

Vom Insektizid zu Platons Universum – die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: neue Wege und neue Ziele

Horst Prinzbach* und Klaus Weber

Professor Christoph Rüchardt zum 65. Geburtstag gewidmet

Das ursprüngliche Konzept zur Herstellung pentagonaler Dodecahedrane durch Umwandlung strukturell ähnlicher, sehr energiereicher [1.1.1.1]Pagodane implizierte katalysierte Dehydrocyclisierungen. Damit war ein nur sehr enger Anwendungsbereich vorprogrammiert. Mit Verfahren zur gezielten, mehrfachen Funktionalisierung dieser Pagodane wurde der Umstieg auf alternative Cyclisierungsverfahren möglich, bei zunehmender Ökonomie dieser Verfahren wurden praktikable Zugänge eröffnet zu einer Vielfalt an pentagonalen und

nicht-pentagonalen, carba- und heterocyclischen Dodecahedran-Gerüsten mit breit variierbaren Substitutionsmustern. Über einen solchen Umweg wurde auch das $(CH)_{20}$ -Grundgerüst effizienter zugänglich, so daß lange vermißte thermisch-chemische Daten kalorimetrisch ermittelt werden konnten. Einfach und doppelt ungesättigte Dodecahedrane mit isolierten C-C-Doppelbindungen sind trotz außergewöhnlich starker Pyramidalisierung der olefinischen Zentren kinetisch sehr beständig, dimerisieren aber bei energetischer thermischer

Aktivierung. Höher ungesättigte Dodecahedrane (Triene – Decaen (C_{20} -Fullerenen)?) existieren bislang nur in der Gasphase. Höhere Fullere, unter anderem C_{60} , entstehen laut massenspektrometrischer Analyse bei der Belichtung halogenhaltiger Dodecahedrane/Pagodane mit einem 248 nm-Excimerlaser. Transanulare Elektronenendlokalisierung ist für den „schmalen“ Pagodan/Isopagodan- und auch für den „sphärischen“ Dodecahedran-Käfig verifiziert.

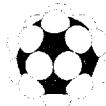
Prolog

Dodecahedran **1**, als $C_{20}H_{20}$ -Kohlenwasserstoff die organisch-chemische Repräsentation des geschichts- und kulturträchtigen Platonischen Dodecaeders^[1] oder, aktueller, die perhydrierte Form des C_{20} -Fullcrens **2**, hatte über viele Jahre die Aura eines utopischen Objekts. Weltweite Anstrengungen zur

Synthese dieser aus unterschiedlichen Gründen reizvollen Verbindung waren erfolglos geblieben^[2]. Vor der Aufgabe, 20 Methineinheiten stereochemisch kontrolliert durch 30 C-C-Einfachbindungen in Form von zwölf Fünfringen zu verknüpfen,

hatte offensichtlich selbst der „liebe Gott“ gepaßt – weder **1** noch über den Isoprenstoffwechsel eher zugängliche Derivate sind bislang in der Natur gefunden worden. Doch auch der „Mount Everest der Alicyclenchemie“ wurde schließlich be-

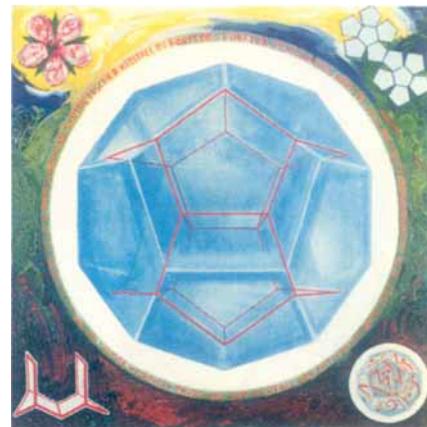
zwungen: Der von der Paquette-Seilschaft an der Ohio State Universität geschaffte Aufstieg wurde zu einem Markstein der organischen Synthese^[3]. Indes, diese Route hat, bei aller methodischen Eleganz, den intrinsischen Nachteil geringer Flexibilität: Funktionalisierungen oder Skelettveränderungen sind erst



1



2



Myriam Thyes, bildende Künstlerin, Meisterschülerin der Kunstakademie Düsseldorf, 1993

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. K. Weber

Chemisches Laboratorium

Institut für Organische Chemie und Biochemie

Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

Telefax: Int. + 761/203-5987

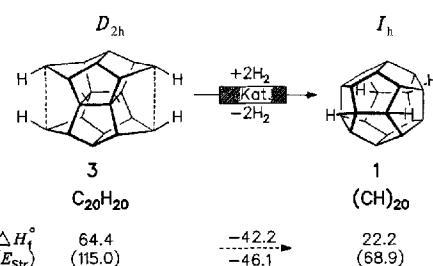
am fertigen Gerüst möglich^[4] – eine bei der gegebenen Symmetrie grundsätzliche Beschränkung.

Bei der parallel^[2] und in Folge^[5] betriebenen Suche nach einer alternativen – möglichst direkteren und variableren – Route war bislang nur unserer Arbeitsgruppe in Freiburg Erfolg beschieden^[6]. Über die Konzeption dieser „Pagodan-Route“ zu Dodecahedranen und über deren Leistungsfähigkeit speziell für die Herstellung der Stammverbindung **1** wurde schon zusammenfassend berichtet^[7, 8]. Inzwischen haben sich die konzeptionellen Vorteile dieser Route, Variabilität und Effizienz, vielfach bestätigt; für die Chemie dieser Käfigverbindungen haben sich neue Dimensionen eröffnet. Um die Bewertung von Art und Ausmaß des Fortschritts zu erleichtern, werden einführend Konzept und bisheriger Stand des Projekts rekapituliert, auch mit der Absicht, den Leser teilhaben zu lassen an dem „Auf- und-ab“ und dem Umfeld eines an Überraschungen reichen Unterfangens, an der Auseinandersetzung mit einem bei der Länge dieser Reise notwendigerweise hohen Anspruch an die Effizienz jedes einzelnen Syntheseschritts.

1. Das Konzept

Zwei herausragende Qualitäten des Undecacyclus **1** sind hohe Symmetrie (I_h) und niedriger Energieinhalt. Die Symmetrie lag jenen Ansätzen zu Grunde, welche den Zusammenbau dieses C_{20} -Skeletts aus zwei Untereinheiten ($C_{10} + C_{10}$, $C_{15} + C_5$) vorsahen^[2]. Die Qualität als energetische Senke, als Stabilomer^[9, 10] der $(CH)_{20}$ -Familie, hatte – nicht zuletzt im Hinblick auf die Erfolge im Adamantan-Bereich – unter anderem im Schleyer-Lager^[2, 11] die Versuche provoziert, energiereiche und günstig strukturierte $(CH)_{20}$ -Verbindungen in **1** umzulagern. Auch wenn – oder gerade weil? – dieser Strategie in verschiedenen Variationen kein Erfolg beschieden war, mit dem $C_{20}H_{20}$ -Pagodan **3**^[12] als Vorläufer war ein solches Vorgehen (Route „A“, Schema 1) noch immer bestechend^[13]: Die hohe strukturelle Ähnlichkeit mit **1** spiegelt sich in der Symmetrie von immerhin D_{2d} versus I_h (und auch in den IUPAC-Namen) wider; bei gegebenen zwölf Cyclopantanringen müssen in toto nur zwei der gespannten Cyclobutan-Bindungen hydrierend gespalten und zwei „laterale“ Bindungen dehydrierend gebildet werden, der Gewinn an Bildungs- und Spannungsenergie ist zudem mit 40–

Route 'A'



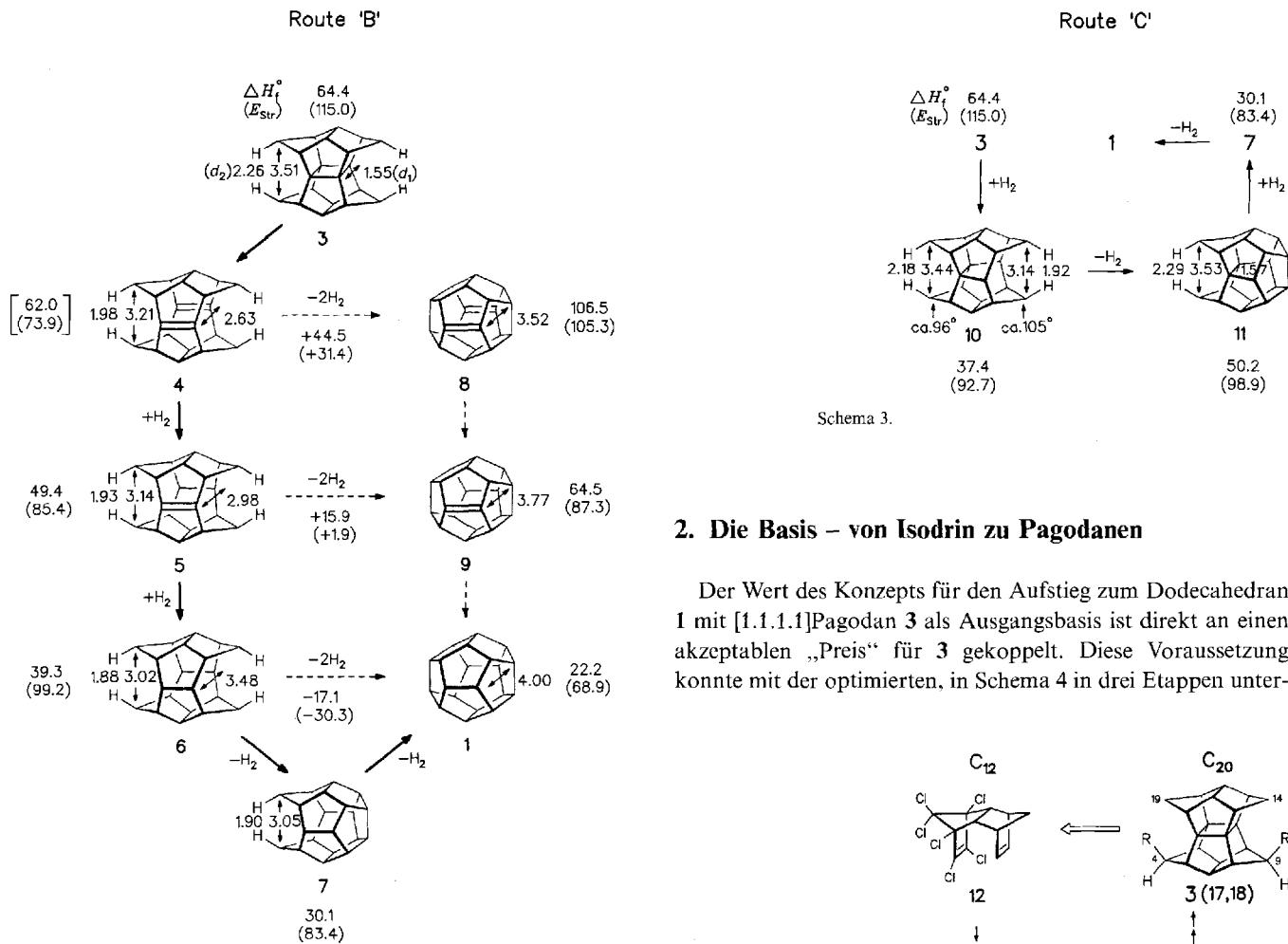
3 : Undecacyclo[9.9.0.0¹⁵.0².12.0².18.0³.7.0⁸.10.0⁸.12.0¹¹.15.0¹³.17.0¹⁶.20]icosan
1 : Undecacyclo[9.9.0.0².9.0³.7.0⁴.20.0⁵.18.0⁶.16.0⁶.15.0¹⁰.14.0¹².19.0¹³.17]icosan

Schema 1. ΔH_f° und E_{str} hier und in allen folgenden Schemata in kcal mol^{-1} , nach MM2-Kraftfeldrechnungen.

50 kcal mol^{-1} (nach MM2-Kraftfeldrechnungen) erheblich. Zugegeben, hinsichtlich des Ablaufs einer Eintopf-Umlagerung **3** \rightarrow **1** (Route „A“), der Abfolge der letztendlich doch zahlreichen Einzelschritte, und auch der Intervention eventueller kinetisch „toter“ Zwischenstufen, bestanden nur spekulative Vorstellungen. Gesichert war allerdings, daß aus sterischen Gründen eine laterale Verknüpfung erst *nach* Öffnung einer lateralen Vierringbindung erfolgen kann. Die kontrolliert-schrittweise Reaktionsfolge **3** \rightarrow **4** \rightarrow **5** \rightarrow **6** \rightarrow **7** \rightarrow **1** (Route „B“, Schema 2) war die favorisierte Alternative für den Fall, daß sich die „black-box-Variante“ „A“ nicht realisieren ließe; sie mündet beim Secododecahedran **7** in die Paquette-Synthese ein. Man beachte, auf jeder Station der Sequenz $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung (**4**), Hydrierungen (**5**, **6**) und Dehydrierungen (**7**, **1**) wird die Ausbuchtung des Molekülskeletts (d_1 in Å) größer, der laterale Abstand (d_2) kleiner und mithin für die C-C-Verknüpfung günstiger. Die aufgeführten Enthalpiewerte (aus MM2-Rechnungen)^[14] differieren zwar absolut erheblich von den kalorimetrisch ermittelten (Tabelle 1), sind aber, wie auch die Spannungsenergien, im Trend zuverlässig – mit Ausnahme derjenigen für die Öffnung **3** \rightarrow **4**. Dieser Schritt hat sich eindeutig als endotherm erwiesen^[15], die MM2-Rechnung unterschätzt in bekannter Manier die Destabilisierung des Dienls durch die transanulare π, π -Abstoßung^[13, 16]. Ein Blick auf die Exothermizität der beiden Hydrierungsschritte – mit ca. 15 kcal mol^{-1}

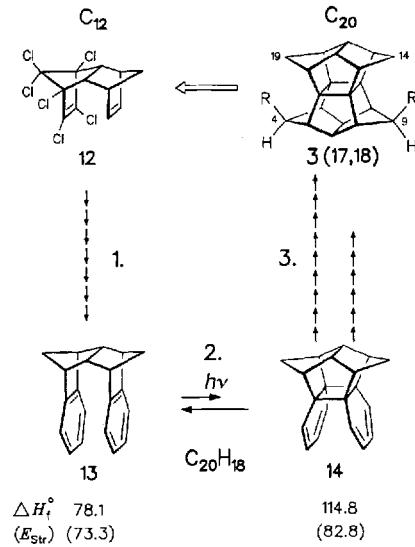


Horst Prinzbach wurde 1931 in Haslach im Kinzigtal (Schwarzwald) geboren. Nach dem Studium der Chemie und der Promotion – 1955 bei A. Lüttringhaus – in Freiburg verbrachte er zwei Jahre (1957–1959) als Postdoc an der Yale University in den USA bei W. von E. Doering. Die Habilitation erfolgte 1962 in Freiburg mit dem Thema Sesquifulvalen – ein Beitrag zur Chemie der „Nicht-benzoiden Aromaten“. 1965 folgte er einem Ruf auf einen Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Lausanne (Schweiz), 1969 einem Ruf zurück an die Universität Freiburg. Horst Prinzbach erhielt, neben einer Reihe anderer Auszeichnungen, die Adolf-von-Baeyer-Denkprobe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (1989). Die Chemie der „nicht-benzoiden Aromaten“, präparative organische Photochemie, Vielelektronen-pericyclische Prozesse, Totalsynthesen von Aminoglycosid-Antibiotika und vor allem Synthese und Eigenschaften ungewöhnlicher Strukturen (Homobenzole, Pagodane, Dodecahedrane etc.) waren und sind Schwerpunkte seiner wissenschaftlichen Arbeit.



2. Die Basis – von Isodrin zu Pagodanen

Der Wert des Konzepts für den Aufstieg zum Dodecahedran 1 mit [1.1.1.1]Pagodan 3 als Ausgangsbasis ist direkt an einen akzeptablen „Preis“ für 3 gekoppelt. Diese Voraussetzung konnte mit der optimierten, in Schema 4 in drei Etappen unter-



Schema 4.

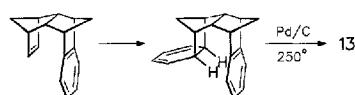
Tabelle 1. MM2-berechnete (obere Zeile) und experimentelle (untere Zeile) ΔH_f° - und E_{sr} -Werte (letztere in Klammern) [kcal mol^{-1}] für die Pagodane 3 und 17 sowie für die Dodecahedrane 1 und 68.

| 3 | 17 | 1 | 68 |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 64.4(115.0) | – 91.7(130.8) | 22.2(68.9) | – 183.4(64.7) |
| 47.88 ± 0.91 (95.57) | -107.33 ± 0.85 (110.03) | (22.4 ± 1) (61.4 ± 1) | -151.80 ± 0.82 (61.36) |

nur etwa halb so groß wie der Standardwert von ca. 30 kcal mol^{-1} – und auf den damit verknüpften Anstieg an Spannungsenergie ließen allerdings Komplikationen mit diesen „hyperstabilen“ Olefinen^[17] erwarten. In der Originalversion der Route 'B'^[17, 8] waren Cyclisierungen vor der Hydrierung, 4 → 8 und 5 → 9, nicht formuliert; bei den damit verknüpften erheblich positiven Änderungen in Enthalpie und Spannung wurden unter den Bedingungen der dehydrierenden Cyclisierung 7 → 1^[3] keine Chancen zur Isolierung der voraussichtlich extrem reaktiven ungesättigten Dodecahedrane gesehen. Route 'C' (Schema 3), die alternierende Folge von hydrierender Spaltung (10, 7) und dehydrierender Bildung von Bindungen (11, 1), war a priori nur dritte Wahl. Speziell die endotherme Cyclisierung 10 → 11 galt als hochproblematisch. Diese Route wurde dann auch nur mit anderen methodischen Ansätzen verwirklicht (siehe Schema 14).

gliederten Reaktionsfolge geschaffen werden. Ausgangsmaterial ist der zur Zeit der Planung noch industriell produzierte C_{12} -Chlorkohlenwasserstoff Isodrin 12. Inzwischen ist die Beschaffung dieses als Insektizid nur noch sehr beschränkt zugelassenen Produkts erheblich kostspieliger. Für die summarum ca. 60 oder 45 Bindungsänderungen auf dem Weg von 12 zu 3 bzw. den primär interessierenden Dicarbonsäure-estern 17/18, unter konsequenter Ausnutzung der Symmetrieverhältnisse komprimiert in 14 (11) Reaktionsschritte, wurde eine Gesamtausbeute von jeweils 22–24 % erzielt^[18], d. h. über 95 % je funktioneller Änderung. Diese Synthese erscheint hinsichtlich der Optimierungsmöglichkeiten ausgereizt; sie ist letztlich Basis aller unserer einschlägigen Aktivitäten der letzten Jahre.

