

Chem. Ber. **118**, 4597–4612 (1985)**(R)- und (S)-Tricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan***Hartmuth Buding<sup>a</sup>, Bertold Deppisch<sup>b</sup>, Hans Musso<sup>\*a</sup> und Günter Snatzke<sup>c</sup>*

Institut für Organische Chemie<sup>a</sup> und  
Institut für Kristallographie<sup>b</sup> der Universität Karlsruhe,  
Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe, und  
Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum<sup>c</sup>,  
D-4630 Bochum

Eingegangen am 1. Februar 1985

Die Titelverbindungen **6** werden aus rac. 1,4-Dihydroxytricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan-7,10-dion (**1**) hergestellt. Dabei konnten die diastereomeren Thioacetale **3** aus (–)-(R,R)-2,3-Butanedithiol (**2**) chromatographisch getrennt und in die reinen Enantiomeren von **6** umgewandelt werden. Die aus dem positiven CD um 300 nm von (–)-**1** vorausgesagte (S)-Konfiguration wurde durch die Röntgenstrukturanalyse mit anomaler Dispersion des bei der Chromatographie langsamer wandernden Diastereomeren von **3** bewiesen, das bei der Hydrolyse (–)-**1** liefert. Die relativ hohe Drehung  $[\alpha] = 30$  für **6** wird durch die sterisch bedingte Verdrillung erklärt

**(R)- and (S)-Tricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecane**

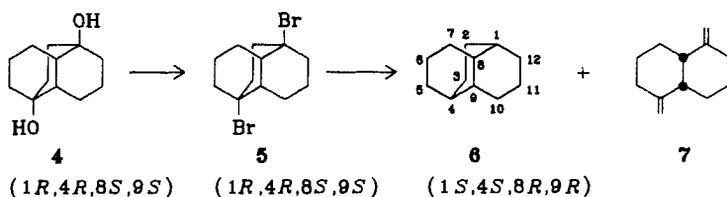
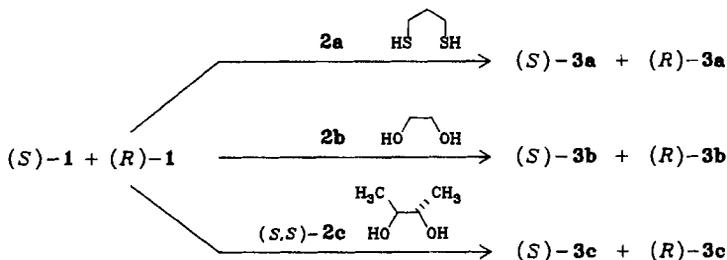
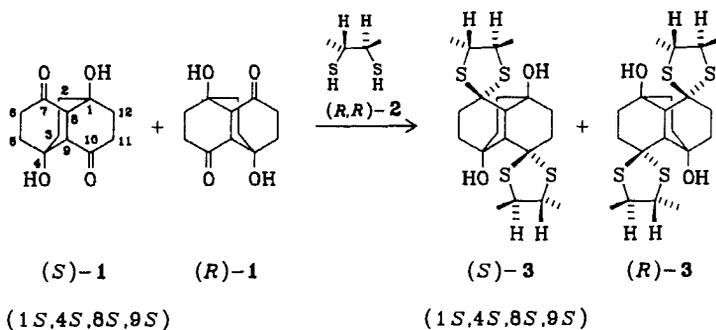
The title compounds **6** have been prepared from rac. 1,4-dihydroxytricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecane-7,10-dione (**1**). In this way the diastereomeric thioacetals **3** made from (–)-(R,R)-2,3-butanedithiol (**2**) could be separated by chromatography as well as was transformed into the pure enantiomers of **6**. (S)-configuration was predicted for (–)-**1** from its positive CD at 300 nm. This could be proved by X-ray diffraction analysis with abnormal dispersion of the diastereoisomer of **3** with the smaller  $R_F$  value, which yields (–)-**1** on hydrolysis. The relatively high rotation  $[\alpha] = 30$  of **6** is explained by steric twisting.

Reine Enantiomere ohne meßbare optische Rotation sind selten beschrieben worden. Zum einen gibt es Verbindungen wie der von *Mislow*<sup>1)</sup> konzipierte Mentylester der 2,2',6,6'-Tetranitro-4,4'-diphensäure, bei dem von der Theorie her keine Rotation des polarisierten Lichtes zu erwarten ist; zum anderen lassen sich natürlich leicht solche Tetraalkylmethan-Derivate darstellen, bei denen die Drehung beliebig klein wird<sup>2)</sup> oder durch gezielte Isotopensubstitution wie in 3,3'-Dideuteriobimesityl<sup>3)</sup> Chiralität aufbauen, die direkt schwerlich meßbar sein dürfte.

Tricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan (**6**) ist ein chirales Grundgerüst\*, das nach den *Brewsterschen* Regeln<sup>4)</sup> keine und als Tetraalkylmethan betrachtet höchstens eine verschwindend kleine

\*<sup>1)</sup> Die absolute Konfiguration des Grundgerüsts wird vollständig durch die Konfigurationen an C-1, C-4, C-8 und C-9 beschrieben, wie unter den Formeln **1–6** für ein Enantiomeres angegeben. Im Text wird hier diese Konfigurationsbezeichnung auf das erste Symbol (R)- oder (S)-gekürzt. Auch bei den Reagentien (2R,3R)-**2** und (2S,3S)-**2** wird stets nur ein Buchstabe verwendet.

optische Rotation besitzen dürfte. Somit erschien es reizvoll, diesen Kohlenwasserstoff **6** enantiomerenrein herzustellen, dessen 7,10-Dihydroxyderivat bereits 1965 in *Mislow's* Einführung in die Stereochemie<sup>5)</sup> erschien und dessen 1,4-Diol-7,10-dion **1** inzwischen leicht zugänglich geworden ist<sup>6)</sup>.



Es kommt also darauf an, aus **1** ein optisch aktives Derivat zu machen, das in Diastereomere getrennt werden kann, und aus dem die Sauerstoffatome reductiv entfernt werden können. Zu diesem Zweck stellte man zunächst mit 1,3-Propanedithiol (**2a**) und Ethylenglycol (**2b**) die Acetale **3a** und **b** her und übte den Abbau der Sauerstoffatome mit den Racematen. Das aus (+)-(*R*)-Weinsäure nach *Plattner* und *Rapoport*<sup>7)</sup> hergestellte (+)-(*S,S*)-2,3-Butandiol(**2c**) ergab diastereomere Acetale **3c**, die nicht gut getrennt werden konnten. Erst als man **2c** analog zu *Corey* und *Mitra*<sup>8)</sup> in (–)-(*R,R*)-2,3-Butandithiol(**2**) überführte und damit aus **1** die Bis-dithioacetale **3** erhielt, gelang die Trennung durch Chromatographie an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Aceton (6:1), wie bereits kurz berichtet<sup>9)</sup>. Das zuerst aus der Säule eluierte Diastereomere (–)-**3** (Schmp. 99–101 °C) unterscheidet sich vom

polareren (+)-**3** (Schmp. 146–147°C) deutlich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. In Gegenwart von Eu(DPM)<sub>3</sub>-Verschiebungsreagenz kann an den Signalen der Methylgruppen eine gegenseitige Verunreinigung von >0.5% mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Das auf der Säule langsamer wandernde und höher schmelzende Diastereomere (+)-**3** wurde für die weiter unten beschriebene Röntgenstrukturanalyse verwendet und durch Hydrolyse in Gegenwart von Quecksilberchlorid in das optisch aktive Diondiol **1** gespalten.

