

- [1] J. C. Gallucci, C. W. Doecke, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1343, zit. Lit.
 [2] P. E. Eaton, *Tetrahedron* 35 (1979) 2189; E. Carceller, M. L. Garcia, A. Moyano, M. A. Pericas, F. Serratos, *Tetrahedron* 42 (1986) 1831, zit. Lit.
 [3] W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 99 (1987) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 5.
 [4] L. A. Paquette, D. W. Balogh, R. Usha, D. Kountz, G. G. Christoph, *Science* 211 (1981) 575; L. A. Paquette, D. W. Balogh, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 774.
 [5] P. R. Spurr, Bulusu A. R. C. Murty, W.-D. Fessner, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 99 (1987) 486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 5.
 [6] P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 3292; Übersicht: S. A. Godleski, P. von R. Schleyer, E. Osawa, W. T. Wipke, *Prog. Phys. Org. Chem.* 13 (1981) 63.
 [7] N. J. Jones, W. D. Deadman, E. LeGoff, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2087; J. L. Fry, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse (Princeton University 1972/1973); P. Grubmüller, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1979.
 [8] K. Lammertsma, C. Brosz, I. Thies, J. Vieth, unveröffentlichte Ergebnisse (Universität Erlangen-Nürnberg 1978-1983).

Bisecododecahedraene, ungewöhnliche, hyperstabile Olefine**

Von Paul R. Spurr, Bulusu A. R. C. Murty, Wolf-Dieter Fessner, Hans Fritz und Horst Prinzbach*

Alternativ zum katalytischen Verfahren^[1] werden Pagodan→Dodecahedran-Umwandlungen gezielt mehrstufig (Routen A und/oder B/C in Lit. ^[2]), im Falle der Grundgerüste 1 und 6 z. B. über die Intermediate 2–5 (Abb. 1), angestrebt. Auf der Stufe 5 mündet dieser Weg in Paquettes Dodecahedran-Synthese ein, welche für die dehydrierende C-C-Verknüpfung 5→6 kürzlich erheblich verbessert werden konnte^[3]. Aus den berechneten (MM2)^[4] Molekülstrukturen (Abb. 1) wird ersichtlich, wie mit zunehmender Aufweitung der „Taille“ von 1 (1.55 Å) auf 3.49 Å in 4 der Abstand zwischen gegenüberliegenden, letztendlich direkt zu verknüpfenden Methylen-C-Atomen und ihren *syn*-Wasserstoffatomen zunehmend kleiner wird. Die

