

Studien im Umfeld funktionalisierter/anellierter *acs*-Tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien-Gerüste – Röntgenstrukturanalysen einer „face-to-face“-Dibenzo-Verbindung und eines Tetraoxadihydro-pagodans

Gottfried Sedelmeier^a, Wolf-Dieter Fessner^a, Rolf Pinkos^a, Clemens Grund^a, Bulusu A. R. C. Murty^a, Dieter Hunkler^a, Greta Rihs^b, Hans Fritz^b, Carl Krüger^c und Horst Prinzbach^{*a}

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.^a,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br.,
Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel^b, und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^c,
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Eingegangen am 9. Juni 1986

Das aus 7-Acetoxynorbornadien (1) und Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylacetal effizient zugängliche Hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-5,11-dion (15) ist die Schlüsselsubstanz für die Herstellung des Hexacyclo[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{4,9}.0^{10,14}]tetradeca-5,12-diens (24) sowie einiger u. a. als Photosubstrate gesuchter, unterschiedlich 5,12-funktionalisierter *acs*-Tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-diene (32, 36, 40, 41), der zugehörigen 2,3-Benzo- (84, 85) und „face-to-face“-2,3:7,8-Dibenzoverbindungen (54–58). Die zwei isomeren „face-to-face“-Dipyridazine 65/68 werden, ausgehend von einem Pagodan-Zwischenprodukt (60), über das Tetraformylintermediat 63 synthetisiert. Für die Dibenzoverbindung 54 und das aus 63 entstandene Tetraoxadihydro-pagodan 64 (ein [4]Peristylan) liefern Röntgenstrukturanalysen, im Vergleich mit MM2-Rechnungen, detaillierte Strukturinformationen.

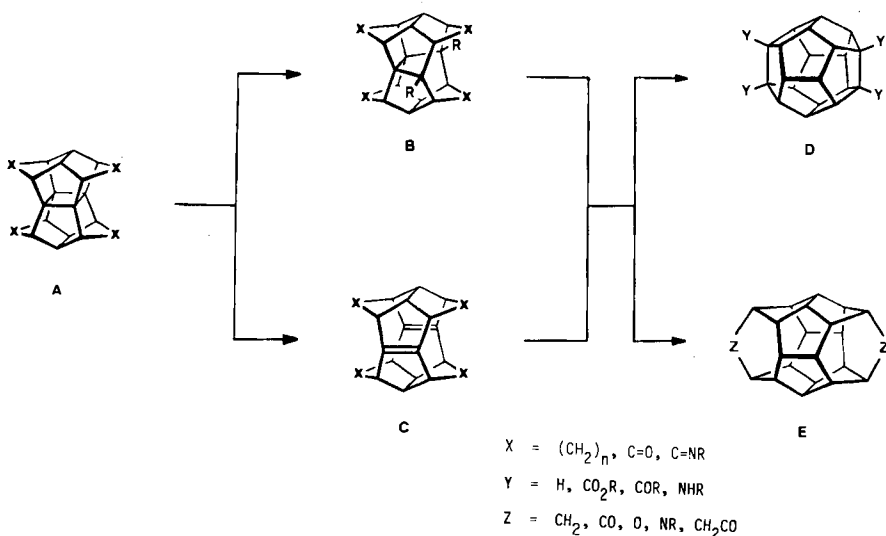
Studies towards Functionalized/Annulated *acs*-Tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-diene Skeletons – X-ray Structural Analyses of a „face-to-face“ Dibenzo Compound and a Tetraoxadihydropagodane

Hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecane-5,11-dione (15), which is efficiently available from 7-acetoxynorbornadiene (1) and tetrachlorcyclopentadienone dimethyl acetal, is the key substance for the synthesis of hexacyclo[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{4,9}.0^{10,14}]tetradeca-5,12-diene (24) as well as of various 5,12-functionalized *acs*-tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dienes (32, 36, 40, 41), of some related 2,3-benzo- (84, 85) and „face-to-face“ 2,3:7,8-dibenzo compounds (54–58), which are sought as photosubstrates. The two isomeric „face-to-face“ dipyridazines 65/68 are obtained starting from a pagodane intermediate (60) via the tetraformyl derivative 63. X-ray structural analyses together with MM2 calculations for the dibenzo compound 54 and for the tetraoxadihydropagodane 64 (a [4]peristylane) derived from 63, provide detailed structural informations.

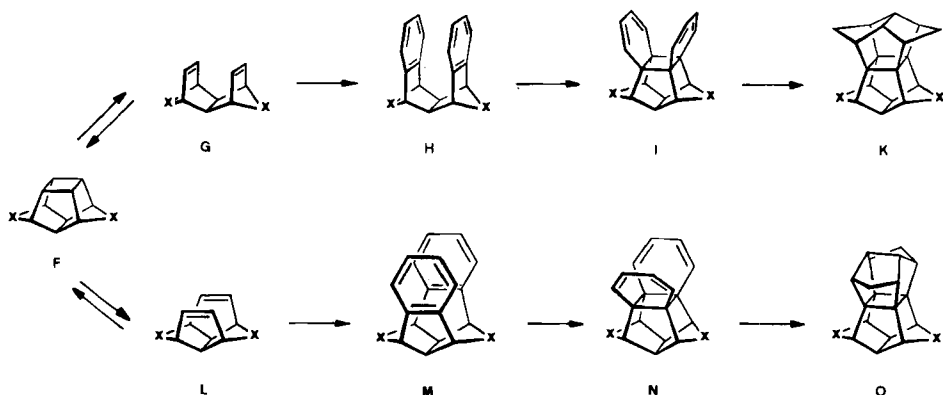
In Schema 1 ist das Vorhaben skizziert, undecacyclische Verbindungen der Typen D und E aus den undecacyclischen Vorstufen A zu gewinnen. Entscheidende

Teilschritte sind dabei u. a. die Cyclobutanspaltungen zu den Intermediaten **B/C**. Als bisher prominentestes Beispiel dieser Reihe kann die Umwandlung des aus dem Insektizid „Isodrin“ hergestellten C₂₀H₂₀-Polyquinans „Pagodan“ (**A**, X = CH₂)¹⁾ in das Dodecahedran **D** (Y = H)²⁾ gelten. Offensichtlich ist dieser Weg prinzipiell auch für die Synthese unterschiedlich funktionalisierter Derivate bzw. variabel homologisierter Gerüste brauchbar^{3,4)}. Zum Studium damit verbundener präparativer Probleme waren als Modellverbindungen die entsprechenden unterschiedlich überbrückten (X) „Molekülhälften“ **F**, **G** und **L** (Schema 2) gefragt. Daran bestand zudem Interesse im Zusammenhang mit den ausgeprägt gerüst-spezifischen Eigenschaften der aus den Kohlenwasserstoffen **K** (X = CH₂, (CH₂)₂)

Schema 1



Schema 2



gewonnenen Kationradikale und neuartigen Cyclobutan-Dikationen⁵⁾ bzw. der bemerkenswerten Stabilität⁶⁾ der auf dem Weg zu Pagodan-Gerüsten **K** zentralen *syn-o,o'*-,Benzoldimeren“ **I**. Vor allem unter diesen letzteren Gesichtspunkten, mit dem isomeren *o,o'*-,Benzoldimeren“ **N** ($X = CH_2$) und dem Isopagodan **O** ($X = CH_2$) als gesuchten Vergleichssubstanzen, sollte die Realisierbarkeit der mit der Reihe $L \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow O$ angedeuteten präparativen Zielsetzungen überprüft werden. Wie in der analogen Sequenz $G \rightarrow H \rightarrow I \rightarrow K$ ^{1,7)} war die Benzo/Benzo-Photocycloaddition $M \rightarrow N$ bzw. deren Abhängigkeit von der Art der Brücken X ⁸⁾ das a priori kaum kalkulierbare Risiko.

Wir berichten in dieser Arbeit (i) über die ursprünglich⁹⁾ mit anderer Zielsetzung (u. a. Pentaprisman¹⁰⁾) verfolgten Synthesen für das Diketon **F** mit $X = CO$ (\equiv **15**, Hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-5,11-dion)^{11,12)} und für das Dien **F** mit $X = CH=CH$ (\equiv **24**, Hexacyclo[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{4,9}.0^{10,14}]tetradeca-5,12-dien), (ii) über die Herstellung von *acs*-Tetraquinen¹³⁾ des Typs **L** und zweifach benzoanellierter Derivate **M** sowie (iii) über die Röntgenstrukturanalysen einer „face-to-face“-Dibenzoverbindung **M** ($X = CH_2 \equiv$ **54**) und eines Tetraoxadihydro-pagodans (**64**, ein [4]Peristylan)¹⁴⁾. Photochemische Cycloadditionen vom Typ $L \rightarrow F$ und $M \rightarrow N$ ¹⁵⁾ sind Gegenstand einer nachfolgenden Arbeit.

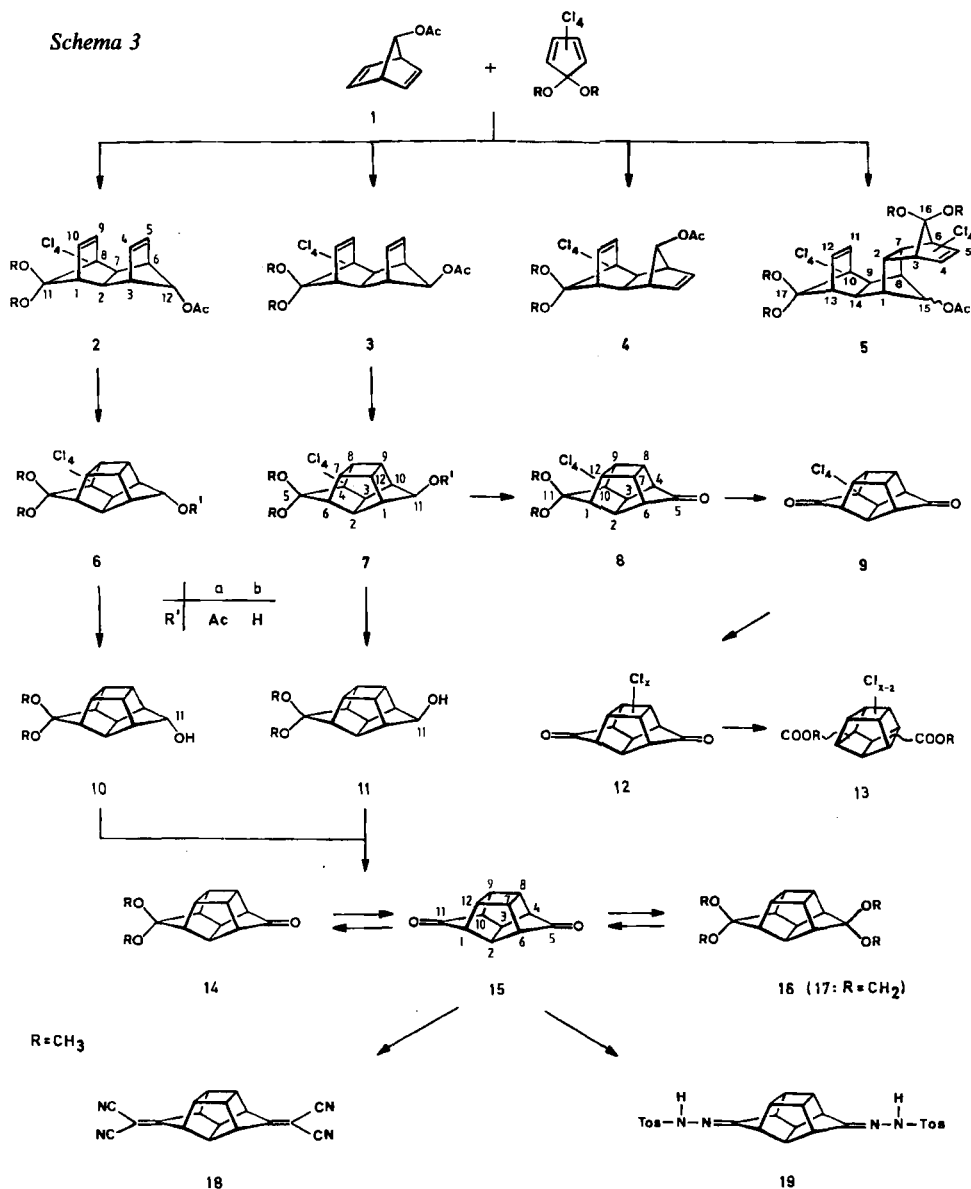
1. Funktionalisierte Käfige **F** (Diketon **15**, Dien **24**)

In der 1979 für das Diketon **15** ausgearbeiteten Synthese (Schema 3) wurde, anders als bei den bisher bekannten potentiellen 11,12-Dioxo-*endo,endo*-dimethano-naphthalinen¹⁶⁾, Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylacetal mit dem Norbornadienol-acetat **1**¹⁷⁾ umgesetzt. Aus der bei 120°C langsamen Reaktion (10 Tage) – drastischere Bedingungen wurden wegen der bekannten Tendenz zur Norbornadien \rightarrow Tropiliden-Umlagerung bzw. zu Eliminierungen¹⁸⁾ vermieden – resultiert ein Gemisch aus den epimeren *endo,endo*-Addukten **2/3** (7:3, 59%), dem sterisch einheitlichen *exo,endo*-Addukt **4** (33%) und den epimeren 1:2-Addukten **5** (7%). Für die Begünstigung der *endo-syn*- (**2**) gegenüber der *endo-anti*-Addition (**3**), d. h. die Aktivierung der in **1** zur OAc-Gruppe *syn*-orientierten C=C-Doppelbindung, gibt es vergleichbare Beispiele^{19,20)} und theoretische Begründungen^{21,22)}. Der Nachteil dieses wenig selektiven Reaktionsablaufs wird insofern präparativ erträglich, als die angestrebten Produkte **2/3** einfach und praktisch verlustfrei isoliert werden können: Sie kristallisieren beim Digerieren des öligen Rohgemischs mit Ether nahezu quantitativ. Die deutlich besser löslichen Komponenten **4/5** sind durch fraktionierte Kristallisation trennbar. Für das Vorhaben erübrigt sich die Trennung der Epimeren **2/3**: Beide gehen einheitlich die sensibilisierte $[2\pi + 2\pi]$ -Photocycloaddition zu **6a/7a** ein (Ethylacetat/Aceton 9:1, 450-W-Hochdruckbrenner, Pyrexfilter, Raumtemperatur). Beide Photoaddukte werden nach Standardverfahren (Na/NH_3) in hoher Ausbeute (> 90%) zu den halogenfreien Alkoholen **10/11** reduziert, deren Oxidation nach Jones unter Hydrolyse zum gemeinsamen Diketon **15** führt (90%).

Mit Pentaprisman als einem der ursprünglichen Syntheseeziele wurde das Gemisch **6b/7b** mit Pyridinium-chlorochromat zum Keton **8** oxidiert. Versuche, das nach Acetalspaltung

im Zweiphasensystem ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{konz. H}_2\text{SO}_4$)^{19,23} isolierte, erwartungsgemäß hygroskopische Diketon **9** über Perchlorierung zu **12** (Cl_2 , CCl_4 ; das nicht völlig einheitliche Produkt wies nurmehr schwache $^1\text{H-NMR}$ -Signale auf) nach *Favorskii* in Pentaprismanderivate **13** abzuwandeln, blieben ohne Erfolg.

Schema 3

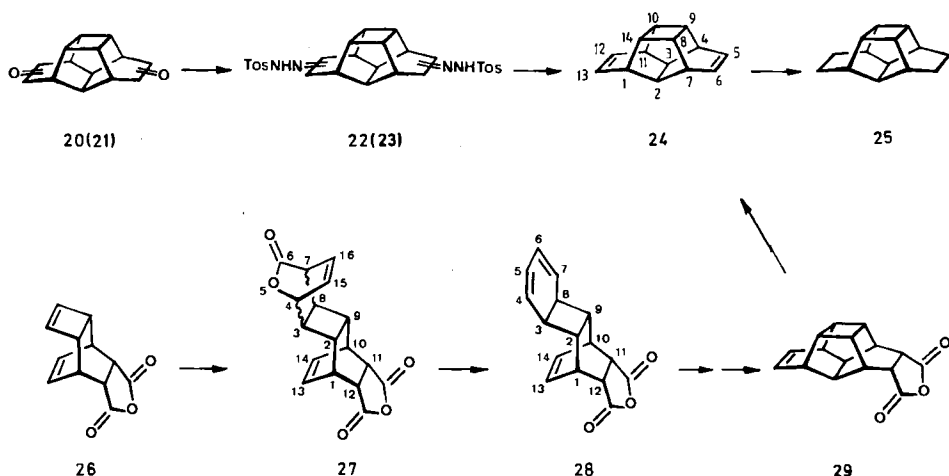


Die C_{2v} -Symmetrie des hochschmelzenden Diketons **15** (Methanol, Schmp. $216-218^\circ\text{C}$) ist in den $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{CDCl}_3]$; $\delta = 3.27$ (m, 7(8,9,12)-H), 3.17 (m, 2(3)-H), Chem. Ber. 119 (1986)

2.26 (m, 1(4,6,10)-H)] und ^{13}C -NMR-Spektren [CDCl_3 ; $\delta = 210.6$ (C-5(11)), 48.7 (C-1(4,6,10)), 42.2 (C-2(3)), 41.6 (C-7(8,9,12))] ausgewiesen. Speziell die relativ hohe Lage des 1(4,6,10)-H-Signals ($\delta = 2.26$) entspricht Befunden in Käfigketonen wie Quadricyclanon^{17,24} oder Homopentaprismanon²⁵ mit vergleichbarer Ausrichtung der $\alpha\text{-C-H/C=O}$ -Bindungen. Aus **15** wurden nach Standardverfahren die Bisacetale **16/17** und das Bis(dicyanmethylen)-Derivat **18** hergestellt. Die Umsetzung mit Tosylhydrazin führt glatt zum Monotosylhydrazon, während das als Biscarben-Vorstufe angestrebte Bistosylhydrazon **19** noch Schwierigkeiten macht.