Die Entschwefelung der Dithioacetale **3** mit Raney-Nickel in kochendem Methanol ergibt die Alkohole **4** mit 60% Ausbeute. Diese werden nach Olah und Welch<sup>10)</sup> in die Bromide **5** übergeführt, die bei Raumtemperatur mit 64% Ausbeute und mit Drehwerten  $[\alpha]_D^{20}$  von –38.8 und +38.0 anfielen. Bei –60°C war die Reaktion zu langsam, bei 0°C konnte jedoch ein Präparat erhalten werden, das den gleichen Drehwert besaß. Somit ist eine partielle Racemisierung auf dieser Stufe nicht zu befürchten, obwohl hier ein Carbokation als Zwischenstufe auftreten müßte.

Die Enthalogenerierung zum Kohlenwasserstoff **6** gelang am besten mit Lithiumalanat in Dioxan oder mit Tri-*n*-butylzinnhydrid und liefert die beiden Enantiomeren mit 64% Ausbeute, die weder im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch im Massenspektrum olefinische Verunreinigungen erkennen lassen und nach dem Gaschromatogramm zu über 99.6% einheitlich sind. Die spezifischen Drehwerte  $[\alpha]_D^{20}$  betragen für das aus (–)-**3** erhaltene –30.0 und für das aus (+)-**3** +27.0; das sind auffallend hohe Werte, die noch zwei Fragen offen lassen. 1. Wie kann man die absolute Konfiguration einer der Verbindungen aus beiden in Tab. 1 aufgeführten Reihen bestimmen? 2. Warum ist der Drehwert von **6** so hoch?

Tab. 1. Spezifische Drehwerte  $[\alpha]_D^{20}$  und absolute Konfiguration

	Reihe aus zuerst		aus zuletzt eluiertem <b>3</b>
<b>1</b>		(S)	–103.0 ± 5.0
<b>3</b>	(R)	(S)	+84.4 ± 0.4
<b>4</b>	(S)	(R)	+49.0 ± 0.4
<b>5</b>	(S)	(R)	+38.0 ± 0.4
<b>6</b>	(R)	(S)	+27.0 ± 2.0

Es sei noch erwähnt, daß die Enthalogenerierung von **5** auch mit Natrium in Alkohol versucht wurde. Dabei entstand neben wenig **6** als Hauptprodukt ein Diolefin, dem auf Grund der Spektren die Konstitution **7** zuerteilt werden muß<sup>11)</sup>. Dessen Entstehung kann durch eine Gropsche „Fragmentierung“<sup>12)</sup> erklärt werden, wobei die Bindung zwischen C-2 und C-3 geöffnet wird, analog zur Bildung von 1,5-Hexadien aus 1,4-Dibromcyclohexan.

### Theoretische Voraussage für die absolute Konfiguration

CD des Diketons (–)-**1**: Im Bereich der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande findet man eine bisignate CD-Kurve:  $\Delta\epsilon_{\max} = +0.31$  bei 326 nm, +0.36 bei 318 nm, und –2.03 bei 293 nm; daneben hat man noch +1.19 bei 208 nm und einen stärkeren negativen Cotton-

Effekt bei kürzeren Wellenlängen von  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen. Im folgenden beschränken wir uns auf die Diskussion des längstwelligen CDs. Eine derartige bisignate Kurve mag mehrere Ursachen haben, wie das Vorliegen von Gleichgewichten zwischen mehreren Konformeren, Solvaten, Formen mit und ohne interne H-Brücken oder auch von mehreren vibronischen Serien, unter denen auch „heiße Banden“ sein mögen. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse<sup>6)</sup> und auch Modellbetrachtungen zeigen, daß weder interne H-Brücken noch Konformerengleichgewichte Bedeutung haben können, und für „heiße Banden“ ist der CD auch zu groß. Im Falle eines Diketons ist es naheliegend, als Ursache eher eine Wechselwirkung zwischen den beiden Carbonylgruppen für das bisignate Verhalten verantwortlich zu machen, zumal wir viele Beispiele für die Nichtadditivität der individuellen Keton-Cotton-Effekte bei 1,3-, 1,4- und sogar 1,5-Diketonen kennen<sup>13)</sup>. Theoretische Berechnungen an Diketonen weisen in die gleiche Richtung<sup>14)</sup>; so haben wir versucht, die qualitative MO-Theorie unter Verwendung bekannter „Rezepte“ zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von (-)-**1** heranzuziehen<sup>15)</sup>.

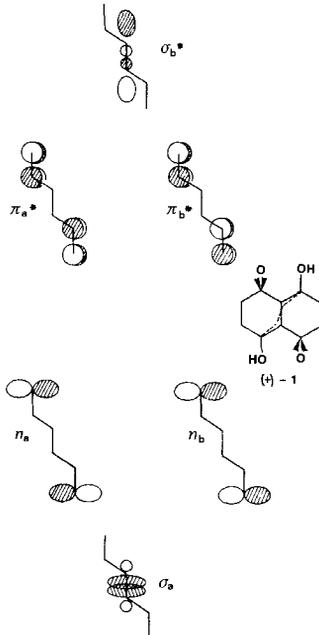


Abb. 1. Schematische Darstellung der möglichen Kombination der individuellen  $n$ - und  $\pi$ -Orbitale von **1** sowie von  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Orbital der zentralen Einfachbindung. Die Bezeichnungen a und b beziehen sich auf die Punktgruppe  $C_2$

Zusammenhang zwischen Vorzeichen des längstwelligen Cotton-Effekts und der absoluten Konfiguration von (+)-**1**: **1** gehört zur Punktgruppe  $C_2$ , es gibt also jeweils zwei  $n$ - und zwei  $\pi^*$ -Orbitale der irreduziblen Darstellung A bzw. B (Abb. 1). Die beiden Carbonylgruppen sind zu weit voneinander entfernt, als daß

eine Wechselwirkung durch den Raum noch wirksam wäre, doch vermittelt die dazwischen liegende  $\sigma$ -Bindung bzw.  $\sigma^*$ -Antibindung passender Symmetrie eine stärkere Kopplung<sup>16)</sup> (Abb. 1). Das sich daraus ableitende Orbitalenschema zeigt Abb. 2, aus dem wiederum das in Abb. 3 wiedergegebene Zustandsdiagramm folgt, in das auch das Ergebnis einer qualitativen Konfigurationswechselwirkung schematisch aufgenommen ist. Danach werden die beiden Elektronenkonfigurationen von B-Symmetrie ( $n'_a \rightarrow \pi_{b'}^{*}$  und  $n'_b \rightarrow \pi_{a'}^{*}$ ) relativ wenig, die von A-Symmetrie ( $n'_a \rightarrow \pi_{a'}^{*}$  und  $n'_b \rightarrow \pi_{b'}^{*}$ ) stärker in Wechselwirkung treten. Ob der energetisch tieferliegende  $A^+$ -Zustand oberhalb oder unterhalb des ersten B-Zustands ( $B^+$ ) anzusiedeln ist, bleibt belanglos, da wegen der annähernden zufälligen Entartung der beiden Einelektronenkonfigurationen von A-Symmetrie sich die elektrischen

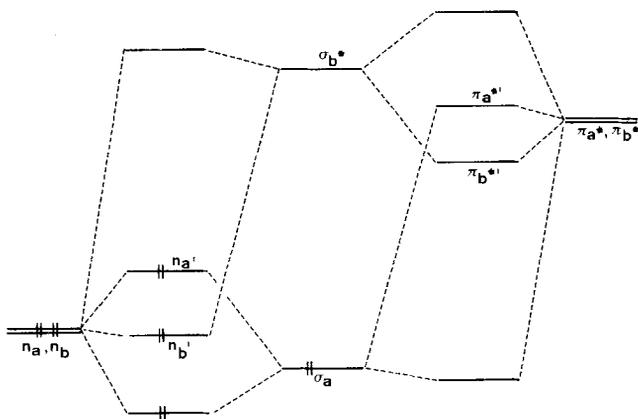


Abb. 2. Schematische Darstellung der Wechselwirkungen durch die Bindungen; natürlich müßte man die durch  $n$ - $\sigma$ -Wechselwirkung bedingte Änderung der Energie und Gestalt der  $\sigma$ -Orbitale vor der Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Orbitalen (oder umgekehrt) bei einer Rechnung berücksichtigen. Für die qualitative Betrachtung ist dies nicht nötig. So wurde die Besetzung mit Elektronen auch nur in der linken Hälfte der Abbildung eingetragen. Die durch Wechselwirkung modifizierten  $n$ - und  $\pi$ -Orbitale wurden durch ein ' gekennzeichnet