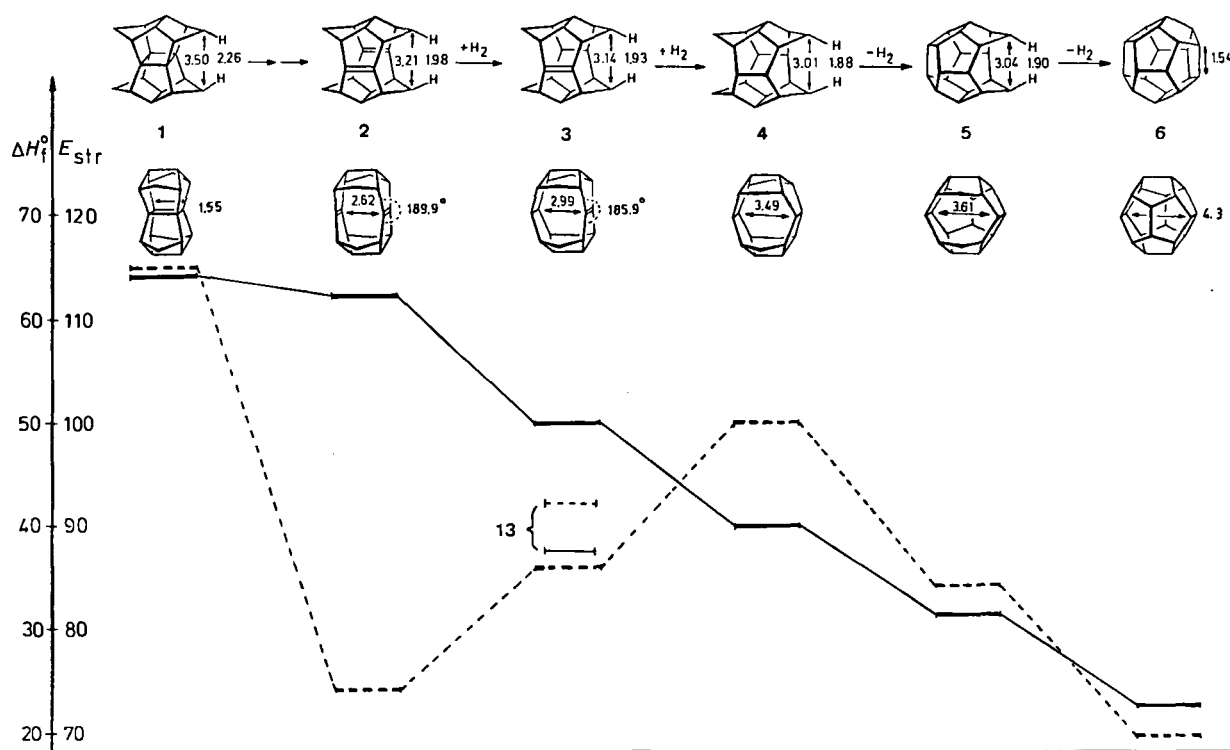


Abb. 1. Bildungsenthalpien ΔH_f^0 (—) und Spannungsenergien E_{str} (---) von 1–6, jeweils in kcal/mol. Abstände in Å.

- [9] W.-D. Fessner, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986.
 [10] G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 836; H. Prinzbach, Bulusu A. R. C. Murty, W.-D. Fessner, J. Mortensen, J. Heinze, G. Gescheidt, F. Gerson, *Angew. Chem.* 99 (1987) 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 5.
 [11] W. D. Roth, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1984.
 [12] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren (^1H -, ^{13}C -NMR, IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert.
 [13] L. A. Paquette, Y. Miyahara, C. W. Doecke, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1716.
 [14] Beispielsweise 13: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ =3.43 (3 H), 3.35 (13 H), 2.91 (3 H), 1.13 (CH_3); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ =75.6 (1C), 74.7 (3C), 67.2, 67.1 (7C), 66.8 (6C), 66.4 (3C), 32.6 (CH_3).
 [15] L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, W. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5441.
 [16] P. Grubmüller, W. F. Maier, P. von R. Schleyer, M. A. McKerver, J. J. Rooney, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1989.

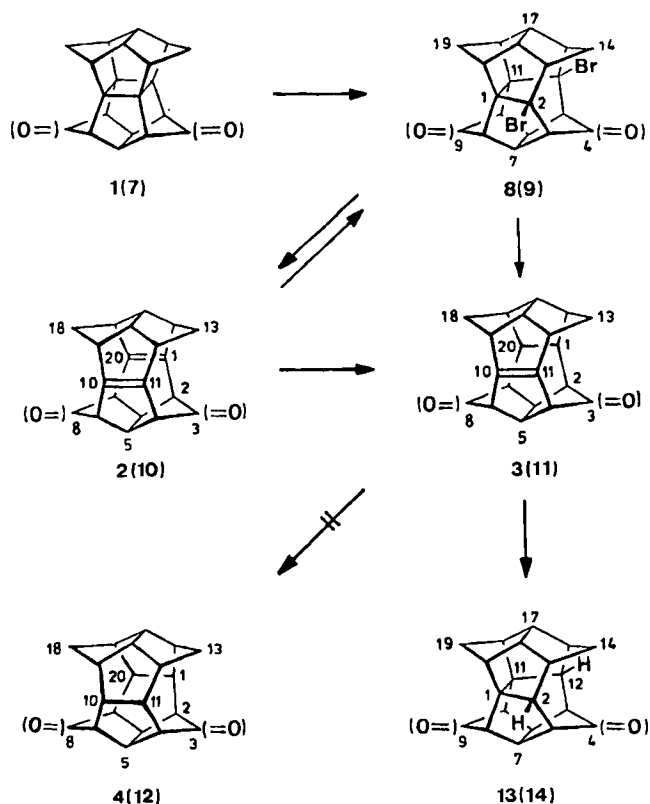
Bildungsenthalpien ΔH_f^0 nehmen von 1 zum „Stabilomer“^[5] 6 kontinuierlich, die Spannungsenergien E_{str} diskontinuierlich ab (Abb. 1). Der E_{str} -Anstieg von 2 über 3 zu 4 als Folge vornehmlich von zunehmenden transannularen und vicinalen H/H-Wechselwirkungen bedingt für