Die Synthese des $[\text{CH}]_{14}$ -Diens **24** wurde zuerst über die Ringerweiterung des Diketons **15** angegangen (Schema 4). Das für Homologisierungen von Bicyclo[2.2.1]heptan-7-onen üblicherweise ergebige CH_2N_2 -Verfahren²⁶ erbrachte 82% der bishomologen C_8/C_2 -Diketone **20/21**. Nach Umwandlung des Gemischs in die Tosylhydrazone **22/23** (73%) und Behandlung mit ca. 4 Äquivalenten Methyllithium (20°C, Ether) betrug die Ausbeute an **24** nur mäßige 25–30%. Als ergiebiger und weniger arbeitsaufwendig erwies sich eine vom COT/MSA-Addukt **26**²⁷ ausgehende Alternative, die in enger Anlehnung an eine von Berson und Davis für die zu **24** analoge Monoazoverbindung²⁸ publizierte Synthese durchgeführt wurde. Aus den mit α -Pyron selektiv gebildeten Addukten (**27**, 70%) wird durch Erhitzen auf 160°C (*o*-Dichlorbenzol) CO_2 eliminiert und in **28** (unter modifizierten Bedingungen isoliert und charakterisiert) unter *anti/syn*-(Bicyclooctadien \rightleftharpoons Cyclooctatrien)-Isomerisierung eine interne [4 + 2]-Addition zu **29** erreicht (59%, bezogen auf **27**). Anhydridabbau unter bewährten Bedingungen^{1,29} (Cu_2O , H_2O , Chinolin, 230°C) erbringt (nicht optimiert) 46% Dien **24**. Das ölige Rohprodukt kristallisiert aus Ether: farblose Nadeln, Schmp. ca. 0°C. Im ^1H -NMR-Spektrum des C_{2v} -symmetrischen Diens ist gegenüber Diketon **15**, wie erwartet, das Signal der 2(3)-Protonen erheblich ($\Delta\delta = 1.57$ ppm) zu hohem Feld verschoben.

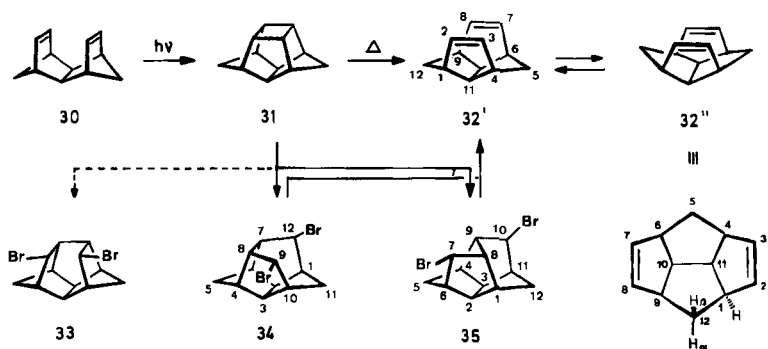
Schema 4



2. Funktionalisierte bzw. zweifach benzoanellierte *acs*-Tetraquinene L/M³⁰⁾

Im Hinblick auf die breite Verfügbarkeit von Käfigverbindungen des Typs **F** durch $[2\pi + 2\pi]$ -Photocycloaddition in den 1,6-Dienen **G** sollten die als Modelle für die Gerüste **C** und als Vorstufen für die Dibenzo-Photosubstrate **M** benötigten 1,6-Diene des Typs **L** über analoge Polycyclen **F** zugänglich gemacht werden. Nach *Fukunaga* und *Clement*³¹⁾ wird bei der Gasphasenthermolyse des Grundgerüsts mit $X = CH_2$ (\equiv **31**, Schema 5) in einem engen Temperaturbereich um 600°C eine präparativ brauchbare Ausbeute an Dien **32** erzielt (35% bei 77% Umsatz). In dieses Bild paßte, daß wir bei der ansonsten gleichartig durchgeführten Gasphasenthermolyse des Diketons **15** (mit **36** als Ziel) bis ca. 600°C praktisch keinerlei Umsatz und oberhalb 700°C nur Fragmentierung zu u. a. Naphthalin, Benzol und Cyclopentadien (ca. 2:3:1, zusammen 60%) beobachtet haben. Ein intensitätsarmes Signal mit $\delta = 3.30$ (CDCl₃) wurde vorläufig dem Pentaprisman **38** zugeordnet^{9,10)}. Vermutlich laufen mehrere Zerfallswege nebeneinander ab mit **39** als einem plausiblen Intermediat. Aus der entsprechenden Bisazoverbindung war thermisch (Gasphase, 420°C) unter zweifacher N₂-Eliminierung vornehmlich 9,10-Dihydrofulvalen entstanden³²⁾. Bei direkter Lichtanregung von **15** in ca. 10⁻³ M entgaster *n*-Pentanolösung (150-W-Hg-Hochdruckbrenner, Quarzfilter) wird vergleichsweise rasch CO freigesetzt (vollständig nach ca. 4 h); der Rückstand war indes bis auf eine nicht näher charakterisierte winzige Substanzmenge (ca. 5%) polymer. Inzwischen haben *Mehta* und *Nair* berichtet¹¹⁾, daß sich das Diketon **36** durch Kurzzeiththermolyse von **15** bei 580 ± 10°C (Quarz-Rohr) mit ca. 30% Ausbeute (70%, bezogen auf Umsatz) isolieren läßt.

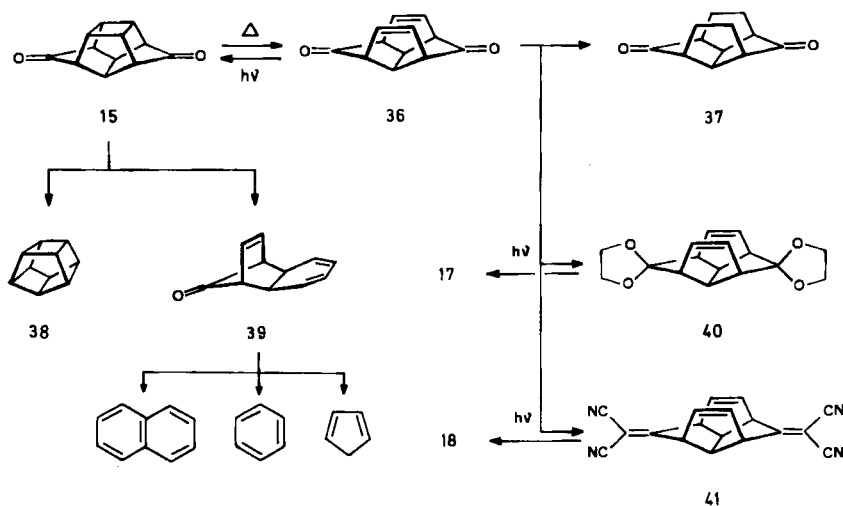
Schema 5



Alternativ zur Thermolyse haben wir auch die Chancen einer stufenweisen Umwandlung verfolgt. Im Falle des Kohlenwasserstoffs **31** ist dies auch (Schema 5) gelungen: Wie andere gespannte Cyclobutane³³⁾ addiert **31** Brom. Aus der in siedendem CCl₄ und mit über 10 Äquivalenten Brom noch sehr langsamen Reaktion geht ein 6:1-Gemisch zweier Dibromide hervor, von denen das Hauptisomere durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten als **34** gesichert, das zweite vornehmlich durch das ¹³C-Spektrum (6 Signale, C₂) als **35** ausgewiesen bzw. von **33** unterschieden

ist. Bei Belichtung (300-W-Osram Ultra-Vitalux) ist die Umsetzung rasch, wobei das Verhältnis der Dibromide **34/35** mit der Reaktionstemperatur schwankt: ca. 1:1 (neben einem dritten, unbekannten Anteil) bei 20°C bis praktisch ausschließlich **34** (97% isoliert) bei -30°C. Auch im Eliminierungsschritt (DMSO, I₂, Zn) ist das Isomerenverhältnis **31/32** erwartungsgemäß temperaturabhängig; bei 100°C wird praktisch quantitativ (> 95%) Dien **32** gebildet, bei tieferen Temperaturen auch **31**. Leider, und nicht ganz unerwartet, ist das Diketon **15** unter mehrfach variierten Bedingungen gegenüber Brom resistent¹⁵; **36** wurde deshalb auf dem etwas erratischen Thermolyseweg gewonnen und zu **37** hydriert, zu **40** acetalisiert und mit Malononitril zu **41** kondensiert (Schema 6).

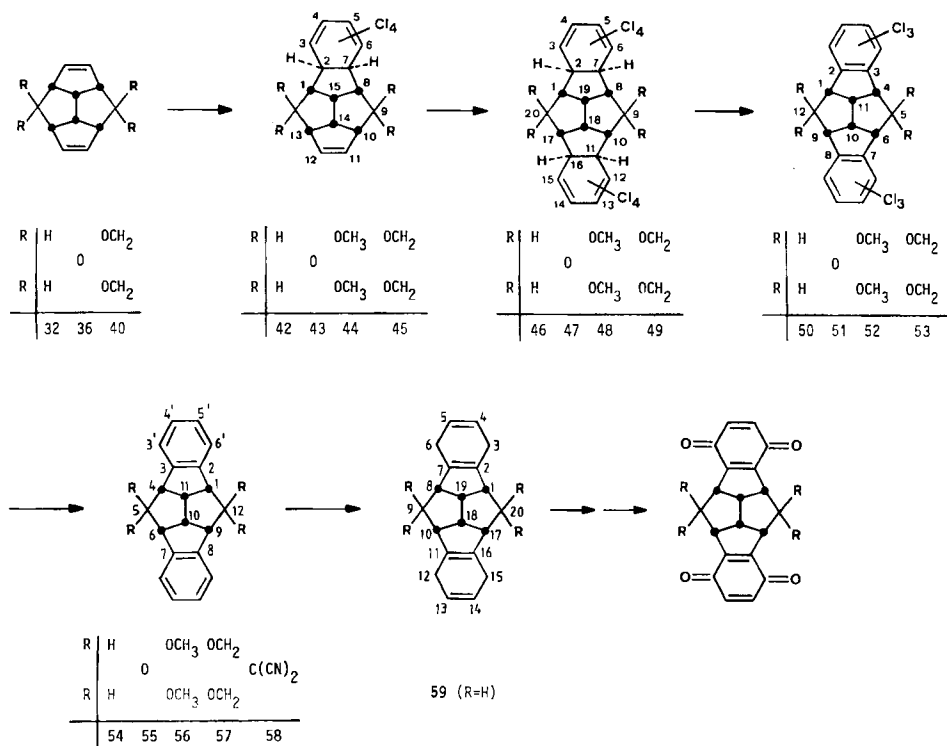
Schema 6



Für die zweifache Benzoanellierung des Diens **32** zu **54** (Schema 7) wurde – in Anlehnung an die optimierte Herstellung³ der „face-to-face“-Dibenzoverbindung **60** aus **30** – mit überschüssigem Tetrachlorthiophendioxid³⁴ in siedendem Toluol umgesetzt. Das unter SO₂-Eliminierung entstandene Biscyclohexadien ist sterisch einheitliches **46** (94%), d. h. die Cycloaddition an **32** und **42** ist jeweils *exo*-seitenspezifisch *syn* zu den zentralen Wasserstoffen erfolgt. Dyotrope H-Wanderung³⁵ im Intermediat **42**, rasch bei der analogen Addition an **30**^{3,36}, ist hier nicht abträglich. Nach Ausweis des Kontrollversuchs mit einem Äquivalent Thiophendioxid ist die Geschwindigkeit der Addition an **32** so viel rascher, daß eine selektive Bildung von **42**, Vorläufer der Monobenzoverbindung (geeignetes Substrat zum Studium von Benzo/En-Wechselwirkungen etc.^{7,37}), unproblematisch ist (s. Anmerkungen). Nach Aromatisierung unter HCl-Abspaltung (KOH/Ethanol, 98% **50**, Gemisch von Regioisomeren) und Enthalogenierung (Na/NH₃) wird **54** als feine farblose Nadeln [94%; Schmp. 148°C, λ_{max} (Isooctan): 282 nm (ϵ = 1290)] isoliert. Für den Fall, daß **54** die angestrebte Photo-[6 + 6]-Cycloaddition nicht

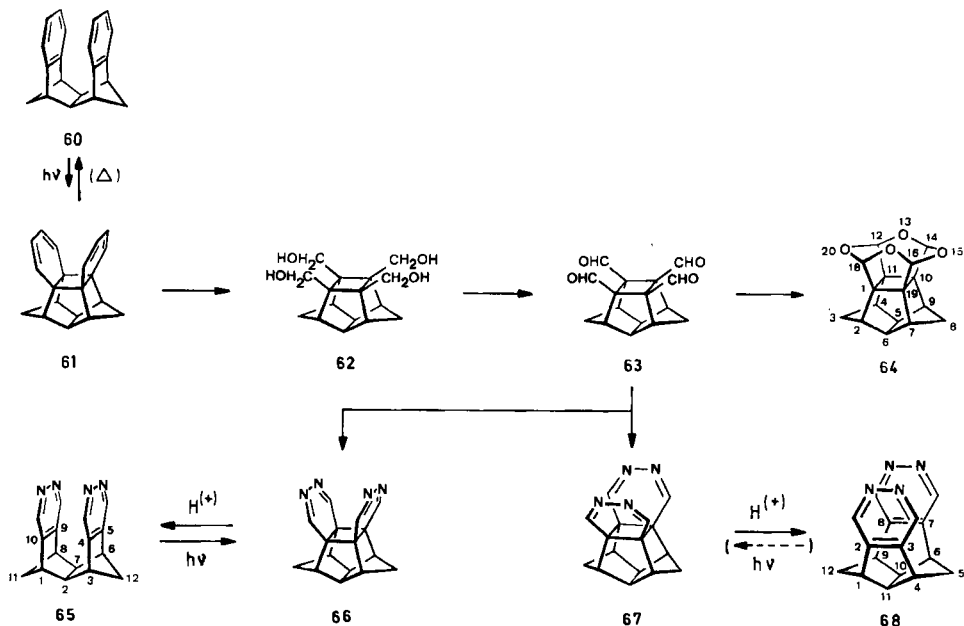
einginge, ist für die transannulare Cyclobutanbildung auch der Umweg über eine [2 + 2]-Cycloaddition im Bis-1,4-cyclohexadien **59** (bzw. in Derivaten wie dem zugehörigen Bis-chinon) vorgesehen. Letzteres wird nach Birch-Reduktion von **50** (Na/NH₃/Ethanol) in 65proz. Ausbeute kristallin isoliert. Für die photochemische Studie waren auch das Diketon **55**, dessen Diacetale **56/57** und das Bis(dicyanmethylen)-Derivat **58** erwünscht. Da sich das aus dem Diketon **36** und Tetrachlorthiophendioxid in guter Ausbeute zugängliche **47** nicht zweifach zu **48/49** acetalisieren ließ, wurde **49** über die Vorstufe **40** angegangen. Bei der Umsetzung mit 1.0 Äquivalenten Tetrachlorthiophendioxid in siedendem Toluol wird laut ¹H-NMR-Kontrolle selektiv **45**, mit 2.2 Äquivalenten Reagenz in siedendem Xylol (15 h) praktisch einheitlich **49** (87% isoliert) gebildet. Über **53** (Isomerengemisch, 93%) wurde das Dibenzodiacetal **57** (97%) und daraus das Dibenzodiketon **55** [67%, Schmp. 225–227°C, λ_{max} (CH₃CN) = 275 nm (ε = 1110), 316 (830), 330 nm (sh, 530)] hergestellt.

