

Asterane, XIII¹⁾**Synthese des Tetraasterans durch Photodimerisierung von 3,6-Dihydrophthalsäure-anhydrid**

Hans-Günter Fritz, Hans-Martin Hutmacher, Hans Musso, Göran Ahlgren*), Björn Åkermark*) und Rolf Karlsson***)*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe*,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Abteilung für Organische Chemie der Königlichen Technischen Hochschule*),
S-10044 Stockholm 70, und
Arrhenius Laboratorium**) Universität Stockholm,
S-10405 Stockholm, Schweden

Eingegangen am 23. März 1976

Bei der Belichtung von 3,6-Dihydrophthalsäure-anhydrid (1) in Äther, Aceton und Dioxan werden neben monomeren Produkten (2–4) das käfigdimere Tetraasterantetracarbonsäure-dianhydrid 8 sowie die offenen *trans*-Dimeren 6 und 7 isoliert. Der Abbau von Tetraasteran-1,4,5,8-tetracarbonsäure (12) mit Bleitetraacetat und *N*-Chlorsuccinimid ergibt über das Tetrachlortetraasteran 13 das unsubstituierte Tetraasteran (Pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan, 14). Die Strukturen von 6 und 12 wurden durch Röntgenanalyse bestätigt. Der Substituenteneinfluß auf den Zerfall von Tetraasteranderivaten im Massenspektrometer wird angedeutet.

Asteranes, XIII¹⁾**Synthesis of Tetraasterane by Photodimerisation of 3,6-Dihydrophthalic Anhydride**

The cage dimeric tetraasterantetracarboxylic dianhydride 8 as well as the open *trans* dimers 6 and 7 have been isolated among monomeric products (2–4) on irradiation of 3,6-dihydrophthalic anhydride (1) in ether, acetone, and dioxane. Unsubstituted tetraasterane (pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecane, 14) is obtained by degradation of tetraasterane-1,4,5,8-tetracarboxylic acid (12) with lead tetraacetate and *N*-chlorosuccinimide via the tetrachlorotetraasterane 13. The structures of 6 and 12 have been confirmed by X-ray analysis. The influence of substituents on fragmentation patterns of tetraasterane derivatives in the mass spectrometer is indicated.

Die Belichtung des 3,6-Dihydrophthalsäure-anhydrids (1) wurde erneut, gleichzeitig und unabhängig, in zwei Laboratorien mit ganz verschiedener Zielsetzung untersucht. In dieser Mitteilung wird gemeinsam über die Produkte und deren Umwandlungen berichtet.

¹⁾ XII. Mittel.: H.-M. Hutmacher, H. G. Fritz und H. Musso, *Angew. Chem.* **87**, 174 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 180 (1975).

Auf der einen Seite war die Wechselwirkung der Doppelbindungen im 1,4-Cyclohexadien bei photochemischer Anregung von mechanistischem Interesse^{2,3}. Zum anderen erschien es nach allen bisher gescheiterten Versuchen zur Synthese des unsubstituierten Tetraasterans^{4,5} erfolgversprechend, die Photodimerisierung eines substituierten 1,4-Cyclohexadiens zu studieren, in dem die Doppelbindungen unterschiedlich durch Licht anregbar sind. Die Substituenten mußten also die eine Doppelbindung aktivieren und, falls eine Käfigdimerisierung eintritt, sich entfernen lassen.

Es sei hier erwähnt, daß die Belichtung von Dimethylbenzochinonen Käfigdimere liefert^{6,7}, die von Benzochinon selbst⁸ oder halogenierten Benzochinonen jedoch nicht; dabei entstehen offene *trans*-Dimere. 1,4-Cyclohexadien ließ sich bisher nicht zu Tetraasteran (14) photodimerisieren, die Dimeren des 1,3-Diens sind ebenfalls für eine Tetraasteransynthese unbrauchbar⁹. Die Photochemie von 3,6-Dihydrophthalsäure-anhydrid (1) ist schon von *Druckrey*, *Arguelles* und *Prinzbach*³ sowie von *Askani*¹⁰ untersucht worden. Dabei wurde das Isomere 2³ gefunden und die Bildung eines schwer löslichen Niederschlages beobachtet, der als Polymeres angesehen und nicht aufgeklärt wurde. Allerdings hat *Druckrey*³ bereits in seiner Dissertation dafür an Hand des Massenspektrums dimere Formeln diskutiert; wir erfuhren davon erst nach Abschluß unserer Versuche.

Wird 1 mit dem Licht einer Hg-Hochdrucklampe durch Pyrex-Glas bestrahlt, so sollte die substituierte Doppelbindung bevorzugt angeregt werden. Reagiert diese mit den Doppelbindungen eines zweiten Moleküls 1 in einer 2+2-Cycloaddition, so sind vier Produkte möglich, von denen nur 5 rasch zum Käfigdimeren mit Tetraasteranstruktur weiter reagieren sollte. Belichtet man 1 in Äther, Aceton oder Dioxan, so scheidet sich nach einigen Stunden ein schwer löslicher Niederschlag ab. In der Lösung wurde bereits die Verbindung 2 nachgewiesen³, auch das Tetrahydrophthalsäure-anhydrid 3 und Phthalsäure-anhydrid (4) konnten jetzt daraus isoliert werden.

Der Niederschlag läßt sich durch Sublimation im Hochvakuum und Kristallisation in drei dimere Anhydride auftrennen, die durch Natriummethanolat in Methanol und anschließende Reaktion mit Diazomethan in die Tetramethylester übergeführt wurden. Die Konstitution dieser Verbindungen, über die bereits kurz berichtet wurde^{1,11,12}, ergibt sich aus den spektroskopischen Daten der Anhydride und Methylester (Tab. 1) und der Tatsache, daß sie bei weiterem Belichten unverändert bleiben.

