

Asterane, XXII¹⁾

Synthese eines doppelten Tetraasterans: Nonacyclo[10.8.0.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{4,19}.0^{6,17}.0^{7,16}.0^{9,14}.0^{14,19}]eicosan

Volker Thomas Hoffmann und Hans Musso †

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 15. August 1988

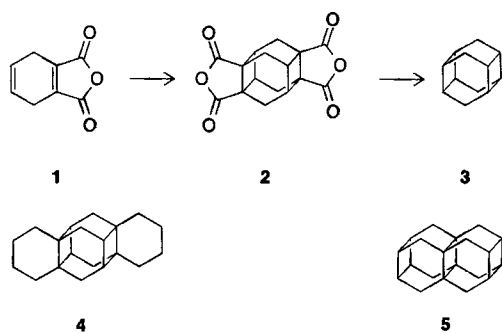
Key Words: Asteranes / Cage compounds

Asteranes, XXII¹⁾. – Synthesis of a Double Tetraasterane: Nonacyclo[10.8.0.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{4,19}.0^{6,17}.0^{7,16}.0^{9,14}.0^{14,19}]eicosane

1,4,5,8-Tetrahydronaphthalene-2,3-dicarboxylic anhydride (**9**) is dimerized by UV light in dioxane yielding four isomeric [2+2] adducts whose methyl ester derivatives are elucidated spectroscopically. The structures of the major products **14** and

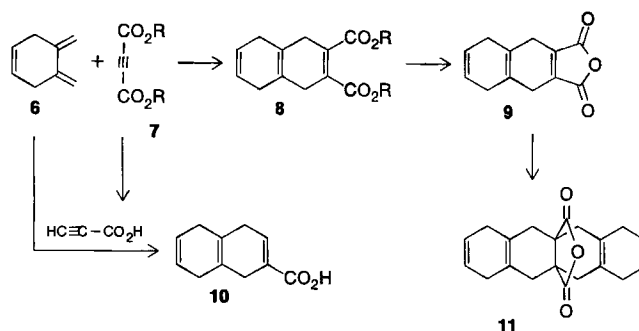
16 have been confirmed by X-ray structure analysis. Degradation of the carboxylic groups of **14** afforded the title compound **5**.

Tetraasteran (**3**) ist die kleinste Einheit eines Kohlenstoff-Gitters, in dem zwei Ebenen von Kohlenstoff-Atomen senkrecht zueinander angeordnet sind, die beide Cyclohexan-Ringe in der Bootform enthalten²⁾ und in dem in der dritten Raumrichtung die Kohlenstoff-Atome Vier- und Achtringe einnehmen. Tetraasteran (**3**) konnte durch photochemische Dimerisierung des 1,4-Dihydrophthalsäureanhydrids (**1**) in Lösung zur Käfigverbindung **2** und Abbau der Carboxyl-Gruppen hergestellt werden³⁾. Nachdem es in der Zwischenzeit gelungen war, an das Tetraasteran rechts und links zwei weitere Sechsringe zu **4** anzugliedern²⁾, werden in der vorliegenden Mitteilung Versuche beschrieben, die zur Synthese des doppelten Tetraasterans **5** führen^{1b)}.



Dazu sollten die Ester **8** oder das Anhydrid **9** der 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure belichtet werden. Da bei der Reaktion des Anhydrids **1** neben dem gewünschten **2** noch mindestens zwei weitere Isomere²⁻⁴⁾ auftraten, ist auch bei der mit einer [2+2]-Cycloaddition beginnenden Produktbildung aus **8** oder **9** mit einer Vielzahl von Isomeren zu rechnen⁵⁾. Um die Bildung des gewünschten doppelten Tetraasteran-Derivates **12** zu begünstigen, wurden auch die Ester mit sperrigen *iso*-Propyl- und *tert*-Butyl-Gruppen (**8d, e**) eingesetzt. Diese Verbindungen wurden wie

üblich⁶⁾ durch Diels-Alder-Reaktion aus Dimethylcyclohexen **6** und Acetylendicarbonsäureestern **7** hergestellt. Bei der Reaktion mit der freien Dicarbonsäure **7a** isoliert man gleich das Anhydrid **9**⁷⁾.

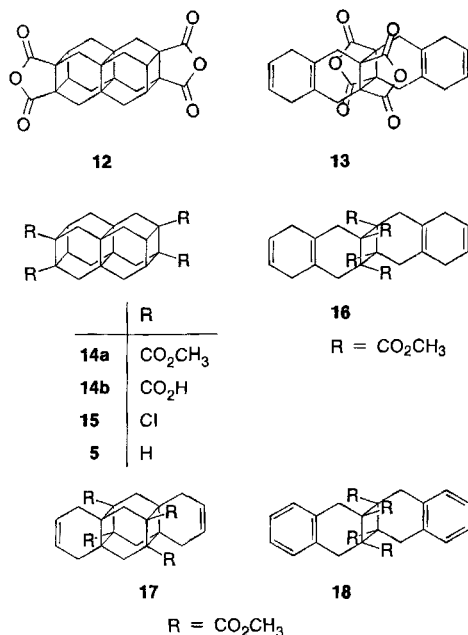


7,8	R
a	H
b	CH ₃
c	C ₂ H ₅
d	CH(CH ₃) ₂
e	C(CH ₃) ₃

Bei größeren Ansätzen und beim Aufarbeiten der Mutterlaugen erhielt man noch zwei Nebenprodukte, einmal die Monocarbonsäure **10**, die wohl auf eine Decarboxylierung der Acetylendicarbonsäure zurückzuführen ist, und zweitens das Bisaddukt **11**, dessen analytische Daten die Konstitution eindeutig belegen.

Die Dicarbonsäure-Derivate **8a–e** lieferten bei Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe oder einer Quecksilberlampe weder im Kristall noch in Lösung brauchbare Produkte. Nur das Anhydrid **9** ergab mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner HPK 125 in trockenem Dioxan mit ei-

nem Filter aus Solidex-Glas und Benzophenon als Sensibilisator einen schwerlöslichen Niederschlag in bis zu 10proz. Ausbeute. Durch Sublimation im Hochvakuum (10^{-4} Torr) ließen sich daraus die Anhydride **12** und **13** abtrennen. Das war jedoch sehr langwierig und erforderte Temperaturen bis über 300°C . Deshalb wurde das Gemisch der Anhydride in die Methylester übergeführt, die sich durch Chromatographie und Kristallisation in die Komponenten **14a** und **16–18** trennen ließen. Die Konstitution wurde durch folgende spektroskopische Argumente festgelegt.



