

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}]jicosa-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}]do-cosan-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}]jicosan-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}]do-cosan-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 Dodecahedradiene 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 : 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	

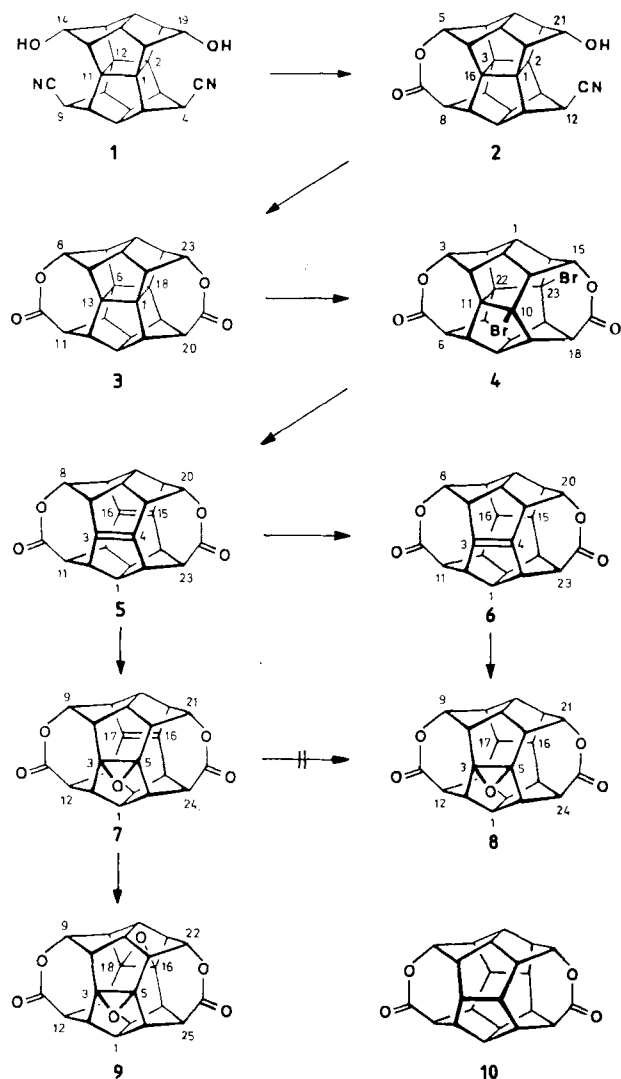
Schema 1. Energie- und Strukturdaten von Modellgerüsten, berechnet für R = S = CH₂CO, X = CH₂, Y = CO; ΔH_f° , E_{str} , OS [kcal mol⁻¹]; d [Å]; Pyramidalisierung um die olefinischen Zentren (Pyr.) [°].

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 tetrafunctionalisierte 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

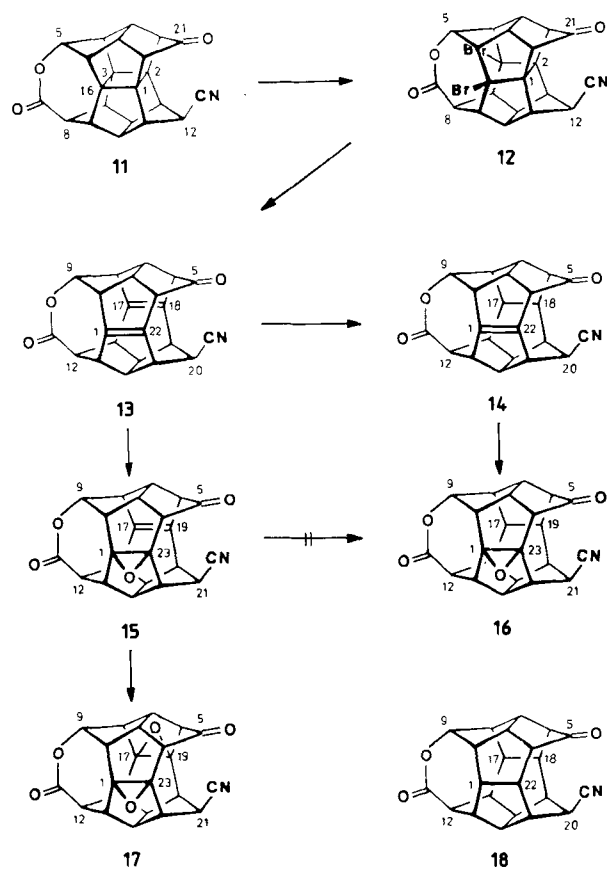
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Dr. D. Hunkler danken wir für NMR-, Dr. J. Wörth für MS-Analysen, Frau M. Lutterbeck und den Herren M. Fromm sowie G. und J. Leonhardt für Ausgangsmaterialien, Herrn G. Fehrenbach für graphische Arbeiten und Dr. W.-D. Fessner sowie Dr. L. Knothe für hilfreiche Diskussionen.



