

Asterane, XVII¹⁾

Über die Synthese von [4]Propellanderivaten des Tetraasterans

Günther Kaiser und Hans Musso*

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

Eingegangen am 12. Juni 1984

Ausgehend von den Photodimeren **12** und **13** des 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrids **11** gelingt es, in der Tetraasteranreihe zahlreiche Derivate **18**–**25** und die Tetraastera[4.4]propellane **9**, **34**–**37** sowie **39** und **40** herzustellen. In der isomeren Reihe **27**–**32** versagen jedoch alle Substitutionsversuche, um zu den Vorstufen eines Tetraolefins vom Typ **43** und zum Bistetraasteran **10** zu gelangen. Es konnten nur die Propellanether **38** und **41** erhalten werden.

Asteranes, XVII¹⁾

Synthesis of [4]Propellane Derivatives of Tetraasterane

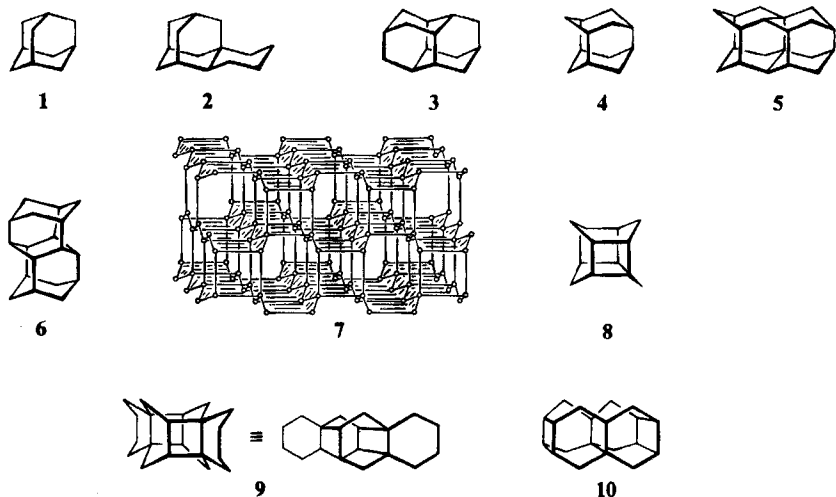
Starting with the photo dimers **12** and **13** of 3,6-dihydrophthalic anhydride **11** it was possible to obtain the derivatives **18**–**25** as well as the tetraastera[4.4]propellanes **9**, **34**–**37**, and **39**, **40**. In the isomeric series **27**–**32** no successful substitution reactions can be reported so far to get a **43** type tetraolefine as precursor for bistetraasterane **10**. Only the propellane ethers **38** and **41** could be isolated.

Im Kristallgitter des Diamanten sind alle Kohlenstoffatome in gewellten Schichten aus C-Sechsringen in der Sesselkonformation des Cyclohexans angeordnet. Ausschnitte dieses Gitters wie in den Kohlenwasserstoffen Cyclohexan, Adamantan (**1**), 1,2-Tetramethylenadamantan (**2**) oder Diamantan (**3**) sind erst nach dem Diamanten bekannt geworden und bildeten mit Triamantan und den isomeren Tetramantanen²⁾ bis vor kurzem begehrte Synthesenziele³⁾.

Ordnet man die Kohlenstoffatome etwas energiereicher im Wurtzitgitter an, so bilden sie in den horizontalen Schichten wieder Sessel aus, in den dazu senkrecht stehenden aber Bootformen. Der kleinste charakteristische Teilausschnitt dieses Gitters, Wurtzitan (**4**) (oder Icean) konnte erst in jüngster Zeit fast gleichzeitig auf unabhängigen Wegen dargestellt werden⁴⁾. Dimere Teilstücke wie **5** und **6** sind noch nicht bekannt.

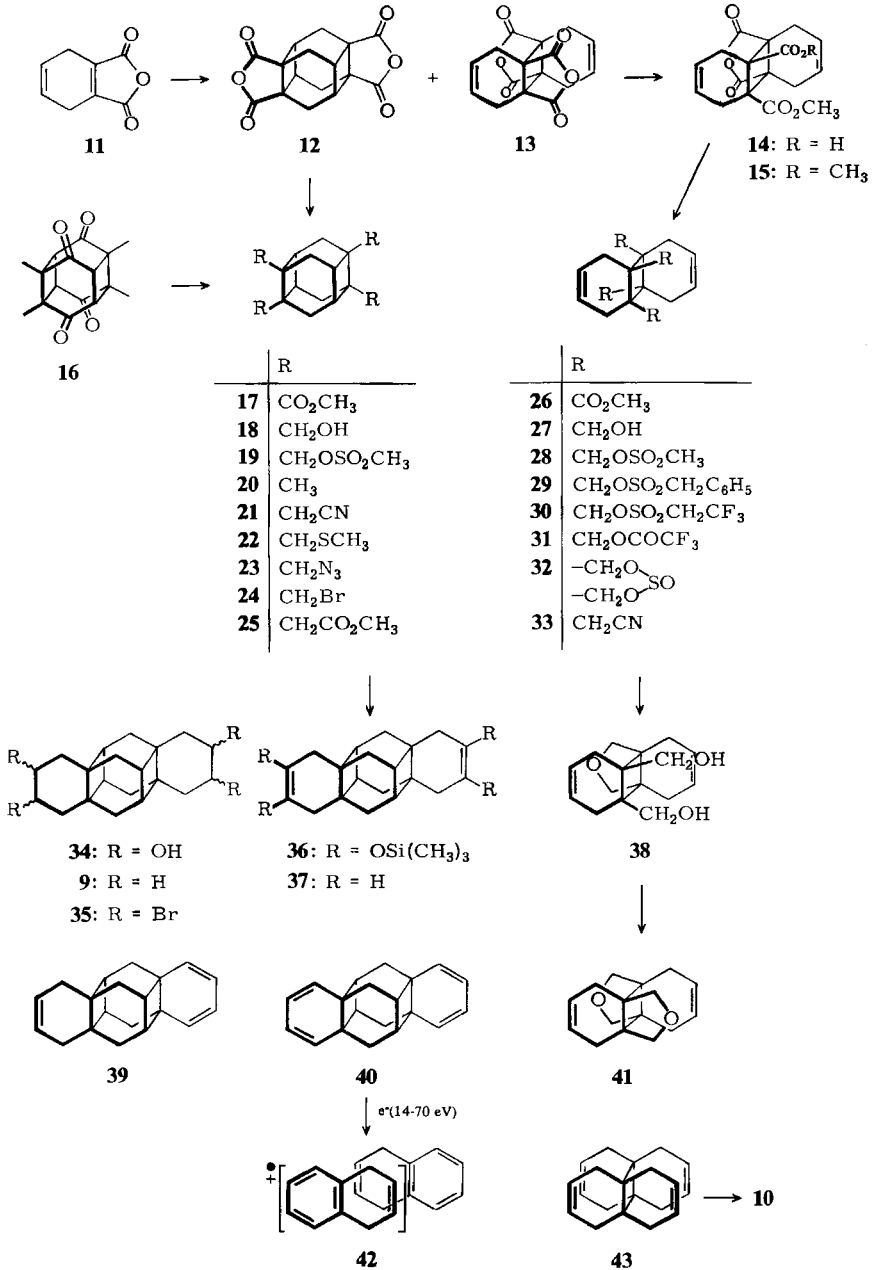
Versucht man nun, die aufeinander senkrecht stehenden Ebenen von Kohlenstoffatomen beide mit Sechsringen in der ungünstigeren Bootkonformation zu füllen, so kommt man zum Tetraasterangitter **7**, das noch energiereicher ist und im Stück schwer zu machen sein dürfte, dessen kleinste Einheit in Tetraasteran (**8**)⁵⁾ aber bereits beschrieben wurde.

In dieser Arbeit wird versucht, etwas größere Ausschnitte wie **9** und **10** aus dem Tetraasterangitter herzustellen. Als Ausgangsmaterial dient das gut zugängliche Gemisch aus dem Käfig-Dimeren **12** und dem Kopf-Kopf-Dimeren **13**, das bei der Belichtung des 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrids (**11**) gebildet wird. Da diese sehr schwer löslichen Anhydride **12** und **13** bisher nur mühevoll in kleinen Mengen durch fraktionierte



Sublimation getrennt werden konnten⁵⁾, sollte jetzt versucht werden, die bessere Löslichkeit der Ester auszunutzen. Kocht man die Suspension von **12** und **13** 7 Tage in Methanol mit Acetylchlorid, so scheidet sich der Tetraester **17** der Tetraasterantetracarbonsäure rein aus und kann abfiltriert werden. In Lösung verbleibt der Anhydridmonoester **14**, den man mit Diazomethan in den Anhydriddiester **15** oder nach Öffnung mit Natriummethanolat in den gewünschten Tetraester **26** des anderen Isomeren überführen kann. Durch Lithiumalanatreduktion erhielt man aus dem Tetraester **17** den Tetraalkohol **18**. Der isomere Alkohol **27** konnte sowohl direkt aus dem Anhydrid **13** als auch aus dem Diester **15** und dem Tetraester **26** gewonnen werden. Die weiteren Substitutionsreaktionen an **18** und **27** verliefen so unterschiedlich, daß sie getrennt besprochen werden sollen.