Das am schwersten lösliche und auffallend hoch bei 510°C schmelzende Dimere erhält man in ca. 10% Ausbeute, wenn man in Dioxan belichtet und den nach einem Tag

²) G. Ahlgren, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 989.

³) E. Druckrey, M. Arguelles und H. Prinzbach, *Chimia* **20**, 432 (1966); E. Druckrey, Dissertation, Univ. Freiburg 1966, S. 114.

⁴) J. P. Chesick, J. D. Dunitz, U. v. Gizycki und H. Musso, *Chem. Ber.* **106**, 150 (1973).

⁵) H. G. Fritz, H. Henke und H. Musso, *Chem. Ber.* **107**, 3164 (1974).

⁶) R. C. Cookson, D. A. Cox und J. Hudec, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4499.

⁷) H. Hopf und H. Musso, *Chem. Ber.* **106**, 143 (1973).

⁸) E. H. Gold und D. Ginsburg, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 15; U. v. Gizycki, *Liebigs Ann. Chem.* **753**, 1, 6 (1971).

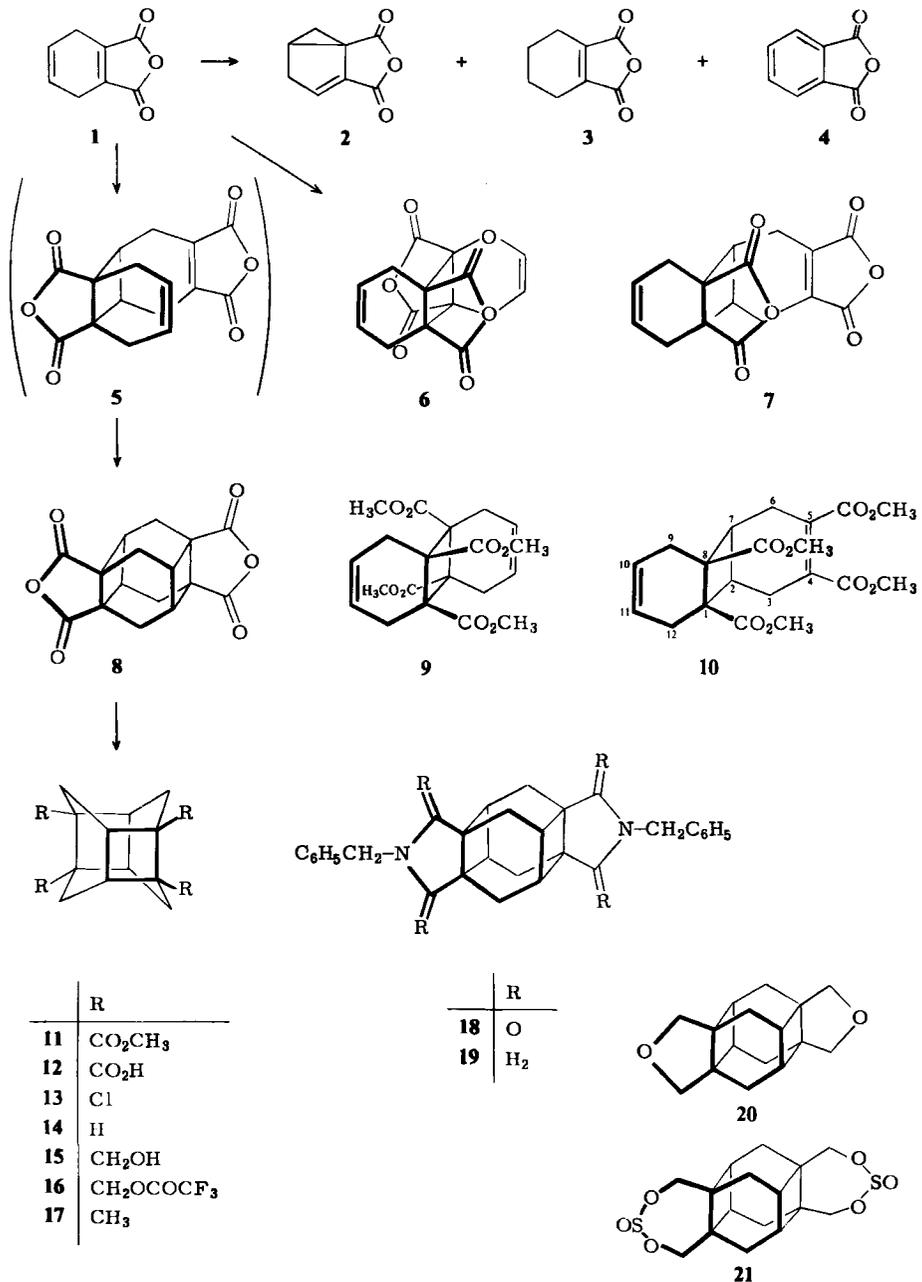
⁹) G. O. Schenck, S.-P. Mannsfeld, G. Schomburg und C. H. Krauch, *Z. Naturforsch., Teil B* **19**, 18 (1964); G. S. Hammond, D. Valentine und N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 5202 (1964).

¹⁰) R. Askani, Privatmitteil.

¹¹) G. Ahlgren und B. Åkermark, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 987.

¹²) H. G. Fritz, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1972.

gebildeten Niederschlag fraktioniert sublimiert. Die Tetraasteran-Konstitution **8** kann man dem NMR-Spektrum des besser löslichen Tetramethylesters **11** entnehmen, das keine Signale für Olefinprotonen enthält, vier isochrome Methoxygruppen (3.67 ppm)



anzeigt und ein ABX-Multiplett für die vier CH—CH₂-Gruppierungen. Die Struktur **8** wird durch die Röntgenanalyse¹³⁾ an der aus **8** erhaltenen Tetracarbonsäure **12** bewiesen (Abb. 1).

