

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*

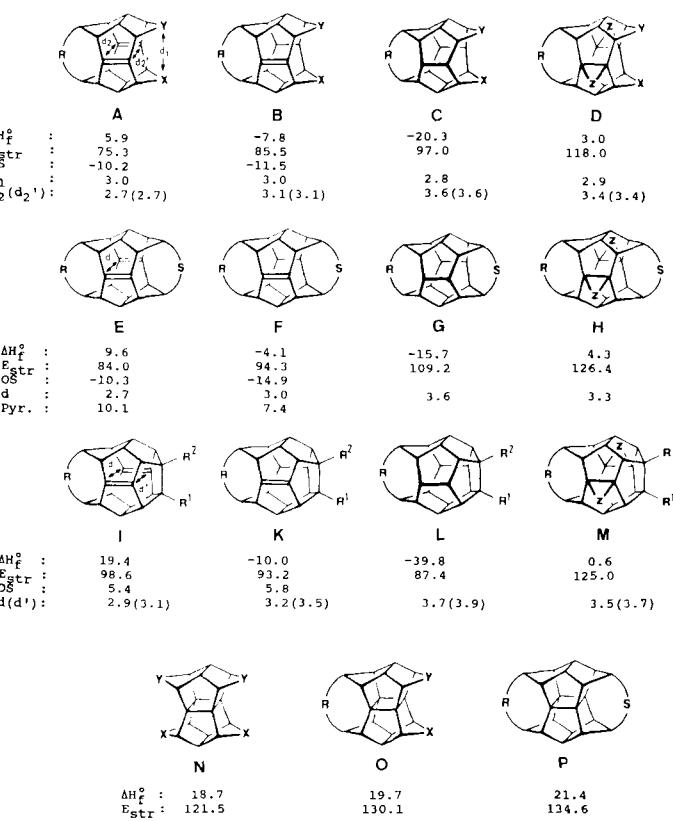
In memoriam Hans Musso

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.

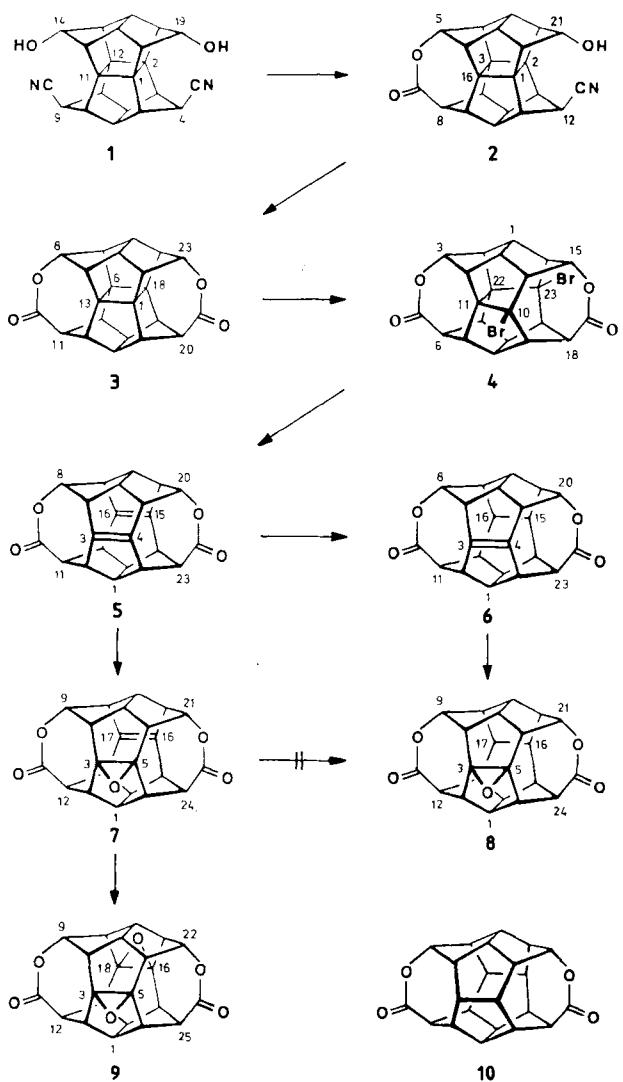
schiedene „Brücken“ und damit zum Aufbau neuartiger Poly(hetero)cyclen mit mehr oder weniger angenähert sphärischer Oberfläche und variablen Moleküldurchmessern (vgl. Abb. 29 in einer Übersicht^[3]) verwenden. Für eine Reihe von Modellgerüsten mit zweiatomigen Brücken, ausgewählt in Anlehnung an die 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° , E_{str}° , OS [kcal mol^{-1}]; d [\AA]; 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 lasse

