

Asterane, XI^{1,2)}

1,4-Dihydroxytricyclo[6.4.0.0^{4,9}]dodecan-7,10-dion aus Furanophan

Hans-Günter Fritz, Henning Henke und Hans Musso*

Institut für Organische Chemie und Institut für Anorganische Chemie
der Universität Karlsruhe, D-7500 Karlsruhe, Kaiserstraße

Eingegangen am 16. April 1974

Furanophan (3) wird in wäßriger Ameisensäure langsam zuerst an einem Ring zum Diketon 4 und dann am zweiten Ring zum Cyclododecatetraon 6 geöffnet, welches rasch unter intramolekularer C–C-Verknüpfung wieder cyclisiert. Dabei wird 1-Hydroxybicyclo[6.4.0]-dodecan-4,7,10-trion (7) zum Hauptprodukt, und dieses unterliegt einem zweiten Ringschluß zur Titelverbindung 8, deren Struktur durch Röntgenanalyse ermittelt wird. 8 besitzt C₂-Symmetrie und ein 1,6-äthan-überbrücktes *cis*-Decalingerüst, in dem alle drei Cyclohexanringe eine etwas verdrehte Sesselkonformation einnehmen.

Asteranes, XI^{1,2)}

1,4-Dihydroxytricyclo[6.4.0.0^{4,9}]dodecane-7,10-dione from Furanophane

In aqueous formic acid furanophane (3) is hydrolysed slowly first to the diketone 4 and then further, at the second furane ring, to give cyclododecatetraone 6 which undergoes fast intramolecular recylisations. 1-Hydroxybicyclo[6.4.0]dodecane-4,7,10-trione (7) is the main product in this process, and reacts by a second ring closure yielding the title compound 8, the structure of which was elucidated by X-ray analysis. 8 has C₂ symmetry and a 1,6-ethano-bridged *cis*-decalin system with all three cyclohexane units in slightly twisted chair conformations.

Nachdem Tetramethyltetraasterane (1, R = CH₃) über die photochemische Käfigdimerisierung von Dimethylbenzochinonen erhalten wurden²⁾, und sich dieser Weg für die Synthese des nicht substituiereten Grundgerüsts 1 (R = H) als unbrauchbar erwies^{3,4)}, erschien es angebracht, die Darstellung von 1 ohne Mithilfe des Lichtes zu versuchen.

Ausgehend vom symmetrischen Cyclododecan-1,4,7,10-tetraon (6), das durch vorsichtige Hydrolyse von Furanophan (3) zugänglich sein sollte, sind zahlreiche bi- und tricyclische intramolekulare Kondensationsprodukte denkbar, von denen eines die Konstitution 2 mit einem durch 3 C-Atome 2,6-überbrückten Bicyclo[3.3.1]nonansystem enthält und für die Überführung in Tetraasteran 1 (R = H) geeignet erscheint. Die

¹⁾ Als X. Mitteil. gilt: I. A. McDonald, A. S. Dreiding, H. M. Hutmacher und H. Musso, Helv. Chim. Acta 56, 1385 (1973).

²⁾ IX. Mitteil.: J. P. Chesick, J. D. Dunitz, U. v. Gizycki und H. Musso, Chem. Ber. 106, 150 (1973).

³⁾ E. H. Gold und D. Ginsburg, J. Chem. Soc. C 1967, 15.

⁴⁾ U. v. Gizycki, Liebigs Ann. Chem. 753, 1, 6 (1971).

Bildung von **2** aus **6** ist nicht sehr wahrscheinlich, weil dabei zwei Cyclohexanringe zu energetisch ungünstigen Bootformen verknüpft werden müssen; trotzdem wird in dieser Arbeit die säurekatalysierte Öffnung des Furanophans **3**⁵⁾ und Recyclisierung der Hydrolyseprodukte untersucht.

Unter den Bedingungen, unter denen die Hydrolyse des 2,5-Dimethylfurans in guter Ausbeute zum Acetylaceton gelingt⁶⁾, wird **3** vollständig in viele, im Dünnschichtchromatogramm trennbare, neue Verbindungen umgewandelt. In 80proz. Ameisensäure erfolgt die Reaktion langsamer, und man erkennt im Dünnschichtchromatogramm zu verschiedenen Zeiten entnommener Proben (Abb. 1) nacheinander die Bildung von

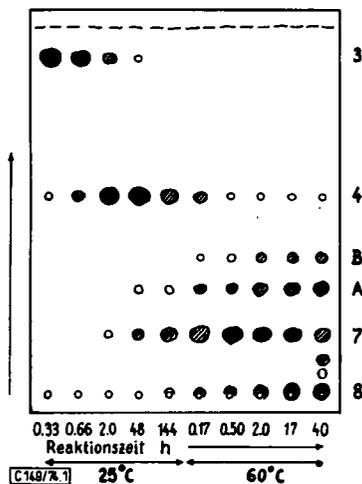


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramm vom Hydrolyseverlauf des Furanophans (**3**) in wäßriger Ameisensäure (Kieselgel/Chloroform)

drei Hauptprodukten und mehreren Nebenprodukten. Nach drei Tagen bei 20–25°C ist das Ausgangsmaterial **3** verbraucht, und man isoliert mit 85% das an einem Furanring geöffnete Diketon **4**, dessen Konstitution aus den Derivaten und Spektren hervorgeht⁷⁾.