Das etwas besser lösliche symmetrische *trans*-Kopf-Kopf-Dimere **6** vom Schmp. 327°C erhält man am besten beim Belichten in Äther oder Aceton mit ca. 8%. Das NMR-Spektrum des Tetramethylesters **9** zeigt vier isochrone Olefinprotonen als Triplet bei 5.58 ppm, wieder vier äquivalente Methoxygruppen (3.62) und das AB-Quartett für die vier CH₂-Gruppen bei 2.70 ppm an. Auch hier bestätigt die Röntgenstrukturanalyse die aus den Spektren abgeleitete Formel (Abb. 2).

Das dritte dimere Anhydrid vom Schmp. 260°C kann auch als Hauptprodukt mit 16% Ausbeute, neben Spuren **6** und **8**, isoliert werden, wenn man die Lösung von **1** in Äther mit Benzophenon sensibilisiert und 12 Tage am Sonnenlicht aufbewahrt. Da dieses Dimere im NMR-Spektrum ([D₆]DMSO) bei 5.86 ppm nur zwei Olefinprotonen aufweist, muß es sich um ein *trans*-Kopf-Schwanz-Produkt handeln, für das die Konstitution **7** vorgeschlagen wurde¹¹⁾. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigte aber später mehr als 8 Signale und das ¹H-NMR-Spektrum des Tetramethylesters **10** neben zwei Olefinprotonen (5.56 ppm) deutlich vier OCH₃-Gruppen an (3.24, 3.40, 3.43 und 3.45 ppm). Somit dürfte es sich um Isomere von **7** und **10** handeln, in denen die Lage der Doppelbindung (**9**, **10**) oder die Ringverknüpfung (**6**, **7**) noch bewiesen werden muß. Darüber soll zu gegebener Zeit berichtet werden.

Zunächst wollte es nicht gelingen, die Tetracarbonsäure **12** in den Grundkohlenwasserstoff **14** zu überführen. Der normale *Hunsdiecker*-Abbau und die Varianten nach *Christol* oder *Kochi* versagten. Es war auch nicht möglich, einen einheitlichen Tetra-*perester* herzustellen. Bei Versuchen, aus der Säure **12** ein Säurehalogenid darzustellen, wurde stets das Anhydrid **8** erhalten. Schließlich führte der *Grob*-Abbau¹⁴⁾ der Säure **12** mit Bleitetraacetat und *N*-Chlorsuccinimid in Eisessig/DMF zum 1,4,5,8-Tetrachlortetraaesteran (**13**). Die Ausbeute war zunächst gering, doch konnten zurückgewonnenes Ausgangsmaterial und partiell abgebaute Chlortetraaesteran-carbonsäuren immer wieder eingesetzt werden, bis ca. 20% erreicht wurden. Die Enthalogenerung von **13** verlief in *tert*-Butylalkohol/THF mit Lithium nicht vollständig; Natrium in Äthanol ergab das unsubstituierte Tetraaesteran (**14**) in 74% Ausbeute. Es schmilzt unzersetzt bei 324–325°C und liefert zwei intensitätsgleiche NMR-Signale bei 2.61 und 1.69 ppm als nur wenig verbreiterte Singulets; die Kopplungskonstante der Protonen am Brückenkopf mit den CH₂-Gruppen muß kleiner als 0.5 Hz sein (Tab. 1).

Zuletzt wurde noch versucht, den Tetraester **11** in das bereits bekannte Tetramethyltetraaesteran **17**⁴⁾ zu überführen. Dazu wurde **11** mit Lithiumalanat zum Tetraalkohol **15** reduziert. Dieser reagierte mit Tosylchlorid in Pyridin zum Asterapropellan-bisäther **20** und ergab mit Thionylchlorid nicht die Chlormethyl-Verbindung, sondern das cyclische Bissulfid **21**.

Die räumliche Nähe der Substituenten in 1,8- und 4,5-Stellung vereitelte bisher alle weiteren Reduktionsversuche an **15** und einigen Derivaten. Die Tetracarbonsäure **12** geht beim Erhitzen bis 200°C glatt wieder in das Anhydrid **8** über.

¹³⁾ G. Ahlgren, B. Åkermark und R. Karlsson, Acta Chem. Scand. 25, 759 (1971).

¹⁴⁾ K. B. Becker, M. Geisel, C. A. Grob und F. Kuhnen, Synthesis 1973, 493.

Die NMR-Spektren (Tab. 1) belegen die Konstitution für alle Verbindungen, auffallend sind die großen Unterschiede in der chemischen Verschiebung der AB-Signale für die $-\text{CH}_2-\text{X}$ -Gruppen bei **15** und **20** von ca. 0.8 ppm. Da dieser Effekt im Trifluoressigsäure **16** von **15** fortfällt, muß die Rotation der OH-Gruppen in **15** offenbar durch Wasserstoffbrücken stark eingeschränkt sein.

Tab. 1. NMR-Protonensignale der Tetraasteranderivate; δ in ppm
Kopplungskonstanten in Hz darunter in ()

Lösungsmittel	Gerüst			Substituenten		CO_2CH_3 OH
	$-\text{CH}_2-$ A	B	CH	$-\text{CH}_2-$ A	B	
11 CDCl_3	dt 1.87 (15.0;	dt 2.14 1.5)	t 3.19 (1.5)			s 3.67
13 Chlorbenzol 130°C	dt 1.87 (15.5;	dt 2.11 1.5)	m 2.81 (1.5)			
14 CDCl_3	s 1.69		s 2.61			
15 $[\text{D}_6]\text{DMSO}$	d 1.32 (14.0)	d 1.82	s 2.00	dd 3.16 (6.5; 11.0;	dd 3.75 4.0)	dd 4.68 (6.5; 4.0)
Pyridin	dd 0.94 (13.5;	dd 1.78 1.0)	t 1.56 (\approx 1.0)	dd 2.90 (7.0; 11.0;	dd 3.69 4.0)	?
16 CDCl_3	d 1.62 (15.0)	d 1.86	s 2.51	s 4.42		
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	d 1.77 (15.0)	d 1.98	s 2.64	s 4.60		
20 CDCl_3	dd 1.43 (14.0;	dd 1.84 1.2)	t 2.35 (1.2)	d 3.19 (9.0)	d 3.87	

