

Cyclobuten-Ringöffnung: Eine nützliche Reaktion zur Synthese doppelsträngiger Moleküle

Adelheid Godt und Arnulf-Dieter Schlüter*

Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, D-6500 Mainz, F.R.G.

Eingegangen am 15. Mai 1990

Key Words: Cyclobutene, ring-opening / Poly Diels-Alder reaction / Molecules, double-stranded

Cyclobutene Ring Opening: A Useful Reaction for the Synthesis of Double-Stranded Molecules

Syntheses and ring-opening reactions of the compounds *endo-5a–e* and *9a–c*, all containing cyclobutene rings, are described. From these experiments it is concluded that compound *9a* is a useful AB-type Diels-Alder monomer for the

synthesis of well-defined double-stranded molecules. The stereochemistry of the adducts *endo-4b* and *endo-5d* is determined by X-ray structure analysis.

Strukturell wohldefinierten, doppelsträngigen Polymeren wird gegenwärtig sowohl von theoretischer als auch von materialwissenschaftlicher Seite großes Interesse entgegengebracht¹⁾. Kürzlich zeigten wir, daß solche Polymere über repetitive Diels-Alder-(DA)-Reaktion von Bisdienen und Bisdienophilen (AA- bzw. BB-Typ-Monomere) überraschend leicht zugänglich sind²⁾. Außerdem berichteten wir über Synthese und Polyaddition des AB-Typ-DA-Bausteins *9a*³⁾. Zusammen bilden diese Bausteine (Monomere) den Kern für einen geplanten, umfangreicheren DA-Baukasten der die flexible Synthese einer Palette von Bandpolymeren ermöglichen soll⁴⁾. Hier berichten wir umfassend über Untersuchungen, die zur Auswahl des Monomers *9a* führten.

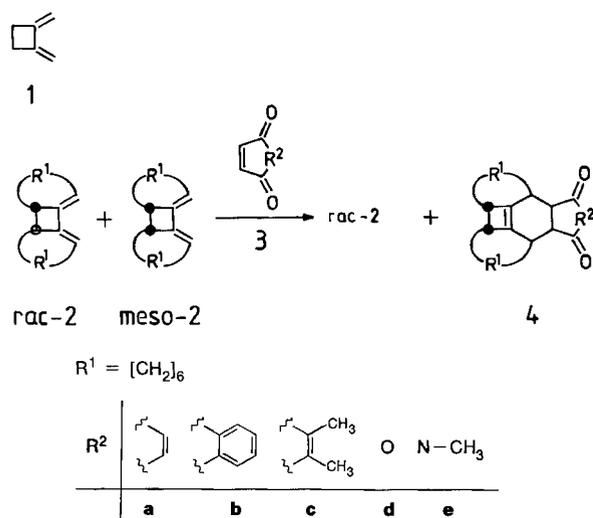
1,2-Dimethylencyclobutan (**1**) geht mit reaktiven, monofunktionellen Dienophilen bereitwillig DA-Additionen ein⁵⁾. Die zunächst gebildeten 1:1-Addukte enthalten einen Cyclobuten-Ring, der beim Erhitzen in einer electrocyclicen Ringöffnungsreaktion ein reaktives Dien bildet⁶⁾. Verwendet man im ersten Schritt bifunktionelle Dienophile, stellen de-

ren 1:1-Addukte mit **1** potentiell interessante, maskierte AB-Typ-Monomere für die Synthese von Bandpolymeren dar. Insbesondere die ausgeprägte Tendenz zur Homopolymerisation und die aufwendige Synthese lassen es aber nicht ratsam erscheinen, den Grundkörper **1** selbst hierfür zu verwenden⁷⁾. Anders sieht es beim Alkyl-substituierten *s-trans,s-trans*-konfigurierten Derivat **2** aus (Schema 1), das nicht nur in großen Mengen – als *meso/rac*-Isomerenmisch⁸⁾ – gut zugänglich ist, vielmehr verfügt es auch über Alkyl-Ringe, deren Flexibilität ausreichen könnte, um sich auf die Löslichkeit von rigiden Polymeren positiv auszuwirken⁹⁾. Allerdings erfordert die Verwendung dieser Verbindung die Entwicklung einer effizienten Trennmethode, um das gewünschte *rac*-Isomer als Reinsubstanz erhalten zu können. Nur dieses Stereoisomer führt zu DA-Addukten **5** (Schema 2), deren Cyclobuten-Ringe für eine thermische Ringöffnung (konrotatorisch) geeignet substituiert sind.