Das schwerflüchtige Anhydrid (310°C , 46%) muß die Konstitution **12** haben, denn der daraus gewonnene Tetramethylester **14a** liefert im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 3.67$ ein Signal für die vier äquivalenten Ester-Gruppen, bei $\delta = 3.12$ ein verbreitertes Signal für vier H-Atome an tertiären Kohlenstoff-Atomen und zwei AB-Systeme für je acht CH_2 -Protonen bei $\delta = 1.75$ und 1.55 . Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum fehlt jedes Anzeichen für eine C–C-Doppelbindung. Die übrigen Signale lassen sich alle zuordnen, wenn man das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Esters aus dem Anhydrid **2**²⁾ zu Hilfe nimmt.

Das zuerst sublimierende Anhydrid muß die Konstitution **13** besitzen, denn es liefert einen Tetramethylester, dem nach den Spektren die *trans*-Kopf-Kopf-Konfiguration **16** zugeordnet wird. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man die vier olefinischen Wasserstoff-Atome bei $\delta = 5.70$, die isochronen Ester-Gruppen bei $\delta = 3.63$ und die beiden AB-Quartette bei $\delta = 2.51$ bzw. $2.61–2.28$. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die doppelt gebundenen C-Atome eindeutig am Dublett bei $\delta = 124.16$ und am Singulett bei $\delta = 122.21$ nachweisbar. In den Massenspektren von **14a** besitzt das $[\text{M}^+]$ -Ion die höchste Intensität und das $[\text{M}^+/2]$ -Ion nur 32%, während im Spektrum von **15** das $[\text{M}^+]$ -Ion nur 0.2% ausmacht und der Basispeak hier bei $m/z = 216$ $[\text{M}^+/2 - 32]$ zu finden ist. Daraus geht hervor, daß die beiden Anhydrid-Einheiten **9** in **14a** viel fester aneinander gebunden sind als in **16**.

Aus den Mutterlaugen konnte durch Säulenchromatographie noch eine schnelllaufende Fraktion eines Tetramethylesters abgetrennt werden, in dem die beiden äußeren *trans*-ständigen Ringe aromatisiert sein müssen, dessen sonstige Daten aber auf den eben besprochenen Ester **16** passen. Es handelt sich also um die Verbindung **18**, deren Molekulation bei $m/z = 492$ nur noch 0.05% ausmacht; der Basispeak liegt entsprechend bei $m/z = 214$. Eine vierte, nicht ganz sauber erhaltene Fraktion könnte die Konstitution **17** besitzen, wurde aber im Detail nicht weiter analysiert, da die Menge zu gering war.

Sowohl aus dem Anhydrid **12** wie aus dem Ester **14a** ließ sich die freie Tetracarbonsäure **14b** herstellen, die sich beim Erhitzen auf $120–150^{\circ}\text{C}$ leicht in das Anhydrid zurückverwandelt. Zum Abbau der Carboxyl-Gruppen erwies sich die Methode von Grob⁸⁾ als die beste. Die Ausbeuten an Tetrachlor-Derivat **15** waren zunächst nur gering, und es mußten die partiell abgebauten Halogencarbonsäuren immer wieder zurückisoliert und erneut eingesetzt werden. Auch war das sublimierte und kristalline Produkt nicht einheitlich. Das Massenspektrum zeigt deutlich an der $[\text{M}^+]$ -Peakgruppe um $m/z = 402$ das Tetrachlor- (**15**), um $m/z = 436$ aber auch die Anwesenheit von ca. 20% Pentachlor-Derivat an. Dieses Gemisch wurde nun mit Natrium in Ethanol enthalogeniert. Nach Sublimation des Produktes kristallisierten aus Methanol schließlich 7 mg farblose Nadeln, deren spektroskopische Daten die gewünschte doppelte Tetraaesteran-Struktur **5** eindeutig belegen. Es sei noch erwähnt, daß der Schmelzpunkt mit $230–235^{\circ}\text{C}$ deutlich tiefer liegt als der vom Tetraaesteran (**3**) ($324–325^{\circ}\text{C}$). Der Zerfall im Massenspektrometer ist jedoch ähnlich wie beim Tetraaesteran. **5**: m/z (%) = 264 (75) $[\text{M}^+]$, 130 (100) $[\text{M}^+/2 - 2]$; **3**: m/z (%) = 160 (38) $[\text{M}^+]$, 80 (63) $[\text{M}^+/2]$, 79 (100) $[\text{M}^+/2 - 1]$.

Um die Strukturen abzusichern und genauer zu vermessen, wurden von den beiden Estern **14a** und **16** Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Die Struktur des doppelten Tetraaesterandimethylesters **14a** enthält zwei symmetrisch ungleichwertige Moleküle in der Elementarzelle. Der doppelte Tetraaesteran-Käfig ist mit annähernd ebenen Vierringen sehr regelmäßig gebaut (Abb. 1). Die Abweichung dieser Moleküle von der Inversionssymmetrie ist allein durch die gegenseitige Verkippung der diametral gegenüberliegenden Methylester-Gruppen bedingt. Diese beträgt bis zu 9° . Da-

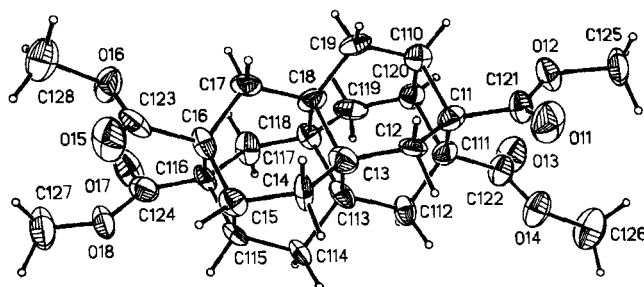


Abb. 1. Perspektivische Seitenansicht des doppelten Tetraaesterandimethylesters **14a**, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

gegen ist der einzelne Cyclobutan-Ring im isomeren Ester **16** (Abb. 2) deutlich gefaltet. Weitere Einzelheiten sind im experimentellen Teil und den hinterlegten Daten⁹⁾ zu entnehmen.

