

[8] Kristallstrukturdaten bei 233 K: orthorhombisch, Raumgruppe *Cmc*2 (alternative Aufstellung von Nr. 40, *Ama*2),  $a = 25.391(5)$ ,  $b = 28.071(5)$ ,  $c = 26.335(5)$  Å,  $V = 18\,769.4(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . 3973 Reflexe mit  $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) für die Strukturlösung und -verfeinerung verwendet;  $R = 0.0757$ . Die Probe wurde in einem Quarz-Kapillarrohr fixiert, in dem gleichzeitig Mutterlauge vorhanden war, um den Verlust von Diethylether und den daraus folgenden Kristallinitätsverlust zu verhindern. Die  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+\text{I}^-$ -Ionen und die Diethylether-Moleküle im Kristall waren in wechselndem Ausmaß fehlgeordnet, was zu mehreren nicht sinnvollen Bindungsparametern und großen Temperaturfaktoren bei ihnen führte. Es konnte kein völlig befriedigendes Fehlordnungsmodell hergeleitet werden; dies wurde – da das Anion wohl geordnet war – nicht weiter verfolgt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54171, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] A. Goiffon, B. Spinner, *Chim. Minérale* 12 (1975) 316.

[10] J. P. Chesick, F. Doany, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 1076; J. A. C. van Ooijen, J. Reedijk, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1184; M. Habenschluss, B. C. Gerstein, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 852.

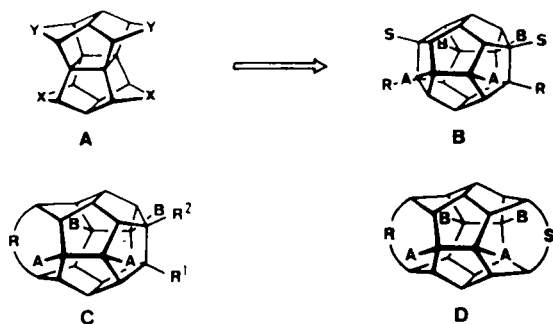
[11] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatrick, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 871; M. H. Chisholm, J. C. Huffman, R. Kelly, *ibid.* 19 (1980) 2762.

[12] S. Lincoln, S. A. Koch, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1594.

## Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: Eine leistungsfähige Variante – neue Substitutionsmuster\*\*

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

Mit leistungsfähigen Synthesen für 4,9,14,19-tetrasubstituierte Pagodane **A**<sup>[1]</sup> haben wir einen breiten Zugang zu Dodecahedranen **B** und homologen Dodecahedranen **C**, **D** eröffnet<sup>[2,3]</sup>. Der über den „ästhetischen Reiz“ hinausgehende Wert dieser carbo- und heterocyclischen Verbindungsklassen wird nicht zuletzt von der Möglichkeit zur gezielten Variation des Substitutionsmusters bestimmt<sup>[4]</sup>. Im Falle der Dodecahedrane **B** ließen sich über die Aldol-Route (ausgehend von **A**,  $\text{X} = \text{CHCO}_2\text{R}$ ,  $\text{CHCN}$ ;  $\text{Y} = \text{C}=\text{O}$ ) bis zu acht Gerüstpositionen gezielt funktionalisieren<sup>[1–3]</sup>.

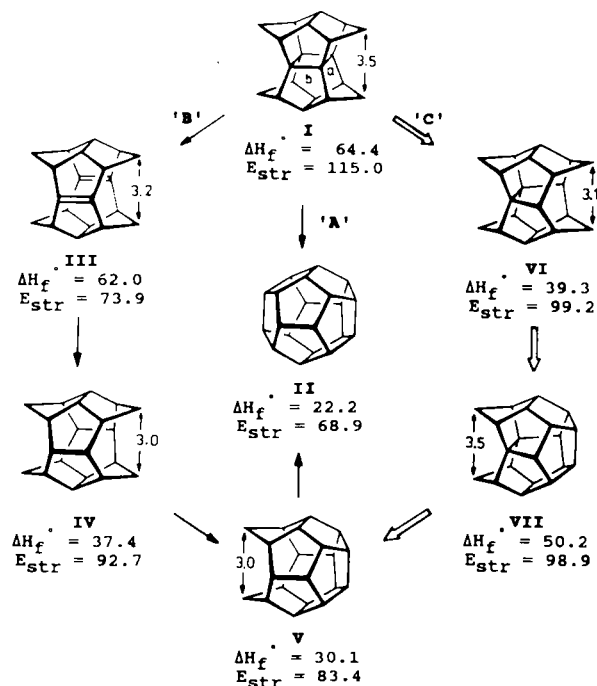


Mit der hier vorgestellten  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Variante (ausgehend von **A**,  $\text{X} = \text{CHA}$ ;  $\text{Y} = \text{CHL}$ ; vgl.<sup>[2]</sup>, dort „d“ in der Legende von

[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. R. Pinkos, Dipl.-Chem. J.-P. Melder  
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. Prof. Dr. H. Fritz, Dr. D. Hunkler und Dr. M. Keller 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, Dr. W.-D. Fessner, Dr. C. Rücker und Dr. L. Knothe für hilfreiche Diskussionen.