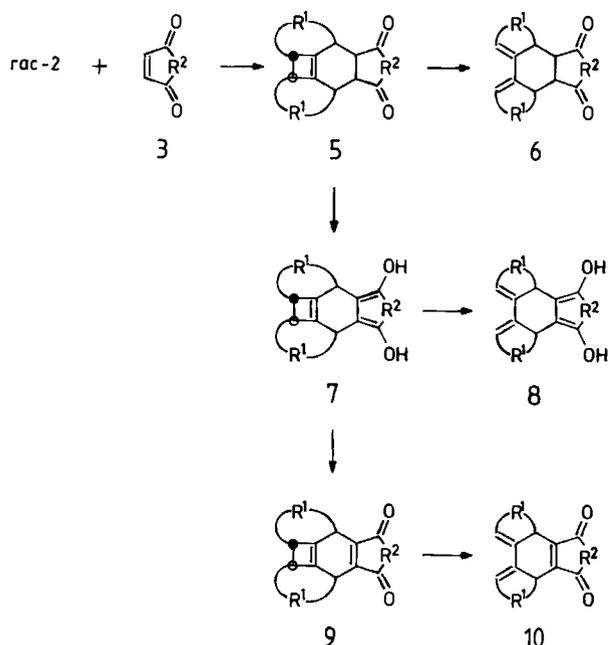
Nach Dolbier¹⁰⁾ und Moore¹¹⁾ erhält man bei der Synthese von **2** die *meso*- und *rac*-Isomeren (jeweils *s-trans,s-trans*) im Verhältnis von ca. 1:3 bzw. 1:2. Zur Trennung machten wir uns die deutlich höhere DA-Reaktivität des „unbrauchbaren“ *meso*-Isomers zunutze¹¹⁾. Gibt man zur Rohmischung z.B. *p*-Benzochinon (**3a**), wird das *meso*-Isomer glatt unter Bildung von *endo-4a* abgefangen (Schema 1). Das *rac*-Isomer reagiert unter den gewählten Bedingungen nicht und läßt sich durch Extraktion und Filtration leicht abtrennen. Abschließende Destillation liefert ausreichend reines *rac-2* in 20–30-g-Mengen.

Zunächst wurden verschiedene 1:1-Addukte des Diens *rac-2* hergestellt und ihre thermische Ringöffnung untersucht. Hierzu wurde *rac-2* mit dem Bisdienophil **3a** und den monofunktionellen Dienophilen Naphthochinon (**3b**), 1,2-Dimethyl-*p*-benzochinon (**3c**), Maleinsäureanhydrid (**3d**) und *N*-Methylmaleinimid (**3e**) umgesetzt (Schema 2). Man erhält die entsprechenden Addukte **5a–e**, wobei jeweils das *endo*-Stereoisomer als Hauptprodukt (¹H-NMR-spektro-

Schema 1



Schema 2



R^1, R^2 : s. Schema 1

skopisch > 80%) anfällt und isoliert wird. Die Zuordnung der Konfiguration ergibt sich aus der Kombination von $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenanalyse und Einkristall-Strukturanalyse. So zeigen alle diese Verbindungen für ihre jeweils sechs verschiedenen Methin-Protonen ein in den chemischen Verschiebungen, in den Kopplungskonstanten und in den Linienbreiten sehr ähnliches Signalmuster. Damit ist belegt, daß es sich jeweils um das gleiche Stereoisomer handelt. Die Festlegung der absoluten Konfiguration erfolgte durch Kristallstrukturanalyse (Abb. 1).

