt für sämtliche hier vorgestellten Dodecahedrane ist der gut zugängliche Dioxopagodan-*syn,syn*-dicarbonsäureester 1^[4,5] oder das davon abgeleitete Bisecodien 4. Die Öffnung des Vierrings in 1 zu 4 über Photobromaddition zu 2 und Bromeliminierung war a priori nicht unproblematisch: Die schon durch zwei Keto-^[12] oder zwei Esterreste^[4,5] verlangsamte Br₂-Addition läuft unter dem konzentrierten Einfluß dieser vier funktionellen Gruppen so langsam ab, daß die (schnellere) Folgebromierung auf der Seco-Seite im Dibromid 2 zum Tribromid 3 nicht verhindert werden kann^[13]. Dieses Problem ist indes zufriedenstellend gelöst: 3 kann bei bis zu ca. 50% Umsatz von 1 praktisch einheitlich gewonnen (Ausbeute ca. 95%, mit zunehmendem Umsatz entstehen weitere Bromierungsprodukte) und durch Filtration über Kieselgel einfach und praktisch verlustfrei von 1 abgetrennt werden (3 ist aufgrund des hohen Substitutionsgrades wenig hydrolyseanfällig). Zudem wird unter den Bedingungen der Dienbildung (Zn, NaI, Na₂SO₃, Dimethylformamid (DMF), 140°C, 10 min)^[5] auch der Bromrest an C-4 (weitgehend unter Retention) eliminiert; neben Dien 4 (ca. 90% kristallin isoliert) werden höchstens Spuren von 1 gebildet. Erhebliche sterische Kompressionen auf der Seco-Seite von 3 sind unter anderem an der gehinderten Rotation der *syn*-Estergruppe an C-4 ersichtlich; schon bei Raumtemperatur ist die C_s-Symmetrie aufgehoben (vgl. Zitat^[7] in^[5]). Die in Bisecodienen üblicherweise rasche [$\pi_2 + \pi_2$]-Photocycloaddition wird in 4 (π/π -Abstand ≥ 2.7 Å; $\lambda_{max}(CH_3CN) = 216$ nm ($\epsilon = 1300$), 270 (sh, 90), 314 (sh, 60)) durch die

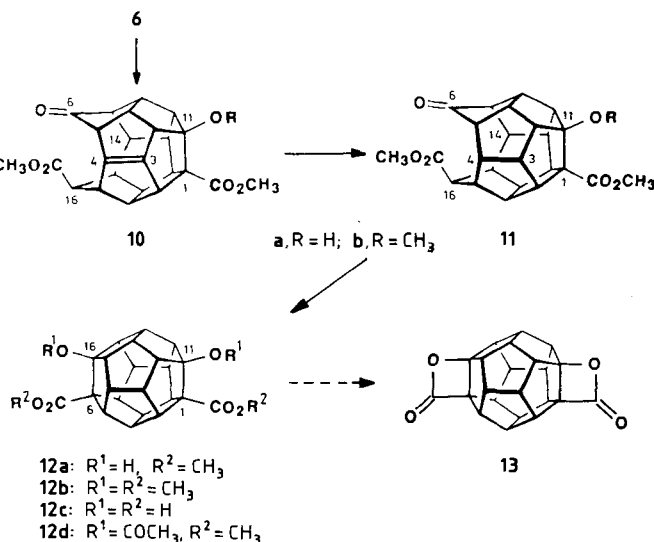
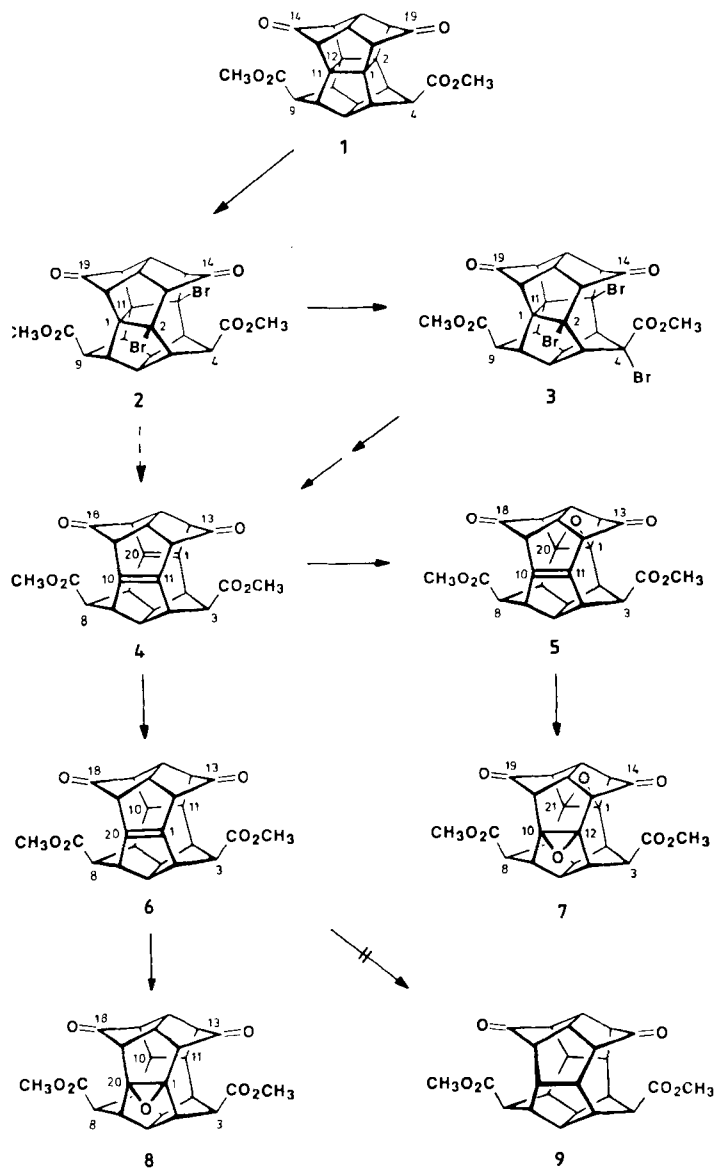
A	B	C	D	E	F
ΔH_f° : 2.7	-11.1	-24.4	1.6	2.1	-11.0
E_{str} : 67.0	77.1	87.7	88.9	112.4	100.2
OS ^{tr} : -10.1	-10.6		-12.3		
d_1 : 3.0	2.9	2.8	3.0	2.9	2.9
d_2 : 2.7	3.1	3.6	3.6	3.4	3.5
Pyr. : 11.7	10.3		9.7		
G	H	I	K	L	M
ΔH_f° : 15.1	-14.1	-44.1	7.1	-0.9	-22.4
E_{str} : 89.3	84.0	78.0	104.0	118.8	98.5
OS ^{tr} : 5.3	6.1		5.5		
d_1 : 3.0	2.9	2.8	3.0	2.9	2.9
d_2 (d_2^1) : 2.9 (3.1)	3.3 (3.5)	3.7 (3.9)	3.2 (3.4)	3.5 (3.7)	3.6 (3.8)
N	O	P	Q	R	S
ΔH_f° : 21.0	-20.5	-62.4	8.3	-4.4	-33.4
E_{str} : 105.0	87.4	69.6	114.9	124.7	97.7
OS ^{tr} : 17.6	17.8		17.2		
d : 3.5	3.8	4.0	3.7	3.8	3.9
Pyr. : 45.2	46.2		45.6		