tiv gewonnene all-*syn*-14,19-Dihydroxy-4,9-dicarbonitril **1**^[8]. Letzteres wird durch konz. Essigsäure unter Rückfluß rasch und einheitlich zum Monolacton **2** (**O**) umgewandelt^[9]; die Cyclisierung zum stärker gespannten Bis-lacton **3** (**P**) ist langsamer und unselektiv: Nach ca. 70% Umsatz (bezogen auf **2**, 40 min) beträgt die Ausbeute an **3** ca. 40%. (Alternativ wird die doppelte Dehydratisierung der über **1** hergestellten all-*syn*-Dihydroxy-dicarbonsäure^[10] verfolgt.) Die Umwandlung des Bis-lactons **3** in das bishomologe Dodecahedradien **5** erwies sich als problemlos: Die Photobromierung **3** → **4** unter Standardbedingungen^[7] ergab bei quantitativem Umsatz praktisch einheitlich das Dibromid **4** (ca. 95% isoliert). Das Ausbleiben konkurrierender Bromierung in den 11(20)-Positionen ist Folge einer winkelbedingt nur geringen Stabilisierung der potentiellen Radikalzentren durch die α -Carbonylgruppen. Auch die Br₂-Eliminierung zu **5** (**E**), prinzipiell in Konkurrenz zur Rückbildung von **3**, ist unter bewährten Bedingungen (Zn/NaI, Na₂SO₃, Dimethylformamid (DMF), 150°C) rasch und quantitativ. Das bei geringer Pyramidalisierung um die olefinischen Zentren wenig sauerstoffempfindliche Dodecahedradien **5** (9,21-Dioxaundecacyclo[11.11.0.0^{2,11}.0^{3,7}.0^{4,24}.0^{5,20}.0^{6,18}.0^{8,17}.0^{12,16}.0^{14,23}.0^{15,19}]tetracos-3,15-dien-10,22-dion) kristallisiert aus CH₂Cl₂ (Fp > 320°C; $\tilde{\nu}_{C=O}$ = 1720 cm⁻¹). Die für einen Transannularabstand von (wahrscheinlich etwas mehr als) 2.7 Å erwartete starke transannulare π/π -Wechselwirkung manifestiert sich in einer langwelligen UV-Absorption (CH₃CN, λ_{max} = 255 nm (sh,