Die bei diesen Umsetzungen ebenfalls gebildeten *exo*-Isomeren der Addukte **5a–e** wurden nicht isoliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des auf anderem Weg (s. unten) erhaltenen *exo-5c* zeigt erwartungsgemäß ein völlig anderes, aber ebenso charakteristisches Signalmuster der Methin-Protonen.

Zum Studium des Ringöffnungsprozesses wurden die Modelle *endo-5b–e* gewählt, da bei ihnen – anders als bei *endo-5a* – keine Polyaddition eintreten kann. Erhitzt man *endo-5d,e* in Deuteriochloroform in einem zugeschmolzenen NMR-Rohr auf 120°C , beobachtet man in beiden Fällen eine glatt verlaufende Ringöffnung zu den entsprechenden Dienen *endo-6d,e*. Die Reaktionen erreichen bereits nach ca. 2 h einen durch NMR-Integration (interner Standard: Dichlormethan bzw. Dioxan) bestimmten Umsatz von 100%. Damit verhalten sich die Cyclobuten-Derivate *endo-5d,e* genau so, wie aufgrund sorgfältiger mechanistischer Untersuchungen an verschiedenen Cyclobutenen zu erwarten war⁶. Dieses Ergebnis ließ sich jedoch nicht auf *endo-5b,c* übertragen. Bei thermischer Belastung (120°C) führten sehr langsam verlaufende Reaktionen (> 6 d) zu Produktgemischen, die nicht weiter untersucht wurden. Dieses Ergebnis war gerade hinsichtlich der Verwendung des strukturell vergleichbaren Adduktes *endo-5a* als verkaptetes AB-Typ-Mo-

nomer enttäuschend. Auf diese Weise war nicht mit einer eindeutig verlaufenden Polyreaktion zu rechnen. Tatsächlich eignet sich diese Verbindung nicht zur Polymersynthese, wie entsprechende Versuche zeigten.

Zur Lösung dieses Problems führten Experimente, bei denen die Edukte *endo-5a,b* nicht als Einzelkomponenten, sondern jeweils in Gegenwart der chinoiden Dienophile **3a** bzw. **3b** erhitzt wurden (Toluol/ 120°C bzw. Xylol/ 140°C , mehrere Tage). Diese Reaktionen verlaufen zwar wieder nicht einheitlich, es lassen sich aber neben größeren Mengen Benzohydrochinon bzw. Naphthohydrochinon die Bisaddukte **11a** bzw. **11b** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als Hauptprodukte nachweisen (zur gezielten Synthese, s. unten). Diese Verbindungen unterscheiden sich von den zunächst erwarteten DA-Addukten dadurch, daß sie eine Doppelbindung „zuviel“ aufweisen. Wir vermuten, daß die Edukte *endo-5a,b* unter den Reaktionsbedingungen zunächst zu den Hydro-