Auf der ersten Etappe werden zwei benzoide Ringe an **12** anelliert. Hierfür gab es eine für die Einfachanellierung bewährte Vorschrift von Mackenzie^[19]. Bei der analog angegangenen zweiten Anellierung kam es mit einer anscheinend trivialen aromatisierenden Dehydrierung zum frühen und noch immer nicht zur vollen Zufriedenheit ausgeräumten ersten Stolperstein; die in die gegenüberliegende π -Elektronenwolke eingetauchten Wasserstoffatome sind für den Katalysator nur schwer zugänglich.



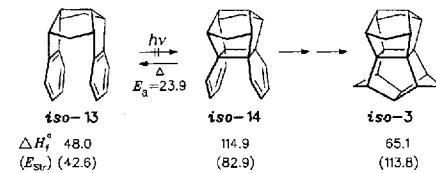
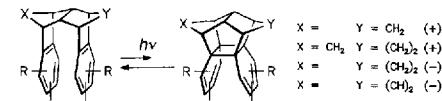
zweiten Anellierung kam es mit einer anscheinend trivialen aromatisierenden Dehydrierung zum frühen und noch immer nicht zur vollen Zufriedenheit ausgeräumten ersten Stolperstein; die in die gegenüberliegende π -Elektronenwolke eingetauchten Wasserstoffatome sind für den Katalysator nur schwer zugänglich.

getauchten Wasserstoffatome sind für den Katalysator nur schwer zugänglich.

Am Ende einer aufwendigen Optimierungsstudie zur Dehydrierung steht eine Vorschrift, welche das Erhitzen der Dihydrovorstufe mit der nahezu zehnfachen Menge an Pd/C auf 250 °C vorschreibt. Die Kosten halten sich allerdings insofern in Grenzen, als der Katalysator über mehrere Ansätze aktiv bleibt und anschließend wieder aufbereitet werden kann. Für 16 g-Ansätze konnten Ausbeuten um 80% reproduziert werden. Es spricht einiges dafür, daß die mit dieser Brachialbehandlung erzwungene transanulare π, π -Abstoßung – ein Indiz ist die, wenn auch nur schwache, Pyramidalisierung der σ, σ' -C-Zentren – die nachfolgende Photoreaktion erst ermöglicht. Laut Röntgenstrukturanalyse (vgl. Abb. 1) sind die nahezu perfekt synperiplanaren („face-to-face“) benzoiden Chromophore an den Anellierungspositionen nur 3.04 Å voneinander entfernt^[20].

Die Benzo/Benzo-Photocycloaddition **13** → **14**, zweite Etappe, ist die eigentliche Schlüsselreaktion der Gesamtroute^[21] – die Entdeckung dieser zuvor in der Arenphotochemie nicht bekannten Vierringbildung zwischen nicht funktionalisierten benzoiden Ringen wurde zum eigentlichen Auslöser des Pagodan/Dodecahedran-Projekts. Direkte Anregung von **13** mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm war, ebenso wie sensibilisierte Anregung, ohne sichtbare Wirkung geblieben, mit monochromatischem 254 nm-Licht stellte sich indes in verdünnter, entgaster Lösung ein Gleichgewicht zwischen **13** und **14** im Verhältnis 7:3 ein. Für eine Photoreaktion dieser Art ist das Ausbleiben jeglicher Konkurrenzreaktion bemerkenswert. Zur Erklärung: Die in **14** über das Cyclobutangerüst σ -gekoppelten Cyclohexadien-Chromophore^[22] bedingen eine langwellige, im Bereich der Charge-Transfer(CT)-Absorption von **13** sehr viel intensivere Eigenabsorption, bei 254 nm sind die Extinktionen grob umgekehrt proportional zum gemessenen Gleichgewichtsverhältnis. Eine zusätzliche, im Ausmaß nicht erwartete und für den Fortgang der Synthese bedeutsame Überraschung: Das Photoprodukt **14**, ein „syn-dimeres Benzol“, erwies sich als thermisch sehr beständig – die Halbwertszeit bei 120 °C beträgt immerhin 130 min.

Benzo/Benzo-Cycloadditionen vom Typ **13** → **14** haben erhebliches präparatives Potential. Spätere, auch photomechanistische^[23] Studien mit dem Ziel, die Grenzbedingungen dieser Photoreaktion zu definieren, haben vor allem die exzentrisch günstige Situation in **13** hinsichtlich Transanularabstand, π, π -Wechselwirkung und Gerüstrigidität unterstrichen^[24]. Die sehr engen Grenzen der Reaktion zeigten sich darin, daß die Addition bei diverser Funktionalisierung von **13** (R, R')^[25] und nach Homologisierung einer Brücke (X, Y), nicht aber nach Homologisierung beider Brücken, beobachtbar ist^[26]. Auch auf dem Weg zum [1.1.1.1]Isopagodan (*iso*-**3**) war die Cycloaddition *iso*-**13** → *iso*-**14** ausgeblieben^[27].



Das aus den kinetischen Daten ersichtliche Ausmaß der Stabilisierung von **14** durch sein Molekülkorsett war für den Fortgang der Synthese förderlich, wenn nicht gar essentiell. Zum Vergleich: Nach Arbeiten von Schröder und Oth et al.^[28], Grimme et al.^[29], Berson et al.^[30] sowie Yang et al.^[31] erfolgt die Fragmentierung der nicht-korsettierten *anti*-/*syn*-dimeren Benzole schon bei Raumtemperatur; ähnlich labil ist auch das über Umwege aus *iso*-**13** hergestellte *iso*-**14**; dessen Skelett bietet keinen vergleichbaren „kinetischen Schutz“^[32]. In der Argumentation von Roth und Doering et al.^[33] wird die Spaltung **14** → **13** zu einem mechanistisch speziellen Fall: Die Rigidität verhindert den radikalischen Verlauf, das für die Bindungsspaltung ausreichende Auseinanderdriften der Radikalzentren – die konzertiert-symmetrieverbotene [2 + 2]-Cycloreversion über einen antiaromatischen Vier-Zentren-Übergangszustand kommt zum Zug.

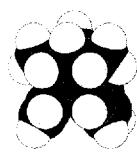
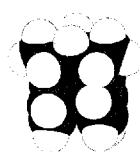
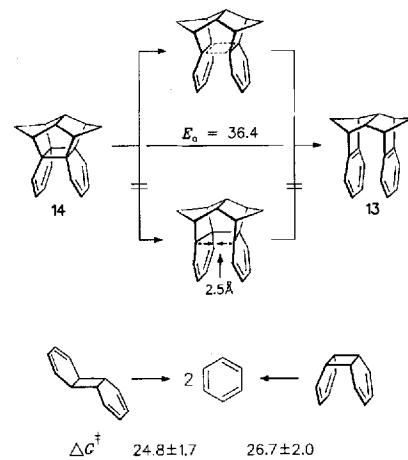
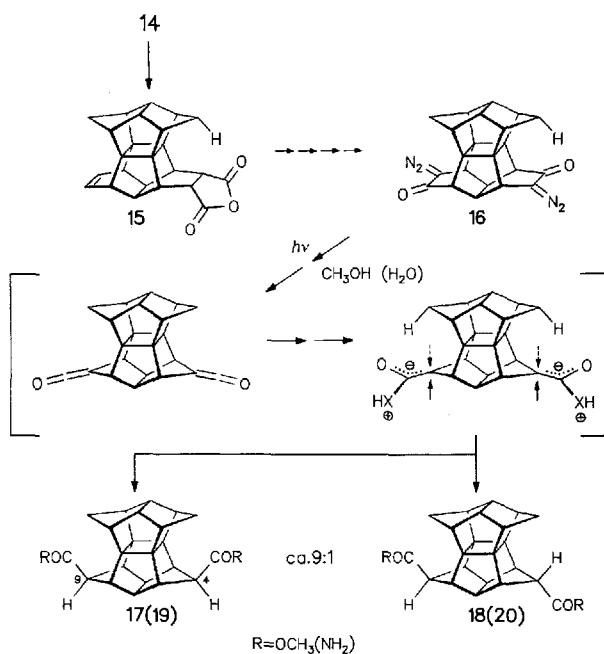


Abb. 1. Schakal-Plots von **13** (links) und **14** (rechts).

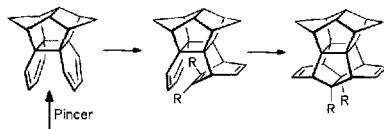
Die dritte Etappe ist der Umbau des Tricyclododecatetraen-Teils von **14** in die untere Pagodan-„Hälfte“ mit der Domino-Diels-Alder-Addition an **14** unter Bildung von **15**^[34] und der beidseitigen Ringverengung des [2.2.1.1]Pagodans auf der Stufe der Bis(diazoketon)-Intermediate (C_s - und C_2 -**16**) als den zentralen Maßnahmen (Schema 5). Für die nahezu quantitative regio- und stereospezifische Addition **14** → **15** (80 °C) erwies



Schema 5.

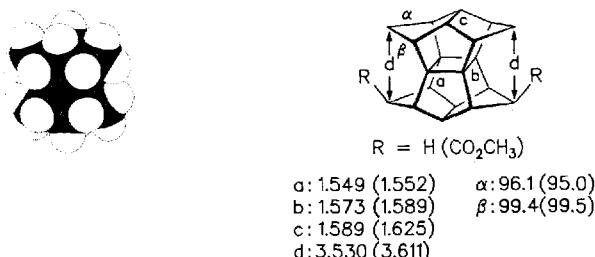
sich die Persistenz von **14** einmal mehr als glücklicher Umstand. Ein für die Herstellung von **3** nicht wichtiger, für die späteren Entwicklungen jedoch entscheidender Käfigeffekt diktierte das stereochemische Ergebnis der Photo-Wolff-Umlagerung: Aus wasserfreiem Methanol (feuchtem Tetrahydrofuran) resultierte ein 9:1-Gemisch von *syn,syn*- und *syn,anti*-Diestern **17/18** (bzw. der Dicarbonsäuren). Die Addition von Methanol (Wasser) an die Keten-Zwischenstufen unterliegt offensichtlich hoher (leider nicht totaler) sterischer Kontrolle; *anti*-Protonierung erzwingt die energetisch ungünstige, jeweils ca. 7 kcal mol⁻¹ „teure“ *syn*-Plazierung der Ester(Säure)-Funktionen (vgl. Tabelle 1). Entsprechend langsam erfolgt die basenkatalysierte Umwandlung von **17/18** in den thermodynamisch stabileren *anti,anti*-Diester. Nach Photolyse in flüssigem Ammoniak gewinnt man die Dicarbonsäureamide **19/20** ebenfalls im Verhältnis von ca. 9:1.

Die auch unter dem Aspekt der gezielten Mehrfachfunktionalisierung von **1** interessierende „Pincer“-Addition an **14** hat nur bei schlanken, stäbchenförmigen Dienophilen eine Chance; sie dominiert z.B. bei der Hochdruckaddition von Dicyanacetylen. Der bei diesen räumlichen Gegebenheiten durchaus plausible kooperative [4 + 2 + 2 + 4]-Mechanismus ist allerdings nicht mehr aktuell^[35].



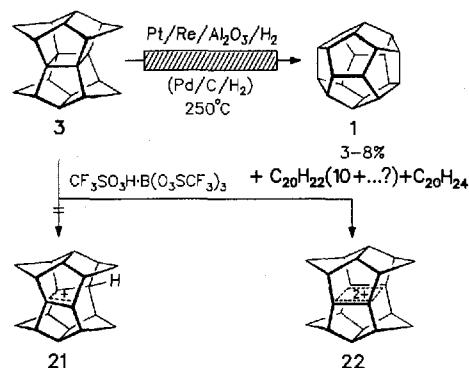
Pagodane sind trotz ihrer hohen Spannung thermisch außergewöhnlich beständig; so schmilzt der wachsartige Kohlenwasserstoff **3** unzersetzt bei 243 °C (260 °C, Hochdruck-Differentialthermoanalyse^[36]) und bleibt bis mindestens 600 °C (Gasphase) unverändert. Nach Elektronenbeschluß (Massenspektrometrie, MS) wird kein ausgeprägtes Fragmentierungsmuster ersichtlich; die M^+ -Signale sind generell mit Abstand

die intensivsten. Die $^{13}\text{C}/\text{H}$ -Kopplungskonstanten für die tertiären Wasserstoffatome manifestieren den relativ hohen s-Charakter infolge des gespannten Gerüstes. Röntgenstrukturanalysen, z.B. für **3**^[37] und **17**^[12] (Abb. 2), machen mit einigen für das chemische Verhalten als wichtig gewerteten Trends (Schema 1) vertraut: Die „lateralen“ Vierringbindungen (b) sind deutlich länger als die „frontalen“ (a); die α - und β -Winkel der Norbornan-Untereinheiten weichen von denen von Norbornan nur wenig ab. Die wegen der *syn*-ständigen Estergruppen erwartete Zunahme der Transanularspannungen (vgl. Tabelle 1) bewirkt eine Verlängerung speziell der „First“-Bindungen (c). Das Schakal-Bild von **3** (Abb. 2 links) veranschaulicht den van-der-Waals-Kontakt der *syn*-Methylenwasserstoffatome in den Halbkäfigen sowie die allseitige Abschirmung des zentralen Vierrings durch die umgebenden Wasserstoffatome.

Abb. 2. Ausgewählte Strukturdaten (a–d in Å, α , β in °) für die Pagodane **3** und **17**.

3. Die ersten Dodecahedrane – Grenzen der Dehydrocyclisierungsstrategie

Mit der Verfügbarkeit von Pagodanen im Dezigramm-Maßstab schien das Rennen gelaufen. Die katalysierte Umwandlung (Route „A“), angegangen zusammen mit den einschlägig versierten Gruppen von Schleyer und Maier^[11], wurde jedoch glänzender Erfolg und herbe Enttäuschung zugleich (Schema 6). Die



Schema 6.

für solche Zwecke optimierten Katalysatoren lieferten in der Tat **1**, die reproduzierbare Ausbeute blieb jedoch mit 3–8% – neben 19–46% **10** und weiteren $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ - und $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ -Komponenten – weit unter den Erwartungen und schloß eine breitere präparative Verwertung aus. Zum Geschehen in der „Black box“ läßt sich nur sagen, daß **10** eine Sackgasse (Route „C“) und nicht Vorläu-

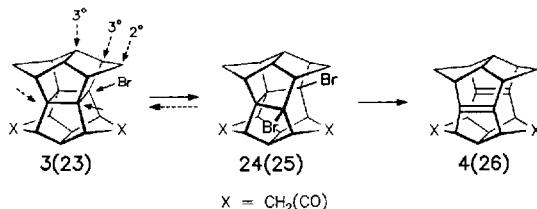
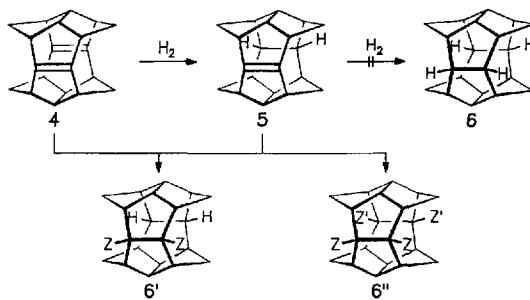
fer von **1** ist, und daß **5** (**6**) nicht zu den Nebenprodukten gehören^[6].

Hochselektiv reagiert **3** mit den bei katalytischen Isomerisierungen im „Adamantanland“ so erfolgreichen Supersäuren^[38] – jedoch nach den Befunden von Olah et al. nicht wie erhofft zu **1**, sondern unter Abgabe von zwei Elektronen aus dem zentralen Vierring zu dem überraschend persistenten D_{2h} -symmetrischen Dikation **22**^[37, 39], von dessen ungewöhnlichen Qualitäten noch die Rede sein wird (Abschnitt 10). Auch mit Supersäuren geringer Oxidationskraft kam die Protonierung als potentieller Einstieg in die Isomerisierungskaskade gegenüber der Oxidation nicht zum Zuge, und das, obwohl das unabhängig erzeugte 2-Secopagodyl-Kation **21** wirksam homokonjugativ stabilisiert ist^[39].