Nach 6 Tagen nimmt die Konzentration von **4** im Reaktionsgemisch zu Gunsten eines zweiten Hauptproduktes ab, das beim Erwärmen auf 50–60°C rasch anwächst und sich nach 15 min Kochen mit 84% Ausbeute gewinnen läßt. Nach den analytischen und spektroskopischen Daten handelt es sich um 1-Hydroxybicyclo[6.4.0]dodecan-4,7,10-trion (**7**) und nicht um das Tetraketon **6**, aus dem **7** aber durch säurekatalysierten Ringschluß hervorgegangen sein muß.

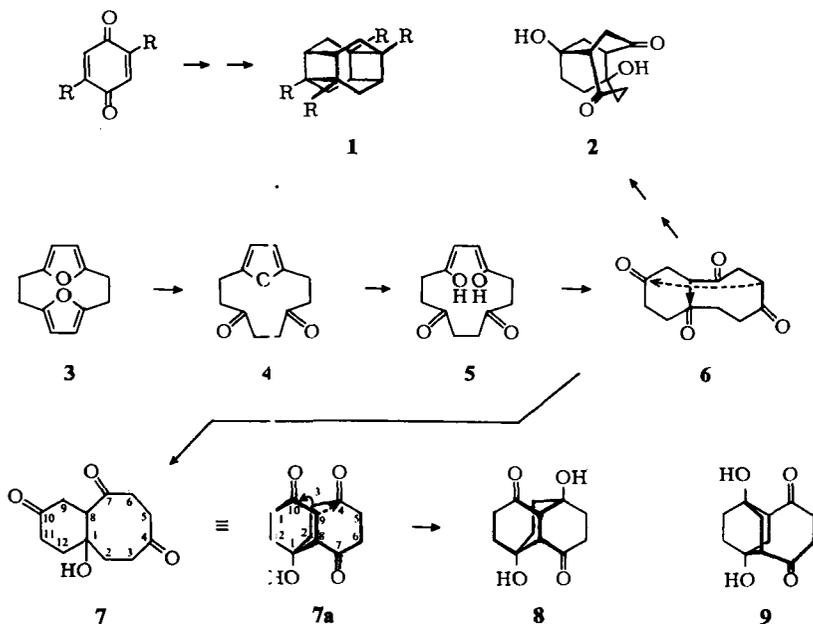
Mit nach *Wassermann* und *Bailey*⁸⁾ hergestelltem authentischem **6** läßt sich zeigen, daß dieses im Reaktionsgemisch nur in sehr geringer Menge chromatographisch

⁵⁾ H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel und W. C. Theobald, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1428 (1960).

⁶⁾ 36 h kochen in Eisessig/Schwefelsäure; G. Benson, Org. Syn. **16**, 26 (1936).

⁷⁾ **4** wurde inzwischen auch von J. F. Haley und P. M. Keehrs, Tetrahedron Lett. **1973**, 4107, mit Schmp. 109–110°C beschrieben.

⁸⁾ H. H. Wassermann und D. T. Bailey, J. C. S. Chem. Commun. **1970**, 107.



zwischen 4 und 7 nachgewiesen und nicht als Zwischenprodukt rein isoliert werden kann, da es im Dünnschichtchromatogramm mit Nebenprodukten wie A und B überlappt. Unter den hier angegebenen Bedingungen reagiert 6 sehr viel rascher zu 4 zurück und zu 7 weiter, als es aus 4 entsteht^{8a)}. Es ist auch möglich, daß bei der Öffnung des zweiten Ringes in 4, die deutlich langsamer erfolgt als die des ersten in 3, zunächst ein Enol, z. B. 5 entsteht, das bereits zu 7 cyclisiert, bevor es zu 6 tautomerisiert. Bei der Reaktion zu 8 müssen in 7 beide Ringe *cis*-verknüpft sein; damit ist aber nicht bewiesen, daß in der isolierten Verbindung 7 diese Konfiguration vorliegt. Eine rasche *cis-trans*-Isomerisierung vor dem Ringschluß z. B. unter Öffnung der 1,8-Bindung oder Enolisierung an der C7-Carbonylgruppe kann hier nicht ausgeschlossen werden. Unter den Bedingungen der Wolff-Kishner-Reduktion erhält man aus 7 Cyclododecan.

Nach mehrstündigem Erwärmen nimmt auch die Konzentration von 7 wieder ab, und es entsteht das dritte Hauptprodukt, von dem nach zweistündigem Kochen ca. 20% auf Grund der geringen Löslichkeit — neben 45% 7 — leicht isoliert werden können. Die Analysen und Spektren zeigen an, daß diese zu 7 isomere Verbindung wie erwartet ein tricyclisches Sechsringsdiketon ist (IR: CO 1706 und 1680 cm^{-1}) mit zwei Hydroxygruppen (IR: OH: 403 cm^{-1} ; NMR in Pyridin: 6.4 ppm) und zwei im NMR-Spektrum bei 3.38 ppm zusammenfallenden und vielleicht äquivalenten tertiären Brückenkopfprotonen. Beim Versuch, Derivate zu gewinnen, die eine Konstitutionsermittlung ermöglichen, wurden stets mehrere Verbindungen erhalten, da sich diese Verbindung offenbar außerordentlich leicht mit 7 ins Gleichgewicht setzt und in andere

^{8a)} H. Buding, Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe 1974.

⁹⁾ H. Henke, Cryst. Struct. Comm. 3, 93 (1973).

Produkte umwandelt. Die richtige Struktur, 1,4-Dihydroxytricyclo[6.4.0.0^{4,9}]dodecan-7,10-dion (**8**), konnte schließlich einer Röntgenanalyse entnommen werden⁹⁾, die weiter unten beschrieben wird.