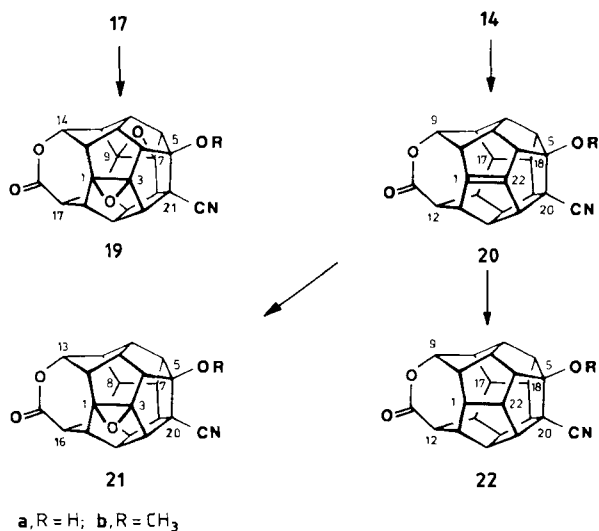
ϵ = 110)), in der jeweils quantitativen [$\pi_2 + \pi_2$]-Photocycloaddition (zu **3**) und Bromaddition (zu **4**). Typisch für die den Bissecododecahedradien ähnliche Struktur von **5** ist auch die elektrochemische Oxidation zu einem Radikalkation oder Dikation^[11]. Den auf den Rechnungen basierenden Prognosen entspricht das Verhalten dieses „geplätteten“ Dodecahedradien unter diversen Hydrierungsbedingungen: Mit Diimid kommt die Reaktion stets auf der Stufe des Dodecahedrens **6** (**F**) zum Stillstand; das gesättigte, deutlich gespanntere Bishomododecahedran **10** (**G**) wird auch unter drastischen Bedingungen nicht erhalten. Die Oxidation von **5** mit *m*-Chlorperbenzoesäure oder Peroxycarbaminsäure verläuft insofern überraschend, als die Zweitoxidation so rasch ist, daß auch bei äquivalenten Mengen Oxidationsmittel neben dem Monoepoxid **7** das Diepoxid **9** (**H**) in erheblichem Anteil anfällt (DC, ¹H-NMR). Die Oxidation von **6** zu **8** ist mit Peroxycarbaminsäure bei 40°C (CH₂Cl₂) rasch und ohne Konkurrenz. **7** läßt sich nicht zu **8** hydrieren.

Das aus dem Monolacton **2** quantitativ zugängliche ϵ -Ketonitril **11** bot sich als Intermediat für monohomologe Dodecahedrane (**I–M**) an (Aldol-Route^[1]). Die Umwandlung von **11** in das Secohomododecahedradien **13** (**A**) ist insofern aufwendiger, als die Bromaddition zwar regiospezifisch auf der Lacton-Seite zu **12** erfolgt, letzteres aber unselektiv weiter bromiert wird. Der Materialverlust bleibt begrenzt, wenn die Bromierung bei ca. 50% Umsatz gestoppt wird, da sich **12** problemlos von **11** chromatographisch abtrennen läßt (Ausbeute > 90%). Die Enthologenierung zu **13** ist quantitativ. Auch in **13** mit seinen praktischen parallelen C,C-Doppelbindungen ($d \geq 2.7$ Å, λ_{max} (CH₃CN) = 306 nm (ϵ = 70), 271 (sh, 220), 260 (sh, 250), 223 (1040)) verlaufen [$\pi_2 + \pi_2$]-Photocycloaddition (Aceton, zu **11**) und Bromaddition (zu **12**) einheitlich. Qualitative Unterschiede gegenüber dem Dien **5** zeigen sich bei den ana-

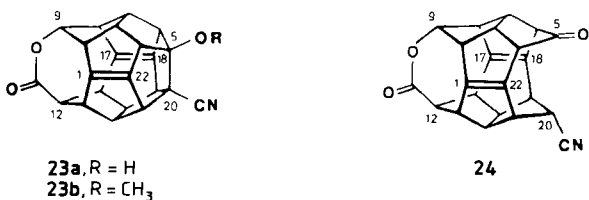


logen Derivatisierungen: Unter den bei **5** wirkungsvollen Hydrierungsbedingungen setzt sich **13** nur extrem langsam um; bei riesigem Überschuß an Diimid ($\text{N}_2(\text{CO}_2\text{K})_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, 0°C , 14 h) entsteht indes **14** (**B**) quantitativ. Letzteres erweist sich als hyperstabil – kein **18** (**C**) – wird aber von Peroxycarbaminsäure (CHCl_3 , 60°C) zu **16** oxidiert. Aus dem Dien **13** entsteht bei Raumtemperatur quantitativ das Monoepoxid **15**, welches auch bei 70°C nur sehr langsam zum Diepoxid **17** (**D**) weiteroxidiert wird ($>80\%$ isoliert). Vermutlich werden mit zunehmender Ausbuchtung der Molekülskelette, d.h. bei kleiner (größer) werdenden Abständen d_1 (d_2), destabilisierende Wechselwirkungen zwischen $\text{C}=\text{O}$ und $\text{C}\equiv\text{N}$ wirksam. Die Hydrierung **15** \rightarrow **16** gelingt nicht.

