

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.

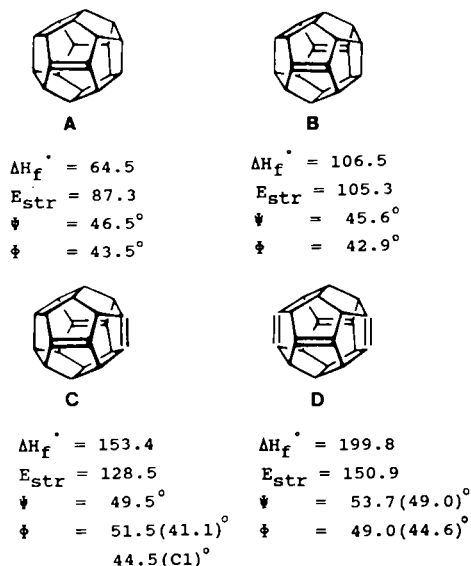
## Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: Dodecahedradiene – außergewöhnlich „pyramidalisierte“, isolierbare Olefine \*\*

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.

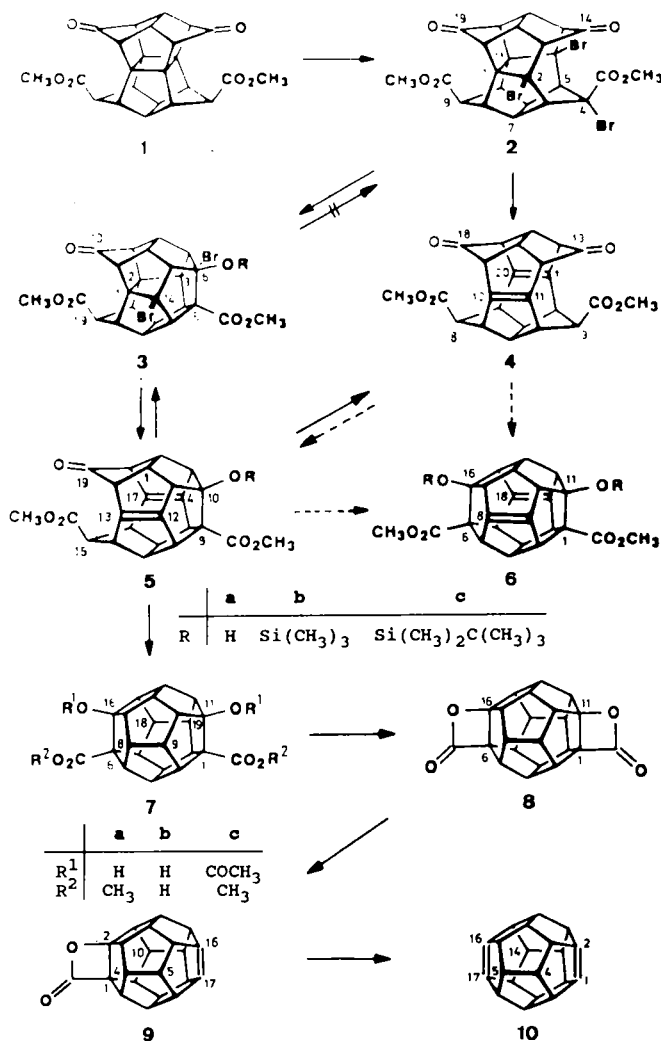


Schema 1. Dodecahedrane A–D mit Doppelbindungen. MM2-berechnete  $\Delta H_f^\circ$ - und  $E_{str}$ - (Spannungsenergie-)Werte [kcal mol<sup>-1</sup>].  $\psi$ ,  $\phi$  siehe [6].

Die **B** ( $\equiv$  **10**) sowie um zwei- und vierfach substituierte Derivate (**12** bzw. **6**) werden in dieser Mitteilung vorgestellt<sup>[11]</sup>.