Durch die sieben Möglichkeiten der Verknüpfung von zwei C-Atomen (C=O + α -CH₂) aus verschiedenen Ringen in **7** können sechs verschiedene Verbindungen formuliert werden¹⁰⁾; es entsteht aber nur dasjenige als Hauptprodukt, in dem drei Sechsringe die energetisch günstige Sesselkonformation einnehmen. Versucht man am Modell alle sieben Übergangszustände zu durchlaufen, dann erkennt man, daß in allen Fällen die Geometrie der jeweils erforderlichen Konformation des Ausgangsproduktes **7** derjenigen des Endproduktes ähnlich sein muß. Die Konformation **7a** erscheint besonders günstig. Aus ihr können **8** und **9** entstehen. **9** ist jedoch auf Grund der repulsiven Wechselwirkung ekliptischer Wasserstoffatome im Bicyclo[2.2.2]octanteil energiereicher als **8**.

Darüber hinaus werden bei der Reaktion noch mehrere Produkte in geringen Mengen gebildet. Nach 6stündigem Kochen des Ansatzes gelang es, durch wiederholte Chromatographie noch 7% einer gelben Verbindung A zu isolieren. Ein weiteres farbloses Produkt B, das im Chromatogramm etwas schneller wandert als A, konnte in besserer Ausbeute durch Alkalibehandlung von **7** gewonnen werden. Beide Verbindungen besitzen die Summenformel C₁₂H₁₂O₂. Beide müssen zweifach ungesättigte tricyclische Diketone sein, die aus bicyclischen Zwischenstufen (z. B. **7**) dadurch entstanden sein können, daß ein zweiter Ringschluß stattgefunden hat und anschließend zweimal Wasser abgespalten worden ist.

Röntgenstrukturanalyse von 1,4-Dihydroxytricyclo[6.4.0.0^{4,9}]dodecan-7,10-dion (**8**)

Über die Struktur der tricyclischen Verbindung **8** ist bereits kurz berichtet worden⁹⁾. Buerger- und Weissenburg-Aufnahmen zeigen monokline Symmetrie und schränken die möglichen Raumgruppen auf Grund der systematisch ausgelöschten Reflexe (hkl nur mit $h + k = 2n$ und $h0l$ nur mit $l = 2n$ vorhanden) auf $C2/c$ oder Cc ein. Die mit Hilfe des Diffraktometers verfeinerten Gitterkonstanten einschließlich der in Klammern angegebenen Standardabweichungen betragen: $a = 10.269$ (4), $b = 8.804$ (3), $c = 11.685$ (4) Å, $\beta = 99.87$ (3)°, $V = 1040.8$ Å³.

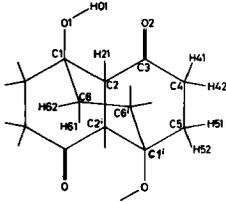
Aus der Gegenüberstellung der für $Z = 4$ berechneten Dichte $D_x = 1.431$ gcm⁻³ und der experimentell nach der Schwebemethode in CH₂Cl₂/CHCl₃ bestimmten Dichte $D_o = 1.43$ gcm⁻³ folgt, daß die Elementarzelle vier Moleküle enthält. Dies ist in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ jedoch nur dann möglich, wenn die Moleküle Eigensymmetrie (Punktgruppe $\bar{1}$ oder 2) besitzen. In der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe Cc bestehen derartige Anforderungen nicht.

¹⁰⁾ Nach der Numerierung der C-Atome in **7** sind folgende Verknüpfungen möglich:

- 1) C7 und C9, enthält je einen 3-, 6- und 8-Ring
- 2) C4 und C9, = **8**
- 3) C7 und C11, enthält ein durch 5 C-Atome 2,7-überbrücktes Norbornangerüst
- 4) C4 und C11, = **2**
- 5) C5 und C10, = **2**
- 6) C3 und C10, = **9**, enthält ein durch 4 C-Atome 2,5-überbrücktes Bicyclo[2.2.2]octangerüst
- 7) C6 und C10, enthält ein durch 4 C-Atome 2,6-überbrücktes Bicyclo[3.2.1]octangerüst.

Die Struktur wurde mit Hilfe von direkten Methoden¹¹⁾ gelöst, und zwar unter Annahme der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe, um Strukturvorschläge wie 2 nicht von vornherein auszuschließen. Die erhaltenen dreidimensionalen „Elektronendichte“-Diagramme sprechen für das Vorliegen der Raumgruppe $C2/c$ und zeigen deutlich sämtliche Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome der um zweifache Drehachsen angeordneten Moleküle. In Verlauf der Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konnten die noch fehlenden Wasserstoffatome einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden.

Tab. 1. Atom koordinaten und mittlere isotrope Temperaturfaktoren von 8



	x/a (σ)	y/b (σ)	z/c (σ)	\bar{B} (Å ²)
O(1)	0, 22033 (7)	0, 31209 (10)	0, 20754 (7)	3, 2
O(2)	0, 33061 (9)	0, 09237 (10)	0, 02772 (7)	2, 1
C(1)	0, 35637 (9)	0, 30872 (11)	0, 28052 (8)	2, 4
C(2)	0, 42723 (9)	0, 16750 (11)	0, 21867 (8)	2, 0
C(3)	0, 41784 (10)	0, 16502 (11)	0, 08798 (8)	2, 3
C(4)	0, 51371 (11)	0, 25862 (14)	0, 03264 (8)	2, 7
C(5)	0, 64803 (11)	0, 28502 (14)	0, 11011 (9)	2, 8
C(6)	0, 42395 (10)	0, 45727 (12)	0, 23456 (9)	2, 8
H(01)	0, 2129 (21)	0, 3432 (24)	0, 1333 (20)	3, 0
H(21)	0, 3813 (20)	0, 0758 (23)	0, 2411 (19)	3, 0
H(41)	0, 4675 (21)	0, 3557 (23)	0, 0110 (19)	3, 0
H(42)	0, 5259 (21)	0, 2101 (23)	-0, 0395 (19)	3, 0
H(51)	0, 6914 (20)	0, 3742 (24)	0, 0854 (18)	3, 0
H(52)	0, 7058 (21)	0, 1956 (23)	-0, 1082 (19)	3, 0
H(61)	0, 3948 (20)	0, 4763 (25)	0, 1483 (19)	3, 0
H(62)	0, 3876 (20)	0, 5392 (24)	0, 2752 (18)	3, 0

