

Asterane, IX<sup>1)</sup>

## Synthese und Struktur von Tetramethyltetraasteranen

John P. Chesick<sup>2a)</sup>, Jack D. Dunitz<sup>\*\*</sup>, Ulrich v. Gifycki<sup>2b)</sup> und Hans Musso<sup>\*, 2c)</sup>

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich \*\* und Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum, Nebenstelle Marburg\*. 2)

Eingegangen am 7. August 1972

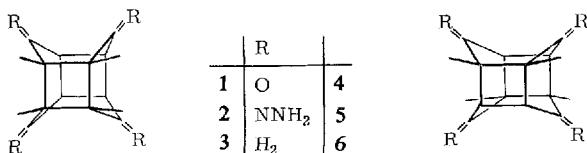
Wolff-Kishner-Reduktion überführt die Käfigdimeren aus 2,3- und 2,5-Dimethyl-*p*-benzochinon in 1,2,7,8- und 1,4,5,8-Tetramethylpentacyclo[6.4.0.0<sup>2.7.0</sup>4.11.0<sup>5.10</sup>]dodecan (3 und 6), wobei es notwendig ist, die Tetrahydrazone 2 und 5 zu isolieren. Die Struktur von 6 wird durch Röntgenanalyse bestätigt.

Asteranes, IX<sup>1)</sup>

### Synthesis and Structure of Tetramethyltetraasteranes

1,2,7,8- and 1,4,5,8-tetramethylpentacyclo[6.4.0.0<sup>2.7.0</sup>4.11.0<sup>5.10</sup>]dodecane (3 and 6) are obtained by Wolff-Kishner reduction of the cage dimers from 2,3- and 2,5-dimethyl-*p*-benzoquinone via the tetrahydrazone 2 and 5. The structure of 6 is confirmed by X-ray-diffraction analysis.

Aus früher dargelegten Gründen erscheint es reizvoll, Moleküle mit dem Grundgerüst des Tetraasterans (Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2.7.0</sup>4.11.0<sup>5.10</sup>]dodecans in den chemischen und physikalischen Eigenschaften zu studieren<sup>3,4)</sup>. Tetraketone dieser Struktur wurden von Cookson, Cox and Hudec<sup>5)</sup> durch Belichten von kristallisiertem 2,3- und 2,5-Dimethyl-*p*-benzochinon dargestellt. Somit müssen nur noch die Carbonylgruppen in den Käfigdimeren 1 und 4 entfernt werden, um die Tetramethyltetraasterane 3 und 6 zu erhalten, und darüber berichtet die vorliegende Mitteilung.



Die übliche Wolff-Kishner-Reduktion unter Huang-Minlon-Bedingungen gelang erst, als man die Hydrazone 2 und 5 isolierte und dann mit Natriumhydroxid in Di-

1) VIII. Mitteil.: H. Hopf und H. Musso, Chem. Ber. 106, 143 (1973), vorstehend.

2) Jetzige Anschriften: 2a) Chemistry Department, Haverford College, Haverford, Pa., U. S. A. — 2b) Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, Farbenfabriken Bayer, D-5090 Leverkusen. — 2c) Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe, D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee.

3) U. Biethan, U. v. Gifycki und H. Musso, Tetrahedron Letters [London] 1965, 1477.

4) H. Musso und U. Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1967).

5) R. C. Cookson, D. A. Cox und J. Hudec, J. chem. Soc. [London] 1961, 4499.

äthylenglycol erhitzte. Da die Stellung der Methylgruppen im Ausgangsmaterial **1** und **4** geklärt ist<sup>1)</sup>, bestätigen die spektroskopischen Daten (s. Versuchsteil) die Strukturen **3** und **6**.

Beide Kohlenwasserstoffe sind leicht flüchtige Verbindungen von campherähnlichem Geruch und zerfallen im Massenspektrometer nach dem gleichen Schema bevorzugt in die Molekülhälften. Der charakteristische Unterschied in den NMR-Spektren beruht in der Verschiebung des Signals für die tertiären CH-Gruppen von 2.60 ppm in **3** zu höherem Magnetfeld nach 2.10 ppm in **6**, wofür die Nachbarschaft der Methylgruppen in **6** verantwortlich ist. Der gleiche Effekt wird auch bei den Ketonen **1** und **4** beobachtet<sup>1)</sup>. Auffallend sind die Unterschiede in den Schmelzpunkten und relativen Retentionszeiten im Gaschromatogramm: **3** 283 - 286°, 21.5 min; **6** 106.5 - 108°, 12 min.