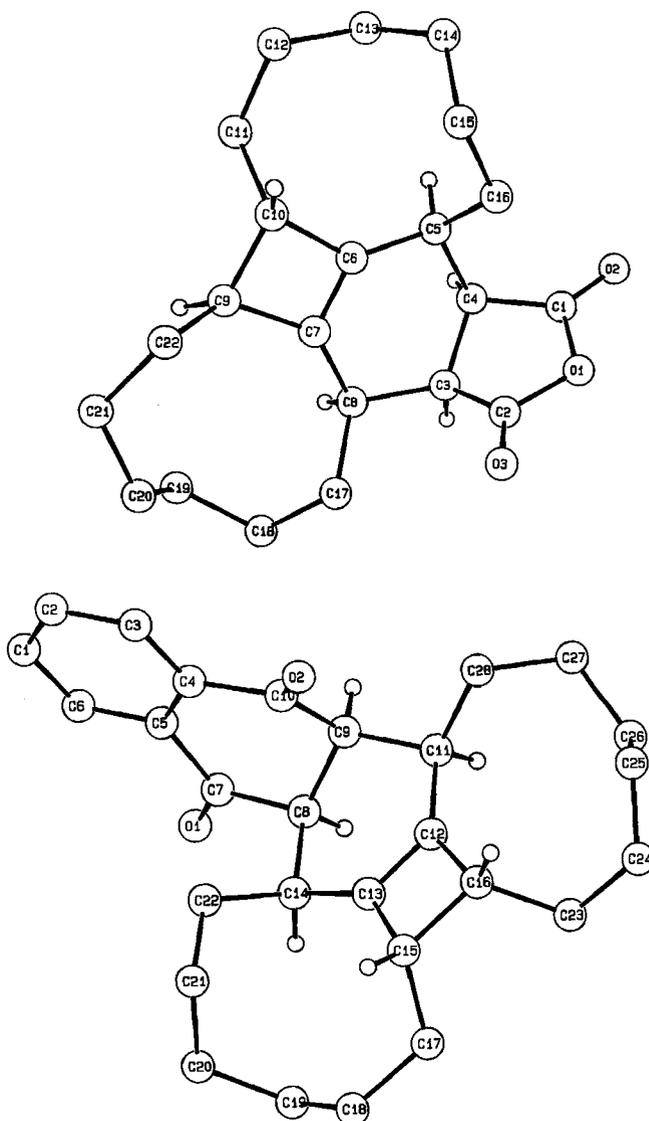
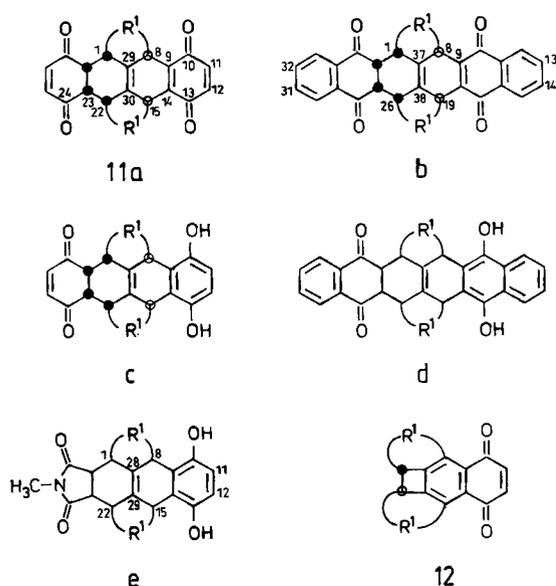


Abb. 1. Struktur von *endo-5d* (oben) und *endo-4b* (unten) im Kristall¹⁹, Verbindung *endo-4b* kristallisiert mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit (nur eines abgebildet), die unterschiedliche Konformation des Cyclohexen-Ringes aufweisen

chinonen **7a,b** enolisieren (Schema 2). Diese, die entsprechenden ringgeöffneten Hydrochinone **8a,b**¹²⁾ oder ihre DA-Addukte **11c,d** werden dann durch die Dienophile **3a,b**, die zugleich auch Oxidationsmittel sind, zu den Verbindungen **9a,b**, **10a,b** bzw. **11a,b** oxidiert. Die Bildung von **11a,b** wäre dann mit einer erleichterten Cyclobuten-Ringöffnung von **7a,b** oder **9a,b** zu verstehen. Die Annahme einer der Ringöffnung vorgelagerten Enolisierung wird durch folgende Beobachtung gestützt: *endo*-**5a** liefert mit dem Dienophil **3e**, das verglichen mit den Dienophilen **3a,b** kein gutes Oxidationsmittel ist, in ebenfalls langsamer Reaktion nur das enolisierte, aber nicht oxidierte Addukt **11e**¹³⁾. Für die intermediäre Bildung von **9a** spricht der Nachweis von **12a** im Produktgemisch. Damit ist in Einklang, daß sich **12** durch Oxidation von **9a** mit DDQ herstellen läßt.