Wie im Falle der analogen pentagonalen Dodecahedrane waren die Prognosen für Cyclisierungen der Seco-Vorstufen (**14** \rightarrow **20** (**B** \rightarrow **K**), **16** \rightarrow **21** und **17** \rightarrow **19** (**D** \rightarrow **M**)) günstig. Erste Beispiele wurden realisiert: Bei reversibler (I, *tert*-Butylalkohol, Kalium-*tert*-butylalkoholat, THF, 20°C) sowie irreversibler (II, $\text{NaH}/\text{CH}_3\text{I}$, THF, 40°C) Reaktionsführung entstehen aus **17** jeweils selektiv ($>95\%$ isoliert) die homologen Diepoxydodecahedrane **19a** (**b**) und aus **14** gleichermaßen ergiebig die homologen Dodecahedrene **20a** (**b**). Letztere sind trotz (vermutlich) erheblich pyramidalen Koordination der olefinischen C-Atome kaum sauerstoffempfindlich und kristallin isolierbar. Das Olefin **20a** (5-Hydroxy-11-oxo-10-oxaundecacyclo[11.9.0.0.2.9.0.3.7.0.4.22.0.5.20.0.6.18.0.8.17.0.12.16.0.14.21.0.15.19]dodec-1(22)-en-20-carbonitril) wird erwartungsgemäß zu **22a** (**L**) hydriert; Persäureoxidation führt quantitativ zu **21a**.



Erheblich endotherm sollte die Cyclisierung **13** \rightarrow **23** (**A** \rightarrow **I**) sein. In ersten, reversibel (Bedingungen I) sowie irreversibel (II) durchgeführten Versuchen wird weder **23a** noch **23b**, sondern nur *anti*-Nitril **24**, d.h. rasche und quantitative Epimerisierung an C-20, beobachtet. Daß in **24** unter analogen Bedingungen kein H/D-Austausch



stattfindet, dokumentiert die – möglicherweise auch für die Herstellung der pentagonalen Dodecahedrane^[1] essentielle – Bedeutung der *syn*-Stellung der CN- oder COOR-Substituenten in den (Bis)seco-Substraten.

Exemplarisch für die diversen (bis)homologen Dodecahedrane sind in Abbildung 1 die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **5** (C_{26}), **19a** (C_3) und **20a** (C_1) aufgeführt. COSY-, NOE- und selektive Entkopplungsexperimente haben die vollständigen Zuordnungen ermöglicht. In den chemischen Verschiebungen, gerade auch der olefinischen C-Atome, spiegeln sich unter anderem die mit den $d(d')$ -Abständen (Schema 1) angedeuteten geometrischen Konsequenzen der Homologisierung des Dodecahedran-Skeletts. Die EI-Massenspektren enthalten neben den generell intensiven M^+ -Signalen keine markanten Signale für pentagonale Dodecahedrane, die aus CO_2 -Eliminierungen resultieren könnten, mit **22a** als bisher einziger Ausnahme: m/z 345 (M^+ , 85%), 302 ($M^+ - \text{HOCN}$, 100), 274 ($M^+ - \text{HOCN} - \text{CO}$, 86), 258 ($M^+ - \text{HOCN} - \text{CO}_2$, 32).

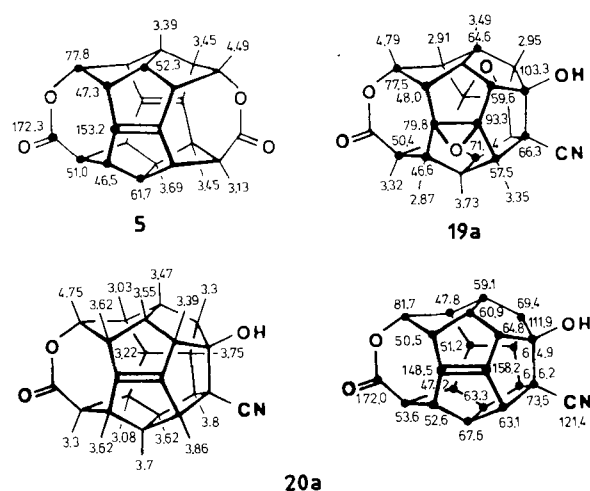


Abb. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **5**, **19a** (CDCl_3) und **20a** ($\text{CDCl}_3/\text{[D}_6\text{]Dimethylsulfoxid}$).

