

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CPh}_2)(\text{SbPr}_3)]^{[4]}$ ist bisher nicht gelungen; der Angriff des sehr sperrigen Stibans auf die Rh-Rh-Doppelbindung wird vermutlich durch die vier Phenylgruppen der Carbenbrücken erheblich erschwert.

Arbeitsvorschriften

4: Eine Lösung von 98 mg (0.12 mmol) 1 in 10 mL Benzol wird unter Rühren 4 h auf 60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens entfernt, der Rückstand (nach Waschen mit Pentan) in 10 mL Ether gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V, Säulenhöhe 3 cm) chromatographiert. Mit Ether/Benzol (1:2) wird eine rote Zone eluiert, aus der man nach Abziehen des Solvens und Umkristallisation des Rückstands aus Aceton (–78 °C) rote, an der Luft nur kurze Zeit stabile Kristalle isoliert; Ausbeute 42 mg (81%); Schmp. 190 °C (Zers.). Die Synthese von 5 und 6 erfolgt analog; Ausbeute ca. 78%. 5: Schmp. 190 °C (Zers.); 6: Schmp. 178 °C (Zers.).

7: a) Eine Lösung von 81 mg (0.10 mmol) 1 in 10 mL Ether wird mit einer Lösung von 22 mg (0.10 mmol) Di(*p*-tolyl)diazomethan in 5 mL Ether versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird entfernt, der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und getrocknet; rotes mikrokristallines Pulver; Ausbeute 34 mg (76%); Schmp. 183 °C (Zers.). b) Eine Lösung von 47 mg (0.06 mmol) 4 und 49 mg (0.06 mmol) 5 in 10 mL Benzol wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie unter a); Ausbeute 93 mg (96%).

8: Eine Lösung von 82 mg (0.10 mmol) 4 in 10 mL Ether wird mit 16 μL (0.10 mmol) SbMe_3 versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens und Waschen des Rückstands mit Pentan wird dieser in 2 mL Benzol gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (wie für 4) chromatographiert. Mit $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) eluiert man eine rote Zone, aus der man nach Entfernen des Solvens dunkelrote, an der Luft kurze Zeit stabile Kristalle isoliert; Ausbeute 66 mg (89%); Schmp. 242 °C (Zers.). Die Synthese von 9 erfolgt analog; Ausbeute 87%; Schmp. 152 °C (Zers.).

12: Eine Lösung von 71 mg (0.08 mmol) 4 in 10 mL Benzol wird mit 9 μL (0.08 mmol) CN^+Bu versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mehrmals mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet; orangefarbenes, an der Luft kurze Zeit stabiles Pulver; Ausbeute 56 mg (98%); Schmp. 222 °C (Zers.).

13: Eine Lösung von 87 mg (0.10 mmol) 4 in 15 mL THF wird mit 44 mg (0.50 mmol) NaC_5H_5 versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit 15 mL Pentan/Benzol (1:1) extrahiert, der Extrakt im Vakuum eingeengt, der Rückstand in 3 mL Pentan/Ether (1:1) gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (wie für 4) chromatographiert. Mit Ether wird eine violette Zone eluiert, aus der nach Entfernen des Solvens und Umkristallisation aus Ether/Pentan violette Nadeln isoliert werden; Ausbeute 53 mg (80%); Schmp. 208 °C (Zers.). Die Synthese von 14 erfolgt analog; Ausbeute 78%; Schmp. 132 °C (Zers.).

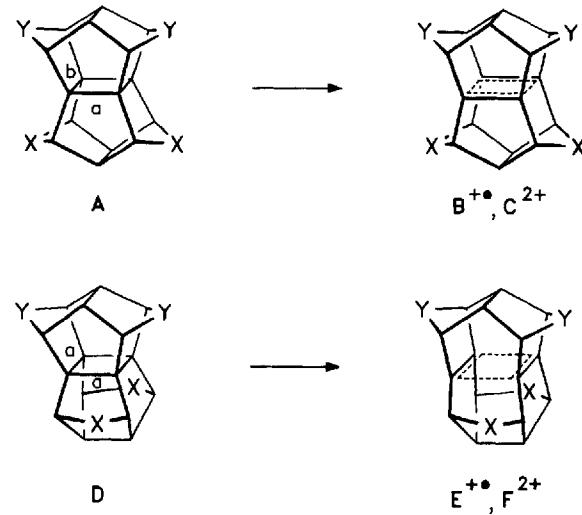
Eingegangen am 31. Juli 1993 [Z 6251]