Schema 3



R¹: s. Schema 1

Um die erwartete erleichterte Ringöffnung nutzen zu können, bemühten wir uns im nächsten Schritt um gezielte Synthesen der oxidierten Verbindungen **9a–c**. Diese gelingen leicht durch Überführung von *endo*-**5a–c** in die entsprechenden Hydrochinone **7a–c** unter Baseneinwirkung und anschließende Oxidation derselben mit Benzochinon. Erhitzt man **9b,c** in Deuteriobenzol in einem zugeschmolzenen NMR-Rohr auf 120 °C, beobachtet man tatsächlich die glatte Bildung der entsprechenden Diene **10b,c**. Die Umsätze dieser Reaktionen liegen gemäß NMR-Integration (interner Standard: Dichlormethan bzw. Benzol) bereits nach 2 h bei 99%¹⁴⁾. Führt man die Ringöffnung von **9b** in Gegenwart von Chinon **3b** unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen durch, erhält man das entsprechende DA-Addukt **11b** in einer Ausbeute von 100%¹⁵⁾. Sowohl die Ringöffnung als auch die DA-Addition an das gebildete Dien verlaufen also einheitlich. Damit ist ein wesentliches Kriterium für die Eignung solcher Komponenten zur Synthese hochmoleku-

larer Verbindungen hervorragend erfüllt. Es ist daher nicht mehr überraschend, daß **9a** tatsächlich als AB-Typ-Monomer fungieren kann. Erhitzen in Toluol liefert je nach Konzentration entweder ein zwar stereochemisch komplexes, aber durchgehend doppelsträngiges molekulares Band³⁾ oder das entsprechende cyclische Dimer, ein [6]Belten-Derivat³⁾. Aufgrund der guten Zugänglichkeit von **9a** lassen sich beide doppelsträngigen Moleküle bequem im Gramm-Maßstab herstellen.

Die Trennung von *rac*- und *meso*-**2** ist auch mit den Dienophilen **3b,c** und **e** möglich. Dabei wird analog der Umsetzung mit **3a** verfahren. Allerdings erhält man bei Verwendung von **3c** stärker verunreinigtes *rac*-**2**. Die anfallenden *meso*-**2**-Addukte (*endo*-**4a–c,e**) besitzen die *endo*-Konfiguration, wie ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren und die absolute Konfigurationsbestimmung von **4b** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt (Abb. 1 unten).

Der erste Schritt bei der Darstellung der oxidierten Chinon-Addukte **9a–c** ist die Enolisierung von *endo*-**5a–c** zu den Hydrochinonen **7a–c**. Während diese im Fall von *endo*-**5a** in Aceton mit Kaliumcarbonat¹⁶⁾ quantitativ verläuft, entstehen ausgehend von *endo*-**5d,c** neben den Hydrochinonen **7b,c** auch die Isomere *exo*-**5b,c** und *transoid*-**5b,c**¹⁷⁾. Das Verhältnis von **7c**: *exo*-**5c**: *transoid*-**5c** beträgt ca. 12.5:1.6:1.0. *exo*-**5c** und *transoid*-**5c** wurden durch fraktionierende Kristallisation isoliert. Eine vollständige Enolisierung von *endo*-**5c** wurde in *N,N*-Dimethylformamid mit wäßriger Natronlauge erreicht. Dies sollte auch auf *endo*-**5b** übertragbar sein.