Schema 7



Unter diversen Gesichtspunkten [Heteroanaloge des Pagodans (Dodecahedrans), Photochemie, Domino-Diels-Alder-Addition mit N=N-Doppelbindungen] wurden auch die zu den Dibenz-Gerüsten **60/54** analogen „face-to-face“

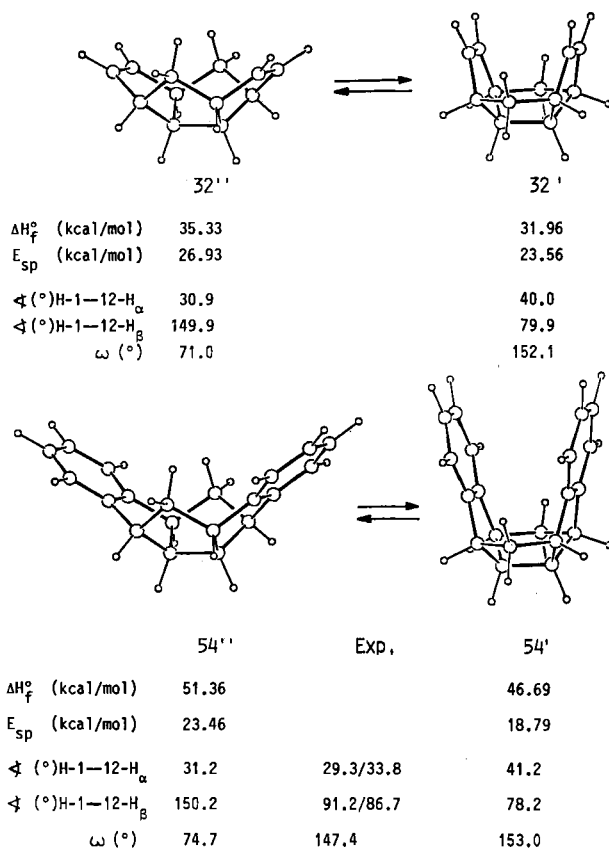
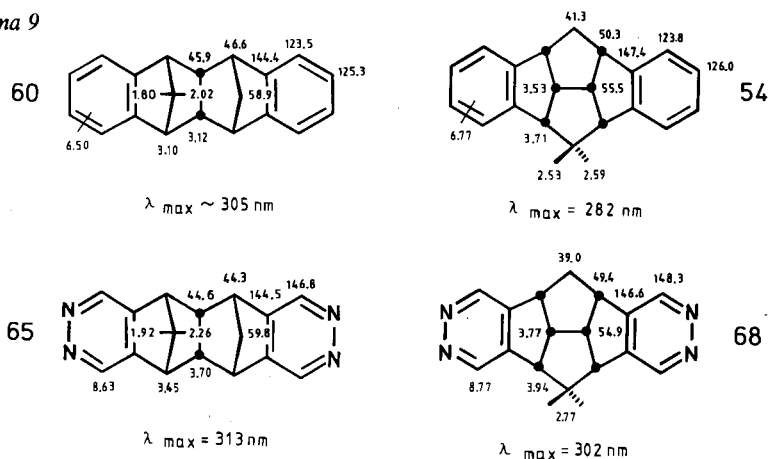
Schema 8



Dipyridazine 65/68 erstrebenswert (Schema 8). Hierzu wurde 61, das Photoprodukt von 60⁷⁾, durch Ozonolyse/ $NaBH_4$ -Reduktion zum Tetramethanol 62 (75%; Schmp. 292–293°C, Zers.) abgebaut und letzteres nach Swern³⁸⁾ zum Tetracarbonyl 63 (80%; Schmp. 136°C) oxidiert. Die im Experimentellen Teil spezifizierten Bedingungen/Mengenverhältnisse sind an der Leistungsfähigkeit des Ozonisators ausgerichtet; deren Einhaltung ist für die angegebene Ausbeute essentiell. Wie schon in ähnlichen Fällen beobachtet³⁹⁾, wandelt sich 63 (unter Säurekatalyse?) einheitlich in das Tetroxocan 64 (Schmp. 246°C (Zers.)) um. Die strukturellen Details dieses Tetraoxadihydro-pagodans (ein Tetraoxa[4]peristylan⁴⁰⁾) werden unten besprochen. Für die Kondensation von 63 mit Hydrazin waren Komplikationen abzusehen: Mit der Bildung der Bisazine 66/67 konkurrieren intermolekulare Prozesse. Nach umfangreicher Variation der Reaktionsparameter brachte folgendes, noch nicht optimiertes Vorgehen (partiellen) Erfolg. Nach Umsetzung von 63 in Methanol mit ca. 10 Äquivalenten Hydrazin wird nach 2 Tagen eingengt und der Rückstand in $CHCl_3$ rückstandsfrei gelöst. Nach 4 Tagen Stehenlassen (die Intensität der den oligomeren Intermediaten zugeschriebenen Signale zwischen 7.0 und 6.7 ppm ist nunmehr sehr gering) konnten je ca. 10% (Singulets bei 8.63 bzw. 8.77 ppm) 65/68 durch präparative HPLC isoliert werden. Daß 66 (67) unter Säurekatalyse zu 65 (68) geöffnet werden, ist durch ein Kontrollexperiment mit dem aus 65 photochemisch zugänglichen 66 (s. Anmerkungen) gesichert.

Aus der nachstehenden Gegenüberstellung der für 60 (65) und 54 (68) gemessenen 1H -/ ^{13}C -NMR- und UV-Daten werden die für die isomeren Dibenzo-Reihen

Schema 9

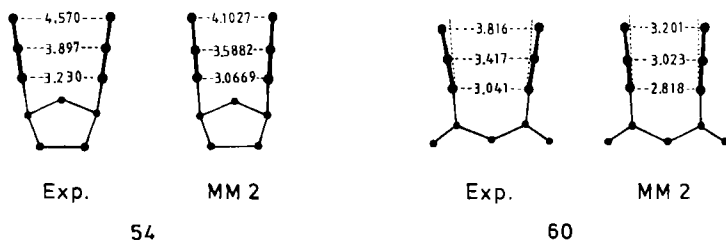

 Abb. 1. Berechnete (MM2, MM2' ^{42b)} „offene“ bzw. „geschlossene“ Konformation von 32 und 54

maßgeblichen Unterscheidungsmerkmale ersichtlich. Verwiesen sei auf die für **54** (**68**) größere chemische Verschiebung der aromatischen H-Signale ($\Delta\delta = 0.27$ bzw. 0.14 ppm) und die signifikant hypsochrome Lage der längstwelligen UV-Maxima. Die darin angezeigte, gegenüber den starren Gerüsten **60** (**65**) abgeschwächte transannulare π/π -Wechselwirkung setzt eher „geschlossene“ Konformationen (z. B. **54'**, Abb. 1) voraus. Diese werden durch zunehmenden Raumanspruch der Reste R (**56**, **57**) begünstigt. In Abb. 1 sind die für das Grundgerüst **32** nach MM2⁴¹⁾ und die für **54** mit von *Ermer* bzw. *Beckhaus* für Alkylbenzole modifizierten MM2-Varianten⁴²⁾ berechneten Minimumskonformationen (**32'**/**32''** bzw. **54'**/**54''**) wiedergegeben. Der Vergleich der Diederwinkel um die Methylenbrücken mit den für **54** gemessenen H/H-Kopplungen macht einen in Lösung generell hohen Gleichgewichtsanteil der „geschlossenen“ Konformation **54'** wahrscheinlich.

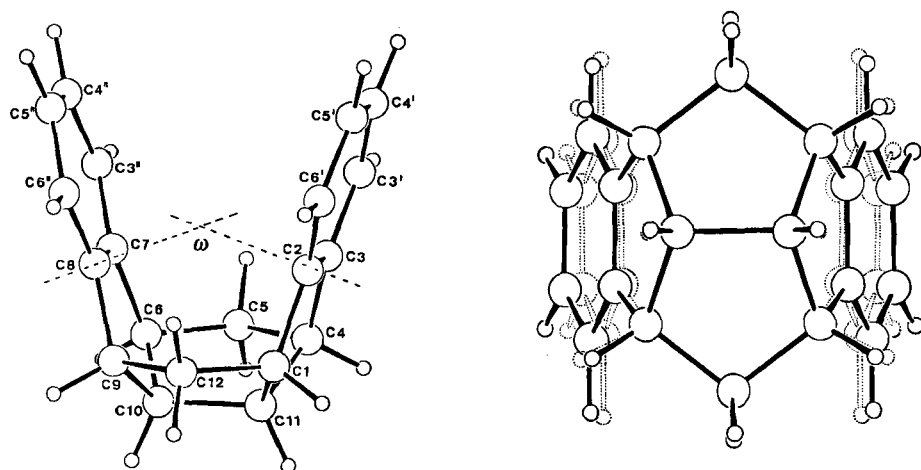
3. Röntgenstrukturanalyse der Dibenzoverbindung **54**

Für die ungewöhnlich selektive Benzo/Benzo-[6 + 6]-Photocycloaddition **60** → **61** (Photogleichgewicht von ca. 7:3 bei monochromatischer Anregung, 254 nm) waren die schon fast optimalen stereoelektronischen Gegebenheiten maßgebend: Mit 3.04 \AA ist der Transannularabstand d_1 außergewöhnlich kurz^{7,9)}, der Interorbitalwinkel ω approximiert mit 161.4° schon die ideale 180° -Situation. Die qualitativ an der relativ langwelligen UV-Absorption erkenntliche, PE-spektroskopisch quantifizierte transannulare π/π -Wechselwirkung ($\beta = 0.5 \text{ eV}$) hat u. a. die Pyramidalisierung der vier quartären sp^3 -Zentren (um ca. 4°) zur Folge (Schema 10).

Schema 10



Für die isomere Dibenzoverbindung **54** war aus den ^1H -NMR-Kopplungen und der UV-Absorption (in Lösung) ein relativ hoher Anteil der geschlossenen Konformation abgeschätzt worden. Die Röntgenstrukturanalyse sollte exakte Vergleichsdaten beisteuern, wobei deren Wert für die Beurteilung des in Lösung offensichtlich sehr heiklen Zusammenspiels zwischen Geometrie und Photo-[6 + 6]-cycloaddition im Hinblick auf die konformative Beweglichkeit relativiert ist. In Abb. 2 ist die durch Einkristall-Röntgenanalyse eruierte Molekülstruktur von **54** abgebildet, in Tab. 1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel wiedergegeben. Die experimentellen Angaben und die Atomkoordinaten finden sich im Experimentellen Teil (Tab. 3/4). Die geschlossene, für die Transannularreaktion essentielle Konformation ist demnach im Kristall gut, aber nicht optimal angenähert.

Abb. 2. Molekülstruktur von **54** – Vergleich mit MM2-Gerüst (punktiert)Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) von **54**

C1 – C2	1.514(2)	C10 – C11	1.557(2)
C1 – C11	1.546(2)	C2 – C6'	1.388(2)
C1 – C12	1.539(2)	C3 – C3'	1.388(2)
C2 – C3	1.393(2)	C3' – C4'	1.386(2)
C3 – C4	1.511(2)	C4' – C5'	1.378(2)
C4 – C5	1.540(1)	C5' – C6'	1.388(2)
C4 – C11	1.551(2)		
C12 – C1 – C11	106.3(1)	C5 – C4 – C3	114.8(1)
C12 – C1 – C2	114.8(1)	C11 – C4 – C3	103.6(1)
C11 – C1 – C2	103.5(1)	C5 – C4 – C11	105.7(1)
C6' – C2 – C1	128.2(1)	C4 – C5 – C6	105.2(2)
C3 – C2 – C1	111.7(1)	C4 – C11 – C1	108.1(1)
C4 – C3 – C2	111.5(1)	C10 – C11 – C1	106.4(1)
C3' – C3 – C2	120.2(1)	C10 – C11 – C4	106.7(1)
C4 – C3 – C3'	128.2(1)	C9 – C12 – C1	104.3(2)

Aus der 3'/6'-H-Verschiebung (CDCl_3 , $\delta = 6.77$), dem ω -Wert von 147.4° und dem Gang der d -Werte (Schema 10) ist auch die gegenüber **60** weit weniger parallele Ausrichtung der Benzolringe, aus dem Ausbleiben einer Pyramidalisierung die insgesamt geringere Transannular-Spannung des Gerüsts abzusehen. Dementsprechend ist auch nur die C10–C11-Bindung relativ lang (1.557 Å). Laut Packungsdiagramm (Abb. 3) bewegen sich die kürzesten intermolekularen Abstände in der Größenordnung der intramolekularen d_2/d_3 -Abstände. Im Vergleich der experimentellen/berechneten Strukturdaten (Abb. 2) wird deutlich, daß die

Bindungslängen und -winkel durch die Rechnungen generell relativ zuverlässig reproduziert werden. Demgegenüber sind die berechneten Transannularabstände – wie bei **60** und dem zugehörigen nichtanellierten Dien⁴³⁾ – deutlich kürzer. Ob das Kraftfeld die transannulare π/π -Abstoßung unterschätzt oder bei **54** Packungseffekte (mit)verantwortlich sind, muß offen bleiben.

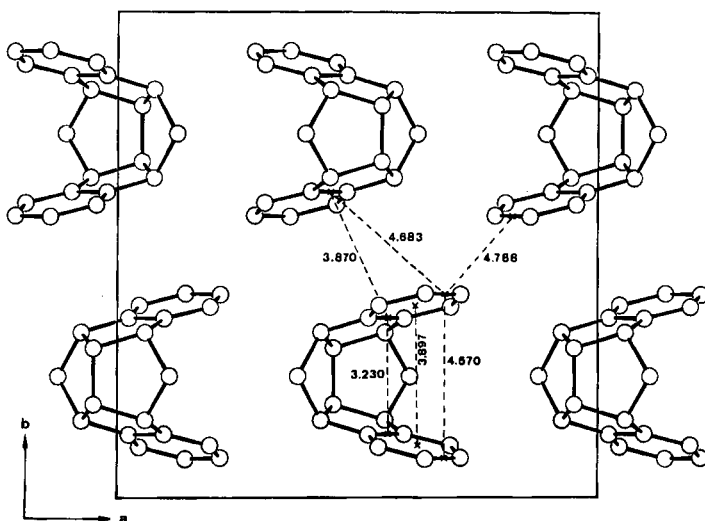
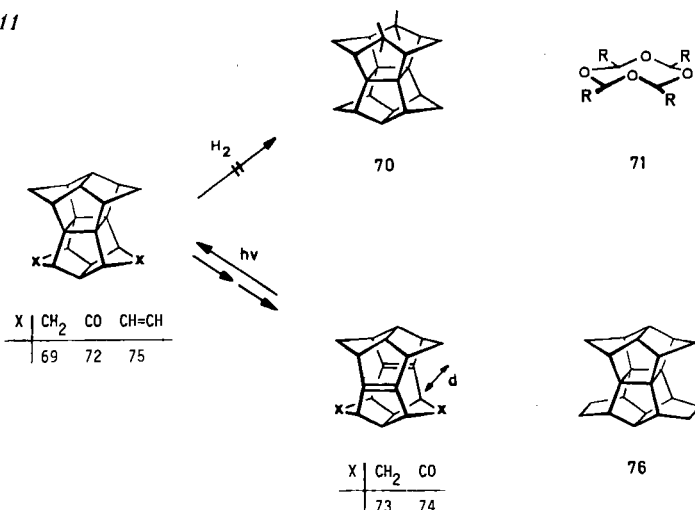


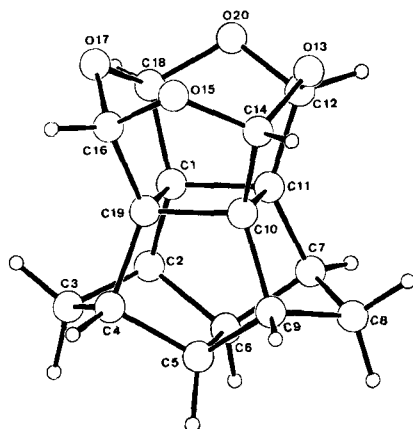
Abb. 3. Packungsdiagramm von **54**

4. Röntgenstrukturanalyse des Tetraoxadihydro-pagodans **64**

Der bei der Synthese von **65/68** angefallene Tetraoxapolycyclus **64** ist strukturanalog mit dem Dihydro-pagodan **70**. Letzteres spielte bei der Planung der

Schema 11



Abb. 4. Molekülstruktur von **64**Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) von **64**

C1 - C2	1.517(3)	C9 - C10	1.535(3)
C1 - C11	1.539(3)	C10 - C11	1.545(3)
C1 - C18	1.519(3)	C10 - C14	1.507(3)
C1 - C19	1.542(3)	C10 - C19	1.540(3)
C2 - C3	1.542(3)	C11 - C12	1.510(3)
C2 - C6	1.557(3)	C12 - O13	1.437(3)
C3 - C4	1.540(3)	C12 - O20	1.432(3)
C4 - C5	1.549(3)	C14 - O13	1.432(3)
C4 - C19	1.523(3)	C14 - O15	1.428(3)
C5 - C6	1.578(3)	C16 - C19	1.517(3)
C5 - C9	1.551(3)	C16 - O15	1.427(3)
C6 - C7	1.555(3)	C16 - O17	1.426(3)
C7 - C8	1.537(3)	C18 - O17	1.436(3)
C7 - C11	1.526(3)	C18 - O20	1.425(3)
C8 - C9	1.537(3)		
C19 - C1 - C18	105.8(2)	C6 - C5 - C4	103.3(2)
C19 - C1 - C11	90.0(2)	C19 - C10 - C11	89.9(2)
C19 - C1 - C2	104.1(2)	C10 - C11 - C1	89.9(2)
C18 - C1 - C11	105.5(2)	O20 - C12 - O13	111.4(2)
C18 - C1 - C2	133.5(2)	O15 - C14 - O13	111.9(2)
C11 - C1 - C2	109.4(2)	O17 - C16 - O15	111.9(2)
C6 - C2 - C3	103.4(2)	O20 - C18 - O17	112.9(2)
C6 - C2 - C1	99.0(2)	C10 - C19 - C1	90.1(2)
C3 - C2 - C1	103.2(2)	C14 - O13 - C12	111.5(2)
H23 - C3 - H22	113.8(2)	C16 - O15 - C14	111.9(2)
C4 - C3 - C2	95.9(2)	C18 - O17 - C16	111.2(2)
C9 - C5 - C4	110.0(2)	C18 - O20 - C12	112.0(2)

Umwandlung von Pagodan (A, X = CH₂, **69**) zu Dodecahedran (D, Y = H) insofern eine Rolle, als es bei der projektierten Hydrogenolyse der Cyclobutan-Bindungen C1–C2/C11–C12 in **69** (1.585/1.593 Å im Dicarbonester¹⁾) das Produkt der eventuell konkurrierenden Spaltung einer der beiden in **69** längsten C–C-Bindungen (C6–C7/C16–C17 = 1.617/1.625 Å im Dicarbonester) ist³⁾. In der MM2-Geometrie von **70** sind die zentralen Cyclobutan-C–C-Bindungen erheblich kürzer als in **69** und ebenfalls paarweise deutlich verschieden (1.522/1.541 Å). **64** weist nahezu perfekte C_{2v}-Symmetrie aus (Abb. 4, Tab. 2). Die Tetrahydrofuran-Ringe liegen als 'envelopes', der Tetroxocan-Ring in der vom tetrameren Acetaldehyd (**71**, R = CH₃)⁴⁴⁾ bzw. tetrameren Chloral (**71**, R = CCl₃)⁴⁵⁾ her bekannten Kronenform vor (O13...O15 = 2.369, O15...O17 = 2.364, O17...O20 = 2.384, O20...O13 = 2.370, O13...O17 = 3.382, O15...O20 = 3.326 Å). Anders als für **70** berechnet, sind die Kanten des zentralen Vierrings praktisch gleich lang und erheblich kürzer als im oben angesprochenen Dicarbonester von **69** oder in [4]Peristyländion⁴⁶⁾. Im Bishomopentaprisman-Teil ist die C5–C6-Bindung noch immer relativ lang (1.578 Å), indes gegenüber **69** ebenfalls deutlich verkürzt. Die Packung im Kristall ist gegeben durch van-der-Waals-Kontakte; in Abb. 5 sind vier Moleküle einer Elementarzelle auf die (b/c)-Ebene projiziert.