Nachdem Secopagodan **10** in der obigen „Black-box-Reaktion“ nicht als Vorläufer von **1** fungierte, wurde das Bissecodien **4** als solcher wahrscheinlicher. Dessen gezielte Herstellung aus **3** entpuppte sich als ernste Herausforderung der Route **B**. Die an den MM2-Rechnungen (Schema 2) orientierte Erwartung, **3** thermisch zu **4** isomerisieren zu können, erwies sich rasch als naiv: Naphthalin als Produkt der Gasphasenthermolyse war nicht unbedingt das Wunschziel, steht aber am Ende eines mechanistisch und thermochemisch aufschlußreichen Fragmentierungspfads. Ungünstige Oxidationspotentiale verhinderten auch die vor allem als katalysierte Variante attraktive Isomerisierung über die zugehörigen Radikalkationen. Das auch bei anderen Kleinringpropellanen^[40] bewährte zweistufige Protokoll (Schema 7) aus Bromaddition und fragmentierender Brom-

per se interessanten Klasse von Käfigolefinen (siehe Abschnitt 10). Die an die klassische π, π -Konjugation heranreichende Through-Space(TS)-Homokonjugation (UV- und PE-spektroskopisch nachweisbar)^[42] bedingt hohe Reaktivität gegenüber elektrophilen/radikalischen Partnern. Die π -Bindungen sind formal Bestandteil von *cis, cis*- und *trans, trans*-1,6-Cyclodecadien-Ringen^[43]; die C_3 -Spacer haben den Vorteil, daß der TS-Anteil an der π, π -Aufspaltung der PE-Banden nicht durch den Through-Bond-Beitrag beeinträchtigt wird^[44]. Als Olefinkomponenten in reversiblen Cycloadditionen (potentielle „Schutzmaßnahmen“) kommen diese Olefine aber wegen der mit der Umhybridisierung von sp^2 nach sp^3 verbundenen Spannungszunahme (Hyperstabilität) nicht oder nur sehr beschränkt in Frage.

Die prognostizierten Schwierigkeiten bei der katalytischen Hydrierung der Olefine **4** und **5** brachten in der Tat für die Route **B** einen schmerhaften Knick. Zwar ließ sich **4** noch – wegen Verringerung der π, π -Abstoßung – zu **5** hydrieren, letzteres war aber Endstation. Unter forcierten Bedingungen wurden Dehydrierung (**3**, **4**) und Isomerisierung (**10**) zu Ausweichprozessen. Irreversible Methoden zur Absättigung – inter alia Cyclopropa-



Schema 7.

eliminierung brachte die Lösung mit einer im Hinblick auf die Konkurrenzmöglichkeiten erstaunlichen Selektivität: Die thermisch nur langsame, unter Belichtung rasche Reaktion mit Brom verläuft in dem für Totalumsatz notwendigen kurzen Zeitraum (in Minuten) ausschließlich unter Addition zu **24** (hydrolysiert sehr rasch, vgl. **21**!), und bei der Eliminierung bleibt oberhalb 150 °C die bei tieferen Temperaturen bedeutsame Rückbildung von **3** minimal (< 5%). Als Hinweis für später: Die Carbonylfunktionalitäten im Pagodandion **23** beeinträchtigen die Reaktionsgeschwindigkeiten, auch die Hydrolysegeschwindigkeit des Intermediats **25**, nicht aber die Einheitlichkeit der Reaktionsabläufe zum Diendion **26**.

Das Ausbleiben jeglicher radikalischer Substitution im Verlauf der Umwandlungen **3**(23) → **24**(25) muß in Anbetracht der für **3** konstatierten strukturellen Gemeinsamkeiten mit dem Norbornangerüst und der hierfür bekannten radikalischen Substitutionsmuster^[41] als glücklicher Umstand gewertet werden. Im [2.2.1.1]Pagodanskett erfolgt radikalischer Angriff wie im Bicyclo[2.2.2]octan bevorzugt an den [2.2]Brückenköpfen.

Bissecododecahedratrien **4** ist der Prototyp einer wegen seiner außergewöhnlich nahen, fast perfekt synperiplanaren C-C-Doppelbindungen

27

Schema 8.



28

nierung (z.B. **27**), Epoxidierung, *cis*-Hydroxylierung (z.B. **28**) – unterliegen nicht dieser Beschränkung; vielfach modifizierte (Z, Z') Derivate (**6**, **6''**) mit für die anstehenden Dehydrocyclisierungen günstigen, verkürzten transcavealen C,C- und H,H-Abständen werden zugänglich. Die Strukturen von **27** und **28** im Kristall (Abb. 3) manifestieren als Repräsentanten dieser Bissec-

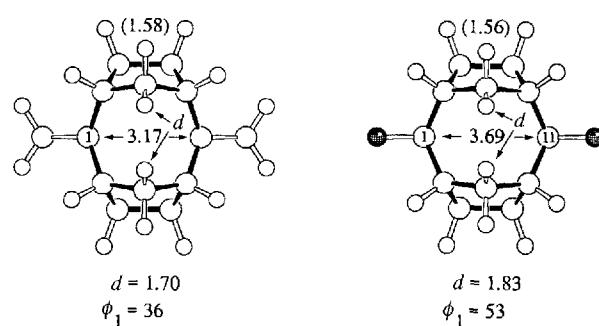
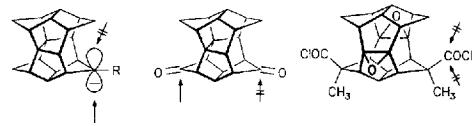


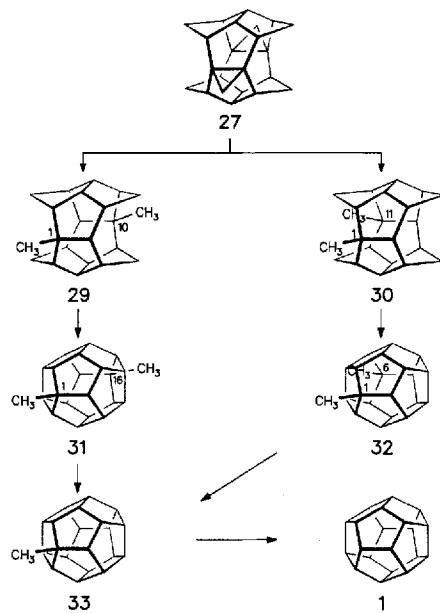
Abb. 3. Ausgewählte Strukturdaten (in Å, ϕ in °) für die Bissecododecahedrane **27** (links) und **28**. R = $CH_2C_6H_5$ (rechts).

co-Reihe den Zusammenhang zwischen Hybridisierung der vormals olefinischen Zentren, Ausbuchtung des Käfigs und lateralen Abständen. Mit einem C1-C11-Abstand von 3.69 Å ist **28** schon Dodecahedran-ähnlich, die transcaealen H/H-Abstände von 1.70–1.83 Å verraten erhebliche Kompression^[4,5].

Mit drei Beispielen sei dokumentiert, wie sehr die zunehmende Verengung der Halbkäfige beim Übergang von Pagodanen zu Secostrukturen die „laterale Chemie“ tangiert: Protonierung (Alkylierung) erfolgt auf der offenen Seite ausschließlich aus der *anti*-Richtung, Hydrazonbildung mit offenen Ketonen ist ausgeschlossen, α -methylierte *syn*-Säurechloride sind hydrolysebeständig.



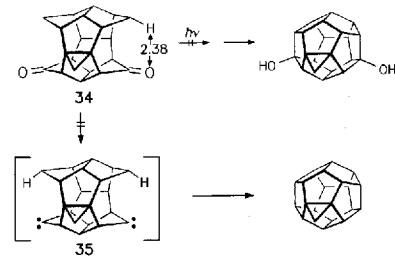
Für die abschließenden Dehydrocyclisierungen (vgl. **6** → **7** → **1** in Schema 2) muß man sich vergegenwärtigen, daß dabei Gemische von Substrat mit bis zu 100facher Menge an Katalysator (Pd/C) auf Temperaturen bis zu 250 °C erhitzt werden müssen. Es kann deshalb nicht verwundern, daß die Spaltung von C-Z/Z'-Bindungen in den Vorläufern **6'** (**6''**) und die hydrierende Olefinbildung (vgl. **5** → **4**) unvermeidbar wurden. Eine der herausragenden Ausnahmen ist in Schema 9 wiedergegeben.



Schema 9.

geben. In den aus der Dicyclopropa-Vorstufe **27** hydrogenolytisch erzeugten Dimethyl-Derivaten **29/30** ist die dehydrierende Konkurrenz ausgeschlossen. Mit 75–80% an Dodecahedranen **1** und **31–33** war das Ergebnis in der Summe hervorragend; totale Desalkylierung oder die Trennung in die einzelnen Komponenten war jedoch nur unter erheblichem Substanzverlust möglich^[4,6].

Als Übergang zum nächsten Kapitel eine Ergänzung: Die im Konzept der Route „B“ (Schema 2) implizierten lateralen C-C-Verknüpfungen sind prinzipiell Varianten der in großer Vielfalt praktizierten 1,5-Cyclisierung in konformativ mehr oder weniger fixierten Cyclooctanen^[4,7]. Was lag näher, als die dort bewährten Methoden auf difunktionalisierte Bissecododecahedrane wie das 4,9-Diketon **26**, Derivate oder davon abgeleitete „Dicarbene“ zu übertragen? Um eine lange Geschichte kurz zu machen: Alle Aktivitäten in dieser Richtung sind letztendlich fehlgeschlagen. Mit den Beispielen in Schema 10 sei die Problematik für zwei der methodi-

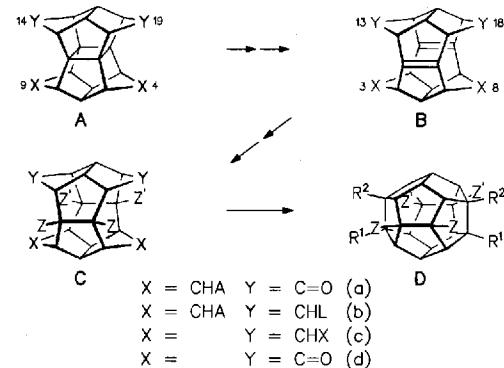


Schema 10.

schen Alternativen angedeutet: Unter den für Norrish-Typ-II-Reaktionen bewährten Anregungsbedingungen blieb das Bissecocyclopropadion **34** unverändert; auch bei der häufig günstigeren Belichtung im Kristallverband fand ein H-Transfer nicht statt, obwohl der hierfür kritische O-H-Abstand klar unterschritten war. Der Schwachpunkt: Die relative Stellung der Partner im rigidem Halbkäfig ist vom optimalen Übergangszustand („in-plane orbital mechanism“) weit entfernt. Dazu sei angekennert, daß der Homo-Norris-Variante in der Paquette-Synthese eine zentrale Bedeutung zukommt^[31]. Carben-Insertionen (**35**), gerade im Polyquinan-Bereich häufig erfolgreich^[48], scheiterten daran, daß in diesen Halbkäfigen die Carben-Vorstufen nicht hergestellt oder die Carbene nicht freigesetzt werden konnten.

4. Der Durchbruch – Dodecahedrane aus 4,9,14,19-tetrafunktionalisierten Pagodanen

Die im ursprünglichen Konzept angelegte Limitierung der Route „B“ hinsichtlich der Cyclisierungsmethodik sollte sich mit geeignet 4,9,14,19-tetrafunktionalisierten Pagodanen (**A** in Schema 11) ausräumen lassen: „Geeignet“ hieß: Funktionalitä-

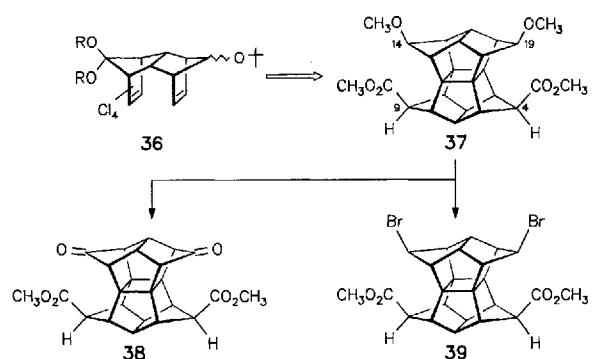


Schema 11.

ten (X, Y), welche kompatibel sind mit den Methoden der Vierringöffnung (\rightarrow B) und der Olefin-Absättigung (\rightarrow C) und Cyclisierungen (\rightarrow D) ohne Gefährdung der jeweiligen Substitutionsmuster erlauben. Bei derartigen Gegebenheiten sollten sogar bislang verschlossene, direkte Wege von ungesättigten Bissecosterbindungen zu ungesättigten Dodecahedranen (4 \rightarrow 8, 5 \rightarrow 9, Schema 2) gangbar werden. Von zwei der bislang verfolgten methodischen Alternativen [(a)-(d)], der Aldol-(Claisen)-Addition (a) und der S_N2 -Substitution (b), wird hier die Rede sein, in Anwendung auf Substrate des Typs E und F. Dabei sei schon jetzt die Forderung nach *syn*-Stellung der aktivierenden Reste A und *anti*-Stellung der Abgangsgruppen L herausgestellt.

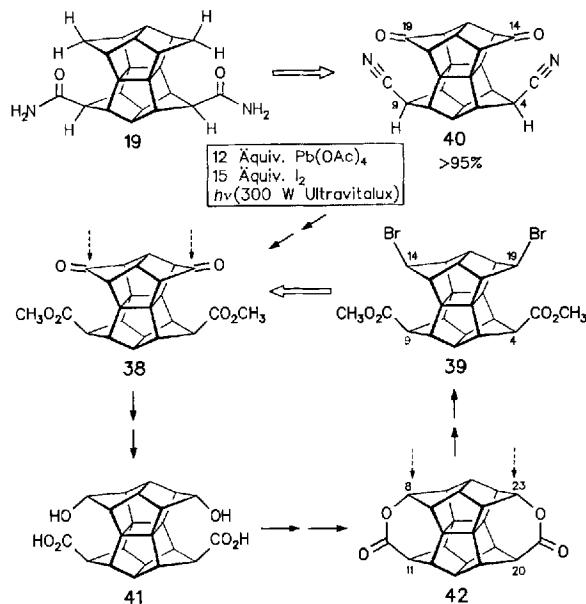
Wie standen die Chancen, die 14(19)-Methylenpositionen in den 4,9-disubstituierten Pagodanen (17/19, 23), eventuell mit anchimerer Hilfestellung durch die 4-*syn*,9-*syn*-Substituenten, zu funktionalisieren – klassisch-chemisch oder biokatalytisch? Oder sollte besser die Pagodan-Synthese mit einem geeignet modifizierten Isodrin-Analogon dupliziert werden („de-Novo-Synthese“)?

In Parallel-Anstrengungen schied der biokatalytische Weg zuerst aus: Von Bekanntem abgeleitete Erwartungen, daß mit dirigierender Mithilfe von *syn*-ständigen, die Wasserlöslichkeit möglichst steigernden Resten (CH_2OH , CO_2H , $CONH_2$) enzymatisch, und zwar selektiv in den 14(19)-Positionen, hydroxyliert werden könnte, hatten sich nicht erfüllt^[49]. Einen ersten Erfolg brachte die de-Novo-Synthese (Schema 12)^[50]: Mit den



Schema 12. De-novo-Synthese von 37.

11,11,12-trisalkoxysubstituierten Isodrin-Analoga **36** als (nicht gerade wohlfießen) Ausgangsmaterialien wurde in einer strikt an der Vorlage (Schema 4) ausgerichteten Reaktionsfolge, bei grob vergleichbarem Aufwand jedoch deutlich verringelter Bruttoausbeute (6.5%; ca. 84 % für jede der sechzehn Operationen), der 14-*anti*,19-*anti*-Dimethoxypagodan-4-*syn*,9-*syn*-diester **37** (neben ca. 10% *syn*,*anti*-Isomer) gewonnen. Daraus wurden mit dem Diketodiester **38** und dem 14-*anti*,19-*anti*-Dibromdiester **39** echte Wunschkandidaten (**E**, **F**) für die Aldol- (a) bzw. S_N2 -Varianten (b) von Schema 11 zugänglich. Bevor die Entscheidung anstand, ob auf dieser Basis mit dem Programm fortgefahrt werden soll, kam der Durchbruch auf dem dritten Weg^[51]: Das *syn*,*syn*-Dicarboxamid **19** ließ sich nach einer Barton-Methodik in einem Eintopfprozeß in das Diketonitril **40** überführen. Nach aufwendiger Optimierung lag hierfür das in Schema 13 formulierte „Rezept“ vor, wonach in 10 g-Ansätzen eine

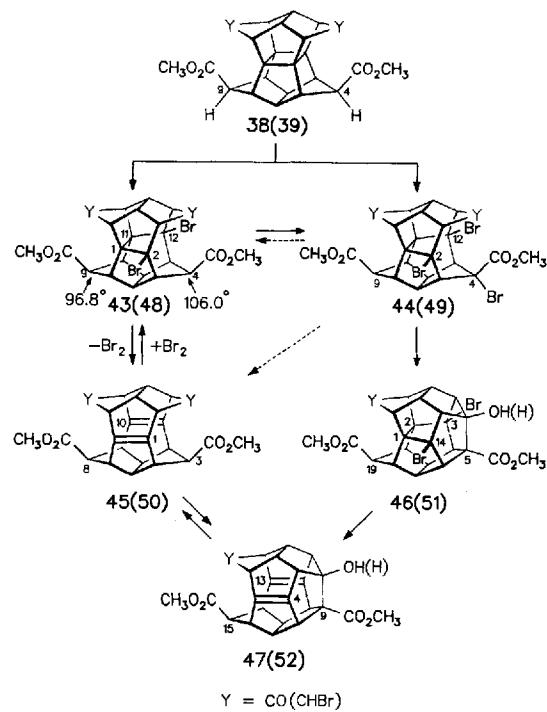


Schema 13.

nahezu quantitative Ausbeute reproduzierbar wurde. Phantastisch ist dabei nicht so sehr die Komplexität der mechanistisch nicht in allen Details aufgeklärten Ketonitrilbildung – Oxidation („doppelte Substitution“) durch die $Pb(OAc)_4/I_2$ -Kombination und photochemische Umwandlung von Iodamiden in Nitrile waren bekannt^[52], als vielmehr die wohl beispiellose Einheitlichkeit: Jeder der mindestens vierzehn radikalischen Schritte – sieben pro Molekülseite – muß praktisch quantitativ ablaufen. In diesen Halbkäfigen kooperieren sterische und stereoelektronische Effekte in offensichtlich optimaler Weise.