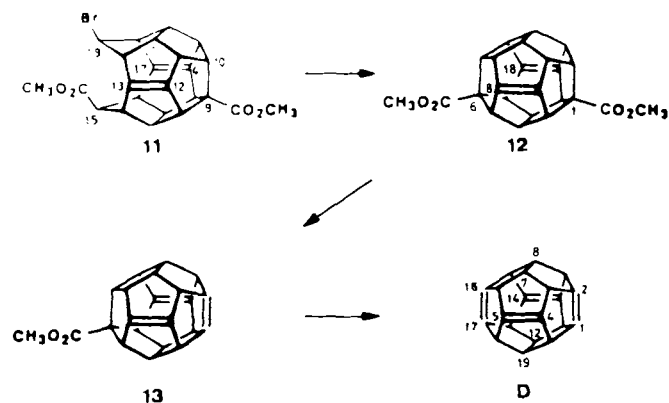
Für die Synthese des unsubstituierten Dodecahadradiens **B** ( $\equiv$  **10**) bieten sich zweifache  $\beta$ -Eliminierung oder Grob-Fragmentierung in 1,6,11,16-tetrasubstituierten Dodecahedranen **7**<sup>[7]</sup> und zweifache CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus dem Bis- $\beta$ -lacton **8** an. Wegen der voraussichtlich hohen Empfindlichkeit von **10** gegenüber Sauerstoff und Elektrophilen/Nucleophilen wurde zuerst die Gasphasenthermolyse von **8** verfolgt, zumal für **8** über die Aldol-Route (vgl.<sup>[11]</sup>) ein leistungsfähiger Zugang eröffnet werden konnte: Im Tribromid **2**<sup>[7]</sup>, selektiv aus dem Dioxopagodandicarbonsäureester **1** hergestellt, läßt sich katalytisch (Ansatz 5 mmol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 mg PtO<sub>2</sub>, 1 atm. H<sub>2</sub>, Raumtemperatur (RT)) ausschließlich die C4-Br-Bindung spalten und einheitliche Cyclisierung zum Isododecahedran-Derivat **3** (95%) auslösen<sup>[15,16]</sup>. Von den getesteten Methoden zur 1,4-Bromeliminierung<sup>[7,8]</sup> aus **3** ergab die Zn/DMF-Variante bei 120 °C (1–2 h) eine hervorragende Materialausbeute (Ansatz 2 mmol, >95%); allerdings entstand ein Gemisch aus Seco-**5a** und Biseco-dien **4**<sup>[17]</sup>. Dieses Rohgemisch wird wie folgt umgesetzt: Mit Diimid ((KOOCCN)<sub>2</sub>, HOAc; 50 Äquiv., CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH, **4** → hyperstabiles Dihydro-**4**; **5a** → Tetrahydro-**5a**), mit CH<sub>3</sub>ONa/CH<sub>3</sub>OH (2 Äquiv., Dihydro-**4** → Dihydro-**5a** → Dihydro-**6a**, Tetrahydro-**5a** → **7a**), mit Pd/C/H<sub>2</sub> (50 mg mmol<sup>-1</sup>, Dihydro-**6a** → **7a**), mit KOH/CH<sub>3</sub>OH (**7a** → **7b**) und mit Phenylsulfonylchlorid/Pyridin (2.25 Äquiv., RT, 24 h<sup>[18]</sup>). Das aus der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pyridin-Extraktionsphase isolierte Bislacton **8** ( $\tilde{\nu}_{C=O} = 1820$  cm<sup>-1</sup>;  $m/z$  (CI, NH<sub>3</sub>) 362 ( $M^+$  + 18), 318 (100, **9** + 18), 274 (48, **10** + 18), 256 (20), **10**)<sup>[19]</sup> ist für Folgeumsetzungen ausreichend rein; es kann aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ethylacetat (vorzugsweise unter Zusatz von wenig Pyridin zur Stabilisierung) kristallisiert werden (68% bezogen auf **1**), bleibt im Festzustand und in entgaster Lösung (Toluol) bis ca. 220 °C unverändert und zersetzt sich bei höheren Temperaturen unter Gasentwicklung. Bei der Thermolyse von **8** in der Gasphase (500 °C, 10<sup>-4</sup> Torr) werden am Kühlfinger bis zu 70% kristallines Dien **10** (eventuell mit Spuren an **9**) abgeschieden. Aus den NMR-Spektren (Abb. 1) ist  $D_{2h}$ -Symmetrie, aus dem Massenspektrum ( $m/z$  [%] 256 ( $M^+$ , 60), 141 (34)) die Stabilität des Moleküls ersichtlich. **10** ist in entgasten, ca. 10<sup>-2</sup> M Lösungen und im Festzustand (Inertatmosphäre) bei

Raumtemperatur über Stunden beständig, reagiert aber mit Sauerstoff rasch und unspezifisch (kein **15a**). Nach Einengen von entgasten THF-Lösungen zur Trockne ist der farblose, kristalline Rückstand noch zu ca. 70% als monomeres **10** löslich.



In diesem Zusammenhang wurden einmal mehr die Grenzen der Aldol-Variante manifestiert: Die 1,6,11,16-vierfach substituierten Dodecahadradiene **6** (vermutlich weniger reaktiv als **10**), unter anderem als potentielle Intermediate auf dem Weg zum Tetraen **D** gesucht, hatten wir ausgehend von **1** mit der Aldol-Variante über das Biseco-dien **4** vergeblich angestrebt (die C-C-Verknüpfungen **4a** → **5a** → **6a** sind erheblich endotherm; vgl.<sup>[7]</sup>, dort **A** → **G** ( $\Delta\Delta H_f^\circ = +12.4$  kcal mol<sup>-1</sup>) und **G** → **N** ( $\Delta\Delta H_f^\circ = +5.9$  kcal mol<sup>-1</sup>, in Schema 1). Auch die Verfügbarkeit der Seco-Intermediate **5a–c** brachte keinen Durchbruch; selbst bei potentiell irreversibler Reaktionsführung konnte in keinem Fall eine Cyclisierung **5** → **6** realisiert werden.