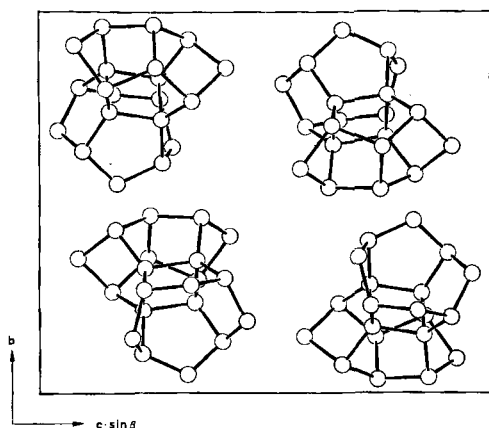


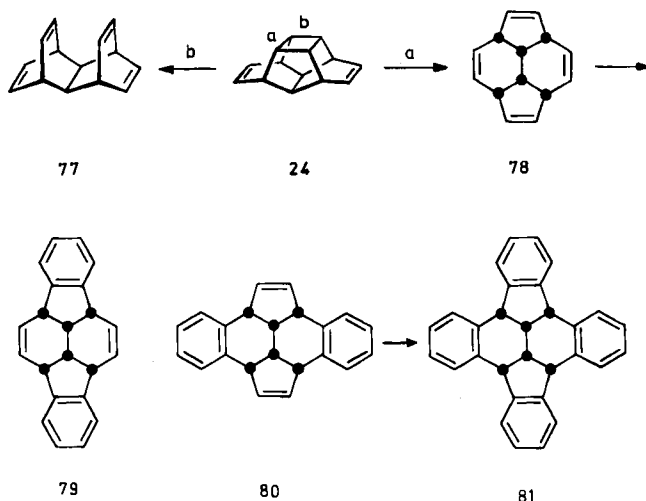
Abb. 5. Packungsdiagramm von **64**

5. Anmerkungen

Die Anwendung der am Käfig **31** durch Brom-Addition/Eliminierung praktizierten Cyclobutan-Spaltung auf Pagodan (**69**) und sein Diketon **72** hat deren weitgehend einheitliche Spaltung, z. B. durch thermische $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Cycloreversion (vgl. A \rightarrow C) nicht erreichbar, in die **32/36**-analogen 1,6-Diene **73/74** ermöglicht. Letztere sind potentielle Zwischenprodukte u. a. auf dem Weg zum Dodecahedran-Gerüst (C \rightarrow D)⁴⁷⁾. Bezüglich der Großzahl radikalischer Additionen an die zentrale C–C-Bindung von Kleinring-Propellanen sei auf die jüngsten Übersichten von Ginsburg⁴⁸⁾ und Wiberg⁴⁹⁾ verwiesen.

Weniger erfolgreich waren bislang Bemühungen, auf gleiche Weise aus **24** das Tetraen **78** herzustellen. Die Problematik liegt in der unselektiven photochemischen Brom-Addition an **24** (wie auch **25**). Auch beim Übergang von **69** zu dem über **75**¹⁾ in Mengen verfügbaren Bishomo-pagodan **76** geht die Einheitlichkeit der Brom-Addition verloren.

Schema 12

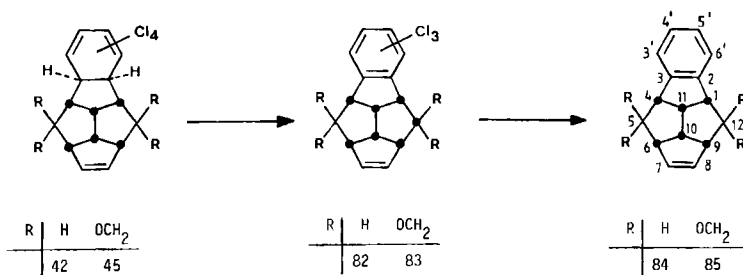


An **78** (bzw. den benzoanellierten Gerüsten **79–81**) reizt die Photochemie, speziell die konformationsabhängige, interne Konkurrenz zwischen dem 1,6- und dem 1,7-Dien-Chromophor. Es wird derzeit überprüft, ob sich **24** ($\Delta H_f^\circ = 80.48$ kcal/mol) – wie das analoge Diketon **15** – thermisch mit genügender Selektivität isomerisieren läßt. Nach MM2-Rechnungen ist **78** ($\Delta H_f^\circ = 78.64$ kcal/mol) thermodynamisch stabiler als das aus der b-Spaltung resultierende Isomere **77** ($\Delta H_f^\circ = 90.36$ kcal/mol). In mehreren heteroanalogen Gerüsten von **25** (Diazetidinoxid, Triazetidinoxid⁵⁰⁾, Tetrazetidinoxid⁵¹⁾) ist die zu den stabileren Produkten führende a-Spaltung kinetisch nachhaltig begünstigt. Daneben wird auch der Möglichkeit nachgegangen, **78** (**79**) durch Ringerweiterung der Cyclopentanone **36** (**55**) zugänglich zu machen.

Wie eingangs ausgeführt, ist die Herstellung des „Isopagodan“-Polycyclus **O** eines der erklärten Ziele der hier vorgestellten präparativen Vorarbeiten. Was die Chancen der dabei zentralen Benzo/Benzo-[6 + 6]-Photocycloaddition **M** → **N** angeht, liegen erste orientierende Befunde vor. In den Modell-Dienen des Typs **L** (**32**, **36**, **40**, **41**) mit ihren flexiblen Gerüsten verläuft die sensibilisierte [2 + 2]-Cycloaddition (**L** → **F**) unabhängig von der Art der Brücken **X** komplikationslos; ein die transannulare Bindungsbildung begünstigender „buttressing“-Effekt⁵²⁾ ist offensichtlich nicht notwendig. Daß die Cyclobutanbildung in den rigiden 1,6-Dienen **73/74** mit ihren hierfür außergewöhnlich günstigen geometrischen Verhältnissen ($d = 2.622$ bzw. 2.707 Å)³⁾ bei gleichen Anregungsbedingungen quantitativ ist, war erwartet. Wie **60** mit **61**, so äquilibriert **65** mit **66** ($H \rightleftharpoons I$) bei

monochromatischer 254-nm-Anregung. In den Isomeren **54** (**55–58**)/**68** hingegen war eine $[6 + 6]$ -Cycloaddition (noch) nicht nachweisbar. Vom Photoverhalten der zwischen den Dienen **32/40** und ihren zweifach benzoanellierten Derivaten **54/57** angesiedelten Benzo/Ene **84/85** wird mehr Einsicht erwartet. Deren an **54/57** orientierte Herstellung aus den gezielt angestrebten Monocyclohexadienen **42/45** über **82/83** ist im Experimentellen Teil beschrieben. Wie auf Grund der Verhältnisse in **54/57** erwartet werden konnte, ist auch für **84/85** die photochemisch relevante „geschlossene“ Konformation energetisch günstiger (MM2, $^1\text{H-NMR}$; u. a. $J_{1,12\beta} \approx J_{4,5\beta} \approx 0 \text{ Hz}$) – ausgeprägter wohl für Bisacetal **85** als für **84** (vgl. die mit den Acetalgruppierungen verknüpfte Verschiebungsänderung des olefinischen Singulett- ^1H -Signals der Paare **32/40** ($\Delta\delta (\text{CDCl}_3) = +0.27 \text{ ppm}$) und **84/85** ($\Delta\delta (\text{CDCl}_3) = +0.30 \text{ ppm}$)).

Schema 13



Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Der *Deutschen Shell AG* danken wir für die Überlassung von Hexachlorcyclopentadien. B. A. R. C. M. dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoskop bzw. Büchi 520, nicht korrigiert. — IR: Perkin-Elmer PE 457. — UV: Zeiss DMR 21. — $^1\text{H-NMR}$: Varian EM 390, Bruker WM 250, WM 400 ($\delta_{\text{TMS}} = 0$). — $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker HX 400 (100.6 MHz). — MS: Finnigan-MAT 445 (EI, 70 eV). — Alle Belichtungsexperimente wurden in wasserfreien entgastem bzw. N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Umsetzung von 7-Acetoxybornadien (1) mit Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylacetal: 78.0 g (0.30 mol) Acetal und 48.0 g (0.32 mol) **1** werden unter N_2 -Schutz 10 d auf 120°C erhitzt. Das ölige, braune Reaktionsgemisch wird mit Ether gerührt, wobei 42.0 g (59%) eines fein kristallinen, fast farblosen Gemischs **2/3** (7:3) ausfallen. Die Fällung ist bei 0°C nahezu quantitativ. Durch fraktionierte Kristallisation des Rückstandes der Mutterlauge (CCl_4) werden 8.4 g (7%) **5**, dann 23.1 g (33%) **4** isoliert. Analysenreine Proben werden jeweils durch präp. DC und Sublimation erhalten. Der Umsatz, bezogen auf Acetal, beträgt 58%.

(1 α ,2 β ,3 α ,6 α ,7 β ,8 α)-anti-12-Acetoxy-1,8,9,10-tetrachlortetracyclo[6.2.1.1 3,6 .0 2,7]dodeca-4,9-dien-11-on-dimethylacetal (**2**): Farblose Kristalle, Schmp. $213-214^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 2980,

2940, 2835, 1735, 1605, 1370, 1305, 1280, 1240, 1230, 1175, 1115, 1105, 1075, 1055, 1010, 980, 885, 775, 750, 745, 660 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.83 (m, 4-, 5-H), 4.53 (m, 12-H), 3.57 (s, OCH₃), 3.45 (s, OCH₃), 3.10 (m, 2-, 3-, 6-, 7-H), 1.93 (s, OAc).

C₁₆H₁₆Cl₄O₄ (412.0) Ber. C 46.60 H 3.88 Cl 33.98 2: Gef. C 46.33 H 3.74 Cl 33.57
3: Gef. C 46.51 H 3.74 Cl 33.51
4: Gef. C 46.48 H 3.81 Cl 33.69

(1α,2β,3α,6α,7β,8α)-*syn*-12-Acetoxy-1,8,9,10-tetrachlortetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien-11-on-dimethylacetal (3): Farblose Kristalle, Schmp. 224–225 °C. — IR (KBr): 2990, 2940, 1735, 1595, 1390, 1365, 1335, 1315, 1235, 1185, 1045, 990, 905, 880, 845, 785, 765, 730 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 6.12 (m, 4-, 5-H), 4.92 (m, 12-H), 3.53 (s, OCH₃), 3.50 (s, OCH₃), 3.05 (m, 3-, 6-H), 2.58 (m, 2-, 7-H), 1.90 (s, OAc).

(1α,2β,3α,6α,7β,8α)-*syn*-12-Acetoxy-1,8,9,10-tetrachlortetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien-11-on-dimethylacetal (4): Farblose Kristalle, Schmp. 229–231 °C. — IR (KBr): 2985, 2945, 2835, 1735, 1605, 1370, 1305, 1250, 1225, 1180, 1150, 1120, 1035, 980, 910, 755, 740 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.93 (m, 4-, 5-H), 4.38 (m, 12-H), 3.63 (s, OCH₃), 3.50 (s, OCH₃), 3.20 (m, 2-, 7-H), 2.93 (m, 3-, 6-H), 2.07 (s, OAc).

(1α,2α,3α,6α,7α,8α,9β,10α,13α,14β)-15-Acetoxy-3,4,5,6,10,11,12,13-octachlorhexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]heptadeca-4,11-dien-16,17-dion-bis(dimethylacetal) (5): Farblose Kristalle, Schmp. 234 °C. — IR (KBr): 2980, 2945, 2840, 1740, 1600, 1595, 1450, 1365, 1330, 1265, 1235, 1210, 1175, 1150, 1125, 1095, 1050, 1020, 990, 880, 835, 830, 785, 755, 735 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.13 (m, 15-H), 3.57 (s, 2 OCH₃), 3.50 (s, OCH₃), 3.46 (s, OCH₃), 3.20 (m, 1-, 8-H), 2.73 (m, 9-, 14-H), 2.67 (m, 2-, 7-H), 2.03 (s, OAc).

C₂₃H₂₂Cl₈O₆ (680.0) Ber. C 40.62 H 3.26 Cl 42.00 Gef. C 39.96 H 3.36 Cl 41.82

11-Acetoxy-4,6,7,8-tetrachlorhexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-5-on-dimethylacetal 6a/7a: 35.0 g (84.0 mmol) Epimerengemisch 2/3 (7:3) werden in 1 l Ethylacetat/Aceton (9:1) bis zum vollständigen Umsatz (18 h, 20 °C, NMR-Kontrolle) mit einem Hg-Hochdruckbrenner (450 W, Pyrexfilter) bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blaßgelbes Öl, welches langsam kristallisiert. Die übliche Reinheit (ca. 95%) des Rohprodukts (34.0 g, 97%, Epimerengemisch 7:3) war für Folgereaktionen ausreichend; Schmp. 135 bis 136 °C. — IR (KBr): 2980, 2940, 2840, 1740, 1360, 1280, 1270, 1255, 1235, 1215, 1190, 1130, 1085, 1050, 1040, 1030, 970, 800, 785, 735 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.03 (m, 11-H), 3.60 (s, OCH₃), 3.53 (s, OCH₃), 3.17 (m, 1-, 10-H), 3.00 (m, 2-, 3-, 9-, 12-H), 4.93 (s, OAc).

C₁₆H₁₆Cl₄O₄ (412.0) Ber. C 46.60 H 3.88 Cl 33.98 Gef. C 46.54 H 3.78 Cl 33.47

4,6,7,8-Tetrachlor-11-hydroxyhexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-5-on-dimethylacetal 6b/7b: 33.5 g (81.0 mmol) Epimerengemisch 6a/7a in 200 ml wasserfreiem Ether werden in 1 h zu einer gerührten Aufschlammung von 5 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml desselben Lösungsmittels getropft. Danach wird 1 h rückfließend erhitzt, anschließend konventionell aufgearbeitet. 32.0 g (96%) hellgelbes Öl, welches langsam kristallisiert. Durch Kristallisation aus wenig Methanol bei 0 °C kann ein Epimeres rein isoliert werden. Schmp. des reinen, ¹H-NMR-spektroskopisch (NOE) als 7b aufgeklärten Epimeren: 172–173 °C. — IR (KBr; Epimerengemisch): 3525, 2995, 2980, 2950, 2915, 2845, 1320, 1280, 1255, 1210, 1180, 1135, 1115, 1090, 1040, 1020, 1010, 960, 805, 790, 735, 580 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4.46 (m, 11-H), 3.63 (s, OCH₃), 3.59 (s, OCH₃), 3.30 (m, 9-, 12-H), 2.97 (m, 2-, 3-H), 2.87 (m, 1-, 10-H), 1.70 (br. s, OH).