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. P. R. Spurr, Dr. Bulusu A. R. C. Murty, Dr. W.-D. Fessner, Prof. Dr. H. Fritz
 Chemisches Laboratorium der Universität,
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. P. R. S. und B. A. R. C. M. danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

2/3 erheblich reduzierte „Olefinspannung (OS)“^[4,5] ($OS = -11.4/-13.9$ kcal/mol). Das Dien **2** ist strukturell auch insofern bemerkenswert, als die C=C-Bindungen in einem insgesamt sehr starren Molekülgerüst bei ideal colinearer Ausrichtung der π -Orbitale in außergewöhnlich kleinem Transanularabstand fixiert sind^[6]; der berechnete Wert von 2.62 Å dürfte allerdings um mindestens 0.1 Å zu klein sein^[7]. Die **2** und **3** inhärente (Transanular-)Spannung manifestiert sich auch in einer Pyramidalisierung der olefinischen Zentren von ca. 10° bzw. 5°. Für die vom Diketon **7** ausgehende Reaktionsfolge mit den Intermediaten **10–12** wurden vergleichbare energetische bzw. strukturelle Verhältnisse berechnet.

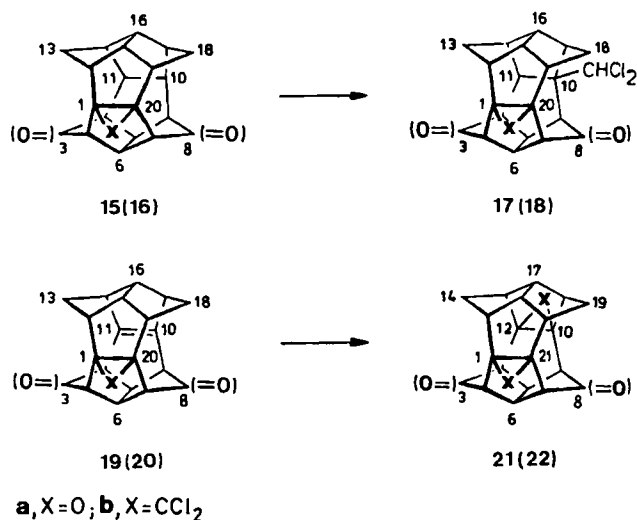
Der präparativ effiziente Einstieg in die Reaktionsfolge **1**→**6** wurde nach Modellstudien^[8] mit dem Befund eröffnet, daß sich [1.1.1.1]Pagodan **1** mit Brom (bei sehr großem Überschuß) regiospezifisch und quantitativ, thermisch innerhalb von Tagen, bei Belichtung (300W-Osram-Vitalux-Lampe, Pyrexfilter) innerhalb von Minuten, zum kristallinen, hydrolyseempfindlichen Dibromid **8** ($F_p = 240-241^\circ\text{C}$ (Zers.)) umsetzt. Unter Standardbedingungen (Zn, Dimethylformamid, 160°C, 3 h) wird aus **8** in hoher Ausbeute (89%) das kristalline, besonders in Lösung oxidationsempfindliche Bisecododecahedradien **2** ($F_p = 260^\circ\text{C}$ (Zers.)) gewonnen. Analog wird aus dem Pagodandion **7** über das Dibromid **9** ($F_p = 294-295^\circ\text{C}$ (Zers.), 100%) das Diendion **10** ($F_p = 322-323^\circ\text{C}$, 85%) zugänglich^[9]. Die Dibromide **8/9** verlieren beim Erwärmen und bei Belichtung Brom unter Rückbildung von **1/7**, was den großen Reagensüberschuß bei ihrer Herstellung notwendig macht.