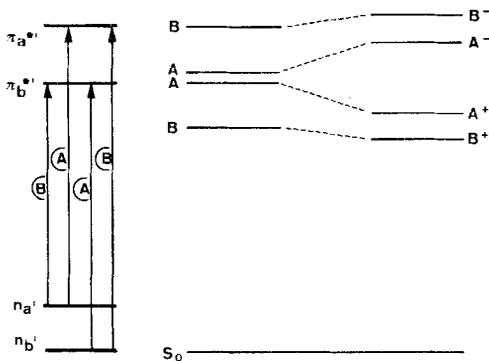


Abb. 3. Links: die vier energieärmsten Einelektronenanregungen bei 1. Rechts: schematische Darstellung der Konfigurationswechselwirkung. Zur Größe der Aufspaltung vgl. Text

Übergangsmomente in der energetisch tiefer liegenden Kombination praktisch kompensieren, der entsprechende Cotton-Effekt daher sehr schwach bis unmeßbar klein sein muß.

Nach dieser Abschätzung gehört die längstwellige Absorption zum Übergang vom Grund- in den ersten angeregten Zustand von B-Symmetrie, der im wesentlichen von der  $n'_a \rightarrow \pi_b^{*'}-Anregung$  stammt und der sowohl mit einem elektrischen wie magnetischen Übergangsmoment verknüpft ist; beide stehen senkrecht zur  $C_2$ -Achse. Nehmen wir die in Abb. 1 willkürlich gewählten Phasenvorzeichen an, dann weist dafür nach dem „Rezept“ der magnetische Übergangsmomentvektor (Abb. 4) nach „Norden“.

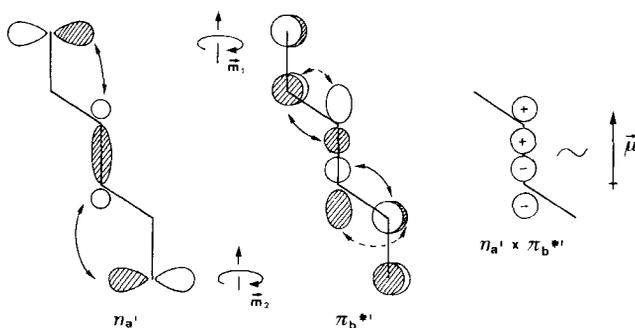


Abb. 4. Schematische Darstellung der zum ersten angeregten Zustand hauptsächlich beitragenden Orbitale. Die relative Größe der beigemischten Orbitale aus der zentralen Bindung wurde so gewählt, daß das Prinzip gut erkennbar ist. Die beiden individuellen magnetischen Übergangsmomente  $\vec{m}_1$  und  $\vec{m}_2$  addieren sich zu einem Gesamtmoment, das parallel zum elektrischen Übergangsmoment  $\vec{\mu}$  liegt, woraus nach der Theorie des Circulardichroismus ein positiver Cotton-Effekt resultieren. Die Richtungen der beiden Momente wurden mit den dafür gültigen „Rezepten“<sup>15)</sup> erhalten

Bei coplanarer Anordnung der Einheit  $O=C-C-C=O$  wäre das elektrische Übergangsmoment für beide  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen = 0. Im vorliegenden Gerüst ist dies hingegen nicht der Fall, denn die beiden Carbonyl-Sauerstoffatome weisen bei der in Abb. 1 gegebenen Darstellung aus der Papierebene nach vorne heraus. Dadurch sind aber die relativen Phasenvorzeichen der in Wechselwirkung tretenden Orbitale bestimmt. Dem  $n_a$ -MO wird etwas  $\sigma$ -Charakter (A-Symmetrie) in energetisch ungünstiger Weise beigemischt, was zu der in Abb. 4 links angegebenen Kombination  $n'_a$  führt. In ähnlicher Weise wird  $n_b$  durch die (energetisch günstigere) Wechselwirkung mit  $\sigma^*$  (B-Symmetrie) sehr wenig abgesenkt.

Aus Molekülmodellen ist leicht ersichtlich, daß beim (S)-Enantiomeren die vor der Zeichenebene liegenden Hälften der die  $\pi^*$ -Orbitale aufbauenden p-Orbitale an den C-Atomen mit den inneren Bereichen des  $\sigma^*$ -Anteils weit besser überlappen als mit den äußeren, die wieder die stärkere Wechselwirkung mit den unteren Hälften geben. Da diese in energetisch günstigerer Kombination erfolgen muß, so folgen daraus die in Abb. 4 rechts eingezeichneten Phasenvorzeichen für  $\pi_b^{*}$ . Die  $n-\pi^*$ -Überlappung innerhalb jeder isolierten  $C=O$ -Gruppe liefert nur Quadropole, und auch diejenige zwischen den n-Orbitalen und dem  $\sigma^*$ -Anteil im  $\pi_b^{*}$  ist

nur sehr gering. Der Hauptteil des elektrischen Übergangsmoments kommt demnach vor der „Multiplikation“ des  $\sigma$ - mit dem  $\sigma^*$ -Anteils, die nach dem „Rezept“ zu einer Momentrichtung führt, die zu der des magnetischen Übergangsmoments parallel ist (Abb. 4). Der CD innerhalb dieser ersten Bande ist demnach positiv, und somit ergibt sich für das hier untersuchte Enantiomere von **1** die in Abb. 1 eingezeichnete (S)-Konfiguration.

Ob der zweite Zweig vom Übergang in den B<sup>-</sup>- oder in den A<sup>-</sup>-Zustand herrührt, läßt sich ohne detailliertere Rechnung nicht sagen; auch bei den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden ist die Beteiligung mehrerer höher angeregter Zustände durch Konfigurationswechselwirkung wahrscheinlich, so daß wir von der Diskussion der entsprechenden Cotton-Effekte Abstand nehmen möchten.

### Bestimmung der absoluten Konfiguration von (+)-**3** durch Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle gehören zum Raumgruppentyp  $P2_1$ . Die Abmessungen der Elementarzelle betragen bei 160 K  $a = 1085.5(2)$ ;  $b = 768.7(2)$ ;  $c = 1377.9(5)$  pm;  $\alpha = \gamma = 90$ ;  $\beta = 108.76(3)^\circ$ . Mit Cu- $K_\alpha$ -Strahlung und bei einer Kristalltemperatur von 160 ( $\pm 5$ ) K wurden die Intensitäten von 2622 Reflexen gemessen. Es ergaben sich 1947 symmetrisch unabhängige Strukturfaktoren mit einer Intensität  $I \geq 3 \sigma(I)$ . Die Struktur wurde mit Hilfe der direkten Methoden des SHELXTL-Programmsystems<sup>17)</sup> bestimmt und mit dem Block-Kaskade-Verfahren verfeinert. Alle Wasserstoffatome konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden werden. Die Nicht-Wasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die CH<sub>x</sub>-Gruppen ( $x = 1,2,3$ ) wurden als starre Gruppen mit fest vorgegebener Geometrie verfeinert. Die H-Atome der OH-Gruppen wurden mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Tab. 2 gibt die relativen Ortskoordinaten mit den gemittelten Temperaturfaktoren wieder. Die Bezeichnung der Atome ist aus Abb. 5 ersichtlich\*).