Schema 1. Energie- und Strukturdaten von Modellgerüsten, berechnet für X = CH₂, Y = CO, Z = CH₂, R¹ = H, R² = OH; ΔH_f° , E_{str} , OS [kcal mol⁻¹]; d [Å]; Pyramidalisierung um die olefinischen Zentren (Pyr.) [°]. – Folgende Reaktionen sollten (Seco)dodecahedran-Synthesen ermöglichen: a: Aldol-Addition (X = CHA, Y = C=O); b: Pinacol-Addition (X = Y = C=O); c: Michael-Addition (X = CHA, Y = C=CHA); d: nucleophile Substitution (X = CHA; Y = CHL); e: Oxidation (X = Y = CA^o). A = Acceptorgruppe, L = Fluchtgruppe.

C=O-Funktionen nicht beeinflusst; bei Aceton-sensibilisierter Anregung entsteht quantitativ **1**. Unterschiede zu Diketo-^[12] und Diester-Analoga^[5] werden bei der Epoxidierung und Hydrierung der ungesättigten ϵ -Ketoester **5** und **6** an der Labilität der Produkte ersichtlich. Die Oxidation von **4** mit *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPB) (1.5 Äquiv., Raumtemperatur, CH_2Cl_2) führt selektiv zum Epoxen **5**; dessen Oxidation zum Diepoxid **7** (3.0 Äquiv., Ausbeute mindestens 80%) braucht eine erhebliche thermische Aktivierung (rasch bei 80°C), wird aber dadurch kompliziert, daß sich **7** während der Reaktion (wie auch auf der DC-Kieselgelplatte, Säurekatalyse) langsam verändert. Die Hydrierung von **4** mit großem Überschuß an Diimid (Hydrazin, HgO , 25 Äquiv., 0°C) endet beim hyperstabilen Monoen **6**, welches aber auch nur bis ca. 50% Umsatz rein anfällt und zunehmend von Folgeprodukten (nicht **9**) begleitet ist. Bei der Epoxidation von **6** entsteht **8**, das bei Verwendung von *m*-CPB zunehmend weiterreagiert. Daß **4** reaktiver ist als **5** und **6** (vgl. OS von -10.1 , -10.6 und $-12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **A**, **B** bzw. **D**), dürfte die partielle Kompensation der Hyperstabilität durch die destabilisierende π/π -Wechselwirkung in **4** widerspiegeln^[12].

Mit den Biseco- ϵ -ketoestern **4**–**8** standen fünf Substrate der Reihe **A**–**F** zur Verfügung. Für die zunächst an-