Bisher gelang es nicht, Benzochinon<sup>6)</sup> selbst oder ein Halogenderivat zu einem entsprechenden Käfigdimeren umzusetzen, aus dem das unsubstituierte Tetraasteran zu machen wäre, denn bei allen Belichtungsversuchen ließen sich nur die offenen *trans*-2 + 2-Addukte isolieren<sup>7,8)</sup>.

### Röntgenstrukturanalyse des Tetramethyltetraasterans **6**

Die *trans*-Konfiguration des Tetraasterans **6** aus 2,5-Dimethylbenzochinon wird durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Einheitszelle der monoklinen Kristalle (Raumgruppe *P* 2<sub>1</sub>/c) hat die Dimensionen: *a* = 7.819, *b* = 7.107, *c* = 11.614 Å,  $\beta$  = 96,49° und enthält zwei zentrosymmetrische Moleküle C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>. Die Struktur

Tab. 1. Lagekoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren B (für C-Atome Mittelwerte der drei Eigenwerte des B-Tensors). Standardabweichungen in Klammern, Numerierung der Atome nach Abb. 1.

|          | x          | y          | z          | B (Å <sup>2</sup> ) |
|----------|------------|------------|------------|---------------------|
| C(1)     | 1861 (3)   | 1222 (4)   | 0282 (2)   | 3.55                |
| C(2)     | 1647 (3)   | -0635 (4)  | 1000 (2)   | 3.57                |
| C(3)     | -0029 (3)  | 0197 (4)   | 1413 (2)   | 3.66                |
| C(4)     | 0181 (3)   | 2020 (4)   | 0711 (2)   | 4.07                |
| C(5)     | 1281 (3)   | -2360 (4)  | 0236 (3)   | 3.96                |
| C(6)     | -1660 (3)  | -0895 (4)  | 1022 (2)   | 3.69                |
| C(7)     | 3457 (4)   | 2415 (5)   | 0637 (3)   | 5.13                |
| C(8)     | 3053 (4)   | -1072 (6)  | 1981 (3)   | 5.62                |
| H(1)C(7) | 3446 (47)  | 3663 (62)  | 0152 (33)  | 3.45 (89)           |
| H(2)C(7) | 4561 (48)  | 1665 (57)  | 0500 (31)  | 4.06 (86)           |
| H(3)C(7) | 3594 (44)  | 2728 (56)  | 1500 (36)  | 2.95 (91)           |
| H(1)C(8) | 2719 (46)  | -2169 (57) | 2462 (33)  | 5.30 (96)           |
| H(2)C(8) | 3245 (46)  | 0105 (60)  | 2547 (35)  | 5.18 (94)           |
| H(3)C(8) | 4175 (49)  | -1432 (56) | 1650 (32)  | 4.83 (89)           |
| H(1)C(5) | 2383 (42)  | -2731 (50) | -0122 (28) | 1.90 (78)           |
| H(2)C(5) | 0916 (40)  | -3439 (55) | 0745 (29)  | 2.31 (77)           |
| H(1)C(6) | -1609 (43) | -2160 (53) | 1440 (32)  | 2.61 (78)           |
| H(2)C(6) | -2726 (41) | -0184 (50) | 1224 (30)  | 1.87 (76)           |
| HC(3)    | 0098 (42)  | 0419 (48)  | 2307 (31)  | 1.64 (75)           |
| HC(4)    | 0381 (40)  | 3229 (56)  | 1180 (29)  | 3.31 (76)           |

<sup>6)</sup> D. Bryce-Smith und A. Gilbert, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2428.

<sup>7)</sup> E. H. Gold und D. Ginsburg, J. chem. Soc. [London] **C 1967**, 15.

<sup>8)</sup> U. v. Gifycki, Liebigs Ann. Chem. **753**, 1, 6 (1971).

wurde mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Tab. 1 zeigt die Lagekoordinaten und mittleren isotropen Temperaturfaktoren, Tab. 2 die anisotropen Schwingungsparameter.