C₁₄H₁₄Cl₄O₃ (372.1) Ber. C 45.19 H 3.79 Cl 38.11 Gef. C 44.97 H 3.57 Cl 38.00

1,9,10,12-Tetrachlor-11,11-dimethoxyhexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-5-on (8): Die Lösung von 32.3 g (87.3 mmol) Alkoholgemisch **6b/7b** (7:3) in 100 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ wird unter Rühren zu 60.0 g (0.28 mol) Pyridinium-chlorochromat, in 300 ml desselben Lösungsmittels aufgeschlämmt, gegeben. Nach 48 h Rühren bei Raumtemp. wird dekantiert, der teerige Rückstand mit Ether ausgekocht, und die vereinigten organischen Phasen werden über SiO₂ (CH₂Cl₂) filtriert. 27.0 g (84%) farblose Kristalle, Schmp. 147°C. — IR (KBr): 2985, 2940, 2835, 1785, 1750, 1285, 1270, 1215, 1160, 1140, 1125, 1110, 1090, 1055, 1040, 1020, 1010, 1005, 975, 965, 870, 850, 800, 790, 735, 605, 575 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 3.62 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 3.07 (m, 4H), 2.70 (m, 2H).

C₁₄H₁₂Cl₄O₃ (370.1) Ber. C 45.43 H 3.27 Cl 38.32 Gef. C 45.73 H 3.21 Cl 36.79

1,9,10,12-Tetrachlorhexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-5,11-dion (9): Eine Lösung von 9.0 g (24.5 mmol) **8** in 100 ml CH₂Cl₂ rührt man mit 100 ml konz. H₂SO₄ im offenen Erlenmeyer-Kolben 3 d bei Raumtemperatur. Danach ist CH₂Cl₂ weitgehend verdunstet. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und die wäbr. Phase mit CH₂Cl₂ intensiv extrahiert. Das Festprodukt wird i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet und zur Entfernung von Hydratwasser sublimiert (150°C/15 Torr). 6.8 g (86%) farblose Kristalle, die ab 170°C sintern und zwischen 198 und 204°C schmelzen. — IR (KBr): 2970, 2930, 2850, 1810, 1780, 1770, 1265, 1180, 1155, 1130, 1100, 1050, 1010, 930, 860, 810, 745, 740, 605 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, Aceton): δ = 3.6–3.2 (m, 4H), 2.85 (m, 2H). — MS: m/z = 324 (M⁺, 24%).

C₁₂H₆Cl₄O₂ (324.0) Ber. C 44.48 H 1.86 Cl 43.77 Gef. C 44.32 H 2.26 Cl 44.02

11-Hydroxyhexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-5-on-dimethylacetale 10/11: Die Lösung von 21.0 g (50.7 mmol) **6a/7a** in 250 ml wasserfreiem THF wird bei -70°C innerhalb von 60 min zu einer Lösung von 28.0 g (1.22 mmol) Na (drei Äquivalente pro reduzierbare Gruppe) in 350 ml flüssigem Ammoniak getropft. Man rührt weitere 4 h bei dieser Temperatur und gibt dann vorsichtig in kleinen Portionen festes NH₄Cl zu, bis die Blaufärbung verschwunden ist. Über Nacht läßt man das Ammoniak im Abzug entweichen, gibt 500 ml Wasser zu und extrahiert 24 h kontinuierlich mit Ether. Eine Probe des nach Trocknen und Einengen anfallenden Öls (11.3 g, 95%, Epimerengemisch) kristallisiert nach Sublimation (140°C/20 Torr) aus wenig Methanol, Schmp. 39–41°C. — IR (KBr): 3280, 2990, 2980, 2960, 2850, 1270, 1240, 1210, 1170, 1140, 1110, 1080, 1045, 1010, 950, 810 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 4.40/4.17 (m, 11-H), 3.30 (s, OCH₃), 3.25 (s, 2 OCH₃), 3.20 (s, OCH₃), 3.11–2.13 (Serie von m, 10H).

C₁₄H₁₈O₃ (234.0) Ber. C 71.49 H 7.69 Gef. C 71.43 H 7.56

11,11-Dimethoxyhexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-5-on (14): Die Lösung von 4.0 g (17.1 mmol) **10/11** (Epimerengemisch) in 100 ml CH₂Cl₂ wird rasch zur Suspension von 12.0 g (51.3 mmol) Pyridinium-chlorochromat in 100 ml CH₂Cl₂ gegeben; es wird 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Dekantieren und dreimaligem Auskochen des schwarzen, teerigen Niederschlags mit Ether erhält man nach Einengen der organischen Phase i. Vak. 3.5 g eines gelbgrünen Öls, welches über SiO₂ (CH₂Cl₂/Et₂O) filtriert wird. 3.2 g (79%) farblose Kristalle, Schmp. 80–82°C. — IR (KBr): 2980, 1765, 1305, 1135, 1100, 1070, 1060, 1045 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 3.25 (s, 3H), 3.12 (s, 3H), 2.93 (m, 4H), 2.45 (m, 2H), 2.13 (m, 2H), 2.00 (m, 2H).

C₁₄H₁₆O₃ (232.3) Ber. C 72.39 H 6.94 Gef. C 72.19 H 6.83

Hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-5,11-dion (15)

a) *Jones-Oxidation von 10/11*: Zur Lösung von 7.0 g (30 mmol) Gemisch **10/11** in 100 ml Aceton wird bei 0°C innerhalb 1 h eine Lösung von 10.0 g (100 mmol) CrO₃ in 50 ml H₂O/

50 ml konz. H₂SO₄ getropft, danach 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂, Trocknen (MgSO₄) und Einengen i. Vak. 5.0 g (90%) farblose Kristalle, Schmp. 216–218°C (Methanol).

b) *Hydrolyse von 14*: Die Lösung von 2.32 g (10.0 mmol) **14** in 100 ml CH₂Cl₂ wird mit 100 ml 10proz. H₂SO₄ 12 h intensiv gerührt. Nach Extraktion der wäßr. Phase mit CH₂Cl₂ werden die vereinigten organischen Phasen getrocknet (MgSO₄) und i. Vak. eingengt, 1.77 g (95%). — IR (KBr): 3000, 2990, 2970, 1765, 1285, 1200, 1175, 1140, 860 cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.27 (m, 7-, 8-, 9-, 12-H), 3.17 (m, 2-, 3-H), 2.26 (m, 1-, 4-, 6-, 10-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 210.6 (C-5, -11), 48.7 (C-1, -4, -6, -10), 42.2 (C-2, -3), 41.6 (C-7, -8, -9, -12); J_{C1,H1} = 152, J_{C2,H2} = 147, J_{C7,H7} = 151, J_{C1,C2} = 32.5, J_{C1,C11} = 37.8, J_{C1,C12} = 31.8 Hz.

C₁₂H₁₀O₂ (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.13 H 5.34

Hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-5,11-dion-bis(dimethylacetal) (16): Zur warmen Lösung von 100 mg (0.54 mmol) **15** in 10 ml wasserfreiem Methanol fügt man unter Rühren 2 Tropfen konz. H₂SO₄. Bei Raumtemp. kristallisieren 140 mg (95%) **16**, Schmp. 165–166°C. — IR (KBr): 2980, 2965, 2950, 2930, 2895, 2820, 1455, 1295, 1285, 1245, 1225, 1170, 1155, 1120, 1110, 1085, 1075, 1050, 1025, 995, 965, 915, 840, 640 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.31 (s, 2 OCH₃), 3.23 (s, 2 OCH₃), 2.80 (br. s, 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 10-H), 2.38 (br. s, 7-, 8-, 9-, 12-H).

C₁₆H₂₂O₄ (278.3) Ber. C 69.05 H 7.97 Gef. C 68.81 H 7.89

Hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-5,11-dion-bis(ethylenacetal) (17)⁵²⁾: Man erhitzt 560 mg (3.0 mmol) **15** mit 1.0 g (16.1 mmol) Ethylenglycol und 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol 24 h am Wasserabscheider. Anschließend wäscht man die organische Phase mit wäßr. NaHCO₃-Lösung/H₂O, trocknet und engt i. Vak. ein. 730 mg (89%) farblose Kristalle, Schmp. 120°C. — IR (KBr): 2970, 2870, 1310, 1305, 1295, 1290, 1120, 1070, 1045, 995, 965, 940, 925, 910 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 3.80 (m, OCH₂), 2.73 (m, 2-, 3-, 7-, 8-, 9-, 12-H), 1.90 (m, 1-, 4-, 6-, 10-H).

C₁₆H₁₈O₄ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.62 Gef. C 69.86 H 6.71

5,11-Bis(dicyanmethylen)hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan (18): Zu einer Lösung von 50 mg (0.27 mmol) **15** und 0.05 ml (0.79 mmol) Malononitril in 2 ml trockenem Methanol gibt man bei 0°C unter N₂-Schutz 2–3 Tropfen dest. Triethylamin, wobei sofortige Verfärbung nach rot auftritt. Man rührt noch 2 h bei 0°C, beläßt weitere 15 h bei 20°C und filtriert den farblosen Niederschlag ab. Aus Ethanol 65 mg (85%) farblose Kristalle, Schmp. > 300°C. — IR (KBr): 3000 (br.), 2230, 1640 (br.), 1630, 1280, 1275, 1230, 1215, 920, 560 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.40 (m, 1-, 4-, 6-, 10-H), 3.24 (m, 7-, 8-, 9-, 12-H), 3.07 (m, 2-, 3-H).

C₁₈H₁₀N₄ (282.3) Ber. C 76.58 H 3.57 N 19.85 Gef. C 75.98 H 3.60 N 19.59

Hexacyclo[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{4,9}.0^{10,14}]tetradecan-5,12(13)-dion (20/21): Zur Lösung von 3.5 g (18.8 mmol) **15** in 50 ml Ether gibt man 120 ml einer etherischen Diazomethan-Lösung (ca. 50 mmol), worauf sich alsbald N₂ entwickelt. Nach 24 h wird überschüssiges CH₂N₂ mit Stickstoff aus der Lösung abgelassen, i. Vak. eingengt und der kristalline Rückstand chromatographisch (SiO₂/CH₂Cl₂) von polymeren Bestandteilen befreit. 3.3 g (82%) Gemisch **20/21** (ca. 1:1), Schmp. 126–128°C. — IR (KBr; Isomerengemisch): 2960, 2920, 2890, 1720 (br.), 1395, 1345, 1330, 1230, 1215, 1200, 1155, 520, 500 cm⁻¹. — ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 2.9–2.8 (m, 2H), 3.1–3.0 (m, 2H), 2.9–2.85 (m, 2H), 2.85–2.80 (m, 3H), 2.59 (br. s, 2H), 2.56 (d, 1H; J = 3 Hz), 2.54 (d, 1H; J = 3 Hz), 2.51 (d, 1H; J = 3 Hz), 2.48 (d,

1 H; $J = 3$ Hz), 2.4–2.35 (m, 1 H), 2.25–2.30 (m, 4 H), 2.27–2.25 (dd, 2 H; $J = 3$ Hz, $J' = 2$ Hz), 2.25–2.19 (m, 4 H), 2.19–2.14 (m, 2 H).

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.3) Ber. C 78.46 H 6.58 Gef. C 78.47 H 6.43

Bis(tosylhydrazone) 22/23: Man erhitzt rückfließend 0.86 g (4.0 mmol) Gemisch **20/21** und 1.67 g (9.0 mmol) 4-Methylphenylsulfonylhydrazin 6 h in 30 ml trockenem Ethanol, wobei sich nach ca. 1 h ein feinkristalliner Niederschlag abscheidet. Nach Stehenlassen über Nacht wird abfiltriert und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen. 1.60 g (73%) farblose Kristalle, Schmp. 155–158°C (Zers.). – IR (KBr; Isomerengemisch): 3220, 2950, 1635, 1595, 1400, 1330, 1160, 1085, 1015, 920, 810, 710, 665, 545 cm^{-1} .

$C_{28}H_{30}N_4O_4S_2$ (550.7) Ber. C 61.06 H 5.49 S 11.64 N 10.17
Gef. C 60.25 H 5.22 S 11.33 N 9.43

(1 α ,2 α ,3 β ,8 β ,9 α ,10 α ,11 β ,12 β)-6-Oxo-5-oxapentacyclo[8.2.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]hexadeca-13,15-dien-11,12-dicarbonsäureanhydrid (Isomerengemisch **27**): Die Lösung von 5.3 g (63.0 mmol) α -Pyron und 6.0 g (30.0 mmol) **26** in 50 ml Benzol wird 10 d unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Benzol gewaschen. 6.0 g (70%), Schmp. > 300°C. – IR (KBr): 2950–2900, 1845, 1775, 1750, 1350, 1230, 1180, 1125, 1065, 1015, 940, 915, 800, 715, 680, 600 cm^{-1} . – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.50$ –6.32 (m, 13-, 14-, 15-, 16-H), 5.19 (m, 4-H), 3.61 (m, 7-H), 3.39 (m, 1-, 10-H), 3.02 (m, 11-, 12-H), 2.47, 2.17 (m, 3-, 8-H), 1.86 (m, 2-, 9-H).

$C_{17}H_{14}O_4$ (282.3) Ber. C 68.45 H 4.78 Gef. C 67.86 H 4.87

(1 α ,2 α ,3 β ,8 β ,9 α ,10 α ,11 β ,12 β)-Tetracyclo[8.2.2.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-4,6,13-trien-11,12-dicarbonsäureanhydrid (**28**): 500 mg (1.7 mmol) **27** werden in *o*-Dichlorbenzol 1 h auf 160°C erhitzt. Nach Einengen und Chromatographie (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1) 350 mg (80%) **28**, das laut 250-MHz-¹H-NMR-Spektrum 5% **29** enthält. Schmp. 163°C; die Schmelze erstarrt und schmilzt wieder bei ca. 230°C (**29**). – IR (KBr): 3020, 2960–2900, 2800, 1840, 1780, 1740, 1240, 1220, 1080, 940, 915, 750, 710, 690, 600 cm^{-1} . – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.46$ (m, 13-, 14-H), 5.88, 5.39 (m, 4-, 5-, 6-, 7-H), 3.33 (m, 1-, 10-H), 2.94 (m, 11-, 12-H), 2.34 (m, 3-, 8-H), 2.05 (m, 2-, 9-H).

$C_{16}H_{14}O_2$ (238.3) Ber. C 75.57 H 5.55 **28**: Gef. C 76.04 H 5.58
29: Gef. C 75.26 H 5.72

(1 α ,5 α ,6 α)-Hexacyclo[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{4,9}.0^{10,14}]tetradec-12-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid (**29**): 12.0 g (42.5 mmol) **27** werden in 50 ml *o*-Dichlorbenzol 24 h auf 165°C erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird der Feststoff mit CH₂Cl₂ extrahiert, der Extrakt i. Vak. eingengt und über SiO₂ (5 cm, CH₂Cl₂) filtriert. Ausb. 6.0 g (59%), Schmp. 235–236°C. – IR (KBr): 3035, 2985, 2930, 1850, 1770, 1610, 1375, 1325, 1310, 1290, 1265, 1250, 1225, 1210, 1090, 1050, 995, 980, 900, 830, 820, 800, 790, 730, 700, 630, 570, 485, 415, 345 cm^{-1} . – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.25$ (m, 12-, 13-H), 3.05 (m, 5-, 6-H), 2.71 (m, 10-, 14-H), 2.60 (m, 1-, 11-H), 2.36 (m, 8-, 9-H), 2.21 (m, 4-, 7-H), 1.80 (m, 2-, 3-H).

Hexacyclo[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{4,9}.0^{10,14}]tetradeca-5,12-dien (**24**)

a) *Bamford-Stevens-Reaktion von 22/23*: Zur Suspension von 1.5 g (2.7 mmol) Rohgemisch **22/23** in 50 ml wasserfreiem Ether gibt man unter N₂ 40 ml einer ca. 1 M etherischen CH₃Li-Lösung und rührt bei Raumtemp., wobei die Lösung zuerst gelb, dann dunkelorange wird und sich später wieder aufhellt. Der das Reaktionsgefäß verschließende Blasenähler zeigt anfangs stärkere Gas-Entwicklung an, die langsam abklingt. Nach ca. 24 h werden feste Bestandteile abgesaugt, das Filtrat wird nach Neutralisierung intensiv mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Einengen i. Vak. 310 mg (63%) Rohprodukt. Chromatographie an

SiO₂ (n-Pentan) ergibt 145 mg eines farblosen Öls, welches laut GC-Kontrolle zu 85% aus **24** besteht. Weitere Reinigung durch präp. GC (10% SE 30, 3 m, 120°C): 95 mg (19%), Schmp. ca. 0°C.

b) *Anhydridabbau von 29*: 3.0 g (12.6 mmol) **29**, 2.0 g (12.8 mmol) 2,2'-Bipyridin, 2.5 g (17.5 mmol) Cu₂O und 25 ml Chinolin sowie 1 ml H₂O werden 6 h auf 120°C, dann 48 h auf 230°C erhitzt. Anschließend wird das Solvens zusammen mit dem Produkt abdestilliert, das Destillat mit 100 ml Petrolether versetzt und mit konz. HCl extrahiert. Die neutralisierte organische Phase wird getrocknet (MgSO₄) und i. Vak. eingeengt, 1.05 g (46%). — IR (KBr): 3030, 2950, 2910, 1615, 1380, 1315, 1295, 1255, 1240, 1020, 820, 790, 670 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.27 (m, 5-, 6-, 12-, 13-H), 2.54 (m, 1-, 4-, 7-, 11-H), 2.28 (m, 8-, 9-, 10-, 14-H), 1.60 (m, 2-, 3-H).