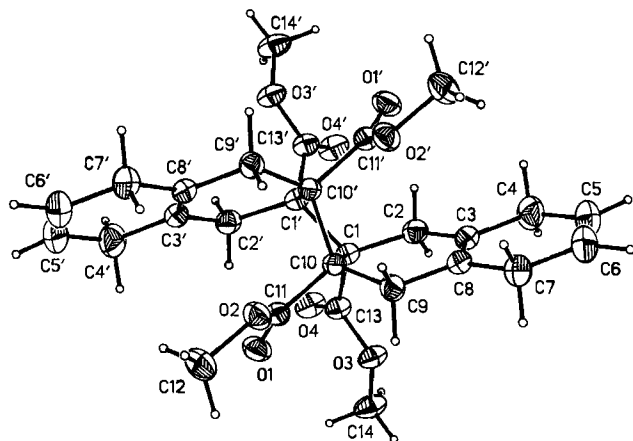


Abb. 2. Perspektivische Seitenansicht der Struktur des *trans*-Kopf-Kopf-Isomeren-Esters **16**. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung. Frau A. Kuiper, Frau I. Süß, Frau I. Mayer und Herrn U. Tanger danken wir für zahlreiche analytische und spektroskopische Daten. Die hochaufgelösten Massenspektren nahm Herr D. Müller am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe auf. Die Röntgenstrukturanalyse von **14a** wurde von Herrn M. Schmidt im Rahmen seiner Diplomarbeit am Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe 1985 durchgeführt. Bei der Röntgenstrukturanalyse von **16** war Herr G. Mattern vom selben Institut wesentlich beteiligt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (Schmp.) wurden mit einem Kofler-Heiztischmikroskop (Reichert, Wien) bestimmt und sind nicht korrigiert. — ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Cryospec WM 250 (Bruker) gemessen, wobei TMS als interner Standard diente. — IR-Spektren wurden an den Geräten Acculab 8 (Beckman) und 221 (Perkin-Elmer) und die UV-Spektren mit einem Spektrometer Cary 14 (Varian) aufgenommen. — Massenspektren (MS) erhielt man an einem Spektrometer MAT CH-5 (Varian), das für GC/MS-Messungen mit einem Gaschromatographen des Typs Aerograph 1740-1 (Varian) gekoppelt war; hochaufgelöste MS wurden mit einem Gerät MS 711 (Varian) aufgenommen. — Analytische GC wurde an den Geräten Sigma 3 (Perkin-Elmer) und Sigma 1B (Perkin-Elmer) durchgeführt. — Analytische DC wurde mit Fertigfolien Polygram Sil G/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel, Düren), SC mit Kieselgel 60 (Merck, Darmstadt) durchgeführt.

1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (8b): 2.7 g (25 mmol) **6** und 3.7 g (26 mmol) **7b** werden in 120 ml trockenem Benzol 4 h auf 50°C erwärmt. Nach Einengen und Umkristallisieren aus Hexan erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 143°C; Ausb. 4.8 g (78%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹ (=C—H), 1723 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.72 (s, 2H, olefin. H), 3.78 (s, 6H, CO₂CH₃), 2.88 (s, 4H, CH₂), 2.58 (s, 4H, CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 168.26 (s, CO₂CH₃), 132.70 (s, quart. olefin. C), 124.03

(d, =CH), 121.83 (s, quart. olefin. C), 52.13 (q, CO₂CH₃), 32.36 (t, CH₂), 30.19 (t, CH₂). — MS (70 eV): m/z (%) = 248 (12) [M⁺].

C₁₄H₁₆O₄ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.78 H 6.61

1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-diisopropylester (8d): 2.40 g (22.6 mmol) **6** und 4.48 g (22.6 mmol) **7d** werden in 100 ml trockenem Benzol 4 h auf 50–60°C erwärmt und nach Abkühlen und Einengen aus Hexan bei ca. 4°C umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle mit einem Schmp. von 95°C; Ausb. 4.95 g (72%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1728 cm⁻¹, 1710 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.73 (s, 2H, olefin. H), 5.12 [sept, J = 6 Hz, CH(CH₃)₂], 2.86 (s, 2H, CH₂), 2.58 (s, 2H, CH₂), 1.28 (d, 12H, J = 6 Hz, CH₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 304 (15) [M⁺].

C₁₈H₂₄O₄ (304.4) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 71.50 H 7.92

1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-di(tert-butylester) (8e): 2.55 g (24 mmol) **6** und 5.54 g (24 mmol) **7e**¹⁰⁾ werden in 100 ml trockenem Benzol 4 h auf 50–60°C erwärmt. Man läßt noch 3 h stehen, engt ein und kristallisiert aus Pentan bei 0°C um; Ausb. 5.02 g (63%) farblose Kristalle mit einem Schmp. von 103–105°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3025 cm⁻¹ (=CH), 1715 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.71 (s, 2H, =CH), 2.80 (s, 4H, CH₂), 2.55 (s, 4H, CH₂), 1.50 [s, 18H, C(CH₃)₃]. — MS (70 eV): m/z (%) = 322 (<1) [M⁺], 328 (24) [M⁺ – 4H]. — Die Substanz neigt schon beim Sublimieren i. Vak. zur Aromatisierung; entsprechend erhält man im MS nur einen schwachen Molekülpeak.

C₂₀H₂₈O₄ (332.4) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 71.92 H 8.07

1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (9): Zu einer Lösung von 26.8 g (0.23 mol) **7a** in 300 ml absol. Dioxan gibt man bei 90°C tropfenweise eine Lösung von 25.0 g (0.23 mol) 1,2-Dimethylen-4-cyclohexen (**6**) in 50 ml Dioxan und erhitzt anschließend noch 2 h unter Rückfluß. Der nach ca. 12stdg. Stehenlassen aus hellgelber Lösung ausgefallene wollige Feststoff wird abgesaugt und erweist sich als spektroskopisch rein. Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand aus Acetanhydrid umkristallisiert; Ausb. 27.9 g (60%), Schmp. 205°C (Lit.⁷⁾ 205°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1851 cm⁻¹, 1793 (O=C—O—C=O).

1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure (8a): Die Dicarbonsäure **8a** erhält man, wenn das Anhydrid **9** aus Essigsäure/Wasser (1:1) umkristallisiert wird; Ausb. 73%, Schmp. 205°C (Lit.⁷⁾ 200–201°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3600–2300 cm⁻¹ (O—H), 1690 (C=O).

1,4,5,5a,6,7,10,11,11a,12-Decahydrotetracen-5a,11a-dicarbonsäureanhydrid (11): Das Anhydrid **11** erhält man als Nebenprodukt bei der Cycloaddition von **7a** an **6**, sowohl bei zu großen Ansätzen⁶⁾, als auch bei den Versuchen, in denen sich die Reaktionsmischung stark rot färbte und nach Abkühlen kein Feststoff ausfiel. Es kann rein durch Sublimation (160°C/0.1 Torr) erhalten werden, nachdem zuvor das Monoaddukt **9** durch Sublimieren (120°C/0.2 Torr) entfernt wurde. Umkristallisieren aus Essigester liefert farblose, prismenförmige Kristalle mit einem Schmp. von 228°C; Ausb. 20–30%. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1827 cm⁻¹, 1766 (Anhydrid). — ¹H-NMR (CDCl₃)⁷⁾: δ = 5.65 (s, 4H, olefin. H), 2.62 (s, 8H, CH₂), 2.34 (q, 8H, CH₂, J_{AB} = 1.5 Hz).