- [1] a) U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 281–291; b) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *ibid.* **1985**, *282*, 331–348.
- [2] a) R. Barron, A. M. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *Polyhedron* **1988**, *7*, 77–78; b) A. L. Balch, V. J. Catalano, M. A. Chatfield, J. K. Nagle, M. M. Olinstead, P. E. Reedy, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1252–1258.
- [3] a) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1977; b) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 363–368; c) N. R. Champness, W. Levason, M. Webster, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.
- [4] P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1498–1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1480–1482.
- [5] Kristalle aus THF-2-Propanol; Kristallgröße $0.3 \times 0.2 \times 0.2$ mm; orthorhomatische, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), $Z = 4$, $a = 17.730(7)$ Å, $b = 13.008(1)$, $c = 14.919(1)$ Å, $V = 3441.0(7)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.660$ g cm $^{-3}$; max. $2\theta = 54^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.70930$ Å, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan, $T = 293$ K); 4264 gemessene Reflexe, 4028 unabhängige, davon 2777 beobachtet [$F_0 > 3\sigma(F_0)$]. Lp-Korrektur ($\mu = 19.0$ cm $^{-1}$), Direkte Methoden (SHELXS-86). Verfeinerung mit Programm paket SDP (Enraf-Nonius), Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet (C–H-Abstand 0.95 Å) und nach dem Riddings-Modell verfeinert; $R = 0.027$, $R_w = 0.033$; Reflex/Parameter-Verhältnis 13.16; Restelektronendichte $+0.738/ -0.554$ eÅ $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57659 angefordert werden.
- [6] T. Yamamoto, A. R. Garber, J. R. Wilkinson, C. B. Boss, W. E. Streib, L. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 354–356.
- [7] H. Ueda, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2250–2254.
- [8] P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira, N. Hagiwara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 993.

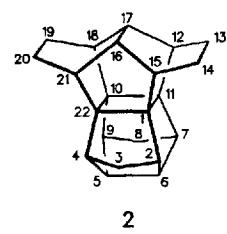
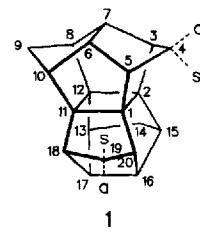
Isopagodane – Vorläufer ungewöhnlicher Käfig-Ionen **

Markus Wollenweber, Rolf Pinkos, Jürgen Leonhardt und Horst Prinzbach *

Die hochgespannten, polycyclischen Pagodane **A** haben ein erhebliches Synthesepotential, vor allem als Intermediate auf dem Weg zu Dodecahedranen^[11] sowie zu den außergewöhnlichen Radikalkationen **B** und Dikationen **C**^[21]. Für eine quantitative Analyse der für Art und Ausmaß transanularer Elektronendelokalisierung (σ -Homoaromatizität^[2, 3]) in diesen Käfig-Ionen verantwortlichen Faktoren ließen „Isopagodane“ **D**^[4] signifikante Informationen erwarten. Durch die Drehung der „Molekülhälften“ gegeneinander um 90° wird in den [1.1.1.1] und [2.2.2.2]-Gerüsten ($X = Y = \text{CH}_2$ bzw. $(\text{CH}_2)_2$) D_{2d} -Symmetrie erreicht, so daß potentielle quadratische Konfigurationen der zugehörigen Ionen **E** bzw. **F** günstige strukturelle Voraussetzungen finden. Rechnungen prognostizieren für die



analogen Ionen **B/E** und **C/F** markante Unterschiede hinsichtlich des Einflusses der Brücken X und Y auf Bindungssituation und Stabilität^[5, 6]. Wir berichten hier über einen variationsfähigen Syntheseweg zu Verbindungen des Typs **D**, speziell zu den [1.1.1.1]- und [2.2.2.2]-Grundgerüsten **1** bzw. **2**^[7]. **1** und **2** soll-



[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. M. Wollenweber, Dr. R. Pinkos, J. Leonhardt
Chemisches Laboratorium der Universität
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. +761/203-5987