In **40** ist das säurelabile Pagodan-Grundskelett soweit deaktiviert, daß die sterisch stark verzögerte – wie sich zeigen wird – essentielle und nur unter Säurekatalyse mögliche – Verseifung zur Dicarbonsäure (24 h Rückfluß in konzentrierter $HCl/Essigsäure$) ohne allzu viel Schaden überstanden wird. Mit 15–18% Totalausbeute für den Diketodiester **38** aus Isodrin **12** (gegenüber 6.5% der „de-Novo-Synthese“) hatte die Aldol-Route eine akzeptable Grundlage^[53]. Damit lag es nahe, **38** auch zur Basis für **39** und mithin für die S_N2 -Route zu machen. Mit der Folge aus jeweils beidseitiger regiospezifischer Reduktion (**41**), Lactonisierung (**42**) und regiospezifischer Substitution war eine elegante und zu diesem Zeitpunkt als adäquat eingeschätzte Lösung gefunden (75% **39**, bezogen auf **40**)^[54].

Für den nächsten Schritt im Konzept (Schema 11), die Umwandlung der tetrafunktionalisierten Pagodane **A** in die Bissecodiene **B**, war das mit dem Grundgerüst und einfachen Derivaten erfolgreiche Vorgehen eingeplant (Schema 14). Die Massierung von Funktionalitäten in Pagodanen wie **38–40** konnte aber nicht ohne Folgen sowohl für die Photobromierung als auch für die nur oberhalb 150 °C favorisierte fragmentierende Bromeliminierung bleiben: Und in der Tat, die Addition wurde entweder gänzlich unterbunden (**40**) oder so erheblich verlangsamt, daß Substitution primär an den Ester-tragenden Positionen (C-4(9)) schneller oder ähnlich rasch wurde. Für das Aldol-Intermediat **38** ließ sich die Photobromierung bei beschränktem Umsatz immerhin selektiv zum Tribromid **44** (92%) führen; im Einklang mit dem kleineren Valenzwinkel ist die nachfolgende



Schema 14.

Substitution an C-9 deutlich langsamer. Das „Aus“ für dessen Verwendung im Sinne sequentieller reduktiver Substitution und Eliminierung (**44** → **43** → **45**) kam mit bestenfalls 60 % an **45**. Eine der hierfür mitverantwortlichen Konkurrenzreaktionen wies den Ausweg, einmal mehr in Form einer wirkungsvollen „Käfig-Steuerung“: Unter Hydrogenolyse-Bedingungen (Pt, 1 atm H₂) ließ sich in **44** statt reduktiver Substitution zum Dibromid **43** quantitativ Transanular-Cyclisierung zum „Isododecahedran“ **46** auslösen. Als auch die 1,4-Bromeliminierung in **46** hoch selektiv zum energieärmeren und weniger gespannten Secodien **47** dirigiert werden konnte (90 %), und als letzteres bei alkalischer Aufarbeitung glatt zu **45** öffnete, war dieses Problem für die Aldol-Route zwar etwas umständlich, im Ergebnis aber nahezu perfekt gelöst.

Auch für das „S_N2-Intermediat“ **39** (Y = CHBr) war der kürzeste Weg zum Bissecodien **52** verschlossen. Einmal mehr galt es, die Photobromierung zu steuern, und zwar nach Addition (**48**) und einseitiger Substitution auf der Stufe des Pentabromids **49** abzubrechen (über 90 %). Dessen höchst ökonomische Verwertung in Form der Eintopfumwandlung (Zn/DMF) direkt in das Secododecahedratrien **52** durch 1,4- und 1,5-Bromeliminierung (**49** → **50** → **52**) war nur mäßig produktiv (nahe 60 %); dafür ließ sich die Hydrogenolyse **49** → **48** – anders als bei **44** und ohne die anderen Bromatome zu tangieren – völlig einheitlich bewerkstelligen. Und als nach Wechsel von Zink zu Eisen auch die Eliminierung **48** → **50** ohne Konkurrenz blieb, war mit einer Bruttoausbeute von mindestens 80 % für die Dreistufenfolge **39** → **49** → **48** → **50** auch die S_N2-Route gut vorangekommen.

Bemerkenswert im Hinblick auf die unter (c) im Schema 11 aufgelistete Methode der (radikalischen) Cyclisierung sind die Fragmentierungsmuster in den Massenspektren der Secopagodane **48/49**, (Bis)Secododecahedratriene **50/52** und des Isododecahedrans **51**. Es wird vermutet, daß die durch Abspaltung von (H)Br und CH₃CO₂(H)-Einheiten

entstandenen C₂₀H₁₄⁺, C₂₀H₁₂⁺ und C₂₀H₁₀⁺-Ionen (intensive Signale) durch laterale radikalische Rekombination entstandene, mehrfach ungesättigte Dodecahedrane sind (vgl. auch Schema 27).

Typisch für die nichtpentagonalen Isododecahedrane **46** (**51**) ist ihre Zwitternatur aus Pagodan- und Dodecahedran-„Hälften“. Nach einer Röntgenstrukturanalyse hat **51** (Abb. 4)^[55] einen entsprechend großen C₁₀-C₁₉-Abstand (3.61 Å; vgl. 3.530 Å (3.611 Å für **3** (**17**), in Abb. 2); die auf dem Weg zu **52** zu spaltende C1-C2-Bindung ist mit 1.69 Å eine der längsten C-C-Einfachbindungen^[56]. Secododecahedratriene **47** (**52**) sind „Zwitter“ aus dem nahezu flachen Bissecodien (vgl. **27** in Abb. 3 und **45** in Abb. 6) und dem schon deutlich ausgebeulten 1,16-Dodecahedratrien (Diepoxid **57** in Abb. 5 als das bislang beste röntgenographisch vermessene Modell); entsprechend kurz sind die transcavalen Abstände auf der „offenen“ Seite, groß der π, π -Abstand auf der „geschlossenen“ Seite und die zugehörige Pyramidalisierung (35.3°). Nach der „ π -orbital axis vector“-Analyse übersteigt der ($\theta_{\pi\pi}$ -90°)-Wert als Maß der Pyramidalisierung für C4(12) des Bissecodien-Grundgerüsts den des icosaedrischen C₆₀-Fullerens^[57].

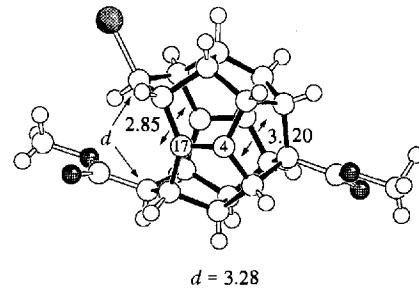
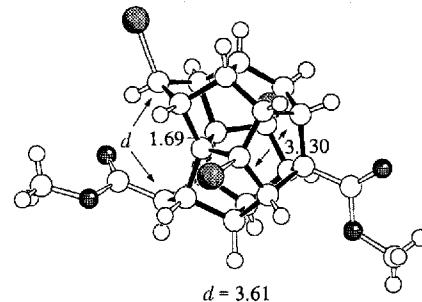
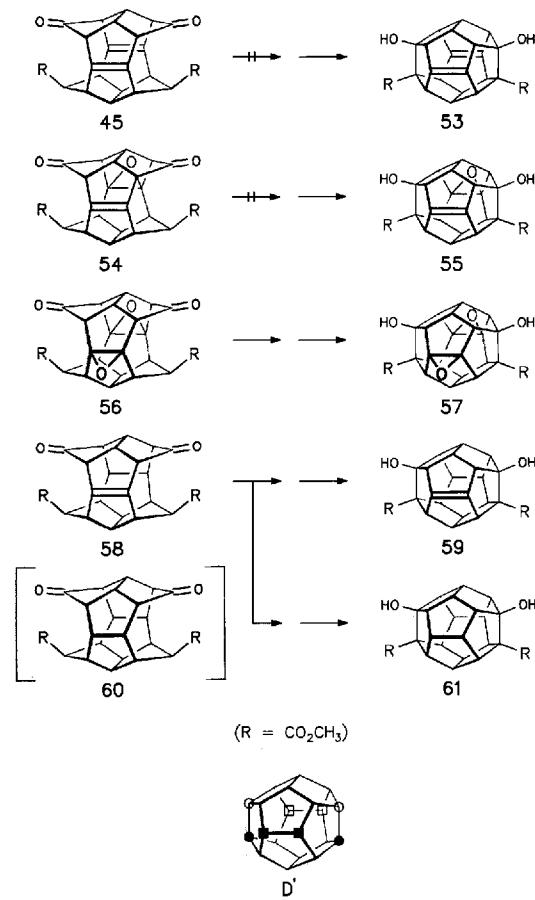


Abb. 4. Ausgewählte Strukturdaten (d in Å, ϕ in °) für Isododecahedran **51** (oben) und Secododecahedratrien **52** (unten).

Unter dem Einfluß ihrer stark elektronenziehenden Funktionalitäten – quantifiziert inter alia in den Oxidations- und Ionisationspotentialen^[58] – sind die Bissecodiene **45** und **50** bequemer handhabbar, d. h. weniger empfindlich gegen Sauerstoff und gegen ionische und radikalische Agentien. Nicht tangiert ist die Hyperstabilität der Monoene (**58**, **65**), was die auf der Stufe der nicht mehr hyperstabilen Dodecahedratriene (z.B. **62**) nicht gebotene Möglichkeit eröffnet, das Substitutionsmuster auf dem Weg von **B** nach **C** (Z, Z') gezielt zu variieren. Die schon im vorigen Abschnitt konstatierte Kehrseite: Reversible Cycloadditionen, als potentielle Schutzmaßnahmen für die hochemp-

findlichen C=C-Doppelbindungen der ungesättigten Dodecahedrane gefragt, sind in diesem Stadium nicht möglich.

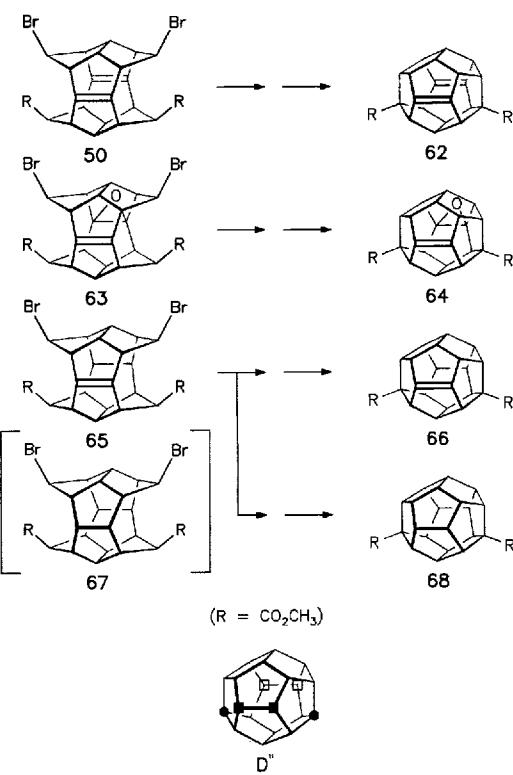
„Scope and limitations“ der Cyclisierungen **C** → **D** nach der Aldol-Variante^[53] sei mit den fünf Beispielen von Schema 15 umrissen: In Einklang mit den auf Rechnungen basierenden Prognosen werden nur die endothermen Fälle (Dien **53**, Enepoxid **55**) nicht realisiert (irreversible Reaktionsführung blieb wohl aus sterischen Gründen ohne Erfolg), die Dodecahedrane mit vier (**61**), sechs (**59**) und acht (**57**) paarweise symmetrisch funktionisierten Zentren (**D'**) wurden unter abgestimmten basischen Bedingungen nahezu quantitativ gebildet.



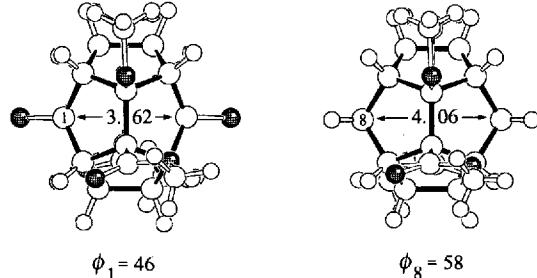
Schema 15.

Die irreversible S_N2-Variante (Schema 16) eröffnete erwartungsgemäß auch den Zugang zum Dien **62** und zum Enepoxid **64**; die Reaktionen verlaufen sogar nahezu einheitlich (über 90 %), wenn mit einer Phosphazene-Base und sorgfältigem O₂-Ausschluß der speziellen Reaktivität auf Edukt- und Produktseite Genüge getan wird. Speziell der gesättigte, im nächsten Abschnitt als wichtiges Intermediat eingeführte Diester **68** wird – wie schon **61** – durch „hydrierende Cyclisierung“ der En-Vorstufe **65** hergestellt. In toto, den aus Aldol-Reaktionen entstammenden Dodecahedranen (**D'**) sind nun solche (**D''**) aus S_N2-Reaktionen mit zwei (**68**), vier (**66**) und sechs (**62**, **64**) funktionisierten Zentren zur Seite gestellt^[54].

Röntgenstrukturanalysen der Dimethylether von **57** und **61** (Abb. 5) zeigen, wie die vicinalen Substituentenpaare – im Kri-



Schema 16.

Abb. 5. Ausgewählte Strukturdaten (Abstand in Å, ϕ in °) für die Dodecahedrane **57** (links) und **61** (rechts) als Dimethylether.

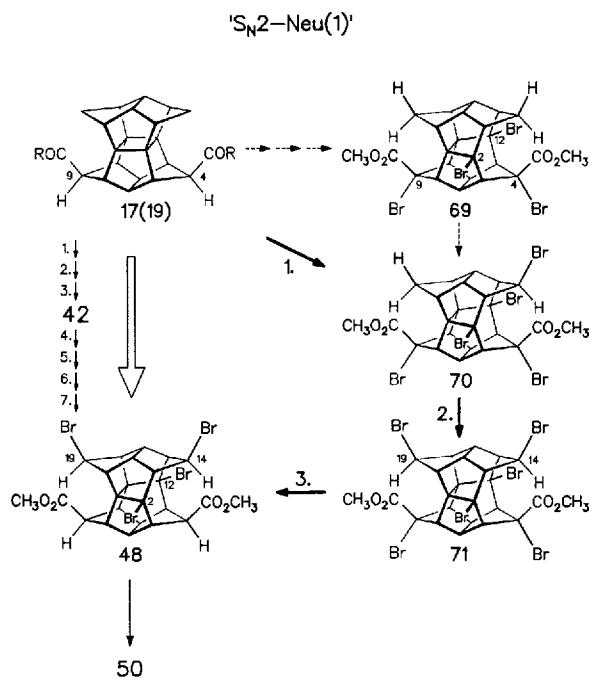
stallverband – akkommodiert werden und wie stark das Dodecaedergerüst durch die Epoxid-Anellierung abgeflacht wird^[59].

5. Mehr Ökonomie – der Durchbruch nach dem Durchbruch

Bei aller Begeisterung über das präparative Potential von Aldol- und S_N2-Route und implizit über Art und Weise der Umsetzung von direkt eingebrachter 4,9-Disubstitution (Schema 5) in die 4,9,14,19-Tetrasubstitution der Pagodan-Intermediate (Schema 13) – der Arbeitsaufwand gerade für die S_N2-Version war sehr hoch, für einige der darauf basierenden Projekte nahezu prohibitiv. Hierzu gibt es eindrucksvolle Verbesserungen zu vermelden.

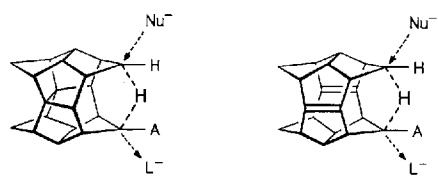
Als kürzere Alternative zur S_N2-Version war der im Schema 17 skizzierte Weg vom Pagodandiester **17** zum zentralen Bissecododecahedradien **50** über eine methodisch einfache Folge

von additiven/substitutiven Bromierungen und reduktiven/fragmentierenden Debromierungen – Tetrabromid **69**, Penta-bromid **70**, Hexabromid **71**, Tetrabromid **48** – schon früh bedacht und geprüft worden. Lange war diesem Weg kein Erfolg beschieden, da für zwei Manipulationen, die Photobromierung **70** → **71** und die Zweitreduktion bei **71** (C-9) – erklärbar langsame Prozesse –, keine ausreichenden Ergebnisse erzielt werden konnten. Kürzlich ließen sich diese Unzulänglichkeiten durch Wechsel der Lichtquelle und des Mediums ausräumen. Und als die vielstufige Reaktionsfolge von **17** nach **48** noch auf drei Operationen (**17** → **70** → **71** → **48**) – gegenüber sieben der bisherigen Route über das Bislacton **42** – komprimiert werden konnte, war der Zeitaufwand für die Herstellung der „ S_N2 -Dodecahedrane“ (Schema 16) auf ca. ein Drittel reduziert, die Bruttoausbeute zudem um mehr als die Hälfte gesteigert^[60].