Die spezielle Anordnung der C-C-Doppelbindungs- π -Orbitale im Bisecododecahedradien-Gerüst von **2** und **10** verursacht laut PE-spektroskopischer Analyse eine außergewöhnlich starke „through-space“- π , π -Homokonjugation (ca. 2 eV)^[10], die auch für die relativ langwellige UV-Ab-

sorption von **2** (Isooctan, $\lambda = 270$ nm (sh, $\epsilon = 180$), 250 (sh, 450)) und **10** (CH_3CN , $\lambda = 320$ nm ($\epsilon = 115$), 280 (sh, 170), 250 (190)) verantwortlich sein dürfte. Durch Aceton sensibilisierte Anregung bewirkt in **2** und **10** rasche quantitative Cycloaddition zu **1** bzw. **7**^[11]; Brom wird regiospezifisch unter Bildung von **8** bzw. **9** addiert.

Die für **2** und **3** prognostizierte Hyperstabilität hat für unser Vorhaben abträgliche Konsequenzen: Mit dem für die Reduktion hochsubstituierter Olefine bewährten Dimin werden die Diene **2** und **10** nur zu den Monoenen **3** bzw. **11** hydriert; selbst unter forcierten Bedingungen sind die Tetrahydroderivate **4/12** auch nicht spurenweise (< 1%) nachweisbar. In der gegenüber den Ene **3/11** größeren Reaktivität der Diene **2/10** zeigt sich vermutlich eine partielle Kompensation der Hyperstabilität durch die destabilisierende transanulare π/π -Abstoßung. Auch mit diversen Edelmetallkatalysatoren (Pd, Pt, Rh) sind die Hydrierungen **3**→**4** und **11**→**12** nicht möglich; unter den schon aus sterischen Gründen notwendigerweise sehr drastischen Bedingungen werden im Falle von **2** neben **3** wechselnde Anteile an **1** und **13** gebildet. **13** und **14** entstehen praktisch quantitativ beim kurzzeitigen Erhitzen der Ene **3** bzw. **11** auf 300°C, was die effiziente transanulare Stabilisierung des intermediären Homoallylradikals (oder -kations) und eine effiziente Konkurrenz bei der katalytischen Route^[11] dokumentiert.



Wie in ähnlichen Fällen läßt sich die Hyperstabilität der Ene **3/11** durch Reagentien mit größerer „Triebkraft“ überwinden: Sie werden von *m*-Chlorperbenzoesäure (CHCl_3 , NaOAc, 20°C) quantitativ zu den Epoxiden **15a/16a**, die Diene **2/10** zu den Epoxiden **19a/20a** und den Diepoxiden **21a/22a** oxidiert^[12]. Auch Dichlorcarben wird unter Phasentransferbedingungen von **3/11** (zu **15b/16b**) und von **2/10** (zu **19b/20b** und **21b/22b**) addiert. Dabei sind die Zweitadditionen generell so viel langsamer, daß die Isolierbarkeit von **19a, b** bzw. **20a, b** – und mit deren C=C-Bindungen auch die Möglichkeit weiterer Funktionalisierung des Molekülskeletts – gewährleistet ist. Auch die bei **15b/16b** bei Reagensüberschuß quantitative C–H-Insertion von Dichlorcarben (zu **17b/18b**) ist so langsam, daß **15b/16b** selektiv hergestellt werden können.

Eingegangen am 19. Januar 1987 [Z 2054]

[1] W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, J. Würth, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, W. D. Roth, P. von R. Schleyer, A. B. McEwen, W. F.