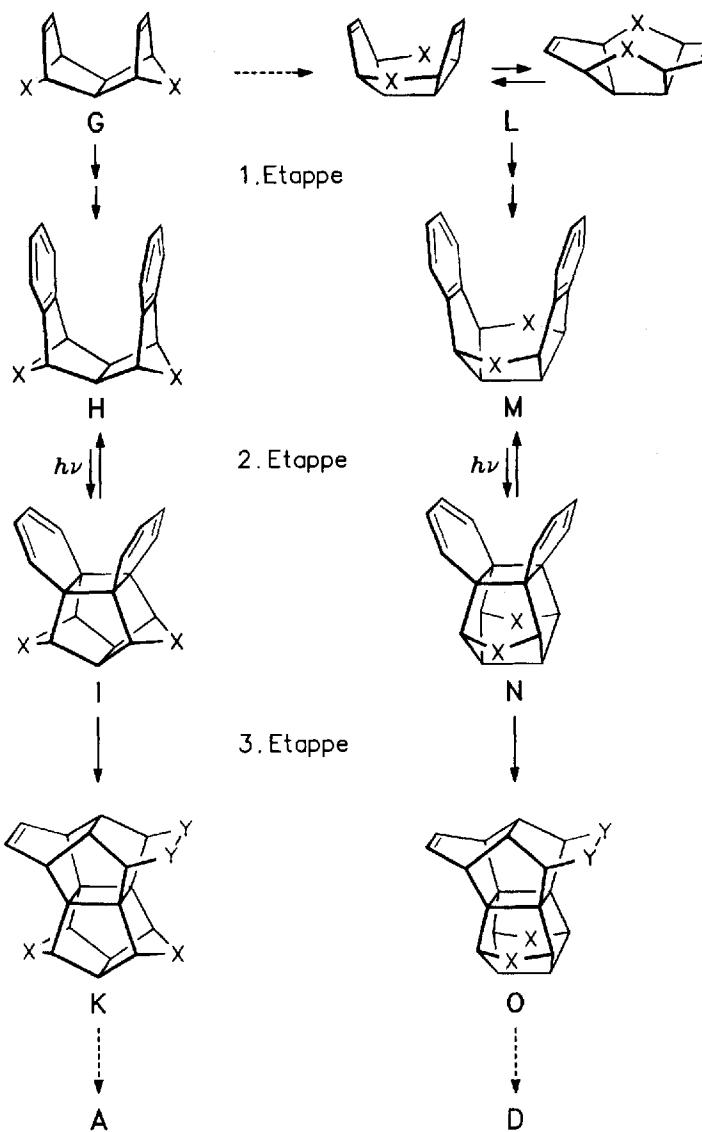
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Dr. D. Hunkler und Dr. J. Wörth danken wir für NMR- bzw. massenspektrometrische Messungen, Priv.-Doz. Dr. R. Schwesinger und Dipl.-Chem. R. Link für Hilfe bei der Verwendung der neuen Phosphazin-Basen, G. Leonhardt für technische Mitarbeit.

ten hinsichtlich Spannung und Rigidität sowie der hohen thermischen Stabilität den analogen Pagodanen^[1] ähneln. Die durch MMX-Kraftfeldrechnungen ermittelten Spannungsenergien von **1** und **2** betragen 113.8 bzw. 103.6 kcal mol⁻¹.

Aus Schema 1 wird ersichtlich, wie der in drei Etappen untergliederte Weg zu Isopagodanen **L** → **D** ursprünglich in weitestgehender Analogie zu der optimierten Pagodan-Route **G** → **A**^[8] konzipiert war. Die Voraussetzungen hierfür schienen geschaf-

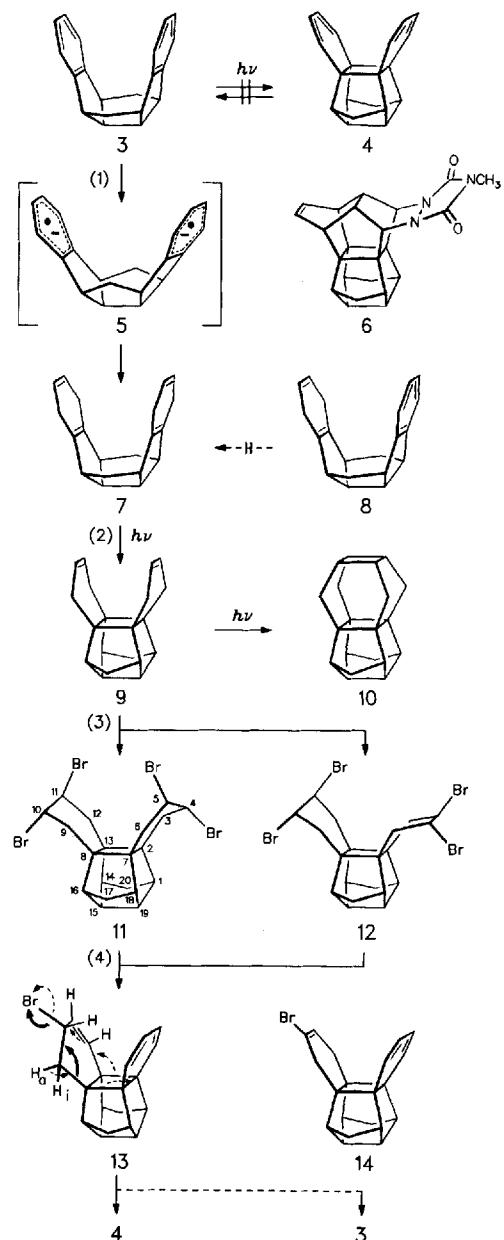
sche Stabilität der *syn*-*o,o'*-Dibenzo-Verbindung ($X = \text{CH}_2$, $\Delta H^\ddagger (206^\circ\text{C}) = 37.8 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 2.9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)^[10] für **N** nicht erwartet werden konnte.

