

$[C_5H_5Rh(=CPh_2)(SbPr_3)]^{[4]}$  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 Benzol 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  $C_6H_6/CH_2Cl_2$  (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)  $CNtBu$  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 eingedunstet, 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.).

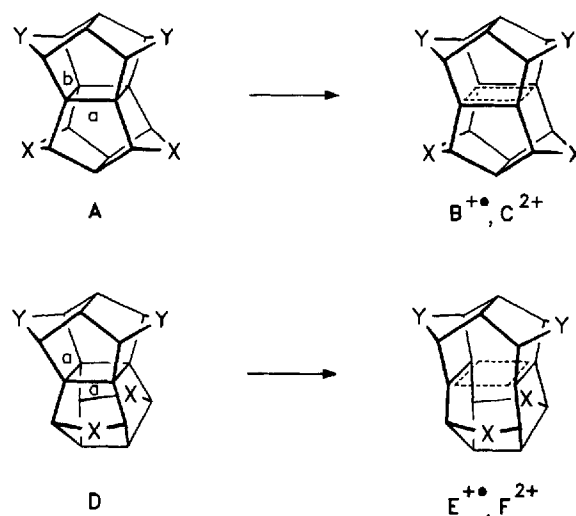
Eingegangen am 31. Juli 1993 [Z 6251]

- [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) 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. Olmstead, 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; orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62),  $Z = 4$ ,  $a = 17.730(7)$ ,  $b = 13.008(1)$ ,  $c = 14.919(1)$  Å;  $V = 3441.0(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.660$  g cm<sup>–3</sup>; max.  $2\theta = 54^\circ$  ( $MoK\alpha$ ,  $\lambda = 0.70930$  Å, Graphitmonochromator,  $\omega/2\theta$ -Scan,  $T = 293$  K); 4264 gemessene Reflexe, 4028 unabhängige, davon 2777 beobachtet [ $F_o > 3\sigma(F_o)$ ], Lp-Korrektur ( $\mu = 19.0$  cm<sup>–1</sup>), Direkte Methoden (SHELXS-86). Verfeinerung mit Programmpaket SDP (Enraf-Nonius), Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet (C-H-Abstand 0.95 Å) und nach dem Riding-Modell verfeinert;  $R = 0.027$ ,  $R_w = 0.033$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis 13.16; Restelektronendichte  $+0.738/-0.554$  e Å<sup>–3</sup>. 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. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 993.

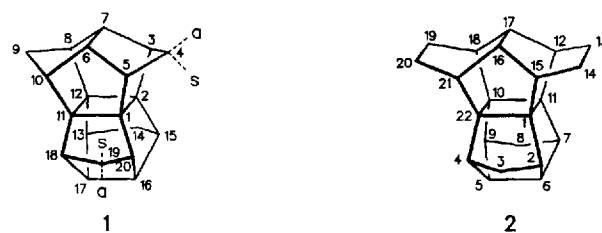
## Isopagodane – Vorläufer ungewöhnlicher Käfig-Ionen\*\*

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<sup>[1]</sup> sowie zu den außergewöhnlichen Radikalkationen **B** und Dikationen **C**<sup>[2]</sup>. Für eine quantitative Analyse der für Art und Ausmaß transanularer Elektronendelokalisierung ( $\sigma$ -Homoaromatizität<sup>[2, 3]</sup>) in diesen Käfig-Ionen verantwortlichen Faktoren ließen „Isopagodane“ **D**<sup>[4]</sup> signifikante Informationen erwarten. Durch die Drehung der „Molekülhälften“ gegeneinander um 90° wird in den [1.1.1.1] und [2.2.2.2]Gerüsten ( $X = Y = CH_2$  bzw.  $(CH_2)_2$ )  $D_{2d}$ -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<sup>[5, 6]</sup>. Wir berichten hier über einen variationsfähigen Syntheseweg zu Verbindungen des Typs **D**, speziell zu den [1.1.1.1]- und [2.2.1.1]-Grundgerüsten **1** bzw. **2**<sup>[7]</sup>. **1** und **2** soll-

