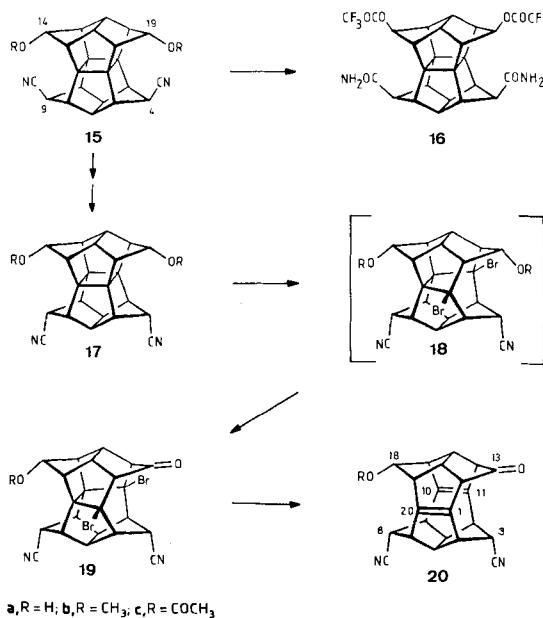


19b (Ausbeute ca. 85%); eine präparativ durchaus verwertbare^[13] Seitendifferenzierung zeigt sich in der regiospezifischen Spaltung des *syn*-Ethers auf der „offenen“ Seite des Dibromids **18b**. Die Bromeliminierung aus **19b** zum Bissem-dien **20b** ist praktisch konkurrenzlos.



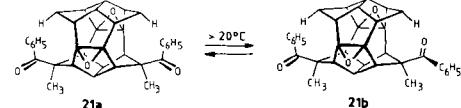
Eingegangen am 18. August 1988 [Z 2932]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [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^{2,6}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{7,20}.0^{10,17}.0^{12,16}.0^{15,19}]jicos-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 (d, 13a-, 18a-H); J_{13a,13s} = 14.2 Hz, J_{12,12} = 11.22-Dicarboxandecacyclo[13.7.0^{0,21}.0^{2,6}.0^{4,12}.0^{5,9}.0^{7,21}.0^{10,12}.0^{10,18}.0^{13,17}.0^{16,20}]dodeca-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_{14s,14a} = 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 = 206.3 (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), -14.19, 19-*syn*-Dimethoxy-undecacyclo[9.9.0^{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^{2,6}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{7,20}.0^{10,17}.0^{12,16}.0^{15,19}]jicos-1(20)-10-dien-3-*anti*-8-*anti*-dicarbonitril **20**: Fp = 235°C (CH₂Cl₂/Ether). 1R: 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 × 0.1 mm); orthorhombisch, Raumgruppe *P*_b*c*, *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-53283, 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.



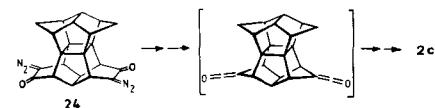
[8] Homo-Norrish-Funktionalisierung in den Diketonen **22**, **23** und **2h** wurde nicht erreicht; sie scheiterte möglicherweise an ungünstiger Ausrichtung der involvierten Carbonyl-n- und der C-H-Orbitale [9].



[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. C 1968*, 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 **2e** nicht mehr über den Diester **1**, sondern direkt durch Photolyse des Bisdiazidoketon-Gemisches **24** (und *C*₅-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 Pagodan-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 Pagodan-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