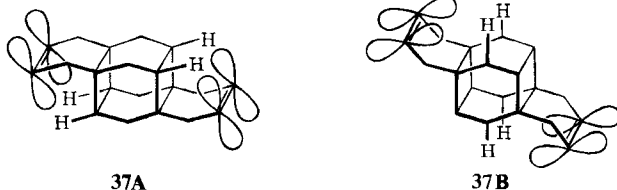
In der Tetraasteranreihe konnte der Tetraalkohol **18** mit Methansulfonylchlorid in Pyridin glatt verestert werden, und dieses Tetramesylat **19** reagierte gut und vollständig mit Nucleophilen. Mit Natriumborant in HMPA entstand in 48proz. Ausbeute das gleiche Tetramethyltetraasteran **20**, welches schon früher durch Wolff-Kishner-Reduktion aus den Photodimeren **16** des 2,3-Dimethyl-*p*-benzochinons erhalten worden war⁶⁾. Mit Cyanid, Methanthiolat und Azid reagiert das Mesylat **19** glatt zu den Derivaten **21**, **22** und **23**, mit Bromid zum Tetrakis(brommethyl)-Derivat **24** verlief die Reaktion etwas langsamer. Für die weitere Synthese des Tetramethylen-asterapropellans **9** war es notwendig, aus dem Tetranitril **21** den Tetraester **25** zu gewinnen. Das gelang am besten in Anlehnung an eine von *Cope* und *Mehta* beschriebene Variante der Pinner-Synthese⁷⁾ über das Iminoester-hydrochlorid. Für die Acyloinkondensation in Gegenwart von Chlortrimethylsilan mit einer Natrium-Kalium-Legierung in Xylol bei 130°C war eine Reaktionszeit von 40 h erforderlich, um den Tetrakis(trimethylsilylether) **36** in einer Ausbeute von 33% zu bekommen. Die Spaltung des Silylethers **36** gelang mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid in THF, das Gemisch der isomeren Acyloine wurde mit Lithiumalanat in das Gemisch der isomeren Tetraalkohole **34** übergeführt und dieses nach *Garegg* und *Samuelsson*⁸⁾ mit Triphenyl-



phosphan, Imidazol und Iod umgesetzt. Dabei fiel ein Gemisch aus 39% des angestrebten Diens 37, 8.5% des Triens 39 und 1% des Tetraens 40 an, das sich chromatographisch trennen ließ. Das Dien 37 wurde in das Tetrabromid 35 übergeführt; daraus lie-

ferte die Eliminierung mit DBU das Tetraolefin **40** in besserer Ausbeute, es mußte aber durch GC gereinigt werden. Das Dien **37** ließ sich katalytisch zum Tetraastera[4.4]-propellan **9** hydrieren.

Die Asterapropellane **9**, **37**, **39** und **40** sind schön kristalline, unter Normalbedingungen beständige Verbindungen, das Trien **39** hat mit 144–145 °C den niedrigsten Schmelzpunkt. Alle lösen sich gut in Pentan, Chloroform und Aceton und können bereits bei 20 Torr und 100 °C sublimiert werden. Von den zahlreichen spektroskopischen Daten (Tab. 1 und 2), die alle Konstitutionsformeln bestätigen, seien nur zwei Dinge hervorgehoben. An der chemischen Verschiebung der tert. CH-Signale bei 1.91 ppm im ¹H-NMR-Spektrum des Diolefins **37** erkennt man ein Überwiegen der Konformation **37A** gegenüber **37B**, denn diese H-Atome müssen in den Anisotropiekegel der olefinischen Doppelbindung hineinragen, und ihre Signale werden zu höherem Magnetfeld verschoben, die entsprechenden Signale beim Tetraasteran **8** und gesättigten Derivat **9** liegen bei 2.61 bzw. 2.47 ppm (Tab. 1).

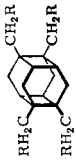


In den Massenspektren der Asterapropellane **9**, **37**, **39** und **40** sind die M^+ -Ionen gut zu erkennen. Den Basispeak bilden jeweils die $M^+ / 2$ -Ionen, die Molekül-Ionen zerfallen unter paralleler Spaltung der Cyclobutanringe, was natürlich durch die Möglichkeit zur Ausbildung aromatischer Ionen wie **42** begünstigt wird. So ist beim Tetraen **40** das Verhältnis der relativen Intensitäten von M^+ - zu $M^+ / 2$ -Ionen erwartungsgemäß am kleinsten.

In der Reihe des isomeren Anhydrids **13** und Esters **26** wurde eine analoge Reaktionsfolge angestrebt, die zum Tetraolefin **43** führen sollte. Die Belichtung von **43** erschien ein aussichtsreicher Weg, um zum Bistetraasteran **10** zu gelangen.

Beim Versuch, den Tetraalkohol **27** mit *p*-Toluol- und *p*-Brombenzolsulfonylchlorid oder Trifluormethansulfonsäureanhydrid umzusetzen, konnten keine Tetraester nachgewiesen werden, vielmehr trat nur intramolekulare Etherbildung auf, denn als einzige Produkte erhielt man die Propellenether **38** und **41**. Mit solchen Sulfonylchloriden wie Mesyl-, Phenylmethan- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonylchlorid, die in Pyridin unter Chlorwasserstoff-Eliminierung Sulfene bilden können, wurden die Tetraester **28**–**30** erhalten. Beim Erwärmen in Trifluoressigsäure erhielt man das Tetrakis(trifluoressigsäure) **31**. Mit Thionylchlorid entstand nicht das Chlorid, sondern der cyclische Schwefelsäureester **32**. Die ¹H-NMR-Daten dieser Verbindungen zeigt Tab. 3. Bei allen Versuchen, diese Ester mit Nucleophilen wie Cyanid, Iodid, Azid oder Methanthiolat unter sehr verschiedenen Bedingungen umzusetzen, konnte keine Substitution erreicht werden. Lediglich Ausgangsmaterial und bzw. oder der Ether **41** ließen sich in den Reaktionsgemischen nachweisen oder isolieren. Vom Tetranitril **33** konnte keine Spur gefunden werden.





Das Versagen einer Substitution nach einem S_N2 -Mechanismus an diesem System muß sterische Gründe haben. Greift das Nucleophil von vorne an, so kann die austretende OR-Gruppe nicht das Molekül nach hinten verlassen, weil das, wie im Übergangszustand **44** angedeutet, vom Cyclohexenring verhindert wird. Nähert sich das


 Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Tetraaasteran-Derivate und -propellane. δ in ppm; Kopplungskonstanten in Hz ()

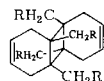
| Lösungsmittel | Asterangerüst | | | -CH ₂ - | | | Substituenten | | |
|---------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|--|--|---------------|----------------------|--------|
| | A | CH ₂ | CH | A | B | R | A | B | R |
| 19 [D ₆]DMSO | d 1.60 | d 1.71 | s 2.41 | d 4.30 | d 4.34 | OSO ₂ CH ₃ | (10.0) | s 3.21 | |
| 20 CDCl ₃ | dt 1.36 | dt 1.46 | quint. 2.06 | s 0.95 | | H | | | |
| 21 CDCl ₃ | dt 1.83 | dt 1.95 | t 2.63 | d 2.62 | d 2.68 | CN | (17.0) | | |
| 25 CDCl ₃ | dt 1.65 | dt 1.73 | t 2.50 | d 2.49 | d 2.52 | CO ₂ CH ₃ | (15.0) | s 3.61 | |
| 22 CDCl ₃ | dt 1.70 | dt 1.77 | t 2.34 | d 2.75 | d 2.90 | SCH ₃ | (12.0) | s 2.14 | |
| 23 CDCl ₃ | dt 1.57 | dt 1.71 | t 2.35 | d 3.47 | d 3.55 | N ₃ | (12.5) | | |
| 24 [D ₁₈]HMPA | d 1.73 | d 1.80 | ? ^{b)} | d 4.12 | d 4.17 | Br | (11.0) | | |
| 8 CDCl ₃ | s 1.69 | s 2.61 | | | | | | | |
| 36 CDCl ₃ | dt 1.44 | dt 1.50 | t 2.08 | d 1.73 | d 1.99 | | | | X = X' |
| 37 CDCl ₃ | t 1.48 | (14.0; 1.0) | (1.0) | (14.5) | ddd 1.82 | CH _A H _B -CH _X =CH _{X'} -CH _A H _{B'} | | mc 6.03 | |
| 39 CDCl ₃ | dt 1.50 ^{a)} | t 1.48 | t 1.91 | d 1.66 | (14.5; 4.5; 2.5) | B = B' | | | |
| 40 CDCl ₃ | dt 1.44 ^{a)} | (1.5) | (1.5) | d 1.66 | ddd 1.85 | | | mc 6.03 | |
| 9 CDCl ₃ | dt 1.54 | dt 1.76 | t 2.83 | (15.0) | H _A C=CH _B -CH _{B'} =CH _{A'} | | | mc 5.23 mc 5.63 | |
| | m 1.17 | - 1.78 | (1.5) | m 1.17-1.78 | (13.5; 1.5) | B = B' | | mc 5.26 mc 5.67 | |
| | | | (1.5) | - [CH ₂] ₄ - | (14.5; 1.5) | | | (9.6; 5.4; 1.2; 0.8) | |
| | | | (1.5) | | | | | (9.6; 5.6; 1.2; 0.9) | |

a) Gemessen bei 250 MHz (23 bei 90 MHz, 8 bei 60 MHz). — b) Liegt unter dem HMPA-Signal bei 2.6 ppm. — c) Diese Resonanzen können auch umgekehrt zugeordnet werden.