C₂₀H₂₀O₃ (308.4) Ber. C 77.90 H 6.54 Gef. C 77.79 H 6.41

1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure (10): Die Carbonsäure **10** entsteht bei einigen Diels-Alder-Reaktionen von **6** mit **7a** als weiteres Nebenprodukt. Man kann es nach Sublimation des Monoadduktes **9** und des Bisadduktes **11** durch Umkristallisieren des Rückstandes aus CHCl₃ in Form farbloser Nadeln mit einem Schmp. von 214°C erhalten; Ausb. 5–10%. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1675 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.14 (s, 1H, olefin. H), 5.75 (s, 2H,

olefin. H), 2.78 (s, 4H, CH₂), 2.59 (d, 4H, CH₂, *J* = 4 Hz). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 176 (100) [M⁺].

C₁₁H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 75.49 H 7.14

Belichtung von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (9): Eine Lösung von 6.79 g (33.6 mmol) Anhydrid **9** und 0.20 g Benzophenon in 200 ml absol. Dioxan wird mehrmals entgast und unter Stickstoff 4 d mit einer preßluftgekühlten Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips HPK 125 W) durch einen wassergekühlten Solidex-Filter belichtet. Ein evtl. ausgefallener Feststoff wird abgesaugt, das Filtrat auf 50 ml eingengt und wiederum ausgefallenes Dimerengemisch abgetrennt. Man engt bis zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in 30 ml Aceton auf, wobei zunächst alles in Lösung geht. Beim Stehenlassen fällt ein feinkristalliner Feststoff aus, der mit den zuvor abgetrennten Fraktionen vereinigt und zur Reinigung mit 15 ml siedendem Aceton extrahiert wird. Nach Filtration und Trocknung erhält man 0.56 g (8%) farblosen Feststoff, der sehr schwer löslich ist; Schmp. > 350°C. Das Produktgemisch beginnt ab 180°C i. Hochvak. zu sublimieren. Das MS zeigt die doppelte Monomerenmasse (*m/z* = 404). – Um evtl. unreaktiertes Ausgangsmaterial oder monomere Nebenprodukte zu isolieren, wurde der Reaktionsrückstand ebenfalls einer Sublimation unterworfen, jedoch konnte selbst bis 300°C i. Hochvak. kein Sublimat erhalten werden.

Nonacyclo[10.8.0.0^{2.11}.0^{4.9}.0^{4.19}.0^{6.17}.0^{7.16}.0^{9.14}.0^{14.19}]Jeicosa-1,2,7,16-tetracarbonsäuredianhydrid (12): 140 mg (0.34 mmol) Dimerengemisch, das bei der Belichtung von **9** anfällt, wird bei 250°C/10⁻⁴ Torr 5 d sublimiert, um die Nebenprodukte zu entfernen. Der Sublimationsrückstand (65 mg, 46%) sublimiert danach vollständig bei 310°C/10⁻⁴ Torr und besteht aus dem gewünschten Anhydrid **12**, das sehr schwer löslich ist; Schmp. > 350°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1850 cm⁻¹, 1778 (O=C–O–C=O). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 404 (22) [M⁺], 332 (100) [M⁺ – 72].

C₂₄H₂₀O₆ (404.4) Ber. C 71.28 H 4.98 Gef. C 71.19 H 5.05

Nonacyclo[10.8.0.0^{2.11}.0^{4.9}.0^{4.19}.0^{6.17}.0^{7.16}.0^{9.14}.0^{14.19}]Jeicosa-1,2,7,16-tetracarbonsäure-tetramethylester (14a): a) 65 mg (0.16 mmol) **12**, das bei 310°C i. Hochvak. sublimiert, wird 5 d in 10 ml trockenem Methanol und 1 ml Acetylchlorid unter Rückfluß erhitzt, wobei die Reaktionsmischung heterogen bleibt. Danach kühlt man im Eisbad, saugt den farblosen Feststoff ab und kristallisiert aus Dichlormethan/Aceton um. Man erhält schiefwinklige Plättchen mit einem Schmp. von 324°C; Ausb. 69 mg (87%).

b) Zu einer Lösung von Natriummethanolat in Methanol (aus 100 mg Natrium und 30 ml trockenem Methanol) gibt man 404 mg (1.00 mmol) **12** und läßt 12 h bei Raumtemp. rühren. Danach säuert man die klare Lösung mit 2 N H₂SO₄ an, bis ein ausfallender Feststoff wieder in Lösung geht. Es wird 3mal mit 50 ml Ether extrahiert, die Extrakte werden mit 50 ml Wasser gewaschen und mit einem Überschuß etherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Unter Zugabe von Siedesteinchen, die zur Katalyse dienen, läßt man ca. 12 h rühren. Nach Abdampfen und Umkristallisieren erhält man 372 mg (75%) vom Schmp. 324°C.

c) 1.35 g (3.34 mmol) Dimerengemisch aus der Belichtung von **9** wird 7 d in 100 ml Methanol und 10 ml Acetylchlorid unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird der ungelöste Feststoff abgetrennt, in eine Lösung von Natriummethanolat in Methanol (aus 100 mg Natrium und 40 ml Methanol) eingetragen und 2 h digeriert. Abfiltrieren des Ungelösten ergibt 0.66 g (40%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1734 (C=O) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.67 (s, 12H, CO₂CH₃), 3.12 (br. s, 4H, tert. CH), 1.75 (q, 8H, *J* = 14 Hz, CH₂), 1.55 (br. s, 8H, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 175.76 (s, CO₂CH₃), 51.77 (q, CO₂CH₃), 48.15 (s, quart. C), 34.89 (s, quart. C), 31.93 (d,

CH), 30.89 (t, CH₂), 26.83 (t, CH₂). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 497 (33), 496 (100) [M⁺], 465 (33) [M⁺ – CH₃O], 464 (50) [M⁺ – CH₃OH], 436 (15), 435 (31), 404 (24) [Anhydrid].