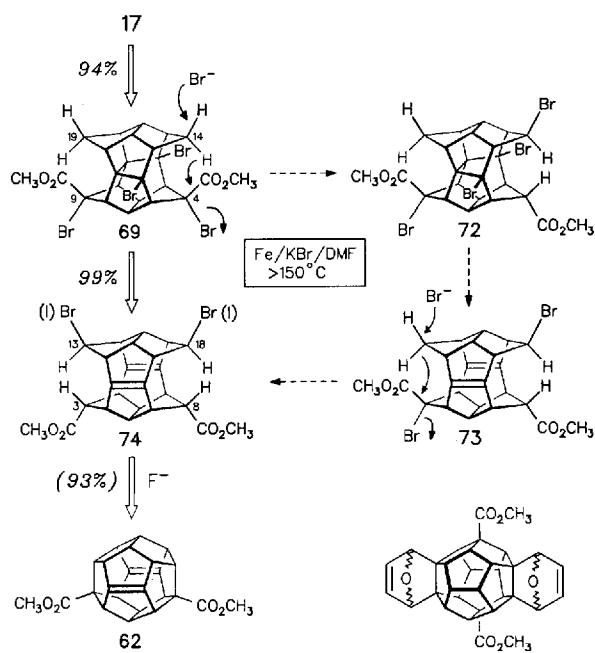


Schema 17.

Der Appetit kommt beim Essen: Geht es nicht noch kürzer, noch schneller, noch ergiebiger? Warum nicht den transcavealen Hydridtransfer in den hierfür prädestinierten Halbkäfigen der Secopagodane (vgl. den C4-C14-Abstand von 3.14 Å in **10**,



Schema 3) und der Bissecododecahedrane (vgl. die C3-C13-Abstände von 3.21–3.02 Å in **4–6**, Schema 2) gezielt für die Funktionalisierung der Methylenpositionen nutzen? An die vielen Beispiele für derartige Transanularprozesse in achtgliedrigen Ringen, speziell in konformativ eingeschränkten, sei erin-

' S_N2 -Neu(2)'

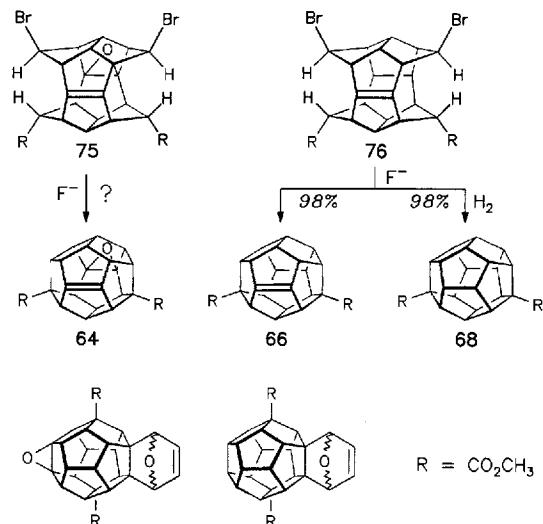
Schema 18.

nert^[47, 61]. Und in der Tat, diese Strategie eröffnete neue Perspektiven (Schema 18).

Das Tetrabromid **69**, auf dem Weg vom Pagodandiester **17** zum Secopentabromid **70** nicht isoliert, jedoch unter kontrollierten Bromierungsbedingungen nahezu einheitlich erhältlich, bot die Voraussetzungen, den beidseitigen H-Transfer unter *anti*-Substitution mit der 1,4-Bromeliminierung zu kombinieren. Schließlich als Eintopfprozeß optimiert, lieferte die Reaktion von **69** mit Fe/KBr in siedendem DMF nahezu quantitativ den Bissecodibromidiester **74**, das all-*anti*-Isomer von **50**. Kontrollversuche bestätigten die Reihenfolge der Geschehnisse (**72** vor **73**)^[60].

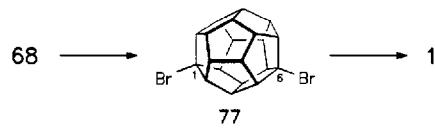
Damit war die Pagodan → Bissecodien-Öffnung auf zwei Operationen reduziert, die Zeitspanne für die Herstellung von Gramm-Mengen an **74** bei einer Bruttoausbeute von >90 % auf wenige Tage verringert. Dieser Fortschritt hatte allerdings einen Haken in der gegenüber **50** erheblich verringerten kinetischen Acidität der 3-*syn*,8-*syn*-Wasserstoffatome in **74** – es fehlt der in **50** wirksame sterische Druck auf die Estergruppen (je ca. 10 kcal mol⁻¹; vgl. je 7 kcal mol⁻¹ in **17**, Tabelle 1), und die *syn*-Wasserstoffatome sind nur schwer zugänglich (vgl. die Problematik der Dehydrierung zu **13**). Keine der für **50** bewährten Basen konnten deshalb in **74** Deprotonierung und Cyclisierung zum Dodecahedradien **62** herbeiführen; einmal mehr wurden die sterischen Verhältnisse in den Seco-Halbkäfigen zum Beinahe-Absturz. Die von Schwesinger et al. kürzlich vorgestellte, kleine, „nackte“ Fluorid-Base^[62] brachte Abhilfe. Mit diesem Reagens konnte das Dien **62** als solches oder als zweifachs Furan-Addukt (Isomerengemisch) in immerhin ca. 50 % Ausbeute synthetisiert werden; mit besseren Abgangsgruppen als in **74** (13,18-Diiodid) ließ sich die Ausbeute jedoch auf über 90 % steigern. Nach Epoxidierung bzw. Hydrierung von **74** zu **75** und **76**, den 3(8)-*anti*-Analoga von **63** bzw. **65**, ist die sterische Situa-

tion in den Halbkäfigen noch weiter verschärft; die F^- -katalysierten Cyclisierungen (in Gegenwart von Furan) ergaben für **75** (wie auch für das Diepoxid) kein einheitliches Ergebnis – Epoxidöffnung durch Esterenolat? –, für **76** jedoch wiederum eine sehr hohe Ausbeute (98 %) an Dodecahedren **66** rein oder in geschützter Form. Wichtig: Auch der gesättigte Diester **68** wird im Eintopfverfahren über **76** (**66**) in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen.



Schema 19.

Zum Abschluß dieses Kapitels sei herausgestellt, daß mit dem jetzt sehr viel besser verfügbaren Diester **68** ein leistungsfähiger Zugang zu **1** eröffnet werden konnte. Von mehreren überprüften Alternativen erfüllte die Folge aus Barton-Abbau zum 1,6-Dibromid **77** und Reduktion mit einer Bruttoausbeute von mindestens 90 % auch sehr hoch gesteckte Erwartungen. Das Problem war, die intermediären Dodecahedral-Radikale trotz starker frontaler Abschirmung effizient abzufangen^[63]. Nun war die Hemmschwelle vor einer verbrennungskalorimetrischen Be-

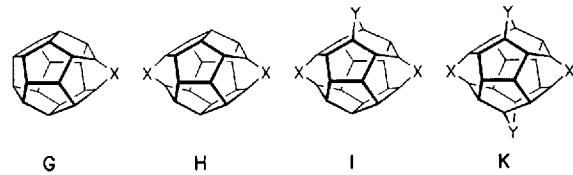


Schema 20.

stimmung der thermochemischen Daten von **1**, d.h. vor dem Verbrennen von mindestens 0.5 g wertvoller Substanz („Who wants to burn diamonds?“), genügend erniedrigt. Die zusammen mit Rüchardt/Beckhaus et al. und Paquette et al. für die Pagodane **3/17** und Dodecahedran **68** ermittelten und für **1** daraus abgeleiteten Bildungsenthalpien^[64] (Tabelle 1) bestätigen die eingangs beanspruchte trendmäßige Zuverlässigkeit der Kraftfeldrechnungen; absolut liegen die MM2-Werte besser als die von Ab-initio-Rechnungen^[65].

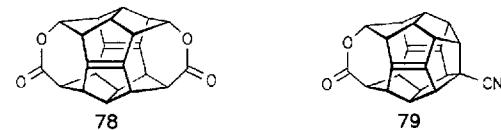
6. Nicht-pentagonale (hetero)homologe Dodecahedrane

Eine präparativ-synthetische Ausweitung der Dodecahedran-Synthesechemie zielt auf die mit den Formeln **G–K** schematisierte Modifizierung des C_{20} -Perimeters durch den Einschub von funktionalisierten C- oder Heteroatomen ab. Erste Beispiele einfacher expandierter Gerüste (**G**, $X = \text{CHR}$, $\text{C}=\text{O}$, N , CH^+) hatte die Paquette-Gruppe beschrieben^[31].



Nur exemplarisch kann hier vermittelt werden, wie sich aus 4,9,14,19-tetrafunktionalisierten Pagodanen und daraus abgeleiteten Dodecahedrancen eine Vielfalt von nicht pentagonalen, (hetero)homologen Dodecahedrancen erschließt. Es versteht sich, daß der mit dem Austausch von [3.3.0]- durch [3.3.x]-Elementen im C_{20} -Perimeter verbundene Zuwachs an Spannung eine limitierende Größe ist.

Lacton-überbrückte Pagodane lassen sich nach Standardverfahren in die homologen, nicht pentagonalen Dodecahedrancen **78** (**H**, $X = \text{OCO}$) und **79** (**G**, $X = \text{OCO}$) überführen^[66].



Für **78** macht die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 6) die mit den Brücken erzwungene „Plättung“ des Molekülgerüsts und die sehr viel größere Ähnlichkeit mit Bissecodien (z.B. mit **45** als röntgenographisch vermessenem Beispiel) als mit pentagonalen Dodecahedrancien (z.B. **62**) anschaulich^[67] – dementsprechend gleicht das Verhaltensmuster auch mehr dem der Bissecodien. Mit **79** präsentiert sich nach den Kriterien der Olefinspannung, Pyramidalisierung, π, π -Wechselwirkung ein typischer Zwitter aus **78** und **62**.

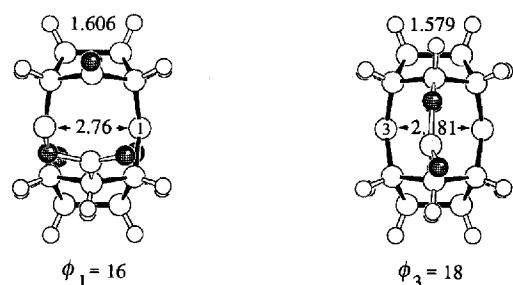
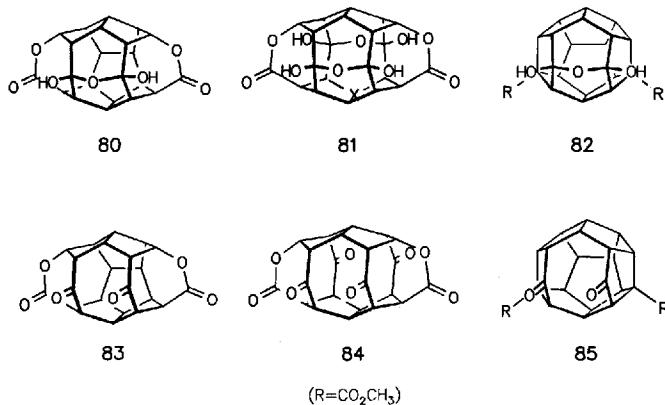


Abb. 6. Ausgewählte Strukturdaten (Abstand in Å, ϕ in °) für das Bissecodien **45** (links) und das nicht pentagonale Dodecahedran **78** (rechts).

Die Etherbrücken in den Homologen **80** (\mathbf{I} , $\mathbf{X} = \text{OCO}$, $\mathbf{Y} = \text{O}$) und **81** (\mathbf{K} , $\mathbf{X} = \text{OCO}$, $\mathbf{Y} = \text{O}$) wurden durch Ozonisierung der jeweiligen Olefine (aus **42**) eingeführt. Der rasche thermische Verlust von Sauerstoff aus den primär entstehenden Peroxiden ($\mathbf{Y} = \text{O-O}$) ist auch Ausdruck der hohen Spannung in diesen Skeletten. Gleches gilt für das analog aus dem Dodecahedron **66** gewonnene Oxahomo-Gerüst **82** (\mathbf{G} , $\mathbf{X} = \text{O}$). Die α, α' -Dihydroxyether **80**–**82** sind wertvoll als Vorstufen der Käfig-Di- und Tetraketone **83**–**85** mit ihrer nahezu parallelen, ungewöhnlich nahen Anordnung der Carbonylfunktionen^[68].



7. Variationen an der Oberfläche

Das Gerüst **I** ist praktisch frei von Winkelspannung^[69]; die Spannungsenergie von ca. 61 kcal mol⁻¹ (Tabelle 1) wird nahezu ausschließlich durch die Wechselwirkung zwischen den strikt ekliptisch ausgerichteten C-H-Bindungen verursacht. Wie ändert sich die Spannungsenergie, wenn in **I** zwei (vicinal oder 1,3-ständig), drei oder mehr Wasserstoffatome durch OH- oder Halogensubstituenten ersetzt werden^[70]? Sind alle zwanzig Wasserstoffatome ersetzbar?

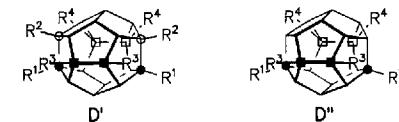
Zum Verständnis der mit der Plazierung oder Veränderung von einer oder mehreren Funktionalitäten auf dieser rigiden Oberfläche verknüpften Probleme und Chancen ist ein Blick auf die Tabellen 2 und 3 hilfreich^[71]. Während eine zweite, vicinale OH-Gruppe praktisch nichts „kostet“, beträgt der „Preis“ für einen zweiten vicinalen F-, Cl- oder Br-Rest rund 3, 4 bzw. 7.5 kcal mol⁻¹. Der Unterschied zwischen 1,2- und 1,3-Dibromiden von 3.4 kcal mol⁻¹ als dirigierender Effekt für selektive Substitution wird noch angesprochen.

Tabelle 2. Zuwachs an Spannungsenergie [kcal mol⁻¹] bei Mono-, Di- und Trisubstitution von **I** ($E_{\text{str}} = 68.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) aus MM2-Rechnungen.

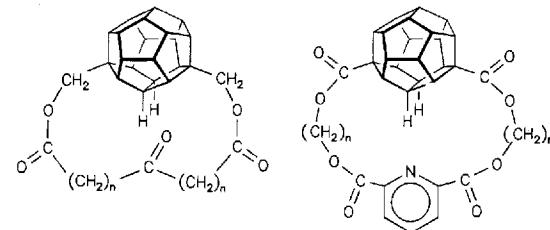
| X | 1 | 1, 2 | 1, 3 | 1, 2, 3 |
|----|------|-------|------|---------|
| OH | 0.07 | 0.12 | 0.10 | 0.17 |
| F | 3.80 | 6.82 | 7.60 | 9.84 |
| Cl | 1.91 | 5.95 | 3.81 | 10.34 |
| Br | 4.32 | 11.96 | 8.58 | 20.21 |

Die über die Aldol- und S_N2-Route direkt eingebrachten Substitutionsmuster (Schemata 15 und 16) lassen sich vielfach variieren (**D'**, **D''**), \mathbf{R}^1 (\mathbf{R}^2) durch Umbau/Abbau der ursprüngli-

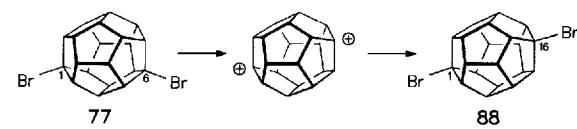
chen $\text{CO}_2\text{CH}_3(\text{OH})$ -Reste, \mathbf{R}^3 (\mathbf{R}^4) über die Monoene/Monoepoxide (**59**, **55**, **66**, **64**) und Diene/Diepoxide (**62**, **57**)^[54]. Ansa-Derivate hätten den gezielten Angriff auf bislang noch nicht zugängliche Positionen ermöglichen sollen („remote functionalization“) – das Ergebnis war präparativ nicht verwertbar.



