

- [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. Serratosa, *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).

Bissecododecahedraene, 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 Paganan→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

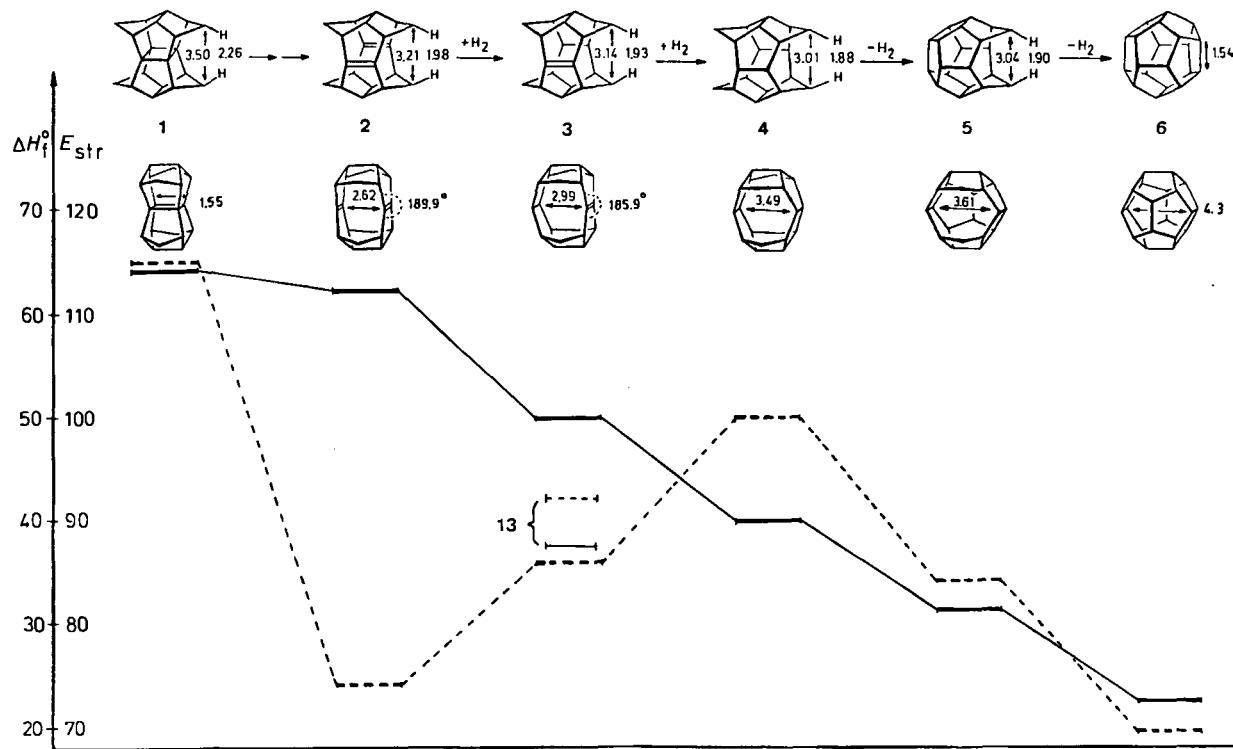


Abb. 1. Bildungsenthalpien ΔH_f° (—) und Spannungsenergien E_{str} (---) von **1–6**, jeweils in kcal/mol. Abstände in Å.

- [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-, ¹³C-NMR, IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert.
[13] L. A. Paquette, Y. Miyahara, C. W. Doecke, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1716.
[14] Beispieleweise **13**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.43 (3 H), 3.35 (13 H), 2.91 (3 H), 1.13 (CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 75.6 (1C), 74.7 (3C), 67.2, 67.1 (7C), 66.8 (6C), 66.4 (3C), 32.6 (CH₃).
[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. McKervey, J. J. Rooney, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1989.