anti-Pentacyclo[10.8.0.0^{2.11}.0^{4.9}.0^{14.19}]Jeicosa-4(9),6,14(19),16-tetraen-1,2,11,12-tetracarbonsäure-tetramethylester (16): 200 mg (0.48 mmol) des Sublimats, das bei 180–200°C/10⁻⁴ Torr aus dem Dimerengemisch von **12** und **13** erhalten wird, trägt man in eine Lösung von Natriummethanolat in Methanol (aus 50 mg Natrium und 15 ml Methanol) ein. Die Reaktionslösung wird mit verd. H₂SO₄ angesäuert und 3mal mit 30 ml Ether extrahiert. Die Extrakte der Halbesten werden mit 20 ml Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Man versetzt mit etherischer Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung, engt ein und kristallisiert mehrmals aus Dichlormethan/Hexan um; Ausb. 124 mg (41%) farblose, stäbchenförmige Kristalle vom Schmp. 230°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹ (=CH), 1730 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.70 (s, 4H, olefin. H), 3.63 (s, 12H, CO₂CH₃), 2.84 u. 2.17 (AB, 8H, *J* = 17 Hz, CH₂), 2.61–2.28 (AA'BB', 8H, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 173.87 (s, CO₂CH₃), 124.16 (d, C=CHR), 122.21 (s, quart. olefin. C), 51.81 (q, CO₂CH₃), 51.70 (s, quart. C), 33.98 (t, CH₂), 30.71 (t, CH₂). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 496 (<1) [M⁺], 465 (1), [M⁺ – CH₃OH], 464 (3), 463 (1), 462 (2), 249 (10), 248 (43) [M⁺/2], 247 (14).

C₂₈H₃₂O₈ (496.6) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.55 H 6.38

anti-Pentacyclo[10.8.0.0^{2.11}.0^{4.9}.0^{14.16}]dodeca-4,6,8,14,16,18-hexaen-1,2,11,12-tetracarbonsäure-tetramethylester (18): Der Ester **18** entsteht als Nebenprodukt bei der Veresterung des bei 180–200°C sublimierenden Gemisches, das bei der Belichtung von **9** erhalten wird. Er bleibt in der Mutterlauge und wird bei der SC (Kieselgel, Dichlormethan) als schnellstlaufende Fraktion erhalten. Umkristallisation aus Methanol liefert farblose Plättchen mit einem Schmp. von 227–229°C; Ausb. 3%. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1720 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.20–7.05 (AA'BB', 8H, arom. H), 3.51 (s, 12H, CO₂CH₃), 3.39 (AB q, 8H, *J* = 15 Hz, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 172.67 (s, CO₂CH₃), 136.45 (s, quart. arom. C), 127.25 (d, arom. C), 126.54 (d, arom. C), 57.32 (s, quart. C), 51.73 (q, CO₂CH₃), 35.47 (t, CH₂). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 492 (<1) [M⁺], 491 (<1), 462 (1), 461 (5), 281 (11), 248 (24), 247 (17), 246 (81) [M⁺/2], 215 (47).

C₂₈H₂₈O₈ (492.5) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.41 H 5.86

Tetraester 17: Das dritte Nebenprodukt konnte nicht rein isoliert werden. Eine gewisse Anreicherung gelang durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol. Man kann es eindeutig neben der aromatischen Verbindung **18** im ¹H-NMR-Spektrum erkennen. Olefinische Protonen bei δ = 5.71 (4H), ein Singulett für die 12 Methylester-Protonen bei δ = 3.61, ein Singulett bei δ = 2.58 für 8 Methylen-Protonen und ein AB-System mit Zentrum bei δ = 2.59 (4 CH₂) lassen auf das Asterpropellan **17** schließen. Ein ¹³C-NMR-Spektrum des Gemisches brachte wegen der zu geringen Menge noch kein eindeutiges Ergebnis.

Nonacyclo[10.8.0.0^{2.11}.0^{4.9}.0^{4.19}.0^{6.17}.0^{7.16}.0^{9.14}.0^{14.19}]Jeicosa-1,2,7,16-tetracarbonsäure (14b): a) 400 mg (0.99 mmol) **12** werden in 50 ml 2 N Natronlauge eingetragen; nach 0.5 h entsteht eine klare Lösung, die man noch 1 h bei Raumtemp.iterrühren läßt. Vorsichtiges Ansäuern mit 2 N H₂SO₄ liefert einen sehr feinen, farblosen Niederschlag, der durch Blaubandfilter abgesaugt und im Exsiccator 3 d über P₂O₅ getrocknet wird; Ausb. 396 mg (90%).

b) 1.60 g (3.22 mmol) **14a** werden in 60 ml 2 N NaOH und 10 ml Methanol 3 d auf 95°C erhitzt, wobei die Reaktionsmischung heterogen bleibt. Nach Abkühlen wird der ungelöste Feststoff abgetrennt und das Filtrat mit verd. H₂SO₄ angesäuert. Aufarbeiten

ergibt 0.35 g (25%) **14b**. Der aus der Reaktionsmischung abgetrennte Feststoff ist das Tetranatrium-Salz der Tetracarbonsäure **14b**. Suspensieren des Salzes in Wasser, Ansäuern mit verd. H_2SO_4 , Absaugen und Trocknen liefern nochmals 0.85 g (60%) Tetracarbonsäure **14b**. Beim Erhitzen auf 120–150°C oder Sublimieren i. Vak. wandelt sich die Tetrasäure **14b** in deren Dianhydrid **12** um. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1710\text{ cm}^{-1}$ (C=O).

$C_{24}H_{24}O_8$ (440.4) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.28 H 5.55

Das Tetranatrium-Salz von **14b** fällt als Zwischenprodukt der Verseifung an. Es konnte auch durch 5stdg. Trocknen bei 150°C oder über P_2O_5 nicht wasserfrei erhalten werden; Schmp. > 350°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ (H_2O), 2955, 2914, 2888, 2835, 1570, 1395 (C=O), 967, 815, 780, 650.