Das Strukturmodell der in Abb. 5 und 6 gezeigten (S)-Konfiguration verfeinerte zu einem ungewichteten  $R$ -Wert von 4.6% (gewichteter  $R$ -Wert,  $R_w = 5.0\%$ , Einheitsgewichte). Die enantiomorphe  $R$ -Konfiguration konnte nur bis zu einem  $R$ -Wert von 5.6% ( $R_w = 5.9\%$ ) verfeinert werden. Bei gleicher Anzahl der Variablen ergibt dies eine signifikante Festlegung der absoluten Konfiguration. Dieser Befund wird gestützt durch eine Analyse der Friedel-Paare, bei denen durch die anomale Dispersion ein deutlicher Unterschied zwischen der Intensität des  $hkl$ - und derjenigen des zugehörigen  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ -Reflexes besteht. Bei den ersten 20 Reflexen mit den größten Unterschieden in den  $hkl$ - und  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ -Intensitäten werden die Intensitätsverhältnisse durch das hier wiedergegebene Strukturmodell richtig berechnet.

In den Abb. 5 und 6 erkennt man auch, daß die Konfiguration des (R)-2,3-Butandithiols (**2**) in den Dithiolanringen von (S)-**3** richtig wiedergegeben wird. Da

\*) Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Mathematik Physik, 7514 Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51251, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

diese durch die Synthese aus (*R*)-Weinsäure absolut gesichert ist, erfährt die hier durchgeführte Konfigurationsbestimmung eine willkommene Bestätigung (vgl. hierzu<sup>21)</sup>).

Tab. 2. Relative Ortskoordinaten ( $\times 10^4$ ) und mittlerer isotroper Temperaturfaktor ( $\times 10^{-1}$  in  $\text{pm}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome (Standardabweichung) von (+)-*S*-3

S1	4262(2)	8560	6531(1)	35(1)
S2	3810(2)	5548(3)	7601(1)	36(1)
S3	8319(2)	7542(3)	6737(1)	39(1)
S4	9470(2)	10357(3)	8173(1)	34(1)
O1	7908(4)	10947(6)	9446(4)	35(2)
O2	6489(5)	3967(7)	8613(4)	46(2)
C1	7080(6)	9449(9)	9137(5)	25(3)
C2	7511(6)	8220(9)	10071(5)	33(3)
C3	7105(7)	6314(11)	9845(5)	42(3)
C4	7095(6)	5680(11)	8796(5)	34(3)
C5	8449(6)	5318(10)	8733(5)	35(3)
C6	9300(6)	6958(9)	8821(5)	30(3)
C7	8542(5)	8351(10)	8054(5)	28(3)
C8	7177(5)	8671(9)	8134(5)	23(2)
C9	6365(5)	6978(9)	7931(5)	24(3)
C10	4915(5)	7408(10)	7749(5)	26(3)
C11	4694(6)	8546(10)	8605(5)	33(3)
C12	5672(6)	10047(9)	8911(5)	31(3)
C13	3209(7)	7056(11)	4651(5)	45(3)
C14	4033(7)	6617(10)	5746(5)	36(3)
C15	3418(6)	5182(10)	6225(5)	32(3)
C16	3812(7)	3371(11)	5996(6)	51(4)
C17	10218(7)	7739(13)	5840(6)	67(4)
C18	9529(6)	8835(11)	6415(5)	41(3)
C19	10452(6)	9636(10)	7410(5)	31(3)
C20	11215(7)	11172(11)	7199(6)	52(4)

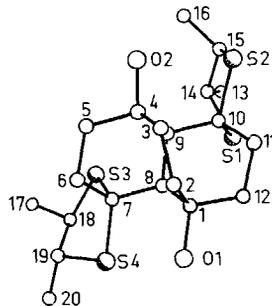


Abb. 5. Perspektivische Darstellung des Moleküls (+)-*S*-3 mit den Atomnummern

## Diskussion der Ergebnisse

Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 aufgeführt. Die endocyclischen Bindungswinkel an den Schwefelatomen S-2 bzw. S-3 mit dem größten S–C-Abstand zum Gerüst-Kohlenstoffatom C-7 bzw. C-10 sind um ca.  $5^\circ$  gegenüber den Winkeln an S-1 bzw. S-4 aufgeweitet. Entsprechende Winkelwerte fanden z. B. Jones und Kenard<sup>18)</sup> in 12,12,18-Trimethyl-10,14,17-trioxo-11,13-dioxa-1,4-dithiatripiro[4.2.0.5.4.2]eicosan ( $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}_2$ ).

Die Bindungslängen der Kohlenstoffringe liegen im Bereich der Erwartungswerte, der größte Abstand ergibt sich mit 156.2 pm zwischen C-4 und C-9. Ent-

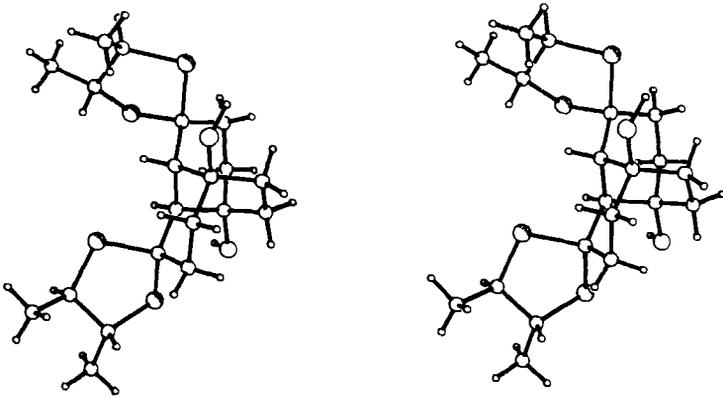


Abb. 6. Stereoskopische Darstellung des Moleküls von (+)-(S)-3

Tab. 3. Wichtigste Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) (Standardabweichung) für (+)-(S)-3

S1-C10	182,7(6)	S1-C14	181,4(8)
S2-C10	183,5(7)	S2-C15	182,6(7)
S3-C7	185,9(7)	S3-C18	181,3(8)
S4-C7	182,0(7)	S4-C19	180,8(8)
O1-C1	143,8(8)	O2-C4	145,7(9)
C1-C2	154,3(9)	C1-C8	154,1(10)
C1-C12	153,0(9)	C2-C3	153,3(10)
C3-C4	152,2(11)	C4-C5	152,7(10)
C4-C9	156,2(9)	C5-C6	154,4(10)
C6-C7	154,3(9)	C7-C8	154,1(9)
C8-C9	154,6(9)	C9-C10	154,7(9)
C10-C11	154,8(10)	C11-C12	153,2(9)
C13-C14	152,4(9)	C14-C15	154,3(11)
C15-C16	151,9(11)	C17-C18	150,9(13)
C18-C19	154,3(9)	C19-C20	152,3(11)
C10-S1-C14	95,0(3)	C10-S2-C15	99,3(3)
C7-S3-C18	100,3(3)	C7-S4-C19	95,8(3)
O1-C1-C2	104,5(4)	O1-C1-C8	111,1(6)
O1-C1-C12	107,9(5)	C2-C1-C8	114,9(6)
C2-C1-C12	117,7(6)	C8-C1-C12	106,6(5)
C1-C2-C3	115,2(5)	C2-C3-C4	114,3(7)
O2-C4-C3	108,6(6)	O2-C4-C5	102,4(6)
O2-C4-C9	110,8(5)	C3-C4-C5	113,6(5)
C3-C4-C9	111,6(6)	C5-C4-C9	109,5(6)
C4-C5-C6	114,2(6)	C5-C6-C7	109,8(5)
S3-C7-S4	105,5(4)	S3-C7-C6	108,1(5)
S3-C7-C8	107,2(4)	S4-C7-C6	111,6(4)
S4-C7-C8	112,1(5)	C6-C7-C8	112,0(6)
C1-C8-C7	118,1(5)	C1-C8-C9	106,9(6)
C7-C8-C9	111,0(6)	C4-C9-C8	106,3(5)
C4-C9-C10	120,0(6)	C8-C9-C10	109,9(5)
S1-C10-S2	103,2(3)	S1-C10-C9	109,1(5)
S1-C10-C11	108,5(5)	S2-C10-C9	116,5(5)
S2-C10-C11	105,6(5)	C9-C10-C11	113,3(5)
C10-C11-C12	111,8(6)	C1-C12-C11	112,8(6)
S1-C14-C13	109,4(5)	S1-C14-C15	109,2(5)
C13-C14-C15	112,7(6)	S2-C15-C14	110,2(4)
S2-C15-C16	111,7(5)	C14-C15-C16	112,2(6)
S3-C18-C17	110,0(6)	S3-C18-C19	108,4(5)
C17-C18-C19	113,5(5)	S4-C19-C18	107,6(4)
S4-C19-C20	109,4(5)	C18-C19-C20	112,2(6)