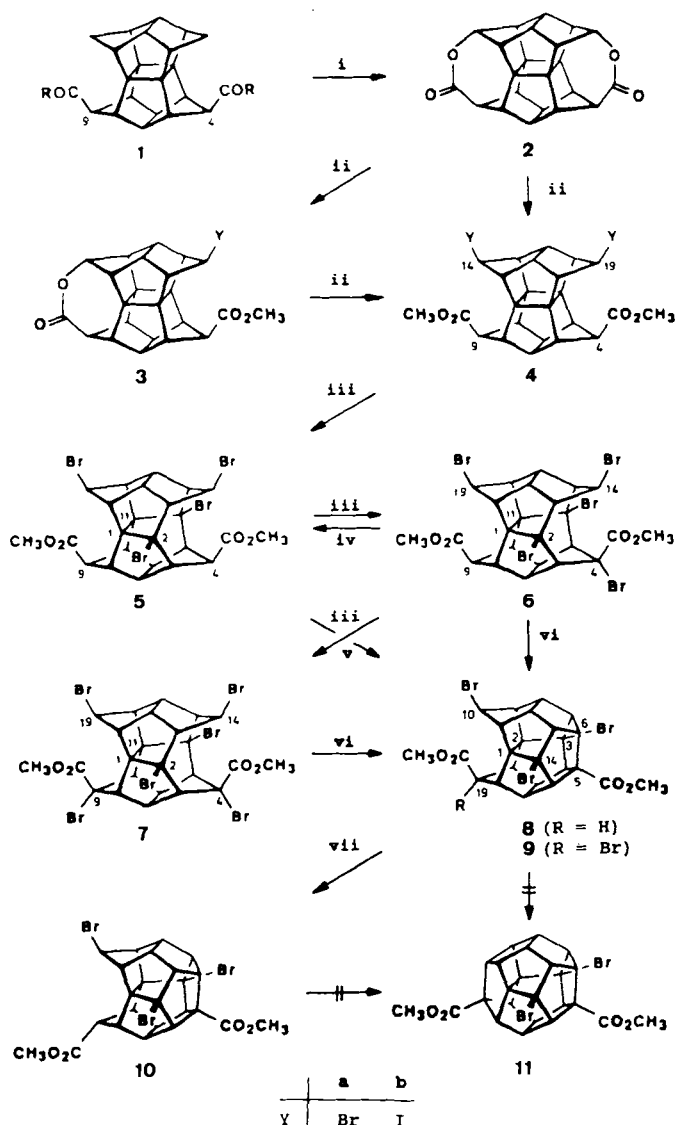
Schema 1) wird eine signifikante Ausweitung unseres Synthesekonzepts erreicht<sup>[5]</sup>. Präparativ in der Realisierung zusätzlicher Substitutionsmuster (z. B. **16,21**) und thermodynamisch ungünstiger C-C-Verknüpfungen (z. B. **25**)<sup>[6]</sup> sowie methodisch insofern, als mit der Reaktionsfolge  $\text{I} \rightarrow \text{VI} \rightarrow \text{VII} \rightarrow \text{V} \rightarrow \text{II}$  (Schema 1) auch die dritte ('C') der



Schema 1. Alternative Pagodan → Dodecahedran-Routen ('A', 'B', 'C'). MM2-berechnete  $\Delta H_f^\circ$ - und  $E_{\text{str}}$ -(Spannungsenergie-)Werte [kcal mol<sup>-1</sup>].

ursprünglich formulierten Pagodan → Dodecahedran-Routen<sup>[7]</sup> verwirklicht werden konnte ('A'<sup>[8]</sup>, 'B'<sup>[9]</sup>); mit den Grundkohlenwasserstoffen war die entsprechende Folge von hydrierenden C-C-Spaltungen und dehydrierenden C-C-Verknüpfungen auf der Stufe des kinetisch außergewöhnlich beständigen **VI** gescheitert. Ein bemerkenswerter Aspekt dieser 'C'-Route ist das Auftreten der von **VII** abgeleiteten „Isododecahedrane“<sup>[10,11]</sup>. Allerdings müssen Flucht- (L) und Acceptorreste (A) bei der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Route auf der Pagodanstufe eingeführt werden (**A**,  $\text{X} = \text{CHA}$ ;  $\text{Y} = \text{CHL}$ ), und die lateralen C-C-Verknüpfungen (X, Y) sind erst nach Öffnung des Pagodan-Vierlings (I, a) möglich<sup>[2,3]</sup>. Somit mußte geklärt werden, wie sich die elektronegativen Funktionalitäten auf die Modalitäten der Vierringöffnung, also auf photochemische Bromaddition sowie Bromeliminierung, auswirken und welche Sorte von Fluchtgruppen mit den hierzu notwendigen drastischen Reaktionsbedingungen kompatibel sind.