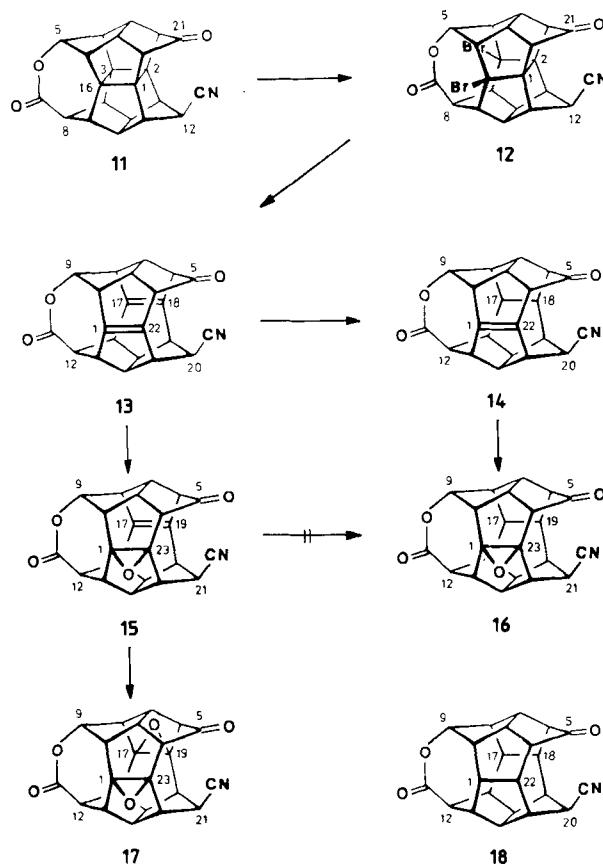
Edukt ist generell das Dioxo-pagodan-syn, γ,γ -dicarbonitril (**N**, $X = \text{CHCN}$, $Y = \text{CO}$) oder das dar



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 Bislacton 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 Bislactons 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 Br_2 -Eliminierung zu 5 (E), prinzipiell in Konkurrenz zur Rückbildung von 3, ist unter bewährten Bedingungen (Zn/NaI , Na_2SO_3 , 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}]tetracosa-3,15-dien-10,22-dion) kristallisiert aus CH_2Cl_2 ($\text{Fp} > 320^\circ\text{C}$; $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$). Die für einen Transanularabstand von (wahrscheinlich etwas mehr als) 2.7 Å erwartet starke transanulare π/π -Wechselwirkung manifestiert sich in einer langwelligen UV-Absorption (CH_3CN , $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$ (sh,

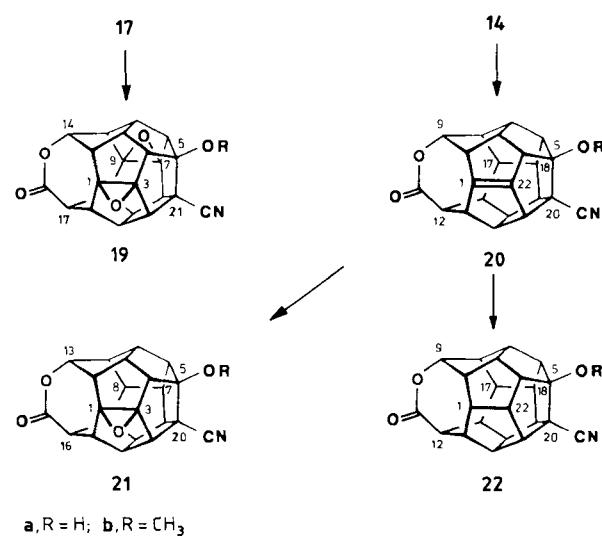
$\varepsilon = 110$)), in der jeweils quantitativen $[\pi_2 + \pi_2]$ -Photocycloaddition (zu 3) und Bromaddition (zu 4). Typisch für die den Bisssecododecahedradien ähnliche Struktur von 5 ist auch die elektrochemische Oxidation zu einem Radikalkation oder Dikation^[11]. Den auf den Rechnungen basierenden Prognosen entspricht das Verhalten dieses „geplätteten“ Dodecahedradiens 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*-Chlorperbenzoësäure oder Peroxycarbamidsäure 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, $^1\text{H-NMR}$). Die Oxidation von 6 zu 8 ist mit Peroxycarbamidsäure bei 40°C (CH_2Cl_2) 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^[11]). 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 Enthalogenierung zu 13 ist quantitativ. Auch in 13 mit seinen praktisch parallelen C,C-Doppelbindungen ($d \geq 2.7 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 306 \text{ nm} (\varepsilon = 70)$, 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-