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bereits die Unterschiede in den Massenspektren der dimeren Anhydride **6**, **7** und **8** auf die Käfigstruktur von **8** hindeuten. Während die Molekülonen von **6** und **7** ($m/e = 300$) unter Umkehrung des photochemischen Bildungsweges so zerfallen, daß die $M^+/2$ -Ionen die Basispeaks ($m/e = 150$) bilden, wird der Basispeak im Spektrum von **8** ($m/e = 228$) durch Abspaltung von C_2O_3 ($M = 72$) aus dem Molekülion hervorgerufen, und die relative Intensität der M^+ - und $M^+/2$ -Ionen beträgt nur 2%. Es kann aber nicht allgemein den Massenspektren entnommen werden, ob das Grundgerüst den Tetraasterankäfig enthält. Es hängt, wie aus Tab. 2 ersichtlich, vielmehr von der Art der Substituenten ab, wie und wie leicht das Molekülion zerfällt. Ein Blick auf die Intensitätsverhältnisse der M^+ - und $M^+/2$ - bzw. $(M - X)^+$ - und $(M/2 - X)^+$ -Ionen zeigt, daß schon bei den Estern **9**–**11** andere Verhältnisse herrschen. Zwar hebt sich der Käfig **11** wieder deutlich von den anderen beiden ab, doch im Gegensatz zu den Anhydriden **6**–**8** ist der Basispeak im Spektrum von **11** das $M^+/2$ -Ion. Die Spektren der Tetracarbonsäure **12** und der Säure aus dem Anhydrid **6** gleichen sich, in beiden ist das $(M/2 - \text{H}_2\text{O})^+$ -Ion dominierend, das Subspektrum der Anhydride **6** und **8** ist kaum zu erkennen. Beim Vergleich der Tetraasteranderivate **12**–**21** fällt auf, daß die cyclischen Substituenten in **18**–**21** besonders im Bisimid **18** dem M^+ -Ion hohe Intensität verleihen, und Substituenten R wie Cl, H, CH_3 und CO_2H die Halbierung des Moleküls zu den $M^+/2$ - und $(M/2 - R)^+$ -Ionen begünstigen. Diese für die Massenspektrometrie sicher allgemein aufschlußreichen Befunde sollen aber hier nicht vertieft werden.

Tab. 2. Charakteristische Daten aus den Massenspektren der Photodimeren und Tetraastanderivate; m/e , I rel. Intensitäten in %, 70 eV

R, R	M^+ m/e	I	$M^+ - X$ m/e	I	M^{+2} m/e	I	$M^{+2} - X$ m/e	I	$M^{+2} - X$ I	105	104	91	X
6 CO-O-CO	300	0.1	228	1.5	150	100	78	13*	23	2	2	8	72 C ₂ O ₃
7		1.6		68		100		60			47	31	
8		2		100		2*		14*			36	9	
9 2 CO ₂ CH ₃	392	0.04	361/ 360	7/6	196	19	165/ 164	100/60	17	2	2	11	31 CH ₃ O 32 CH ₃ OH
10		2		17/12		43		100/83			16	3	18
11		18		30/37		100		46/53			29	4	20
12 2 CO ₂ H	336		318		168		150	100			18	6	18 H ₂ O 35 Cl
13 2 Cl	296	8	261	5	148	100	113	94					
14 2 H	160	38			80	63	79	100			15	25	1 H
15 2 CH ₂ OH	280	11	262	5	140	20	122*	19			33	100	18 H ₂ O
16 2 CH ₂ OCCF ₃	664	1	550	4	332	11	217/ 218*	61 19			100	55	114 CF ₃ CO ₂ H
17 2 CH ₃	216	24	201	2	108	100	93	68				25	15 CH ₃
18 CO-N-CO													
	478	100	450	9	239	17	211	8		15		65	28 CO
19 CH ₂ -N-CH ₂													
	422	48	331	17	211*	2	120*	5		6		100	91 CH ₂ C ₈ H ₅
	244	49			122*	33	120**	100			26	92	2 H, H ₂ ?
20 CH ₂ -O-CH ₂													
	372	23	308	10	186*	6	122	18		65	96	100	64 SO ₂
21 CH ₂ -OSO-CH ₂													

*) Diese Peaks liegen in einer Gruppe und sind nicht die intensivsten.

**) Die Zuordnung ist rein formal und nicht sicher.

Röntgenstrukturanalysen

Aus Dioxan kristallisierte Tetraasteran-tetracarbonsäure **12** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei zentrosymmetrischen Molekülen in der Elementarzelle: $Z = 2$, $a = 13.87(1)$, $b = 6.547(4)$, $c = 12.94(1)$ Å, $\beta = 104.81(5)^\circ$; gef. $D = 1.466$ (Flotation in Benzol/ CCl_4), ber. $D = 1.498$ g/cm³. In der Elementarzelle wurden zusätzlich zu **12** noch einige Atome gefunden, die in Übereinstimmung mit der zu klein gefundenen Dichte auf unregelmäßig verteilte Lösungsmittelmoleküle zurückgeführt werden. Die Struktur und die Bindungslängen sind aus Abb. 1 ersichtlich, die Lagekoordinaten und Winkel aus Tab. 3 und 4.