sprechend der Verspannung der Ringe streuen die Valenzwinkel in einem relativ großen Bereich zwischen  $106.6^\circ$  (C-8–C-1–C-12) und  $120.0^\circ$  (C-4–C-9–C-10). Die Verdrillung der Sesselkonformation der Sechsringe spiegelt sich in den Abweichungen der Torsionswinkel (Tab. 4) vom Idealwert  $54.7^\circ$  des symmetrischen Cyclohexans wider. Entsprechende Werte fand man auch bei **1**<sup>6)</sup>. Natürlich wird in **1** an der Ketogruppe der Winkel von ca.  $120^\circ$  erzwungen, während hier in (S)-**3** diese aufgeweiteten Winkel an den allen drei Kohlenstoffringen gemeinsamen tertiären C-Atomen C-8 und C-9 auftreten.

Tab. 4. Torsionswinkel (Grad) der Sechsringe I, II und III von (+)-(S)-**3**. + Vorzeichen: Drehung im Uhrzeigersinn (Standardabweichungen)

C10–C11–C12–C1	-50,1(7)	C1–C2–C3–C4	34,6(9)
C11–C12–C1–C8	62,4(7)	C2–C3–C4–C9	-48,2(8)
C12–C1–C8–C9	-68,2(6)	C3–C4–C9–C8	65,2(7)
C1–C8–C9–C10	63,9(6)	C4–C9–C8–C1	-67,3(6)
C8–C9–C10–C11	-52,2(8)	C9–C8–C1–C2	56,1(6)
C9–C10–C11–C12	44,4(8)	C8–C1–C2–C3	-39,5(8)
	C4–C9–C8–C7	62,7(7)	
	C9–C8–C7–C6	-58,9(7)	
	C8–C7–C6–C5	50,4(8)	
	C7–C6–C5–C4	-51,3(8)	
	C6–C5–C4–C9	58,1(7)	
	C5–C4–C9–C8	-61,4(7)	
	C1–C2–C3–C4	34,6(9)	

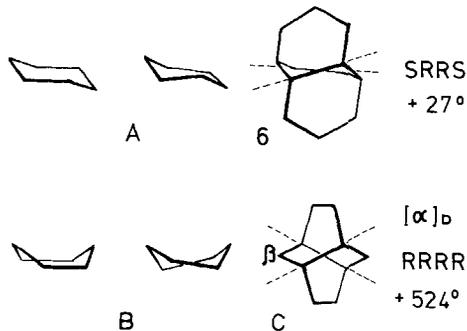
Die Planarität an der Ketogruppe verursacht dementsprechend eine Erniedrigung der Torsionswinkel in diesem Gerüstteil, die Tetraedergeometrie an den Atomen C-6 und C-7 erleichtert bei (S)-**3** die Annäherung der Torsionswinkel an den Wert in Cyclohexan von  $54.7^\circ$ . Die Torsionswinkel der Ethanobrücke zeigen in beiden Verbindungen das gleiche Verhalten. Als ein Maß für die Verdrillung der Sechsringe könnten die Twistwinkel der Bindung C-8–C-9 gegen C-2–C-3  $17.7^\circ$ ; C-8–C-9 gegen C-5–C-6 =  $6.2^\circ$  und C-8–C-9 gegen C-11–C-12 =  $9.0^\circ$  dienen, die deutlich aufzeigen, daß der Sechsring mit der Ethanobrücke die größte Abweichung von der Geometrie des freien Cyclohexanringes zeigt.

Daraus ergibt sich die folgende Erklärung für die relativ hohe spezifische Drehung von **6**. Wie die molekülmechanischen Rechnungen von Osawa<sup>19)</sup> gezeigt haben, gilt das auch für die Geometrie des Kohlenwasserstoffs **6**, denn die berechneten und gefundenen Strukturen für **1** stimmen befriedigend überein.

Die von Bicyclo[3.3.1]nonan her bekannte transannulare Spannung (SE) durch die abstoßende Wechselwirkung der *endo*-3-H- und 7-H-Atome von ca. 12.3 kcal/mol ist in **6** durch die 2-H-6-H und 3-H-11-H Kontakte zweimal enthalten (24.6 kcal/mol). Dieser Spannung weicht das Molekül durch die oben erwähnte Verdrillung bis ins Energieminimum von SE = 21.2 kcal/mol aus.

Die Sesselkonformation **A** des Cyclohexans hat Symmetrieebenen und ein Symmetriezentrum. Im (S,R,R,S)-Tricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecangerüst **6** ist diese Form um ca.  $17^\circ$  vertwistet, und man beobachtet eine spezifische Drehung  $[\alpha]_D$  von ca. +30. Die Bootform **B** des Cyclohexans ist auch achiral, im (R,R,R,R)-Twistan **C** beträgt der Twistwinkel  $\beta$  je nach Blickrichtung  $36$  oder  $75^\circ$ , und man beobachtet

$[\alpha]_D = +524^{20}$ . Dieser hohe Wert wird natürlich durch die chiralen schiefen Butansegmente in den beiden Ethanobrücken mitverursacht. Dieser hohe Wert dürfte aber dem Maximum nahe kommen, den ein verdrehter Sechsering verursachen kann. Dreht man die Twistform weiter, so entsteht wieder ein symmetrisches Boot, was beim relativ starren Sessel nicht so leicht möglich ist. Es wäre interessant, den Zusammenhang zwischen dem Winkel  $\beta$  und dem Drehwert  $[\alpha]$  bei solchen  $\sigma$ -C-C-Gerüsten theoretisch abzuleiten.



Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die tatkräftige Unterstützung, Frau I. Süß, Frau A. Kuiper und Frau I. Mayer sowie Herrn U. Tanger für zahlreiche analytische und spektroskopische Messungen.

## Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop, Reichert Wien. — IR: Perkin-Elmer 421. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WH 90 DS, TMS als interner Standard. — MS: Varian MAT CH-5. —  $[\alpha]$ : Perkin-Elmer 141,  $d = 10$  cm. — ORD: Cary 60,  $l = 1.0$  cm. — CD: Roussel-Jouan-Dichrograph III,  $l = 0.10$  cm. — GC: Perkin-Elmer 900. — DC: Polygram Sil G/UV<sub>254</sub> von Macherey-Nagel bzw. Kieselgel GF<sub>254</sub> (Typ 60) Merck. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (0.040–0.063 mm) von Merck. — Lösungen in organischen Lösungsmitteln wurden über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. im Rotationsverdampfer eingedampft.