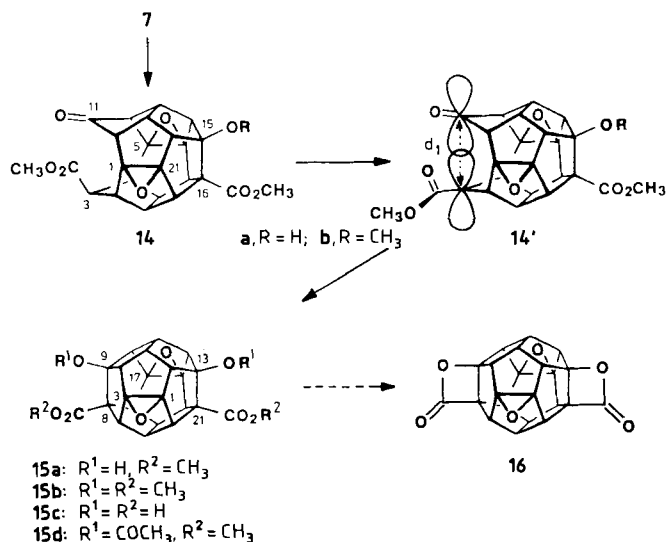
gestrebten **P**-Dodecahedrane (z. B. **12a**) fehlt das entsprechende Edukt (**9**). Alternativ bot sich der Umweg **B** \rightarrow **H** \rightarrow **I** \rightarrow **P** an. Im Modell für den ϵ -Ketoester **6** wird für die transannuläre C-C-Verknüpfung zum β -Hydroxyester **10a** ein geringer Enthalpiegewinn bei mäßigem Spannungsanstieg erwartet (**B** \rightarrow **H**, $\Delta\Delta H_f^\circ = -3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta E_{str} = +6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Anders als das hyperstabile **6** sollte **10a** hydrierbar sein (zu **11a**, vgl. **H** \rightarrow **I**, $OS = +6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Umwandlung von **11a** zum vierfach funktionalisierten Dodecahedran **12a** (vgl. **I** \rightarrow **P**, $\Delta\Delta H_f^\circ = -18.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta E_{str} = -8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist unter energetischen sowie stereoelektronischen Aspekten besonders vorteilhaft.



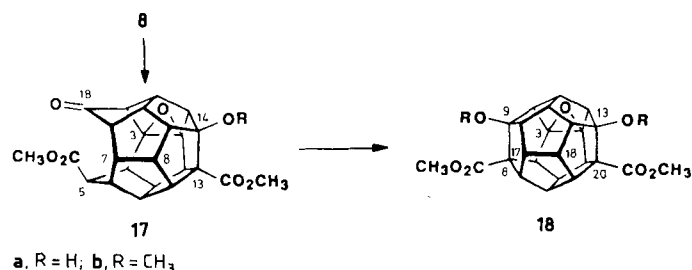
In der Tat läßt sich diese Sequenz von **6** zu **12a** in einer im Detail noch nicht analysierten Eintopf-Reaktion realisieren: Nach längerer Einwirkung von Hydrazin/ HgO in großem Überschuß (25 Äquiv.) bei 60°C auf **6** entsteht **12a** (11,16-Dihydroxy-undecacyclo-[9.9.0.0^{2,9}.0^{3,7}.0^{4,20}.0^{5,18}.0^{6,16}.0^{8,15}.0^{10,14}.0^{12,19}.0^{13,17}]icosan-1,6-dicarbonsäure-dimethylester) in 30–40% Ausbeute; es wird chromatographisch von weiteren, zum Teil noch nicht vollständig charakterisierten Komponenten (unter anderem **10a**, **11a**, **19a**) getrennt und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ kristallisiert (farblose Kristalle, $\text{Fp} > 320^\circ\text{C}$). Der Dimethylether **12b**, die Dicarbonsäure **12c** und das Diacetat **12d** sind erste Derivate^[14]. **10a** wird inzwischen (siehe unten) unter Säurekatalyse selektiv aus **6** gewonnen. Über die Hydrierung zu **11a** (Pd/C , CH_3OH , 20°C) ist jetzt ein praktisch verlustfreier Zugang zu **12a** (Ausbeute $> 90\%$ bezogen auf **6**) eröffnet. Intensiv wird – exemplarisch auch für **15a**, **b**, **18a**, **b** und **19a**, **b** – die Eliminierung der OR- oder CO_2R -Reste als Zugang zu 1,6-disubstituierten Dodecahedranen sowie deren Variation primär unter dem Aspekt der Olefinbildung bearbeitet. Das Bislacton **13** ist beispielsweise potentielle Vorstufe eines Dodecahedradiens (vgl. **21**) und Prototyp anellierter Dodecahedrane.

Für die Cyclisierung des Bisecodiepoxids **7** über das Secodiepoxid **14a** zum Diepoxydodecahedran **15a** (9,13-Dihydroxy-2,18-dioxatridecacyclo[10.10.0.0^{1,3}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{5,22}.0^{6,20}.0^{7,17}.0^{9,16}.0^{11,15}.0^{13,21}.0^{14,19}.0^{17,19}]docosan-8,21-dicarbonsäure-dimethylester) (vgl. **E** \rightarrow **L** \rightarrow **R**) wird ebenfalls ein Enthalpiegewinn bei mäßigem Spannungsanstieg vorausgesagt: $\Delta\Delta H_f^\circ$ (ΔE_{str}) **E** \rightarrow **L/L** \rightarrow **R** = -3.0 ($+6.4$)/ -3.5 ($+5.9$) kcal mol^{-1} . Unsere Erwartungen wurden auch hier erfüllt: Unter Säurekatalyse (Rühren über Kieselgel, CH_2Cl_2 , 25°C) bildet sich aus **7** langsam der Dode-

cacyclus **14a** (Ausbeute ca. 80%) und aus diesem – für die Isolierung von **14a** kinetisch ausreichend abgesetzt – das aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ kristallisierte, achtfach funktionalisierte Dodecahedran **15a** (Ausbeute ca. 20%, farblose Kristalle, $\text{Fp} > 320^\circ\text{C}$). Einheitlich entsteht der Dimethylether **15b** bei Zugabe von NaH (Überschuß) und 3 Äquiv. CH_3I zur Lösung von **7** in wasserfreiem THF (Raumtemperatur). Der β -Hydroxyester **15a** wurde zu **15c,d** abgewandelt. Das Bislacton **16** ist beispielsweise als Intermediat auf dem Weg zum Diepoxydodecahedradien (vgl. **23**) wertvoll.