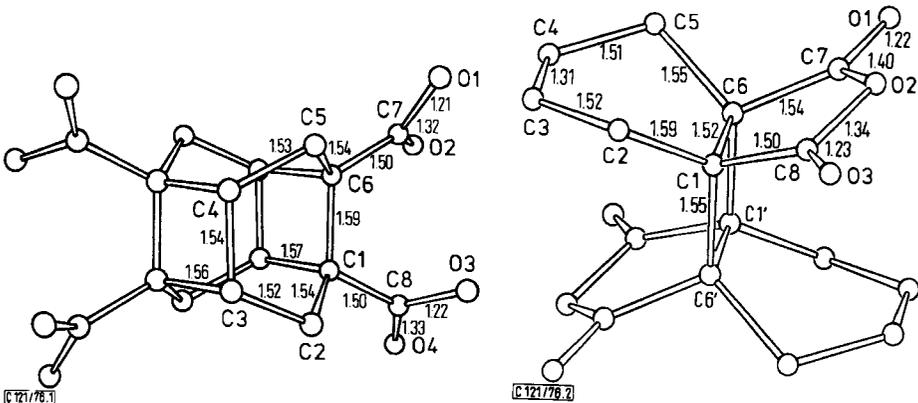


Abb. 1. Struktur und Bindungslängen (Å) der Tetraasteran-tetracarbonsäure **12**

Abb. 2. Struktur und Bindungslängen (Å) des *trans*-Kopf-Kopf-dimeren Anhydrides **6**

Das dimere Anhydrid **6** lieferte aus Dimethylsulfoxid Kristalle in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei zentrosymmetrischen Molekülen in der Elementarzelle: $Z = 2$, $a = 7.787(3)$, $b = 7.768(3)$, $c = 11.912(4)$ Å, $\beta = 116.70(2)$; gef. $D = 1.509$ (Flotation in Benzol/ CCl_4), ber. $D = 1.544$ g/cm³. Die Daten zur Struktur von **6** sind in Abb. 2 und Tab. 5, 6 enthalten und bestätigen ebenfalls den aus den Spektren abgeleiteten Vorschlag.

Tab. 3. Lagekoordinaten der Atome ($\times 10^4$) und Standardabweichungen in () für Tetraasteran-tetracarbonsäure **12**

	x	y	z		x	y	z
C1	762 (4)	478 (8)	1230 (4)	C7	2203 (4)	1748 (9)	423 (4)
C2	396 (4)	-1721 (8)	1313 (4)	C8	1403 (4)	1324 (9)	2256 (5)
C3	-304 (4)	-2358 (9)	252 (4)	O1	2423 (3)	3232 (7)	-27 (3)
C4	105 (4)	-1995 (8)	-735 (4)	O2	2878 (3)	656 (7)	1102 (4)
C5	1149 (4)	-1062 (8)	-476 (4)	O3	1692 (3)	3084 (7)	2337 (3)
C6	1181 (4)	855 (8)	214 (4)	O4	1577 (3)	68 (6)	3086 (3)

Tab. 4. Bindungswinkel in 12, Standardabweichungen in ()

C2-C1-C4	112.9° (0.4)	C4-C5-C6	109.8° (0.4)
C2-C1-C6	113.6° (0.4)	C1-C6-C3	90.3° (0.4)
C2-C1-C8	114.5° (0.5)	C1-C6-C5	113.2° (0.4)
C4-C1-C6	88.2° (0.4)	C1-C6-C7	116.3° (0.5)
C4-C1-C8	110.3° (0.4)	C3-C6-C5	112.8° (0.4)
C6-C1-C8	114.6° (0.4)	C3-C6-C7	115.6° (0.5)
C1-C2-C3	109.8° (0.4)	C3-C6-C7	108.1° (0.5)
C2-C3-C4	114.7° (0.4)	C6-C7-O1	124.8° (0.5)
C2-C3-C6	115.5° (0.5)	C6-C7-O2	112.8° (0.5)
C4-C3-C6	89.9° (0.4)	O1-C7-O2	122.1° (0.5)
C1-C4-C3	91.7° (0.4)	C1-C8-O3	122.3° (0.5)
C1-C4-C5	115.0° (0.4)	C1-C8-O4	115.5° (0.5)
C3-C4-C5	114.2° (0.4)	O3-C8-O4	122.1° (0.5)

Tab. 5. Lagekoordinaten der Atome ($\times 10^4$) und Standardabweichungen in () für das *trans*-Kopf-Kopf-dimere Anhydrid 6

	x	y	z		x	y	z
C1	4892 (13)	1374 (13)	26 (9)	C7	4239 (11)	-13 (14)	1536 (8)
C2	6355 (14)	2864 (15)	136 (10)	C8	3159 (13)	2064 (15)	120 (9)
C3	8356 (13)	2079 (15)	673 (10)	O1	4191 (9)	-853 (11)	2385 (6)
C4	8962 (14)	855 (15)	1547 (9)	O2	2924 (8)	1343 (9)	1063 (5)
C5	7712 (14)	84 (14)	2074 (10)	O3	2088 (9)	3241 (10)	-478 (7)
C6	5613 (13)	9 (14)	1030 (8)				

Tab. 6. Bindungswinkel in 6

C6-C1-C2	117.0°	O2-C7-O1	116.6°
C5-C6-C1	118.9°	C6-C7-O1	130.7°
C4-C5-C6	109.3°	O2-C8-O3	119.1°
C3-C4-C5	123.5°	O3-C8-C1	128.4°
C2-C3-C4	123.5°	C6-C1-C6'	91.4°
C1-C2-C3	107.7°	C1-C6-C1'	88.6°
C8-C1-C6	102.8°	C6'-C1-C2	118.3°
C7-C6-C1	104.4°	C7-C6-C5	112.2°
O2-C7-C6	112.1°	C8-C1-C2	111.7°
C8-O2-C7	107.5°	C1-C6-C5	113.2°
O2-C8-C1	112.3°		

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung, Herrn Dr. U. I. Záhorszky für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop (unkorr.); IR: Perkin-Elmer 421 in KBr; MS: Varian MAT CH-5 (Mol.-Massen s. Tab. 2); $^1\text{H-NMR}$: Varian A-60 und Joel 100 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WH 90, TMS als interner Standard.