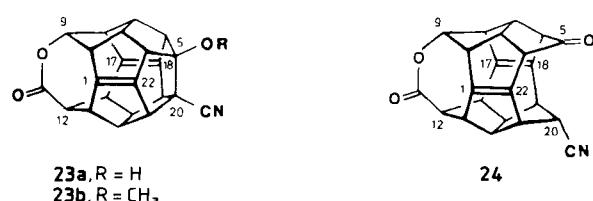


logen Derivatisierungen: Unter den bei **5** wirkungsvollen Hydrierungsbedingungen setzt sich **13** nur extrem langsam um; bei riesigem Überschuß an Diimid ($\text{N}_2(\text{CO}_2\text{K})_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, 0°C , 14 h) entsteht indes **14** (**B**) quantitativ. Letzteres erweist sich als hyperstabil – kein **18** (**C**) – wird aber von Peroxycarbamidsäure (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**–**16** gelingt nicht.

Wie im Falle der analogen pentagonalen Dodecahedrane waren die Prognosen für Cyclisierungen der Seco-Vorstufen (**14**–**20** (**B**–**K**), **16**–**21** und **17**–**19** (**D**–**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 pyramidaler 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**–**23** (**A**–**I**) sein. In ersten, reversibel (Bedingungen I) sowie irreversibel (II) durchgeföhrten 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^[11] 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 ¹³C-NMR-Daten von **5** (C_{2v}), **19a** (C_s) 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^\ominus -Signalen keine markanten Signale für pentagonale Dodecahedrane, die aus CO_2 -Eliminierungen resultieren könnten, mit **22a** als bisher einziger Ausnahme: m/z 345 (M^\ominus , 85%), 302 ($M^\ominus - \text{HOCHN}$, 100), 274 ($M^\ominus - \text{HOCHN} - \text{CO}$, 86), 258 ($M^\ominus - \text{HOCHN} - \text{CO}_2$, 32).

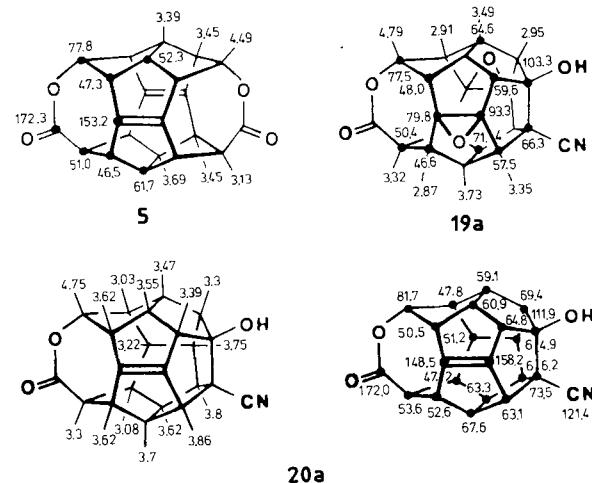


Abb. 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **5**, **19a** (CDCl_3) und **20a** ($\text{CDCl}_3/\text{D}_6\text{DMSO}$).