Experimentell endete die Analogie zur Pagodanroute in der Tat schon beim Versuch, in der Dibenzoverbindung **3** (\mathbf{M} , $X = \text{CH}_2$)^[4] photochemisch die Vierringbildung zu **4** zustande zu bringen. Unter vielfach varierten Bedingungen der direkten (poly- und monochromatischen) oder sensibilisierten Anregung blieb **3** unverändert. Nach Tieftemperaturbelichtungen (-70°C) in Gegenwart von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion konnte kein Addukt (z.B. **6**) gefunden werden. Äquilibrierung von **3** mit einem sehr geringen Anteil an **4** wurde damit unwahrscheinlich, zumal im Falle des Photogleichgewichts **H** ⇌ **I** ($X = \text{CH}_2$, 7:3) das Photoaddukt auf diese Weise praktisch quantitativ abgefangen werden konnte^[9].



Schema 1.

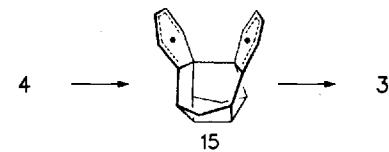
fen, als Diene des Typs **G** (unter anderem Isodrin) effizient zu den Dienen **L** „metathetisiert“ werden konnten. Indes, die *a priori*-Bewertung der Einzelschritte mußte davon ausgehen, daß die Gerüste **L** und **M** – im Gegensatz zu **G** und **H** – konformativ beweglich sind, wobei selbst die bevorzugten „geschlossenen“ Konformationen größere Abstände zwischen den Benzolringen aufweisen^[4]. Damit wurde die Realisierung für zwei zentrale Schritte – Benzo/Benzo-Photocycloaddition **M** → **N** und Domino-Diels-Alder-Addition **N** → **O** – insofern kritisch, als die Musterreaktion **H** → **I** schon bei sehr geringfügigen geometrischen Änderungen, z.B. $X = (\text{CH}_2)_2$, nicht mehr stattfindet^[4, 9] und als die für den Schritt **I** → **K** essentielle, gerüstspezifische kineti-



Schema 2. (1) 150 mL NH_3 , 600 mg (2.32 mmol) **3** in 64 mL Ether und 34 mL (580 mmol) Ethanol, 4.53 g (650 mmol) Li, -78°C , 1 h, 12% **3**, 58% **7**, 12% 4,5-Dihydro-**7**, 12% **8**; (2) 835 mg (3.18 mmol) **7**, 250 mL Cyclohexan, Rayonet-Reaktor (254 nm), 3.5 h, 12% **8**, 12% **7**, 6% **10**, 65% **9**; (3) 0.1 M Br_2 -Lösung in CH_2Cl_2 , -78°C , 100%; (4) 2.46 g (2.59 mmol) 80proz. P_3F in 10 mL THF, 164 mg (0.28 mmol) **11/12** in 6 mL THF, N_2 -Atmosphäre, -78°C , 1 h, bis 80% **4**.