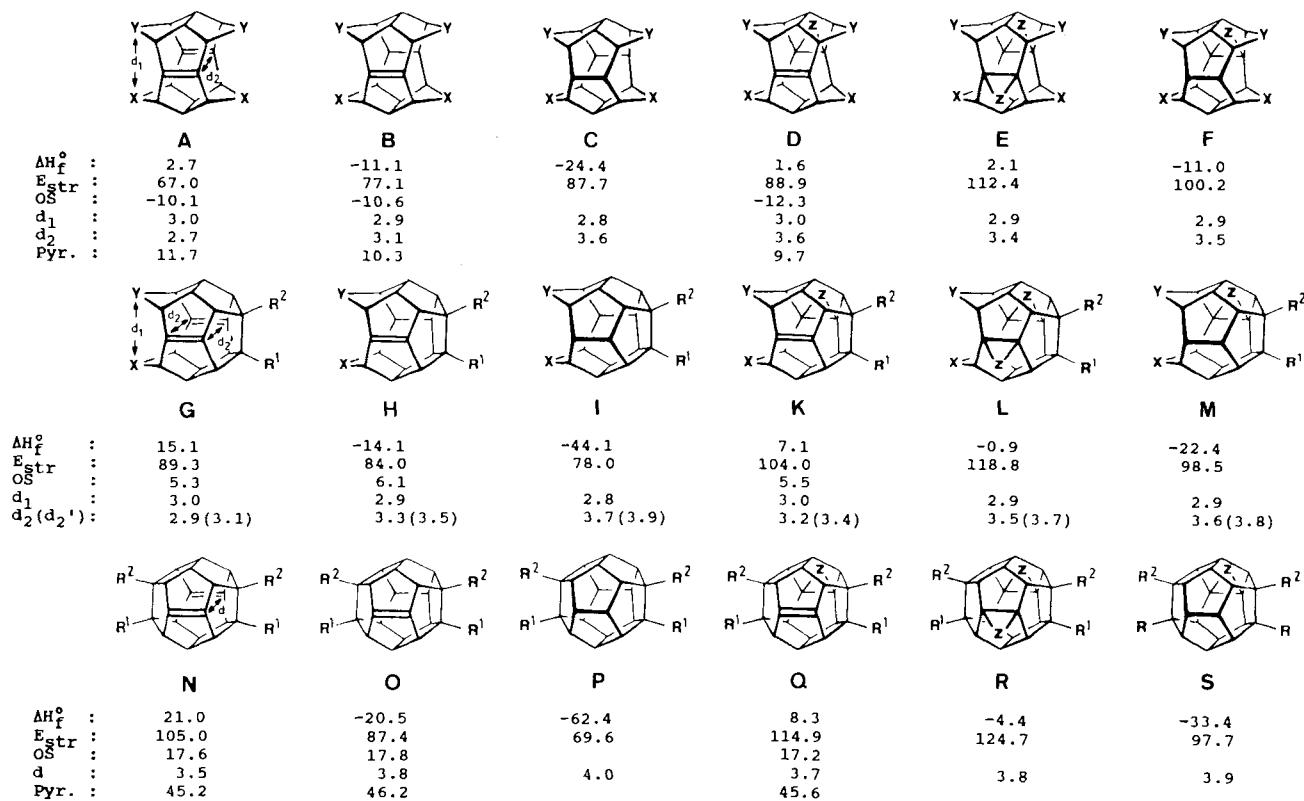
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Dr. D. Hunkler danken wir für NMR-, Dr. J. Wörth für MS-Analysen, Frau M. Lutterbeck und den Herren M. Froom sowie G. und J. Leonhardt für Ausgangsmaterialien, Herrn G. Fehrenbach 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 Bissecos- und Monosecos-Gerüsten für p/p-Überlappung günstig; 2) die C-C-Verknüpfungen Bissecos- → Seco- und Seco- → Dodecahedrane sind – ausgenommen für die Diene (A, G) und Dreiring-Ene (D, K) – exotherm; 3) für die Monosecos-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 Bissecos-Diene A sowie die Umwandlung von A in die unterschiedlich abgesättigten Bissecos-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-

decahedrancen der Typen P (12a–d, 13), R (15a–d, 16) und S (18a,b) sowie Dodecahedren 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*-dicarbonäureester 1^[4,5] oder das davon abgeleitete Bissecodien 4. Die Öffnung des Vierring 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 Br_2 -Addition läuft unter dem konzertierten 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, Na_2SO_3 , 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^[17] in^[5]). Die in Bissecodienen üblicherweise rasche $[\pi_2 + \pi_2]$ -Photocycloaddition wird in 4 (π/π -Abstand ≥ 2.7 Å; $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 216$ nm ($\varepsilon = 1300$), 270 (sh, 90), 314 (sh, 60)) durch die