1,2,7,16-Tetrachlornonacyclo[10.8.0.0^{2.11}.0^{4.9}.0^{4.19}.0^{6.17}.0^{7.16}.0^{9.14}.0^{14.19}]jeicosan (**15**) und Pentachlor-Derivat: Eine sorgfältig entgaste Suspension von 0.69 g (1.57 mmol) **14b** und 3.22 g (24.11 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 30 ml DMF/AcOH (5:1) wird, nach Zugabe von 5.0 g (11.28 mmol) Bleitetraacetat und nochmaligem Entgasen, langsam unter N_2 erwärmt. Bei 45°C klärt sich unter Gelbfärbung die Suspension auf, ab 60°C entfärbt sich die Reaktionsmischung plötzlich, und unter leichter Gasentwicklung fallen farblose Bleisalze aus. Man läßt noch 1 h bei dieser Temp. und extrahiert die Reaktionsmischung mit insgesamt 1.2 l Pentan. Die Extrakte werden mit 10proz. $HClO_4$, ges. Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und eingengt. Es verbleiben 20 mg Rohprodukt, die bei 160°C/10⁻³ Torr sublimiert werden. Man erhält 14 mg eines farblosen Pulvers mit einem Schmp. > 350°C. Laut MS besteht das Produkt aus einer Mischung von **15** und einem Pentachlor-Derivat. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2920\text{ cm}^{-1}$, 2875, 1472, 1453, 1440, 1326, 1240, 1114, 960, 895, 885. — ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.10$ (s, 4H, tert. CH), 2.01 (q, $J = 12\text{ Hz}$, 8H, CH_2), 1.62 (q, $J = 14\text{ Hz}$, 8H, CH_2). — MS (70 eV): m/z (%) = 436 (18) [M^+ ; $C_{20}H_{19}Cl_5$], 402 (62) [M^+ ; $C_{20}H_{20}Cl_4$], 202 (78), 200 (54), 199 (53), 198 (60), 197 (57), 167 (63), 165 (84), 163 (95), 131 (100), 129 (51), 128 (48), 91 (39).

Intensitäten der [M^+]-Peakgruppe (MS, 70 eV)					
$C_{20}H_{20}Cl_4$ (402.2)			$C_{20}H_{19}Cl_5$ (436.6)		
m/z	Ber.	Gef.	m/z	Ber.	Gef.
400	76.7	81	434	61.6	63
401	17.4	28	435	14.0	18
402	100.0	100	436	100.0	100
403	22.4	28	437	22.5	30
404	49.5	50	438	65.4	63
405	10.9	13	439	14.5	16
406	11.2	12	440	21.7	24
407	2.3	3	441	4.7	6

Zur Rückgewinnung von Ausgangsmaterial und teildecarboxylierter Carbonsäuren wird der Ansatz mit 45 ml Wasser, 25 ml Ethanol und 15 g KOH 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Ansäuern mit 2 N H_2SO_4 wird die Suspension mit 500 ml Essigester extrahiert und liefert 85 mg an teildecarboxylierten Säuren. Mehrtägiges Extrahieren mit Ether bringt nochmals 50 mg eines Gemisches von Säuren und Chlor-Verbindungen. Der nochmalige Einsatz dieser Produkte ergab weitere 8 mg **15** und Pentachlor-Derivat.

Nonacyclo[10.8.0.0^{2.11}.0^{4.9}.0^{4.19}.0^{6.17}.0^{7.17}.0^{9.14}.0^{14.19}]jeicosan (**5**): Zu einer unter Rückfluß siedenden Suspension von 50 mg **15** und Pentachlor-Derivat in 40 ml Ethanol und 10 ml THF gibt man im Verlauf von 3 h abwechselnd 3 g Natrium in kleinen Stücken und

portionsweise insgesamt 25 ml Ethanol zu. Nach Abkühlen werden 20 ml Wasser zugefügt, die Mischung wird 5mal mit 100 ml Pentan extrahiert, die organische Phase mit 50 ml Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und eingengt. Nach Sublimation (80–100°C/0.2 Torr) erhält man 7 mg eines farblosen Feststoffes, der aus Me-

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [\AA^2] von **14a**; äquivalente isotrope U definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U
C(11)	1316	-2742	6632	35(3)
C(12)	2564(9)	-1487(7)	7074(4)	33(3)
C(13)	1576(10)	-851(7)	7829(5)	37(3)
C(14)	2923(9)	411(6)	8251(5)	34(3)
C(15)	1822(9)	979(6)	9006(4)	30(3)
C(16)	9858(9)	1017(6)	8726(4)	28(3)
C(17)	9216(9)	429(7)	7777(5)	34(3)
C(18)	9434(9)	-886(6)	7547(4)	33(3)
C(19)	8874(9)	-1466(6)	6596(4)	31(3)
C(110)	9159(9)	-2741(7)	6328(4)	32(3)
C(111)	357(9)	-3714(7)	7289(5)	36(4)
C(112)	1020(10)	-3115(6)	8274(4)	32(3)
C(113)	654(10)	-1813(6)	8490(4)	32(3)
C(114)	1253(11)	-1256(7)	9479(4)	39(4)
C(115)	968(10)	95(7)	9637(4)	35(3)
C(116)	8900(7)	106(4)	9413(3)	27(3)
C(117)	7527(9)	-1223(6)	8966(5)	34(3)
C(118)	8554(9)	-1761(6)	8217(4)	26(3)
C(119)	7250(9)	-3127(7)	7765(5)	35(3)
C(120)	8192(9)	-3699(6)	7028(5)	33(3)
C(121)	2273(10)	-3369(7)	5914(5)	35(4)
C(122)	577(11)	-5022(6)	7135(5)	40(4)
C(123)	9544(10)	2330(7)	8894(4)	36(3)
C(124)	7818(11)	631(7)	161(5)	40(4)
C(125)	1945(13)	-5158(9)	4785(6)	58(5)
C(126)	2879(16)	-6133(8)	7050(8)	74(6)
C(127)	8208(16)	2448(9)	1251(7)	69(6)
C(128)	7164(13)	3432(9)	8987(7)	61(5)
O(11)	3947(8)	-2931(7)	5726(5)	60(4)
O(12)	1062(7)	-4402(5)	5442(3)	40(3)
O(13)	9254(9)	-6026(6)	7024(5)	55(4)
O(14)	2466(7)	-4948(5)	7172(4)	48(3)
O(15)	829(9)	3311(5)	9002(5)	53(3)
O(16)	7642(8)	2227(5)	8866(4)	47(3)
O(17)	6135(9)	247(6)	303(4)	55(4)
O(18)	9076(8)	1760(5)	609(4)	50(3)
C(21)	-2993(9)	-3577(7)	2477(4)	32(3)
C(22)	-3134(10)	-2574(7)	3236(4)	31(3)
C(23)	-1295(10)	-1425(7)	3418(4)	33(3)
C(24)	-1463(9)	-449(6)	4143(4)	26(3)
C(25)	339(11)	658(7)	4326(4)	40(3)
C(26)	2264(9)	311(6)	4417(4)	26(3)
C(27)	1875(9)	-1148(6)	4315(4)	30(3)
C(28)	621(9)	-1801(6)	3490(5)	33(3)
C(29)	210(10)	-3272(6)	3407(5)	32(3)
C(210)	-1032(9)	-3969(7)	2570(5)	37(4)
C(211)	-2168(9)	-3017(7)	1612(5)	37(4)
C(212)	-1817(11)	-1585(7)	1700(5)	39(4)
C(213)	-558(11)	-838(7)	2555(4)	38(4)
C(214)	-113(11)	558(7)	2638(5)	42(4)
C(215)	1151(10)	1237(6)	3474(5)	34(4)
C(216)	3018(10)	885(6)	3559(4)	32(3)
C(217)	3296(10)	-130(7)	2816(5)	40(4)
C(218)	1418(11)	-1266(6)	2669(5)	37(4)
C(219)	1633(10)	-2269(8)	1852(5)	46(4)
C(220)	-312(8)	-3419(6)	1738(4)	31(4)
C(221)	-4791(9)	-4744(7)	2328(5)	35(4)
C(222)	-3301(11)	-3581(7)	747(5)	43(4)
C(223)	3444(10)	920(5)	5283(4)	27(3)
C(224)	4937(13)	1983(7)	3704(5)	46(4)
C(225)	-6370(13)	-6718(9)	1475(7)	62(6)
C(226)	-6340(12)	-4076(11)	13(6)	60(5)
C(227)	6568(13)	1353(10)	6019(6)	60(5)
C(228)	6397(13)	4054(8)	4586(7)	59(5)
O(21)	-6285(9)	-4826(6)	2717(5)	59(4)
O(22)	-4592(8)	-5633(5)	1705(4)	47(3)
O(23)	-2634(8)	-3958(5)	86(3)	41(3)
O(24)	-5180(8)	-3568(6)	828(4)	47(3)
O(25)	2773(8)	1255(6)	5970(4)	53(3)
O(26)	5268(7)	918(6)	5242(3)	42(2)
O(27)	6352(9)	2101(7)	3296(5)	61(4)
O(28)	4721(8)	2936(5)	4358(4)	43(3)