Tab. 2. Die Parameter U_{ij} ($\times 10^4$) des anisotropen Temperaturfaktors

$$\exp \left[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*) \right] \text{ mit Standardabweichungen in Klammern.}$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O(1)	225(3)	548(5)	344(4)	7(3)	-4(3)	36(3)
O(2)	489(5)	499(5)	295(4)	-160(4)	-70(3)	-22(3)
C(1)	225(4)	361(5)	255(4)	19(3)	10(3)	-1(3)
C(2)	277(4)	290(4)	229(4)	-34(3)	6(3)	2(3)
C(3)	310(4)	320(4)	242(4)	-2(3)	-6(3)	-9(3)
C(4)	374(5)	496(6)	227(4)	-72(4)	29(3)	1(4)
C(5)	316(5)	512(6)	263(4)	-66(4)	63(3)	-13(4)
C(6)	294(4)	302(4)	355(5)	26(3)	8(4)	6(3)

¹¹⁾ G. Germain, P. Main und A. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A 27, 368 (1971).

Tab.3 Interatomare Abstände, Bindungs- und Torsionswinkel von 3

Ziffern mit hochgestelltem "i" kennzeichnen Atome in symmetrieäquivalenten Positionen; (ⁱ) bezieht sich auf die Punkt-lage 1-x, y, $\frac{1}{2}$ - z gemäß der zweizähligen Achse im Molekül; (ⁱⁱ) führt in das über ein Inversionszentrum (nämlich dasjenige in x = $\frac{1}{4}$, y = $\frac{1}{4}$, z = 0) erzeugte Nachbarmolekül und entspricht somit der Lage $\frac{1}{2}$ - x, $\frac{1}{2}$ - y, -z.

Die Vorzeichen der Torsionswinkel sind wie bei Geise, Altona und Romers¹⁷⁾ (s. dort im Anhang) definiert.

a) Interatomare Abstände

O(1) - C(1)	1,428 (1) Å	H(01) - O(1)	0,90 (2) Å
O(2) - C(3)	1,221 (1)	H(21) - C(2)	0,99 (2)
C(1) - C(2)	1,561 (1)	H(41) - C(4)	0,99 (2)
C(1) - C(5 ⁱ)	1,534 (2)	H(42) - C(4)	0,97 (2)
C(1) - C(6)	1,535 (2)	H(51) - C(5)	0,97 (2)
C(2) - C(2 ⁱ)	1,547 (2)	H(52) - C(5)	0,99 (2)
C(2) - C(3)	1,514 (1)	H(61) - C(6)	1,01 (2)
C(3) - C(4)	1,512 (2)	H(62) - C(6)	0,97 (2)
C(4) - C(5)	1,532 (2)		
C(6) - C(6 ⁱ)	1,542 (2)		
O(1) ... O(2 ⁱⁱ)	2,836 (1)	H(01) ... O(2 ⁱⁱ)	1,94 (2)
O(1) ... O(2)	3,202 (1)	H(01) ... O(2)	2,89 (2)

b) Bindungswinkel

O(1) - C(1) - C(2)	110,77 (8)°	H(01) - O(1) - C(1)	110 (1)°
O(1) - C(1) - C(5 ⁱ)	103,78 (8)	H(21) - C(2) - C(1)	107 (1)
O(1) - C(1) - C(6)	109,78 (8)	H(21) - C(2) - C(2 ⁱ)	110 (1)
C(2) - C(1) - C(5 ⁱ)	107,12 (8)	H(21) - C(2) - C(3)	108 (1)
C(2) - C(1) - C(6)	111,46 (8)	H(41) - C(4) - H(42)	107 (2)
C(5 ⁱ) - C(1) - C(6)	113,66 (8)	H(41) - C(4) - C(3)	105 (1)
C(1) - C(2) - C(2 ⁱ)	108,43 (7)	H(41) - C(4) - C(5)	111 (1)
C(1) - C(2) - C(3)	112,03 (8)	H(42) - C(4) - C(3)	109 (1)
C(2 ⁱ) - C(2) - C(3)	111,51 (8)	H(42) - C(4) - C(5)	110 (1)
O(2) - C(3) - C(2)	120,19 (9)	H(51) - C(5) - H(52)	109 (2)
O(2) - C(3) - C(4)	120,40 (9)	H(51) - C(5) - C(1 ⁱ)	106 (1)
C(2) - C(3) - C(4)	119,35 (8)	H(51) - C(5) - C(4)	111 (1)
C(3) - C(4) - C(5)	114,60 (9)	H(52) - C(5) - C(1 ⁱ)	104 (1)
C(1 ⁱ) - C(5) - C(4)	115,29 (9)	H(52) - C(5) - C(4)	110 (1)
C(1) - C(6) - C(6 ⁱ)	115,34 (8)	H(61) - C(6) - H(62)	107 (2)
		H(61) - C(6) - C(1)	106 (1)
O(1) - H(01) ... O(2 ⁱⁱ)	172 (2)	H(61) - C(6) - C(6 ⁱ)	110 (1)
H(01) ... O(2 ⁱⁱ) - C(3 ⁱⁱ)	115 (1)	H(62) - C(6) - C(1)	108 (1)
		H(62) - C(6) - C(6 ⁱ)	110 (1)