- Maier, *Angew. Chem.* 99 (1987) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 5.
- [2] W.-D. Fessner, Bulusu A. R. C. Murty, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 99 (1987) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 5.
- [3] L. A. Paquette, Y. Miyahara, C. W. Doecke, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1716.
- [4] W.-D. Fessner, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986.
- [5] W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1891; A. B. McEwen, P. von R. Schleyer, *ibid.* 108 (1986) 3951.
- [6] Vgl. K. B. Wiberg, M. G. Maturro, P. J. Okarma, M. E. Jason, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2194.
- [7] O. Ermer, C.-D. Bodecker, H. Preut, *Angew. Chem.* 96 (1984) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 55.
- [8] G. Sedelmeier, W.-D. Fessner, R. Pinkos, C. Grund, Bulusu A. R. C. Murty, D. Hunkler, G. Rihs, H. Fritz, C. Krüger, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3442.
- [9] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren (^1H -, ^{13}C -NMR, IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert. Beispielsweise **2** (Nonacyclo[12.6.0.0^{2,6}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{7,20}.0^{10,17}.0^{12,16}.0^{15,19}]icosa-1(20),10-dien): ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 3.22 (bs, 5-, 6-, 15-, 16-H), 3.12 (bs, 2-, 4-, 7-, 9-, 12-, 14-, 17-, 19-H), 2.83 (d, 3-syn-, 8-syn-, 13-syn-, 18-syn-H, J (3-syn/3-anti) = 13 Hz), 1.22 (dm, 3-anti-, 8-anti-, 13-anti-, 18-anti-H); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 155.4 (C-1, -10, -11, -20), 62.1 (C-5, -6, -15, -16), 47.0 (C-2, -4, -7, -9, -12, -14, -17, -19), 32.7 (C-3, -8, -13, -18). MS (EI): m/z = 260 (M^+ , 100%), 245 (5), 217 (5), 194 (8), 179 (8), 165 (6), 153 (5), 129 (6), 115 (10), 91 (5). UV (Isooctan): λ_{max} = 250 nm (sh, ϵ = 460), 270 nm (ϵ = 180). – 10: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.65 (m, 5-, 6-H), 3.47 (m, 15-, 16-H), 3.31 (m, 2-, 4-, 7-, 9-H), 3.26 (m, 12-, 14-, 17-, 19-H), 2.32 (d, 13syn-, 18syn-H, J = 14 Hz), 1.39 (dt, 13anti-, 18anti-H, J = 14 und 6 Hz); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 212.8 (C-3, -8), 161.2 (C-1, -10, -11, -20), 63.1 (C-15, -16), 56.2 (C-2, -4, -7, -9), 47.2 (C-5, -6), 45.4 (C-12, -14, -17, -19), 28.8 (C-13, -18). MS (EI, 70 eV): m/z = 288 (M^+ , 100), 232 (60), 167 (13), 166 (49), 165 (25), 115 (16). UV (CH_3CN): λ_{max} = 320 nm (ϵ = 115), 280 (170), 250 (190).
- [10] $IE^{\text{on}} = 7.12$ eV, $IE^{\text{off}} = 9.03$ eV; K. Hassenrück, B. Mayer, H.-D. Martin, persönliche Mitteilung.
- [11] Bulusu A. R. C. Murty, P. R. Spurr, R. Pinkos, C. Grund, W.-D. Fessner, D. Hunkler, H. Fritz, W.-R. Roth, H. Prinzbach, *Chimia* 41 (1987) 32.
- [12] Aus der Röntgen-Strukturanalyse des Diepoxydiketons **22a** ergeben sich C1-C12- und C3-C14-Transannularabstände von 3.05 bzw. 2.98 Å (G. Rihs, Ciba-Geigy, Basel).