Erfreulich unproblematisch ist die Herstellung des Dodecahedra-8,18-dien-1,6-dicarbonsäureesters **12** nach der S<sub>N</sub>2-Variante über den vorstehend<sup>[11]</sup> beschriebenen *anti*-Bromseco-dien-diester **11** ( $d(C15-C19) = 3.281$  Å). Nach Rühren der entgasten THF-Lösung von **11** über NaH (2 Äquiv., 2 h, RT), Filtration und Einengen liegt reines, farbloses, kristallines **12** vor. **12** ist wie **10** sehr sauerstoffempfindlich, in Benzol, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> recht gut löslich (ca. 20 mg in 0.3 mL), thermisch beständig (in ca. 10<sup>-2</sup> M Lösungen oder im kristal-



linen Zustand bleibt **12** bei Sauerstoffausschluß über Tage unverändert). Im qualitativ registrierten UV-Spektrum ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ist, anders als im Falle von **11** oder **4** und **5**, auf einer stetig bis ca. 260 nm abfallenden Absorptionsbande kein Maximum (keine Schulter) ausgeprägt. Bezüglich der NMR-Daten von **12** (Abb. 1) sei vor allem auf die Ähnlichkeit der Verschiebung der olefinischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale mit der von C-4(**12**) des Seco-diens **11** und der von C-1(**16**) des Diens **10**, bezüglich des Massenspektrums ( $m/z$  [%] u. a. 372 ( $M^+$ , 56), 312 (100, z. B. **13**), 253 (72), 252 (58, z. B. **D**)) auf die Intensität der auf mehrfach ungesättigte Dodecahedrane zurückgehenden Signale hingewiesen.

Gemeinsam ist den Dienen **10** und **12** die Hydrierbarkeit (Pt,  $\text{H}_2$ , Diimid) beider CC-Doppelbindungen zu den Dode-

cahedranen **14a**, **b**<sup>[1]</sup>, die rasche Oxidation durch Benzoylperoxycarbaminsäure (5 Äquiv.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 5 min) zu den Diepiden **15a**, **b**<sup>[1]</sup>, die Addition von Diazomethan (10 Äquiv.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10 min) zu ca. 1:1-Gemischen der *syn/anti*-Bis(dihydropyrazole) **16a**, **b**/**17a**, **b** und von Diphenylisobenzofuran (5 Äquiv., RT, momentan) zu ca. 1:1-Gemischen der *syn/anti*-Bisaddukte **18a**, **b**/**19a**, **b**; Verbindung **18a** wurde chromatographisch rein isoliert. Die Photolyse der Dihydropyrazole **16a**/**17a** ( $\lambda_{\text{max}} = 310$  nm, Benzol, Pyrex-Gefäß, Hg-Hochdruckbrenner) ergab das Dicyclopropadodecahedran **20a** ( $m/z$  [%] 284 ( $M^+$ , 77), 97(26), 71(54), 57(100)). Die Zuordnung der Cyclopropa- $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale (Abb. 1), abweichend von der des Cyclopropadode-