c) Torsionswinkel

C(1) - C(6) - C(6 ⁱ) - C(1 ⁱ)	39,0°
C(2) - C(1) - C(6) - C(6 ⁱ)	-45,3
C(2 ⁱ) - C(2) - C(1) - C(6)	59,0
C(1 ⁱ) - C(2 ⁱ) - C(2) - C(1)	-65,8
C(2 ⁱ) - C(2) - C(3) - C(4)	-39,7
C(1 ⁱ) - C(2 ⁱ) - C(2) - C(3)	58,0
C(5) - C(1 ⁱ) - C(2 ⁱ) - C(2)	-65,9
C(4) - C(5) - C(1 ⁱ) - C(2 ⁱ)	56,1
C(3) - C(4) - C(5) - C(1 ⁱ)	-37,0
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	28,3

sam aufgefangen¹⁴⁾. Um einen Eindruck von dem Grad der Verdrillung zu erhalten, wurden die Winkel berechnet, unter denen sich zwei im Sechsring gegenüberliegende Bindungen kreuzen, wobei man entlang der durch die Bindungsmittelpunkte laufenden Achse blickt. Als Beispiel diene Abb. 2. Die auf den Betrachter zugerichteten zweizähligen Achsen laufen durch die Mittelpunkte der Bindungen C(2)–C(2ⁱ) und C(6)–C(6ⁱ) des mittleren Cyclohexanringes; C(2)–C(2ⁱ) und C(6)–C(6ⁱ) kreuzen sich unter einem Winkel von 14.4°. In den beiden anderen einander gleichwertigen Blickrichtungen beträgt der Wert 7.0°. Im Cyclohexan sind die Winkel natürlich Null. Für Cyclohexanon-Ringe verliert diese Art der Beschreibung an Wert, weil im Cyclohexanon selbst¹⁵⁾ wegen der Abflachung des Ringes um die Ketogruppe herum von Null abweichende Winkel¹⁶⁾ auftreten. Die oben definierten Winkel für den Cyclohexanonring von **8** betragen 19.6° für das Paar C(1ⁱ)–C(2ⁱ), C(3)–C(4), 11.2° für das Paar C(2)–C(2ⁱ), C(4)–C(5) und 8.6° für das Paar C(1ⁱ)–C(5), C(2)–C(3).

Zur Konformationsanalyse geeigneter sind besonders im letzten Fall die in Tab. 3 aufgeführten Torsionswinkel zusammen mit den zugehörigen Bindungswinkeln. Vergleichswerte idealisierter Konformationen sind von *Hendrickson*¹⁴⁾ angegeben worden. Weiteres Vergleichsmaterial und Bemerkungen zur Definition von Torsions(„Dieder“-)Winkeln findet man in der Analyse von *Geise, Altona* und *Romers*¹⁷⁾. Auch auf die Arbeit von *Lambert, Carhart* und *Corfield*¹⁸⁾ sei hingewiesen.

Verwendet man den Cyclohexan-Sessel ($\bar{3}m$ -Symmetrie) mit seinen sechs Valenzwinkeln Θ von 111.5°¹⁹⁾ im Ring als Standard, so ergibt sich für die zugehörigen sechs Torsionswinkel $|\Phi| = 54.7^\circ$, wobei die Vorzeichen einer fortlaufenden Folge von Φ -Werten beim Sessel alternieren¹⁷⁾. Beträchtlich erniedrigte Torsionswinkel²⁰⁾, die im allgemeinen gemeinsam mit vergrößerten Valenzwinkeln auftreten, zeigen eine Abflachung des Ringes in dem jeweiligen Segment an, während erhöhte Torsionswinkel²⁰⁾ für eine verstärkte Auffaltung der Ringgeometrie kennzeichnend sind. In Tab. 4 sind die charakteristischen Winkelfolgen für **8** und einige weitere Verbindungen zusammengetragen. Die Zuordnung zu der Bezeichnung eines Atoms in der jeweiligen Originalarbeit ist durch den Valenzwinkel eindeutig festgelegt. Im Fall der Cyclohexanonringe erhält das den Carbonylsauerstoff tragende C-Atom die Numerierung (1).

Signifikant verkleinerte bis normale Bindungswinkel liegen in dem Teil des Molekülgerüsts (C(1)–C(2)–C(2ⁱ)–C(1ⁱ)) vor, der entweder allen drei Sechsringen oder zumindest zwei Ringen gemeinsam ist. Die um bis zu 10° auffällig erhöhten Torsionswinkel sprechen dafür, daß unter den geometrischen Gegebenheiten um die Verknüpfung

14) *J. B. Hendrickson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4537 (1961); ebenda **85**, 4059 (1963).

15) *Y. Ohnishi* und *K. Kozima*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 1323 (1968); *C. Romers*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **75**, 956 (1956).

16) Nur ein Winkel beträgt exakt 0° wegen der Spiegelsymmetrie (Punktgruppe *m*).

17) *H. J. Geise*, *C. Altona* und *C. Romers*, *Tetrahedron* **23**, 439 (1967).

18) *J. B. Lambert*, *R. E. Carhart* und *P. W. R. Corfield*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3567 (1969).