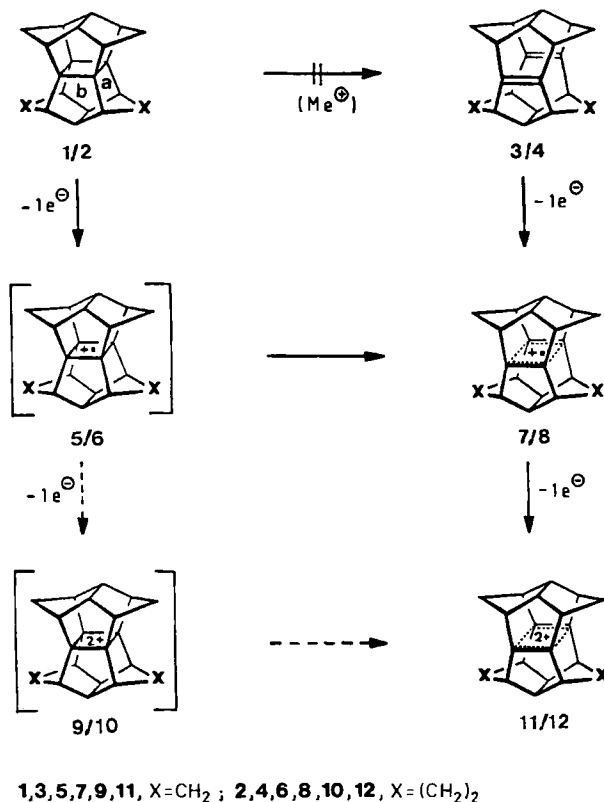
Ein- und Zweielektronenoxidationen von Pagodanen und Bisecododecahedradienen – ungewöhnlich persistente Radikalkationen**

Von Horst Prinzbach*, Bulusu A. R. C. Murty, Wolf-Dieter Fessner, John Mortensen, Jürgen Heinze*, Georg Gescheidt und Fabian Gerson*

[1.1.1.1]Pagodan **1** (D_{2h}) und das valenzisomere Dien **3** (D_{2h}) werden in supersaurer Lösung zum gleichen, neuartigen 2π -aromatischen Dikation **11** (D_{2h}) oxidiert. Dessen überraschend hohe Stabilität ist eng mit der speziellen Struktur verknüpft; das aus dem [2.2.1.1]Pagodan **2** erzeugte Dikation **12** ist deutlich weniger beständig^[1]. Die präparativ wichtige a-Cyclobutanspaltung in **1** wird selektiv durch Radikalkationsalze ermöglicht^[2]. Cyclovoltammetrische und ESR-spektroskopische Messungen sollten mehr Einblick in den Ablauf dieser Prozesse vermitteln^[3].

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. Bulusu A. R. C. Murty, Dr. W.-D. Fessner
Chemisches Laboratorium der Universität,
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
Priv.-Doz. Dr. J. Heinze, Dr. J. Mortensen
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
Prof. Dr. F. Gerson, Dipl.-Chem. G. Gescheidt
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. B. A. R. C. M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.



Die Oxidation von Pagodan **1** und dem Dien **3** wurde voltammetrisch in CH_2Cl_2 und SO_2 ^[4] in Gegenwart von Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) als Leitelektrolyt untersucht. Beide Lösungsmittel sind wegen ihrer geringen Nucleophilie zur Erzeugung reaktiver Kationen besonders geeignet^[5]. Im Falle von **1** (Abb. 1a) beobachtet man in beiden Lösungsmitteln bei +1.2 V vs. Ag/AgCl eine irreversible Welle, die nach der Bildung des Radikalkations einen schnellen chemischen Folgeschritt (Cycloreversion **5** → **7**) anzeigt. Form und Höhe dieser Welle

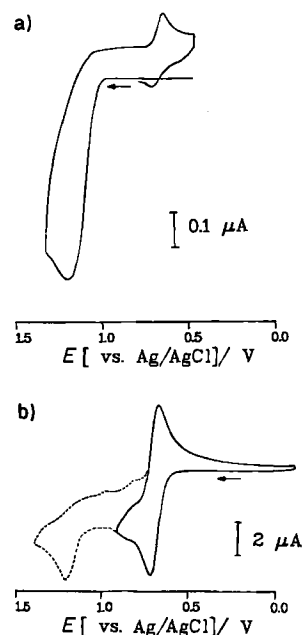


Abb. 1. a) Cyclovoltammogramm von **1** ($\text{SO}_2/0.1\text{M TBAPF}_6$, -20°C , $v = 100\text{ mV/s}$); b) Cyclovoltammogramm von **3** ($\text{SO}_2/0.1\text{M TBAPF}_6$, -20°C , $v = 50\text{ mV/s}$).