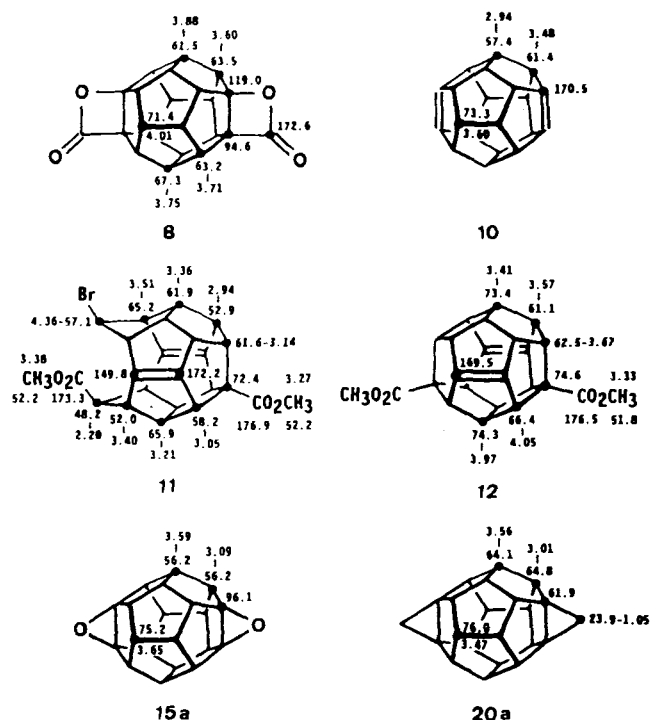
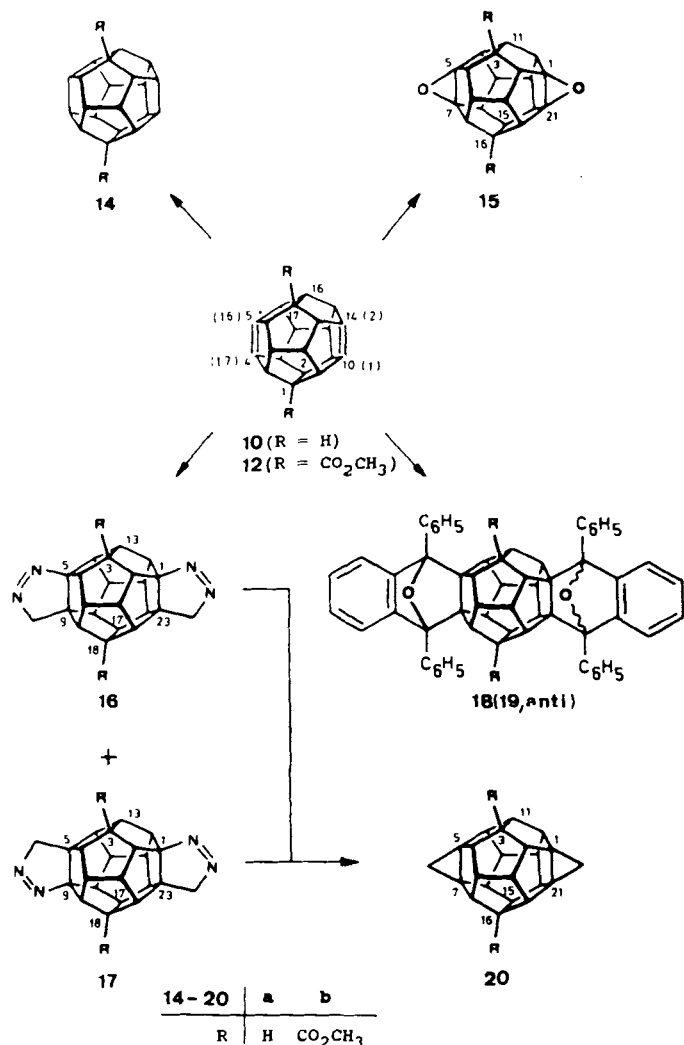
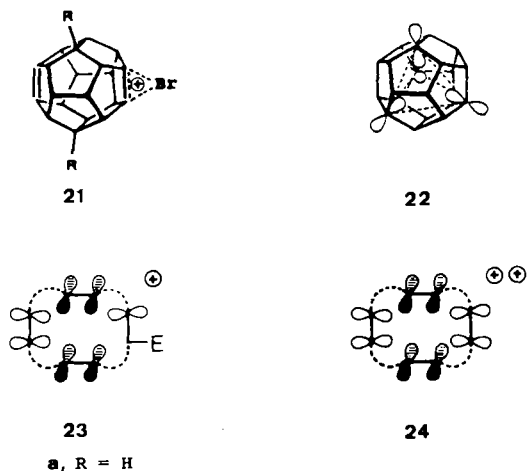


Abb. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) von **8**, **10** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), **11**, **12** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), **15a** und **20a**.



cahedrans<sup>[2, 20]</sup>, ist durch DEPT-Experimente gesichert. Die bei Raumtemperatur momentane Addition von Brom an **10** und **12** führt, anders als bei Biseco- (z. B. **4**) und Seco-dienen (z. B. **11**), zu komplexen Produktgemischen; die analog aus **21a**, **b** abgeleiteten Homo-1,4-Addukte (vgl. <sup>[1]</sup>, dort **11**) sind thermodynamisch extrem ungünstig.

**Ausblick:** Die Pagoda-Route schafft die präparativen Voraussetzungen für die Herstellung und Isolierung einfach und zweifach ungesättigter, unterschiedlich substituierter (stabilisierter) Dodecahedrane. Damit werden diverse, zum Teil widersprüchliche thermochemische Prognosen (Hydrier-, Bildungswärme) sowie Fragen der homokonjugativen Wechselwirkungen in Dienen **B** und Kationen vom Typ **21**<sup>[10, 21]</sup> experimentell überprüfbar<sup>[22]</sup>. Zu diesem Themenkomplex gehören Triene (**C**) und Tetraene (**D**), für deren Isolierbarkeit wir auf der Basis massenspektroskopischer Indizien gute Chancen sehen. Das „Innenleben“ solcher mehrfach ungesättigter Dodecahedrane, z. B. homokonjugative/homoaromatische Beziehungen im potentiell „dreidimensional-homoaromatischen“<sup>[23]</sup> Dikation **22** oder den vom Tetraen **D** abgeleiteten Kationen/Dikationen wie **23/24** ist einer der aufregenden Aspekte. Die jeweiligen transannularen p- $\pi$ - und  $\pi$ - $\pi$ -Abstände tangieren zweifellos die Grenzen