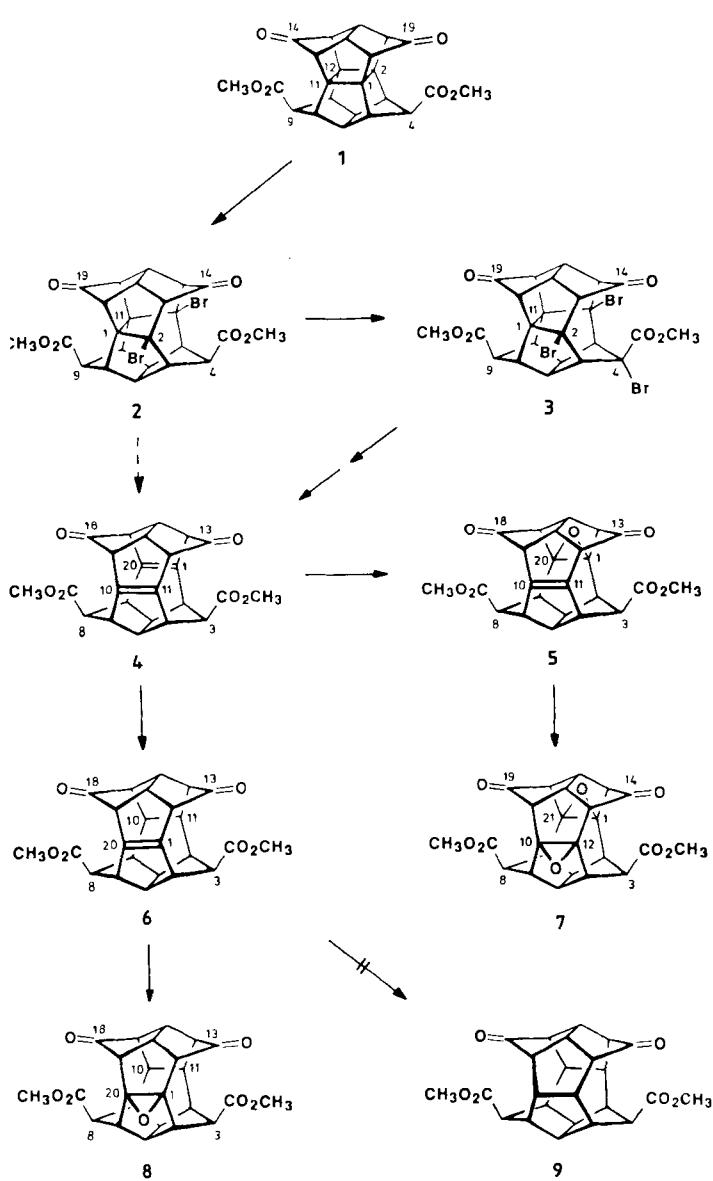


Schema 1. Energie- und Strukturdaten von Modellgerüsten, berechnet für X = CH_2 , Y = CO, Z = CH_2 , R¹ = H, R² = OH; ΔH_f° , E_{str} , OS [kcal mol⁻¹]; d [Å]; Pyramidalisierung um die olefinischen Zentren (Pyr.) [°]. – Folgende Reaktionen sollten (Seco)dodecahedran-Synthesen ermöglichen: a: Aldol-Addition (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°). 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*-Chlorperbenzoësäure (*m*-CPB) (1.5 Äquiv., Raumtemperatur, CH_2Cl_2) führt selektiv zum Epoxyd **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 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 Bissecos- ε -ketoestern **4–8** standen fünf Substrate der Reihe **A–F** zur Verfügung. Für die zunächst an-