Der letztendlich erfolgreiche Ausweg aus diesem Dilemma ist mit der Reaktionsfolge **3** → **[5]** → **7** → **9** → **11(12)** → **4** (Schema 2) umrissen – die transanulare Vierringbildung wird über eine weniger geometrieabhängige $[\pi_2 + \pi_2]$ -Photocycloaddition herbeigeführt. Die im Dibenzo-Analogon **H** ($X = \text{CH}_2$; die Benzolringe haben hier einen geringeren Abstand als in **3**) nicht erreichte^[11] doppelte Birch-Reduktion – von **3** zu **7** (über Bisradikalanion **5**?) – ist bei sehr hohen Ethanolkonzentrationen möglich, Überreduktion aber nicht vermeidbar. Vorläufig akzeptiert wurde ein Vorgehen, das bei ca. 90% Umsatz nach chromatographischer Trennung ca. 65% **7** liefert [auf Umsatz bezogen, farblose Kristalle, UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 198 \text{ nm}$ (7520), $\varepsilon_{254} \approx 1$]. Nebenprodukt **8** wird unter analogen Bedingungen nicht zu **7** hydriert, kann aber durch Belichtung in Aceton (Solidex-Filter, Hg-Hochdrucklampe, 0 °C) oder vorzugsweise mit Dichloridcycloanthon (DDQ) zu **3** dehydriert und somit rückgeführt werden. Die $[\pi_2 + \pi_2]$ -Cycloaddition **7** → **9** war selektiv mit carbonylhaltigen Sensibilisatoren unterschiedlicher Triplettenenergie nicht erreichbar; Aceton, Xanthon oder Benzophenon bewirkten vor allem Dehydrierung zu **8** und **3**. Belichtung in Benzol ermöglichte zwar die Addition **7** → **9**, der Folgeschritt **9** → **10** war aber vergleichbar rasch und Dehydrierung zudem nicht gänzlich ausgeschlossen. Als selektiver erwies sich die direkte monochromatische Anregung bei 254 nm trotz der geringen Extinktion von **7** bei der Anregungswellenlänge; allerdings ist Beschränkung auf ca. 90% Umsatz wegen zunehmender Polymerbildung zweckmäßig. Bei relativ kleinen Anteilen an **8** und **10** werden chromatographisch 74% (auf Umsatz bezogen) reines Cycloaddukt **9** [$\lambda_{\text{max}}(n\text{-Hexan}) = 196 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 6170$)] gewonnen. Aus dessen Titration mit Brom resultieren quantitativ die als ca. 1:1-Gemisch charakterisierten und verwendeten Tetrabromide **11** (C_2) und **12** (C_3); die transanulare Br_2 -Addition ist offensichtlich keine Konkurrenz. Zur im Hinblick auf die kinetische Stabilität der Photoaddukte **N** befürchteten Hürde wurde der Folgeschritt **11/12** → **4** mit seiner vierfachen HBr-Eliminierung. Entweder waren die notwendigen Reaktionstemperaturen (zu) hoch (Kalium-*tert*-butylalkoholat/Dimethylsulfoxid (DMSO), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN)/THF), oder andere Eliminierungspfade führten vorzugsweise zurück zu **3** oder zu **14** (*tert*-Butyl- P_4 -Base^[12], -78 °C). Der Durchbruch gelang mit dem von Schwesinger et al. kürzlich entwickelten „nackten Fluorid“^[13]; damit wird **4** selbst bei -78 °C rasch gebildet. Bei Verwendung sorgfältig präparierter Basenchargen (2.3 Äquivalente P_5F oder P_2F pro HBr) sind Ausbeuten von bis zu 80% an **4** neben **3** im g-Maßstab

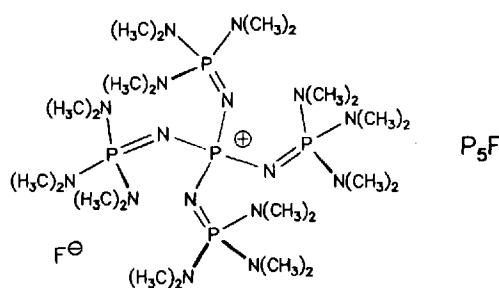
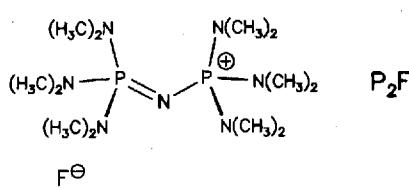
reproduzierbar. Es ist gesichert, daß **3** nicht aus **4** entsteht; plausibel ist eine konkurrierende 1,8-HBr-(*cis*)-Eliminierung in **13**. Die Reingewinnung des thermolabilen **4** gelingt durch rasche Chromatographie an desaktiviertem Kieselgel; C_{2v} -Symmetrie ist unter anderem durch die sechs ^1H -NMR-Signale, der σ -verknüpfte Tetraen-Chromophor durch das UV-Spektrum (*n*-Hexan) mit $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 292 \text{ nm}$ (2570) ausgewiesen. Unter Säure- und Lichteinwirkung (bei 254 nm momentan, bei 350–400 nm innerhalb von Stunden) sowie beim Erwärmen benzolischer Lösungen geht **4** einheitlich in **3** über [$t_{1/2}$ (24 °C) = 32.7 h, $t_{1/2}$ (44 °C) = 97.5 min, $t_{1/2}$ (50 °C) = 26.2 min; $E_a = 23.9 \pm 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$]. Die Aktivierungsenergie dieser Fragmentierung ist – in guter Übereinstimmung mit der für das intermediane Diradikal **15** (Schema 3) errechneten Bildungsenthalpie ($\text{MM2}_{\text{erw.}}$)^[14] – ca. 10 kcal mol^{-1} kleiner als der oben für das I-Isomer zitierte Wert und vergleichbar mit den Zerfallsbarrieren des *syn*- und *anti*-*o,o'*-Dibenzols ($E_a = 26.7$ bzw. 24.8 kcal mol^{-1})^[14].