Tab. 2. Schwingungstensor-Komponenten  $U_{ij} \times 10^4$  (bezüglich Einheitsvektoren entlang der Kristallachsen), entsprechend Temperaturfaktoren der Form  $\exp\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^*{}^2 + U_{22}k^2b^*{}^2 + U_{33}l^2c^*{}^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kb^*c^*)\}$ . Die experimentellen Werte (oben) sind mit der Standardabweichung in Klammern angegeben und werden sehr gut durch die berechneten Werte (unten) unter der Annahme von Vibrations- und Translationsschwingungen eines starren Moleküls wiedergegeben. Der r. m. s.-Wert von  $\Delta(U_{ij})$  ist  $16 \times 10^{-4}$ , der Wert von  $\chi^2 = \Sigma (\sigma/\Delta)^2$  beträgt 43.2 für 36 Freiheitsgrade

|       | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$  | $U_{23}$  |
|-------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| C (1) | 363 (12) | 486 (16) | 489 (14) | 23 (11)  | 9 (10)    | -13 (12)  |
|       | 370      | 493      | 480      | 27       | 22        | -14       |
| C (2) | 377 (12) | 543 (17) | 424 (14) | - 9 (12) | - 6 (10)  | -65 (13)  |
|       | 376      | 570      | 447      | -29      | -10       | -86       |
| C (3) | 430 (13) | 587 (17) | 371 (14) | 2 (12)   | 32 (10)   | 8 (13)    |
|       | 439      | 581      | 383      | 0        | 40        | - 9       |
| C (4) | 457 (14) | 444 (16) | 518 (17) | 16 (12)  | 53 (12)   | 36 (13)   |
|       | 455      | 458      | 514      | 8        | 70        | 52        |
| C (5) | 418 (13) | 476 (16) | 619 (18) | -89 (12) | 95 (12)   | -97 (14)  |
|       | 434      | 453      | 621      | -80      | 83        | -82       |
| C (6) | 389 (12) | 547 (17) | 478 (15) | - 6 (12) | 101 (10)  | -75 (13)  |
|       | 401      | 533      | 463      | - 7      | 85        | -69       |
| C (7) | 496 (16) | 716 (23) | 723 (22) | 146 (15) | 2 (14)    | 42 (19)   |
|       | 462      | 706      | 740      | 160      | 5         | 34        |
| C (8) | 483 (16) | 992 (29) | 622 (20) | -38 (17) | -100 (15) | -240 (21) |
|       | 476      | 1000     | 598      | -35      | -110      | -230      |

Die Vibrations- und Translationstensoren haben folgende Eigenwerte und Eigenvektoren (Winkel zwischen den Eigenvektoren und den Kristallachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$ )

$$\begin{aligned}
 L(1) &= 23.3 \text{ deg}^2 & (23.25, 104.94, 113.64^\circ) \\
 L(2) &= 11.8 & (67.53, 39.62, 62.36) \\
 L(3) &= 8.1 & (84.34, 125.68, 37.82) \\
 T(1) &= 427 \times 10^{-4} \text{ Å}^2 & (62.27, 58.25, 135.38) \\
 T(2) &= 380 & (84.91, 39.43, 51.03) \\
 T(3) &= 329 & (28.27, 110.84, 71.78)
 \end{aligned}$$

Die Schwingungstensoren der einzelnen C-Atome wurden der Vibrations- und Translationsbewegung der als perfekte starre Körper angenommenen Moleküle<sup>9)</sup> angepaßt. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Schwingungstensoren sehr gut, obwohl die Achsen der Vibrations- und Translationstensoren nicht in einfacher Beziehung zu den Molekül- oder Kristallachsen stehen.

Die aus den Atomkoordinaten (Tab. 1) berechneten Bindungslängen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Da die experimentellen Atomlagen durch die Vibrationsbewegung des Moleküls etwas in Richtung der Vibrationsachsen verschoben sind, erscheinen die Bindungslängen etwas zu kurz. Die um 0.005–0.008 Å korrigierten C–C-Abstände sind ebenfalls in Tab. 3 angegeben. Für die Bindungs- und Torsionswinkel sind die entsprechenden Korrekturen mit ca. 0.1° zu vernachlässigen.