Edukte der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Route sind Pagodane **4** (vgl. **A**) mit den Fluchtgruppen an C-14(19) in *anti*- und den Acceptorresten an C-4(9) in *syn*-Stellung (Schema 2). Nachdem die Ausbeute bei der Umwandlung des aus der Pagodan-Synthese effizient zugänglichen Biscarboxamids **1** ( $\text{R} = \text{NH}_2$ ) zum Bislacton **2** von ursprünglich 35% auf 70%<sup>[3]</sup> erhöht werden konnte, wurde **2** zum Intermediat der Wahl für die regio-spezifische Einführung der *anti*-Y-Fluchtgruppen<sup>[12]</sup>. Mit  $\text{Me}_3\text{SiY}$  ( $\text{Y} = \text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) ließen sich in 10-mmol-Ansätzen das Dibromid **4a** und das Diiodid **4b**<sup>[13]</sup> in praktisch quantitativer Ausbeute herstellen; Erst- (**2** → **3**) und Zweitsubstitution (**3** → **4**) sind kinetisch so weit differenziert, daß die anderweitig nützlichen Intermediate **3a,b** (siehe unten) selektiv isolierbar werden. Die nach bewährtem Vorgehen<sup>[3]</sup> geplante



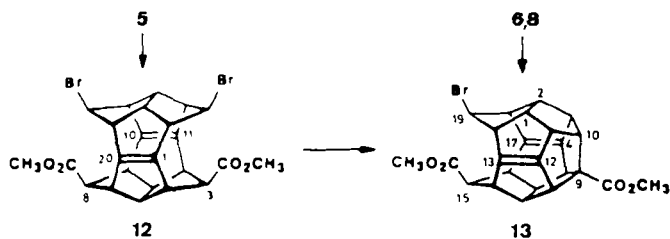
Schema 2. i: 1.  $I_2$ ,  $Pb(OAc)_4$ ,  $CH_2Cl_2$ , Rückfluß,  $h\nu$ ; 2.  $HOAc$ ,  $HCl$ , Rückfluß; 3.  $EtOH$ ,  $NaBH_4$ ; 4.  $Benzol$ ,  $DMF$ ,  $(COCl)_2$ ; ii: 1.  $CHCl_3$ ,  $Me_3SiBr$  ( $Me_3SiI$ ), Rückfluß; 2.  $MeOH$ ; 3.  $CH_2N_2$ ; iii:  $CH_2Cl_2$ ,  $Br_2$ , Rückfluß,  $h\nu$ ; iv:  $CH_2Cl_2$ ,  $PtO_2$ ,  $H_2$ ; v:  $THF$ ,  $NaH$  (1 Äquiv.); vi:  $DMF$ ,  $Zn$ ,  $NaI$ ,  $100^\circ C$ ; vii:  $THF$ ,  $NaH$  (5 Äquiv.).

Vierringöffnung  $4 \rightarrow 5$  machte – wie auf der Aldol-Route<sup>[2]</sup> – Schwierigkeiten, da die photochemische Bromaddition durch die vier elektronegativen Substituenten erheblich verlangsamt wird. Unter deshalb drastischeren Bedingungen findet im Diiodid **4b** Halogenaustausch zum Dibromid **4a** statt; in **4a** ist bei vollständigem Umsatz Folgebromierung zum Pentabromid **6** und (untergeordnet) Hexabromid **7** (bei Raumtemperatur (RT) in  $CDCl_3$  liegen Rotamere vor, NMR) nicht vermeidbar. Wirksame Abhilfe war geschaffen, als das Bromidgemisch weitgehend zu **6** (92% neben 5% **7**, Ansatz 2 mmol) vereinheitlicht werden konnte; zudem läßt sich in **6** der Bromsubstituent an C-4 über Platin selektiv abhydrieren (100% **5**, keine Cyclisierung zu **8**<sup>[6]</sup>). Der bei den Grundgerüsten (VI  $\rightarrow$  VII) erheblich endotherme und nicht erreichte Ringschluß gelingt sowohl durch Deprotonierung in **5** als auch reduktiv in **6** (**7**), wobei erwartungsgemäß jeweils nur die „offene“ Seite ( $d(C4-C14)$  ca.  $3.1 \text{ \AA}$ ) partizipiert. Die Ausbeuten an Tri- und Tetrabrom-isododecahedran-dicarbonsäureester **8** bzw. **9** liegen reproduzierbar über 85%. Versuche, über **8** oder **9** durch C-C-Verknüpfung auf der „geschlossenen Seite“ ( $d(C10-C19)$  ca.  $3.5 \text{ \AA}$ ) zum

extrem gespannten Dehydrododecahedran-Derivat **11** zu kommen, blieben erfolglos. Bei Einsatz unterschiedlicher Basen- oder Reduktionssysteme wird mit **8** Epimerisierung zu **10** und mit **9** die Bildung eines komplexen Produktgemisches (ohne **11**) beobachtet.