*rac. Bis-1,3-dithian-Derivat 3a von 1,4-Dihydroxytricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan-7,10-dion (1)*: 448.6 mg (2.00 mmol) **1** wurden unter Erwärmen in 150 ml wasserfreiem Dioxan gelöst. Nach dem Abkühlen wurde mit 0.6 ml (6 mmol) 1,3-Propandithiol (**2a**) versetzt. Man leitete unter Rühren 2 h Chlorwasserstoff ein, wobei die Temp. durch externe Kühlung auf 20–30°C gehalten wurde. Verdampfen des Lösungsmittels ergab einen öligen Rückstand, der mit *n*-Hexan zur Kristallisation gebracht wurde. Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von etwas Aktivkohle ergab 610 mg (75%) farblose Kristalle. Zur Analyse wurde nochmals umkristallisiert und im Hochvak. getrocknet; Schmp. 200.5–201.5°C (Zers.). — IR (KBr): 3386 (OH), kein C=O, (CCl<sub>4</sub>) 3410 cm<sup>-1</sup> (OH). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.60$ – $3.66$  (m; 24H), 3.57 (s; 2 tert. CH), 5.40 (s, 2 OH). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.3$  (t), 26.0 (t), 27.4 (t), 35.7 (t), 37.2 (t), 38.9 (t), 45.0 (d, C-8, -9), 53.9 (s, C-7, -10), 73.7 (s, C-1, -4).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_4$  (404.7) Ber. C 53.42 H 6.97 S 31.70

Gef. C 53.41 H 6.90 S 31.68 Molmasse 404 (MS)

*rac. Bis-1,3-dioxolan-Derivat 3b von 1*: 448.6 mg (2.00 mmol) **1**, 372.4 mg (6.00 mmol) Ethylenglycol (**2b**) und 100 mg wasserfreie *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 70 ml Chloroform über Nacht am Wasserabscheider gekocht. Man wusch dreimal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser und dampfte die getrocknete Chloroformlösung ein. Umkristallisieren aus Benzol/*n*-Heptan unter Zusatz von Aktivkohle ergab 445.2 mg (71%) farblose Kristalle, die sich beim schnellen Aufheizen ab 140°C zersetzen. — IR (KBr): 3505 (OH), (CCl<sub>4</sub>): 3510 cm<sup>-1</sup> (OH), kein CO. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.64–2.51 (m, 8H), 4.02 (m, 2 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.65 (s, 2 OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 32.0 (t), 36.6 (t), 39.9 (t), 49.1 (d, C-8, -9), 63.5 (t, CH<sub>2</sub>-Acetal), 64.8 (t, CH<sub>2</sub>-Acetal), 69.6 (s, C-1, -4), 110.6 (s, C-7, -10).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (312.4) Ber. C 61.52 H 7.75

Gef. C 62.11 H 7.75 Molmasse 312 (MS)

*Diastereomere Acetale 3c mit (+)-(*S,S*)-2,3-Butandiol (2c)*: Die Lösung von 987.2 mg (4.00 mmol) **1**, 766 mg (8.5 mmol) **2c**<sup>8)</sup> aus (+)-(*R*)-Weinsäure und 200 mg wasserfreie *p*-Toluolsulfonsäure in 70 ml Chloroform wurde 65 h am Wasserabscheider gekocht. Die Ausarbeitung erfolgte wie oben. Die blaßgelbe Lösung wurde mit Aktivkohle entfärbt. Man erhielt 1.358 g (92%) nahezu farbloses Kristallpulver vom Schmp. 123–133°C. Die Kristalle wurden in siedendem *n*-Pentan aufgenommen, und die Lösung wurde auf etwa 15 ml eingengt. Nach 48 h isolierte man 810 mg (60%, bezogen auf die Rohausb.) farblose Kristalle vom Schmp. 134–135°C,  $[\alpha]_D^{20} = +27.22 \pm 0.05$  (*c* = 4.37, CHCl<sub>3</sub>). Zweimaliges Umkristallisieren der Spitzenfraktion veränderte weder den Schmelzpunkt noch den Drehwert. Einengen der ersten Mutterlauge lieferte 450 mg (33%) farblose Kristalle vom Schmp. 134–135°C,  $[\alpha]_D^{20} = +27.33 \pm 0.05$  (*c* = 4.19, CHCl<sub>3</sub>). — IR (KBr): 3503 cm<sup>-1</sup> (OH), kein CO. — Die <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren der besagten Kristallfraktionen stimmten überein. Die chromatographische Trennung der diastereomeren Acetale gelang nicht. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.24 (d, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (d, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.62–2.42 (m, 14H), 3.42–3.96 (m, 4H, CH<sub>3</sub>CH–CH), 4.77 (s, 2H, OH).

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> (368.5) Ber. C 65.19 H 8.75

Gef. C 65.36 H 8.96 Molmasse 368 (MS)

*(-)-(*R,R*)-2,3-Butandithiol (2)*: Aus (+)-(*R,R*)-4,5-Dimethyl-1,3-dithiolan-2-on vom Schmp. 48–49.5°C und  $[\alpha]_D^{25} = +194$  wurden durch Reduktion mit Lithiumalanat 6.48 g (69%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 87.5°C/80 Torr (Lit.<sup>9)</sup> 95°C/80 Torr erhalten.  $[\alpha]_D^{25} = -12.2 \pm 0.05$  (10 cm in Substanz). Lit. für (+)-(*S,S*)-2  $[\alpha]_D^{25} = +11.7$  (10 cm). — IR (Film): 2540 cm<sup>-1</sup> (SH). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.38 (d, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.61 (d, 2H, SH), 3.08 (m, 2H, SCH).

*Diastereomere Bis-dithioacetale aus 1 und 2, (*S*)-3 und (*R*)-3*: Eine Suspension aus 448.6 mg (2.00 mmol) **1** und 20 ml Eisessig wurde mit 500 mg (4.09 mmol) (–)-**2** und 4 ml frisch destilliertem Bortrifluorid-Ether versetzt. Man rührte 8 h, goß in Wasser und extrahierte mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser, dreimal mit Hydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Trocknen und Eindampfen der Lösung ergab 853 mg (99%) Kristallpulver. 200 mg der Diastereomerenmischung (*1R*)-**3** und (*1S*)-**3** chromatographierte man an 200 g desaktiviertem Kieselgel mit Tetrachlormethan/Aceten (6:1) (Säulendurchmesser 2.8 cm, Fraktionsvolumen ca. 2 ml). Vom zuerst eluierten, weniger polaren Dithioacetal (*1R*)-**3** wurden 92.1 mg farblose Kristalle gewonnen. Nach einer Mischfraktion von 3.7 mg erhielt man 87.9 mg vom polareren Dithioacetal (*1S*)-**3** als farbloses Kristallpulver. Zur Analyse wurden die Produkte rechromatographiert. Das weniger polare Dithioacetal (*1R*)-**3** kristallisierte man zweimal aus Methanol/Wasser um. Schmp. 99–101°C,  $[\alpha]_D^{20} = -69.9 + 0.4$  (*c* = 0.50, CHCl<sub>3</sub>). Das polarere (*1S*)-

**3** wurde zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert. Schmp. 146–147°C,  $[\alpha]_D^{20} = +84.4 \pm 0.4$  ( $c = 0.52$ , CHCl<sub>3</sub>). – IR (KBr): (1R)-**3**: 3437 (OH), 2965, 2927, 2908, 1482, 1470, 1444, 1425, 1379, 1367, 1346, 1314, 1238, 1203, 1182, 1117, 1089, 1042, 1014, 969, 944, 886, 837, 797, 786, 747, 702, 649 cm<sup>-1</sup>; (1S)-**3**: 3350 (OH), 2960, 2910, 2864, 1467, 1448, 1426, 1371, 1346, 1318, 1244, 1185, 1115, 1085, 1039, 1017, 974, 954, 892, 795, 744, 655 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta =$  (1R)-**3**  $\delta = 1.37$  (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.69–2.84 (m, 12H), 2.76 (s, 2H, CH–CH), 3.14–3.72 (m, 4H, CH<sub>3</sub>CH–CH), OH wurde in OD übergeführt; (1S)-**3**  $\delta = 1.35$  (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.71–2.98 (m, 12H), 2.22 (s, 2H, OH), 2.79 (s, 2H, CH–CH), 3.24–3.64 (m, 4H, CH<sub>3</sub>CH–CH).