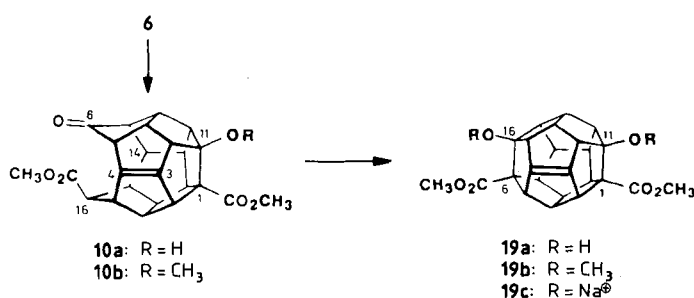


Von erheblicher Triebkraft sollten die beiden C-C-Verknüpfungen vom Biseco-epoxid **8** über **17a** zum Epoxydodecahedran **18a** (9,13-Dihydroxy-2-oxadodecacyclo[10.9.0.0^{1,3}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{5,21}.0^{6,19}.0^{7,17}.0^{9,16}.0^{11,15}.0^{13,20}.0^{14,18}]henicosan-8,20-dicarbonsäure-dimethylester) profitieren (vgl. $\text{F} \rightarrow \text{S}$: $\Delta\Delta H_f^\circ = -22.4$, $\Delta E_{\text{str}} = -2.5$ kcal mol⁻¹). In der Tat reagiert **8** über SiO_2 (CH_2Cl_2 , 25°C) langsam zu **17a** und weiter zu **18a**, mit NaH/ CH_3I (THF, 25°C) rasch zu **18b** (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ jeweils farblose Kristalle, $\text{Fp} = > 320^\circ\text{C}$).



Die Herstellung der Dodecahedrene **19** aus dem Biseco-en **6** über **10** als Zwischenprodukt wurde nach energetischen Kriterien als aussichtsreich eingeschätzt (vgl. $\text{H} \rightarrow \text{O}$: $\Delta\Delta H_f^\circ = -6.4$, $\Delta E_{\text{str}} = +3.4$ kcal mol⁻¹). Eher problematisch schien die mutmaßliche Instabilität dieser erheblich pyramidalisierten Olefine, obwohl aufgrund der speziellen sterischen Verhältnisse an der sphärischen Moleküloberfläche und der Art der Substitution Chancen zur Isolierung gesehen wurden^[9]. Über SiO_2 (CH_2Cl_2 , Sauerstoffausschluß, 25°C) verändert sich **6** nur sehr langsam (ca. 50% Umsatz nach 3 d); die Schritte zu **10a** und weiter zu **19a** sind kinetisch so weit differenziert, daß sich das

vergleichsweise wenig sauerstoffempfindliche **10a** stark anreichern und durch Chromatographie/Kristallisation mit einer umsatzbezogenen Ausbeute von 95% gewinnen läßt. Rühren von **6** über NaH (wasserfreies THF, Sauerstoffausschluß, 25°C) führt nach wenigen Minuten quantitativ zum Na_2 -Salz **19c** (bei nicht vollständig wasserfreiem THF zum Diol **19a**), Rühren über NaH/ CH_3I (wasserfreies THF, 25°C) zum Dimethylether **19b**. Ca. 10^{-2} M THF-Lösungen von **19a** bleiben bei Raumtemperatur über Tage unverändert, beim Erhitzen unter Rückfluß fällt langsam oligomeres (dimeres?) Material an. Das aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ kristallisierte Dodecahedren **19a** (11,16-Dihydroxy-undecacyclo[9.9.0.0^{2,9}.0^{3,7}.0^{4,20}.0^{5,18}.0^{6,16}.0^{8,15}.0^{10,14}.0^{12,19}.0^{3,17}]icos-8-en-1,6-dicarbonsäure-dimethylester) ist, wie erwartet, sauerstoffempfindlich; es wird mit *m*-CPB zu **18a** oxidiert und über Pd/C zu **12a** hydriert.



C_{2v} -Symmetrie ist für **12a** durch fünf ^1H - und sieben ^{13}C -, für **15a** durch vier ^1H - und sieben ^{13}C -, C_s -Symmetrie für **18a** und **19a** durch jeweils neun ^1H - und zwölf ^{13}C -NMR-Gerüstsignale entsprechender Intensität ausgewiesen (Abb. 1), deren Zuordnung durch COSY-, NOE- und