Auch bei der Herstellung des Bisecododecahedradiens **12** durch 1,4-Bromeliminierung aus **5** – die Konkurrenz der reduktiven Recyclisierung zu **4** macht hohe Reaktionstemperaturen notwendig – waren wegen der zusätzlichen Bromsubstituenten Komplikationen zu erwarten. Die mit  $Zn/NaI/Na_2SO_3$  ( $DMF$ ,  $153^\circ C$ ) bei sehr kurzen Reaktionszeiten (10 s) und ca. 90proz. Umsatz vergleichsweise niedrige, aber nicht unbedingt endgültige Ausbeute von 58–62% **12** und 2% **3a** spiegelt primär die Unbeständigkeit dieses Diens wider; zudem ist 1,4-Bromeliminierung unter Beteiligung des Bromsubstituenten an C-19 wahrscheinlich (vgl. die hohe Ausbeute mit **4** (**5**) in<sup>[6]</sup>). Auch in der als Eintopfreaktion bei  $130^\circ C$  unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführten Umwandlung des Pentabromids **6** zum Seco-dien **13** werden nach quantitativem Umsatz chromatographisch bislang nur ca. 60% **13** neben ca. 10% **8** isoliert. Vermutlich entsteht **13** bevorzugt über das Zinknolat (C-3) von **12**; im Kontrollversuch ist jedenfalls die 1,4-Bromeliminierung aus **8** sehr viel langsamer und unselektiver als diejenige aus **6**.

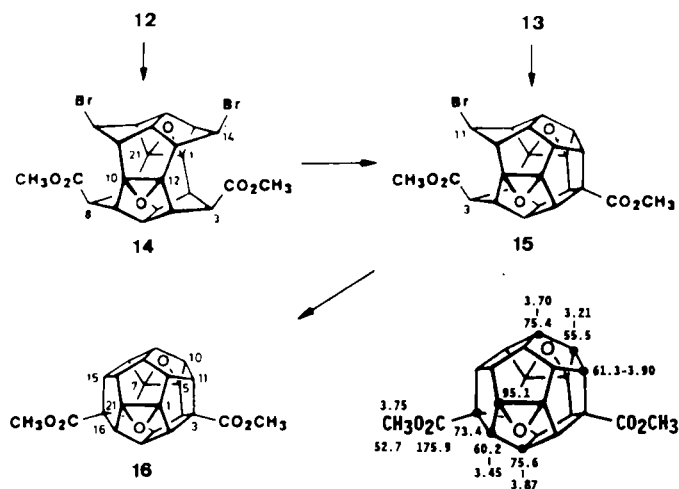
Das Biseco-dien **12** ( $d(C1-C11)$  ca.  $2.7 \text{ \AA}$ ,  $\delta_{C1} = 155.7$  ( $CDCl_3$ )) zeigt die für dieses Gerüst (*Z,Z*- oder *E,E*-Cyclodeca-1,6-dien-Untereinheiten) bekannte Transannularreaktivität: Einheitliche  $[\pi_2 + \pi_2]$ -Cycloaddition zu **4a** bei sensibilisierter (Aceton) Anregung, einheitliche Homo-1,4-Addition von Brom zu **5**. Das hier in Form von **13** erstmals isolierte Secododecahedradien-Gerüst hat als „Zwitter“ aus Bisecododecahedradien- (**12**,  $d_{\pi-\pi}$  ca.  $2.7 \text{ \AA}$ ) und Dodecahedra-1,16-dien-Skelett ( $d_{\pi-\pi}$  ca.  $3.5 \text{ \AA}$ ; vgl.<sup>[6]</sup>, dort **10**) Modellwert. Transannulare Wechselwirkung zwischen den in einer Ebene, aber nicht parallel angeordneten CC-Doppelbindungen von **13** (laut Röntgenstrukturanalyse  $d(C13-C17) = 2.849 \text{ \AA}$  und  $d(C4-C12) = 3.195 \text{ \AA}$ <sup>[6, 14]</sup>) manifestiert sich im UV-Spektrum ( $CH_3CN$ ) durch ein Maximum bei  $263 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 25$ ) und durch stark unterschiedliche Pyramidalisierung der  $sp^2$ -C-Atome, wie aus den  $^{13}C$ -NMR-Verschiebungen der olefinischen Kohlenstoffatome hervorgeht ( $\delta = 149.8$  (C-13, -17),  $172.2$  (C-4, -12)). Die Transannularreaktivität des „Zwitter“ **13** ist noch nicht in allen Details geklärt. Wie in **12** wird Brom rasch und regiospezifisch im Homo-1,4-Sinn addiert, und zwar unter Rückbildung von **8**; Addition an C-13(17) wäre energetisch sehr viel ungünstiger. Hingegen führt Belichtung in Aceton nicht zum  $[\pi_2 + \pi_2]$ -Cycloaddukt, einem Dehydropagodon-Derivat.