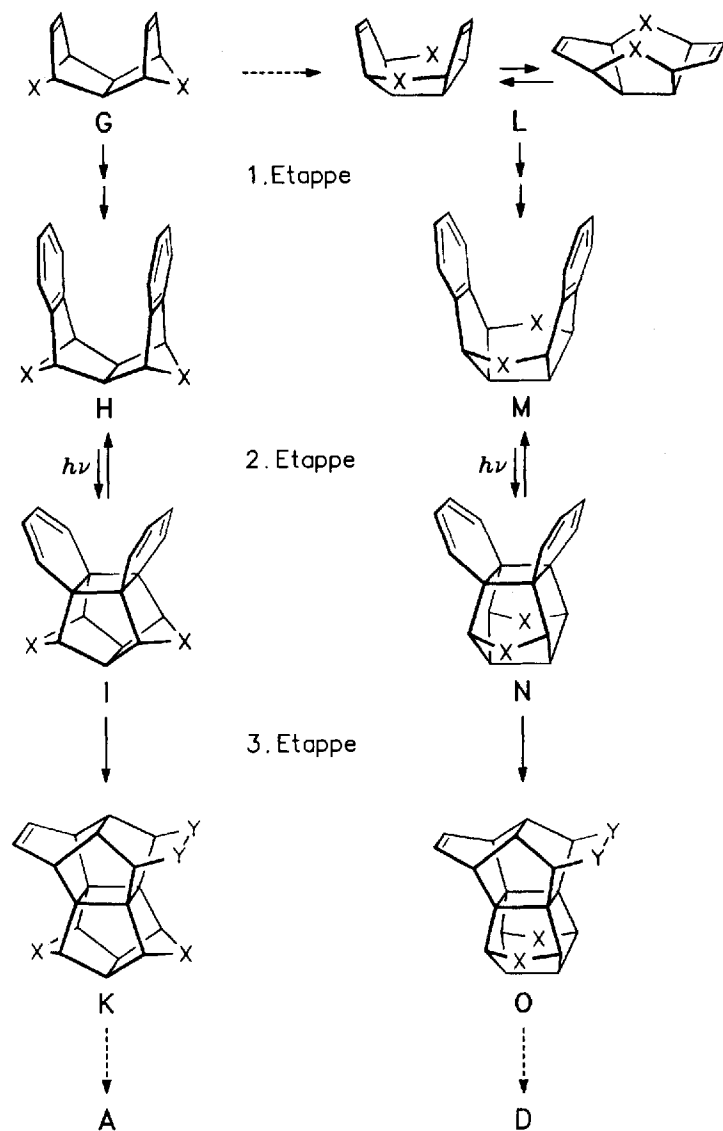


\* Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. M. Wollenweber, Dr. R. Pinkos, J. Leonhardt  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. + 761/203-5987

\*\* 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 Phosphazene-Basen, G. Leonhardt für technische Mitarbeit.

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

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**<sup>[8]</sup> konzipiert war. Die Voraussetzungen hierfür schienen geschaf-