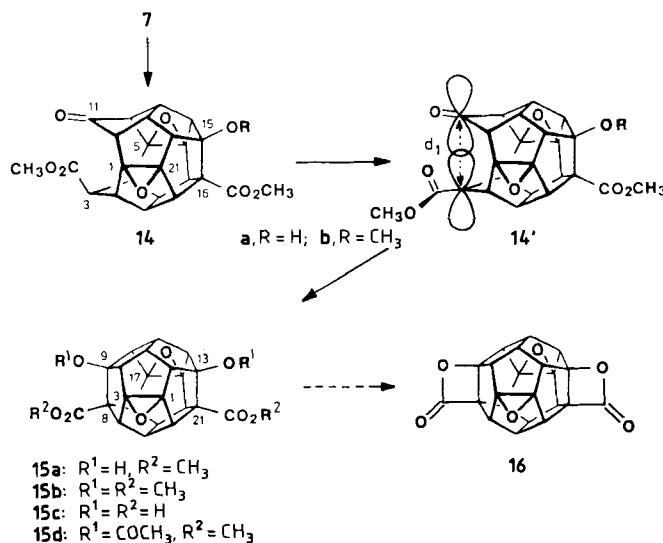
gestrebten **P**-Dodecahedrane (z. B. **12a**) fehlt das entsprechende Edukt (**9**). Alternativ bot sich der Umweg **B** → **H** → **I** → **P** an. Im Modell für den ε -Ketoester **6** wird für die transanulare C-C-Verknüpfung zum β -Hydroxyester **10a** ein geringer Enthalpiegewinn bei mäßigem Spannungsanstieg erwartet (**B** → **H**, $\Delta\Delta H_f^0 = -3.0$ kcal mol $^{-1}$, $\Delta E_{str} = +6.9$ kcal mol $^{-1}$). Anders als das hyperstabile **6** sollte **10a** hydrierbar sein (zu **11a**, vgl. **H** → **I**, *OS* = $+6.1$ kcal mol $^{-1}$). Die Umwandlung von **11a** zum vierfach funktionalisierten Dodecahedran **12a** (vgl. **I** → **P**, $\Delta\Delta H_f^0 = -18.3$ kcal mol $^{-1}$, $\Delta E_{str} = -8.4$ kcal mol $^{-1}$) ist unter energetischen sowie stereoelektronischen Aspekten besonders vorteilhaft.



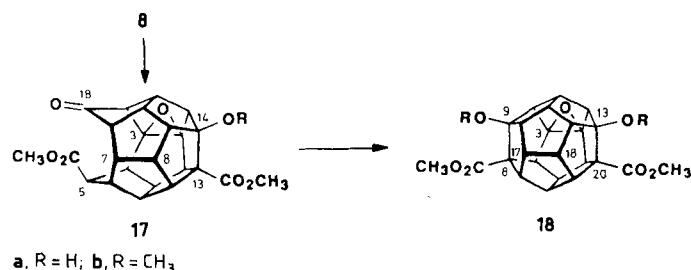
In der Tat läßt sich diese Sequenz von **6** zu **12a** in einer im Detail noch nicht analysierten Eintopf-Reaktion realisieren: Nach längerer Einwirkung von Hydrazin/HgO in großem Überschuß (25 Äquiv.) bei 60°C auf **6** entsteht **12a** (11,16-Dihydroxy-undecacyclo[9.9.0.0^{2.9.0^{3.7.0^{4.20.0^{5.18.0^{6.16.0^{8.15.0^{10.14.0^{12.19.0^{13.17]jicosan-1,6-dicarbonsäure-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 CH_2Cl_2/CH_3OH kristallisiert (farblose Kristalle, $F_p > 320^\circ C$). 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 Oleinbildung bearbeitet. Das Bislacton **13** ist beispielsweise potentielle Vorstufe eines Dodecahedradiens (vgl. **21**) und Prototyp anellierter Dodecahedrane.}}}}}}}}}

Für die Cyclisierung des Bissecodiepoxids **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** → **L** → **R**) wird ebenfalls ein Enthalpiegewinn bei mäßigem Spannungsanstieg vorausgesagt: $\Delta\Delta H_f^0$ (ΔE_{str}) **E** → **L**/**L** → **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 **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.