Die Synthese von **12** und **13** ermöglicht weitere Modifizierungen der Dodecahedran-Sphäre, die eng mit einer stufenweisen Abwandlung der CC-Doppelbindungen und mit der Reaktivität der zugehörigen einfach ungesättigten Gerüste („hyperstabil“ vs. „nicht-hyperstabil“) verknüpft sind. Es versteht sich, daß sich das hier mit den gesättigten Dodeca-

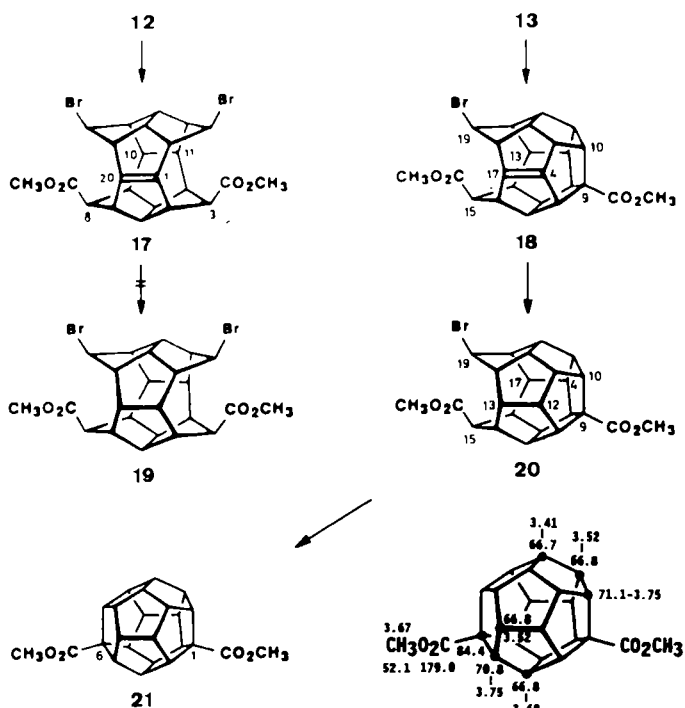
hedranen **16** und **21** exemplifizierte Vorgehen auf mannigfaltig variierte Derivate übertragen läßt; Beispiele sind die Herstellung der nachstehend<sup>[6]</sup> nicht aufgeführten, durch einfache Epoxidierung oder Hydrierung von **12** oder **13** zugänglichen, einfach ungesättigten Analoga von **16** und **21**.

Die Diene **12** und **13** werden durch überschüssige Benzoylperoxycarbaminsäure (4 Äquiv.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT) quantitativ zu den Diepoxiden **14** bzw. **15** oxidiert. Der jeweils deutlich exotherme Ringschluß durch Transannulärsubstitution von **14** ( $d(\text{C3-C14})$  ca.  $3.2 \text{ \AA}$ )<sup>[1]</sup> zu **15** und von **15** ( $d(\text{C3-C11})$  ca.  $3.3 \text{ \AA}$ ) zu **16** (vgl.<sup>[2]</sup>, dort  $7 \rightarrow 14 \rightarrow 15$ ) ist über NaH (2 Äquiv., THF, RT) quantitativ (ca. 40% bezogen auf **1**).  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie des Diepoxydodecahedran-dicarbonsäureesters **16** (Fp =  $280-283^\circ\text{C}$ ) ist durch fünf  $^1\text{H}$ - ( $J_{10,11} = 11.2 \text{ Hz}$ ) und sieben  $^{13}\text{C}$ -NMR-Skelettsignale entsprechender Intensität ausgewiesen (Zuordnungen durch COSY-, NOE- und selektive Entkopplungsexperimente gesichert). Im Massenspektrum von **16** ( $m/z$  [%]  $404(M^+, 100)$ ,  $344(40)$ ,  $285(21)$ ) ist das Signal des aus der Abspaltung der beiden Esterreste resultierenden Fragmentions ( $m/z$  285, protoniertes Diepoxydodecahedradien) bemerkenswert intensiv<sup>[6]</sup>.