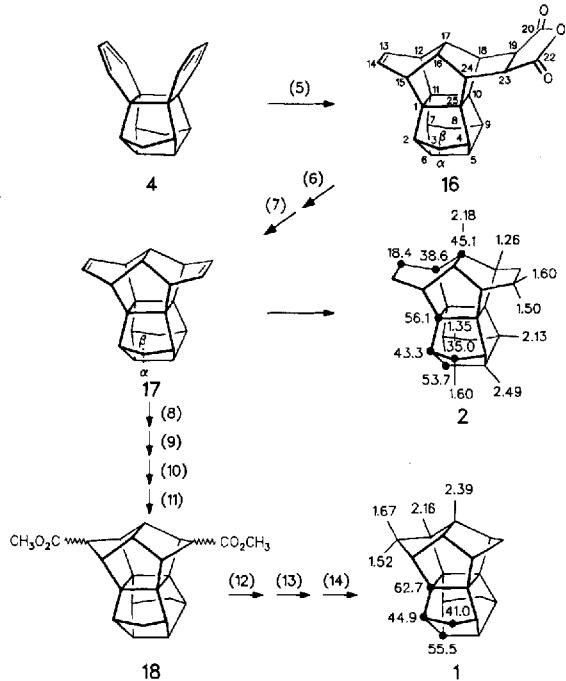


Schema 3. Die durch MM2-Kraftfeldrechnungen ermittelten Bildungsenthalpien ΔH_f° betragen für **4**, **15** und **3** 112.5, 133.0 bzw. 37.7 kcal mol^{-1} .

Für die Addition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an **4** als Einstieg in die dritte Etappe (Schema 4) konnte den durch die Labilität/Reaktivität der Partner gesetzten Grenzen durch folgendes Vorgehen entsprochen werden: Die Rohlösung nach HBr-Eliminierung (Gemisch aus **4** und **3**) wird nach Extraktion der Fluoridbase unterhalb Raumtemperatur im Vakuum eingengt, der feste Rückstand innig mit ca. 30 Äquivalenten an frisch sublimiertem, fein zermörsertem MSA verrieben und das Gemenge rasch auf 100 °C erhitzt. Das in Ausbeuten von 50–60% (auf **11/12** bezogen) gebildete Domino-Addukt **16** wird verlustfrei von **3** getrennt; neben **16** ist kein weiteres Addukt^[15] nachweisbar (DC, ^1H -NMR). Als problematisch erwies sich der oxidative Abbau von **16** zum [2.2.1.1]Isopagodadien **17**. Unter den in der Pagodanroute optimierten Bedingungen betrug die Ausbeute nur wenige Prozent, ließ sich aber durch ein modifiziertes zweistufiges Vorgehen auf 70–75% steigern. Katalytische Hydrierung von **17** zum [2.2.1.1]Grundgerüst **2** und zweifache Ringverengung **17** → **18** brachten die erwarteten Ausbeuten^[8]. Aus der Photo-Wolff-Umlagerung in Methanol/ CH_2Cl_2 resultierten alle drei möglichen Methylester **18** in nahezu gleichen Anteilen; die abschließende Protonierung an C-4(9) der intermediären Ketene ist offensichtlich hier nicht sterisch gesteuert. Abweichend von der Vorlage^[8] wird der Esterabbau zu **1** nach Barton et al.^[16] durchgeführt (Gesamtausbeute für die Sequenz aus Verseifung, Säurechloridbildung, Veresterung und Thermolyse: ca. 50%).