$\mathbf{R}^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{H}, \text{COCl}, \text{CONH}_2, \text{COCH}_3, \text{CHO}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{NH}_3^{\oplus}$
 $\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{Br}, \text{CN}, \text{NHCOOBu}, \text{NHCOCH}_3, \text{NH}_3^{\oplus}, \text{OCOCF}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$
 $\mathbf{R}^2 = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{OAc}, \text{OCOCF}_3, \text{O-CO-CO-Cl}, \text{O-CO-CO-OCH}_3, \text{Cl}$
 $\mathbf{R}^3, \mathbf{R}^4 = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{OCOCF}_3, \text{O}, \text{NR}, \text{S}, \text{N}_3\text{R}$



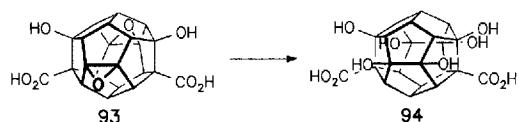
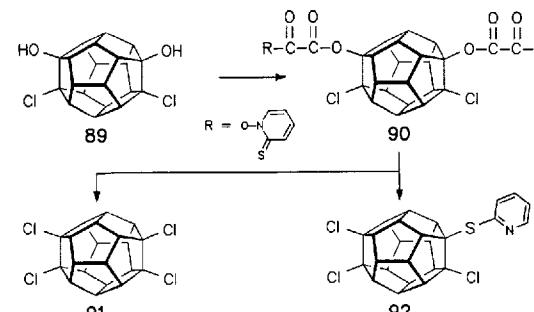
Für die Herstellung speziell mehrfach halogenierter (hydroxylierter) Dodecahedrane seien einige Beispiele genannt, gesucht inter alia als Vorstufen mehrfach ungesättigter Dodecahedrane^[72]. Über den 1,6-Diester **68** sind, wie oben schon für das Dibromid **77** gezeigt, auf radikalischer oder kationischer Weg auch die anderen 1,6-Dihalogenide zugänglich. Frontale Behinderung in Dodecahedral-Radikalen wird erst bei der Bildung des Diiodids ernstlich abträglich. Das 1,6-Dibromid **77** führt mit der bekannten, thermodynamisch gesteuerten Isomerisierung (**88**) in supersaurem Medium in die Reihe der 1,16-difunktionalisierten Derivate (Schema 21).



Schemata 21.

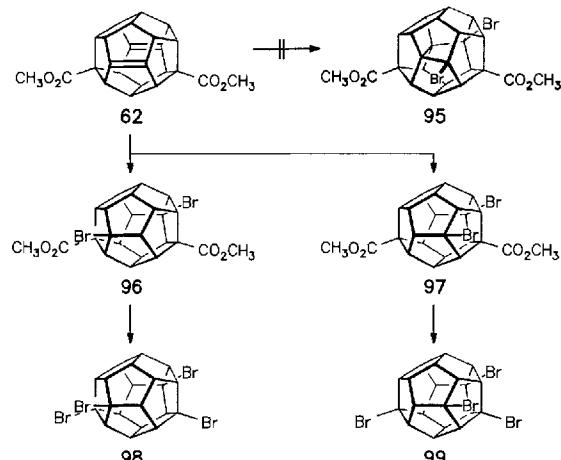
Hohe Vicinalspannung bestimmt die radikalische Umwandlung des Dichloridiols **89** in das Tetrachlorid **91** (Schema 22): Die Herstellung des Barton-Intermediats **90** ist außergewöhnlich langsam, und neben der intermolekularen kommt die „intramolekulare“ Radikalrekombination zum Zug (**92**)^[73]. Bei ionischen Prozessen sind H-Wanderungen auf der Molekül-oberfläche keine Konkurrenz^[3, 4]; so gewinnt man durch säure-katalysierte Öffnung von Epoxiden die vicinalen Diolc praktisch einheitlich; z.B. aus **93** die in Wasser leicht lösliche Hexahydroxydicarbonsäure **94**.

Markant verschieden von den Bissec-Oleinen präsentierte sich die ungesättigten Dodecahedrane im Verhalten gegenüber



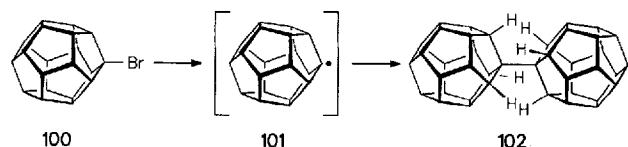
Schema 22.

Elektrophilen. Zum Beispiel wird bei der zweifachen *cis*-Addition von HBr an **62** die für Bissecodiene (z.B. **4, 45, 50**) generell dominante homokonjugierte Addition (zum Didehydrododecahedran **95**) nicht beobachtet (Schema 23); der zweifache Barton-Abbau der nicht vicinal substituierten Dibromdiester **96** und **97** zu den C_2 - bzw. C_s -Tetrabromiden **98** bzw. **99** ist effizient.



Schema 23.

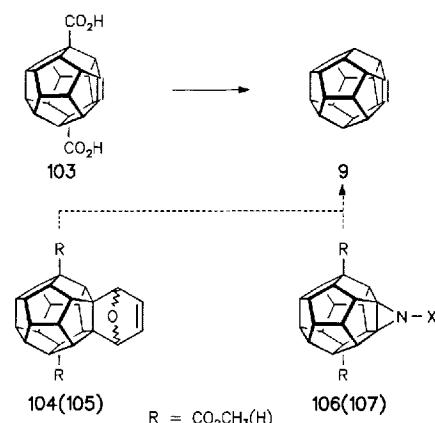
Es sei festgehalten, daß bei keinem der zahlreichen radikalischen Prozesse die sterisch aufwendige Dimerisierung zweier Dodecahedryl-Radikale beobachtet wurde. Über eine geeignet geführte Wurtz-Kupplung des Bromids **100** konnte das vermutlich rigid gestaffelte Didodecahedryl **102** ($E_{\text{rot}} = 32.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, MM2) in geringer Ausbeute neben hauptsächlich **1** erzeugt werden (Schema 24)^[74]. Die direkte Charakteri-



Schema 24.

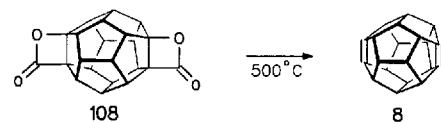
sierung des Dodecahedryl-Radikals **101** ist bisher nicht gelungen^[75].

Als π_2 -Komponenten mit relativ niedrigem LUMO^[76] partizipieren die ungesättigten Dodecahedrane rasch in [4 + 2]-Cycloadditionen, z.B. schon bei Raumtemperatur mit 1,3-Butadien und Furan^[77]. Die Perspektiven im Bereich anellierter Carba- und Heterocyclen sind vielfach dokumentiert. Aziridine und Furanaddukte fungieren auch als „geschützte Olefine“ im Zuge von Substituentenmanipulationen. So konnte die Abwandlung der empfindlichen En-Dicarbonsäure **103** in das noch empfindlichere Basis-En **9** nach der zweifachen Decarboxylierung auf der Stufe der Addukte mit Furan oder Tosylazid über Gasphasenthermolyse von **105** ($R = H$) bzw. Tieftemperaturnitrosierung von **107** ($X = NO$) erfolgen (Schema 25).



Schema 25.

Das Bis- β -lacton **108**, ein doppelt hetero-anellierte Derivat, und damit das Aldol-Produkt **61**, wurde zur Vorstufe der Wahl für das als Modell für transannulare Wechselwirkungen (Schema 32) gesuchte 1,16-Dodecahedradien **8**, das gegenüber Sauerstoff noch empfindlicher ist als das Monoen **9**^[78]. Die spezielle Natur der entstehenden C-C-Doppelbindungen (ψ ca. 45°!) machte einmal mehr^[79] sehr drastische Bedingungen für die zuerst im Massenspektrum beobachtete Decarboxylierung notwendig (Gasphasenthermolyse, 500 °C), ohne daß **8** nachweislich Schaden nehmen würde (Schema 26).



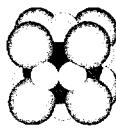
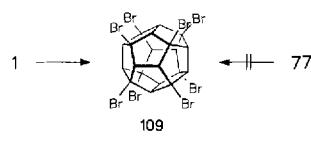
Schema 26.

Mit der Verfügbarkeit von **1** im g-Maßstab konnte damit begonnen werden, auf breiterer Basis die Möglichkeiten der Polyfunktionalisierung experimentell zu prüfen. Polyas gruppentheoretischer Ansatz lieferte die mit der Tabelle 3 untermauerte Einsicht, daß dieses Vorhaben auch bei gleicher Funktionalität (X) statistisch nur für $C_{20}H_{19}X$ -, $C_{20}H_1X_{19}$ - und $C_{20}X_{20}$ -Verbindungen Sinn macht^[71].

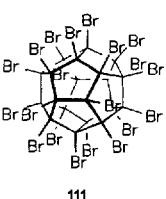
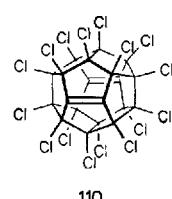
Tabelle 3. Zahl der Strukturisomere (Polya).

| Summenformel | Isomere | Summenformel | Isomere |
|-------------------|---------|----------------------|---------|
| $C_{20}H_{19}X$ | 1 | $C_{20}H_{14}X_6$ | 371 |
| $C_{20}H_{18}X_2$ | 5 | $C_{20}H_{13}X_7$ | 693 |
| $C_{20}H_{17}X_3$ | 15 | $C_{20}H_{12}X_8$ | 1135 |
| $C_{20}H_{16}X_4$ | 58 | $C_{20}H_{11}X_9$ | 1466 |
| $C_{20}H_{15}X_5$ | 149 | $C_{20}H_{10}X_{10}$ | 1648 |

Elektrophile Monosubstitutionen ($C_{20}H_{19}X$) und, unter thermodynamischer Kontrolle über das 1,16-Dikation, selektive 1,16-Disubstitutionen ($C_{20}H_{18}X_2$) wurden von den Paquette/Olah-Gruppen vielfach praktiziert^[4]. Unsere Untersuchungen der Polybromierung von **1** unter kinetischer Kontrolle belegen eine geringfügige, präparativ jedoch nicht verwertbare Steuerung; unter relativ milden Bedingungen lag im Gemisch mit niedrigeren Bromiden das T_d -symmetrische Octabromid **109** vor, das einzige $C_{20}H_{12}Br_8$ -Isomer ohne vicinale Br-Substituenten. Im Kontrollversuch mit dem 1,6-Dibromid **77** – es ist das einzige der fünf $C_{20}H_{18}Br_2$ -Isomere, welches nicht zu **109** führen kann – wurde in der Tat kein Octabromid gefunden. Die Überraschung: Unter „brutalen“ Bedingungen sind sämtliche Wasserstoffatome in **1** ersetzbare, „Halogenkugeln“ wie **110** und **111** aber extrem schwerlöslich und nur beschränkt manipulierbar^[6,3]. Fluorierungsexperimente unter „brutalen“ Bedingungen führen zur Spaltung des Gerüsts. Experimente in einer NaF-Matrix (ca. 70 °C) sind inzwischen bis $C_{20}H_2F_{18}$ (selektiv) und sogar zu $C_{20}F_{20}$ gekommen^[7,4,8,0].



109 und **111** aber extrem schwerlöslich und nur beschränkt manipulierbar^[6,3]. Fluorierungsexperimente unter „brutalen“ Bedingungen führen zur Spaltung des Gerüsts. Experimente in einer NaF-Matrix (ca. 70 °C) sind inzwischen bis $C_{20}H_2F_{18}$ (selektiv) und sogar zu $C_{20}F_{20}$ gekommen^[7,4,8,0].

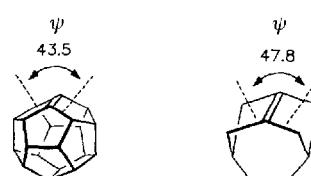


110

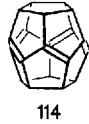
111

8. Mehrfach ungesättigte Dodecahedrane – C_{20} -Fullerenen?

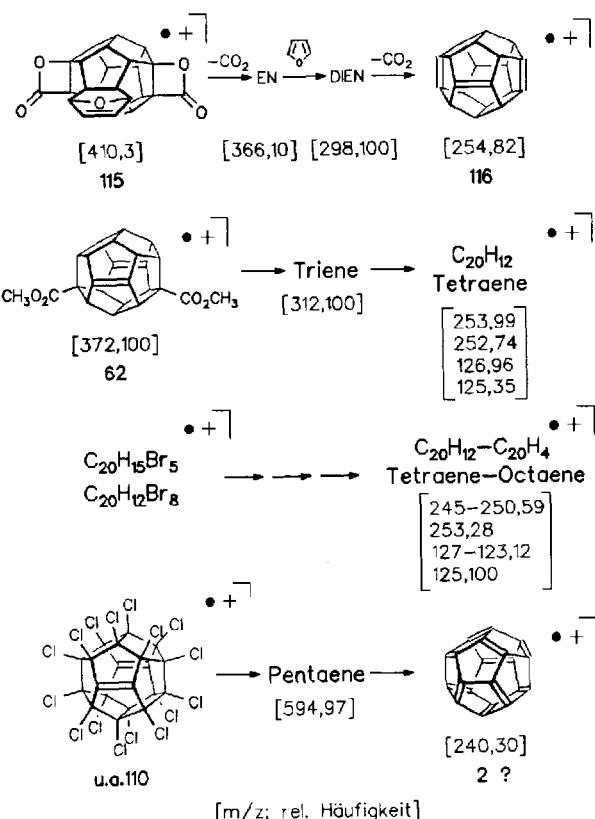
Die Isolierung der ungesättigten Dodecahedrane (**8**, **9**, **59**, **62**, **64**, **66**) mit ihren stark abgebogenen „diradikalischen“ C-C-Doppelbindungen (Ψ) war höchst überraschend. Ein solches Ausmaß an kinetischer Stabilisierung als Folge der sterischen Abschirmung durch jeweils vier allylische Wasserstoffatome ist beispiellos – das ähnlich pyramidalisierte Bicyclo[3.3.2.0^{3,7}]-dec-3(7)-endimerisiert schon beim Auftauen der Argonmatrix (ca. 40 K) rasch^[8,1]. Die Spekulation hat einiges für sich, daß auch mehrfach ungesättigte Dodecahedrane isolierbar sein würden, sofern



die C-C-Doppelbindungen nicht konjugiert sind – so das D_{2h} -Tetraen **112** und T_h -Hexaen **113**. Für letztere und ihre Radikalkationen sowie Dikationen wird ein aufregendes „Innenleben“ erwartet (siehe Abschnitt 10)^[8,2]. Konjugation von Doppelbindungen wie im [4n + 2]-Pentaen **114**^[8,3] oder gar im Decaen **2** führt auf jeden Fall zu einer wesentlich verringerten bzw. extrem niedrigen Persistenz.



Für die Existenz mehrfach ungesättigter Dodecahedrane in der Gasphase gibt es in der Tat recht überzeugende MS-Hinweise (Schema 27)^[6,6]. Das Massenspektrum von **115** zeigt das



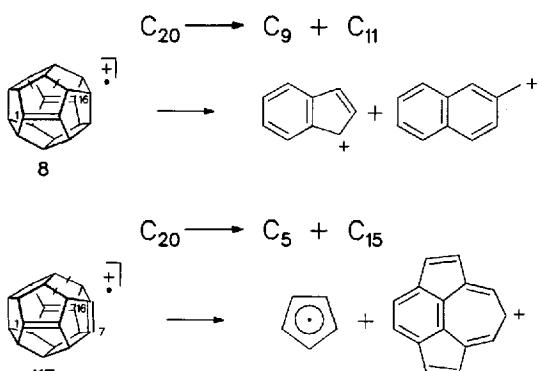
[m/z; rel. Häufigkeit]

Schema 27. In eckigen Klammern sind die m/z -Werte sowie die relativen Signalintensitäten angegeben.

Fragmentierungsverhalten der funktionellen Gruppen und belegt, daß das Trien-Ion **116** relativ stabil ist. Im Spektrum des Dien-Diesters **62** sind (protonierte) Tetraen-Ionen ($C_{20}H_{13}$, $C_{20}H_{12}$) als dominierende Fragmente ausgewiesen; das intensive $C_{20}H_{12}^{2+}$ -Signal könnte Indiz für π -Konjugation sein. Bei der MS-Analyse des zum Nachweis des T_d -Octabromids **109** hergestellten Bromidgemisches ($C_{20}H_{15}Br_5$ bis $C_{20}H_{12}Br_8$) überwogen Pentaen-Ionen (m/z 250, m/z 125, m/z 83.3) neben (protonierten) Octaen- bis Tetraen-Ionen; auch hier wird die

hohe Intensität der mehrfach geladenen Ionen als Hinweis auf π -Konjugation interpretiert. Noch spekulativ ist die Verknüpfung des Signals m/z 240 im Spektrum des $C_{20}Cl_{16}$ -Produkts mit dem Auftreten des C_{20} -Fullerenen **2**; $C_{20}Cl_{10}$ -Pentaene sind durch m/z 594 ausgewiesen^[63]. Die Existenzfähigkeit des kleinsten, extrem gespannten Fullerenen wird nach jüngsten ab-initio-Rechnungen sehr unterschiedlich beurteilt^[84].