Tab. 2. Charakteristische Daten aus den Massenspektren der Tetraasteran-Derivate; m/e , rel. Intensitäten in % in ()

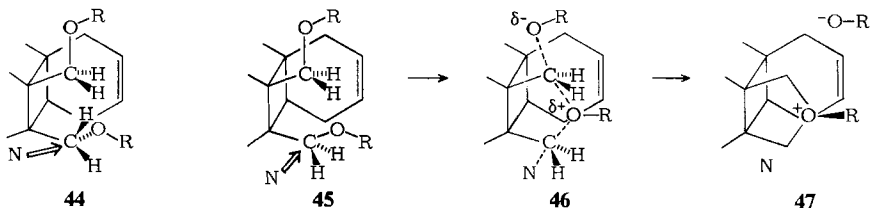
| R | M^+ | $M^+ - X$ | $M^+ - X - Y$ | $M^+ / 2$ | $M^+ / 2 - X$ | $m/e < 110$ | X | Y |
|---|-----------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------|---|----------------------------------|--|----------------------|
| 19 OSO ₂ CH ₃ | 592 (0.0) | 496 (0.2) | 400 (2) | 296 (0.0) | 200 (0.0) | 96 (83) 81 (45) 79 (100) | 96 CH ₃ SO ₃ H | Y = X |
| 21 CN | 316 (21) | 289 (3) 276 (9) | 249 (7) | 158 (52) | 131 ^{a)} (26) 118 ^{a)} (50) | 105 (14) 93 (50) 91 (100) | 27 HCN 40 CH ₂ CN | 40 27 |
| 25 CO ₂ CH ₃ | 448 (5) | 416 (24) 389 (13) | 384 (10) 357 ^{a)} (6) | 224 ^{a)} (8) | 192 ^{a)} (5) 165 ^{a)} (9) 151 ^{b)} (100) | 105 (35) 91 (71) 74 (65) | 32 HOCH ₃ 59 CO ₂ CH ₃ 73 CH ₂ CO ₂ CH ₃ ^{b)} | 32, 59 32 |
| 22 SCH ₃ | 400 (52) | 385 (12) 353 (62) | 305 (20) | 200 ^{a)} (5) | 153 (31) | 105 (68) 91 (33) 61 (100) | 15 CH ₃ 47 SCH ₃ | 48 HSCH ₃ |
| 23 N ₃ | 380 (0.0) | 352 (0.6) | 310 (5) | 190 (0.8) | 162 (4) | 106 (22) 91 (30) 28 (100) | 28 N ₂ | 42 N ₃ |
| 24 Br | 552 (4) | 453/451 (70/74) | 371 (66) | 266 (28) | 187/185 (65/71) | 107 (53) 105 (74) 91 (100) | 79/81 Br | 80/82 HBr |
| 9  | 268 (17) | | | 134 (100) | | 119 (8) | 91 (45) | 67 (9) |
| 37  | 264 (63) | | | 132 (100) | | 117 (27) | 91 (59) | 67 (8) |
| 39  | 262 (36) | | | 132 (100) 130 (55) | | 117 (82) | 91 (42) | 67 (10) |
| 40  | 260 (13) | | | 130 (100) | | 115 (19) | 91 (4) | 65 (1) |

a) Diese Peaks liegen in einer Gruppe und sind nicht die intensivsten. — b) Diese Abspaltung ist rein formal.

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Tetramethanols **27** und seiner Derivate; δ in ppm;
 Kopplungskonstanten in Hz ()


| R Lösungsmittel | Gerüst | | | Substituenten | | $\text{SO}_2\text{CH}_2(3)$ OH |
|---|------------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| | $-\text{CH}_2-$ A = A' | $-\text{CH}_2-$ B = B' | $=\text{CH}$ X = X' | $-\text{CH}_2-$ A | $-\text{CH}_2-$ B | |
| 27 [D ₃]Pyridin OH | dm 2.32 (16.0) | d 2.91 | m 6.12 | dd 3.75 (7.0; 11.0; 3.0) | dd 4.71 (3.0) | dd 6.41 (7.0; 3.0) |
| 28 [D ₅]Pyridin OSO ₂ CH ₃ | d 2.21 (16.0) | dm 2.66 | m 6.12 | d 4.54 (9.5) | d 4.80 | s 3.33 |
| 29 [D ₆]DMSO OSO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ | dm 1.86 (17.0) | dm 2.25 | m 5.98 | d 4.06 (10.0) | d 4.37 | s 4.71 s 7.40 (Ar-H) |
| 30 [D ₆]DMSO OSO ₂ CH ₂ CF ₃ | d 2.07 (15.5) | dm 2.43 | s 6.13 | d 4.25 (9.5) | d 4.62 | d 4.87 d 5.06 (9.5) |
| 41 CDCl ₃ -O- | ddd 1.66 (14.5; 4.5; 2.5) | d 2.35 (14.5) | m 5.84 | d 3.28 (10.0) | d 4.01 | |
| 31 CDCl ₃ OCOCF ₃ | d 2.02 (16.0) | ddd 2.41 (16.0; 4.0; 2.0) | m 6.21 | d 4.38 (11.5) | d 4.68 | |
| 32 CDCl ₃ -OSO- O | dm 1.89 (16.0) | d 2.40 | m 6.19 | d 3.25 (13.0) | d 5.61 | |

Nucleophil von oben oder unten (**45**), so löst die austretende OR-Gruppe eine nucleophile Substitution an der Nachbargruppe aus, von wo nun die andere OR-Gruppe das Molekül verläßt, in dem Maße, wie sich der Ether bildet (**46** → **47**).



Das Nucleophil ist in diesem Mechanismus also Anlaß einer intramolekularen Substitution, ohne jedoch selbst eine Ausgangsgruppe zu verdrängen. Daß ein Nucleophil für die Entstehung des Bisethers **41** verantwortlich ist, beweist ein Kontrollversuch, in dem das Trifluoressigsäureacetat **31** ohne Natriumcyanid in HMPA erwärmt wurde: man isolierte ausschließlich **31** zurück. Ähnliche Beobachtung über unbeabsichtigte Tetrahydrofuranringschlüsse zwischen benachbarten Estergruppen unter dem Einfluß von Nucleophilen sind bereits gelegentlich gemacht worden⁹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung. Frau I. Süß, Frau A. Kuiper, Frau I. Mayer und Frau I. Raßnagel sowie Herrn U. Tanger danken wir für viele analytische und spektroskopische Messungen.

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop, unkorrigiert. – IR: Perkin-Elmer 421, meist in KBr. – $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 90 und WM 250, TMS intern. – MS: Varian MAT CH-5, für Hochauflösung Varian MS 711. – GC analytisch: Perkin-Elmer Sigma 3, Sigma 1B und 900; präparativ: Varian Aerograph 920. – DC an Fertigfolien Polygran SIL G/UV₂₅₄ von Macherey-Nagel & Co. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (0.040–0.063 mm) von Merck.

Belichtung des 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrids (11): Eine Lösung von 13.5 g (90 mmol) **11** und 35 mg Benzophenon in 400 ml absol. Dioxan wurde durch ein Solidex-Filter mit einer Hg-Hochdrucklampe (Philips HPK 125 W) 60 h belichtet. Der abgeschiedene, farblose Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat auf 40 ml eingengt. Dabei schied sich weiteres Produkt ab, das abgetrennt wurde. Der ölige Rückstand der eingedampften Dioxanlösung wurde in 40 ml Aceton aufgenommen, wobei ein farbloser Feststoff zurückblieb. Dieser wurde abgetrennt und mit den zuvor gewonnenen Niederschlägen in 20 ml Aceton ausgekocht. Nach Filtrieren und Trocknen erhielt man 4.28 g (32 %) farbloses Pulver, dessen IR-Spektrum durch Vergleich mit den Spektren authentischer Proben⁵⁾ ein Gemisch aus Käfig-dimerem Anhydrid **12** und Kopf-Kopf-dimerem Anhydrid **13** anzeigte. Beide Anhydride können daraus durch fraktionierte Sublimation im Hochvak. rein gewonnen werden⁵⁾.

anti-Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-4,10-dien-1,2,7,8-tetracarbonsäure-2,7-anhydrid-8-methylester (14): Zu einer Suspension von 103 mg (0.343 mmol) Kopf-Kopf-dimerem Anhydrid **13** in 10 ml wasserfreiem Methanol wurden 1.5 ml Acetylchlorid getropft. Nach 6 d Kochen unter Rückfluß wurde i. Vak. alles Flüchtige abgedampft und der feste Rückstand aus Ethanol/Pentan umkristallisiert. Man erhielt 57 mg (50 %) farbloses Kristallpulver, das sich beim Erwärmen auf 180 °C ohne Schmelzen in das Anhydrid **13** zurückverwandelte (IR-Spektrum). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 90 MHz): δ = 2.23–2.93 (m, 8H, CH₂), 3.77 (s, 3H, CH₃), 5.91 (mc, 4H, =CH), 8.0–9.5 (m, 1OH). – IR (KBr): 3500–2500 (OH, Maxima bei 3050, 2960), 1837 und 1775 (O=C–O–C=O), 1727 (O=C–OR), 1705 (O=C–OH) cm⁻¹.