19) *F. C. Davis* und *O. Hassel*, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181 (1963); *H. J. Geise*, *H. R. Buys* und *F. C. Mijlhoff*, *J. Mol. Struct.* **9**, 447 (1971); – *O. Bastiansen*, *L. Fernholt*, *H. M. Seip*, *H. Kambara* und *K. Kuchitsu*, *J. Mol. Struct.* **18**, 163 (1973).

20) Abweichungen < 2–3° vom Standardwert haben sicher keine Bedeutung.

fungsstellen der vier tertiären Kohlenstoffatome herum Spannung herrscht. Die drei „Sessel“ lassen sich eben nicht völlig spannungsfrei verknüpfen. Ein Abbau dieser Spannung wird offenbar durch die merkliche Abflachung der Ringe in den außenliegenden Segmenten erwirkt, was sowohl in der das *cis*-Decalingerüst überspannenden Äthanobrücke wie in den Cyclohexanonbügeln zum Ausdruck kommt. Ins Auge fällt hier die Korrelation zwischen den aufgespreizten Bindungswinkeln im Ring und den erheblich verkleinerten Torsionswinkeln. Beim Cyclohexanon wird durch die ebene Anordnung um den sp²-Kohlenstoff der Ketogruppe herum natürlich von vornherein eine Abflachung des Ringes erzwungen (siehe Beispiele in Tab. 4). Der Vergleich mit Cyclohexanon selbst und mit 4,4-Diphenylcyclohexanon zeigt jedoch, daß dieser Effekt bei **8** viel stärker ausgeprägt ist als es sich durch den letztgenannten Gesichtspunkt allein erklären ließe.

Tab. 4: Bindungswinkel $\theta(1)$ und Beiträge der Torsionswinkel $\phi(1, i+1)$ ^{*)} einzelner Sechsringe in der Sesselform

Verbindung	$\theta(1)$	$\theta(2)$	$\theta(3)$	$\theta(4)$	$\theta(5)$	$\theta(6)$	$ \phi(1,2) $	$ \phi(2,3) $	$ \phi(3,4) $	$ \phi(4,5) $	$ \phi(5,6) $	$ \phi(6,1) $
Cyclohexan ¹⁹⁾	111,5	111,5	111,5	111,5	111,5	111,5	54,7	54,7	54,7	54,7	54,7	54,7
\bar{g} , Ring -C(1)-	111,1	55,9
C(2)-C(2 ¹)-C(1 ¹)-	111,4	54,9
C(6 ¹)-C(6)	111,5	108,4	101,4	111,5	115,3	115,3	59,0	65,8	59,0	45,3	39,0	45,3
Cyclohexanon ¹⁵⁾	117,0	109,6	101,8	106,6	107,8	109,6	46,8	56,7	70,0	70,0	56,7	46,8
\bar{g} , Ring -C(3)-	119,4	111,5	101,4	107,1	115,3	114,6	39,7	58,0	65,9	56,1	37,0	28,3
C(2)-C(2 ¹)-C(1 ¹)-
C(5)-C(4)
4,4-Diphenyl- cyclohexanon ¹⁸⁾	116,8	110,5	111,6	105,9	113,8	115,2	43,6	54,8	60,9	56,3	48,3	40,8

^{*)} Die Schreibweise $\phi(1, i+1)$ ist eine Kurzform für $\phi(i-1, 1, i+1, i+2)$

[C148/76, Tab. 4]

Wie in Abb. 2 dargestellt und in Tab. 3 durch Abstände und Winkel näher belegt ist, bildet **8** nicht intramolekulare sondern intermolekulare Wasserstoffbrücken aus, wodurch die Moleküle zu langen Ketten, in der Richtung mit dem kristallographischen Symbol $|101|$ vernetzt werden. Mit einem O—H...O-Abstand von 2,836 Å gehören die Brücken dem schwachen asymmetrischen Typ an. Zwischen den Ketten werden die üblichen Berührungsabstände nicht nennenswert unterschritten. Der kürzeste Kontakt beträgt 2,55 Å für die Atome H(51)...O(2iii) (iii bezeichnet die der C-Zentrierung entsprechende Punktlage).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützung, Herrn Dr. U.-I. Záhorszky für die Aufnahme der Massenspektren. Herrn Dr. Bernhard Deppisch sind wir für die Nutzungsmöglichkeit des Vierkreis-Diffraktometers zu Dank verpflichtet, ebenfalls danken wir den Mitarbeitern der Rechenzentren an den Universitäten York und Karlsruhe.

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop, nicht korrigiert; IR: Perkin Elmer 421; UV: Cary 14; NMR: Varian A-60, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT CH-5; DC: Kieselgel G, Merck, die Platten wurden 1 h bei 120°C getrocknet. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel von Merck unter 0.08 mm verwendet. Lösungen wurden stets am Rotationsverdampfer abgedampft.

3,6-Dioxo[8](2,5)-furanophan (4): 6.0 g Furanophan (3)⁵⁾ wurden fein gepulvert 3 d bei Raumtemp. in 50 ml 80proz. Ameisensäure gerührt und dann das Lösungsmittel bei 30°C i. Vak. abgezogen. Den Rückstand trocknete man über Nacht i. Vak.-Exsikkator über KOH und nahm ihn in 50 ml Benzol auf, wobei 0.3 g 7 ungelöst blieben. Die Lösung engte man ein und chromatographierte an SiO₂ (0.05–0.5 mm) mit CHCl₃. Das am schnellsten wandernde Hauptprodukt lieferte nach Umkristallisieren aus Cyclohexan/Äther (80:20) 5.1 g (85%) farblose Nadeln vom Schmp. 111°C, die zur Analyse bei 60°C und 1 Torr sublimiert wurden.