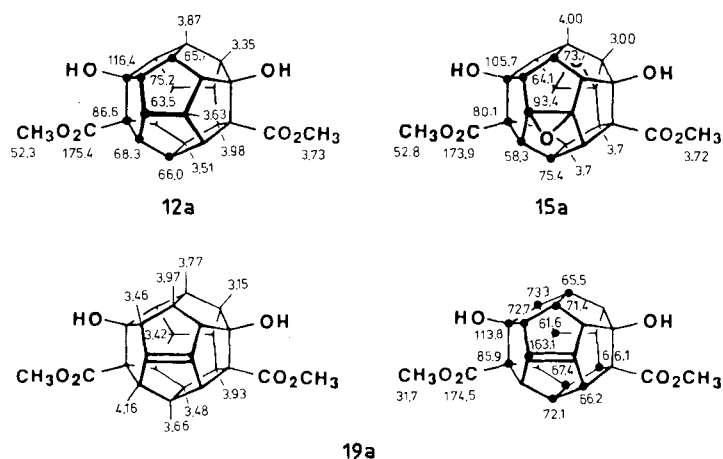
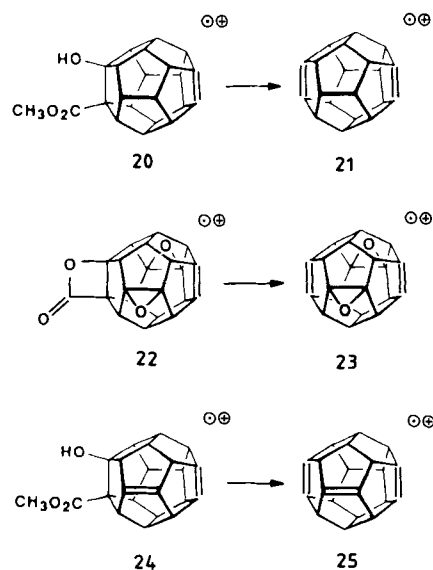


Abb. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von **12a**, **15a** (CDCl_3) und **19a** ($[\text{D}_8]\text{THF}$).

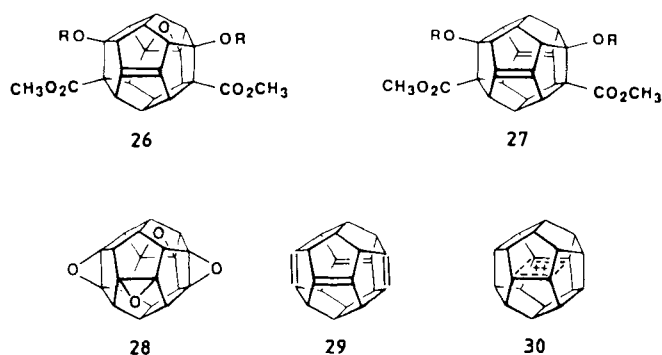
selektive Entkopplungsexperimente gesichert ist. Für **18a** und **19a** betragen die vicinalen Kopplungskonstanten auf der Epoxid- bzw. En-Seite 7–8 Hz, auf der gegenüberliegenden Seite 10–11 Hz. Die ^{13}C -NMR-Signale der substituierten quartären C-Atome haben generell ähnliche chemische Verschiebungen wie die Signale in einfach OH/ CO_2R -substituierten Dodecahedranen ($\delta = 116.0$ für C–OH, $\delta = 84.5$ für C– CO_2R ^[3]); die der olefinischen C-Atome in **19a** sind, auch substituentenbedingt, tieffeldverschoben gegenüber denen im planaren Bicyclo[3.3.0]oct-

1(5)-en^[15] (146.0 ppm) sowie denen im hochgespannten 10-Selenatricyclo[3.3.3.0^{3,7}]undec-3(7)-en^[16] ($\delta = 150.7$, vgl. **10a**: $\delta_{C-4} = 145.2$, $\delta_{C-3} = 163.4$). Die vergleichsweise niedrige Spannung in den gesättigten Dodecahedranen findet in den C,H-Kopplungen (z. B. 134–140 Hz für **12a**) ihren Ausdruck.

Informativ im Hinblick auf die Stabilität auch mehrfach ungesättigter Dodecahedrane (vgl. **27/29**) sind die EI-Massenspektren von **12**, **15**, **18** und **19**. Generell sind die durch Abspaltung der vicinalen Substituenten resultierenden ein- und zweifach – mit Einschränkung auch dreifach – ungesättigten Dodecahedran-Radikalkationen durch relativ intensive Signale ausgewiesen. Exemplarisch sind folgende Fälle: Aus **12a**[⊕] (m/z 408, M^+ , 8%) entsteht über die sukzessive Eliminierung von H₂O (m/z 390, 14%), CO (m/z 362, 42%) und CH₂O das En-Radikalkation **20** (m/z 332, 100%) und daraus über gleichartige Eliminierungen das Dien-Radikalkation **21** (m/z 256, 45%). Aus **15a**[⊕] (m/z 436, 9%, M^+) wird zuerst beidseitig CH₄O (m/z 404 (100%), 372 (52%)), vgl. Bislacton **16**), dann CO₂ (Diepoxen **22**, m/z 328, 30%, und Diepoxydien **23**, m/z 284, 42%) eliminiert. **19a**[⊕] (m/z 406, 10%, M^+) zerfällt zum dien- (**24**, m/z 330, 74%) und Trien-Radikalkation (**25**, m/z 254, 25%). In dem auch je nach R-Rest in **12**, **15**, **18** und **19** variierenden Abbau der Substituenten dürften sich primär subtile konformative Unterschiede zwischen den ecliptisch fixierten vicinalen Substituentenpaaren widerspiegeln.