Wir danken Prof. G. Wegner für vielfältige Unterstützung dieser Arbeit, Dr. V. Enkelmann für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, A. Wagner für die geschickte Durchführung einiger Experimente sowie dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt: „Planare Systeme“) für finanzielle Unterstützung. A. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen erfolgten unter N₂. Der verwendete Petrolether hatte einen Siedebereich von 30–40 °C. — Schmp.: Unkorrigiert. — IR (KBr): Perkin-Elmer 1430. — UV (Ethanol): Perkin-Elmer Lambda 3. — ¹H-, ¹³C-NMR: Bruker AC 300 (CDCl₃, wenn nicht anders angegeben, als Lösemittel und interner Standard). Zur Zuordnung der NMR-Signale wurden in der Regel selektive Entkopplungsexperimente und DEPT-Messungen durchgeführt. Für die spektroskopischen Ausbeutebestimmungen wurden die Lösungen der Edukte und des grob eingewogenen internen Standards in CDCl₃ bzw. [D₆]Benzol sorgfältig entgast und nach Zuschmelzen der NMR-Röhrchen erhitzt. Ausgangs- und Endsituation wurden durch ¹H-NMR-Integration ausgewertet (Genauigkeit ± 5%). — EI-MS (70 eV): Varian MAT 7.

1. Reingewinnung von *rac*-**2** und Addukte an *meso*-**2** (*endo*-**4a,b**). — a) [*1(18)E,2E,10α,11β*]-(\pm)-Tricyclo[9.7.0.0^{2,10}]octadeca-1(18),2-dien (*rac*-**2**): 58.2 g (238 mmol) 1,2-Cyclononadien¹⁸⁾ wurden in einem Bombenrohr 24 h auf 138 °C erhitzt¹⁰⁾. Diese Mischung wurde dann in 150 ml Toluol gelöst und mit 8.6 g (80 mmol) **3a**, gelöst in 100 ml Toluol, versetzt. Nach 1 h bei Raumtemp. entfernte man das Lösemittel i. Vak. Der graue Rückstand wurde dreimal mit je 50 ml Petrolether extrahiert, die dabei erhaltene gelbe Lösung durch Kieselgel mit Petrolether filtriert, das Eluat eingengt und der farblose Rückstand in einer Sublimationsapparatur destilliert [90–100 °C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr]; Ausb. 26.0 g (45%) farbloser Feststoff. Die Reinheit von *rac*-**2** reichte für alle weiteren Reaktionen aus.

b) ($1\alpha,2\alpha,9\beta,12\beta,19\alpha,20\alpha$)-Pentacyclo[18.4.0.0^{2,10}.0^{9,12}.0^{11,19}]tetracos-10,22-dien-21,24-dion (endo-4a): Der bei der Extraktion angefallene Feststoff wurde in heißem Ethanol aufgenommen, und die unlöslichen Anteile (eine Mischung der stereoisomeren 2:1-Addukte von meso-2 an 3a) wurden abfiltriert. Aus der Lösung kristallisierten beim Abkühlen 13.3 g (16%) gelbe Nadeln, Schmp. 161–164°C. – IR: $\tilde{\nu} = 1694 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1680 (s), 1602 (w). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 209 nm (5.012), 224 (4.970), 285 (3.806). – ¹H-NMR: $\delta = 1.03\text{--}1.95$ (m, 24H, CH₂), 2.60 (m, 2H, 2-, 19-H), 2.97 (d, $J = 10$ Hz, 2H, 9-, 12-H), 3.35 (d, $J = 6$ Hz, 2H, 1-, 20-H), 6.59 (s, 2H, 22-, 23-H). – ¹³C-NMR: $\delta = 24.6\text{--}31.0$ (6 t, CH₂), 36.5 (d, C-2, -19), 47.1 (d, C-9, -12), 53.9 (d, C-1, -20), 141.4 (d, C-22, -23), 145.8 (s, C-10, -11), 200.9 (s, C-21, -22). – MS: m/z (%) = 352 (38) [M⁺].