MS: *m/e* 206 (M[⊕]). — NMR (CDCl₃): δ 5.76 (2), δ 2.71 (4), A₂B₂ m 2.71 ppm (8). — IR (KBr): ν_{CO} 1712 cm⁻¹.

C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 Gef. C 69.87 H 6.83

Dioxim von 4: 206 mg 4 wurden in 10 ml Methanol mit einer gesätt. Lösung von 210 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 330 mg Natriumacetat in H₂O versetzt. Nach einigen min bildeten sich farblose Kristalle, nach 5 h wurde abgesaugt und 200 mg (88%) glänzende Nadeln vom Schmp. 175°C (Methanol) erhalten.

NMR (CDCl₃): δ 8.45 (2 OH), δ 5.88 (2), m 2.99 (4), m 2.52 (4), δ 2.13 ppm (2).

C₁₂H₁₆N₂O₃ (236.3) Ber. C 61.00 H 6.83 N 11.86 Gef. C 60.71 H 6.87 N 12.04

1-Hydroxybicyclo[6.4.0]dodecan-4,7,10-trion (7): 10.0 g 3 wurden in 500 ml 80proz. Ameisensäure 15 min unter Rückfluß gekocht, die rotbraune Lösung eingengt und der Rückstand so oft mit Benzol i. Vak. abgedampft, bis er nur noch schwach nach Ameisensäure roch. Dann nahm man den Rückstand in 200 ml CHCl₃ auf, wobei 0.7 g 8 ungelöst blieben, und erhielt aus der Lösung nach Einengen und zweimaligem Umkristallisieren aus CHCl₃ 8.5 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 155–157°C (Zers.).

MS: *m/e* 224 (70%, M[⊕]), 206 (– H₂O, 20%), 196 (– CO, 5%), 178 (206 – CO, 10%). — IR (KBr): 3409 (OH), 1716 cm⁻¹ (C=O); (CCl₄): 3603 cm⁻¹ (OH). — NMR ([D₆]Aceton): δ 5.13 ppm (1 OH), τ 3.17 (1 tert. CH, *J* = 7, 1 Hz), m 1.8–2.9 ppm (14).

C₁₂H₁₆O₄ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 63.99 H 7.09

Acetat von 7: Aus 2.24 g 7 erhielt man in Pyridin/Acetanhydrid nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemp., Abdampfen und dreimaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus *n*-Hexan mit Aktivkohle 1.40 g (53%) farblose Kristalle vom Schmp. 97°C.

IR (KBr): kein OH, 1724 (COCH₃), 1705 cm⁻¹ (C=O). — NMR (CDCl₃): δ 2.08 (3), m 1.9–3.2 ppm (15).

C₁₄H₁₈O₅ (266.3) Ber. C 63.14 H 6.81 Gef. C 63.09 H 6.77

Methyläther von 7: Eine Lösung von 2.24 g 7 in 40 ml absol. Dioxan wurde mit 3.0 g Methyljodid und 4.6 g Silberoxid 24 h bei Raumtemp. gerührt. Filtrieren, Abdampfen, Chromatographie des Rückstandes an SiO₂ mit CHCl₃ und Umkristallisieren aus Benzol/*n*-Hexan (1:1) lieferten 1.75 g (73%) farblose Nadeln vom Schmp. 118°C.

IR (KBr): kein OH, 1709 cm⁻¹ (C=O).

C₁₃H₁₈O₄ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 65.37 H 7.66

Tritosylhydrazon von 7: Zu einer gesätt. Lösung von 224 mg **7** in H₂O gab man eine gesätt. Lösung von 520 mg *p*-Tolylsulfonylhydrazin in Äthanol und 0.2 ml Eisessig, kochte kurz auf und ließ über Nacht stehen. Der dicke farblose Niederschlag ergab nach Waschen mit wenig Äthanol und Trocknen 719 mg (98%) vom Schmp. 170°C (Zers.).

IR (KBr): 3530, 3440, 331 \pm , 3232 cm⁻¹ (OH und NH), kein C=O.

C₃₃H₄₀N₆O₇S₃ (728.1) Ber. C 54.44 H 5.54 N 11.54 Gef. C 53.89 H 5.76 N 11.13

Tris-dithiolanderivat von 7: Aus 2.24 g **7** erhielt man in 100 ml Eisessig mit 5.0 g Dithioglycol und 25 ml Bortrifluorid-äther über Nacht bei Raumtemp. nach Absaugen, Waschen mit Eisessig sowie Äther und Trocknen 3.7 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 253°C (Zers.).

IR (KBr): 3562 cm⁻¹ (OH), kein C=O.

C₁₈H₂₈OS₆ (452.0) Ber. C 47.83 H 6.24 S 42.49 Gef. C 47.58 H 6.21 S 42.22

Wolff-Kishner-Reduktion von 7: Eine Lösung von 2.24 g **7** und 3.5 g 85proz. Hydrazinhydrat in 10 ml Triglycol wurde 1 h gerührt, dann mit 6.8 g gepulvertem KOH versetzt und 2 h gekocht, wobei sich unter Braunfärbung der Lösung und N₂-Entwicklung eine farblose Substanz am Kühler sammelte. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man durch Sublimation i. Vak. bei 50°C 560 mg (33%) Cyclododecan, das durch den Schmp. 58–59°C, das NMR-Spektrum und GC-Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wurde.