3,6-Dihydrophthalsäure-anhydrid (1): In eine unter Rückfluß siedende Lösung von 114 g Acetylendicarbonsäure in 150 ml Dioxan leitete man durch eine Fritte 3 d lang einen schwachen Butadienstrom. Beim Abkühlen schieden sich 47 g farblose Kristalle ab. Aus der i. Vak. eingeengten Mutterlauge fielen noch gelbliche Kristalle aus, die mit Äther gewaschen wurden. Nach Umkristallisieren aus Essigester erhielt man insgesamt 64 g (43 %) farblose Tafeln vom Schmp. 147–149°C (Lit.¹⁵⁾ 147°C). — NMR (CDCl_3), δ in ppm: ps. s 3.15 (4); d 5.93 (2, $J = 1.2$ Hz).

Belichtungen von 1 wurden bei Raumtemp. unter Rühren mit einem schwachen N_2 -Strom mit einer Hg-Hochdrucklampe (Philips HPK 125 W) durchgeführt.

a) Quarz-Apparatur in Äther: 3.50 g **1** in 300 ml Äther ergaben nach 2 d 420 mg hellgrauen Niederschlag, der in 5 ml Aceton aufgenommen wurde. 82 mg blieben dabei ungelöst und ergaben bei der Sublimation i. Hochvak. bei 170°C 72 mg (2%) **6** vom Schmp. 327°C. Aus der Acetonlösung kristallisierten beim Einengen auf 2 ml 310 mg, die zweimal aus Aceton umkristallisiert wurden: 180 mg (5%) **7** vom Schmp. 260°C.

Aus dem Abdampfrückstand der Ätherlösung isolierte man nach Sublimation i. Vak. bei 40°C 244 mg (7%) **3** vom Schmp. 74°C (Lit.¹⁶⁾ 74°C) und bei 90°C 427 mg **4** vom Schmp. 129 bis 131°C (Lit.¹⁷⁾ 127, 127–128, 131.2°C). Der Rückstand ergab aus Benzol noch 47 mg Phthalsäure.

b) Pyrex-Apparatur: Aus einem Ansatz wie unter a) wurden erhalten: 254 mg (7%) **6** mit Schmp. 327°C, 169 mg (5%) **7** mit Schmp. 260°C, und aus dem Sublimationsrückstand sublimierten bei 250°C i. Hochvak. 17 mg (0.5%) **8** mit Schmp. 510°C (Zers.). Die Ätherlösung wurde nicht aufgearbeitet.

c) Pyrex-Apparatur in Aceton: 10.0 g **1** in 300 ml lieferten nach 24 h 0.90 g Niederschlag, der 300 mg **8** und 573 mg **6** ergab. Beim Einengen der Acetonlösung fielen noch 214 mg **6** aus. Bei der Sublimation des Abdampfrückstandes bei 40, 90 und 200°C erhielt man 70 mg **3**, 1.9 g **4** und 375 mg **7**.

d) Pyrex-Apparatur in Dioxan: Aus einer Lösung von 10.0 g **1** in 300 ml absol. Dioxan schieden sich bei 24 h Bestrahlen 1.30 g ab. Die Sublimation ergab 950 mg **8** und 350 mg **6**. Beim Einengen der orangefarbenen Dioxanlösung auf ca. 70 ml fielen noch 75 mg **6** aus, aus dem Abdampfrückstand konnten noch 45 mg **7** und etwas Ausgangsmaterial gewonnen werden.

trans-Kopf-Schwanz-dimeres Anhydrid, Isomeres von 7: Eine Lösung von 3.50 g **1** und 10 mg Benzophenon in 300 ml absol. Äther wurde in einem Kolben aus Jenaer Glas 12 d am Tageslicht bei häufigem Sonnenschein stehengelassen, wobei 374 mg eines farblosen kristallinen Pulvers ausfielen. Dieses wurde mit Äther gewaschen und mit ca. 50 ml Aceton ausgekocht. Dabei blieben 20 mg ungelöst und lieferten bei der Sublimation i. Hochvak. 15 mg **6** und 2 mg **8** (IR). Aus der Acetonlösung wurden durch Einengen und Umkristallisieren aus Aceton 327 mg (16%) **7** in farblosen Kristallen vom Schmp. 260°C isoliert. Aus der Ätherlösung ließen sich 1.50 g **1** zurück und 280 mg Phthalsäure gewinnen. Zur Analyse wurde **7** i. Hochvak. bei 170°C sublimiert. — IR: 3035, 2920, 1846, 1780 br., 1639, 1439, 1267, 1193, 1166, 1062, 1002, 918 br., 752, 723, 663, 610 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO), δ in ppm: verbr. AB-Typ-Signal 5.86 (2H, $J = \approx 12$ Hz), m 2.2–2.8 mit Spitze bei 2.52 (10H); $^{13}\text{C-NMR}$: 176.7, 174.1, 169.3, 164.8 (je 1C=O), 144.7,

¹⁵⁾ K. Alder und K. H. Backendorf, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 2199 (1938).

¹⁶⁾ A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 258, 145 (1890).

¹⁷⁾ Beilsteins Handbuch der Organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. 17, S. 469, Springer Verlag, Berlin 1933.

144.3 (C=C), 124.5, 124.2 (HC=CH), 52.2, 48.2 (je ein >C-), 36.9, 28.0, 26.3, 23.4, 22.5 (CH und CH_2).

trans-Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-4,10-dien-1,8:2,7-tetracarbonsäure-dianhydrid (*trans-Kopf-Kopf-dimeres Anhydrid 6*): Die Analysenprobe wurde nochmals fraktioniert bei 170°C i. Hochvak. sublimiert; farblose Kristalle vom Schmp. 327°C. — IR: 3055, 2962, 2942, 2902, 2850, 1878, 1843, 1825, 1776, 1637, 1434, 1316, 1265, 1216, 1210, 1094, 1045, 971, 947, 797, 725, 670, 627 cm^{-1} .