Aus Tab. 3 geht hervor, daß das Molekül tatsächlich  $C_{2h}$ -Symmetrie besitzt, obgleich es als kristallographisches Symmetrieelement nur ein Inversionszentrum aufweist. Die beobachteten Differenzen zwischen chemisch äquivalenten, aber kristallo-

<sup>9)</sup> V. Schomaker und K. N. Trueblood, Acta crystallogr. [Copenhagen] B 24, 63 (1968).

Tab. 3. Bindungsabstände, Bindungs- und Torsionswinkel  
(Numerierung der Atome in Abb. 1)

|                | korrig      | unkorr     |
|----------------|-------------|------------|
| 1-2            | 1.588 Å     | 1.580(4) Å |
| 1-4            | 1.571       | 1.563(3)   |
| 2-3            | 1.569       | 1.562(3)   |
| 3-4            | 1.557       | 1.549(4)   |
| 3-6            | 1.523       | 1.518(3)   |
| 4-5            | 1.520       | 1.513(4)   |
| 2-5            | 1.527       | 1.522(4)   |
| 1-6            | 1.529       | 1.522(4)   |
| 1-7            | 1.531       | 1.526(4)   |
| 2-8            | 1.530       | 1.523(4)   |
| Bindungswinkel |             |            |
| 123            | 89.3°       | 89.3°(2)   |
| 214            | 89.6 } 0.3  | 89.5 (2)   |
| 143            | 90.4 } 0.4  | 90.4 (2)   |
| 234            | 90.8 } 0.4  | 90.7 (2)   |
| 236            | 114.8 } 0.1 | 114.8      |
| 145            | 114.7 } 0.1 | 114.8      |
| 325            | 112.1 } 0.1 | 112.0      |
| 416            | 112.2 } 0.1 | 112.2      |
| 125            | 112.8 } 0.4 | 112.9      |
| 216            | 113.2 } 0.3 | 113.1      |
| 128            | 117.2 } 0.3 | 117.0      |
| 217            | 116.9 } 0.3 | 117.0      |
| 328            | 114.0 } 0.3 | 114.0      |
| 417            | 113.7 } 0.3 | 113.7      |
| 825            | 110.1 } 0.1 | 110.1      |
| 716            | 110.0 } 0.1 |            |
| 436            | 113.9 } 0.2 | 113.9      |
| 345            | 113.7 } 0.2 | 113.6      |
| 254            | 111.8 } 0.5 | 111.8      |
| 163            | 111.3 } 0.5 | 111.4      |
| Torsionswinkel |             |            |
| 216°3'         | 50.3°       |            |
| 416°3'         | -49.2       |            |
| 1254'          | -50.3       |            |
| 3254'          | 48.7        |            |
| 2361'          | -52.0       |            |
| 4361'          | 50.7        |            |
| 145°2'         | 51.5        |            |
| 345°2'         | -50.7       |            |

graphisch nicht äquivalenten Paaren von Molekülparametern sind mit höchstens 0.003 Å für die Bindungslängen und höchstens 0.4° für die Bindungswinkel als nicht signifikant anzusehen. Die entsprechenden Unterschiede in den Torsionswinkeln sind mit bis zu 1.5° möglicherweise signifikant.

Die drei C—C-Bindungstypen der Cyclobutanringe in **6** sind verschieden lang; 1.557 Å für  $\text{CH}-\text{CH}$ , 1.571 Å für  $\text{C}-\text{CH}$  und 1.588 Å für  $\text{C}-\text{C}$ . Die Bindungslänge in Cyclobutan selbst beträgt 1.548  $\pm$  0.003 Å und in Derivaten sind Werte von 1.55—1.56 Å typisch. Die Verlängerung der C—C-Bindungen in Cyclobutan gegenüber jenen in Cyclopropan wurde vor Jahren auf Grund einer einfachen „molecular mechanics“-Berechnung auf Abstoßung nicht miteinander verbundener Atome zurückgeführt<sup>10)</sup>. Die weitergehende Verlängerung mit Zunahme solcher Abstoßungseffekte ist hier klar ersichtlich.