Vierzehn der achtzehn in Schema 1 aufgeführten Modellgerüste, darunter vier der sechs Dodecahedran-Typen, sind durch vollständig charakterisierte Verbindungen ver-



treten. Chancen werden auch den ausstehenden thermodynamisch ungünstigen Umwandlungen vom Typ **D** → **Q** (**5** → **26**) und selbst **A** → **N** (**4** → **27**) eingeräumt, wobei eine Komplexierung der vicinalen Hydroxy/Ester-Funktionen genutzt werden kann. Solche thermodynamisch kritischen Fälle werden inzwischen auch über S_N2-Substitution in *syn, syn*-Bisecodiestern und -dinitrilen mit sehr guten *anti, anti*-ständigen Abgangsgruppen angegangen (Schema 1, d, X = CHCO₂CH₃, CHCN; Y = CHI, CHOCOCF₃). Spekuliert werden darf über die Existenzfähigkeit und die Bindungsverhältnisse der exotisch anmutenden D_{2h}-Spezies **28** und **29** sowie des Dikations **30**^[7].

Eingegangen am 15. November 1988 [Z 3051]

- [1] Die Pionierarbeiten dieser Route sind Teil der Dissertation von W.-D. Fessner, Universität Freiburg 1986.
- [2] W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 99 (1987) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 451; 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, *ibid.* 99 (1987) 484 bzw. 26 (1987) 452; H. Prinzbach, W.-D. Fessner in O. Chizhov (Hrsg.): *Organic Synthesis: Modern Trends*, Blackwell, Oxford 1987, S. 23.
- [3] L. A. Paquette, J. C. Weber, T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1303; G. A. Olah, G. K. S. Prakash, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *ibid.* 110 (1988) 1304; L. A. Paquette, T. Kobayashi, J. C. Gallucci, *ibid.* 110 (1988) 1305; J. C. Weber, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5315.
- [4] J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.
- [5] R. Pinkos, G. Rihs, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.
- [6] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127; W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *ibid.* 103 (1981) 1891; MM2-Rechnungen für ungesättigte Dodecahedrane sowie MM2- und ab-initio-Rechnungen für überbrückte Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en-Strukturen wurden kürzlich publiziert: A. B. Mc. Ewen, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4357; D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4710, zit. Lit.
- [7] W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, P. R. Spurr, G. Rihs, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4626; G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *ibid.* 110 (1988) 7764.
- [8] J. C. Gallucci, C. W. Doecke, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1343; G. Lutz, D. Hunkler, G. Rihs, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.
- [9] Nach MM2-Prognosen sind die C,C-Doppelbindungen in den Grundsystemen Dodecahedren **O** und Dodecahedradien **N** (R¹ = R² = H) mit 46.5° bzw. 45.6° zwar stark in Richtung auf tetraedrische Koordination hin pyramidalisiert (zum Vergleich: 63.4° für Kanten des Dodecahedrans **P**), aber doch noch so weit abgeflacht, daß ihre Reaktivität durch die flankierenden Methingruppen kinetisch gebremst sein sollte. Nach den Kriterien der Olefinspannung von Maier und Schleyer [6] handelt es sich bei berechneten OS-Werten von 18.3 bzw. 18.0 („diene strain“ = 36.3) kcal mol⁻¹ um Spezies, die bei tiefer Temperatur handhabbar sein sollten [1].
- [10] R. L. Viavattene, F. D. Green, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4342; K. B. Wiberg, R. D. Adams, P. J. Okarma, M. G. Matturo, B. Segmüller, *ibid.* 106 (1984) 2200; A.-D. Schlüter, H. Harnisch, J. Harnisch, U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3513; D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7229; P. E. Eaton, M. Maggini, *ibid.* 110 (1988) 7230; K. Okada, H. Kawai, K. Okubo, T. Uesugi, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 2333; J. Schäfer, G. Szeimies, *ibid.* 29 (1988) 5253.
- [11] R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.
- [12] 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.
- [13] Die Reaktionen zum Dien **4** wurden im g., alle nachfolgenden im 25–50-mg-Maßstab durchgeführt. Die neuen Verbindungen sind durch Spektren (¹H-, (400 MHz), ¹³C-NMR (100.6 MHz), IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert. Beispielsweise 2,4-*anti*,12-Tribrom-14,19-dioxo-decacyclo[9.9.0.0^{1,8}.0^{2,15}.0^{3,7}.0^{5,12}.0^{6,10}.0^{11,18}.0^{13,17}.0^{16,20}]icosan-4-*syn*,9-*syn*-dicarbonsäure-dimethylester **3**: farblose Kristalle, Fp > 320°C. IR (KBr): $\nu = 1767, 1733$ cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.17$ (m, 3-H)*, 4.05 (m, 5-H)*, 3.89 (s, OCH₃), 3.72 (s, OCH₃), 3.72 (m, 6-H)*, 3.66 (m, 7-H)*, 3.54 (m, 8-, 10-H), 3.47 (m, 13-H)*, 3.41 (m, 15-H)*, 3.19 (m, 16-, 17-H), 2.95 (m, 18-, 20-H), 2.88 (m, 9-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 205.4$ (C-19)*,