C₁₄H₁₄ (182.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.09 H 7.81

Hexacyclo[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{4,9}.0^{10,14}]tetradecan (**25**)

a) *Clemmensen-Reduktion von 20/21*: 600 mg (2.8 mmol) Diketone **20/21**, 13 g Zinkraspeln und 300 mg HgCl₂ werden in 1 ml H₂O 10 min gerührt. Nach Zugabe von 10 ml 20proz. HCl wird unter Rückfluß erhitzt. Alle 10 min werden über 2 h je 10 ml 20proz. HCl zugegeben. Die neutralisierten Petroletherextrakte werden extrahiert, getrocknet (MgSO₄) und i. Vak. eingeengt. 240 mg (50%) farblose Kristalle, Schmp. 79°C.

b) *Diimin-Reduktion von 24*: 500 mg (2.7 mmol) **24** und 5.3 g (27.3 mmol) Kaliumazodicarboxamid werden mit 5 ml Ethylacetat versetzt. Unter Rühren wird langsam Eisessig/Ethylacetat (1:1) zugetropft, bis sich alles Diazosalz aufgelöst hat. Extraktion mit Petrolether (60–70°C)/Wasser. Nach Trocknen (MgSO₄) und Einengen i. Vak. 480 mg (95%) **25**. — IR (KBr): 2940, 2920, 2890, 2850, 1450, 1440, 1380, 1365, 1335, 1300, 1255, 1245, 920, 820 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.50 (m, 8-, 9-, 10-, 14-H), 2.04 (m, 2-, 3-H), 1.75, 1.50 (m, 5-, 6-, 12-, 13-H), 1.38 (m, 1-, 4-, 7-, 11-H). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 41.4 (C-2, -3), 40.2 (C-8, -9, -10, -14), 34.7 (C-1, -4, -7, -11), 19.2 (C-5, -6, -12, -13).

C₁₄H₁₈ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74 Gef. C 90.01 H 9.93

Bromierung von **31**

a) *Thermisch*: 0.80 g (5.0 mmol) **31** in 10 ml CCl₄ und 8.0 g (50.0 mmol) Brom (dest.) werden unter Lichtausschluß 36 h (30% Umsatz) rückfließend erhitzt. Nach Einengen i. Vak. und Chromatographie (SiO₂, 20 cm, Petrolether) liegt neben **31** ein 6:1-Gemisch (¹H-NMR) von **34** und **35** vor.

b) *Photochemisch bei Raumtemp.*: Die Lösung von 0.10 g (0.60 mmol) **31** und 5.3 g (32.0 mmol) Brom in 5 ml CHCl₃ wird bei Raumtemp. 15 min mit einer 300-W-Glühlampe (Osram Ultra-Vitalux) bis zum Totalumsatz belichtet. Laut DC und ¹H-NMR-Analyse entsteht ein 1:1:1-Gemisch aus **34/35** und einer dritten, nicht aufgeklärten Komponente.

c) *Photochemisch bei –30°C*: Die Lösung von 0.10 g (0.60 mmol) **31** und 5.3 g (32.0 mmol) Brom in 2 ml CHCl₃ wird bei –30°C mit einer 300-W-Glühlampe bis zum Totalumsatz 15 min belichtet, wobei DC-Kontrolle nur ein Produkt (R_f = 0.31; Petrolether) ausweist. Nach Einengen und Filtrieren über SiO₂ (Petrolether) 200 mg (97%) kristallines **34**.

*endo-9,syn-12-Dibrompentacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}]dodecan (**34**)*: Farblose Kristalle, Schmp. 55°C. — IR (KBr): 2950, 2860, 1440, 1310, 1290, 1270, 1250, 1230, 1210, 1180, 1150, 1025, 950, 860, 820, 680, 590, 525 cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.10 (s, 9-, 12-H), 3.07 (m, 4-, 6-H), 2.94 (m, 1-, 10-H), 2.60 (m, 2-, 3-H), 2.48 (s, 7-, 8-H), 2.01–1.77 (m,

5-, 11-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 60.0 (C-9, -12), 54.8 (C-1, -10), 53.9 (C-7, -8), 52.7 (C-2, -3), 48.5 (C-4, -6), 42.7 (C-11), 36.7 (C-5).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2$ (318.1) Ber. C 45.32 H 4.44 Gef. C 45.00 H 4.28

DL-exo-7,exo-10-Dibrompentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{4,9}]dodecan (35): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.19 (s, 7-, 10-H), 3.15 (m, 2H), 2.80 (m, 2H), 2.67 (m, 2H), 2.29 (m, 2H), 2.05 (m, 5-, 12-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 64.2 (C-7, -10), 51.9 (2 C), 51.7 (2 C), 48.5 (2 C), 47.4 (2 C), 41.0 (C-5, -12).

acs-Tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien (32)³¹: 280 mg (0.90 mmol) **34**, 1.0 g (15.0 mmol) Zn-Pulver und 20 mg (0.02 mmol) Iod werden in 3 ml wasserfreiem DMSO unter Rühren bis zum Totalumsatz (3 h, DC Petrolether) auf 100°C erhitzt. Es wird von festen Bestandteilen abfiltriert, das Filtrat mit 100 ml Petrolether versetzt, mit Wasser intensiv gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und i. Vak. eingengt: 140 mg (98%). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.29 (br. s, 2-, 3-, 7-, 8-H), 3.30 (m, 10-, 11-H), 3.22 (m, 1-, 4-, 6-, 9-H), 1.91 (m, 5 α -, 12 α -H), 1.83 (d, 5 β -, 12 β -H); $J_{1,12\alpha}$ = 8, $J_{1,12\beta}$ = 0 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 136.2 (C-2, -3, -7, -8), 54.6 (C-10, -11), 52.5 (C-1, -4, -6, -9), 35.4 (C-5, -12); $J_{\text{C}_1\text{H}_1}$ = 135, $J_{\text{C}_2\text{H}_2}$ = 157, $J_{\text{C}_5\text{H}_5}$ = 127, $J_{\text{C}_{10}\text{H}_{10}}$ = 136 Hz.

acs-Tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien-5,12-dion (36)¹¹: 500 mg (2.7 mmol) **15** werden bei 130°C/5 Torr durch eine mit Quarz-Füllkörpern gepackte, auf 580°C ($\pm 10^\circ\text{C}$) vorgeheizte Vigreux-Kolonne sublimiert. Das Pyrolysat wird in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Vorlage kondensiert und chromatographiert (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1, Al_2O_3 neutral): 120 mg **36** (24%, Schmp. 175–177°C) und 110 mg (22%) **15**. — IR (KBr): 3000, 2910, 1715 (br.), 1295, 1190, 1175, 1170, 960, 935, 740 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.70 (s, 2-, 3-, 7-, 8-H), 3.91 (m, 10-, 11-H), 3.64 (m, 1-, 4-, 6-, 9-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 214.7 (C-5, -12), 133.5 (C-2, -3, -7, -8), 62.6 (C-1, -4, -6, -9), 43.1 (C-10, -11); $J_{\text{C}_1\text{H}_1}$ = 140, $J_{\text{C}_2\text{H}_2}$ = 170, $J_{\text{C}_{10}\text{H}_{10}}$ = 142.0, $J_{\text{C}_1\text{C}_2}$ = 36.8, $J_{\text{C}_1\text{C}_{11}}$ = 35.5, $J_{\text{C}_1\text{C}_{12}}$ = 37.5 Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.20 H 5.29

acs-Tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodecan-5,12-dion (37): 100 mg (0.54 mmol) **36** werden, in 10 ml dest. Ethylacetat gelöst, über 200 mg 10% Pd/C (Engelhard) hydriert (2 h, 1 atm H_2). Nach Filtrieren und Einengen i. Vak. erhält man ein blaßgelbes Öl, welches langsam kristallisiert (49 mg, 95%), Schmp. 124–125°C (n-Hexan). — IR (KBr): 2950, 2920, 2850, 1720 (br.), 1165 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 3.53 (m, 10-, 11-H), 3.00 (m, 1-, 4-, 6-, 9-H), 1.89 (m, 2-, 3-, 7-, 8-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.92 H 7.16

acs-Tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien-5,12-dion-bis(ethylenacetal) (40)⁵²: Unter kräftigem Rühren erhitzt man rückfließend eine Mischung aus 100 mg (0.54 mmol) **36**, 1.0 ml (17.9 mmol) Ethylenglycol und 30 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 30 ml Benzol 45 min am Wasserabscheider. Die organische Phase wird mit NaHCO_3 -Lösung/ H_2O gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und i. Vak. eingengt. Aus *n*-Pentan 70 mg (95%) farblose Kristalle, Schmp. 129–131°C. — IR (KBr): 2960 (br.), 2880, 1320, 1200, 1105 (br.), 1015 (br.), 935, 865, 745 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 5.56 (br. s, 2-, 3-, 7-, 8-H), 4.00 (br. s, 8 H, OCH_2), 3.35 (m, 10-, 11-H), 3.15 (m, 1-, 4-, 6-, 9-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (274.3) Ber. C 69.99 H 6.61 Gef. C 69.45 H 6.37

acs-5,12-Bis(dicyanmethylen)tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien (41): Zur Lösung von 50 mg (0.30 mmol) **36** und 0.05 ml (0.8 mmol) Malononitril in 2 ml trockenem Methanol gibt man bei 0°C unter N_2 -Schutz 2–3 Tropfen dest. Triethylamin, wobei sofortige Verfärbung nach rot auftritt. Man rührt noch 2 h bei 0°C, beläßt weitere 15 h bei 20°C und

filtriert den farblosen Niederschlag ab. Aus Ethanol 65 mg (85%) farblose Kristalle, Schmp. $> 300^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 3050, 2980, 2960, 2910, 2230, 1605 (br.), 1380, 1250, 1185, 990, 760 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.76$ (s, 2-, 3-, 7-, 8-H), 4.41 (m, 1-, 4-, 6-, 9-H), 3.92 (m, 10-, 11-H). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 5.82$ (s, 2-, 3-, 7-, 8-H), 4.46 (m, 1-, 4-, 6-, 9-H), 4.11 (m, 10-, 11-H). — MS: $m/z = 282$ (M^+ , 82%), 281 (36), 254 (34), 154 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4$ (282.3) Ber. C 76.58 H 3.57 N 19.85 Gef. C 75.89 H 3.78 N 19.50

3,4,5,6-Tetrachlorpentacyclo[11.2.1.0^{2,7}.0^{8,15}.0^{10,14}]hexadeca-3,5,11-trien (42): 5.0 g (31.5 mmol) **32** und 0.70 g (2.8 mmol) Tetrachlorthiophendioxid³⁴ werden in 10 ml Benzol rückfließend erhitzt, bis keine SO_2 -Entwicklung mehr festzustellen ist (ca. 18 h). Nach Einengen i. Vak. und Absublimieren (14 Torr, 120°C) von überschüssigem **32** 950 mg (97%) farbloses, laut DC und $^1\text{H-NMR}$ einheitliches kristallines Produkt, Schmp. $120\text{--}121^{\circ}\text{C}$ (Ether). — IR (KBr): 3300, 2960, 2940, 2920, 2890, 2880, 2870, 1610, 1450, 1355, 1310, 1220, 1090, 1040, 965, 815, 755, 730, 700, 675 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.53$ (s, 11-, 12-H), 2.9–3.1 (8H), 2.24 (m, 9 α -, 16 α -H), 1.99 (d, 9 β -, 16 β -H); $J_{8,9\beta} = J_{9\beta,10} \approx 0$, $J_{8,9\alpha} = J_{9\alpha,10} \approx 8.3$, $J_{9\alpha,9\beta} = 14.3$ Hz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_4$ (348.1) Ber. C 55.21 H 4.05 Gef. C 54.99 H 4.20

3,4,5,6-Tetrachlorpentacyclo[11.2.1.0^{2,7}.0^{8,15}.0^{10,14}]hexadeca-3,5,11-trien-9,16-dion-bis(ethylenacetal) (45): 150 mg (0.55 mmol) **40** und 140 mg (0.55 mmol) Tetrachlorthiophendioxid³⁴ werden in 10 ml Toluol rückfließend erhitzt, bis keine SO_2 -Entwicklung mehr festzustellen ist (ca. 6 h). Nach Einengen i. Vak. und Kristallisation aus Aceton 220 mg (86%) farblose Kristalle, Schmp. $187\text{--}189^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 2980, 2895, 2880, 1610, 1600, 1305, 1295, 1210, 1155, 1105 (br.), 1040, 1025, 1020, 975, 850, 800, 740, 720 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.74$ (s, 11-, 12-H), 3.98 (m, OCH_2), 3.48 (m, 1-, 8-H), 3.21–3.08 (m, 10-, 13-, 14-, 15-H), 2.79 (m, 2-, 7-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{O}_4$ (462.2) Ber. C 51.75 H 3.91 Cl 30.55 Gef. C 51.12 H 3.70 Cl 29.80

3,4,5,6,12,13,14,15-Octachlorhexacyclo[15.2.1.0^{2,7}.0^{8,19}.0^{10,18}.0^{11,16}]icosa-3,5,12,14-tetraen (46): 0.50 g (3.2 mmol) **32** und 1.8 g (7.1 mmol) Tetrachlorthiophendioxid³⁴ werden in 20 ml Toluol unter Durchleiten von N_2 bis zum Totalumsatz (DC) rückfließend erhitzt (8 h). Nach Einengen 1.6 g (94%) farblose Kristalle, Schmp. 232°C (CH_2Cl_2). — IR (KBr): 2950, 2870, 1600, 1460, 1310, 1210, 1105, 1085, 825, 740, 720, 705, 590 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.95\text{--}3.15$ (m, 1-, 2-, 7-, 8-, 10-, 11-, 16-, 17-, 19-, 20-H), 2.35 (m, 9 α -, 18 α -H), 1.56 (m, 9 β -, 18 β -H); $J_{8,9\alpha} = J_{9\alpha,10} = 8.3$, $J_{8,9\beta} = J_{9\beta,10} = 5.7$, $J_{9\alpha,9\beta} = 14$ Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Cl}_8$ (537.9) Ber. C 44.66 H 2.62 Gef. C 44.31 H 2.55

3,4,5,6,12,13,14,15-Octachlorhexacyclo[15.2.1.0^{2,7}.0^{8,19}.0^{10,18}.0^{11,16}]icosa-3,5,12,14-tetraen-9,20-dion-bis(ethylenacetal) (49): 140 mg (0.5 mmol) **40**, 310 mg (1.2 mmol) Tetrachlorthiophendioxid³⁴ und 200 mg Natriumhydrogencarbonat werden in 5 ml Xylol 15 h rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 30 ml H_2O , extrahiert mit CH_2Cl_2 , trocknet (MgSO_4) und engt i. Vak. ein. Der Rückstand kristallisiert aus Aceton: 290 mg (87%), Schmp. $273\text{--}275^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 2980, 2955, 2880, 1600, 1305, 1220, 1210, 1175, 1155, 1100, 1040, 1025, 985, 975, 950, 800, 710 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.98$ (m, OCH_2), 3.90 (m, OCH_2), 3.45 (m, 2-, 7-, 11-, 16-H), 3.03–3.18 (m, 1-, 8-, 10-, 17-, 18-, 19-H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Cl}_8\text{O}_4$ (654.0) Ber. C 44.07 H 2.77 Cl 43.36 Gef. C 44.14 H 2.66 Cl 43.20

acs-2,3;7,8-Bis(trichlorbenzo)tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien (Isomerengemisch 50): Eine Suspension von 1.20 g (2.2 mmol) **46** und 1.00 g (17.8 mmol) KOH in 300 ml

trockenem Ethanol wird 5 h rückfließend erhitzt. Nach Abkühlen und Einengen auf 50 ml wird der Feststoff abfiltriert und mit H₂O gewaschen. 1.00 g (98%) farblose Kristalle, Schmp. 207°C. — IR (KBr): 2960, 2920, 2865, 1550, 1420, 1375, 1315, 1260, 1130, 960, 855, 725, 575 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.10 (s, arom. H), 3.83 (m, 1-, 4-, 6-, 9-H), 3.65 (m, 10-, 11-H), 3.06 (td, 5β-, 12β-H), 2.53 (m, 5α-, 12α-H); J_{1,5α} = 8.3, J_{1,5β} = J_{5α,10} = 3, J_{1,10} = 5.7, J_{5α,5β} = 14.3 Hz.

C₂₀H₁₂Cl₆ (465.1) Ber. C 51.64 H 2.60 Gef. C 51.46 H 2.43

acs-2,3;7,8-Bis(trichlorbenzo)tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien-5,12-dion-bis(ethylenacetal) (Isomerengemisch **53**): Eine Suspension von 100 mg (0.20 mmol) **49** und 600 mg (10.7 mmol) KOH in 20 ml trockenem Ethanol wird 5 h rückfließend erhitzt. Nach Abkühlen und Einengen auf 10 ml wird der Feststoff abfiltriert und mit H₂O gewaschen. 98 mg (93%) farblose Kristalle, Schmp. 243–245°C. — IR (KBr): 2950, 2900, 2880, 1600, 1420, 1210, 1165, 1155, 1145, 985 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.30 (s, arom. H), 5.08–5.28 (m, 1-, 4-, 6-, 9-H, OCH₂), 4.75–4.92 (m, 10-, 11-H, OCH₂).