Die Bindungen zu den Methylgruppen liegen mit 1.520—1.531 (4) Å im üblichen Bereich und sind untereinander nicht deutlich verschieden. Die Sechsringe mit den Methylgruppen in 1,2- und 1,4-Stellung nehmen exakte Bootform ein. Die Valenzwinkel betragen 111.3—114.8°, im Mittel 112.8°, wobei die unsubstituierten C-Atome

<sup>10)</sup> J. D. Dunitz und V. Schomaker, J. chem. Physics **20**, 1703 (1952).

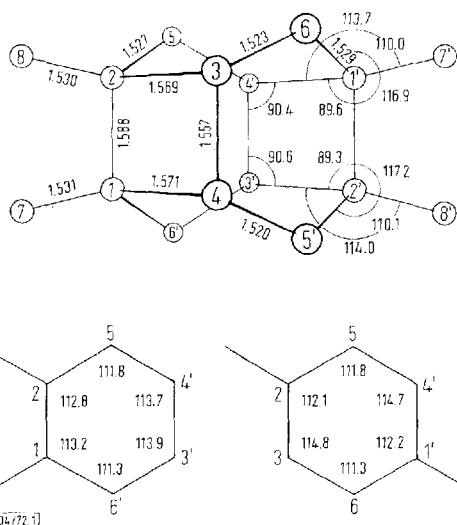


Abb. 1. Bindungslängen und Winkel im *trans*-Tetramethyltetraesteran 6

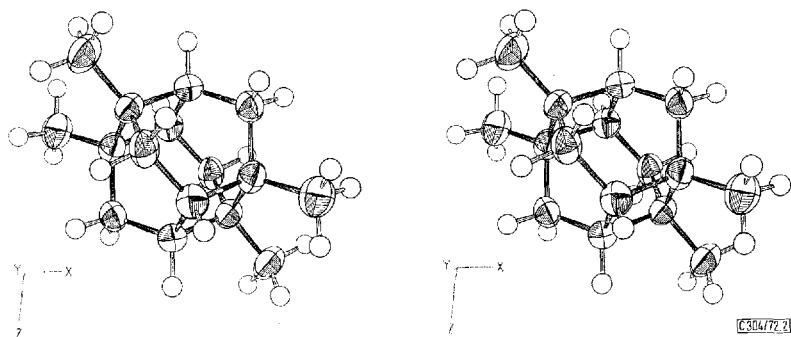


Abb. 2. Stereoskopische Ansicht des Moleküls 6

3 und 4 mit  $113.7-114.8^\circ$  größere Winkel aufweisen als die methylsubstituierten 1 und 2 ( $112.1-113.2^\circ$ ); an den Methylgruppen sind die C—C—C-Winkel noch etwas kleiner ( $111.3-111.8^\circ$ ).

Man mag sich darüber wundern, warum die Winkel  $\Theta_1$  an den Methylengruppen nicht größer sind; geometrische Betrachtungen ergeben aber, daß dies nur bei Verkleinerung der Winkel  $\Theta_2$  an den übrigen Ring-Atomen möglich ist. Es läßt sich leicht zeigen, daß diese Winkel im unsubstituierten Tetraasteran mit angenommener  $D_{4h}$ -Symmetrie und gleichen C—C-Bindungslängen — die tatsächlichen Werte liegen innerhalb von 2 % des gemittelten Wertes — durch folgende Beziehung verknüpft sind:

$$\cos\left(\frac{\Theta_1}{2}\right) = -\sqrt{2} \cos \Theta_2$$

Die obige Gleichung liefert:  $\Theta_1 = \Theta_2$  bei  $113.0^\circ$  oder  $\Theta_1 = 111.5^\circ$  bei  $\Theta_2 = 113.5^\circ$  in Übereinstimmung mit den gefundenen Winkeln  $\Theta_1 = 111.5^\circ$ ,  $\Theta_2 = 113.4^\circ$ . Die allgemeine Winkelaufweitung im Tetraasteran gegenüber dem Tetraederwinkel von

109° 28' ist also eine rein geometrische Eigenschaft des Systems und nicht auf irgendwelche besondere Eigenschaft der Boot-Konformation oder spezielle zwischenatomare Kräfte zurückzuführen. Die resultierende Abflachung des Sechsringes hat eine Zunahme des H...H-Abstandes am Bug und Heck des Bootes auf 2.4 Å zur Folge; ein Wert, der dem angenommenen van der Waals-Abstand nahe kommt.