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan-1,8:4,5-tetracarbonsäure-dianhydrid, *Tetraaesteran-1,8:4,5-tetracarbonsäure-dianhydrid* (*trans-Käfig-dimeres Anhydrid, 8*): Die Sublimation dieser sehr schwer löslichen Verbindung bei 250°C i. Hochvak. liefert farblose Kristalle, die beim Erhitzen um 450°C braun werden und bei 510°C unter Zers. schmelzen. — IR: 2960, 2939, 1846, 1780, 1443, 1355, 1280, 1216, 1180, 1112, 1094, 1062, 1011, 911, 863, 767, 730, 717, 700, 697 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (300.3) Ber. C 64.00 H 4.03

6: Gef. C 63.87 H 3.98

7: Gef. C 64.01 H 4.04

8: Gef. C 64.22 H 4.05

Tetraaesteran-1,4,5,8-tetracarbonsäure (12): Eine Suspension von 1.00 g 8 in 50 ml 2 N NaOH wurde bei Raumtemp. 5 h gerührt, wobei sich bereits nach 20 min alles gelöst hatte. Ansäuern mit 2 N H_2SO_4 , Waschen des Niederschlages und 5 h Trocknen bei 80°C i. Hochvak. lieferte 970 mg (86%) eines farblosen Pulvers, das sich beim Erhitzen über 200°C in 8 umwandelt. — IR: 3300–2700 OH breit, 2985, 2933, 2580–2450 breit, 1777, 1711, 1660, 1444, 1434, 1389, 1317, 1279, 1265, 1222, 1190, 1162, 1086, 1020, 990, 955, 912, 865, 788, 759, 741, 718, 685, 670 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (336.3) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.18 H 4.83

Tetraaesteran-1,4,5,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (11): Eine Lösung von 100 mg Natrium in 30 ml absol. Methanol wurde mit 300 mg 8 versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann säuerte man die farblose, klare Lösung mit 2 N H_2SO_4 an und ätherte 3 mal mit je 30 ml aus. Die vereinigten Extrakte wurden 2 mal mit Wasser gewaschen und mit äther. Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Abdampfen und Umkristallisieren des Rückstandes aus Aceton ergaben 327 mg (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 221°C. — IR: 1727, 1713 cm^{-1} (C=O). — NMR (CDCl_3), δ in ppm: s 3.67 (4OCH₃), t 3.19 (4CH), AB dd 2.02 (4CH₂), $J_{AB} = 16$, $J_{AX} = J_{BX} = 1$ Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (392.4) Ber. C 61.21 H 6.17

9: Gef. C 60.95 H 6.26

10: Gef. C 61.24 H 6.22

11: Gef. C 60.92 H 6.11

Tetramethylester 9 des trans-Kopf-Kopf-Dimeren 6: Aus 300 mg 6 erhielt man wie bei 11 298 mg (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 160°C (Äthanol). — IR: 3040 (=C–H), 1742, 1727 (C=O), 1678 cm^{-1} (C=C). — NMR (CDCl_3), δ in ppm: t 5.58 (4=CH), s 3.62 (4OCH₃), AB dd 2.70 (4CH₂), $J_{AB} = 16$, $J_{AX} = J_{BX} = 1$ Hz.

Dimethylester-Anhydrid des trans-Kopf-Kopf-Dimeren 6: Säuert man die Lösung bei obigem Ansatz nach 1 h, gerade, wenn sich alles Anhydrid 6 gelöst hat, an und verfährt wie bei 11 angegeben, so erhält man beim Umkristallisieren des Produktes aus Äthanol 215 mg (62%) farblose Nadeln vom Schmp. 172°C. — IR: 3046 (=C–H), 1840, 1771 (O=C–O–C=O), 1734 (C=O), 1601 cm^{-1} (C=C). — NMR (CDCl_3), δ in ppm: m 5.82–6.00 (4=CH), s 3.73 (2OCH₃), m 2.20–3.00 (4CH₂).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (346.3) Ber. C 62.42 H 5.42 Gef. C 62.71 H 5.50

Tetramethylester des trans-Kopf-Schwanz-Dimeren, Isomeres von 10: 300 mg **7** ergaben wie bei **11** 217 mg (55%) farblose Kristalle vom Schmp. 120°C (Methanol). — IR: 1728 (C=O), 1620 cm⁻¹ (C=C). — NMR (CDCl₃), δ in ppm: br d 5.85 (2 =CH), ss 3.78, 3.76, 3.75, 3.69 (je ein OCH₃), m 2.60–2.70 (10H); (C₆D₆), br. d 5.56, ss 3.45, 3.43, 3.40, 3.24, m 1.70–2.90, Spitze bei 2.11.

N,N'-Dibenzyltetraasteran-1,8: 4,5-bis(dicarboximid) (**18**): 100 mg **11** wurden in Gegenwart von 10 mg Ammoniumchlorid in 1.0 ml Benzylamin 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Amins lieferte der Rückstand farblose Kristalle, die bei 200°C i. Hochvak. sublimierten, 127 mg (80%) mit dem Schmp. 300–301°C. — IR: 1768, 1705 cm⁻¹ (C=O).

C₃₀H₂₆N₂O₄ (478.5) Ber. C 75.29 H 5.48 N 5.85 Gef. C 75.17 H 5.43 N 5.95

*6,17-Dibenzyl-6,17-diazaheptacyclo[9.4.3.0^{1,11}.0^{2,10}.0^{4,8}.0^{4,14}.0^{8,13}]jodadecan (**19**)*: Eine Probe von ca. 50 mg **18** wurde aus einer Extraktionshülse über einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 100 mg LiAlH₄ in Äther gelöst. Die übliche Aufarbeitung ergab nach Sublimation i. Hochvak. bei 200°C 22 mg (50%) **19** als farblose feinkristallisierte Substanz vom Schmp. 192–193°C. — IR: kein C=O.