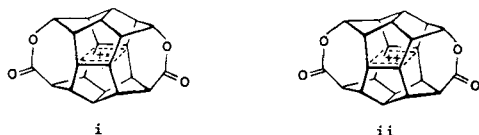
Mit den Ergebnissen dieser und der vorstehenden Mitteilung ist der präparative Zugang zu vielfältig modifizierten, gesättigten und ungesättigten Dodecahedranen eröffnet: Unsere Routen zu multifunktionalisierten Pagodanen^[1] sind leistungsfähig, die funktionellen Gruppen können vielfältig variiert werden und damit auch die für die C-C-Verknüpfungen in Frage kommenden, auf die jeweiligen thermodynamischen Verhältnisse adaptierbaren Methoden. Die ersten Stufen unserer Pagodan-Synthese^[14] gelangen bereits im kg-Maßstab^[15], und wir hoffen, die Gesamtsynthese bald in diesem Maßstab betreiben zu können.

Eingegangen am 15. November 1988 [Z 3052]

- [1] J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3, zit. Lit.
- [2] Kürzlich wurden einfach (hetero)homologe Dodecahedrane beschrieben: L. A. Paquette, T. Kobayashi, M. A. Kesselmayr, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6568; J. C. Weber, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5315.
- [3] H. Prinzbach, W.-D. Fessner in O. Chizhov (Hrsg.): *Organic Synthesis: Modern Trends*, Blackwell, Oxford 1986, S. 23.
- [4] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127.
- [5] Die energetischen und strukturellen Konsequenzen des Einbaus von zwei einatomigen Brücken ($\text{R} = \text{S} = \text{CH}_2$) seien an zwei Beispielen dokumentiert: Dien **E**: $\Delta H_f^\circ = 64.0$, $E_{\text{str}} = 74.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $d = 2.8 \text{ \AA}$, Pyra-

midialisierung: 17.8°. Pagoda **P**: $\Delta H_f^\circ = 104.1$, $E_{\text{str}} = 153.1$ kcal mol⁻¹ (W.-D. Fessner, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986). Offensichtlich ist die Bildung solcher einatomiger Brücken erst nach Öffnung des Pagoda-Vierrings erreichbar.