C₁₇H₁₆O₇ (332.3) Ber. C 61.44 H 4.85

Gef. C 61.53 H 4.91 Molmasse 332 (MS)

Trennung der dimeren Anhydride 12 und 13 durch Veresterung zu:

A) **1,4,5,8-Tetraasterantetracarbonsäure-tetramethylester (17)** und **anti-Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-4,10-dien-1,2,7,8-tetracarbonsäure-1,8-anhydrid-2,7-dimethylester (15):** 16.40 g (54.7 mmol) Dimerengemisch wurden in 300 ml absol. Methanol unter Eiskühlung mit 60 ml Acetylchlorid versetzt. Die Suspension wurde dann 7 d unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen auf 150 ml wurden 8.56 g farbloser, kristalliner Tetramethylester **17** vom Schmp. 222 °C (korr.) (Lit.⁵⁾ 221 °C) durch Filtrieren abgetrennt. Aus dem auf 20 ml eingeeengten Filtrat schied sich nochmals ein farbloser Pulver ab, das nach Umkristallisieren aus Aceton weitere 0.07 g **17** ergab.

Das Methanolfiltrat wurde nun zur Trockne abgedampft und der gelbe, feste Rückstand in 200 ml Ether aufgenommen. Nach mehrmaligem Waschen mit kleinen Portionen Wasser und Trocknen über MgSO₄ wurde etherische Diazomethanolösung zugegeben, bis kein N₂ mehr entwich. Dann wurde abgedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 5.92 g Dimethylester **15** in farblosen Nadelchen vom Schmp. 162–163 °C (Lit.⁵⁾ 172 °C). Eine zweite Kristallfraktion (0.76 g) bestand nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums aus ca. 70 % **15** und 30 % **17**. Man nahm diese Mischung in kaltem Aceton auf, worin der Diester **15** gut, der Tetraester **17** aber schwer löslich ist. Filtrieren und Umkristallisieren aus heißem Aceton ergab 0.14 g **17** vom Schmp. 222 °C (korr.). Aus dem Acetonfiltrat erhielt man nach Abdampfen und Umkristallisieren des Rückstands aus Methanol 0.40 g **15** vom Schmp. 161–163 °C. Ausb. 8.77 g (22.4 mmol, 41 %) **17**, 6.32 g (18.3 mmol, 33 %) **15**.

B) *Tetraester 17 und anti-Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-4,10-dien-1,2,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (26)*: 5.00 g (16.7 mmol) Dimerengemisch wurden in 150 ml absol. Methanol und 20 ml Acetylchlorid 7 d unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen auf 70 ml konnten 2.82 g *Tetraester 17* vom Schmp. 222 °C (korr.) abgetrennt werden.

Das Methanolfiltrat wurde abgedampft, der gelbe, feste Rückstand i. Vak. getrocknet, in 10 ml absol. Methanol aufgenommen und zu einer Lösung von 1 g Natrium in 150 ml absol. Methanol gegeben. Nach 30 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit 2 N H₂SO₄ angesäuert, bis der zunächst gebildete Niederschlag sich wieder auflöste, und sechsmal mit je 90 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und bis zur bleibenden Gelbfärbung mit etherischer Diazomethanlösung versetzt. Trocknen über MgSO₄, Abdampfen und dreimaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol ergab Tetramethylester **26** in farblosen Stäbchen vom Schmp. 154–157 °C (Lit.⁵) 160 °C). Ausb. 2.82 g (7.2 mmol, 43 %) **17**, 2.17 g (5.5 mmol, 33 %) **26**.

anti-Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-4,10-dien-1,2,7,8-tetramethanol (27)

a) 1.136 g (3.79 mmol) Anhydrid **13** wurden aus einer Extraktionshülse mittels eines Soxhletextraktors langsam in eine unter Rückfluß siedende Suspension von 0.800 g Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml wasserfreier THF übergeführt. Man kochte 3 d unter Rückfluß und gab dann 3 ml Essigester zu, um überschüssiges Hydrid zu zersetzen. Dann wurde mit 2 ml Wasser hydrolysiert, der voluminöse Niederschlag abfiltriert und in einem Soxhletextraktor 3 d mit THF extrahiert. Der nach Abdampfen des THF verbliebene, farblose Feststoff wurde 15 min in 5 ml Methanol ausgekocht. Nach Filtrieren und Trocknen erhielt man 0.845 g (80 %) farbloses Kristallpulver.

b) 2.35 g eines Gemisches aus *Tetraester 26* und *Diester 15* (laut ¹H-NMR ca. 4.7 mmol **26** und 1.5 mmol **15**) wurden analog zu a) reduziert. Das aus THF erhaltene Rohprodukt ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol/Methanol 1.56 g (90 %) farblose Kristalle.

27 wurde in drei Kristallmodifikationen erhalten (A, B und C), A und B beim Umkristallisieren aus Alkohol, C aus heißer THF-Lösung. Alle liegen als feines kristallines Pulver vor, unterscheiden sich deutlich in ihren IR-Spektren, zeigen aber gleiches Schmelzverhalten: Ab 265 °C weiten die Kristalle sich auf und beginnen ab ca. 280 °C, sich unter Braunfärbung und allmählichem Schmelzen zu zersetzen. Unter dem Mikroskop können keine unterschiedlichen Kristallformen festgestellt werden. – ¹H-NMR ([D₅]Pyridin, 90 MHz): AB: δ = 2.32 (dm, 4H) und 2.91 (d, 4H) (*J*_{AB} = 16.0 Hz, CH₂C=C), zwei AB-dd 3.75 (*J*_{AB} = 11.0, *J* = 7.0 Hz, 4H) und 4.71 (*J*_{AB} = 11.0, *J* = 3.0 Hz, 4H) (CH₂O), 6.12 (mc, 4H, =CH), 6.41 (dd, *J* = 7.0 und 3.0 Hz, 4H, OH); OH wurde in OD übergeführt. – IR (KBr): Modifikation A: 3230 (breit, OH), 3030, 2906, 1657 (C=C), 1435, 1330, 1272, 1250, 1232, 1206, 1060, 1030, 970, 939, 816, 740, 677 cm⁻¹. Modifikation B: 3230 (breit, OH), 3028, 2904, 1660 (C=C), 1476, 1458, 1433, 1333, 1275, 1251, 1231, 1062, 1034, 971, 942, 679 cm⁻¹. Modifikation C: 3345 und 3245 (breit, OH), 3030, 2940, 2895, 1658 (C=C), 1487, 1434, 1320, 1277, 1248, 1229, 1062, 1025, 973, 941, 886, 752, 681 cm⁻¹.

C₁₆H₂₄O₄ (280.4) Ber. C 68.55 H 8.63 Gef. C 68.56 H 8.71

anti-14-Oxatetracyclo[6.4.3.0^{1,8}.0^{2,7}]pentadeca-4,10-dien-2,7-dimethanol (38) und anti-14,17-Dioxapentacyclo[6.4.3.3^{2,7}.0^{1,8}.0^{2,7}]octadeca-4,10-dien (41)

a) Zu einer Lösung von 560 mg (2.00 mmol) *Tetrol 27* in 30 ml Pyridin tropfte man bei 85 °C 1.0 g *p*-Toluolsulfonylchlorid in 10 ml Pyridin und rührte noch 2 h bei 100 °C. Dann gab man auf 200 ml eiskalte 4 N H₂SO₄. Der abgeschiedene, farblose Feststoff wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 222 mg (46 %) kristallinen Bisether **41** vom Schmp. 222–224 °C (korr.). Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Essigester/Ether (1:1) extrahiert, die Extrakte wurden mit Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lösung und nochmals Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. abgedampft. Der farblose, feste

Rückstand wurde aus Methanol und nochmals Aceton umkristallisiert. Man erhielt 151 mg (29%) kristallines Etherdiol **38** vom Schmp. 181–186°C (korr.).

b) 56 mg (0.20 mmol) **27** wurden in 10 ml Pyridin zu einer auf 20°C gekühlten Lösung von 408 mg (1.6 mmol) *p*-Brombenzolsulfonylchlorid in 4 ml Pyridin getropft. Man ließ während 3 h auf 0°C erwärmen und gab auf 60 ml Eiswasser. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde mit Chloroform extrahiert. Aus dem Extrakt erhielt man nach üblichem Aufarbeiten, Umkristallisieren aus Methanol und Sublimation im Hochvak. bei 115–125°C 9.3 mg (18%) farbloses, kristallines **38** vom Schmp. 189°C (korr.).

c) Die Umsetzung von 166 mg (0.634 mmol) Etherdiol **38** mit 200 mg Tosylchlorid in 10 ml Pyridin ergab nach 4 h Kochen unter Rückfluß und üblichem Aufarbeiten 150 mg (97%) Bisether **41** vom Schmp. 225–226°C (korr., aus Methanol). **41** isolierte man nach wäßriger Aufarbeitung auch aus der Umsetzung des Tetrols **27** mit Tosylchlorid in Pyridin bei 0°C und Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Pyridin bei –20°C.