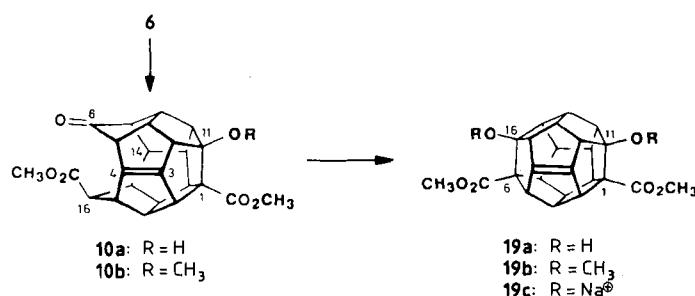


Von erheblicher Triebkraft sollten die beiden C-C-Verknüpfungen vom Bissecoco-epoxid **8** über **17a** zum Epoxydodecahedran **18a** (9,13-Dihydroxy-2-oxadodecacyclo[10.9.0.0^{1,3}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{5,21}.0^{6,19}.0^{7,17}.0^{9,16}.0^{11,15}.0^{13,20}.0^{14,18}]henoic-san-8,20-dicarbonsäure-dimethylester) profitieren (vgl. F → S: $\Delta\Delta H_f^0 = -22.4$, $\Delta E_{\text{str}} = -2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). In der Tat reagiert **8** über SiO_2 (CH_2Cl_2 , 25°C) langsam zu **17a** und weiter zu **18a**, mit $\text{NaH}/\text{CH}_3\text{I}$ (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 Bissecoco-en **6** über **10** als Zwischenprodukt wurde nach energetischen Kriterien als aussichtsreich eingeschätzt (vgl. $\text{H} \rightarrow \text{O}$: $\Delta\Delta H_f^0 = -6.4$, $\Delta E_{\text{str}} = +3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). 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 $\text{NaH}/\text{CH}_3\text{I}$ (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_5 -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

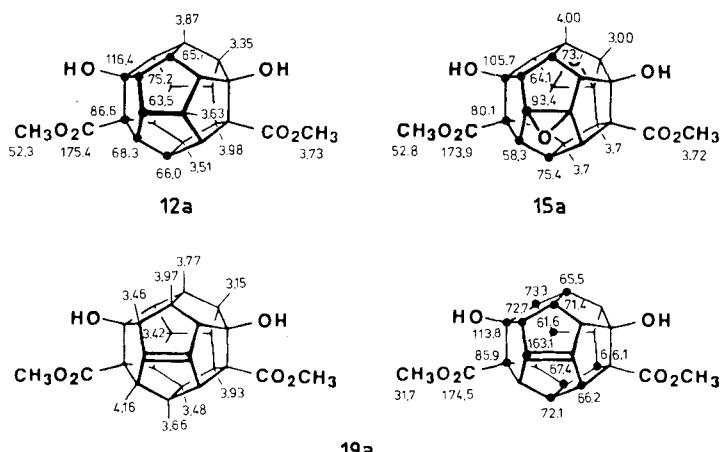
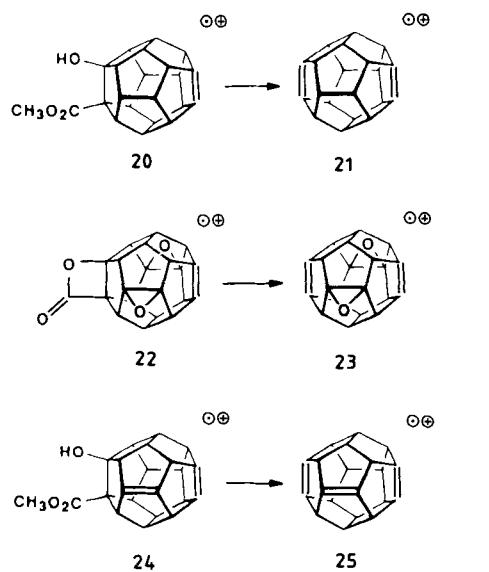


Abb. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von **12a**, **15a** (CDCl_3) und **19a** ($[\text{D}_6]\text{THF}$).