- [6] H. Prinzbach, R. Pinkos, unveröffentlicht.
- [7] 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.
- [8] R. Pinkos, G. Rihs, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.
- [9] Die Reaktionen zu den Dienen **5/13** wurden im g-, alle nachfolgenden bisher 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 21-syn-Hydroxy-7-oxo-6-oxadodecacyclo[11.9.0.0^{1.16}.0^{2.11}.0^{2.20}.0^{3.9}.0^{3.16}.0^{4.19}.0^{5.17}.0^{8.15}.0^{10.14}.0^{18.22}]docosan-12-syn-carbonitril **2**: farblose Kristalle, Fp = 290°C. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3420, 2960, 2225, 1760, 1695$ cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.77$ (m, 5-H), 4.30 (m, 21a-H), 3.32 (m, 8-H), 3.07 (m, 12a-H), 3.03 (m, 10-, 11-, 13-, 14-H), 2.81 (m, 18-, 19-H), 2.63 (m, 20-, 22-H), 2.46 (m, 9-, 15-H), 2.41 (m, 4-, 17-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 174.0$ (C-7), 120.3 (CN), 92.5 (C-5), 81.7 (C-21), 63.9 (C-1, -2)*, 62.1 (C-3, -16)*, 61.2 (C-8), 59.4 (C-10, -14), 51.5 (C-18, -19), 51.0 (C-20, -22), 48.6 (C-11, -13), 44.6 (C-4, -17), 42.1 (C-12), 42.0 (C-9, -15). – 9,22-Dioxatridecacyclo[11.11.0.0^{1.18}.0^{2.20}.0^{3.12}.0^{4.19}.0^{5.11}.0^{6.13}.0^{7.16}.0^{8.14}.0^{15.24}.0^{17.23}]tetracosan-10,21-dion **3**: farblose Kristalle, Fp > 320°C. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960, 1700$ cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.93$ (m, 8-, 23-H), 3.47 (m, 11-, 20-H), 3.22 (m, 15-, 16-H), 3.00 (m, 3-, 4-H), 2.70 (m, 7-, 14-, 17-, 24-H), 2.65 (m, 2-, 5-, 12-, 19-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 173.8$ (C-10, -21), 94.0 (C-8, -23), 63.9 (C-11, -20), 61.8 (C-1, -6, -13, -18), 59.5 (C-15, -16), 52.4 (C-3, -4), 47.1 (C-2, -5, -7, -12, -14, -17, -19, -24). – 4,10,17,23-Tetroxatridecacyclo[12.12.0.0^{2.12}.0^{3.5}.0^{3.8}.0^{5.25}.0^{6.22}.0^{7.20}.0^{9.19}.0^{13.18}.0^{15.25}.0^{16.18}.0^{16.21}]hexacosan-11,24-dion **9**: farblose Kristalle, Fp > 320°C. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2940, 1725$ cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.69$ (t, 4-, 22-H, $J = 7.3$ Hz), 3.39 (m, 1-, 14-H), 3.37 (t, 12-, 25-H, $J = 6.9$ Hz), 3.05 (m, 7-, 20-H), 2.97 (m, 6-, 8-, 19-, 21-H), 2.93 (m, 2-, 13-, 15-, 26-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 170.8$ (C-11, -24), 84.0 (C-3, -5, -16, -18), 77.9 (C-9, -22), 66.1 (C-1, -14), 56.1 (C-7, -20), 51.3 (C-12, -24), 45.7 (C-6, -8, -19, -21)*, 44.5 (C-2, -13, -15, -26)*, 7.21-Dioxo-6-oxadodecacyclo[11.9.0.0^{1.16}.0^{2.11}.0^{2.20}.0^{3.9}.0^{3.16}.0^{4.19}.0^{5.17}.0^{8.15}.0^{10.14}.0^{18.22}]docosan-12-syn-carbonitril **11**: farblose Kristalle, Fp > 320°C. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2965, 2230, 1765, 1695$ cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.97$ (m, 5-H), 3.39 (m, 8-H), 3.18 (m, 18-, 19-H), 3.13 (m, 10-, 14-H), 3.07 (m, 11-, 13-H), 3.03 (m, 12a-H), 2.68 (m, 4-, 17-H), 2.62 (m, 9-, 15-H), 2.58 (m, 20-, 22-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 209.7$ (C-21), 173.0 (C-7), 119.0 (CN), 90.2 (C-5), 66.4 (C-1, -2)*, 61.4 (C-3, -16)*, 59.1 (C-10, -14), 49.5 (C-18, -19), 48.8 (C-8), 46.6 (C-11, -13)*, 46.2 (C-20, -22)*, 42.8 (C-15, -19), 42.4 (C-12). – 5,11-Dioxo-10-oxadecacyclo[11.9.0.0^{2.9}.0^{3.7}.0^{4.22}.0^{6.18}.0^{8.17}.0^{12.16}.0^{14.21}.0^{15.19}]docosan-1(22),17-dien-20-syn-carbonitril **13**: farblose Kristalle, Fp > 320°C. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2910, 2240, 1715, 1230$ cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.52$ (t, 9-H, $J = 6.5$ Hz), 3.64 (m, 2H), 3.63 (m, 2H), 3.56 (m, 2-, 8-H), 3.50 (m, 4H), 3.42 (m, 4-, 6-H), 3.03 (t, 12-H, $J = 6.0$ Hz), 2.88 (t, 20-H, $J = 4.5$ Hz). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 157.2$ (C-1, -17)*, 154.9 (C-18, -22)*, 119.2 (CN), 76.2 (C-9), 61.0 (C-14, -15), 54.8 (C-3, -7), 49.3, 48.6, 47.9, 46.7, 45.1, 31.7 (C-20). a = anti, *: Zuordnung nicht sicher.
- [10] J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.
- [11] Cyclovoltammetrisch (CH₂Cl₂), 0.1 M Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat) wurden für **5** eine erste, reversible Oxidationsstufe mit +1.39 V (vs. Ag/AgCl) und eine zweite, irreversible, mit ca. +1.7 V gemessen (G. Lutz, M. Dietrich, J. Heinze, H. Prinzbach, unveröffentlicht). Das Dikation ist sehr viel instabiler als das Radikalkation: ESR- [12] und NMR-spektroskopische [13] Charakterisierung dieser Ionen (vermutlich **i**, **ii**) ist im Gange.