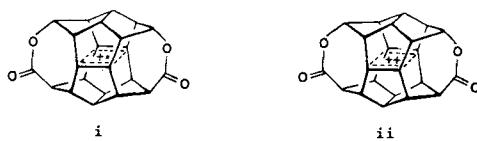
Mit den Ergebnissen dieser und der vorstehenden Mitteilung ist der präparative Zugang zu vielfältig modifizierten, gesättigten und ungesättigten Dodecahedrancen eröffnet: Unsere Routen zu multifunktionalisierten Pagodanen^[11] sind leistungsfähig, die funktionellen Gruppen können vielfältig variiert 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. Kesselmayer, *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**: $\Delta H_f^\ominus = 64.0$, $E_{\text{str}} = 74.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $d = 2.8 \text{ \AA}$, Pyra-

midalisierung: 17.8°. Pagodan **P**; $\Delta H_f^\circ = 104.1$, $E_{\text{st}} = 153.1$ kcal mol⁻¹ (W.-D. Fessner, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986). Offensichtlich ist die Bildung solcher einatomiger Brücken erst nach Öffnung des Pagodan-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, $F_p > 290^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3420, 2960, 2225, 1760, 1695 \text{ cm}^{-1}$. 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^{6,18}.0^{7,16}.0^{8,14}.0^{15,24}.0^{17,23}]tetraacosan-10,21-dion **3**: farblose Kristalle, $F_p > 320^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960, 1700 \text{ cm}^{-1}$. 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^{16,20}.0^{16,21}]hexacosan-11,24-dion **9**: farblose Kristalle, $F_p > 320^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2940, 1725 \text{ cm}^{-1}$. 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, $F_p > 320^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2965, 2230, 1765, 1695 \text{ cm}^{-1}$. 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, $F_p > 320^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2910, 2240, 1715, 1230 \text{ cm}^{-1}$. 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 (CH_2Cl_2 , 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? v_3 von TiF_4 und TiF_3 sowie ihre Bedeutung für die Struktur von TiF_2 **

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 TiF_3 zugeordnet wurde, auf TiF_4 zurückzuführen ist und eine TiF_2 zugeordnete Bande von TiF_3 stammt. Der für „ TiF_2 “ angegebene Winkel von 120° kann so mit dem Vorliegen von trigonal-planarem TiF_3 erklärt werden. „ TiF_2 “ war das Schlüsselmolekül in den Diskussionen über nichtlineare AB_2 -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 Metalldi- und -trihalogenide zusammen^[1]. Den Dichloriden MCl_2 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 MF_2 von Ca, Sc, Ti und V galten als nichtlinear, die übrigen als linear. Die Bindungswinkel für ScF_2 und VF_2 (beide monoisotop) wurden durch Analogie zu denen benachbarter Moleküle bestimmt^[4]. So nehmen die experimentellen Strukturzuordnungen bei CaF_2 ^[5] und TiF_2 ^[6] Schlüsselpositionen für die Postulierung nichtlinearer Strukturen für diese MX_2 -Spezies ein.

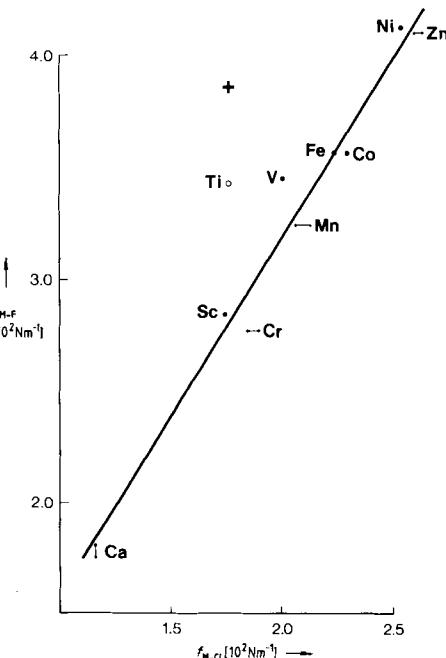


Abb. 1. Auftragung von $f_{\text{M}-\text{F}}$ über $f_{\text{M}-\text{Cl}}$ für MX_2 -Spezies in Argonmatrices.

Abbildung 1 zeigt die mit Simple-Valence-Force-Field-Rechnungen erhaltenen Kraftkonstanten der Bindungsstreckenschwingungen $f_{\text{M}-\text{F}}$ und $f_{\text{M}-\text{Cl}}$ für in Argonmatrices isolierte MX_2 -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.