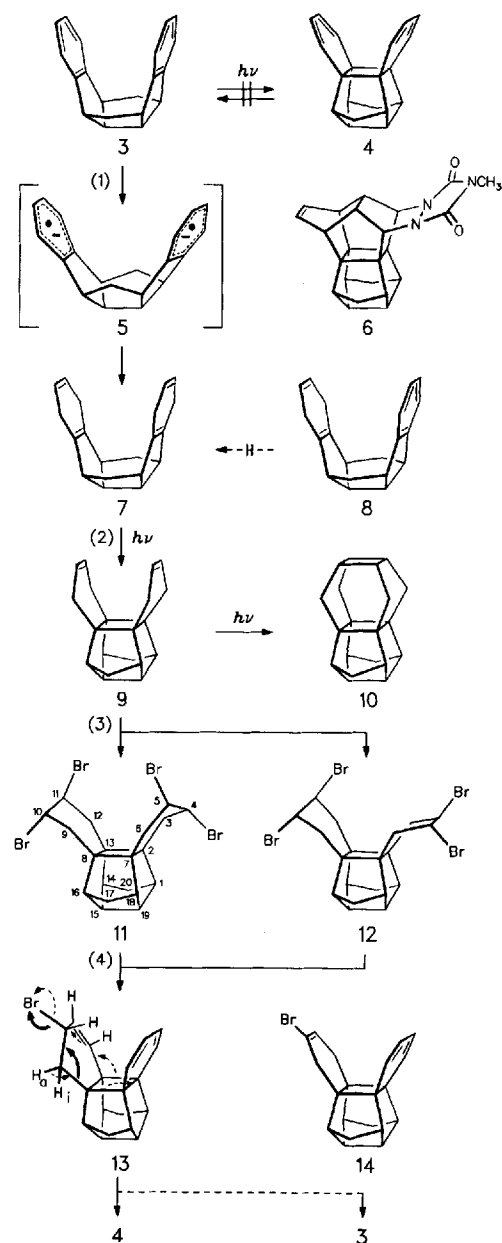


Schema 1.

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<sup>[4]</sup>. 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.  $X = (CH_2)_2$ , nicht mehr stattfindet<sup>[4,9]</sup> und als die für den Schritt **I** → **K** essentielle, gerüstspezifische kineti-

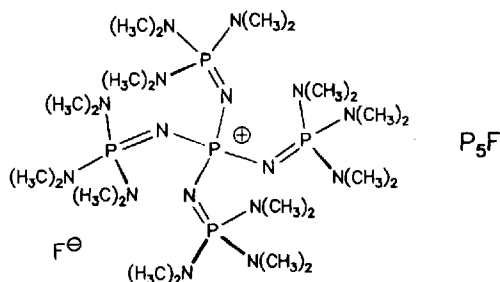
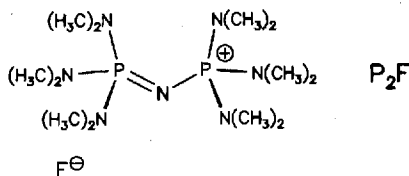
sche Stabilität der *syn-o,o'*-Dibenzo-Verbindung ( $X = CH_2$ ,  $\Delta H^\ddagger$  (206 °C) = 37.8 kcal mol<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ddagger = 2.9$  cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)<sup>[10]</sup> für **N** nicht erwartet werden konnte.

Experimentell endete die Analogie zur Pagodanroute in der Tat schon beim Versuch, in der Dibenzo-Verbindung **3** (**M**,  $X = CH_2$ )<sup>[4]</sup> photochemisch die Vierringbildung zu **4** zustande zu bringen. Unter vielfach variierten 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  $H \rightleftharpoons I$  ( $X = CH_2$ , 7:3) das Photoaddukt auf diese Weise praktisch quantitativ abgefangen werden konnte<sup>[9]</sup>.

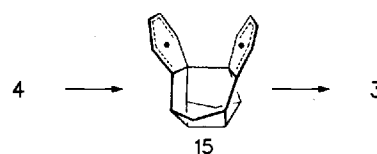


Schema 2. (1) 150 mL NH<sub>3</sub>, 600 mg (2.32 mmol) **3** in 64 mL Ether und 34 mL (580 mmol) Ethanol, 4.53 g (650 mmol) Li, –78 °C, 1 h, 12% **3**, 58% **7**, 12% 4,5-Dihydro-**7**, 12% **8**; (2) 835 mg (3.18 mmol) **7**, 250 mL Cyclohexan, Rayonet-Reaktor (254 nm), 3.5 h, 12% **8**, 12% **7**,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