Die D_{2d} -Symmetrie von **1** drückt sich in den vier (8:4:4:4) ^1H - und vier ^{13}C -NMR-Signalen aus. Die H/H-Kopplungskonstanten ($J_{3,4a} \approx J_{3,4s} \approx 1$, $J_{4a,4s} = 10.0$, $J_{3,7} \approx 4 \text{ Hz}$) sind durchweg etwas kleiner als berechnet ($\text{MM2}_{\text{erw.}}$). Die kleinere chemische Verschiebung der Cyclobutan-C-Atome in **2** dürfte auf die (berechnete) geringere Spannung hinweisen. Die farblosen Kristalle von **2** schmelzen bei 198 °C, die von **1** bei 90–92 °C, jeweils unzersetzt. In Einklang damit ist in den Massenspektren von **1** und **2** das M^+ -Signal als Basissignal ausgewiesen; daneben werden nur schwache Fragment-Signale registriert.





Schema 4. (5) MSA-Schmelze, 100 °C, 15 min, 22 % 3, 50–60 % 16; (6) KOH, Methanol/H₂O (1:1), Rückfluß, 1 h, 100%; (7) Cu₂O, 2,2'-Bipyridyl, Chinolin a) Raumtemperatur, 7 d, b) 185 °C, 17 h 72 % 17; (8) BH₃ · THF, 25 °C, 4 h; NaOH, H₂O₂, 25 °C, 18 h, 100% Rohprodukt; (9) CrO₃; Aceton, H₂SO₄, 25 °C, 1 h, 56%; (10) NaH, THF, HCO₂CH₃, Methanol (kat.), 25 °C, 22 h; Eisessig, 4-Methylphenylsulfonylazid, Triethylamin, CH₂Cl₂, 25 °C, 30 h, 52%; (11) Methanol/CH₂Cl₂ (10:1), Hg-Hochdruckbrenner, Duran-Filter, 25 °C, 45 min, 98 % 18; (12) KOH, Ethanol, H₂O, Rückfluß, 3 h, 72%; (13) Oxalylchlorid. Dimethylformamid (DMF), Toluol, 100%; (14) Mercaptopyridin-1-oxid Na-Salz, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), *tert*-Butylthiol, Toluol, Rückfluß, 3 h, 68 % 1. – Die Zahlen an den Gerüsten von 1 und 2 sind die ¹H- und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen (δ-Werte).

Die sehr subtile Strukturabhängigkeit der für die Pagodan-Synthese zentralen Photo-Benzo/Benzo-Cycloaddition macht für den analog konzipierten Aufbau der Isopagodane einen Umweg notwendig. Die hier präsentierte Reaktionsfolge von 3 (letztlich von Isodrin) zu den [2.2.1.1]- und [1.1.1.1]Isopagodan-Grundgerüsten ist auch für die Herstellung funktionalisierter Derivate (**D**) brauchbar. Stimulierend sind erste elektrochemische und ESR-Befunde: Als eine der frappierenden, letztlich aber durch die Rechnungen^[16] belegten Besonderheiten der Isopagodan-Reihe wird z.B. **2** über das direkt nachweisbare, cyclisch delokalisierte Radikalkation (**E**) zu einem Dikation (**F**) oxidiert, welches ausreichend persistent ist, um auch die 2-Elektronen-Reduktion observierbar zu machen^[5, 17].

Eingegangen am 23. Juli 1993 [Z 616]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

- [1] W.-D. Fessner, H. Prinzbach (*The Pagodane Route to Dodecahedranes*) in *Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York 1990, S. 353; G. Lutz, R. Pinkos, B. A. R. C. Murty, P. R. Spurr, W.-D. Fessner, J. Wörth, H. Fritz, L. Knothe, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 1992, 125, 1741; J. P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, J. Wörth, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10213; R. Pinkos, J.-P. Melder, K. Weber, D. Hunkler, H. Prinzbach, *ibid.* 1993, 115, 7173.
- [2] H. Prinzbach, B. A. R. C. Murty, W.-D. Fessner, J. Mortensen, J. Heinze, G. Gescheidt, F. Gerson, *Angew. Chem.* 1987, 99, 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 457; T. Drewello, W.-D. Fessner, A. J. Kos, C. B. Lebrilla, H. Prinzbach, P. von R. Schleyer, H. Schwarz, *Chem. Ber.* 1988, 121, 187; G. K. Surya Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 7764.
- [3] K. Weber, H. Prinzbach, R. Schmidlin, F. Gerson, G. Gescheidt, *Angew. Chem.* 1993, 105, 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 875.
- [4] G. Sedelmeier, W.-D. Fessner, R. Pinkos, C. Grund, B. A. R. C. Murty, D. Hunkler, G. Rihs, H. Fritz, C. Krüger, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 1986, 119,