thanol in farblosen Nadeln kristallisiert, Schmp. 230–235°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2920 \text{ cm}^{-1}$, 2860, 2840, 1478, 1460, 1444, 1280, 1060, 990, 905. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.65$ (s, 8H, tert. CH), 1.40 (s, 16H, CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 34.75$ (s, quart. C), 30.84 (d, CH), 28.56 (t, CH_2). — MS (70 eV): m/z (%) = 265 (15) [$\text{M}^+ + 1$], 264 (75) [M^+], 134 (21), 132 (26) [$\text{M}^+/2$], 131 (27), 130 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}$].

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ Ber. 264.1878 Gef. 264.1885 (MS)

$\text{C}_{19}^{13}\text{CH}_2$ Ber. 265.1911 Gef. 265.1908 (MS)

Kristallstrukturbestimmung von 14a⁹⁾: Aus Aceton/Dichlormethan gewonnene farblose, schiefwinklige Plättchen, von denen die größeren verzwilligt waren, ergaben ein triklines Kristallsystem mit 2 Molekülen pro Elementarzelle. Aus Volumen und Dichte errechnet sich die Packungsdichte k mit 0.69. — Zeldaten: Molmasse ($\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_8$) 496.56 gmol^{-1} ; Dichte 1.43 gcm^{-3} ; Raumgruppe $P1$; $Z = 2$; $a = 719.7(4)$, $b = 1115.2(6)$, $c = 1534.0(8)$ pm; $\alpha = 98.78(4)$, $\beta = 89.95(4)$, $\gamma = 107.86(4)^\circ$; $V = 1.156 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$. — Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit dem auf einer UNIVAC 1100/61 installierten Programm MULTAN80 gelöst und bestätigt den auf Grund anderer spektroskopischer Untersuchungen erbrachten Strukturvorschlag. Verfeinerungen nach der Methode der „Kleinsten Fehlerquadrate“ wurden in $P1$ und $P\bar{1}$ versucht und lieferten für die unsymmetrische Raumgruppe die signifikant bessere Lösung. Der R -Wert liegt bei 0.088 [$R_w(I) = 0.074$], jedoch kann wegen der geringen Überbestimmung (ca. 2.8) keine exakte Diskussion der Bindungsverhältnisse durchgeführt werden. Die Fehlerbreite liegt bei $\pm 10 \text{ pm}^9$. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 1 aufgeführt.

Röntgenstrukturanalyse von 16⁹⁾: Bürger-Präzessionsaufnahmen wurden mit einer Kamera der Fa. Nonius angefertigt. Farblose Einkristalle wurden aus Methanol erhalten; auf Grund der Präzessionsaufnahmen ergab sich ein monoklines Kristallsystem und die Raumgruppe $C2/c$. Aus (errechneter) Dichte, Zellvolumen und Molmasse berechnet sich die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle zu $Z = 4$, zuzüglich 8 miteingebauter Lösungsmittelmoleküle. Die asymmetrische Einheit enthält eine Molekülhälfte und ein Lösungsmittelmolekül. — Kristallgröße $0.25 \times 0.18 \times 0.32 \text{ mm}$. Zeldaten (in Klammern Werte der Präzessionsaufnahmen): Molmasse [$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_8 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_2$] 560.65 gmol^{-1} ; Dichte 1.32 gcm^{-3} ; Raumgruppe $C2/c$; $Z = 4$; $a = 2058.9(4)$ (2068), $b = 1109.5(2)$ (1112), $c = 1834.6(4)$ (1851) pm; $\beta = 137.86(1)$ (138)°; $V = 2.8118 \cdot 10^9$

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [\AA^2] von 16; äquivalente isotrope U definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U
C(1)	4454(1)	559(2)	2170(2)	24(1)
C(2)	4296(2)	306(2)	2870(2)	30(1)
C(3)	3892(2)	1311(2)	2998(2)	31(1)
C(4)	3789(2)	982(3)	3701(3)	46(2)
C(5)	3390(2)	1974(4)	3834(3)	55(3)
C(6)	3149(2)	3036(3)	3382(3)	51(2)
C(7)	3254(2)	3381(3)	2693(2)	40(2)
C(8)	3666(2)	2400(2)	2564(2)	28(1)
C(9)	3783(2)	2768(2)	1882(2)	28(1)
C(10)	4432(1)	1937(2)	1968(2)	23(1)
C(11)	4153(2)	2172(2)	940(2)	27(1)
O(1)	3802(1)	1450(2)	238(1)	35(1)
O(2)	4289(1)	3335(2)	886(1)	32(1)
C(12)	4046(2)	3655(3)	-62(2)	44(2)
C(13)	3748(2)	-271(2)	1204(2)	29(1)
O(3)	2838(1)	104(2)	559(1)	32(1)
O(4)	3952(1)	-1206(2)	1076(1)	38(1)
C(14)	2093(2)	-663(3)	-358(2)	41(2)
C(20)	-316(6)	-1888(7)	-2280(6)	70(8)
C(21)	-313(5)	-852(6)	-1976(6)	58(5)
O(21)	-573(4)	-1762(5)	-1800(4)	175(8)