202.5 (C-14)*, 170.5 (CO₂R)*, 168.3 (CO₂R)*, 88.3 (C-2, -12), 78.4 (C-1, -11), 70.7 (C-4), 61.0 (C-3)*, 60.9 (C-5)*, 59.7 (C-13)*, 59.4 (C-15)*, 59.1 (C-6)*, 57.6 (C-7)*, 54.3 (OCH₃(4)), 52.7 (OCH₃(9)). *: Zuordnung nicht sicher. – 13,18-Dioxo-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}]icosan-1(20),10-dien-3-*syn*,8-*syn*-dicarbonsäure-dimethylester 4: farblose Kristalle, Fp > 320°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1739 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.77 (s, 2 OCH₃), 3.69 (m, 2-, 4-, 7-, 9-H), 3.56 (m, 5-, 6-H), 3.49 (m, 15-, 16-H), 3.30 (m, 12-, 14-, 17-, 19-H), 2.63 (t, 3-, 8-H, J = 5 Hz). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 207.6 (C-13, -18), 171.8 (2 CO₂R), 160.4 (C-1, -10, -11, -20), 59.9 (C-5, -6), 55.3 (C-12, -14, -17, -19), 52.7 (2 OCH₃), 45.7 (C-3, -8), 45.5 (C-2, -4, -7, -9), 44.8 (C-15, -16). – 14,19-Dioxo-11,22-dioxaundecacyclo[14.7.0.0^{1,21}.0^{2,6}.0^{4,12}.0^{5,9}.0^{7,21}.0^{10,12}.0^{10,18}.0^{13,17}.0^{16,20}]docosan-3-*syn*,8-*syn*-dicarbonsäure-dimethylester 7: farblose Kristalle, Fp > 320°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1732 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.79 (s, OCH₃), 3.14 (m, 5-, 6-H), 3.11 (m, 2-, 4-, 7-, 9-H), 3.02 (m, 16-, 17-H), 2.93 (m, 13-, 15-, 18-, 20-H), 2.93 (t, 3-, 8-H, J = 5.8 Hz). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 204.7 (C-14, -19), 170.6 (2 CO₂CH₃), 85.1 (C-1, -10, -12, -21), 63.1 (C-5, -6), 53.7 (C-13, -15, -18, -20), 52.9 (2 OCH₃), 50.0 (C-3, -8), 48.8 (C-16, -17), 44.7 (C-2, -4, -7, -9). – 11-Hydroxy-6-oxo-decacyclo[9.9.0.0^{2,18}.0^{3,10}.0^{4,17}.0^{5,9}.0^{7,14}.0^{8,12}.0^{13,20}.0^{15,19}]icosan-1,16-*syn*-dicarbonsäure-dimethylester 11a: farblose Kristalle, Fp > 320°C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.89 (m, 3-, 13-H), 3.86 (m, 2-, 20-H), 3.76 (s, OCH₃), 3.75 (s, OCH₃), 3.63 (m, 4-, 14-H), 3.49 (m, 8-, 9-H), 3.48 (m, 10-, 12-H), 3.36 (18-, 19-H), 3.35 (m, 5-, 17-H), 3.11 (t, 16-H, J = 6.5 Hz), 2.94 (m, 5-, 7-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 221.4 (C-6), 175.7 (CO), 172.9 (CO), 115.9 (C-11), 87.2 (C-1), 74.5 (C-10, -12), 66.0 (C-2, -20), 63.9 (C-18, -19), 63.4 (C-3, -13), 58.6 (C-5, -7), 56.5 (C-8, -9), 55.0 (C-4, -14), 52.4 (C-16), 52.5 (OCH₃), 52.3 (OCH₃), 49.2 (C-15, -17). – 15-Hydroxy-11-oxo-6,22-dioxa-dodecacyclo[10.10.0.0^{1,21}.0^{2,19}.0^{4,18}.0^{5,7}.0^{5,10}.0^{7,17}.0^{8,15}.0^{9,13}.0^{14,21}.0^{16,20}]docosan-3-*syn*,16-dicarbonsäure-dimethylester 14a: farblose Kristalle, Fp > 320°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1727 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.83 (s, OCH₃), 3.78 (s, OCH₃), 3.57 (m, 9-, 13-H), 3.55 (m, 4-, 17-H), 3.48 (m, 18-, 19-H), 3.10 (m, 8-, 14-H), 3.19 (m, 2-, 4-H), 2.94 (m, 10-, 12-H), 2.93 (m, 3-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 207.3 (C-11), 173.4 (CO), 170.7 (CO), 103.9 (C-15), 94.3 (C-7, -21), 81.3 (C-1, -5), 78.2 (C-16), 69.4 (C-18, -19), 61.9 (C-9, -13), 61.5 (C-8, -14), 56.7 (C-10, -12), 54.2 (C-17, -20), 53.0 (OCH₃), 52.9 (OCH₃), 50.0 (C-3), 48.8 (C-2, -4). MS (EI): *m/z* 436 (*M*⁺, 10%), 404 (*M*⁺ – CH₂O, 100%). – 9,13-Dimethoxy-2-oxadodecacyclo[10.9.0.0^{1,3}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{5,21}.0^{6,19}.0^{7,17}.0^{9,16}.0^{11,15}.0^{13,20}.0^{14,18}]henicosan-8,20-dicarbonsäure-dimethylester 18b: farblose Kristalle, Fp > 320°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.12 (m, 7-, 19-H), 3.75–3.55 (m, 11-H), 3.69 (s, 2 CO₂CH₃), 3.16 (s, 2 OCH₃), 3.16 (m, 10-, 12-H); (C₆D₆/CDCl₃ (9/1)): δ = 4.08 (m, 7-, 19-H), 3.82 (m, 4-, 21-H), 3.50 (s, 2 CO₂CH₃), 3.41 (m, 17-, 18-H), 3.33 (m, 5-H), 3.28 (m, 14-, 16-H), 3.23 (m, 6-H), 3.17 (m, 11-H), 3.08 (m, 15-H), 3.02 (m, 10-, 12-H), 2.89 (s, 2 OCH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 173.9 (2 C=O), 116.9 (C-9, -13), 93.4 (C-1, -3), 85.5 (C-8, -20), 74.2 (C-5), 72.5 (C-11), 67.4 (C-14, -16), 67.0 (C-7, -19), 66.0 (C-6), 64.1 (C-15), 63.1 (C-17, -18), 58.6 (C-4, -21), 58.1 (C-10, -12), 52.2 (2 COCH₃), 3.16 (2 OCH₃). MS (EI): *m/z* 450 (*M*⁺, 55%), 422 (100%), 390 (36%), 360 (37%), 330 (48%), 270 (16%).