C₂₄H₁₆Cl₆O₄ (581.1) Ber. C 49.60 H 2.77 Cl 36.60 Gef. C 48.85 H 2.69 Cl 36.45

acs-2,3;7,8-Dibenzotetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien (**54**): In die Lösung von 1.00 g (0.20 mmol) **50** in 50 ml THF werden 300 ml NH₃ kondensiert. Bei –78°C rührt man portionsweise 2.00 g (87.0 mmol) Natrium ein. Nach 5 h wird NH₄Cl bis zur Entfärbung zugegeben, NH₃ abgedampft, mit 100 ml Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Chromatographie (SiO₂, 15 cm, Petrolether) 500 mg (94%) farblose Kristalle, Schmp. 148°C. — IR (KBr): 3060, 3035, 3010, 2940, 2920, 2850, 1475, 1450, 1320, 1250, 1160, 1020, 750, 725, 485, 440 cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.77 (m, arom. H), 3.71 (m, 1-, 4-, 6-, 9-H), 3.53 (m, 10-, 11-H), 2.59 (5β-, 12β-H), 2.53 (5α-, 12α-H); J_{1,12α} = 7, J_{1,12β} = 1.5, J_{12α,12β} = 13 Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 147.4 (C-2, -3, -7, -8), 126.0, 123.8 (C-3', -3'', -4', -4'', -5', -5'', -6', -6''), 55.5 (C-10, -11), 50.3 (C-1, -4, -6, -9), 41.3 (C-5, -12). — UV (Isooctan): λ_{max} (ε) = 282 (1290), 265 (2380), 257 nm (1450).

C₂₀H₁₈ (258.4) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 92.93 H 7.07

acs-2,3;7,8-Dibenzotetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien-5,12-dion-bis(ethylenacetal) (**57**): Zur Lösung von 200 mg (8.7 mmol) Natrium in 20 ml trockenem Ammoniak gibt man bei –78°C eine Lösung von 100 mg (0.20 mmol) **53** in 5 ml THF, rührt 1 h bei –78°C und gibt portionsweise soviel festes NH₄Cl zu, bis die blaue Farbe verschwindet. Nach Abdampfen des NH₃ bei Raumtemp. fügt man 50 ml H₂O zu, extrahiert mit CH₂Cl₂, trocknet (MgSO₄), engt ein und chromatographiert den gelben Feststoff (SiO₂, Petrolether/Ethylacetat 5:1). 62 mg (97%) farblose Kristalle, Schmp. 179–182°C. — IR (KBr): 2950, 2900, 2880, 1480, 1315, 1295, 1110, 1035, 995 (br.), 940, 750, 740, 555 cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.09 (m, 3'-, 3'', 6'-, 6''-H), 6.78 (m, 4'-, 4'', 5', 5''-H), 4.29 (m, OCH₂), 4.18 (m, OCH₂), 3.53 (m, 1-, 4-, 6-, 9-, 10-, 11-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 143.2 (C-1', -1'', -2', -2''), 126.2 (C-3', -3'', -6', -6''), 125.7 (C-4', -4'', -5', -5''), 110.8 (C-5, -12), 65.9 (OCH₂), 64.0 (OCH₂), 55.3 (C-1, -4, -6, -9), 46.5 (C-10, -11). — UV (Acetonitril): λ_{max} (ε) = 281 (970), 273 (sh, 850), 265 (1280), 258 nm (810). — MS: m/z = 374 (M⁺, 36%), 187 (59), 157 (78), 143 (25), 115 (100), 114 (34), 73 (25).

C₂₄H₂₂O₄ (374.4) Ber. C 76.98 H 5.92 Gef. C 76.75 H 5.89

acs-2,3;7,8-Dibenzotetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien-5,12-dion (**55**): Eine Mischung von 50 mg (0.10 mmol) **57** in 2 ml THF und 5 ml 2 N HCl wird 15 h rückfließend erhitzt. Man fügt 100 ml Wasser zu, extrahiert mit CH₂Cl₂, trocknet die organische Phase (MgSO₄), engt i. Vak. ein und chromatographiert das gelbliche Öl (SiO₂, Petrolether/Ethylacetat 5:1; R_f = 0.25). Aus n-Hexan 25 mg (67%) farblose Kristalle, Schmp. 225–227°C. —

IR (KBr): 2920 (br.), 1720 (br.), 1470, 1450, 1215, 1180, 1160, 745, 740, 615 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.14 (m, 3'-, 3'', 6'-, 6''-H), 6.97 (m, 4'-, 4'', 5'-, 5''-H), 4.04 bis 4.18 (m, 1-, 4-, 6-, 9-, 10-, 11-H). — UV (Acetonitril): λ_{max} (ε) = 330 (sh, 530), 316 (830), 307 (sh, 790), 275 (1110), 268 (1340), 261 nm (920). — MS: *m/z* = 286 (M⁺, 7%), 230 (8), 143 (10), 116 (17), 115 (100), 114 (11).

C₂₀H₁₄O₂ (286.3) Ber. C 83.89 H 4.93 Gef. C 83.75 H 5.02

acs-Hexacyclo[15.2.1.0^{2,7}.0^{8,19}.0^{10,18}.0^{11,16}]jicosa-2(7),4,11(16),13-tetraen (59): In die Lösung von 440 mg (0.90 mmol) **50** in 10 ml THF werden 30 ml trockenes Ammoniak kondensiert und 1.5 g (65.2 mmol) Natrium portionsweise zugegeben. Die blaue Lösung wird 1 h bei -78°C gerührt, dann werden 3 ml Ethanol (65.0 mmol) langsam zugetropft. Man rührt bis zur Entfärbung und läßt das Ammoniak entweichen. Nach Zugabe von 20 ml H₂O wird mit CH₂Cl₂ extrahiert, die Extrakte werden getrocknet (MgSO₄) und i. Vak. eingengt: 210 mg gelber Feststoff. Nach Säulenfiltration (SiO₂, Petrolether) 150 mg (65%) farblose Kristalle, Schmp. 147°C. — IR (KBr): 3020, 2970, 2940, 2920, 2910, 2880, 2825, 2800, 1640, 1445, 1430, 1420, 1410, 1390, 1305, 1265, 1160, 980, 960, 940, 655, 470, 350 cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.68 (m, 4-, 5-, 13-, 14-H), 3.27 (m, 18-, 19-H), 3.01 (m, 1-, 8-, 10-, 17-H), 2.35–2.77 (m, 3-, 6-, 12-, 15-H), 2.00 (d, 9β-, 20β-H), 1.64 (td, 9α-, 20α-H); *J*_{1,20α} = 8, *J*_{1,20β} = 0, *J*_{20α,20β} = 13.5 Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 134.3 (C-2, -7, -11, -16), 124.5 (C-4, -5, -13, -14), 53.5 (C-1, -8, -10, -17), 53.2 (C-18, -19), 29.6 (C-9, -20), 26.7 (C-3, -6, -12, -15).

C₂₀H₂₂ (262.4) Ber. C 91.55 H 8.45 Gef. C 91.36 H 8.34

Hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-7,8,9,12-tetramethanol (62): Durch eine auf -78°C gekühlte Lösung von 0.50 g (1.9 mmol) **61** in 250 ml wasserfreiem Methanol/CH₂Cl₂ (1:5) werden über 70 min 1.17 g Ozon (24.4 mmol) geblasen (Fischer-Ozonisator, Modell 500, 110 l O₂/h), danach unter Rühren in einer Portion 4.0 g (0.11 mol) NaBH₄ zugegeben. Sechs solcher Ansätze werden vereinigt, 12 h unter Erwärmen auf Raumtemp. und anschließend 3 h unter Rückfluß gerührt. Unter Eiskühlung wird mit konz. HCl auf pH 4 angesäuert und 15 min gerührt. Nach Filtrieren und sorgfältigem Extrahieren (CH₂Cl₂) des Rückstandes wird die organische Phase mit wäbr. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und i. Vak. eingengt. Nach Kristallisation aus Methanol/CH₂Cl₂ (1:2) 2.45 g (75%) farblose Kristalle, Schmp. 292–293°C (Zers.). — IR (KBr): 3280, 2940, 2860, 1480, 1460 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.88 (br. s, OH), 3.91 (d, CH₂O, *J* = 13 Hz), 3.63 (d, CH₂O, *J* = 13 Hz), 2.52 (m, 2-, 3-H), 2.09 (m, 1-, 4-, 6-, 10-H), 1.80 (d, 5a-, 11a-H), 1.57 (d, 5s-, 11s-H); *J*_{5a,5a} = 11 Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 63.8 (C-7, -8, -9, -12), 62.4 (CH₂O), 51.5 (C-1, -4, -6, -10), 51.1 (C-2, -3), 39.2 (C-5, -11). — MS (Cl, NH₃): *m/z* = 279 (M⁺ + 1, 100%).

C₁₆H₂₂O₄ (278.4) Ber. C 69.04 H 7.97 Gef. C 69.43 H 8.22

Hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,8}.0^{9,12}]dodecan-7,8,9,12-tetracarbaldehyd (63): Zur auf -78°C gekühlten Lösung von 3.93 g (31.2 mmol) frisch destilliertem Oxalylchlorid in 70 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ rührt man während 10 min eine Lösung von 4.96 g (63.6 mmol) absol. DMSO in 29 ml CH₂Cl₂. Nach ca. 10 min Rühren tropft man während 15 min eine Lösung von 1.00 g (3.6 mmol) **62** in 45 ml DMSO/CH₂Cl₂ (1:2) zu. Nach weiteren 45 min (-78°C) gibt man 20 ml Triethylamin zu und rührt 15 min. Nach Erwärmen auf Raumtemp. addiert man 50 ml Wasser, extrahiert mit CH₂Cl₂ und wäscht die organische Phase mit wäbr. HCl, wäbr. NaHCO₃-Lösung und Wasser. Nach Trocknen (Na₂SO₄) und Einengen i. Vak. 780 mg (80%) farblose Kristalle, Schmp. 136°C. — IR (KBr): 2960, 2940, 2860, 1700, 1460, 1350 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.82 (s, CHO), 3.02 (m, 1-, 4-, 6-, 10-H), 2.93 (m, 2-, 3-H), 2.12 (d, 5a-, 11a-H), 1.88 (d, 5s-, 11s-H); *J*_{5a,5a} = 11 Hz. — UV (CH₃CN):

λ_{\max} (ε): 289 nm (90). — MS (CI, CH₄): m/z = 271 (M^+ + 1, 100%), 253 (M^+ + 1 — CO, 18).

C₁₆H₁₄O₄ (270.3) Ber. C 71.10 H 5.22 Gef. C 70.78 H 5.30

13,15,17,20-Tetraoxadecacyclo[8.8.1.1^{12,18}.0^{1,11}.0^{2,6}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{7,19}.0^{10,14}.0^{16,19}]icosan (**64**): Die Lösung von 270 mg (1.0 mmol) **63** in 10 ml wasserfreiem CHCl₃ wird 16 h bei Raumtemp. gehalten. Nach Einengen i. Vak. farblose Nadeln (100%), die sich ab 246°C zersetzen. — IR (KBr): 2980, 2960, 2940, 2860, 1460, 1340 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 5.86 (s, 12-, 14-, 16-, 18-H), 2.88 (s, 2-, 4-, 5-, 6-, 7-, 9-H), 1.96 (d, 3s-, 8s-H), 1.80 (d, 3a-, 8a-H); $J_{3s,3a}$ = 11 Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 108.3 (C-12, -14, -16, -18), 66.1 (C-1, -10, -11, -19), 58.2 (C-5, -6), 43.6 (C-2, -4, -7, -9), 42.0 (C-3, -8). — MS (CI, Isobutan): m/z = 271 (M^+ + 1, 100%).

C₁₆H₁₄O₄ (270.3) Ber. C 71.10 H 5.22 Gef. C 70.53 H 5.28

(1α,2β,3α,6α,7β,8α)-4,5,9,10-Dipyridazino[4,5]tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien (**65**) und acs-2,3;7,8-Dipyridazino[4,5]tetracyclo[7.2.1.0^{4,10}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien (**68**): Eine Lösung von 540 mg (2.0 mmol) **63** und 2.0 g (32.0 mmol) Hydrazinhydrat (80proz.) in 10 ml Methanol wird 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen i. Vak. und Trocknen (10⁻² Torr) wird in 20 ml CHCl₃ gelöst und 4 d gerührt (N₂). Nach Einengen werden durch HPLC die zwei UV-aktiven, am langsamsten laufenden Fraktionen (je 53 mg (10%); Merck Li-Chromosorb Si-100, Methanol, 15 ml/min, Ret.-Zeit 7.5 und 8 min) isoliert.

65: Farblose Kristalle, Schmp. 200°C (Zers.). — IR (KBr): 2980, 2950, 2920, 2880, 1580, 1540, 1470, 1460, 1380 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CD₃OD): δ = 8.63 (s, 3'-, 3'', 6'-, 6''-H), 3.70 (m, 2-, 7-H), 3.45 (m, 1-, 3-, 6-, 8-H), 2.26 (d, 11a-, 12a-H), 1.92 (d, 11s-, 12s-H); $J_{11a,11s}$ = 9 Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃/CD₃OD 10:1): δ = 146.8 (C-3', -3'', -6', -6''), 144.5 (C-4, -5, -9, -10), 59.8 (C-11, -12), 44.6 (C-2, -7), 44.3 (C-1, -3, -6, -8). — UV (Ethanol): λ_{\max} (ε) = 313 (970), 248 (1860), 242 nm (1860). — MS: m/z = 262 (M^+ , 100%), 145 (44), 144 (63), 131 (47), 118 (46), 115 (42), 89 (59).

68: Farblose Kristalle, Schmp. 220°C (Zers.). — IR (KBr): 2940, 2910, 2850, 1560, 1450, 1430, 1380 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CD₃OD): δ = 8.77 (s, 3'-, 3'', 6'-, 6''-H), 3.94 (m, 1-, 4-, 6-, 9-H), 3.77 (m, 10-, 11-H), 2.77 (m, 5-, 12-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃/CD₃OD 10:1): δ = 148.3 (C-3', -3'', -6', -6''), 146.6 (C-2, -3, -7, -8), 54.9 (C-10, -11), 49.4 (C-1, -4, -6, -9), 39.0 (C-5, -12). — UV (Ethanol): λ_{\max} (ε): 302 (930), 247 (1500), 240 nm (1550). — MS: m/z = 262 (M^+ , 100%), 131 (7), 115 (11), 91 (7), 89 (7), 77 (13), 63 (11), 51 (15).

acs-2,3-(Trichlorbenzo)tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien (Isomerengemisch **82**): 0.60 g (1.7 mmol) **42** und 2.0 g KOH werden in 50 ml trockenem Ethanol 5 h rückfließend erhitzt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser fällt **82** quantitativ aus, 520 mg (97%) farbloses Öl. — IR (CCl₄): 3030, 2940, 2880, 2860, 1440, 1420, 1375, 1310, 1115 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 (s, aromat. H), 5.04 (s, 7-, 8-H), 3.71 (m, 1-, 4-H), 3.51 (m, 10-H)*, 3.36 (m, 11-H)*, 3.26 (m, 6-, 9-H), 2.65 (dd, 5β-, 12β-H), 2.15 (m, 5α-, 12α-H).

C₁₆H₁₃Cl₃ (311.6) Ber. C 61.67 H 4.20 Gef. C 61.40 H 4.05

acs-2,3-(Trichlorbenzo)tetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien-5,12-dion-bis(ethylenacetal) (Isomerengemisch **83**): Eine Suspension von 200 mg (0.43 mmol) **45** und 600 mg (10.7 mmol) KOH in 10 ml trockenem Ethanol wird bis zur Homogenisierung (ca. 3 h) und anschließend weitere 2 h rückfließend gekocht. Man gibt auf 150 ml H₂O, extrahiert mit CH₂Cl₂, wäscht die organische Phase mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und H₂O, trocknet (MgSO₄) und engt i. Vak. ein. Aus Aceton 170 mg (92%) farblose Kristalle, Schmp. 148–150°C. — IR (KBr): 2950, 2880, 1410, 1305, 1160, 1145, 1105, 1045, 1030, 1020, 940,

835, 705 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.23 (s, arom. H), 5.48 (s, 7-, 8-H), 4.19–3.93 (m, OCH₂), 3.73–3.54 (m, 3H), 3.13 (m, 3H).

C₂₀H₁₇Cl₃O₄ (427.7) Ber. C 56.16 H 4.01 Cl 24.87 Gef. C 55.87 H 3.95 Cl 25.22

acs-2,3-Benzotetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien (**84**): Zu 500 mg (1.6 mmol) **82** in 15 ml trockenem THF und 5 ml *tert*-Butylalkohol gibt man 100 mg (14.4 mmol) Lithium und kocht 3 h rückfließend (die anfängliche Suspension wird klar). Nach Extraktion mit Cyclohexan/Wasser und Einengen i. Vak. 310 mg (91%) farbloses, einheitliches (DC, ¹H-NMR) Produkt, Schmp. 48–50°C (Ether). — IR (CCl₄): 3060, 3040, 3010, 2920, 2880, 2850, 1475, 1440, 1355, 1330, 1315, 690 cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.08 (m, 3'-, 6'-H), 6.99 (m, 4'-, 5'-H), 4.85 (s, 7-, 8-H), 3.66 (m, 1-, 4-H), 3.45 (m, 10-H), 3.30 (m, 11-H), 3.21 (m, 6-, 9-H), 2.21 (m, 2H), 2.18 (m, 2H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 149.1 (C-1', -2'), 134.6 (C-7, -8), 126.2 (C-3', -6'), 123.9 (C-4', -5'), 55.6 (C-10), 54.1 (C-11), 52.4 (C-1, -4), 50.2 (C-6, -9), 39.2 (C-5, -12). — UV (Acetonitril): λ_{max} = 279, 272, 265 nm (sh).