Tab. 3. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von 16

C(1)–C(2)	1.566(6)	C(1)–C(10)	1.567(3)
C(1)–C(13)	1.510(3)	C(1)–C(1a)	1.575(5)
C(2)–C(3)	1.508(5)	C(3)–C(4)	1.505(7)
C(3)–C(8)	1.326(4)	C(4)–C(5)	1.498(7)
C(5)–C(6)	1.308(5)	C(6)–C(7)	1.484(8)
C(7)–C(8)	1.503(5)	C(8)–C(9)	1.495(6)
C(9)–C(10)	1.532(5)	C(10)–C(11)	1.532(5)
C(10)–C(10a)	1.584(3)	C(11)–O(1)	1.201(3)
C(11)–O(2)	1.340(3)	O(2)–C(12)	1.452(5)
C(13)–O(3)	1.340(3)	C(13)–O(4)	1.206(4)
O(3)–C(14)	1.442(3)	C(20)–C(21)	1.275(13)
C(20)–O(21)	1.327(19)	C(20)–C(20a)	1.978(31)
C(21)–O(21)	1.290(13)		
C(2)–C(1)–C(10)	112.5(3)	C(2)–C(1)–C(13)	104.3(2)
C(10)–C(1)–C(13)	118.9(2)	C(2)–C(1)–C(1a)	114.6(2)
C(10)–C(1)–C(1a)	87.5(2)	C(13)–C(1)–C(1a)	119.1(3)
C(1)–C(2)–C(3)	117.8(2)	C(2)–C(3)–C(4)	113.4(3)
C(2)–C(3)–C(8)	124.9(4)	C(4)–C(3)–C(8)	121.6(3)
C(3)–C(4)–C(5)	114.0(3)	C(4)–C(5)–C(6)	123.7(5)
C(5)–C(6)–C(7)	123.1(5)	C(6)–C(7)–C(8)	113.8(3)
C(3)–C(8)–C(7)	123.7(4)	C(3)–C(8)–C(9)	123.0(3)
C(7)–C(8)–C(9)	113.2(2)	C(8)–C(9)–C(10)	114.8(2)
C(1)–C(10)–C(9)	118.8(3)	C(1)–C(10)–C(11)	112.1(2)
C(9)–C(10)–C(11)	105.6(2)	C(1)–C(10)–C(10a)	87.2(1)
C(9)–C(10)–C(10a)	120.3(2)	C(11)–C(10)–C(10a)	112.4(4)
C(10)–C(11)–O(2)	125.8(3)	C(10)–C(11)–O(2)	110.3(2)
O(1)–C(11)–O(2)	123.7(3)	C(11)–O(2)–C(12)	114.8(2)
C(1)–C(13)–O(3)	110.3(2)	C(1)–C(13)–O(4)	125.5(2)
O(3)–C(13)–O(4)	123.7(2)	C(13)–O(3)–C(14)	115.4(2)
C(21)–C(20)–O(21)	59.4(9)	C(21)–C(20)–C(20a)	112.8(9)
O(21)–C(20)–C(20a)	167.8(6)	C(20)–C(21)–O(21)	62.3(8)
C(20)–O(21)–C(21)	58.3(8)		

($2.83 \cdot 10^9$) pm^3 . — Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgte mit Hilfe eines 4-Kreis-Diffraktometers Syntex R3 der Fa. Nicolet im ω -Scan-Verfahren (Wyckoff-Scan, $4^\circ < 2\Theta < 60^\circ$) unter Verwendung von Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$, Graphitmonochromator). Bei einer Temp. von -68°C wurden 5705 Reflexe registriert, die alle zur Strukturbestimmung herangezogen wurden. Die Gitterparameter wurden aus 20 Reflexen bestimmt. Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe der Direkten Methoden nach dem SHELXTL-Programm (SOLV) mit einem Nova-3-Rechner. Alle Atome des Moleküls, inklusive der Wasserstoff-Atome, konnten isoliert werden. Das Lösungsmittel liegt fehlgeordnet vor; man erhält 3 anstatt 2 Elektronendichtemaxima [C(20), C(21) und O(21) in Tab. 2]. Die Verfeinerung der 254 Parameter nach der Methode der „Kleinsten Fehlerquadrate“, wobei Nichtwasserstoff-Atome anisotrop und Wasserstoff-Atome isotrop berücksichtigt wurden, ergab ohne Absorptionskorrektur und ohne Wichtung einen R -Wert von 0.067. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2, Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 aufgeführt.

CAS-Registry-Nummern

5: 110318-58-6 / **7e**: 66086-33-7 / **8a**: 129541-27-1 / **8b**: 33694-68-7 / **8d**: 129541-28-2 / **8e**: 129541-29-3 / **9**: 74938-22-0 / **10**: 129541-30-6 / **11**: 129541-31-7 / **12**: 110318-49-5 / **13**: 110318-50-8 / **14a**: 110318-51-9 / **14b**: 98182-11-7 / **15**: 110318-57-5 / **15**, Pentachlor-Derivat: 129541-32-8 / **16**: 110318-53-1 / **17**: 110318-55-3 / **18**: 110318-54-2

- ¹⁾ Asterane, XXI. Mitteilung: A. Bader, K. Ebel, H. Musso, N. Skuballa, *Chem. Ber.* **121** (1988) 327. — ^{1b)} Asterane, XIX. Mitteilung: V. T. Hoffmann, H. Musso, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1006.
- ²⁾ G. Kaiser, H. Musso, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2266.
- ³⁾ R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4831.

- ⁴⁾ H.-G. Fritz, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, 1974; B. Depisch, H.-G. Fritz, I. Schneider, H. Musso, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1497.
- ⁵⁾ V. T. Hoffmann, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, 1987.
- ⁶⁾ E. D. Middlemas, L. D. Quin, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 2587; R. Askani, Privatmitteilung; vgl. G. Weber, K. Menke, H. Hopf, *Chem. Ber.* **113** (1980) 531.
- ⁷⁾ W. J. Bailey, J. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 73; R. Askani, Privatmitteilung.
- ⁸⁾ K. B. Beder, M. Geisel, C. A. Grob, F. Kuhnen, *Synthesis* **1973**, 493.
- ⁹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52466, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁰⁾ K. Menke, G. Weber, H. Hopf, *Angew. Chem.* **91** (1979) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 483 und dort zit. Lit.

[226/88]