Etherdiol 38: ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 1.67–2.58 (m, 10 H, CH₂C=C, OH), AB-dd 3.22 und 4.19 (*J*_{AB} = 10.0 Hz, 4 H, CH₂OCH₂), AB-dd 3.53 und 4.01 (*J*_{AB} = 11.5 Hz, 4 H, CH₂OH), 5.84–6.06 (m, 4 H, =CH); OH wurde in OD übergeführt. – IR (KBr): 3340 (breit, OH) cm⁻¹. C₁₆H₂₂O₃ (262.4) Ber. C 73.25 H 8.45

Gef. C 73.48 H 8.50 Molmasse 262 (MS)

Bisether 41: ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ: AB: 1.66 (ddd, *J*_{AB} = 14.5, *J* = 4.5 und 2.5 Hz, 4 H) und 2.35 (d, *J*_{AB} = 14.5 Hz, 4 H, CH₂C=C), AB-dd 3.28 und 4.01 (*J*_{AB} = 10.0 Hz, 8 H, CH₂O), 5.84 (mc, 4 H, =CH). – IR (KBr): 3039, 2963, 2927, 2861, 1635 (C=C), 1473 cm⁻¹.

C₁₆H₂₀O₂ (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25

Gef. C 78.50 H 8.36 Molmasse 244 (MS)

1,2,7,8-Tetrakis(methylsulfonyloxy)methyl-anti-tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-4,10-dien (28): 0.560 g (2.00 mmol) Tetrol **27** wurden in 80 ml wasserfreiem Pyridin zu einer auf –20°C gekühlten Lösung von 1.830 g (16 mmol) Methansulfonylchlorid in 20 ml Pyridin getropft. Man rührte 4 h bei –10 bis 0°C, gab dann auf 700 ml Eiswasser und ließ über Nacht im Eisbad stehen. Der abgetrennte Feststoff wurde abgesaugt und über P₄O₁₀ i. Vak. getrocknet. Man erhielt 1.054 g (89%) farbloses Pulver, das ohne Reinigung in den nachfolgenden Versuchen eingesetzt wurde. Die Analysenprobe wurde aus Ethylmethylketon umkristallisiert und schmolz unter Zers. bei 183°C. Die ¹H-NMR-Probe wurde nach der Messung 24 h auf 100°C erhitzt. Erneute Messung zeigte, wie auch die Braunfärbung der Lösung, weitgehende Zersetzung an. – ¹H-NMR ([D₅]Pyridin, 90 MHz): AB δ = 2.21 (d, 4 H) und 2.66 (dm, 4 H) (*J*_{AB} = 16.0 Hz, CH₂C=C), 3.33 (s, 12 H, CH₃), AB-q 4.54 und 4.80 (*J*_{AB} = 9.5 Hz, 8 H, CH₂O), 6.12 (mc, 4 H, =CH).

C₂₀H₃₂O₁₂S₄ (592.7) Ber. C 40.53 H 5.44 S 21.64 Gef. C 40.71 H 5.50 S 21.55

1,2,7,8-Tetrakis(phenylmethylsulfonyloxy)methyl-anti-tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-4,10-dien (29): Analog der Darstellung des Mesylats **28** erhielt man aus 110 mg (0.393 mmol) Tetrol **27** und 385 mg (2.020 mmol) Phenylmethansulfonylchlorid 313 mg (89%) **29** als hellrosa Pulver, das bei 183–184°C (korr.) unter Zers. schmolz. Die Analysenprobe wurde zweimal aus Ethylmethylketon umkristallisiert. Die farblosen Kristalle schmolzen unter Zers. bei 187–188°C (korr.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 90 MHz): δ = 1.86 (dm, 4 H) und 2.25 (dm, 4 H) (*J*_{AB} = 17.0 Hz, CH₂C=C), AB-q 4.06 und 4.37 (*J*_{AB} = 10.0 Hz, 8 H, CH₂O), 4.71 (s, 8 H, SCH₂-Aromat), 5.98 (m, 4 H, =CH), 7.40 (s, 20 H, Aromaten-H).

C₄₄H₄₈O₁₂S₄ (897.1) Ber. C 58.91 H 5.39 S 14.30 Gef. C 58.95 H 5.47 S 14.80

1,2,7,8-Tetrakis(2,2,2-trifluorethylsulfonyloxy)methyl-anti-tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-4,10-dien (30): 58.8 mg (0.21 mmol) Tetrol **27** wurden in 10 ml wasserfreiem Pyridin zu einer auf –40°C gekühlten Lösung von 248 mg (1.36 mmol) 2,2,2-Trifluorethansulfonylchlorid in 5 ml Pyridin getropft.

Die Mischung wurde 20 h bei -20°C verwahrt. Dann gab man auf 60 ml gesättigte Natriumchloridlösung. Nach 2 h Stehenlassen hatte sich aus der tiefroten Lösung ein feiner Niederschlag abgesetzt. Nach Filtrieren und Trocknen erhielt man 71.4 mg (39%) hellgraues Pulver. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol konnten 28.6 mg (16%) farblose, octaederförmige Kristalle vom Schmp. $133-134^{\circ}\text{C}$ (Zers.) gewonnen werden. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 90 MHz): AB $\delta = 2.07$ (d, 4H) und 2.43 (dm, 4H) ($J_{\text{AB}} = 15.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), AB-q 4.25 und 4.62 ($J_{\text{AB}} = 9.5$ Hz, 8H, CH_2O), AB-q 4.87 und 5.06 ($J_{\text{AB}} = 9.5$ Hz, 8H, CH_2S), 6.13 (breites s, 4H, =CH).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4$ (864.7) Ber. C 33.34 H 3.26 Gef. C 33.22 H 3.20

1,2,7,8-Tetrakis(trifluoracetyl)methyl-anti-tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-4,10-dien (31): 84 mg (0.30 mmol) Tetrol 27 wurden in 2 ml Trifluoressigsäure 1 h bei 50°C gerührt. Dann wurde i. Vak. abgedampft und der feste Rückstand zweimal aus Chloroform umkristallisiert. Man erhielt 101 mg (51%) farblose Kristalle vom Schmp. $199-201^{\circ}\text{C}$ (korr.). Die Analysenprobe wurde im Hochvak. bei $110-120^{\circ}\text{C}$ sublimiert und schmolz bei $203-204^{\circ}\text{C}$ (korr.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): AB $\delta = 2.02$ (d, $J_{\text{AB}} = 16.0$ Hz, 4H) und 2.41 (ddd, $J_{\text{AB}} = 16.0$, $J = 4.0$ und 2.0 Hz, 4H) ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), AB-q 4.38 und 4.68 ($J_{\text{AB}} = 11.5$ Hz, 8H, CH_2O), 6.21 (mc, 4H, =CH). – IR (KBr): 2970 (schwach), 1780 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{F}_{12}\text{O}_8$ (664.4) Ber. C 43.39 H 3.03 F 34.31

Gef. C 43.45 H 3.00 F 34.7 Molmasse 664 (MS)

Cyclisches Bissulfit 32: 84 mg (0.30 mmol) Tetrol 27 wurden in 2 ml Thionylchlorid 1 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend trieb man überschüssiges SOCl_2 im N_2 -Strom ab und kristallisierte den Rückstand aus Aceton um: 105 mg (94%) farblose Kristalle, die sich oberhalb 270°C zersetzen. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt ein Isomerenmischung vor. Die Hauptkomponente konnte durch fraktionierte Kristallisation aus Ethylmethylketon rein erhalten werden: 12 mg (11%) farblose Kristalle, die sich oberhalb 300°C unter teilweisem Schmelzen zersetzen. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): AB $\delta = 1.89$ (dm, 4H) und 2.40 (d, 4H) ($J_{\text{AB}} = 16.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), AB-dd 3.25 und 5.61 ($J_{\text{AB}} = 13.0$ Hz, 8H, CH_2O), 6.19 (m, 4H, =CH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2$ (372.5) Ber. C 51.60 H 5.41 S 17.22

Gef. C 51.59 H 5.45 S 17.68 Molmasse 372 (MS)

Umsetzung der Tetraester 28, 29, 30, 31 und 32 mit Nucleophilen: Es wurden jeweils ca. 0.1 mmol Ester mit ca. 0.8 mmol trockenem Kaliumcyanid, Natriumcyanid, Natriumiodid, Natriumazid oder Lithium-methanthiolat in 1–2 ml trockenem DMSO oder HMPA 18 h–5 d bei Raumtemp. bis höchstens 140°C umgesetzt. Die Ansätze wurden auf Eiswasser gegeben, wobei sich meist ein festes Produkt abschied, das IR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Ölige Produkte wurden extrahiert und durch DC, $^1\text{H-NMR}$ und IR-Spektroskopie untersucht. Bei 28 isolierte man ausschließlich zu 13–91% Ausgangsmaterial zurück, bei den anderen Estern teils Ausgangsmaterial, teils bis 81% Bisether 41. Einzelheiten siehe Lit.¹⁰.