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 $\text{OH}/\text{CO}_2\text{R}$ -substituierten Dodecahedreren ($\delta = 116.0$ für $\text{C}-\text{OH}$, $\delta = 84.5$ für $\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$ ^[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 H_2O (m/z 390, 14%), CO (m/z 362, 42%) und CH_2O 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 CH_4O (m/z 404 (100%), 372 (52%), vgl. Bislacon **16**), dann CO_2 (Diepoxyen **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 eckatisch fixierten vicinalen Substituentenpaaren wider-spiegeln.

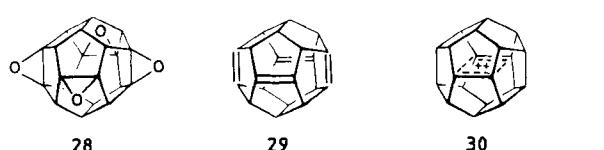
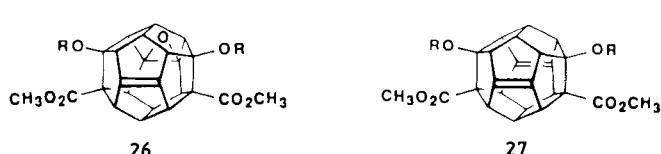


Vierzehn der achtzehn in Schema 1 aufgeführten Modellgerüste, darunter vier der sechs Dodecahedran-Typen, sind durch vollständig charakterisierte Verbindungen ver-

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*-Bissecodiestern und -dinitrilen mit sehr guten *anti,anti*-ständigen Abgangsgruppen angegangen (Schema 1, d, X = $CHCO_2CH_3$, $CHCN$; Y = CHI , $CHOCOCF_3$). 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 Dodecahedron **O** und Dodecahedradien **N** ($R^1 = R^2 = H$) mit 46.5° bzw. 45.6° zwar stark in Richtung auf tetraedrische Koordination hin pyramidalisiert (zum Vergleich: 63.4° für Kanten des Dodecahedrals **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. Viaavattene, 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), ^{13}C -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, $F_p > 320^\circ C$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1767, 1733\text{ cm}^{-1}$. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.17$ (m, 3, H)*, 4.05 (m, 5-H)*, 3.89 (s, $OCCH_2$), 3.72 (s, $OCCH_3$), 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). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 205.4$ (C-19)*,



202.5 (C-14)*, 170.5 (CO_2R)*, 168.3 (CO_2R)*, 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 (OCH_3)*, 52.7 (OCH_3)*. *: 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}]jicosa-1(20),10-dien-3-syn,8-syn-dicarbonsäure-dimethylester **4**: farblose Kristalle, $\text{Fp} > 320^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1739 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.77$ (s, 2 OCH_3), 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). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 207.6$ (C-13, -18), 171.8 (2 CO_2R), 160.4 (C-1, -10, -11, -20), 59.9 (C-5, -6), 55.3 (C-12, -14, -17, -19), 52.7 (2 OCH_3), 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, $\text{Fp} > 320^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1732 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.79$ (s, OCH_3), 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). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 204.7$ (C-14, -19), 170.6 (2 CO_2CH_3), 85.1 (C-1, -10, -12, -21), 63.1 (C-5, -6), 53.7 (C-13, -15, -18, -20), 52.9 (2 OCH_3), 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}]jicosan-1,16-syn-dicarbonsäure-dimethylester **11a**: farblose Kristalle, $\text{Fp} > 320^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1732 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.89$ (m, 3-, 13-H), 3.86 (m, 2-, 20-H), 3.76 (s, OCH_3), 3.75 (s, OCH_3), 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). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 221.4$ (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 (OCH_3), 52.3 (OCH_3), 49.2 (C-15, -17). - 15-Hydroxy-11-oxo-6,22-dioxadodecacyclo[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, $\text{Fp} > 320^\circ\text{C}$. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1727 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.83$ (s, OCH_3), 3.78 (s, OCH_3), 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). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 207.3$ (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 (OCH_3), 52.9 (OCH_3), 50.0 (C-3), 48.8 (C-2, -4). MS (EI): m/z 436 (M^+ , 10%), 404 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O}$, 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, $\text{Fp} > 320^\circ\text{C}$. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.12$ (m, 7-, 19-H), 3.75-3.55 (m, 11-H), 3.69 (s, 2 CO_2CH_3), 3.16 (s, 2 OCH_3), 3.16 (m, 10-, 12-H); ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$ (9/1)): $\delta = 4.08$ (m, 7-, 19-H), 3.82 (m, 4-, 21-H), 3.50 (s, 2 CO_2CH_3), 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 OCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 173.9$ (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 COCH_3), 3.16 (2 OCH_3). 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 Pagodan-Route zu Dodecahedranen: mehrfach funktionalisierte homologe Dodecahedrane und Dodecahedrene**