Das „Zerplatzen“ des Pagodanskeletts in zwei C_{10} -Hälften (oberhalb 700 °C) war ein thermochemisch informativer und mechanistisch reizvoller Vorgang^[8]. Mit zunehmender Zahl an C-C-Doppelbindungen auf der Dodecahedran-Oberfläche, und je nach deren Positionierung, sollten sich auch diesen Gerüsten thermische Zerfallswege eröffnen. Erste Hinweise liegen vor (Schema 28): Unter MS-Bedingungen ist für das 1,16-Dien **8**



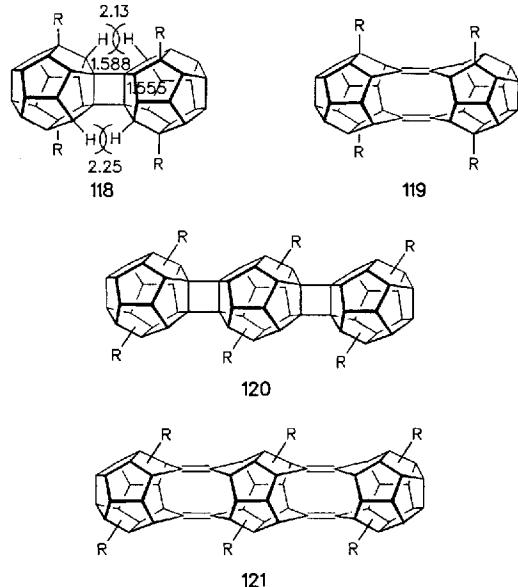
Schema 28.

eine Spaltung vom Typ $C_{20} \rightarrow C_9 + C_{11}$, für das 1,7,16-Triien **117** (nicht aber das 1,5,16-Isomer **116**) eine Spaltung vom Typ $C_{20} \rightarrow C_5 + C_{15}$ angezeigt^[54]

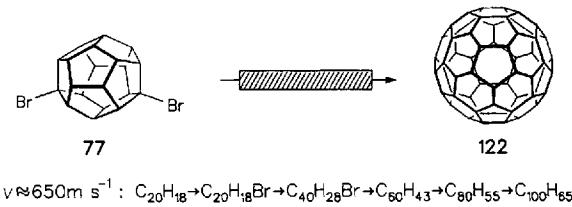
9. Von C_{20} über C_{40} nach C_{60}

An einem ersten Beispiel konnte die Renitenz ungesättigter Dodecahedrane gegenüber $[\pi_2 + \pi_2]$ - oder En-Cycloaddition^[85] überwunden werden. Beim Erhitzen des Endiesters **66** in Substanz (O_2 -Ausschluß) tritt nach dem Schmelzvorgang bei ca. 180 °C und Temperatursteigerung auf ca. 300 °C Verfestigung als Folge selektiver [2 + 2]-Dimerisierung ein. Für eines der beiden (C_{2h} , C_{2v}) chromatographisch getrennten Dimere (**118**, $R = CO_2CH_3$) dokumentiert die Röntgenstrukturanalyse, wie zur Begrenzung der nicht-bindenden H/H-Wechselwirkungen vor allem die intercyclischen Cyclobutan-Bindungen verlängert werden^[86]. Die Diene **119** als Ergebnis der metathetischen Vierringöffnung versprechen neue Aspekte im Zusammenhang mit der Elektronendelokalisierung in organischen Käfigen (siehe Abschnitt 10). Das cyclovoltammetrisch bestimmte Potential der irreversiblen Einelektronen-Oxidation der octaalkylierten Cyclobutane **118** ist nur wenig höher als das des Pagodan-Diesters **17** ($E_p = 1.60$ V (**119**•⁺?) vs. 1.52 V). Entsprechende „Trimere“ (**120**, **121**) werden ausgehend von Diendiester **62** und Endiester **66** angestrebt.

Mit diesen „Oligomeren“ verknüpft ist eine Laser-Desorptionsflugzeitmassenspektrometrie(LD-TOF-MS)-Studie^[87] mit



Dodecahedranen und Pagodanen. Der zentrale Befund: Aus dem 1,6-Dibromdodecahedran **77** entstehen nach Desorption mit einem 248 nm-Excimer-Laser C_{40} -„Dimere“ bis C_{100} -„Pentamere“. Bei höheren Ionen-Geschwindigkeiten treten Oligomere auf, die sich unter Abgabe aller Wasserstoffatome und Aufnahme erheblicher kinetischer Energie in reine Fullerenen, bevorzugt C_{60} (**122**), umlagern (Schema 29). Aus nicht bromhaltigen Substraten wie z.B. **68** und **118** entstehen praktisch keine Oligomere/Fullerenen. Dieser „Mechanismus“ der C_{60} -Bildung erweitert das Spektrum der bisher nur für nicht-dreidimensionale Quellen diskutierten Bildungswege^[87].

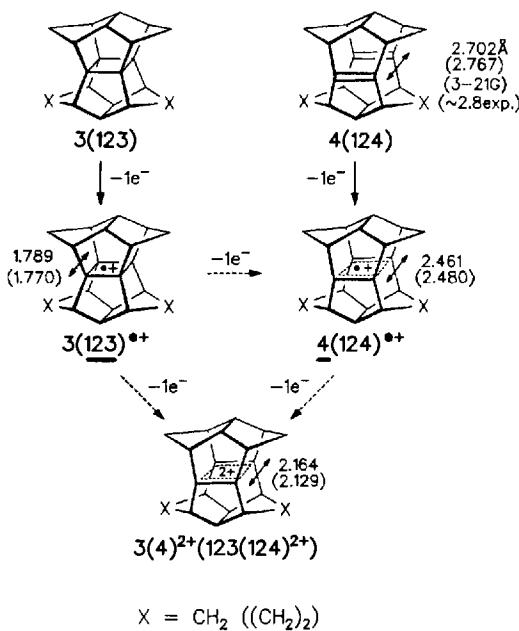


Schema 29.

10. Das „Innenleben“ – Elektronendelokalisierung in Pagodan- und Dodecahedran-Käfigen

Die Einlagerung von Gastmolekülen in Kohlen(wasser)stoff-Käfige, speziell in **1**, war schon populär, bevor die Fullerenen hierfür neue Dimensionen eröffneten^[88]. Mit einer Diagonalen von 4.5 Å für **1** bleiben nach Abzug der Kohlenstoff-van-der-Waals-Radien maximal 1.5 Å für die eigentliche Hohlkugel – nach frühen Rechnungen ausreichend, um ohne exzessiven Zwang kleine Ionen (H^+ , Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+}) unterbringen zu können^[89]. Ob selbst ein Heliumatom eingeschlossen werden kann? Experimente wie die von Saunders et al. werden es an den Tag bringen^[90]. Wie steht's mit noch kleineren Gästen, z.B. mit Elektronen als Beteiligte in transanular delokalisierten π -Systemen?

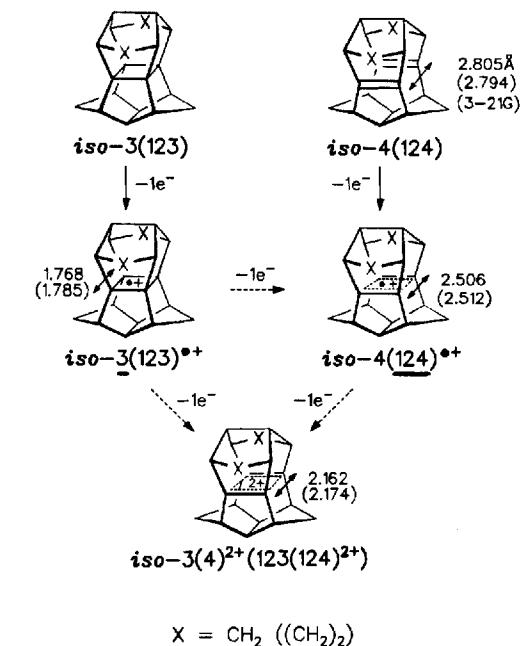
Zur Erinnerung: Zu den spektakulären „Spin-offs“ der Pagodanchemie gehören das tiefgrüne ($\lambda_{\max} = 610$ nm), bei Raumtemperatur über Tage beständige Vierzentren-Dreielektronen(4c/3e)-[1.1.1.1]Radikalkation $\mathbf{4}^{\bullet+}$ ^[91] und das bis- σ -homaromatische 4c/2e-[1.1.1.1]Dikation $\mathbf{3(4)}^{2+}$ ^[37, 38] (Schema 30). Beide Ionen werden sowohl aus $\mathbf{3}$ als auch aus $\mathbf{4}$ erhalten.



Schema 30.

ten. Das „ausgedehnte“ („extended“) $\mathbf{4}^{\bullet+}$ ist unter anderem durch die α_H^{β} -Kopplungskonstanten im ESR-Spektrum von dem „engen“ („tight“) $\mathbf{3}^{\bullet+}$ unterschieden (Abb. 7). Letzteres, das eigentliche [1.1.1.1]Pagodan-Radikalkation und als potentiell „eingefrorenes“ Cyclobutan-Radikalkation von Interesse^[92], war auch unter speziellen ESR (20 K) und MS-Bedingungen nicht nachweisbar^[93]. Bei der sehr raschen Isomerisierung $\mathbf{3}^{\bullet+} \rightarrow \mathbf{4}^{\bullet+}$ wird der symmetrieverbotene, konzertierte Weg vermutlich vermieden. In $\mathbf{4}^{\bullet+}$ und $\mathbf{3(4)}^{2+}$ kooperieren elektro-nische und geometrische Faktoren in nahezu idealer Weise. Die vier partizipierenden „sp²“-Zentren sind günstig rechteckig vor-orientiert, das Gerüst ist aber flexibel genug, um die für die cyclische Elektronendelokalisierung vorteilhaften Transanular-abstände zuzulassen; H-Eliminierungen aus den Ionen sind erheblich erschwert („Anti-Bredt-Stabilisierung“)^[94]. Die cyclovoltammetrisch (CV) bestimmte Differenz der (reversiblen) Oxidationspotentiale von $\Delta E = 0.91$ V zwischen $\mathbf{4}$ (0.66 V) und dem Monoen $\mathbf{5}$ ($E_p = 1.57$ V) als Referenz wird zu einem thermodynamisch aufschlußreichen Maß der Homokonjugation in $\mathbf{4}^{\bullet+}$ ^[58]. Auch die für das neutrale Dien $\mathbf{4}$ photoelektronen(PE)-spektroskopisch ermittelte Through-space(TS)-Homokonjugation war mit 1.90 eV ungewöhnlich, schon nahe der klassischen Konjugation im 1,3-Butadien (2.46 eV)^[42]. Die [2.2.1.1]Ionen, das „enge“ $\mathbf{123}^{\bullet+}$ (?) und $\mathbf{123(124)}^{2+}$, sind wesentlich weniger persistent; H-Eliminierungen sind im homologisierten Molekül-teil erleichtert.

An Hand der kürzlich vorgestellten [1.1.1.1]- und [2.2.1.1]Isopagodane ($\mathbf{iso-3}$, $\mathbf{iso-123}$)^[32, 95] (Schema 31) wird der Zusammenhang zwischen Struktur und Stabilität dieser unge-



Schema 31.

wöhnlichen Käfig-Ionen deutlicher. Die Fixierung des Vierzentren-Teils der Ionen im Falle von $\mathbf{iso-3}$ (D_{2d}) auf eine quadratische Geometrie war unwahrscheinlich^[96], die Öffnung zu „ausgedehnten“ Geometrien aber durch das Gerüst erschwert. Erste experimentelle Befunde sind mit diesen Prognosen durchaus im Einklang^[97]. Anders als mit $\mathbf{3}$ wird mit $\mathbf{iso-3}$ ein Radikalkation nur durch γ -Bestrahlung in einer Freon-Matrix beobachtbar; es ist zwischen 20 und 140 K als das symmetrie-reduzierte (C_2), „enge“ (cyclobutanoid) $\mathbf{iso-3}^{\bullet+}$ identifiziert (Abb. 7). Dementsprechend ist die CV-Oxidation

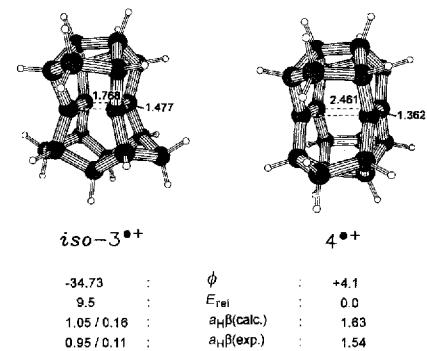
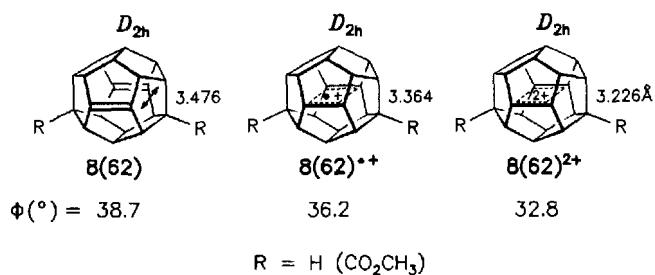


Abb. 7. Ab-initio(3-21G)-Strukturen (Abstände in Å, ϕ in °) relative Energien [kcal/mol⁻¹] und Kopplungskonstanten [mT] der 4c/3e-Radikalkationen $\mathbf{iso-3}^{\bullet+}$ und $\mathbf{4}^{\bullet+}$.

von $\mathbf{iso-3}$ nicht reversibel. Völlig anders die Situation bei $\mathbf{iso-123}$: Das daraus erzeugte Radikalkation ist das „ausgedehnte“ $\mathbf{iso-124}^{\bullet+}$, mit $\mathbf{4}^{\bullet+}$ vergleichbar persistent, die CV-Zweitoxidation ($\mathbf{iso-124}^{\bullet+} \rightarrow \mathbf{iso-123(124)}^{2+}$) ist sogar reversibel. Auf die Frage, wie sich die veränderten Geometrien auf die „ σ -Homaromatizität“ der Isodikationen auswirken, gibt es nach jüngsten Untersuchungen von Olah, Prakash und Herges et al. eine vorläufige Antwort: Beide, sowohl das aus $\mathbf{iso-3}$ als auch das aus $\mathbf{iso-123}$ ($\mathbf{iso-124}$) in $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ bei -78°C erzeugte Dikation

sind „aromatisch“ (*iso-3(4)²⁺* bzw. *iso-123(124)²⁺*; IGLO-Rechnungen). Der damit verknüpfte Energiegewinn könnte sich z. B. in der für *iso-3²⁺* notwendigen Vergrößerung des Transanularabstandes (ca. 1.8 Å in *iso-3⁺*) auf ca. 2.2 Å wider spiegeln.

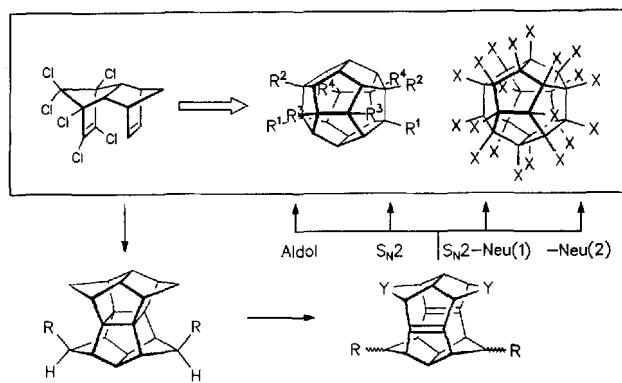
Haben TS-Wechselwirkungen im Dodecahedran-Käfig eine Chance? Im 1,16-Dien **8** sind, wie im Bissecodien **4**, die C-C-Doppelbindungen ideal parallel, synperiplanar ausgerichtet; der kürzeste transanulare π, π -Abstand beträgt aber ca. 3.5 Å (Schema 2); zudem ist wegen der hohen Pyramidalisierung der olefinischen Zentren die radiale Extension der π -Orbitale in den Käfig verkleinert. Nach jüngsten Rechnungen^[198], nach ESR-^[199], PE-^[100] und CV-Studien^[58] herrschen in **8** und Derivaten (**62**) sowie in ihren Radikalkationen im Prinzip gleichartige, wenn auch erwartungsgemäß in der Intensität divergierende transanulare Beziehungen. In **8** ist die TS-Homokonjugation auf ca. ein Fünftel des Wertes in **4** reduziert, die erste CV-Oxidationswelle (**8⁺**) nicht mehr reversibel, das Radikalkation in Lösung nicht mehr observierbar. Um so größer war die Begeisterung, als nach γ -Bestrahlung von **8** in einer Freon-Matrix (77 K) ein moosgrünes Radikalkation über Stundenpersistierte und als das auf der gegebenen Zeitskala D_{2h} -symmetrische 4c/3e-Ion **8²⁺** identifiziert werden konnte – neben *iso-3⁺* und **4²⁺** ein weiterer, früher Punkt auf der Reaktionskoordinate (D_{2h}) der Ethylen/Ethylen⁺-Cycloaddition. Bei einem wegen der starren Struktur gegenüber dem Neutralmolekül eher wenig (3-21G) verkürzten π, π -Abstand fürwahr eine Grenzsituation für Homokonjugation! Dies gilt noch mehr für das Dikation **8²⁺** als einem der nicht mehr utopischen Nahziele – es sollte allerdings laut Ab-initio-Rechnung eher als Bisradikalkation auftreten^[37].



Schema 32.

Epilog

„Vom Isodrin zu Platons Universum“ – die mit der Pagodan-Route verknüpften Erwartungen^[4, 5] wurden hinsichtlich Flexibilität und Effizienz des Synthesekonzepts eher übertroffen. Auf dem Weg zu Dodecahedranen (Schema 33) konnte der hochoptimierte erste Streckenabschnitt – Aufbau der Pagodane aus Isodrin (Schema 4) – durch einen vergleichbar leistungsfähigen zweiten Abschnitt – Umwandlung der 4,9-disubstituierten Pagodane über 3,8,13,18-tetrafunktionalisierte Bissecododecahedrane – komplettiert werden. Im produktiven Zusammenspiel von Planung, Intuition und „Serendipität“, von bestechenden, wenn nicht gar beispiellosen Selektivitäten als Konsequenz des „entropischen Beistands“ spezieller Käfigsituationen, wurden das Grundgerüst **1** sowie eine Vielzahl an mehr-



Schema 33.

fach und selbst perfunktionalisierten (ungesättigten) Dodecahedranen mit hoher Effizienz zugänglich: In der optimalen Version (Schema 18) braucht es nurmehr Tage, um über drei Operationen von Pagodanen zu Dodecahedranen zu kommen. Mit zunehmender Effizienz der Syntheseverfahren wurden neue Zielsetzungen möglich.