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodeca-1,4,5,8-tetramethanol (= 1,4,5,8-Tetraesterantetramethanol, 18): 9.27 g (23.6 mmol) Tetraester 17 wurden aus einer Extraktionshülse mittels eines Soxhlet-extraktors langsam in eine unter Rückfluß siedende Suspension von 2.80 g (73.8 mmol) LiAlH_4 in 150 ml THF übergeführt. Man kochte 2 d unter Rückfluß, gab dann 10 ml Essigester zu und hydrolysierte anschließend mit 10 ml Wasser. Der voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert und in einem Soxhletextraktor 3 d mit THF extrahiert. Der nach Abdampfen des THF verbliebene, farblose Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 6.04 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. $235-236^{\circ}\text{C}$ (korr., Lit.⁵) $234-236^{\circ}\text{C}$). Die Substanz stimmte laut $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)- und IR-Spektrum mit der in der Lit.⁵ beschriebenen überein.

1,4,5,8-Tetrakis(methylsulfonyloxy)methylpentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan (= 1,4,5,8-Tetrakis(methylsulfonyloxy)methyltetraesteran, 19): 5.87 g (21.0 mmol) Tetrol 18 wurden in 140

ml wasserfreiem Pyridin zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 12.0 g (104.8 mmol) Methansulfonylechlorid in 50 ml Pyridin getropft. Man rührte 4 h, wobei sich die Mischung auf Raumtemp. erwärmte. Dann gab man auf 1.2 l Eiswasser und ließ über Nacht stehen. Der abgeschiedene Feststoff wurde abgesaugt und über P_4O_{10} getrocknet. Man erhielt 12.23 g (99%) farbloses Pulver, das ohne Reinigung weiter umgesetzt wurde. Die Analysenprobe wurde zweimal aus Aceton umkristallisiert und schmolz unter Zers. bei $175-180^{\circ}\text{C}$. Bei langsamem Aufheizen zersetzte sich die Probe ab 148°C ohne zu schmelzen. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 250 MHz): AB-q $\delta = 1.60$ und 1.71 ($J_{\text{AB}} = 14.0$, $J \approx 1$ Hz, 8H, CH_2), 2.41 (breites s, $J \approx 1$ Hz, 4 tert. H), 3.21 (s, 12H, SO_2CH_3), AB-q 4.30 und 4.34 ($J_{\text{AB}} = 10.0$ Hz, 8H, CH_2O).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_{12}\text{S}_4$ (592.7) Ber. C 40.53 H 5.44 S 21.64 Gef. C 40.73 H 5.47 S 21.91

1,4,5,8-Tetramethylpentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan (= *1,4,5,8-Tetraethyltetraasteran*, 20): 592 mg (1.00 mmol) Tetramesylat **19** und 303 mg (8.00 mmol) NaBH_4 wurden in 10 ml HMPA 65 h bei $60-65^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann gab man die trübe, viskose Mischung vorsichtig auf 40 ml Eiswasser und extrahierte fünfmal mit je 15 ml Ether/Pentan (1:1). Die vereinigten Extrakte wurden viermal mit wenig Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel unter Normaldruck erstarrte der Rückstand zu einer farblosen Masse, die bei 15 Torr und 40°C sublimiert wurde. Man erhielt 137 mg farblose Kristalle. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Aceton bei -40°C konnten daraus 103 mg (48%) farblose Blättchen vom Schmp. $106.5-107.5^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁶) $106.5-108^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden. Die Substanz stimmt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und GC mit einer authentischen Probe⁶) überein. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.95$ (s, 12H, CH_3), AB-qt 1.36 und 1.46 ($J_{\text{AB}} = 13.5$ und 1.5 Hz, 8H, CH_2), 2.06 (quint., $J = 1.5$ Hz, 4 tert. H).

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan-1,4,5,8-tetraacetonitril (= *1,4,5,8-Tetraasterantetraacetonitril*, 21): 2.215 g (3.74 mmol) Tetramesylat **19** und 1.470 g (30 mmol) trockenes NaCN wurden in 35 ml HMPA 2 d bei 50°C gerührt. Danach gab man die Mischung auf 150 ml Eiswasser. Der abgeschiedene Feststoff wurde abgesaugt, getrocknet und aus Aceton umkristallisiert. Man erhielt 1.054 g (89%) farbloses, feines Kristallpulver vom Schmp. 271°C (korr., Zers.). Die Analysenprobe wurde bei 10^{-4} Torr und 200°C sublimiert. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): AB-qt $\delta = 1.83$ und 1.95 ($J_{\text{AB}} = 14.5$, $J \approx 1.5$ Hz, 8H, CH_2), 2.63 (t, $J = 1.5$ Hz, 4 tert. H), AB-q 2.62 und 2.68 ($J_{\text{AB}} = 17.0$ Hz, 8H, CH_2CN). – IR (KBr): 2248 ($\text{C}\equiv\text{N}$) cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4$ (316.4) Ber. C 75.92 H 6.37 N 17.71

Gef. C 75.86 H 6.29 N 17.58 Molmasse 316 (MS)

1,4,5,8-Tetrakis[(methylthio)methyl]pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan (= *1,4,5,8-Tetrakis[(methylthio)methyl]tetraasteran*, 22): 59.2 mg (0.10 mmol) Tetramesylat **19** und 50 mg (0.93 mmol) LiSCH_3 wurden in 1 ml HMPA unter N_2 20 h bei 50°C gerührt. Dann gab man auf 5 ml eiskalte Natriumchloridlösung, ließ 3 h stehen und saugte den Niederschlag ab. Zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton lieferte 24.5 mg (61%) farblose, bei 10^{-4} Torr und 100°C sublimierbare Kristalle vom Schmp. $125-127^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): AB-qt $\delta = 1.70$ und 1.77 ($J_{\text{AB}} = 14.0$, $J \approx 1.5$ Hz, 8H, CH_2), 2.14 (s, 12H, SCH_3), 2.34 (t, $J \approx 1.5$ Hz, 4 tert. H), AB-q 2.75 und 2.90 ($J_{\text{AB}} = 12.0$ Hz, 8H, CH_2S).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{S}_4$ (400.7) Ber. C 59.95 H 8.05 S 32.00

Gef. C 59.97 H 8.36 S 32.56 Molmasse 400 (MS)

1,4,5,8-Tetrakis(azidomethyl)pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan (= *1,4,5,8-Tetrakis(azidomethyl)tetraasteran*, 23): 126 mg (0.213 mmol) Tetramesylat **19** und 118 mg (1.815 mmol) NaN_3 wurden in 2 ml HMPA 24 h bei 50°C gerührt. Man gab auf 20 ml Eiswasser, saugte den Niederschlag ab und kristallisierte aus Methanol um. Dabei erhielt man das Produkt in zwei Kristallmodifikationen, die sich im IR (KBr) fast nicht, im Schmp. aber deutlich unterscheiden: 58 mg

(72%) farblose Blättchen und 6 mg (7%) farblose Prismen. Letztere schmelzen bei 121–123 °C, die Blättchen bei 110 °C; aus der Schmelze bilden sich die Prismen. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): AB-qt $\delta = 1.57$ und 1.71 ($J_{\text{AB}} = 14.0$, $J \approx 1.5$ Hz, 8H, CH_2), 2.35 (t, $J \approx 1.5$ Hz, 4 tert. H), AB-q 3.47 und 3.55 ($J_{\text{AB}} = 12.5$ Hz, 8H, CH_2N_3). – IR (KBr): 2090 (breit, $\text{N}\equiv\text{N}\equiv\text{N}$) cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 352$ (0.6%, $\text{M}^+ - \text{N}_2$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_{12}$ (380.4) Ber. C 50.52 H 5.30 N 44.18 Gef. C 50.58 H 5.32 N 44.38

1,4,5,8-Tetrakis(brommethyl)pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan (= *1,4,5,8-Tetrakis(brommethyl)tetraasteran*, **24**): 119 mg (0.20 mmol) Tetramesylat **19** und 245 mg (2.8 mmol) LiBr wurden in 5 ml HMPA 24 h bei 50 °C gerührt. Man gab die klare, gelbe Lösung auf 20 ml Eiswasser und saugte den farblosen Niederschlag ab: 109 mg. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte, daß ca. 70% der Mesylatgruppen durch Bromid substituiert waren. Daher wurde nochmals mit LiBr in HMPA umgesetzt. Nach 20 h bei 70 °C arbeitete man wie beschrieben auf und erhielt nach Umkristallisieren aus Ethylmethylketon 79 mg (74%) farblose Prismen, die bei 215–225 °C schmolzen. Aus der Schmelze bildeten sich beim Abkühlen Kristalle, die nun erst ab 240 °C unter Zers. schmolzen. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_{18}]\text{HMPA}$, 250 MHz): AB-q $\delta = 1.73$ und 1.80 ($J_{\text{AB}} = 14.0$, $J \approx 1$ Hz, 8H, CH_2), AB-q 4.12 und 4.17 ($J_{\text{AB}} = 11.0$ Hz, 8H, CH_2Br); 4 tert. H müssen unter HMPA-Signalen bei 2.50–2.60 liegen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Br}_4$ (532.0) Ber. C 36.13 H 3.79 Br 60.08

Gef. C 36.18 H 3.76 Br 59.60 Molmasse 532 (MS)

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan-1,4,5,8-tetraessigsäure-tetramethylester (= *1,4,5,8-tetraasterantetraessigsäure-tetramethylester*, **25**): Eine Suspension von 1.427 g (4.52 mmol) Tetranitril **21** in 60 ml absol. Methanol wurde bei 0 °C mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Dann leitete man 3 h einen N_2 -Strom durch die Mischung. Das farblose Hydrochlorid wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen, getrocknet und in 50 ml Wasser gelöst. Man rührte nun 3 d bei 50 °C, wobei sich ein farbloser Feststoff abschied. Dieser wurde abgesaugt, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 1.506 g (74%) farblose, rautenförmige Kristalle vom Schmp. 132–134 °C.