solcher Beziehungen, zumal in diesen rigiden Gerüsten Abstandsverkürzungen durch bindende Wechselwirkungen nur beschränkt möglich sind<sup>[24]</sup>. Aus dem gleichen Grund sind auch die nach MM2 berechneten Strukturparameter, speziell die hier relevanten Transannularabstände und  $\Psi(\Phi)$ -Werte<sup>[6]</sup>, durch die Unterbewertung abstoßender  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[25]</sup> vergleichsweise wenig verfälscht<sup>[26]</sup>. Hierzu aufschlußreich sind die Röntgenstrukturdaten<sup>[27]</sup> des Secodien **11** und des Diepoxids **25** (Abb. 2), wobei **25** als bislang bestes Modell für das Diengerüst **B** (**10**, **12**) gelten darf; vgl. die transannularen Abstände [Å] der Bindungen in **25** (Abb. 2), **10** [MM2, 3.52(1(2)–17(16)), 4.12(4(5)–10(14))],

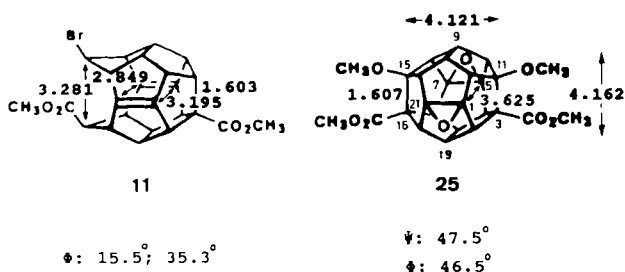


Abb. 2 Ausgewählte Röntgenstrukturdaten [Å] für das Seco-dien **11** und das Diepoxydodecahedran **25**.  $\Phi$ -Werte [6] für C-13(17)/C-4(12) in **11**,  $\Psi$ - und  $\Phi$ -Werte für C-1(5,7,21) in **25**.

4.05(7(8)–19(12))] und **D** [MM2, 3.59(1(2)–17(16)), 3.79(4(5)–10(14)), 4.12(7(8)–19(12))]. Zweifellos wird mit den ungesättigten Dodecahedranen ein weiteres faszinierendes Kapitel in der Chemie dieser Verbindungsklasse eröffnet<sup>[28]</sup>.

Eingegangen am 14. August 1989 [Z 3501]

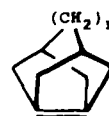
- [1] R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 102 (1990) 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) Nr. 1.
- [2] L. A. Paquette, T. Kobayashi, M. A. Kesselmayer, J. C. Galucci, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 2921, zit. Lit.; L. A. Paquette, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1051.
- [3] W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1891; A. B. McEwen, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4357; W.-D. Fessner, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986.
- [4] O. Ermer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 411.
- [5] A. Greenberg, J. F. Liebmann: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978, S. 90; G. Szeimies, *React. Intermed. (Plenum)* 3 (1983) 299; H.-U. Wagner, G. Szeimies, I. Chandrasekhar, P. von R.

Schleyer, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1210; M. Toda, K. Okada, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 2329; P. E. Eaton, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7230.

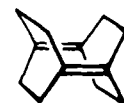
- [6] Die „Pyramidalisierung“ (syn-Abbiegung) ist wie in unseren vorausgehenden Arbeiten durch  $\Psi$  ( $180^\circ - \text{R-C-C-R-Torsionswinkel}$ ), im weniger symmetrischen Dien **11** durch  $\Phi$  charakterisiert.



- [7] J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 305, zit. Lit.
- [8] R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 310, zit. Lit.
- [9] 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.
- [10] G. K. Surya Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7764; G. K. Surya Prakash, W.-D. Fessner, G. Olah, G. Lutz, H. Prinzbach, *ibid.* 111 (1989) 746.
- [11] Auszug aus den Dissertationen von J.-P. Melder und R. Pinkos, Universität Freiburg 1990. Vgl. die experimentellen und theoretischen Arbeiten in der homologen Serie tricyclischer, von Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en abgeleiteter Alkene **26** [12, 13] und der plan-parallelen Diene vom Typ **27** [14]. Das 26-Homologe mit  $n = 2$  dimerisiert in einer Argon-Matrix schon ab 40 K [13].