- [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, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7764.
- [14] W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, P. R. Spurr, G. Rihs, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4626.
- [15] Den Herren Dr. K. Schenker und Dr. D. Beck, Ciba-Geigy AG, Basel, sei für die Vermittlung gedankt.

Gibt es AB_n-Moleküle mit anomaler Struktur? **v₃** von TiF₄ und TiF₃ sowie ihre Bedeutung für die Struktur von TiF₂**

Von Ian R. Beattie*, Peter J. Jones und Nigel A. Young

Aus neueren experimentellen Arbeiten geht hervor, daß alle diskreten molekularen Dichloride der Elemente der ersten Übergangsreihe im elektronischen Grundzustand linear sind. Wir fanden nun, daß eine Infrarotbande, die bisher matrixisoliertem TiF₃ zugeordnet wurde, auf TiF₄ zurückzuführen ist und eine TiF₂ zugeordnete Bande von TiF₃ stammt. Der für „TiF₂“ angegebene Winkel von 120° kann so mit dem Vorliegen von trigonal-planarem TiF₃ erklärt werden. „TiF₂“ war das Schlüsselmolekül in den Diskussionen über nichtlineare AB₂-Spezies. Wir stellen in Frage, ob es überhaupt zweifelsfreie Beweise für die anomale Struktur irgendeines beliebigen Hochtemperaturmoleküls AB_n gibt.

Drake und Rosenblatt faßten 1979 die experimentellen Daten über Strukturen molekularer Metall- und -trihalogene zusammen^[1]. Den Dichloriden MCl₂ der Elemente der ersten Übergangsreihe und des Calciums wurde eine lineare Konfiguration zugeordnet; dies ist mit den Befunden neuester Arbeiten in Einklang^[2,3]. Die Difluoride MF₂ von Ca, Sc, Ti und V galten als nichtlinear, die übrigen als linear. Die Bindungswinkel für ScF₂ und VF₂ (beide monoisotop) wurden durch Analogie zu denen benachbarter Moleküle bestimmt^[4]. So nehmen die experimentellen Strukturzuordnungen bei CaF₂^[5] und TiF₂^[6] Schlüsselpositionen für die Postulierung nichtlinearer Strukturen für diese MX₂-Spezies ein.

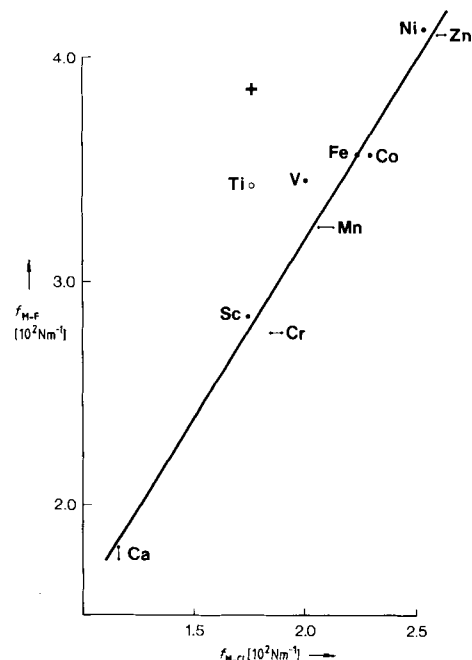


Abb. 1. Auftragung von f_{M-F} über f_{M-Cl} für MX₂-Spezies in Argonmatrices.

Abbildung 1 zeigt die mit Simple-Valence-Force-Field-Rechnungen erhaltenen Kraftkonstanten der Bindungsstretschwingungen f_{M-F} und f_{M-Cl} für in Argonmatrices isolierte MX₂-Moleküle. Die Rechnungen beruhen auf den

[*] Prof. I. R. Beattie, P. J. Jones, Dr. N. A. Young
Chemistry Department, Southampton University
Southampton SO9 5NH (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Scientific and Engineering Research Council gefördert.