C₃₀H₃₄N₂ (422.6) MS: 422 (s. Tab. 2)

*1,4,5,8-Tetrachlorpentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan (1,4,5,8-Tetrachlortetraasteran, **13**)*: Eine Suspension von 600 mg **12**, 4.0 g Blei(IV)-acetat und 5.0 g *N*-Chlorsuccinimid in 20 ml DMF und 4 ml Eisessig erwärmte man langsam unter N₂. Bei 40°C entstand eine gelbe Lösung, die sich bei 67°C plötzlich entfärbte, wobei lebhaftes CO₂-Entwicklung für ca. 1 min einsetzte und Bleisalze ausfielen. Es wurde noch 30 min bei 70°C gerührt und dann kalt mehrmals mit insgesamt 800 ml *n*-Pentan ausgeschüttelt. Der Pentanextrakt lieferte nach Waschen mit verd. HClO₄, Natriumcarbonatlösung und Wasser, Trocknen und Abdampfen ca. 25 mg **13**.

Um Ausgangsmaterial und partiell decarboxylierte Chlortetraasteran-carbonsäuren zurückzugewinnen, kochte man den Ansatz nach Zugabe von 30 ml Wasser, 15 ml Äthanol und 10 g Kaliumhydroxid kurz auf. Nach dem Abkühlen säuerte man mit 2 N H₂SO₄ an und extrahierte wiederholt mit Essigester. Der Extrakt lieferte 192 mg Säuregemisch. 400 mg solch eines Gemisches ergaben beim Abbau wie oben 49 mg **13** und 151 mg Säuregemisch zurück. Durch wiederholten Einsatz von zurückgewonnenen Säuren erreichte die Ausbeute an **13** insgesamt 21%. Nach Sublimation i. Vak. bei 100–130°C erhielt man schwerlösliche farblose Kristalle vom Schmp. 305 bis 310°C. — IR (KBr): 2958, 1440, 1351, 1229, 1194, 1084, 915, 876, 829, 678 cm⁻¹.

C₁₂H₁₂Cl₄ (298.0) Ber. C 48.36 H 4.06 Cl 47.58 Gef. C 49.27 H 4.32 Cl 46.46

Das Analysenergebnis deutet auf einen Gehalt von ca. 10% Trichlortetraasteran, das jedoch weder im Massen- noch NMR-Spektrum zu erkennen war.

*Pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan (Tetraasteran, **14**)*: Zu einer siedenden Lösung von 60 mg **13** in 15 ml Äthanol gab man innerhalb 1 h 2.3 g Natrium in kleinen Stückchen und noch 20 ml Äthanol portionsweise zu. Nach Abkühlen versetzte man mit 150 ml *n*-Pentan und 50 ml Wasser und isolierte aus der gewaschenen und getrockneten (MgSO₄) Pentanphase durch Abdampfen und Sublimation des Rückstandes bei 0.2 Torr und 40–80°C 24 mg (74%) farblose Kristalle, die nach dem MS noch Spuren Chlortetraasterane enthielten. Nach Wiederholen der Reduktion mit 1.4 g Natrium in 15 ml Äthanol erhielt man 18.5 mg im GC einheitliches, analysenreines **14** vom Schmp. 324–325°C. Die Löslichkeit in CCl₄, CHCl₃, Äthanol und Pentan ist mäßig. Die Reduktion mit Lithium in *tert*-Butylalkohol und THF verlief unvollständig. — IR (CCl₄): 2923 s, sh 2905, 2843 s, 1439 m, 1362 w, 926 w cm⁻¹.

C₁₂H₁₆ (160.3) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.85 H 10.10

*Pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan-1,4,5,8-tetramethanol (**15**)*: 130 mg **11** wurden in einer Extraktionshülse über einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 100 mg LiAlH₄ in 15 ml

Äther langsam gelöst und der Ansatz 8 h gekocht. Nach der Hydrolyse wurde mehrfach mit warmem Essigester extrahiert. Trocknen und Abdampfen ergaben 60 mg (65%) farblose Kristalle vom Schmp. 234–236°C (Äthanol). Zur Analyse sublimierte man bei 0.05 Torr und 190°C. – IR (KBr): 3290 breit cm^{-1} (OH).



Tetrakis-trifluoracetat 16: Durch kurzes Erwärmen von **15** in Trifluoressigsäure auf 50°C, Abdampfen nach ca. 1 h und Umkristallisieren aus CHCl_3 erhielt man ca. 80% farblose Kristalle vom Schmp. 145–146°C. – IR (KBr): kein OH, 1785 cm^{-1} (C=O).



6,17-Dioxaheptacyclo[9.4.3.0^{1,11}.0^{2,10}.0^{4,8}.0^{4,14}.0^{8,13}]jocadecan (20): Zu einer Lösung von 60 mg **15** in 1.0 ml Pyridin tropfte man bei 120°C in 10 min eine Lösung von 100 mg *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 1.0 ml Pyridin und hielt noch 1 h bei 120°C. Danach goß man den Ansatz auf Eis und 2 N H_2SO_4 , extrahierte mit Essigester/Äther (1:1) und erhielt wie üblich aus dem Extrakt 33 mg (63%) farblose Kristalle vom Schmp. 206–208°C (Aceton). – IR: kein OH.



Cyclisches Bissulfit (21): 108 mg **15** wurden mit 2.5 ml SOCl_2 1 h unter Rückfluß gekocht, anschließend trieb man überschüssiges SOCl_2 im N_2 -Strom ab und kristallisierte den Rückstand aus Aceton um: 122 mg (85%) farblose, bei 0.08 Torr und 150–200°C sublimierbare Kristalle vom Schmp. 285°C (Zers.).



[121/76]