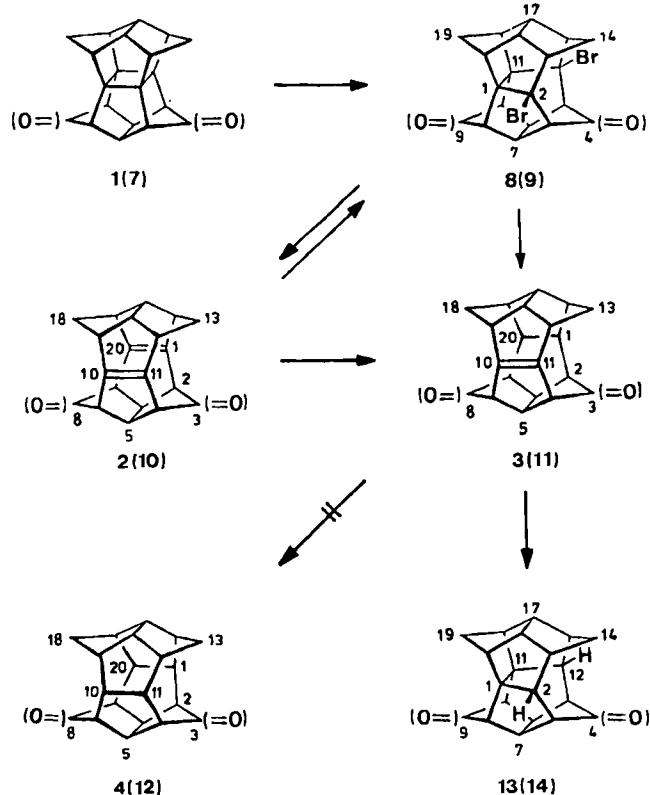
Bildungsenthalpien ΔH_f° nehmen von **1** zum „Stabilomer“^[5] **6** kontinuierlich, die Spannungsenergien E_{str} diskontinuierlich ab (Abb. 1). Der E_{str} -Anstieg von **2** über **3** zu **4** als Folge vornehmlich von zunehmenden transanularen und vicinalen H/H-Wechselwirkungen bedingt für

[*] 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.

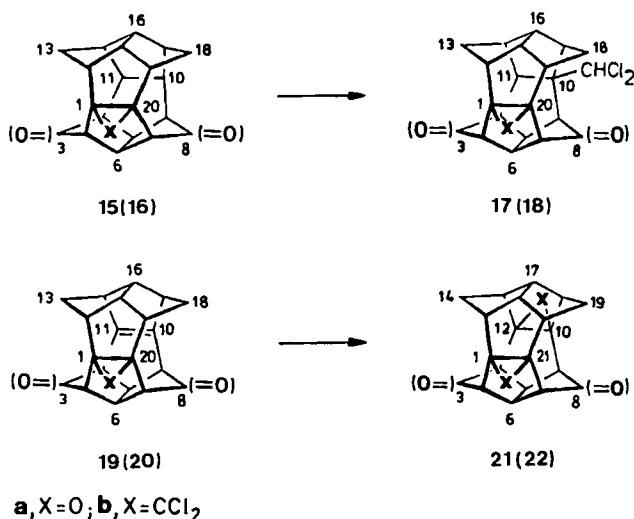
Der präparativ effiziente Einstieg in die Reaktionsfolge 1→6 wurde nach Modellstudien^[8] mit dem Befund eröffnet, daß sich [1.1.1.]Pagodan 1 mit Brom (bei sehr großem Überschuß) regiospezifisch und quantitativ, thermisch innerhalb von Tagen, bei Belichtung (300W-Osram-Vitalux-Lampe, Pyrexfilter) innerhalb von Minuten, zum kristallinen, hydrolyseempfindlichen Dibromid 8 ($F_p = 240\text{--}241^\circ\text{C}$ (Zers.)) umsetzt. Unter Standardbedingungen (Zn, Dimethylformamid, 160°C , 3 h) wird aus 8 in hoher Ausbeute (89%) das kristalline, besonders in Lösung oxidationsempfindliche Bissecododecahedradien 2 ($F_p = 260^\circ\text{C}$ (Zers.)) gewonnen. Analog wird aus dem Pagodandion 7 über das Dibromid 9 ($F_p = 294\text{--}295^\circ\text{C}$ (Zers.), 100%) das Diendion 10 ($F_p = 322\text{--}323^\circ\text{C}$, 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 Bissecododecahedradien-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 Diimin 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 Enen 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 intermedialen Homoallylradikals (oder -kations) und eine effiziente Konkurrenz bei der katalytischen Route^[11] dokumentiert.