3442; B. A. R. C. Murty, P. R. Spurr, R. Pinkos, C. Grund, W.-D. Fessner, D. Hunkler, H. Fritz, W. R. Roth, H. Prinzbach, *Chimia* 1987, 41, 32; J. P. Melder, F. Wahl, H. Fritz, H. Prinzbach, *ibid.* 1987, 41, 426.

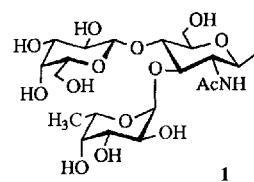
- [5] M. Wollenweber, Dissertation, Universität Freiburg, 1993.
- [6] R. Herges, H. Neumann, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, unveröffentlicht.
- [7] Die neuen Verbindungen sind durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten (¹H-, ¹³C-NMR, IR, MS) charakterisiert. Nomenklatur und Bezeichnung der polycyclischen Gerüste wurden mit dem POLCYC-Programm von G. Rücker und C. Rücker (*Chimia* 1990, 44, 116) erstellt. 1: Undecacyclo-[9.9.0.0².⁵.0².¹².0².¹⁵.0³.⁷.0⁶.¹⁰.0⁸.¹².0¹¹.¹⁸.0¹³.¹⁷.0¹⁶.²⁰]icosan; 2: Undecacyclo-[13.7.0.0¹.¹¹.0².⁶.0⁴.²².0⁵.⁹.0⁷.¹¹.0¹⁰.¹⁸.0¹⁰.²².0¹².¹⁷.0¹⁶.²¹]docosan.
- [8] W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, P. R. Spurr, G. Rihs, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 4626; J. P. Melder, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 1991, 124, 1271.
- [9] M. Wollenweber, D. Hunkler, M. Keller, L. Knothe, H. Prinzbach, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1993, 130, 32.
- [10] W. von E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, H. J. Figge, L. Figge, H. W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 1988, 121, 1.
- [11] R. Thiergärt, M. Keller, M. Wollenweber, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.*, 1993, 21, 3397.
- [12] R. Schwesinger, H. Schlempfer, *Angew. Chem.* 1987, 99, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 1164; R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 1990, 38, 1214.
- [13] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1372.
- [14] J. F. M. Oth, H. Röttle, G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* 1970, 11, 61; J. A. Berson, R. F. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 3658; N. C. Yang, T. Noh, H. Gan, S. Halfon, B. J. Hrnjez, *ibid.* 1988, 110, 5919.
- [15] W.-D. Fessner, C. Grund, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 3133; F.-G. Kärner, U. Artschwager-Perl, W.-D. Fessner, C. Grund, R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Prinzbach, *ibid.* 1989, 30, 3137; T. Otten, H. Müller-Bötticher, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, *ibid.* 1992, 33, 4153.
- [16] D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron* 1985, 41, 3901.
- [17] Unveröffentlichte Untersuchungen mit Prof. Dr. J. Heinze und A. Forsthuber (Freiburg) sowie Prof. Dr. F. Gerson und Dr. G. Gescheidt (Basel).

Synthese von N-Glycopeptid-Clustern mit Lewis^x-Antigen-Seitenketten und deren Bindung an Trägerproteine **

Karsten von dem Bruch und Horst Kunz *

Professor Erich Wünsch zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Trisaccharid-Determinante 3-*O*- α -Fucosyl-*N*-acetyllactosamin 1 – das Lewis^x-Antigen – ist sowohl in Glycoproteinen als auch in Glycolipiden der Membranen von Säugetierzellen gefunden worden^[1]. Sie wird während der Embryonalentwicklung und Zelldifferenzierung mit Beginn des 8-Zell-Stadiums durch α -1-3-Fucosylierung der I-Determinante als SSEA-1-Antigen (SSEA = stage-specific embryonic antigen) gebildet und



[*] Prof. Dr. H. Kunz, Dr. K. von dem Bruch
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-55099 Mainz
Telefax: Int. + 6131/39-4786

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. K. von dem Bruch dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium und der Hoechst AG für einen Doktoranden-Fortbildungspreis.