1,4-Dihydroxytricyclo[6.4.0^{0,9}]dodecan-7,10-dion (8): 9.4 g **3** wurden in 500 ml 80proz. Ameisensäure 2 h unter Rückfluß gekocht, dann das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der braune Rückstand in 100 ml CHCl₃ aufgenommen. Dabei blieben 1.8 g (19%) fast farblose Kristalle zurück, die nach Umkristallisieren aus Aceton farblos anfielen und bei 230°C unter Zers. schmolzen. Aus der Chloroformlösung konnten wie oben noch 45% **7** isoliert werden. Die für die Röntgenstrukturanalyse verwendeten Kristalle wurden durch Sublimation i. Hochvak. bei 170–190°C erhalten.

MS: *m/e* 224 (M⁺, 1%), 206 (– H₂O, 10%), 178 (206 – CO, 4%)... – IR (KBr): 3403 (OH), 1706, s 1685, 1680 cm⁻¹ (C=O). – NMR (Pyridin): s 6.40 (2 OH), verbr. s 3.38 (2 tert. CH), m 2.1–3.2 (CH₂, 12H).

C₁₂H₁₆O₄ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.22 H 7.11

Gelbes ungesättigtes Diketon A: Die vereinigten Filtrate von Ansätzen mit insgesamt 34.0 g **4**, aus denen **7** und **8** isoliert worden waren, wurden nach Abziehen des Lösungsmittels nochmals 5 h in 300 ml 80proz. Ameisensäure gekocht und anschließend i. Vak. abgedampft. Der orangebraune Rückstand (9.7 g) wurde dreimal hintereinander an SiO₂ mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Aus der braungelben Hauptzone erhielt man 3.7 g bräunlich-gelbe Kristalle; mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton ergab dann 2.4 g (ca. 7%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 169–170°C, die bei 100–110°C i. Hochvak. sublimieren.

MS: *m/e* 188 (M⁺, 69%), 150 (– CO, 100%). – IR (KBr): C=O 1692, C=C 1652, 1619, 1599; (CHCl₃): 1694, 1661, 1624, 1599 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): d 6.07 (1 olefin. CH, *J* ca. 2.6 Hz), m 1.6–3.0 ppm, Spitze bei 2.77 (10H). – UV (C₂H₅OH): λ_{max} (ε) 302 nm (27900), s 312 (23600), s 365 (ca. 300); (Cyclohexan): s 286 (23200), 295 (28400), 307 (20600), 339 (270), 354 (260), s 375 (160).

C₁₂H₁₂O₂ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.48 H 6.41

Farbloses ungesättigtes Diketon B: 224 mg **7** wurden unter N₂ in 10 ml 0.1 N NaOH gegeben, wobei sofort Grünfärbung auftrat, die nach wenigen Sekunden in Blau umschlug. Gleichzeitig bildeten sich farblose Kristalle, die nach 10 min abgesaugt, mit H₂O gewaschen und aus Methanol umkristallisiert wurden: 75 mg (40%) farblose Nadeln vom Schmp. 264°C.

MS: m/e 188 (M^+ , 43%), 171 (3%), 160 (— CO, 100%). — IR (KBr): C=O 1692, C=C 1620; (CHCl_3): 1693, 1632 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3): verbr. s 3.14 (4H), 2.58 (8H). — UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} (ϵ) 320 nm (284), 267 (681), 226 (30000).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.62 H 6.46

Ermittlung der Reflexintensitäten und Strukturverfeinerung von 8

Zur Strukturbestimmung geeignete Kristalle wurden durch Sublimation erhalten. Von einem Einkristall mit den Abmessungen $0.4 \times 0.35 \times 0.3 \text{ mm}^3$ wurden unter Verwendung monochromatischer $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) die Intensitäten von 1801 kristallographisch unabhängigen Reflexen mit Hilfe eines Picker-FACSI-Diffraktometers gesammelt. Die Messung erfolgte im Bereich $4^\circ < 2\theta < 64^\circ$ nach der $\omega - 2\theta$ Technik. Bei der nachfolgenden Korrektur der Reflexintensitäten wurden der Untergrund, der Lorentzfaktor sowie der Polarisationsfaktor berücksichtigt. Absorptionseinflüsse durften im Hinblick auf den niedrigen Absorptionskoeffizienten $\mu = 1.2 \text{ cm}^{-1}$ vernachlässigt werden. Insgesamt 337 Reflexe, die sich nicht signifikant vom Untergrund abhoben ($I < 3\sigma$), wurden bei den späteren R -Wert-Berechnungen als „nicht beobachtet“ eingestuft.

Das mit Hilfe direkter Methoden gefundene Strukturmodell wurde einer Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Rechenprogramm CRYLSQ²¹⁾ (ungeblockte Matrix) unterworfen. Als Atomformfaktoren von C und O dienten die nach Cromer und Mann²²⁾ berechneten Werte. Die Atomfaktoren der H-Atome wurden den International Tables²³⁾ entnommen. Eine Gewichtsfunktion wurde so gewählt, daß die gewichteten Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren $w(|F_o| - |F_c|)^2$ von F_o weitgehend unabhängig waren. Die Verfeinerung, in die auch die Ortskoordinaten der H-Atome einbezogen wurden, führte zu dem abschließenden R -Wert von 4.3% für die 1464 „beobachteten“ Reflexe ($R = 5.4\%$ unter Einschluß der „nicht beobachteten“ Reflexe).

²¹⁾ J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, The X-Ray System of Crystallographic Programs, 1970.

²²⁾ D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).

²³⁾ International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III. Table 3.3.1A, Kynoch Press, Birmingham 1968.