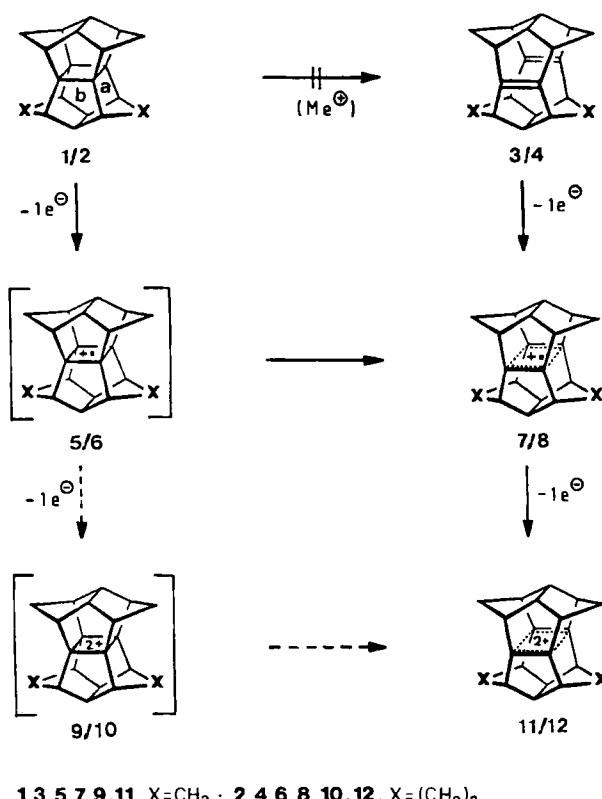


Wie in ähnlichen Fällen lässt sich die Hyperstabilität der Ene 3/11 durch Reagentien mit größerer „Triebkraft“ überwinden: Sie werden von *m*-Chlorperbenzoësäure (CHCl₃, NaOAc, 20°C) quantitativ zu den Epoxiden 15a/16a, die Diene 2/10 zu den Epoxiden 19a/20a und den Diepoxiden 21a/22a oxidiert^[12]. 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. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, W. D. Roth, P. von R. Schleyer, A. B. McEwen, W. F.

- Maier, *Angew. Chem.* 99 (1987) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 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. Bödecker, 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-, ¹³C-NMR, IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert. Beispielsweise **2** (Nonacyclo[12.6.0^{2,6}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{7,20}.0^{10,17}.0¹².0^{15,19}]icos-1(20),10-dien): ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 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); ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): 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, CDCl₃): 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, 13-syn-, 18-syn-H, J = 14 Hz), 1.39 (dt, 13-anti-, 18-anti-H, J = 14 und 6 Hz); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): 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 (CH₃CN): λ_{max} = 320 nm (ε = 115), 280 (170), 250 (190).
- [10] IE₁^o = 7.12 eV, IE₂^o = 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 Diepoxyketons **22a** ergeben sich C1-C12- und C3-C14-Transanularabstände von 3.05 bzw. 2.98 Å (G. Rihs, Ciba-Geigy, Basel).



1,3,5,7,9,11, X=CH₂; 2,4,6,8,10,12, X=(CH₂)₂

Die Oxidation von Pagodan **1** und dem Dien **3** wurde voltammetrisch in CH₂Cl₂ und SO₂^[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

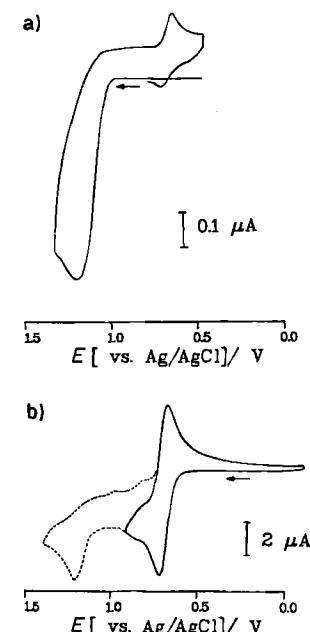


Abb. 1. a) Cyclovoltammogramm von **1** (SO₂/0.1 M TBAPF₆, -20°C, v = 100 mV/s); b) Cyclovoltammogramm von **3** (SO₂/0.1 M TBAPF₆, -20°C, v = 50 mV/s).

Ein- und Zweielektronenoxidationen von Pagodanen und Bissecododecahedradienen – 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 α-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.