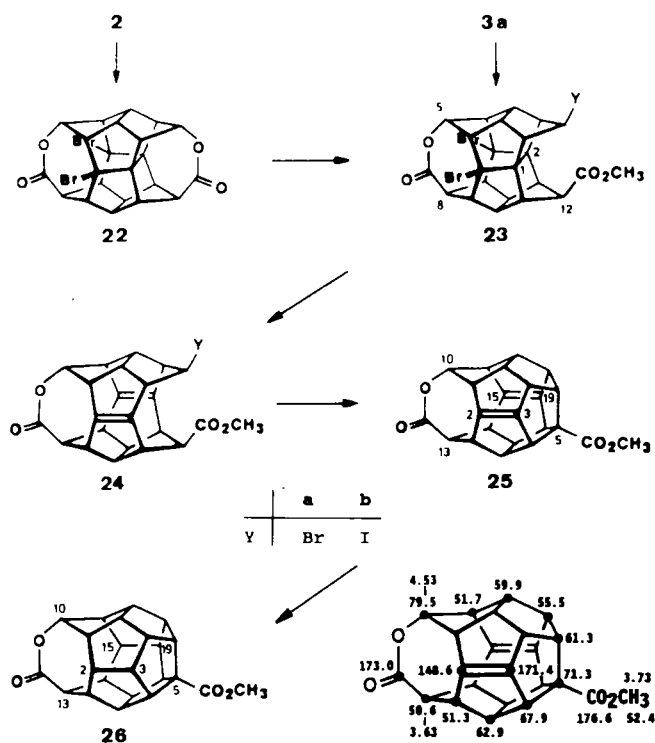


Der Verlauf der Hydrierung von **12** und **13** mit Diimid ( $(\text{KOOCN})_2$ , HOAc; 26 Äquiv.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ , RT) ist wie erwartet unterschiedlich (vgl.<sup>[9]</sup>, dort  $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$  in Abb. 1, sowie<sup>[2]</sup>, dort  $A \rightarrow B \rightarrow C$  und  $G \rightarrow H \rightarrow I$  in Schema 1): Das Biseco-en **17** erweist sich als hyperstabil (kein **19**), das Seco-en **18** reagiert rasch zu **20** weiter. **20** ( $d(\text{C15-C19})$  ca.  $3.0 \text{ \AA}$ ) cyclisiert über NaH (THF, RT) quantitativ (ca. 45% bezogen auf **1**) zum NMR-spektroskopisch voll analysierten  $\text{C}_{2v}$ -Dodecahedran-1,6-dicarbonsäureester **21** (Fp =  $190-192^\circ\text{C}$ ). Auch dessen Massenspektrum ( $m/z$  [%]  $376(M^+, 14)$ ,  $344(10)$ ,  $316(100)$ ,  $257(58)$ ,  $256(34)$ ) weist relativ intensive Signale für (protonierte) Dodecahedradiene ( $m/z$  257, 256)<sup>[6]</sup> auf.

Der Wert der  $S_{\text{N}}2$ -Variante für endotherme Umsetzungen wird eindrucksvoll belegt durch die direkte Cyclisierung der Diene **12** und **13** zu Dodecahedradienen<sup>[6]</sup> sowie die Cyclisierung des homologen Seco-diens **24b** zum homologen Dodecahedradien **25** (vgl.<sup>[3]</sup>, dort  $A \rightarrow I$  ( $\Delta\Delta H_f^\circ = +13.5$ ,  $\Delta E_{\text{str}} = +23.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) in Schema 1) und das Ausbleiben der entsprechenden Aldolcyclisierung<sup>[3]</sup>). Für die Vorstufen **24a, b** wurden zwei Syntheserouten verfolgt: In dem aus **2** hergestellten Dibrombislacton **22** wird selektiv der auf der „geschlossenen“ Seite stärker gespannte Lactonring von Nucleophilen geöffnet, z. B. mit  $\text{Me}_3\text{SiI}$  (20 Äquiv.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 12 h). Nach O-Si-Spaltung ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) und Veresterung



( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) beträgt die Ausbeute an **23b** über 95%. Bei der 1,4-Bromeliminierung im Iodid **23b** unter den auf die Anwesenheit des Iodsubstituenten ausgerichteten Bedingungen (NaI,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , DMF,  $153^\circ\text{C}$ , 30 min) ist die Ausbeute an chromatographisch isoliertem Dien **24b** noch auf 45% (neben ca. 10% des bekannten<sup>[3]</sup> Dienbislactons) beschränkt. Ökonomischer könnte die dank der Verfügbarkeit des Monobromids **3a** mögliche Alternative werden, zumal die photochemische Bromaddition zu **23a**, energetisch günstiger, ausschließlich auf dessen Lacton-Seite erfolgt. **24b** wird unter den bei **14/16** und **20/21** bewährten Bedingungen (NaH, THF, RT) einheitlich zu **25** umgewandelt (ca. 25% bezogen auf **1**). Verbindung **25** (Fp =  $280-283^\circ\text{C}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} =$



1720 cm<sup>-1</sup>) kann chromatographiert, kristallisiert und im Festzustand aufbewahrt werden (0 °C), wird aber vor allem in Lösung von Sauerstoff rasch angegriffen.

Die relative Anordnung der CC-Doppelbindungen in diesem einseitig aufgeweiteten und „geplätteten“ Dodecahedradien **25**<sup>[6]</sup> ( $\pi$ - $\pi$ -Transannularabstände 2.9 bzw. 3.1 Å<sup>[3]</sup>) entspricht weitgehend der im Seco-dien **13**<sup>[14]</sup>. Strukturtypisch sind die vergleichsweise kleinen vicinalen H,H-Kopplungskonstanten (z. B.  $J_{1,13} = 6.8$ ,  $J_{9,10} = 7.1$  Hz) sowie die stark unterschiedlichen <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen der olefinischen Zentren. Elektronenbeschuss führt unter CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H-Eliminierung zu einem intensiven (protonierten) Trienlacton-Fragment ( $m/z$  [358(*M*<sup>+</sup>), 298(64)]. Wie in **13** wird Brom regio-spezifisch auf der „Dodecahedradien-Seite“ (C-3(19)) addiert; die Hydrierung mit Diimid (Überschuß) führt einheitlich zum Homododecahedran **26**.