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (432.7) Ber. C 55.51 H 7.45 S 29.64 (1R)-**3**: Gef. C 55.55 H 7.49 S 29.48  
(1S)-**3**: Gef. C 55.37 H 7.16 S 29.75  
Molmasse jeweils 432 (MS)

(–)-(S)-1,4-Dihydroxytricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan-7,10-dion [(–)-(S)-**I**]: Eine Lösung von 216.3 mg (0.50 mmol) polarerem Dithioacetal (1S)-**3** in 30 ml Methanol (94proz.) wurde zu einer Suspension aus 1.086 g (4.00 mmol) HgCl<sub>2</sub>, 344.7 mg (2.00 mmol) CaCO<sub>3</sub> und 30 ml Methanol (94proz.) getropft. Man kochte 9 Tage unter Rückfluß, filtrierte heiß ab und dampfte das Filtrat ein. Der Rückstand wurde mit wasserfreiem Dioxan 1 h ausgekocht. Man filtrierte erneut vom Ungelösten ab, engte das Filtrat stark ein und trennte mittels präparativer Schichtchromatographie (Benzol/Aceton 2:1) von Quecksilberverbindungen ab. Rechromatographieren und Umkristallisieren aus Aceton ergab 2.7 mg (2.4%) farblose Kristalle, die sich beim schnellen Aufheizen ab 237°C zersetzen. Laut DC war dieses Produkt einheitlich und übereinstimmend mit **1**.  $[\alpha]_D^{20} = -103 \pm 5$  ( $c = 0.116$ , Dioxan). – CD ( $c = 0.026$ , Acetonitril):  $\Delta\epsilon_{\max} = +0.31$  (326 nm), +0.36 (318), –2.03 (293), +1.19 (208); ORD ( $c = 0.116$ , Dioxan):  $\Phi_{\max} = -4926.7$  (303 nm), +2896.4 (276).

rac. Tricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan-1,4-diol (**4**): Eine Lösung von 1.2139 g (3.00 mmol) Bis-dithiolan-Derivat **3a** in 200 ml heißem Methanol wurde mit 35 g wasserbenetztem Raney-Nickel (BASF-Katalysator H 1–50) 48 h unter Rückfluß gekocht. Man filtrierte ab, wusch gründlich mit Methanol nach, dampfte das Filtrat ein und kristallisierte den Rückstand aus Methanol/Benzol um. Man nahm die Kristalle in 25 ml Methanol auf und hydrierte über 100 mg Pd/C (10%) bei Normaldruck und Raumtemp., wobei während 1 h etwa 30 ml H<sub>2</sub> verbraucht wurden und die Reaktion daraufhin bald zum Stillstand kam. Nach üblicher Aufarbeitung wurde aus Methanol/Benzol umkristallisiert. Die anschließende Sublimation (90°C/10<sup>-3</sup> Torr) ergab 347 mg (59%) farblose Kristalle vom Schmp. 196–197°C (in abgeschmolzener Kapillare). – IR (KBr): 3355 (OH), (CCl<sub>4</sub>) 3612 cm<sup>-1</sup> (OH). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>3</sub>]Pyridin):  $\delta = 0.90$ –2.92 (m, 18H), 5.28 (s, 2 OH).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (196.3) Ber. C 73.43 H 10.27  
Gef. C 73.45 H 10.21 Molmasse 196 (MS)

rac. Diacetat von **4**: Die Lösung von 448.6 mg (2.00 mmol) **4**, 889.2 mg (6.00 mmol) 4-Pyrrolidinopyridin und 612.5 mg (6.00 mmol) Acetanhydrid in 5 ml wasserfreiem Pyridin wurde unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 72 h bei 80°C gerührt. Man goß auf Wasser, extrahierte mit Chloroform und wusch die vereinigten organischen Extrakte nacheinander mit 2 N HCl, mit Hydrogencarbonatlösung und mit Wasser. Nach Trocknen und Eindampfen der Extrakte wurde der braunschwarze Rückstand sublimer (90°C/10 Torr). Das gelbliche, etwas schmierige Sublimat wurde mittels präparativer Schichtchromatographie (Benzol/Aceton 6:1) aufgetrennt. Eine schnellwandernde Zone ergab 154 mg Kristallpulver, das zur Analyse viermal aus Ethanol/Wasser umkristallisiert wurde. Man erhielt 75.2 mg

(21%) farblose Nadeln, die in der abgeschmolzenen Kapillare bei 138–139°C schmolzen. Wurden diese Kristalle noch i. Hochvak. sublimiert, so erhielt man durchweg zu hohe C-Werte. — IR (KBr): keine OH Bande, 1730 cm<sup>-1</sup> (CO).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (280.35) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.84 H 8.74

Eine etwas langsamer wandernde Zone (55 mg), bei der es sich um das entsprechende Monoacetat handeln könnte, wurde nicht weiter aufgearbeitet. — IR (KBr): 3290 (OH), 1725 cm<sup>-1</sup> (CO).

(-)-(S)- und (+)-(R)-Tricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan-1,4-diol [(-)-(S)- und (+)-(R)-(4)]: Die Lösung von 216.3 mg (0.50 mmol) rechromatographiertem, zuerst eluiertem Dithioacetal (1R)-3 in 50 ml Methanol wurde mit 9 g wasserbenetztem Raney-Nickel (BASF-Katalysator H 1–50) 48 h unter Rückfluß gekocht. Aufarbeiten wie bei rac. 4 ergab 59 mg (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 219–220°C (abgeschmolzene Kapillare),  $[\alpha]_D^{20} = -49.6 \pm 0.4$  (*c* = 2.02, Methanol).

Aus dem langsamer wandernden Dithioacetal (1S)-3 erhielt man mit 59% Ausbeute Kristalle vom Schmp. 219–220°C (abgeschmolzene Kapillare),  $[\alpha]_D^{20} = +49.0 \pm 0.4$  (*c* = 2.02, Methanol). — IR (KBr): 3352 cm<sup>-1</sup> (OH).

Molmasse (MS): Ber. 196 Gef. 196

rac. 1,4-Dibromtricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan (5): Eine Lösung von 588 mg (6.00 mmol) Ammoniumbromid in 7 ml Hydrogenfluorid-Pyridin-Reagenz wurde unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit 196.3 mg (1.00 mmol) 4 bei Raumtemp. versetzt. Nach kurzer Zeit fiel ein farbloser Niederschlag aus. Man rührte noch 1 h, goß auf Wasser und extrahierte mit *n*-Pentan. Nach Waschen, Trocknen und Eindampfen der Extrakte wurde der Rückstand bei 60°C/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert. Umkristallisieren aus Methanol und erneutes Sublimieren ergab 201 mg (62%) farblose Kristalle vom Schmp. 155–156°C (abgeschmolzene Kapillare). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.13–3.24 (m, sämtliche H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.6 (t), 29.9 (t), 41.8 (t), 48.6 (t), 49.3 (d, C-8, -9), 73.3 (s, C-1, -4).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub> (322.1) Ber. C 44.74 H 5.64 Br 49.63 Gef. C 44.57 H 5.18 Br 49.42

(-)-(S)- und (+)-(R)-1,4-Dibromtricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan [(-)-(S)- und (+)-(R)-5]: Die Umsetzung von 196.3 mg (1.00 mmol) (-)-(S)-Diol 4 mit Hydrogenfluorid-Pyridin-Reagenz/NH<sub>4</sub>Br bei 25°C lieferte 206 mg (64%) farblose Kristalle vom Schmp. 148–149°C (abgeschmolzene Kapillare),  $[\alpha]_D^{20} = -38.8 \pm 0.4$  (*c* = 2.01, CHCl<sub>3</sub>).