Bei einem größeren Ansatz isolierte man neben 70% Tetraester **25** beim Umkristallisieren aus Essigester ein schwerlösliches Nebenprodukt, dessen IR-Spektrum zeigte, daß ein Teil der Cyangruppen zur Carbonsäure hydrolysiert war. Umsetzung dieses Produkts mit etherischer Diazomethanlösung ergab den Tetraester **25**. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): AB-qt $\delta = 1.65$ und 1.73 ($J_{\text{AB}} = 14.0$, $J \approx 1.5$ Hz, 8H, CH_2), 2.50 (t, $J \approx 1.5$ Hz, 4 tert. H), AB-q 2.49 und 2.52 ($J_{\text{AB}} = 15.0$ Hz, 8H, CH_2CO), 3.61 (s, 12H, OCH_3). – IR (KBr): 1724 (C=O) cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (448.5) Ber. C 64.27 H 7.19

Gef. C 64.23 H 7.25 Molmasse 448 (MS)

6,7,18,19-Tetrakis(trimethylsilyloxy)heptacyclo[10.4.4.0.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{4,15}.0^{9,14}]jecosan-6,18-dien (**36**): Zu einer feinen Suspension von 3.0 g Kalium und 1.8 g Natrium in 100 ml absol. Xylol wurden 4.09 g (9.12 mmol) Tetraester **25** und 13 ml über Kaliumcarbonat destilliertes Chlortrimethylsilan gegeben. Dann erwärmte man langsam unter trockenem, sauerstofffreiem N_2 . Bei einem Ansatz konnte bei ca. 80 °C am Aufschäumen und plötzlichen Violettfärben der Mischung das Anspringen der Reaktion beobachtet werden; sonst färbte sich die Mischung allmählich violett. Man rührte nun 40 h bei 130 °C und gab noch zweimal je 2 ml Chlortrimethylsilan zu. Nach dem Abkühlen wurde durch eine Fritte vom blaviolett gefärbten NaCl abfiltriert, dieses mehrmals mit Xylol nachgewaschen und das Lösungsmittel bis auf ca. 10 ml abdestilliert. Beim Abkühlen schieden sich aus der Lösung Kristalle ab, die abgetrennt und aus Aceton umkristallisiert wurden. Die Xylolmutterlauge wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand konnte durch Umkristallisieren aus Aceton weiteres Produkt gewonnen werden. Man erhielt zusammen 1.87 g (33%) farblose Blättchen, die ab 135 °C schmelzen. In der Schmelze wachsen lange Nadeln, die

beim weiteren Aufheizen bis 150 °C durchschmelzen. Beim Aufbewahren über längere Zeit färbten sich die Kristalle gelblich. Die Analysenprobe wurde bei 10⁻⁴ Torr und 100–120 °C sublimiert. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.20 (s, 36H, SiCH₃), AB-qt 1.44 und 1.50 (*J*_{AB} = 14.0, *J* ≈ 1.0 Hz, 8H, CH₂), AB-dd 1.73 und 1.99 (*J*_{AB} = 14.5 Hz, 8H, CH₂C=C), 2.08 (t, *J* ≈ 1.0 Hz, 4 tert. H). – MS (70 eV): *m/e* = 618 (29%), 617 (55), 616 (100, M⁺), 601 (4, M⁺ – CH₃), 308.5 (5), 308 (12, M²⁺ und M⁺/2), 147 (25), 73 (100).

C₃₂H₅₆O₄Si₄ (617.1) Ber. C 62.28 H 9.15

Gef. C 62.32 H 9.60 Molmasse 616 (MS)

7,19- (bzw. 7,18-)Dihydroxyheptacyclo[10.4.4.0.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{4,15}.0^{9,14}]jeicosan-6,18- (bzw. 6,19-)dion: Zu 1.801 g (2.919 mmol) Silylether **36** in 30 ml absol. THF wurden bei 0 °C 60 ml einer 0.3 M THF-Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumfluorid getropft. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Man rührte noch 45 min bei 0 °C und gab dann 70 ml 1 N H₂SO₄ zu, wobei sich der Niederschlag auflöste. Nach Verdünnen der gelben Lösung mit 140 ml Wasser wurde fünfmal mit je 30 ml CHCl₃ extrahiert, die Extrakte wurden mit Wasser, NaHCO₃-Lösung und nochmals Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdampfen i. Vak. verblieben 0.987 g (100%) hellgelbes Pulver, welches oberhalb 250 °C unter Zers. schmolz und nach Aufnahme der Spektren ohne Reinigung weiterverarbeitet wurde. – ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 1.47–2.76 (m, 20H, CH₂, tert. H), 3.11–3.78 (m, 2H, OH), 4.15 (t, *J* = 6.0 Hz, 45% der CHO), 4.50 (dd, *J* = 13.0 und 6.0 Hz, 55% der CHO). – IR (KBr): 3480 (breit, OH), 2915 (breit), 2843, 1708 (C=O) cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 328 (65%, M⁺), 166 (56), 164 (100, M⁺/2).

Heptacyclo[10.4.4.0.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{4,15}.0^{9,14}]jeicosan-6,7,18,19-tetrol (**34**, Isomergemisch): 937 mg (2.86 mmol) rohes Acyloin wurden in einer Extraktionshülse über einer unter Rückfluß siedenden Suspension von 200 mg LiAlH₄ in 70 ml absol. THF langsam gelöst und der Ansatz 4 h gekocht. Danach rührte man weitere 20 h bei Raumtemp. Nach Hydrolyse mit 1 ml Wasser wurde der voluminöse Niederschlag abfiltriert und 3 d mit THF im Soxhletextraktor extrahiert. Nach Abdampfen erhielt man aus dem Filtrat 112 mg und aus dem Extrakt 681 mg farbloses Pulver (Rohausb. 84%). Durch Umkristallisieren aus Aceton/Methanol erhielt man vier Kristallfraktionen von zusammen 517 mg (54%). Alle Fraktionen schmolzen in einem breiten Intervall von ca. 15 °C zwischen 230 und 262 °C (korr.). C,H-Analyse und IR-Spektrum wurden von der 1. Fraktion (Schmp. 245–262 °C), ¹H-NMR- und MS-Spektrum von einer tieferschmelzenden bestimmt. – ¹H-NMR ([D₅]Pyridin, 90 MHz): δ = 1.44–2.56 (m, 20H, CH₂, tert. H), 4.07–4.62 (m, 4H, CHO), 5.67–6.33 (m, 4H, OH); OH wurde in OD übergeführt. – IR (KBr): 3300 (breit, OH), 2910 (breit), 2843 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 332 (3%, M⁺), 314, 296, 278 (3, 3, 1 M⁺ – 1, 2, 3 H₂O), 166 (100, M⁺/2).