Fazit: Auf der Basis leistungsfähiger Synthesen für entsprechend substituierte Edukte wird der Anwendungsbereich der Pagodan → Dodecahedran-Route durch die S<sub>N</sub>2-Variante erheblich erweitert. Es gibt zudem Hinweise, daß der Aufwand bei der Bereitstellung der zentralen Intermediate **12** und **13** drastisch verringert werden könnte: Aus dem Pagodan-*syn,syn*-dicarbonsäureester **1** (R = OCH<sub>3</sub>) läßt sich durch extensive photochemische Bromierung (2,12-Di- → 2,4,12-Tri- → 2,4,9,12-Tetra- → 2,4,9,12,14-Pentabromid, anschließend unselektiv) gefolgt von Bromierung (an C-19) mit *N*-Bromsuccinimid bei beschränktem Umsatz (25–40%) hochselektiv das Hexabromid **7** herstellen und mit nur geringfügigem Materialverlust isolieren; noch unzureichend ist aber das Ergebnis der Umwandlung von **7** zu **12** (**13**)<sup>[15]</sup>.

Eingegangen am 14. August 1989 [Z 3500]

- [1] J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **101** (1989) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 300; R. Pinkos, G. Rihs, H. Prinzbach, *ibid.* **101** (1989) 312 bzw. **28** (1989) 303.
- [2] J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **101** (1989) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 305.
- [3] R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **101** (1989) 319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 310.
- [4] Mono- und Bifunktionalisierungen wurden von Paquette et al. kürzlich beschrieben: L. A. Paquette, J.-C. Weber, T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1303; G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *ibid.* **110** (1988) 1304.
- [5] Auszug aus den Dissertationen von R. Pinkos und J.-P. Melder, Universität Freiburg 1990.
- [6] J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **102** (1990) 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) Nr. 1.
- [7] W.-D. Fessner, Dissertation, Universität Freiburg 1986; W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **99** (1987) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 451.
- [8] W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, J. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, W. D. Roth, P. von R. Schleyer, A. B. McEwen, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **99** (1987) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 452; G. Lutz, D. Hunkler, G. Rihs, H. Prinzbach, *ibid.* **101** (1989) 307 bzw. **28** (1989) 298.
- [9] 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.
- [10] Die Problematik bei der Nomenklatur dieser komplexen, zum Teil hochsymmetrischen Polycyclen nach dem von-Baeyer-System liegt in der Wahl der Hauptbrücke aus der Vielzahl von Nullbrücken. In dieser Arbeit wurden die systematischen Namen und Bezifferungen mit dem Programm „POLCYC“ (computergerechte Fassung der IUPAC-Regel A-32 sowie ihrer vom CAS vorgeschlagenen Präzisierung) erstellt (G. Rücker und C. Rücker, noch unveröffentlicht). Mehrere ältere Namen [1–3] wurden mit dem Computerprogramm korrigiert: **13**: 19-*anti*-Brom-decacyclo[9.9.0.0<sup>2,18</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>4,17</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>6,16</sup>.0<sup>7,14</sup>.0<sup>8,12</sup>.0<sup>13,20</sup>]jcosa-4(17),12-dien-9,15-*syn*-dicarbonsäure-dimethylester. – **16**: 6,22-Dioxatridecacyclo[10.10.0.0<sup>1,21</sup>.0<sup>2,19</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,18</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>6,10</sup>.0<sup>7,17</sup>.0<sup>8,15</sup>.0<sup>9,13</sup>.0<sup>14,21</sup>.0<sup>16,20</sup>]docosa-3,16-dicarbonsäure-dimethylester. – **25**: 12-Oxo-11-oxaundecacyclo[11.9.0.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>4,22</sup>.0<sup>5,20</sup>.0<sup>6,18</sup>.0<sup>8,17</sup>.0<sup>10,16</sup>.0<sup>14,21</sup>.0<sup>15,19</sup>]docosa-2,15(19)-dien-5-carbonsäure-methylester.