26

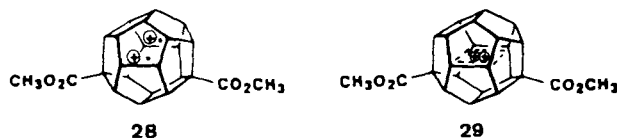


27

- [12] D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4710, zit. Lit.; W. T. Borden, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1095.
- [13] J. G. Radziszewski, T.-K. Yin, F. Miyake, G. E. Renzoni, W. T. Borden, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3544.
- [14] R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefo-nas, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4342; K. B. Wiberg, R. D. Adams, P. J. Okarma, M. G. Matturro, B. Segmüller, *ibid.* 106 (1984) 2200; K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* 89 (1989) 975; K. J. Shea, A. C. Greeley, S. Nguyen, P. D. Beauchamp, D. H. Aue, J. S. Witzemann, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5901; vgl. J. E. McMurry, G. J. Haley, J. R. Matz, J. C. Clardy, G. van Duyne, R. Gleiter, W. Schäfer, D. H. White, *ibid.* 108 (1986) 2932.
- [15] Bezüglich der Nomenklatur siehe [1], dort Fußnote [10]. Mehrere ältere Namen [7] wurden mit dem Computerprogramm POLCYC korrigiert: **5a**, **11** [1], **15b** [1], **25**; **20a**: Tridecacyclo[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>]docosan-25: 11,15-Dimethoxy-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>]docosan-3,16-dicarbonsäure-dimethylester.
- [16] 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 3,14-Dibrom-6-hydroxy-10-oxo-undecacyclo[9.9.0.0<sup>1,14</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>2,18</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>]jicosan-5,19-syn-dicarbonsäure-dimethylester **3a**: Fp = 265–267 °C. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3480 (O-H), 2980 (C-H), 1812 (C=O), 1765 (C=O), 1725 (C=O), 1690 (C=O), 1245 (C-O) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.83 (s, OCH<sub>3</sub> (Ester an C5)), 3.68 (s, OCH<sub>3</sub> (Ester an C19)), 3.65 (m, 4,15-H), 3.60 (m, 8,12-H), 3.58 (m, 18,20-H), 3.41 (m, 16,17-H), 3.24 (m, 7,13-H), 3.01 (m, 9,11-H), 2.76 (m, 19-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 210.5 (C-10), 172.8 (CO<sub>2</sub>R), 171.1 (CO<sub>2</sub>R), 109.5 (C-6), 92.9 (C-3,14), 83.0 (C-5), 80.7 (C-1,2), 69.6 (C-7,13), 62.2 (C-4,15), 61.5 (C-16,17), 55.6 (C-8,12), 53.1 (OCH<sub>3</sub> (Ester an C-5)), 52.4 (OCH<sub>3</sub> (Ester an C-19)), 51.4 (C-9,11), 51.0 (C-18,20), 49.7 (C-19). MS(EI):  $m/z$  [%] 564 ( $M^+$ , 8), 532 (8), 485 (98), 483 (100), 453 (80), 451 (78), 421 (38), 419 (36), 372 (58), 343 (26). 19-Oxo-10-trimethylsilyloxy-decacyclo[9.9.0.0<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>]jicosan-3,16-dicarbonsäure-dimethylester **5b**: Fp = 180–181 °C. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2950 (C-H), 1740 (C=O), 1720 (C=O), 1240 (C-O), 1220 (C-O) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.96 (m, 5-, 8-H), 3.86 (m, 14-, 16-H), 3.76 (m, 1-, 2-H), 3.74 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.72 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.64 (m, 6-, 7-H), 3.49 (m, 3-, 11-H), 3.35 (m, 18-, 20-H), 2.66 (t, 15-H; J = 6.0 Hz), 0.14 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 213.5 (C-19), 175.4 (C-4,12), 172.9 (CO<sub>2</sub>R), 172.0 (CO<sub>2</sub>R), 151.8 (C-13,17), 107.0 (C-10), 81.8 (C-9), 65.7 (C-6,7), 63.5 (C-3,11), 58.9 (C-18,20), 57.7 (C-1,2), 55.5 (C-5,8), 52.5 (OCH<sub>3</sub>), 51.9 (OCH<sub>3</sub>), 51.0 (C-14,16), 46.9 (C-15), 1.5 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). UV(CH<sub>2</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ) = 270 sh(240), 261 sh(280), 250 sh(420). MS(EI):  $m/z$  [%] 476 ( $M^+$ , 58), 461 (90), 372 (23), 224 (17), 73 (100). C<sub>26</sub>-Diphenylisobenzofuran-Bisaddukt **18a** (Bezeichnung vom Dien **10**): Fp > 320 °C. <sup>1</sup>H-

NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.77 (m, 8H), 7.44 (m, 8H), 7.33 (m, 4H), 7.06 (m, 4H), 6.96 (m, 4H), 3.68 (q, 8-, 12-H), 3.36 (q, 7-, 19-H), 3.33 (m, 10-, 14-H), 3.13 (m, 3-, 6-, 9-, 11-, 13-, 15-, 18-, 20-H), 2.46 (m, 4-, 5-H);  $J_{3,5} = J_{6,7} = J_{7,8} = J_{12,19} = J_{8,9} = J_{8,15} = 11.0$  Hz. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 147.4 (4C), 139.0 (4C), 128.4 (8C), 127.1 (4C), 126.1 (4C), 126.0 (8C), 120.5 (4C), 95.4 (4C), 94.0 (C-1,-2,-16,-17), 70.8 (C-8,-12), 69.4 (C-10,-14), 67.8 (C-9,-11,-13,-15), 67.5 (C-3,-6,-18,-20), 67.4 (C-7,-19), 64.8 (C-4,-5). MS (DCI; NH<sub>3</sub>):  $m/z$  [%] 797 ( $M^+$ , 3), 271 (100).

- [17] Durch Veretherung des Alkohols **3a** zu **3b** (5 Äquiv., Me<sub>3</sub>SiCl/Pyridin/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 95%) wird die Retro-Aldol-Konkurrenzreaktion (**5**→**4**) verhindert und eine 92proz. Ausbeute an Seco-dien **5b** erzielt. Für **5b** ist Wechselwirkung zwischen den CC-Doppelbindungen (vgl. die für **11** gemessenen  $\pi$ - $\pi$ -Transannularabstände von 2.849 und 3.195 Å, Abb. 2) im UV-Spektrum (CH<sub>3</sub>CN) durch langwellige Schultern (270 nm ( $\epsilon$  = 240), 261(280), 250(420)) ausgewiesen.
- [18] W. Adam, J. Baeza, J. C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2000.
- [19] Die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von **8** (Abb. 1), speziell die von C-8(9,18,19) ( $\delta$  = 71.4) und von C-10(12,15,17) ( $\delta$  = 63.5), sind im Vergleich mit denen von **7c** ( $\delta$  = 63.9 bzw. 71.6) überraschend; die Zuordnungen sind indes durch selektive Entkopplungsexperimente zweifelsfrei gesichert.
- [20] L. A. Paquette, T. Kobayashi, J. C. Gallucci, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1305; L. A. Paquette, I. Kobayashi, M. A. Kesselmayr, *ibid.* **110** (1988) 6568.
- [21] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1304.
- [22] Für den Diendiester **12** wurden cyclovoltammetrisch (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) [9] zwei irreversible Oxidationspotentiale von +1.2 und +1.4 eV (vs. Ag/AgCl) gemessen (Dikation **28/29?**) (G. Lutz, *Dissertation*, Universität Freiburg 1990).



- [23] M. Bremer, P. von R. Schleyer, K. Schötz, M. Kausch, M. Schindler, *Angew. Chem.* **99** (1987) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 261.
- [24] Berechnungen auf verschiedenen theoretischen Niveaus [20] werden getrennt publiziert (W.-D. Fessner, J.-P. Melder, H. Prinzbach).
- [25] C. Jaime, E. Osawa, *Tetrahedron* **39** (1983) 2769, zit. Lit.
- [26] Für eine kritische Wertung von MM2- und MM3-Berechnungen speziell gesättigter (Seco-)Dodecahedrane siehe N. L. Allinger, H. J. Geise, W. Pykhout, L. A. Paquette, J. C. Gallucci, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1106; vgl. O. Ermer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 251.
- [27] G. Rihs, U. Reifentahl, H. Irgartinger, P. R. Spurr, J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Prinzbach, unveröffentlicht; vgl. J. C. Gallucci, R. T. Taylor, T. Kobayashi, J. C. Weber, J. Krause, L. A. Paquette, *Acta Crystallogr. Sect. C45* (1989) 893.
- [28] Aus Gasphasen-Ion-Molekül-Reaktionen wurde kürzlich indirekt auf die Existenz des – direkt nicht beobachteten – Dodecahedrans geschlossen; für die CC-Doppelbindung dieser Spezies wurde eine Spannungsenergie (Hydrierwärme) von  $63 \pm 3$  kcal mol<sup>-1</sup> abgeschätzt: J. P. Kiplinger, F. R. Tolens, A. G. Marshall, T. Kobayashi, D. R. Lagerwall, L. A. Paquette, J. E. Bartmess, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6914.