### Analyse des *cis*-Isomeren 3

Durch Sublimation lassen sich bei **3** zwar Kristalle erhalten, doch haben diese typisch plastische Eigenschaften und liefern schlechte Röntgendiagramme. Die monokline Einheitszelle hat  $a = 12.42$  Å,  $b = 8.08$  Å,  $c = 7.41$  Å,  $\beta = 118.9^\circ$  und enthält zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (eine pro Gitterpunkt); die Raumgruppe ist  $C 2$ ,  $Cm$  oder  $C 2/m$ .

Die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C 2/m$ , die klar durch statistische Tests der Intensitäten angezeigt wird, würde die Molekülsymmetrie  $2/m$  ( $C_{2h}$ ) für jede geordnete Anordnung der Moleküle fordern. Das ist jedoch offensichtlich mit der durch die Synthese gegebenen Struktur nicht vereinbar. Alle Versuche, die Patterson- $F^2$ -Synthesen (sowohl geschärft wie ungeschärft) mit einer einfachen ungeordneten Struktur in der Raumgruppe  $C 2/m$  zu erklären, scheiterten. Auch kann in den beiden niedrigeren Raumgruppen jede geordnete Struktur ausgeschlossen werden. Die Kristallstruktur von **3** ist wahrscheinlich durch eine ziemlich komplexe „Unordnung“ charakterisiert.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die großzügige Unterstützung, Herrn Dr. U.-I. Záhorszky für die Aufnahme der Massenspektren. Herrn Prof. Dr. H. Bärnighausen verdanken wir die Abb. 2.

### Experimenteller Teil

Schmp. wurden unter dem Heiztischmikroskop der Firma Reichert bestimmt und korrigiert; IR: Perkin-Elmer 421; NMR: Varian A 60; MS: Atlas CH-4; GC: Perkin-Elmer F 6.

**Tetrahydrazon 2 des Käfigdimeren 1:** Eine heiße Lösung von 10.0 g **1** in 300 ml Äthanol wurde mit 40 ml 80 proz. Hydrazinhydrat und 80 ml Benzol versetzt, und aus der Lösung langsam 60 ml abdestilliert. Dabei fielen 10.0 g (83%) farblose glänzende Nadeln aus, die sich oberhalb 200° zersetzen, ohne zu schmelzen, und zur Analyse bei 120° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{26}H_{24}N_8$  (328.4) Ber. C 58.51 H 7.37 N 34.12 Gef. C 58.84 H 7.30 N 34.02

IR (KBr): 3370, 3345, 3290, 3255, 3210 (NH<sub>2</sub>), 3000, 2960, 2940, 2920, 2900 (CH), 1630 (NH), 1590 (C=N), 1460, 1375, 1170, 1105, 1030, 790 bv., 670 cm<sup>-1</sup>.

**Tetrahydrazon 5 des Käfigdimeren 4:** Eine Lösung von 5.6 g **4** in 650 ml Äthanol und 50 ml 80 proz. Hydrazinhydrat wurde eine h auf 70° erwärmt, dann mit 50 ml Benzol versetzt und 100 ml abdestilliert. Nach 48 h Stehenlassen bei 0° hatten sich 6.4 g (95%) farblose glänzende Nadeln abgeschieden, die sich ab 220° zersetzen, ohne zu schmelzen, und zur Analyse i. Hochvak. bei 150° getrocknet wurden.

$C_{26}H_{24}N_8$  (328.4) Ber. C 58.51 H 7.37 N 34.12 Gef. C 57.85 H 7.63 N 34.28

IR (KBr): 3370, 3340, 3300, 3210, 3150 (NH<sub>2</sub>), 2990, 2975, 2960, 2935, 2925 (CH), 1630 (NH), 1595 (C=N), 1450, 1430, 1420, 1370, 1350, 1335, 1240, 1190, 1140, 1090, 1070, 1030, 895, 860, 720 cm<sup>-1</sup>.