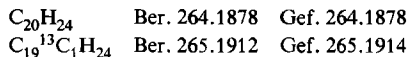
C₂₀H₂₈O₄ (332.4) Ber. C 72.26 H 8.49

Gef. C 72.03 H 8.70 Molmasse 332 (MS)

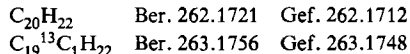
Heptacyclo[10.4.4.0.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{4,15}.0^{9,14}]jeicosa-(= Tetraastera-bis[4.4.2]propella)-6,18-dien (**37**), -5,7,18-trien (**39**), -5,7,17,19-tetraen (**40**): 0.235 g (0.708 mmol) Tetrol **34** wurden nach Garegg und Samuelsson⁸⁾ mit 1.484 g (5.664 mmol) Triphenylphosphan, 0.385 g (5.664 mmol) Imidazol, 1.880 g (11.328 mmol) KI und 0.523 g (1.416 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumiodid vermischt, zerrieben, getrocknet und in 25 ml absol. Toluol aufgenommen. Man erwärmte auf 80 °C, wobei eine klare Lösung mit farblosem, hochviskosem Bodenkörper entstand, und gab portionsweise 1.080 g (4.248 mmol) Iod in 15 ml Toluol zu. Dabei schied sich aus der Lösung zunächst ein feiner, farbloser Niederschlag ab. Nach weiterer Iodzugabe erhielt man eine rotbraune Lösung mit einem braunen, viskosen Bodenkörper. Man kochte nun 3 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung dekantiert und der teerige Rückstand fünfmal mit Toluol digeriert. Die vereinigten Toluolphasen wurden mit Na₂CO₃/Na₂S₂O₃-Lösung iodfrei gewaschen. Nach Trocknen

über MgSO_4 wurde i. Vak. abgedampft und der kristalline Rückstand mit 30 ml Pentan digeriert. Das unlösliche Triphenylphosphanoxid wurde abgetrennt und die Pentanlösung eingedampft. Die DC dieser Lösung zeigte in Pentan als Laufmittel drei Produkte mit folgenden R_F -Werten: 0.30 (Spur), 0.41 (Nebenprodukt) und 0.54 (Hauptprodukt). Der feste Rückstand der eingedampften Lösung wurde mit wenig Pentan auf eine Kieselgelsäule gespült und mit Pentan eluiert. Dabei erhielt man neben DC-reinen Produkten noch ein Gemisch, das erneut chromatographiert wurde. Nach drei Säulentrennungen wurden erhalten: 72.8 mg (39%) Dien **37** ($R_F = 0.54$), 15.7 mg (8.5%) Trien **39** ($R_F = 0.41$), 1.8 mg (1%) Tetraen **40** ($R_F = 0.30$).

Dien 37 ergab aus Aceton 72 mg prächtige, farblose Blättchen. Die bei 0.1 Torr und 100°C sublimierte Probe schmolz bei $172 - 174^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 1.48$ (pseudo-t, $J \approx 1.5$ Hz, 8H, CH_2), AB: 1.66 (2 breite s, $J_{\text{AB}} = 14.5$ Hz, 4H) und 1.82 (ddd, $J_{\text{AB}} = 14.5$, $J = 4.5$ und 2.5 Hz, 4H) ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 1.91 (t, $J \approx 1.5$ Hz, 4 tert. H), 6.03 (mc, 4H, =CH).



Trien 39: Umkristallisieren aus Aceton ergab 13.7 mg farblose Blättchen. Der Schmp. der bei 20 Torr/80– 100°C sublimierten Probe betrug $138 - 140^\circ\text{C}$. Laut MS war **39** mit wenig Monoiodverbindung (Molmasse 390) verunreinigt. Deshalb wurde die Probe noch dreimal aus Aceton umkristallisiert. Der Schmp. lag jetzt bei $144 - 145^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 1.41 - 1.89$ (m, 12H, CH_2), 1.97 (t, $J \approx 1.5$ Hz, 2 tert. H), 2.76 (t, $J \approx 1.5$ Hz, 2 tert. H), AA'BB': 5.23 und 5.63 ($J = 9.6, 5.4, 1.2$ und 0.8 Hz, 4H, $\text{HC}=\text{CHC}=\text{CH}$), 6.03 (mc, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$).



Tetraen 40: Durch Umkristallisieren aus Aceton erhielt man 0.5 mg farblose Kristalle, die ab 200°C schnell wegsублиmierten ohne zu schmelzen. **40** wurde auch aus **37** erhalten.

a) *Bromierung des Diens 37 zum Tetrabromid 35*: 30 mg (0.114 mmol) **37** und 110 mg (0.344 mmol) Pyridiniumbromid-perbromid wurden in 5 ml CCl_4 und 5 ml Eisessig 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die gelbe Lösung wurde mit 10 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit CCl_4 viermal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser, 0.5 N NaOH und nochmals mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und abgedampft. Man erhielt 68 mg (100%) kristallines **35**, das nach Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sofort dehydrobromiert wurde. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta = 1.51 - 2.84$ (m, 20H, CH_2 , tert. H), 4.42–4.89 (m, 4H, CHBr).

b) *Dehydrobromierung von 35 zum Tetraen 40*: Das Tetrabromid **35** (68 mg) wurde mit 1 ml 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in 10 ml Toluol 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurden 10 ml Wasser zugefügt, die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase nach schwachem Ansäuern fünfmal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verd. Schwefelsäure, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. abgedampft. Die verbliebenen 30 mg wurden durch SC an Kieselgel gereinigt. Man eluierte mit Pentan/Ether (9:1) 13 mg DC-einheitliches, kristallines Produkt. Die R_F -Werte in Pentan (0.30) und Pentan/Ether (9:1, 0.79) stimmten mit denen des Tetraens **40** aus **34** überein. Im $^1\text{H-NMR}$ und analytischen GC (1.8 m gepackte Fluorsilicon OF 1-Säule, 180°C) sah man jedoch **40** (Retentionszeit 10.2 min; ca. 44%) und ein schwerer flüchtiges Produkt (35 min; ca. 56%). Durch präparative Gaschromatographie (H_2 , 1.5 m Säule mit 20% QF 1 auf Chromosorb bei 180°C , Einspritzblock 235°C , Detektor 240°C) konnten 3.5 mg (12%) **40** abgetrennt werden. Ein Teil davon ergab beim Umkristallisieren aus Aceton feine Nadelchen, die bei $200 - 220^\circ\text{C}$ wegsублиmierten ohne zu schmelzen. Das bei der präparativen GC-Trennung ange-

fallene schwerer flüchtige Öl (4.6 mg) wurde nicht aufgeklärt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): AB-qt $\delta = 1.54$ und 1.76 ($J_{\text{AB}} = 14.5$, $J = 1.5$ Hz, 8H, CH_2), 2.83 (t, $J = 1.5$ Hz, 4 tert. H), AA'BB' 5.26 und 5.67 ($J = 9.6$, 5.6, 1.2 und 0.9 Hz, 8H, $\text{HC}=\text{CHHC}=\text{CH}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ Ber. 260.1565 Gef. 260.1571

$\text{C}_{19}^{13}\text{C}_1\text{H}_{20}$ Ber. 261.1599 Gef. 261.1598

Heptacyclo[10.4.4.0.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{4,15}.0^{9,14}]jeicosan (9) (= *Tetraastera-bis[4.4.2]propellan*, = 1,8:4,5-Bis(tetramethylen)tetraasteran): 3.2 mg (0.012 mmol) Dien **37** wurden in 2 ml Benzol über 10 mg Pd/C 15 h hydriert. Abfiltrieren durch Na_2SO_4 , Abdampfen und Umkristallisieren des kristallinen Rückstands aus Aceton ergab 2.4 mg (73%) farblose Blättchen vom Schmp. 158–160°C. Die analytische GC (1.8 m gepackte Fluosilicon QF 1-Säule, 180°C) zeigt ein sauberes Produkt mit längerer Retentionszeit (10.4 min) als Dien **37** (8.6 min), Trien **39** (9.0 min) und Tetraen **40** (8.8 min). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 1.17$ – 1.78 (m, 24H, CH_2), 2.47 (t, $J = 1.5$ Hz, 4 tert. H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}$ Ber. 268.2191 Gef. 268.2194

$\text{C}_{19}^{13}\text{C}_1\text{H}_{28}$ Ber. 269.2225 Gef. 269.2220

- 1) XVI. Mitteil.: B. Deppisch, H.-G. Fritz, I. Schneider und H. Musso, Chem. Ber. **111**, 1497 (1978) (dort als XIV. Mitteil. bezeichnet); als XV. Mitteil. soll gelten: Chem. Ber. **110**, 3636 (1977).
- 2) W. Burns, T. R. B. Mitchell, M. A. McKervey, J. J. Rooney, G. Ferguson und R. Roberts, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 893; M. A. McKervey, Tetrahedron **36**, 971 (1980).
- 3) R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, Fortschr. Chem. Forsch. **18**, 1 (1971).
- 4) C. A. Cupas und L. Hadakowski, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4668 (1974); H. Tobler, R. O. Klaus und C. Ganter, Helv. Chim. Acta **58**, 1455 (1975); D. P. G. Hamon und G. T. Taylor, Tetrahedron Lett. **1975**, 155; Aust. J. Chem. **29**, 1721 (1976).
- 5) XIII. Mitteil.: H.-G. Fritz, H.-M. Hutmacher, H. Musso, G. Ahlgren, B. Åkermark und R. Karlsson, Chem. Ber. **109**, 3781 (1976).
- 6) J. P. Chesick, J. D. Dunitz, U. v. Gizycki und H. Musso, Chem. Ber. **106**, 150 (1973).
- 7) A. C. Cope und A. S. Mehta, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5626 (1964).
- 8) P. J. Garegg und B. Samuelsson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 978; Synthesis **1979**, 469.
- 9) G. Stork, E. E. van Tamelen, L. J. Friedman und A. W. Burgstahler, J. Am. Chem. Soc. **75**, 384 (1953); G. W. Erickson und J. L. Frey, J. Org. Chem. **45**, 970 (1980); A. C. Cope und T. Y. Shen, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5912 (1956).
- 10) G. Kaiser, Dissertation, Universität Karlsruhe 1982.

[195/84]