[14] H. Prinzbach, J.-P. Melder, unveröffentlicht.

[15] K. B. Becker, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 68.

[16] D. A. Hrovat, F. Miyake, G. Trammell, K. E. Gilbert, J. Mitchell, J. Clardy, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5524.

Die Pagoda-Route zu Dodecahedranen: mehrfach funktionalisierte homologe Dodecahedrane und Dodecahedrene**

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

In memoriam Hans Musso

Unsere Route zu funktionalisierten Dodecahedranen^[1] läßt sich auch zur Homologisierung des pentagonalen Skeletts durch ein^[2], zwei (oder mehrere) gleiche oder ver-

schiedene „Brücken“ und damit zum Aufbau neuartiger Poly(hetero)cyclen mit mehr oder weniger angenähert sphärischer Oberfläche und variablen Moleküldurchmessern (vgl. Abb. 29 in einer Übersicht^[3]) verwenden. Für eine Reihe von Modellgerüsten mit zweiatomigen Brücken, ausgewählt in Anlehnung an die Übersicht in ^[1], sind Energie- und Strukturdaten in Schema 1 zusammengestellt. Auch bei Berücksichtigung der mit den MM2-Rechnungen verknüpften Unsicherheiten^[4] sind im Vergleich mit den nichthomologen Gerüsten^[1] mehrere präparativ bedeutende Schlußfolgerungen realistisch: 1) Der Gang der Energie- und Strukturparameter innerhalb und zwischen den seco-monohomologen (A–D) und den bishomologen Dodecahedranen (E–H) gleicht weitgehend dem der Biseco-Reihen in ^[1]; 2) die Auswirkungen der CH₂CO-Brücke sind auch im Vergleich der Monohomologen (I–M) mit den Seco-Analoga in ^[1] geringfügig; 3) direkte X–Y-Verknüpfungen in der Seco-Reihe A–D (zu I–M) haben mithin günstige sterische Voraussetzungen; 4) speziell für die homologen Dodecahedrane E und I werden jeweils starke transanuläre π/π -Wechselwirkungen, aber unterschiedliche Reaktivitäten erwartet^[5].

A	B	C	D
ΔH_f° : 5.9	-7.8	-20.3	3.0
E_{str} : 75.3	85.5	97.0	118.0
OS : -10.2	-11.5		
d_1 : 3.0	3.0	2.8	2.9
d_2 (d_2') : 2.7 (2.7)	3.1 (3.1)	3.6 (3.6)	3.4 (3.4)
E	F	G	H
ΔH_f° : 9.6	-4.1	-15.7	4.3
E_{str} : 84.0	94.3	109.2	126.4
OS : -10.3	-14.9		
d_1 : 2.7	3.0	3.6	3.3
$Pyr.$: 10.1	7.4		
I	K	L	M
ΔH_f° : 19.4	-10.0	-39.8	0.6
E_{str} : 98.6	93.2	87.4	125.0
OS : 5.4	5.8		
d (d') : 2.9 (3.1)	3.2 (3.5)	3.7 (3.9)	3.5 (3.7)
N	O	P	
ΔH_f° : 18.7	19.7	21.4	
E_{str} : 121.5	130.1	134.6	

Schema 1. Energie- und Strukturdaten von Modellgerüsten, berechnet für R = S = CH₂CO, X = CH₂, Y = CO; ΔH_f° , E_{str} , OS [kcal mol⁻¹]; d [Å]; Pyramidalisierung um die olefinischen Zentren (Pyr.) [°].

In dieser Zuschrift stellen wir bis- und monohomologe Dodecahedrane der Typen E, F, H und I–M vor^[6], mit COO-Einheiten als zweiatomigen Brücken. Vier bzw. zwei Fünfringe der pentagonalen Dodecahedrane sind somit durch siebengliedrige Lactonringe ersetzt. Nach den Vorarbeiten^[1] war zu erwarten, daß sich tetrafunktionalisierte Pagodane N einfach oder zweifach zu O bzw. P überbrücken und sich letztere nach bewährtem Vorgehen^[7] selektiv in die Diene A bzw. E umwandeln lassen

Edukt ist generell das Dioxo-pagoda-*syn*-dicarbo-nitril (N, X = CHCN, Y = CO) oder das dar-aus quantita-

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. R. Pinkos, 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. Dr. D. Hunkler danken wir für NMR-, Dr. J. Wörth für MS-Analysen, Frau M. Lutterbeck und den Herren M. Fromm sowie G. und J. Leonhardt für Ausgangsmaterialien, Herrn G. Fehrenbach für graphische Arbeiten und Dr. W.-D. Fessner sowie Dr. L. Knothe für hilfreiche Diskussionen.