**1,2,7,8-Tetramethylpentacyclo[6.4.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,11</sup>.0<sup>5,10</sup>]dodecan (3):** 1.18 g **2** und 2.1 g gepulvertes Natriumhydroxid wurden in 10 ml Diäthylenglycol 4 h auf 170° erhitzt. Ab 150° trat N<sub>2</sub>-Entwicklung ein, und im Kühler schieden sich farblose Kristalle ab. Dann wurde der Ansatz

3 mal mit Äther/n-Pentan (1:1) extrahiert und der Abdampfrückstand des mit Wasser gewaschenen und über  $\text{CaCl}_2$  getrockneten Extraktes mit n-Pentan an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Aus dem Eluat isolierte man durch Umkristallisieren aus wenig Methanol 260 mg (33%) tannenbaumartige farblose Kristalle vom Schmp.  $253-255^\circ$  (zugeschmolzenes Röhrchen), die nach dem analytischen Gaschromatogramm (50 m Golay-Säule Apiezonfett M,  $170^\circ$ ) drei Komponenten mit folgenden Retentionszeiten (A 16, B 20.5 und C 21.5 min) im Mengenverhältnis 1:3:16 enthielten. Die präparative Trennung (Autoprep S 700, He, Säule SE 30 bei  $210^\circ$ , Einspritzblock  $295^\circ$ ) lieferte nur durch verlustreiches Fraktionsschneiden die reine Komponente C, die nach Umkristallisieren aus Aceton und Sublimation bei 10 Torr und  $40-50^\circ$  ca. 110 mg vom Schmp.  $283-286^\circ$  ergab.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}$  (216.4) Ber. C 88.82 H 11.18

Gef. C 88.76 H 11.28 Mol.-Masse 216 (massenspektrometr.)

NMR ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$  ppm: s 0.90 (3), s 1.43 (2), 2.60 (1).

IR (Gas  $170^\circ$ ): 2996, 2948, 2932, 2899, 2882, sh, 2844, 1440 breit, 1374, 1094, 1039  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Fraktionen A und B enthielten nach den IR- und NMR-Spektren Doppelbindungen und wurden nicht weiter untersucht.

*1,4,5,8-Tetramethylpentacyclo[6.4.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,11</sup>.0<sup>5,10</sup>]dodecan* (6): 2.0 g **5** wurden mit 8.2 g gepulvertem Natriumhydroxid in 13 ml Diäthylenglycol rasch auf  $130^\circ$  erhitzt. Nach 2.5 h wurde wie bei **3** aufgearbeitet und der Rückstand aus dem bei der Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  erhaltenen Eluat bei 10 Torr sublimiert. Die erste ölige Fraktion wurde verworfen, ab  $50^\circ$  gingen farblose Kristalle über, die nach Umkristallisieren aus Aceton (Kühlen auf  $-40^\circ$ ) und erneuter Sublimation 158 mg (12%) vom Schmp.  $106.5-108^\circ$  ergaben.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}$  (216.4) Ber. C 88.82 H 11.18

Gef. C 88.98 H 11.04 Mol.-Masse 216 (massenspektrometr.)

NMR ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$  ppm: s 0.96 (3), d 1.42 (2), t 2.10 (1),  $J = 1.5$  Hz.

IR (Gas  $170^\circ$ ): 2972, 2948, 2899, 2874, 2844, 1440 breit, 1375, 1124, 1044  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Wichtigste Bruchstücke in den Massenspektren von **3** und **6**, Intensität in %

| <i>m/e</i> | 216 M <sup>+</sup> | 110 | 109 | 108 | 107 | 106 | 93 | 91 | 77 |
|------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|
| <b>3</b>   | 23                 | 5   | 15  | 100 | 35  | 28  | 27 | 15 | 7  |
| <b>6</b>   | 58                 | 22  | 30  | 100 | 70  | 38  | 37 | 16 | 8  |

#### Kristallstrukturanalyse

Die Intensitäten von 1059 Reflexionen wurden auf einem computer-gesteuerten Vierkreis-Diffraktometer (Modell Y 290 der Firma Hilger & Watts) gemessen unter Verwendung monochromatischer  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Nach den üblichen Korrekturen blieben 779 Reflexe mit  $F \geq 2.3\sigma(F)$  übrig. Direkte Methoden führten ohne Schwierigkeiten zu einem groben Strukturmodell, das durch eine Serie von Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zu einem *R*-Faktor = 0.051 gebracht wurde, wobei in den letzten Zyklen die Wasserstoffatome mit einbezogen wurden.

[304/72]