## Direkter Elektronenaustausch zwischen Graphitelektroden und einem adsorbierten Komplex aus Glucose-Oxidase und einem Os-haltigen Redoxpolymer\*\*

Von Michael V. Pishko, Ioanis Katakis, Sten-Eric Lindquist, Ling Ye, Brian A. Gregg und Adam Heller\*

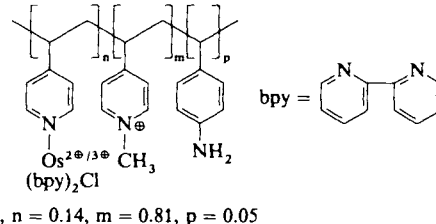
Wie bei den meisten Oxidoreduktasen sind bei Glucose-Oxidase die Redoxzentren wegen einer Protein-(Glycopro-

[\*] Prof. Dr. A. Heller, M. V. Pishko, I. Katakis, Dr. S.-E. Lindquist, L. Ye, Dr. B. A. Gregg  
Department of Chemical Engineering,  
University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Office of Naval Research und der Robert A. Welch Foundation gefördert. Wir danken Yinon Degani für wertvolle Ratschläge bei der Synthese der Polymere und Goran Svensk für die Bestimmung des Molekulargewichts des Os-haltigen Redox-Terpolymers 1.

tein-)Hülle elektrochemisch nicht zugänglich; deshalb kann das Enzym an einer Elektrode weder oxidiert noch reduziert werden. Wir haben schon früher berichtet, daß wasserlösliche Poly(vinylpyridin)/[Os(bpy)<sub>2</sub>Cl]<sup>2+</sup>-Komplexe (Polykationen) in homogener Lösung an reduzierte Glucose-Oxidase (ein Polyanion) binden und vom Enzym Elektronen aufnehmen<sup>[1]</sup>. Wir fanden nun, daß diese polykationischen Redoxpolymere von Graphit stark adsorbiert werden, daß derart modifizierte Elektrodenoberflächen das Enzym stark adsorbieren und daß zwischen den adsorbierten Enzym/Redoxpolymer-Komplexen und den Elektroden ein Elektronenaustausch stattfindet. Elektroden, die durch Adsorption dieser Komplexe modifiziert sind, lassen sich schneller und einfacher herstellen als käufliche Glucoseelektroden.

Es ist bekannt, daß sowohl Poly(4-vinylpyridin) (PVP) als auch N-methyliertes PVP stark an Pyrographit adsorbiert werden und daß daraus durch Eindiffusion von Redoxspezies langlebige, reproduzierbare Elektroden erhalten werden können<sup>[2,3]</sup>. Die Elektrochemie dieser Elektroden ist in Einklang mit einer Physisorption von Segmenten der Makromoleküle, wobei ein dreidimensionales Netzwerk entsteht, das die Diffusion von Ionen ermöglicht. Kleine Redoxproteine, die keine dicke Isolierschicht um ihre Redoxzentren enthalten (z. B. Cytochrom c, Myoglobin, Ferredoxin und Phycocyanin), werden bekanntlich direkt an Elektroden oxidiert oder reduziert, doch kann der Elektronentransfer durch adsorbierte „Mediatoren“ (z. B. Bipyridin, Methylviologen) beschleunigt werden<sup>[4]</sup>; die Mediatoren binden und orientieren die Proteine, sind an der Redoxreaktion selbst jedoch nicht beteiligt. Wir haben nun gefunden, daß die Oberflächen von Pyrokohlenstoff- und Graphitelektroden durch adsorbierte polykationische Redoxpolymere modifiziert werden können, die Glucose-Oxidase komplexieren. Bei derartigen Systemen werden Elektronen vektoriiell von der enzymgebundenen Glucose über die Redoxzentren des Enzyms und des Redoxpolymers auf die Elektrode übertragen.



Schema 1. Struktur des quaternisierten Redox-Terpolymers 1.

Die starke Adsorption von Redoxpolymeren an Graphit läßt sich anhand der Cyclovoltammogramme des Redox-Terpolymers 1 aus Poly(N-methyl-4-vinyl-pyridiniumchlorid), 4-Aminostyrol und des PVP-Komplexes von Os(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (siehe Schema 1) verdeutlichen; bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 2 und 200 mV s<sup>-1</sup> wird eine Peaktrennung von 30 mV oder weniger erreicht. Die Integration des Cyclovoltammogramms bei niedriger Vorschubgeschwindigkeit (2 bis 5 mV s<sup>-1</sup>) ergibt, daß etwa  $1.0 \times 10^{-9}$  mol l pro cm<sup>2</sup> Elektrodenoberfläche elektroaktiv sind. Von der rotierenden Scheibenelektrode wird **1** selbst bei 2000 Umdrehungen pro Minute nicht desorbiert. Bewahrt man die modifizierten Elektroden 30 Tage unter Rühren in einem Wasserbad auf, so läßt sich durch coulometrische Messungen zeigen, daß nach dieser Zeit weniger als 10% **1** desorbiert sind. Glucose-Oxidase bindet stark an das adsorbierte polykationische Redox-Polymer **1**. Abbildung 1 zeigt Cyclovoltammogramme für die Oxidation von Glucose an einem