Der letztendlich erfolgreiche Ausweg aus diesem Dilemma ist mit der Reaktionsfolge  $3 \rightarrow [5] \rightarrow 7 \rightarrow 9 \rightarrow 11(12) \rightarrow 4$  (Schema 2) umrissen – die transannulare 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<sup>[11]</sup> 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):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 198 \text{ nm}$  (7520),  $\epsilon_{254} \approx 1$ ]. 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 Dichlordicyaninon (DDQ) zu **3** dehydriert und somit rückgeführt werden. Die  $[\pi_2 + \pi_2]$ -Cycloaddition  $7 \rightarrow 9$  war selektiv mit carbonylhaltigen Sensibilisatoren unterschiedlicher Triplettenergie nicht erreichbar; Aceton, Xanthon oder Benzophenon bewirkten vor allem Dehydrierung zu **8** und **3**. Belichtung in Benzol ermöglichte zwar die Addition  $7 \rightarrow 9$ , der Folgeschritt  $9 \rightarrow 10$  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** [ $\lambda_{\text{max}}(\text{n-Hexan}) = 196 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 6170$ )] gewonnen. Aus dessen Titration mit Brom resultieren quantitativ die als ca. 1:1-Gemisch charakterisierten und verwendeten Tetrabromide **11** ( $C_2$ ) und **12** ( $C_2$ ); die transannulare  $\text{Br}_2$ -Addition ist offensichtlich keine Konkurrenz. Zur im Hinblick auf die kinetische Stabilität der Photoaddukte **N** befürchteten Hürde wurde der Folgeschritt **11/12**  $\rightarrow$  **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- $\text{P}_4$ -Base<sup>[12]</sup>,  $-78^\circ\text{C}$ ). Der Durchbruch gelang mit dem von Schwesinger et al. kürzlich entwickelten „nackten Fluorid“<sup>[13]</sup>; damit wird **4** selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  rasch gebildet. Bei Verwendung sorgfältig präparierter Basenchargen (2.3 Äquivalente  $\text{P}_3\text{F}$  oder  $\text{P}_2\text{F}$  pro HBr) sind Ausbeuten von bis zu 80% an **4** neben **3** im g-Maßstab



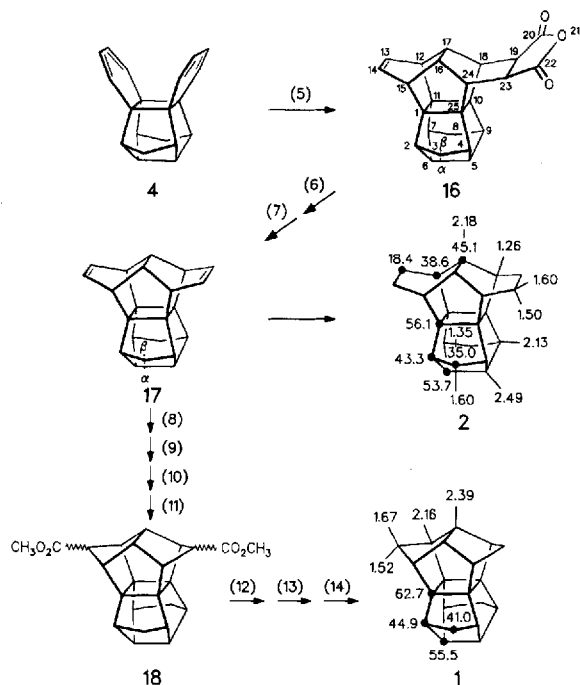
reproduzierbar. Es ist gesichert, daß **3** nicht aus **4** entsteht; plausibel ist eine konkurrierende 1,8-HBr-(*cis*)-Eliminierung in **13**. Die Reingewinnung des thermolabilen **4** gelingt durch rasche Chromatographie an desaktiviertem Kieselgel;  $C_{2v}$ -Symmetrie ist unter anderem durch die sechs  $^1\text{H}$ -NMR-Signale, der  $\sigma$ -verknüpfte Tetraen-Chromophor durch das UV-Spektrum (*n*-Hexan) mit  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 292 \text{ nm}$  (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 [ $t_{1/2}(24^\circ\text{C}) = 32.7 \text{ h}$ ,  $t_{1/2}(44^\circ\text{C}) = 97.5 \text{ min}$ ,  $t_{1/2}(50^\circ\text{C}) = 26.2 \text{ min}$ ;  $E_a = 23.9 \pm 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ]. Die Aktivierungsenergie dieser Fragmentierung ist – in guter Übereinstimmung mit der für das intermediäre Diradikal **15** (Schema 3) errechneten Bildungsenthalpie ( $\text{MM2}_{\text{erw}}$ )<sup>[4]</sup> – ca.  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  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.  $24.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[14]</sup>.