Über Jahre Ziele verfolgen zu können, welche heute mehr denn je die Frage nach dem „wozu? warum? wieso?“ provozieren, ist ein Privileg – für alle daran Beteiligten Motivation, auch für scheinbar ausweglose Situationen Lösungen zu suchen, Verfahren zu optimieren, das Gute durch das Noch-Bessere zu ersetzen. Und dafür gab es regelmäßig Anlaß: Der Kampf um Prozente und Effizienz war permanent. Waren allein die Syntheseewege als Ziel des Projekts schon lohnend, ungewöhnliche Eigenschaften verknüpft mit den ungewöhnlichen Strukturen haben auch weitergehende Ansprüche erfüllt; die Käfig-Ionen mit ihren ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen mögen als Beispiel genügen. Hier war die unerwartete Persistenz der ungesättigten Dodecahedrane ein echter Bonus. Ob „neue Horizonte“ aufgetan wurden? – Der Blickwinkel des jeweiligen Betrachters ist gefragt^[101]. Für uns ist der Umgang mit diesen polycyclischen Molekülgerüsten noch immer voller Überraschungen.

Zum Abschluß sei auf das „Acknowledgement“ des letzten Fortschrittsberichts mit W.-D. Fessner verwiesen^[8]. Auf den Arbeiten der dort genannten Mitarbeiter (Dr. G. Lutz, Dr. H.-P. Melder, Dr. R. Pinkos, Dr. B. A. R. C. Murty, Dr. P. R. Spurr) konnten die Nachfolger (Dr. K. Scheumann, Dr. F. Wahl, Dr. K. Weber, die Doktoranden T. Voss, A. Weiler, M. Bertau, E. Sakkers) aufbauen, unterstützt durch kompetenten Spektroskopie-Service (Dr. D. Hunkler, Dr. M. Keller, Dr. J. Wörth und Mitarbeiter), durch kompetente technische Zuarbeit (J. Leonhardt, M. Lutterbeck, G. Leonhardt-Lutterbeck, S. Ruf). Dr. L. Knothe und G. Fehrenbach waren in bewährter Manier von Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts. Ein stetes Stimulans war uns die Kooperation mit den Kollegen C. Rüchardt/H.-D. Beckhaus (Freiburg), G. Olah/G. K. Surya Prakash (Los Angeles), H. Fritz (Basel), F. Gerson, G. Gescheidt (Basel), R. Herges (Erlangen), H.-D. Martin/B. Mayer (Düsseldorf), J. Heinze (Freiburg), G. Rihs (Basel), H. Irngartinger (Heidelberg), C. Krüger (Mülheim a.d. Ruhr), A. Haas/M. Lieb (Bochum). Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie und die BASF AG haben dieses Projekt großzügig gefördert. Der Ciba-Geigy, Basel, verdanken wir mit der wiederholten Umsetzung einer Basisreaktion in den kg-Maßstab eine entscheidende Hilfestellung.

Eingegangen am 13. Mai 1994 [A 67]

- [1] Während vier der regelmäßigen („schönsten“) Körper von Platon den vier Elementen zugeordnet wurden, blieb der fünfte (Dodecaeder) für ein besonderes Element („quinta essentia“), das auch das ganze Universum umfassen kann: Platon, *Timaios*, (Sämtliche Werke, Bd. 5 (Hrsg.: E. Grassi), Rowohlt, Hamburg, 1959 (Nachdruck 1985); E. Heilbronner, J. D. Dunitz, *Reflections on Symmetry*, VCH Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, 1993, S. 12; W. Grahn, *Chem. Unserer Zeit* 1981, 15, 52, zit. Lit.; F. Vögtle, *Reizvolle Moleküle in der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1987.
- [2] Für einen historischen Überblick siehe Lit. [3, 8].
- [3] a) L. A. Paquette, *Chem. Rev.* 1989, 89, 1051; b) *Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, 1990, c) L. A. Paquette „The [n]Peristyrene-Polyhedrane Connection“ in Lit. [3b], S. 313.
- [4] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 1304; L. A. Paquette, J. C. Weber, T. Kobayashi, Y. Miyahara, *ibid.* 1988, 110, 8591; G. A. Olah, G. K. S. Prakash, W.-D. Fessner, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *ibid.* 1988, 110, 8599.
- [5] S. H. Bertz, G. A. Kourouklis, A. Jayaraman, G. Lannoye, J. M. Cook, *Can. J. Chem.* 1993, 71, 352; X. Fu, J. M. Cook, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 5121; G. Mehta, R. K. Reddy, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 3607; S. Lalitha, J. Chandrasekhar, G. Mchta, *ibid.* 1990, 31, 4219.
- [6] W.-D. Fessner, B. A. R. C. Murty, J. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, W. R. Roth, P. von R. Schleyer, A. B. McEwen, W. F. Maier, *Angew. Chem.* 1987, 99, 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 452.
- [7] H. Prinzbach, W.-D. Fessner in *Organic Syntheses: Modern Trends* (Hrsg.: O. Chizhov), Blackwell, Oxford, 1987, S. 103.
- [8] „The Pagedane Route to Dodecahedranes“: W.-D. Fessner, H. Prinzbach in Lit. [3b], S. 353.
- [9] S. A. Godleski, P. von R. Schleyer, E. Osawa, W. T. Wipke, *Prog. Phys. Org. Chem.* 1981, 13, 63; S. A. Godleski, P. von R. Schleyer, E. Osawa, Y. Inamoto, Y. Fujikura, *J. Org. Chem.* 1976, 41, 2596.
- [10] T. Iizuka, M. Imai, N. Tanaka, T. Kan, E. Osawa, *Shizen Kugaku Hen* 1981, 30, 5; [Chem. Abstr. 1982, 97, 126567m]; A. T. Balaban, M. Banciu, U. Ciorba, *Annulenes, Benzo-, Hetero-, Homo-Derivatives and their Valence Isomers*, Vol. 2, CRC, Boca Raton, FL, 1987, S. 92.
- [11] „My Thirty Years in Hydrocarbon Cages: From Adamantane to Dodecahedrane“: P. von R. Schleyer in Lit. [3b], S. 1; „Catalytic Routes to Adamantane and its Homologues“: M. A. McKervey, J. J. Rooney in Lit. [3b], S. 39.
- [12] W.-D. Fessner, H. Prinzbach, G. Rihs, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 5857.
- [13] W.-D. Fessner, Dissertation, Universität Freiburg, 1986.
- [14] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 8127; N. L. Allinger, H. L. Flanagan, *J. Comput. Chem.* 1983, 4, 399.
- [15] W.-D. Fessner, B. A. R. C. Murty, P. R. Spurr, R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 1992, 125, 1697.
- [16] K. B. Lipkowitz, M. A. Peterson, *Chem. Rev.* 1993, 93, 4263, zit. Lit.; O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Baur, München, 1981.
- [17] W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 1891.
- [18] W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, P. R. Spurr, G. Rihs, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 4626.
- [19] K. Mackenzie, *J. Chem. Soc.* 1965, 4646.
- [20] 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.
- [21] H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 1978, 90, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 271.
- [22] R. Gleiter, H. Zimmermann, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 1985, 118, 3856.
- [23] Zusammen mit K. Schaffner, S. A. Braslavski, J. Michl; M. Schottelius, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1994.
- [24] R. Thiergärt, M. Keller, M. Wollenweber, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 3397; M. Wollenweber, D. Hunkler, M. Keller, L. Knothe, H. Prinzbach, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1993, 130, 32.
- [25] G. Sedelmeier, W.-D. Fessner, C. Grund, P. R. Spurr, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 1277.
- [26] W. Grimme, persönliche Mitteilung.
- [27] 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; M. Wollenweber, D. Hunkler, M. Keller, L. Knothe, H. Prinzbach, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1993, 130, 32; R. Pinkos, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1986; K. Weber, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1989.
- [28] H. Röttele, W. Martin, J. F. M. Oth, G. Schröder, *Chem. Ber.* 1969, 102, 3985.
- [29] A. Bertsch, W. Grimme, G. Reinhardt, H. Rose, P. M. Warner, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 5112; W. Grimme, H. G. Koser, *Angew. Chem.* 1980, 92, 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 307.
- [30] J. A. Berson, R. F. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 3658.
- [31] N. C. Yang, B. J. Hrnjez, M. G. Horner, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 3158; N. C. Yang, T. Noh, H. Gan, S. Halfon, B. J. Hrnjez, *ibid.* 1988, 110, 5919.
- [32] M. Wollenweber, Dissertation, Universität Freiburg, 1993; M. Wollenweber, R. Pinkos, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 1994, 106, 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 117.
- [33] W. von E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H. W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 1988, 121, 1.
- [34] T. L. Ho, *Tandem Organic Reactions*, Wiley, New York, 1992, S. 131, 202; L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* 1993, 105, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 131; T.-C. Chou, M.-S. Yang, C.-T. Lin, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 661.
- [35] F. G. Klärner, U. Artschwager-Perl, W.-D. Fessner, C. Grund, R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 3137.
- [36] R. Krombach, J. Ellert, G. M. Schneider, H. Prinzbach, *Thermochim. Acta* 1993, 216, 335.
- [37] 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.* 1988, 110, 7764; R. Herges, P. von R. Schleyer, M. Schindler, W.-D. Fessner, *ibid.* 1991, 113, 3649.
- [38] „Carbocations and Electrophilic Reactions of Cage Hydrocarbons“: G. A. Olah in Lit. [3b], S. 103.
- [39] G. K. S. Prakash, W.-D. Fessner, G. A. Olah, G. Lutz, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 746.
- [40] P. E. Eaton, G. H. Temme, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 7508; W. T. Borden, I. L. Reich, L. A. Sharpe, R. B. Weinberg, H. J. Reich, *J. Org. Chem.* 1975, 40, 2438.
- [41] E. C. Kooyman, G. C. Vegter, *Tetrahedron* 1958, 4, 382.
- [42] D. Elsässer, K. Hassenrück, H.-D. Martin, B. Mayer, G. Lutz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 1991, 124, 2863.
- [43] P. Bischof, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 1970, 53, 1677.
- [44] R. Gleiter, D. Kratz, W. Schäfer, V. Schehlmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9258; K. B. Wiberg, R. D. Adams, P. J. Okarma, M. G. Matturo, B. Segmüller, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2200; E. Honegger, E. Heilbronner, K. B. Wiberg, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1983, 31, 369.
- [45] B. A. R. C. Murty, R. Pinkos, P. R. Spurr, W.-D. Fessner, G. Lutz, H. Fritz, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 1992, 125, 1719; G. Lutz, Dissertation, Universität Freiburg, 1990.
- [46] 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.
- [47] G. Haufe, G. Mann, *Chemistry of Aromatic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1989, 373; C. J. Lancelet, J. J. Harper, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 4294; P. G. Gassman, J. M. Hornback, *ibid.* 1969, 91, 4282.
- [48] I. T. Jacobson, *Acta Chem. Scand.* 1967, 21, 2235; L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 1984, 119, 1.
- [49] T. Pracht, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1988.
- [50] J.-P. Melder, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 1991, 124, 1271.
- [51] R. Pinkos, G. Rihs, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 1989, 101, 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 303.
- [52] D. H. R. Barton, A. L. J. Beckwith, A. Goosen, *J. Chem. Soc.* 1965, 181; J. E. Baldwin, D. H. R. Barton, I. Dainis, J. L. C. Pereira, *J. Chem. Soc. C* 1968, 2283; W. Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, 1986, S. 263.
- [53] J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, J. Wörth, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10213.
- [54] R. Pinkos, J.-P. Melder, K. Weber, D. Hunkler, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7173.
- [55] H. Prinzbach, R. Pinkos, K. Weber, H. Irngartinger, U. Reifenstahl, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 5459.
- [56] E. Ogawa, K. Kanematsu in *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 3 (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, 1986, Kap. 7.
- [57] R. C. Haddon, *Science* 1993, 261, 1545; *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3385; persönliche Mitteilung.
- [58] K. Weber, G. Lutz, L. Knothe, J. Mortensen, J. Heinze, H. Prinzbach, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, eingereicht.
- [59] J.-P. Melder, H. Prinzbach, G. Rihs, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 1129.
- [60] M. Bertau, R. Pinkos, K. Weber, J. Leonhardt, H. Prinzbach, unveröffentlicht.
- [61] L. Stéthelin, L. Kanellias, G. Ourisson, *J. Org. Chem.* 1973, 38, 851.
- [62] 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.
- [63] F. Wahl, J. Wörth, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1722.
- [64] H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, D. R. Lagerwall, L. A. Paquette, F. Wahl, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [65] R. L. Disch, J. M. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2102; J. M. Schulman, persönliche Mitteilung.
- [66] R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 1989, 101, 319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 310.
- [67] M. Keller, K. Scheumann, K. Weber, T. Voss, H. Prinzbach, H. Irngartinger, U. Reifenstahl, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 1531.
- [68] T. Voss, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 1535; T. J. Chow, T. K. Wu, *ibid.* 1989, 30, 1279.
- [69] L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balough, G. Kentgen, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 5446; L. A. Paquette, J. C. Weber, T. Kobayashi, *ibid.* 1988, 110, 103.

- [70] J. M. Schulman, T. Venanzi, R. L. Disch, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5335; K. Balasubramanian, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 599.
- [71] F. Wahl, Dissertation, Universität Freiburg, **1993**.
- [72] K. Scheumann, Dissertation, Universität Freiburg, **1993**; K. Scheumann, F. Wahl, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 615.
- [73] W. B. Motherwell, D. Crich, *Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1992**.
- [74] A. Weiler, Diplomarbeit, Universität Freiburg, **1994**.
- [75] L. A. Paquette, D. R. Lagerwall, H.-G. Korth, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5413.
- [76] D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4710.
- [77] K. Weber, Dissertation, Universität Freiburg, **1993**; K. Weber, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 619.
- [78] J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 95.
- [79] G. E. Renzoni, T.-K. Yin, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7121.
- [80] Experimente mit A. Haas, M. Lieb (Universität Bochum).
- [81] J. G. Radszizewski, T.-K. Yin, F. Miyake, G. E. Renzoni, W. T. Borden, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3544.
- [82] R. Herges, persönliche Mitteilung.
- [83] Die Kronen-C₅-Konformation des [10]-Annulens mit axialen C-H-Bindungen ist energetisch extrem ungünstig: Y. Xie, H. F. Schaefer III, G. Liang, J. P. Bowen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1442.
- [84] D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3704; V. Parasuk, J. Almof, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 187; C. J. Brabec, E. Anderson, B. N. Davidson, S. A. Kajihara, Q. M. Zhang, J. Bernholc, D. Tomanec, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 7326; G. v. Helden, M. T. Hsu, N. G. Gotts, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *204*, 15.
- [85] W. T. Borden, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1097; W. Luef, R. Keese, *Top. Stereochem.* **1991**, *20*, 231; R. Haag, B. Ohlhorst, M. Noltemeyer, A. Schuster, D. Kuck, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1727.
- [86] K. Weber, T. Voss, M. Keller, H. Prinzbach, unveröffentlicht.
- [87] E. Campbell, R. Tellgmann, F. Wahl, H. Prinzbach, *J. Mass Spectrom. Ion Processes*, im Druck.
- [88] W. E. Billups, M. A. Ciufolini, *Buckminsterfullerenes*, VCH, Weinheim, **1993**; F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101.
- [89] V. I. Minkin, R. M. Minayev, Y. A. Zhdanov, *Nonclassical Structures of Organic Compounds*, MIR, Moskau, **1987**, S. 238.
- [90] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science* **1993**, *259*, 1428; M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, M. L. Gross, D. E. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193.
- [91] 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.
- [92] H. D. Roth, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *163*, 131; K. Ishiguro, I. V. Khudyakov, P. F. McGarry, N. J. Turro, H.-D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6933.
- [93] T. Drewello, W.-D. Fessner, A. J. Kos, C. B. Lebrilla, H. Prinzbach, P. von R. Schleyer, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 187.
- [94] F. Gerson, G. Gescheidt, S. F. Nelson, L. A. Paquette, M. F. Teasley, L. Waykole, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5518.
- [95] Vgl. die Bemühungen um [0.0.0.0]Pagodane: T. Pracht, K. Weber, H. Fritz, L. Knothe, H. Prinzbach, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **1994**, *41*, 1.
- [96] R. Herges, H. Neumann, H. Prinzbach, unveröffentlicht.
- [97] H. Prinzbach, M. Wollenweber, R. Herges, H. Neumann, G. Gescheidt, R. Schmidlin, unveröffentlicht; siehe auch T. Bally, *Chimia* **1994**, *48*, 378.
- [98] R. Herges, unveröffentlicht.
- [99] K. Weber, H. Prinzbach, R. Schmidlin, F. Gerson, G. Gescheidt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 875.
- [100] H.-D. Martin, B. Mayer, K. Weber, H. Prinzbach, *Chem. Ber.*, eingereicht.
- [101] „How should Chemists think?“: R. Hoffmann, *Spektrum Wissenschaft* **1993**(4), 68; *Sci. Am.* **1993**, *268*(2), 40.