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

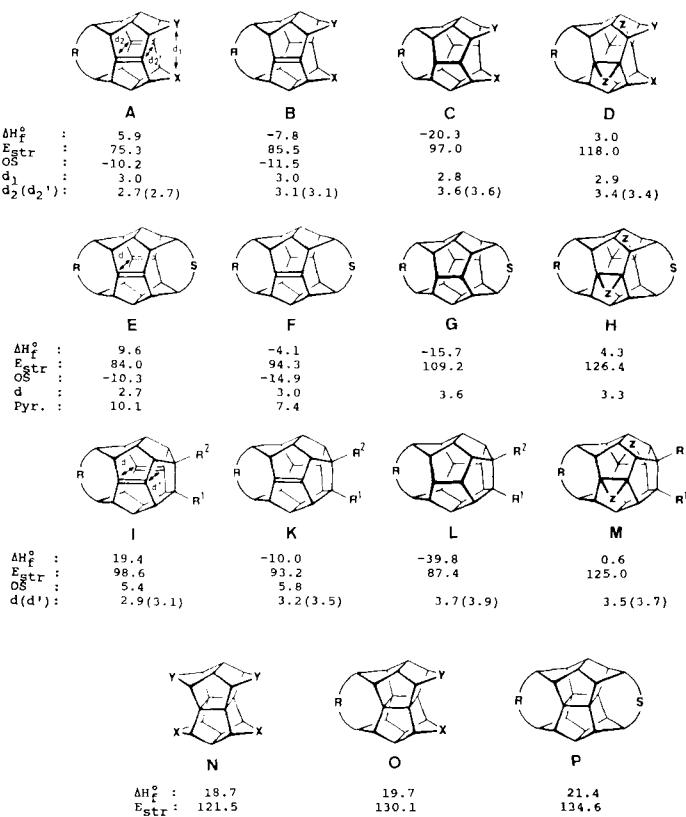
In memoriam Hans Musso

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

[*] 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. Froom 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.

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 bedeutsame 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 Bis-seco-Reihen in^[1]; 2) die Auswirkungen der CH_2CO -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 Dodecahedradiene **E** und **I** werden jeweils starke transanulare π/π -Wechselwirkungen, aber unterschiedliche Reaktivitäten erwartet^[5].



Schema 1. Energie- und Strukturdaten von Modellgerüsten, berechnet für $R = S = \text{CH}_2\text{CO}$, $X = \text{CH}_2$, $Y = \text{CO}$; ΔH_f^0 , E_{str} , OS [kcal mol^{-1}]; d [\AA]; Pyramidalisierung um die olefinischen Zentren (Pyr.) [$^\circ$].

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 lasse.

Edukt ist generell das Dioxo-pagodan-syn, γ,γ -dicarbonitril (**N**, $X = \text{CHCN}$, $Y = \text{CO}$) oder das dar-