C₁₆H₁₆ (208.3) Ber. C 92.23 H 7.73 Gef. C 91.89 H 7.51

acs-2,3-Benzotetracyclo[7.2.1.0^{4,11}.0^{6,10}]dodeca-2,7-dien-5,12-dion-bis(ethylenacetal) (**85**): Zu einer Lösung von 300 mg (13.0 mmol) Natrium in 35 ml trockenem Ammoniak gibt man bei –78°C eine Lösung von 150 mg (0.35 mmol) **83** in 5 ml THF, rührt 3 h bei –78°C und fügt portionsweise festes NH₄Cl zu, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Nach Abdampfen des NH₃ bei Raumtemp. gibt man 50 ml H₂O zu, extrahiert mit CH₂Cl₂, trocknet (MgSO₄), engt i. Vak. ein und filtriert den Rückstand über Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat

Tab. 3. Kristalldaten⁵³⁾ von **54** und **64**

	54	64
Formel	C ₂₀ H ₁₈	C ₁₆ H ₁₄ O ₄
Molmasse	258.4	270.3
Kristallgröße (mm)	0.40 × 0.50 × 0.36	0.69 × 0.40 × 0.7
<i>a</i> (Å)	13.565(1)	8.054(2)
<i>b</i> (Å)	13.4626(7)	10.838(2)
<i>c</i> (Å)	7.5926(4)	13.000(2)
β (°)	90.0	98.29(?)
<i>V</i> (Å ³)	1387	1123
<i>d</i> _{ber} (gcm ⁻³)	1.24	1.59
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pnma</i> (62)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)
<i>Z</i>	4	4
μ (cm ⁻¹)	4.89	1.07
λ (Å)	1.54179	0.70926
Nonius CAD-4 Diffraktometer		Philips PW 1000
Meßmethode	Ω – 2Θ	Ω – 2Θ
sin Θ/λ _{max}	0.63	0.64
gemessene Reflexe	1673 (+ <i>h</i> + <i>k</i> + <i>l</i>)	2719 (± <i>h</i> + <i>k</i> + <i>l</i>)
unabhängige Reflexe	1491	2468
beobachtete Reflexe	1294 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	2246 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))
verfeinerte Parameter	134	237
<i>R</i>	0.046	0.049
<i>R</i> _w	0.064	0.061
Restelektronendichte (eÅ ⁻³)	0.14	0.26
Lösungsmethode	Direkte Methoden (SHELX 84)	Direkte Methoden (MULTAN 78)
	Positionen der H-Atome gefunden und verfeinert	Positionen der H-Atome gefunden und verfeinert

5:1). 110 mg (97%) farblose Kristalle, Schmp. 133°C (n-Hexan). — IR (KBr): 3060, 2950, 2880, 1475, 1315, 1195, 1125, 1100, 1095, 1015, 1010, 975, 940, 930, 850, 820, 760, 715, 620, 570 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.25 (m, 3', 6'-H), 7.11 (m, 4', 5'-H), 5.15 (s, 7-, 8-H), 4.06–4.19 (m, OCH_2), 3.56 (m, 11-H), 3.51 (m, 1-, 4-H), 3.31 (m, 10-H), 3.11 (m, 6-, 9-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 144.3 (C-1', -2'), 132.3 (C-7, -8), 126.3 (C-3', -6'), 126.1 (C-4', -5'), 117.6 (C-5, -12), 65.7 (OCH_2), 63.9 (OCH_2), 59.1 (C-6, -9), 55.5 (C-1, -4), 47.0 (C-11), 44.9 (C-10). — UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 278 (910), 271 (970), 264 nm (sh, 640).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (324.4) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 74.35 H 6.36

Röntgenstrukturanalysen von **54** und **64**: Verfahren und Daten sind in Tab. 3–5 enthalten.

Tab. 4. Atomkoordinaten und gemittelte U -Werte von **54**

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

ATOM	X	Y	Z	U eq
C1	0.5574 (1)	0.3402 (1)	-0.2285 (2)	0.054
C2	0.5971 (1)	0.3694 (1)	-0.0495 (2)	0.043
C3	0.5232 (1)	0.3705 (1)	0.0776 (2)	0.043
C3'	0.5451 (1)	0.3962 (1)	0.2502 (2)	0.053
C4	0.4247 (1)	0.3408 (1)	0.0011 (2)	0.051
C4'	0.6412 (1)	0.4207 (1)	0.2944 (2)	0.061
C5	0.3764 (1)	0.2500	0.0889 (4)	0.059
C5'	0.7146 (1)	0.4187 (1)	0.1691 (2)	0.060
C6'	0.6934 (1)	0.3929 (1)	-0.0037 (2)	0.052
C11	0.4504 (1)	0.3078 (1)	-0.1891 (2)	0.057
C12	0.6085 (2)	0.2500	-0.3129 (3)	0.062

Tab. 5. Atomkoordinaten von **64**

ATOM	X	Y	Z	ATOM	X	Y	Z
C1	0.4674 (3)	0.1523 (2)	0.8495 (2)	C11	0.3969 (3)	0.1727 (2)	0.7343 (2)
C2	0.5808 (3)	0.0398 (2)	0.8594 (2)	C12	0.2248 (3)	0.2286 (2)	0.7327 (2)
C3	0.7447 (3)	0.0887 (2)	0.9221 (2)	C14	0.4110 (3)	0.3971 (2)	0.7272 (2)
C4	0.7612 (3)	0.2018 (2)	0.8525 (2)	C16	0.5188 (3)	0.3654 (2)	0.9043 (2)
C5	0.7461 (3)	0.1463 (2)	0.7417 (2)	C18	0.3322 (3)	0.1984 (2)	0.9103 (2)
C6	0.6217 (3)	0.0346 (2)	0.7460 (2)	C19	0.5888 (3)	0.2615 (2)	0.8451 (2)
C7	0.4644 (3)	0.0728 (2)	0.6687 (2)	O13	0.2405 (2)	0.3561 (2)	0.7054 (1)
C8	0.5399 (3)	0.1469 (2)	0.5859 (2)	O15	0.4470 (2)	0.4519 (2)	0.8278 (1)
C9	0.6450 (3)	0.2348 (2)	0.6623 (2)	O17	0.3953 (2)	0.3115 (2)	0.9586 (1)
C10	0.5177 (3)	0.2827 (2)	0.7300 (2)	O20	0.1856 (2)	0.2158 (2)	0.8362 (1)

CAS-Registry-Nummern

1: 13426-49-8 / 2: 104487-76-5 / 3: 104530-74-7 / 4: 104530-75-8 / 5: 104487-77-6 / 6a: 104487-78-7 / 6b: 104487-79-8 / 7a: 104530-76-9 / 7b: 104530-77-0 / 8: 104487-80-1 / 9: 104487-81-2 / 10: 104487-82-3 / 11: 104530-78-1 / 14: 104487-83-4 / 15: 98230-14-9 / 16: 104487-84-5 / 17: 102427-33-8 / 18: 104487-85-6 / 20: 104487-86-7 / 21: 104487-87-8 / 22:

104531-43-3 / **23**: 104487-88-9 / **24**: 104487-90-3 / **25**: 62415-11-6 / **26**: 51447-09-7 / **27**: 104505-52-4 / **28**: 104505-53-5 / **29**: 104487-89-0 / **31**: 704-02-9 / **32**: 60606-96-4 / **34**: 104505-54-6 / **35**: 104487-91-4 / **36**: 98230-16-1 / **37**: 104487-92-5 / **40**: 102402-93-7 / **41**: 104487-93-6 / **42**: 104487-94-7 / **45**: 104487-95-8 / **46**: 104487-96-9 / **49**: 1044487-97-0 / **50**: 104488-09-7 / **53**: 104488-10-0 / **54**: 104487-98-1 / **55**: 104488-00-8 / **57**: 104487-99-2 / **59**: 104488-01-9 / **61**: 65879-08-5 / **62**: 104488-02-0 / **63**: 104488-03-1 / **64**: 104488-04-2 / **65**: 104488-05-3 / **68**: 104488-06-4 / **82**: 104488-11-1 / **83**: 104488-12-2 / **84**: 104488-07-5 / **85**: 104488-08-6 / Tetrachlorthiophendioxid: 72448-17-0 / α -Pyron: 504-31-4 / 4-Methylphenylsulfonylhydrazin: 1576-35-8 / Malononitril: 109-77-3 / Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylacetal: 2207-27-4

- ¹⁾ W.-D. Fessner, H. Prinzbach und G. Rihs, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5857 (1983).
- ²⁾ J. C. Gallucci, C. W. Doecke und L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1343 (1986), und dort zitierte Literatur.
- ³⁾ W.-D. Fessner, Dissertation, Univ. Freiburg 1986.
- ⁴⁾ H. Prinzbach, W.-D. Fessner und P. R. Spurr, in Vorbereitung; G. Gescheid, F. Gerson, W.-D. Fessner, P. Spurr, Bulusu A. R. C. Murty und H. Prinzbach, in Vorbereitung.
- ⁵⁾ Das Diketon mit $X = CH_2$ ist deutlich beständiger als das mit $X = (CH_2)_2$: G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, W.-D. Fessner und H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 836 (1986).
- ⁶⁾ W. v. E. Doering, W. Roth, R. Breuckmann, H.-J. Figge, H.-W. Lennartz, W.-D. Fessner und H. Prinzbach, in Vorbereitung.
- ⁷⁾ H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90**, 297 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 271 (1978).
- ⁸⁾ G. Sedelmeier, W.-D. Fessner, C. Grund, P. R. Spurr, H. Fritz und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **27**, 1277 (1986).
- ⁹⁾ G. Sedelmeier, Dissertation, Univ. Freiburg 1979.
- ¹⁰⁾ P. E. Eaton, Y. S. Or, S. J. Branca und B. K. R. Shankar, *Tetrahedron* **42**, 1621 (1986).
- ¹¹⁾ Die Details der 1979 abgeschlossenen Synthese von **15**⁹⁾ haben wir 1984 Prof. Mehta überlassen. Die Ergebnisse der indischen Gruppe sind jüngst (G. Mehta und M. S. Nair, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7519 (1985)) publiziert worden.
- ¹²⁾ Für dieses Gerüst wurde bisher eine inkorrekte Bezifferung (Hexacyclo-[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}]dodeca-4,12-dien) verwendet (vgl. z. B. Lit.^{11,26)}).
- ¹³⁾ Die Abkürzung „*acs*“ wird im Sinne von „*all-cis, all-syn*“ verwendet (vgl. Dissertation I. T. Jacobson, Univ. Lund, Schweden, 1973; P. E. Eaton, R. H. Mueller, G. R. Carlson, D. A. Cullison, G. F. Cooper, T.-C. Chou und E.-P. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2751 (1977), Fußnote 2).
- ¹⁴⁾ Wegen teilweise gleicher Zielsetzungen werden diese und die nachstehende Arbeit der Paquette-Gruppe nach Absprache gleichzeitig publiziert.
- ¹⁵⁾ R. Pinkos, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1986; Versuche sind im Gang, Diketon **15** über Bromaddition/-eliminierung mit geeigneten Vorstufen (z. B. **16**, **17**) effizienter zugänglich zu machen.
- ¹⁶⁾ K. Mackenzie, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1203; M. A. Battiste, J. F. Timberlake und H. Malkus, ebenda **1976**, 2529; L. T. Byrne, A. R. Rye und D. Wege, *Aust. J. Chem.* **27**, 1961 (1974).
- ¹⁷⁾ P. R. Story und S. R. Fahrenholtz, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1270 (1964); R. W. Hoffmann und R. Hirsch, *Liebigs Ann. Chem.* **727**, 222 (1969); E. Büldt und W. Friedrichsen, ebenda **1977**, 1410.
- ¹⁸⁾ R. K. Lustgarten und H. G. Richey, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6393 (1974); R. H. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **18**, 248 (1985).
- ¹⁹⁾ G. W. Klumpp, A. H. Veeffkind, W. L. de Graaf und F. Bickelhaupt, *Liebigs Ann. Chem.* **706**, 47 (1967).
- ²⁰⁾ M. N. Paddon-Row und R. N. Warrener, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1405.
- ²¹⁾ K. B. Astin und K. Mackenzie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1004.
- ²²⁾ R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2721.
- ²³⁾ R. J. Stedman und L. S. Miller, *J. Org. Chem.* **32**, 35 (1967).
- ²⁴⁾ H. Prinzbach, J. Rivier und G. Englert, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2219 (1970).
- ²⁵⁾ J. S. Ward und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 262 (1971).
- ²⁶⁾ K.-I. Hirao, Y. Kajikawa, E. Abe und O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 1791, und dort zitierte Literatur; H.-P. Schal, Dissertation, Univ. Freiburg 1980.

- ²⁷⁾ W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 (1948).
- ²⁸⁾ J. A. Berson und R. F. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3658 (1972); vgl. W. P. Lay, K. Mackenzie, A. S. Miller und D. L. Williams-Smith, *Tetrahedron* **36**, 3021 (1980); I. A. Akhtar, R. J. Atkins, G. I. Fray und G. R. Geen, ebenda **36**, 3033 (1980).
- ²⁹⁾ R. A. Snow, C. R. Degenhardt und L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4447; P. R. Spurr, unveröffentlicht.
- ³⁰⁾ L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **119**, 1 (1984).
- ³¹⁾ T. Fukunaga und R. A. Clement, *J. Org. Chem.* **42**, 270 (1977).
- ³²⁾ K. W. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3064 (1971).
- ³³⁾ A. E. Sorochinskii, A. M. Aleksandrov und V. P. Kukhar, *Zh. Org. Khim.* **21**, 681 (1985) [*Chem. Abstr.* **103**, 160130r (1985)].
- ³⁴⁾ M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **45**, 856 (1980).
- ³⁵⁾ M. T. Reetz, *Tetrahedron* **29**, 2189 (1973).
- ³⁶⁾ K. Mackenzie, G. J. Proctor und D. J. Woodnutt, *Tetrahedron Lett.* **25**, 977 (1984), und dort zitierte Literatur.
- ³⁷⁾ G. Fischer, E. Beckmann, H. Prinzbach, G. Rihs und J. Wirz, *Tetrahedron Lett.* **27**, 1273 (1986), und dort zitierte Literatur.
- ³⁸⁾ A. J. Mancuso und D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165.
- ³⁹⁾ R. Criegee, G. Schröder, G. Maier und H.-G. Fischer, *Chem. Ber.* **93**, 1553 (1960).
- ⁴⁰⁾ [4]Peristylan: L. A. Paquette, J. W. Fischer, A. R. Browne und C.-W. Doecke, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 686 (1985). Vgl. das jüngst publizierte Trioxa[5]peristylan: G. Mehta und H. S. P. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 472.
- ⁴¹⁾ N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977); Quantum Chemistry Program Exchange Nr. 395.
- ⁴²⁾ ^{42a)} O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, S. 482ff., Wolfgang Bauer Verlag, München 1981. — ^{42b)} H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **116**, 86 (1983).
- ⁴³⁾ O. Ermer, C.-D. Bodecker und H. Preut, *Angew. Chem.* **96**, 57 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 55 (1984).
- ⁴⁴⁾ L. Pauling und D. C. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1274 (1936); H. Prinzbach, G. Sedelmeier und H.-D. Martin, *Angew. Chem.* **89**, 111 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 103 (1977).
- ⁴⁵⁾ M. Baron, O. B. de Mandirola und J. F. Westerkamp, *Can. J. Chem.* **41**, 1893 (1963).
- ⁴⁶⁾ P. Engel, J. W. Fischer und L. A. Paquette, *Z. Kristallogr.* **166**, 225 (1984).
- ⁴⁷⁾ W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, P. R. Spurr und H. Prinzbach, in Vorbereitung.
- ⁴⁸⁾ D. Ginsburg, *Propellanes, Sequel II*, Technion, Haifa 1985.
- ⁴⁹⁾ K. B. Wiberg, *Acc. Chem. Res.* **17**, 379 (1984).
- ⁵⁰⁾ G. Fischer, D. Hunkler, H. Prinzbach, G. Rihs und H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* **25**, 2459 (1984); J. Kettenring und D. Ginsburg, *Tetrahedron* **40**, 5269 (1984).
- ⁵¹⁾ H. Prinzbach, G. Fischer, G. Rihs, G. Sedelmeier, E. Heilbronner und Yang Z.-z., *Tetrahedron Lett.* **23**, 1251 (1982).
- ⁵²⁾ L. A. Paquette, K. Nakamura und J. W. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **26**, 4051 (1985).
- ⁵³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51983, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[114/86]