Aus dem (+)-(R)-Diol 4 gewann man bei 0°C in gleicher Ausbeute Kristalle vom Schmp. 149–150°C (abgeschmolzene Kapillare),  $[\alpha]_D^{20} = +38.0 \pm 0.4$  (*c* = 2.04, CHCl<sub>3</sub>).

rac. Tricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan (6)

a) Eine Lösung von 322.1 mg (1.00 mmol) 5 in 7 ml wasserfreiem Dioxan wurde während 20 min zu einer gut gerührten Suspension aus 500 mg LiAlH<sub>4</sub> und 25 ml wasserfreiem Dioxan getropft. Man kochte über Nacht unter Rückfluß, zersetzte mit Eiswasser, verdünnte mit 300 ml Wasser, säuerte mit halbkonz. Salzsäure an und extrahierte mit *n*-Pentan. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und nach Trocknen eingedampft. Den öligen Rückstand reinigte man gaschromatographisch (QF 1, 110°C, 3 m, Injektor 180°C) und erhielt so 116.6 mg (71%) farblose, weiche, etherisch riechende Kristalle vom Schmp. 48.5–50.5°C (abgeschmolzene Kapillare). Laut analytischem Gaschromatogramm enthielt diese Probe etwa 0.4% einer unbekanntenen Verunreinigung. — <sup>1</sup>H-NMR

(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.20–2.36 (m, sämtliche H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.1 (t), 27.8 (t), 32.3 (t), 34.2 (d, C-1, -4), 36.3 (t), 36.7 (d, C-8, -9).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub> (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27

Gef. C 87.91 H 12.24 Molmasse 164 (MS)

b) 322.1 mg (1.00 mmol) **5**, 640 mg (2.2 mmol) frisch destilliertes Tri-*n*-butylzinnhydrid und 5 mg Azoisobutyronitril wurden in einem mit Argon begasten verschlossenen, zylindrischen Gefäß aus Solidex (16 × 3 cm, NS 29 Schliffverschluß) 5 h unter kräftigem Rühren mit einer Hanovia 450 W Lampe (Abstand ca. 30 cm, Solidexkühler) bestrahlt. Man nahm mit *n*-Pentan auf, versetzte mit ca. 1 ml Dichloressigsäure, gab Wasser zu und trennte die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wurde mehrmals mit *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mit Wasser. Nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an einer kurzen Säule (Kieselgel, *n*-Pentan) chromatographiert. Die schnell wandernde Zone wurde abgetrennt und gaschromatographisch (s. o.) gereinigt. Man erhielt 111 mg (67%) farblose Kristalle vom Schmp. 48.5–50.5°C (abgeschmolzene Kapillare). Auch diese Probe enthielt etwa 0.4% einer unbekannteren Verunreinigung (GC).

rac. [1,4-D<sub>2</sub>]Tricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan: Aus 322.1 mg (1.00 mmol) **5** wurden nach Umsetzung mit überschüssigem Tri-*n*-butylzinndeuterid (Ventron GmbH, Karlsruhe) 124.2 mg eines Präparates enthalten, das laut Massenspektrum (15 eV, EMI) folgende Deuterierungsverteilung aufwies: 0.3% D<sub>3</sub>-**6**, 96.4% D<sub>2</sub>-**6**, 3.2% D<sub>1</sub>-**6**, 0.1% D<sub>0</sub>-**6**. Der Deuterierungsgrad wurde daraus zu 98.5% ± 0.5 bestimmt. – IR (KBr):  $\nu_{C-H \max}$  = 2908,  $\nu_{C-D \max}$  = 2113 cm<sup>-1</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.0 (t), 27.6 (t), 32.2 (t), 33.6 (t,  $J_{C,D}$  = 20 ± 2 Hz, C-1, -4), 36.2 (t), 36.5 (d, C-8, -9).

(–)-(R)- und (+)-(S)-Tricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan [(–)-(R)- und (+)-(S)-**6**]: Entsprechend ergab die Enthalogenerierung von 322.1 mg (1.00 mmol) (–)-(S)-Dibromid **5** 105 mg (64%) farblose Kristalle vom Schmp. 47.5–49°C (abgeschmolzene Kapillare),  $[\alpha]_D^{20}$  = –30 ± 2 ( $c$  = 0.46, Cyclohexan).

Aus dem (+)-(R)-Dibromid **5** wurden in gleicher Ausb. Kristalle vom Schmp. 45–47°C (abgeschmolzene Kapillare) erhalten.  $[\alpha]_D^{20}$  = +27 ± 2 ( $c$  = 0.23, Cyclohexan).

Molmasse (MS): Ber. 164 Gef. 164

Röntgenstrukturanalyse: Verwendet wurde ein aus *n*-Hexan erhaltener Kristall von (+)-(S)-**3** der Größe 0.2 × 0.2 × 0.8 mm. Die Intensitäten der Röntgenreflexe wurden mit einem Picker-Vierkreisdiffraktometer (Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, 2 $\theta$ - $\theta$ -Scan) gesammelt. Der Kristall befand sich durch Anblasen mit einem kalten N<sub>2</sub>-Gasstrom auf einer Temperatur von 160 (±5) K. Die Rechnungen wurden mit dem SHELXTL-Programmsystem auf einem NOVA-3-Rechner durchgeführt.

<sup>1</sup>) K. Mislow und R. Bolstad, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6712 (1955).

<sup>2</sup>) H. Wynberg, G. L. Heckert, J. P. M. Houbiers und H. W. Bosch, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2635 (1965).

<sup>3</sup>) M. Bloch, M. Lau, H. Musso und U. I. Záhorszky, Chem. Ber. **105**, 1790 (1972).

<sup>4</sup>) J. P. Brewster, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5475, 5483, 5493 (1959); Tetrahedron **13**, 106 (1961).

<sup>5</sup>) K. Mislow, Introduction to Stereochemistry, S. 113, Benjamin, New York 1965.

<sup>6</sup>) H. G. Fritz, H. Henke und H. Musso, Chem. Ber. **107**, 3164 (1974).

<sup>7</sup>) J. J. Plattner und H. Rapoport, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1758 (1971).

<sup>8</sup>) E. J. Corey und R. B. Mitra, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2938 (1962).

<sup>9</sup>) H. Buding und H. Musso, Angew. Chem. **90**, 899 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 851 (1978).

- <sup>10)</sup> G. Olah und J. Welch, *Synthesis* **1974**, 653.
- <sup>11)</sup> H. Buding, B. Fuchs und H. Musso, *Chem. Ber.* **118**, 4613 (1985), nachstehend.
- <sup>12)</sup> W. Grob und P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967).
- <sup>13)</sup> Vgl. z. B. G. Snatzke und H. W. Fehlhaber, *Tetrahedron* **20**, 1243 (1964).
- <sup>14)</sup> W. Hug und G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta* **54**, 633 (1971); H. Hug, J. Kuhn, K. J. Seibold, H. Labhart und G. Wagnière, ebenda **54**, 1451 (1971).
- <sup>15)</sup> G. Snatzke, *Angew. Chem.* **91**, 380 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 363 (1979); *Chemie Unserer Zeit* **15**, 78 (1981), **16**, 160 (1982).
- <sup>16)</sup> R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **4**, 1 (1971).
- <sup>17)</sup> G. M. Sheldrick (1981), SHELXTL-Programmsystem, Universität Göttingen, D-3400 Göttingen.
- <sup>18)</sup> P. G. Jones und O. Kennard, *Cryst. Struct. Commun.* **6**, 97 (1977).
- <sup>19)</sup> E. Ōsawa, K. Aigami und Y. Inamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 172.
- <sup>20)</sup> J. P. Brewster, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4355; M. Tichy, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **39**, 2673 (1974).
- <sup>21)</sup> H. Buding, B. Deppisch, H. Musso und G. Snatzke, *Angew. Chem.* **97**, 503 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 513 (1985).

[19/85]