- [11] L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, W. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5441; L. A. Paquette, T. Kobayashi, M. A. Kesselmayr, J. C. Gallucci, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 2921, zit. Lit.; vgl. jüngste Übersicht: L. A. Paquette, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1051.
- [12] Ebenfalls möglich und präparativ wichtig ist die zweifache Substitution durch C-Nucleophile (F. Wahl, H. Prinzbach, unveröffentlicht).
- [13] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren (<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz), <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz), IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert. Beispielsweise **2,12,14-anti,19-anti**-Tetrabromdecacyclo[9.9.0.0<sup>1,8</sup>.0<sup>2,15</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,12</sup>.0<sup>6,10</sup>.0<sup>11,18</sup>.0<sup>13,17</sup>.0<sup>16,20</sup>]jcosa-4-*syn,9-syn*-dicarbonsäure-dimethylester **5**: Fp = 231–240 °C (Zers.). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2985$ , 2940(C-H), 1720(C=O) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.70$  (br.s., 14s-H), 4.20 (br.s., 19s-H), 3.85 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.76 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.74 (m, 16-, 17-H), 3.69 (m, 3-, 5-H), 3.66 (m, 13-, 15-H), 3.31 (m, 8-, 10-H), 3.14 (m, 18-, 20-H), 2.98 (m, 6-, 7-H), 2.68 (m, 9a-H), 2.53 (t, 4a-H);  $J_{3,4} = 5.1$  Hz. <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 172.3$ (CO), 171.7(CO), 93.1(C-2, -12), 78.0(C-1, -11), 61.0(C-13, -15), 57.0(C-16, -17), 56.6(C-6, -7), 55.1(C-14), 54.3(C-19), 53.8(C-4), 52.9(OCH<sub>3</sub>), 52.6(C-18, -20), 52.4(OCH<sub>3</sub>), 52.2(C-3, -5), 50.7(C-9), 47.4(C-8, -10). – **3,10-anti,14-Tribromundecacyclo[9.9.0.0<sup>1,14</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>4,17</sup>.0<sup>5,15</sup>.0<sup>6,13</sup>.0<sup>8,12</sup>.0<sup>16,20</sup>]jcosa-5,19-syn**-dicarbonsäure-dimethylester **8**: Fp = 220–221 °C. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3000$ , 2975(C-H), 1730(C=O) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.27$  (m, 10s-H), 3.85 (t, 6-H), 3.77 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.72 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.57 (m, 18-, 20-H), 3.54 (m, 8-, 12-H), 3.42 (m, 9-, 11-H), 3.33 (m, 4-, 15-, 16-, 17-H), 3.21 (m, 7-, 13-H), 2.67 (m, 19a-H);  $J_{6,7} = 10.5$ ,  $J_{18,19} \approx 2$ ,  $J_{9,10} \approx 1.5$  Hz. <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 174.5$ (CO), 172.2(CO), 96.8(C-3, -14), 79.7(C-1, -2, -5), 67.8(C-6), 64.7(C-4, -15), 61.3(C-16, -17), 60.9(C-8, -12), 59.7(C-7, -13), 56.3(C-9, -11), 54.1(C-10), 52.7(OCH<sub>3</sub>), 52.1(OCH<sub>3</sub>), 51.3(C-18, -20), 50.2(C-19).
- [14] G. Rihs, U. Reifentahl, H. Irngartinger, P. R. Spurr, G. Lutz, R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Prinzbach, unveröffentlicht.
- [15] K. Weber, R. Pinkos, H. Prinzbach, unveröffentlicht.

## Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: Dodecahedradiene – außergewöhnlich „pyramidalisierte“, isolierbare Olefine \*\*

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

Besonders reizvolle Funktionalitäten auf der Oberfläche des regulären pentagonalen Dodecahedrans<sup>[1,2]</sup> sind CC-Doppelbindungen<sup>[3]</sup> (Schema 1): Einerseits erzwingt das rigide<sup>[4]</sup> sphärische Gerüst eine außergewöhnlich starke Pyramidalisierung der sp<sup>2</sup>-Zentren, d. h. *syn*-Abbiegung an den CC-Doppelbindungen<sup>[3,5,6]</sup>, andererseits sollten diese sehr reaktiven CC-Doppelbindungen durch günstig platzierte H-Atome sterisch gegenüber Dimerisierung/Polymerisierung wirksam abgeschirmt sein. Ein vierfach substituiertes pentagonales Dodecahedren (Stammverbindung **A**) erwies sich in der Tat als kristallin isolierbar<sup>[7]</sup>; mehrfach ungesättigte Dodecahedrane waren durch intensive Signale in Massenspektren ausgewiesen<sup>[1,7,8]</sup>. Zwei- und mehrfach ungesättigte Dodecahedrane wie das D<sub>2h</sub>-Dien **B**, das C<sub>2v</sub>-Trien **C** und das D<sub>2h</sub>-Tetraen **D**, wegen ihrer strukturellen und energetischen Besonderheiten per se eine Herausforderung, sind für uns auch im Zusammenhang mit der transannularen Elektronenwechselwirkung („σ-Homoaromatizität“) im Bissecododecahedradien-Radikalkation<sup>[9]</sup> und -Dikation<sup>[10]</sup> hochattraktiv. Erste Ergebnisse unseres Bemühens um das

[\*] 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 BASFAG gefördert. Dr. D. Hunkler und Dr. M. Keller 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, Dr. W.-D. Fessner, Dr. C. Rücker und Dr. L. Knothe für hilfreiche Diskussionen.