Schema 3. Die durch MM2-Kraftfeldrechnungen ermittelten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  betragen für **4**, **15** und **3** 112.5, 133.0 bzw.  $37.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

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  $100^\circ\text{C}$  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<sup>[15]</sup> nachweisbar (DC,  $^1\text{H}$ -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  $17 \rightarrow 18$  brachten die erwarteten Ausbeuten<sup>[6]</sup>. Aus der Photo-Wolff-Umlagerung in Methanol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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<sup>[8]</sup> wird der Esterabbau zu **1** nach Barton et al.<sup>[16]</sup> 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)  $^1\text{H}$ - und vier  $^{13}\text{C}$ -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 hindeuten. Die farblosen Kristalle von **2** schmelzen bei  $198^\circ\text{C}$ , die von **1** bei  $90$ – $92^\circ\text{C}$ , 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/H<sub>2</sub>O (1:1), Rückfluß, 1 h, 100%; (7) Cu<sub>2</sub>O, 2,2'-Bipyridyl, Chinolin a) Raumtemperatur, 7 d, b) 185 °C, 17 h 72% **17**; (8) BH<sub>3</sub> · THF, 25 °C, 4 h; NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 25 °C, 18 h, 100% Rohprodukt; (9) CrO<sub>3</sub>, Aceton, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 °C, 1 h, 56%; (10) NaH, THF, HCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Methanol (kat.), 25 °C, 22 h; Eisessig, 4-Methylphenylsulfonilazid, Triethylamin, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, 30 h, 52%; (11) Methanol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10:1), Hg-Hochdruckbrenner, Duran-Filter, 25 °C, 45 min, 98% **18**; (12) KOH, Ethanol, H<sub>2</sub>O, Rückfluß, 3 h, 72%; (13) Oxalylchlorid, Dimethylformamid (DMF), Toluol, 100%; (14) Mercaptopyridin-1-oxid Na-Salz, 4-Dimethylamino-pyridin (DMAP), *tert*-Butylthiol, Toluol, Rückfluß, 3 h, 68% **1**. – Die Zahlen an den Gerüsten von **1** und **2** sind die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-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]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<sup>[6]</sup> 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<sup>[5, 17]</sup>.

Eingegangen am 23. Juli 1993 [Z 6161]  
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,

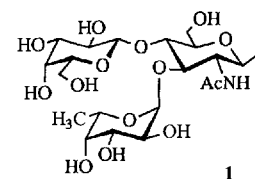
- 3442; B. A. R. C. Murty, P. R. Spurr, R. Pinkos, C. Grund, W.-D. Fessner, D. Hunkler, H. Fritz, W. R. Roth, H. Prinzbach, *Chimia* 1987, 41, 32; J. P. Melder, F. Wahl, H. Fritz, H. Prinzbach, *ibid.* 1987, 41, 426.
- [5] M. Wollenweber, Dissertation, Universität Freiburg, 1993.
- [6] R. Herges, H. Neumann, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, unveröffentlicht.
- [7] Die neuen Verbindungen sind durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, IR, MS) charakterisiert. Nomenklatur und Bezifferung der polycyclischen Gerüste wurden mit dem POLCYC-Programm von G. Rücker und C. Rücker (*Chimia* 1990, 44, 116) erstellt. **1**: Undecacyclo-[9.9.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,12</sup>.0<sup>3,15</sup>.0<sup>4,22</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>7,11</sup>.0<sup>10,18</sup>.0<sup>13,17</sup>.0<sup>16,20</sup>]jicosan; **2**: Undecacyclo-[13.7.0.0<sup>1,11</sup>.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,22</sup>.0<sup>4,5</sup>.0<sup>7,11</sup>.0<sup>10,18</sup>.0<sup>13,17</sup>.0<sup>16,21</sup>]dicosan.
- [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. Thiergardt, M. Keller, M. Wollenweber, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 1993, 21, 3397.
- [12] R. Schwesinger, H. Schlemper, *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. Klärner, U. Artschwager-Perl, W.-D. Fessner, C. Grund, R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Prinzbach, *ibid.* 1989, 30, 3137; T. Otten, H. Müller-Böttcher, 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<sup>x</sup>-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-acetylglucosamin **1** – das Lewis<sup>x</sup>-Antigen – ist sowohl in Glycoproteinen als auch in Glycolipiden der Membranen von Säugetierzellen gefunden worden<sup>[1]</sup>. 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.