C₂₄H₃₂O₂ (352.5) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.68 H 9.17

c) ($3\alpha,4\alpha,11\beta,14\beta,21\alpha,22\alpha$)-Hexacyclo[22.4.0.0^{3,22}.0^{4,12}.0^{11,14}.0^{13,21}]octacos-12,24,26,28(1)-tetraen-2,23-dion (endo-4b): Reaktionsbedingungen und Ansatz wie für endo-4a beschrieben; Ausb. 15.2 g (16%) farblose Kristalle, Schmp. 195–198°C. – IR: $\tilde{\nu} = 1692 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1684 (s), 1590 (m). – ¹H-NMR: $\delta = 1.00\text{--}1.95$ (m, 24H, CH₂), 2.65 (m, 2H, 4-, 21-H), 3.00 (d, $J = 9$ Hz, 2H, 11-, 14-H), 3.51 (d, $J = 6$ Hz, 2H, 3-, 22-H), 7.66, 7.92 (AA'BB', je 2H, 26-, 27-H und 25-, 28-H). – ¹³C-NMR: $\delta = 24.7\text{--}30.7$ (5 t, CH₂), 36.8 (d, C-4, -21), 47.1 (d, C-11, -14), 54.2 (d, C-3, -22), 126.0 (d, C-25, -28), 133.7 (d, C-26, -27), 136.8 (s, C-1, -24), 146.0 (s, C-12, -13), 199.0 (s, C-2, -23). – MS: m/z (%) = 402 (53) [M⁺], 244 (6) [M⁺ – C₁₀H₆O₂].

C₂₈H₃₄O₈ (402.6) Ber. C 83.54 H 8.51 Gef. C 83.39 H 8.39

2. Addition von rac-2 an die Dienophile 3a–e. – a) ($1\alpha,2\alpha,9\alpha,12\beta,19\alpha,20\alpha$)-(±)-Pentacyclo[18.4.0.0^{2,10}.0^{9,12}.0^{11,19}]tetracos-10,22-dien-21,24-dion (endo-5a): 10.00 g (40.9 mmol) rac-2 und 5.75 g (53.2 mmol) 3a wurden in 100 ml Propanol 7 d auf 50°C erhitzt. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt und mit wenig Propanol und Ethanol gewaschen; Ausb. 8.95 g (62%) gelbliches Pulver, Schmp. 135–136°C. – IR: $\tilde{\nu} = 1693 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1680 (s), 1600 (w). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 212 nm (4.081). – ¹H-NMR: $\delta = 1.00\text{--}2.05$ (m, 24H, CH₂), 2.27 (m, 1H, 9- oder 12-H), 2.34 (m, 1H, 2- oder 19-H), 2.42 (d, $J = 11$ Hz, 1H, 9- oder 12-H), 2.75 (m, 1H, 2- oder 19-H), 3.30 (dd, $J_1 = J_2 = 5$ Hz, 1H, 1- oder 20-H), 3.39 (dd, $J_1 = 5$ Hz, $J_2 = 7$ Hz, 1H, 1- oder 20-H), 6.63 (s, 2H, 22-, 23-H). – ¹³C-NMR: $\delta = 23.6\text{--}32.8$ (10 t, CH₂), 36.0, 38.8 (2 d, C-2, -19), 52.2, 53.3 (2 d, C-9, -12), 53.4, 53.9 (2 d, C-1, -20), 141.4, 141.6 (2 d, C-22, -23), 144.6, 144.9 (2 s, C-10, -11), 200.5, 201.4 (2 s, C-21, -24). – MS: m/z (%) = 352 (42) [M⁺].

C₂₄H₃₂O₂ (352.5) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.75 H 9.25

b) ($3\alpha,4\alpha,11\alpha,14\beta,21\alpha,22\alpha$)-(±)-Hexacyclo[22.4.0.0^{3,22}.0^{4,12}.0^{11,14}.0^{13,21}]octacos-12,24,26,28-tetraen-2,23-dion (endo-5b): Reaktionsbedingungen wie für endo-5a beschrieben. Ansatz: 7.41 g (30.3 mmol) rac-2, 5.27 g (33.3 mmol) 3b, 25 ml Propanol. Umkristallisation aus Ethanol; Ausb. 5.13 g (43%) farblose Kristalle (bisweilen war vor dem Umkristallisieren eine Filtration einer konzentrierten Lösung von endo-5b in Chloroform durch ein Mikrofilter notwendig), Schmp. 152–155°C (Zers.). – IR: $\tilde{\nu} = 1698 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1688 (s), 1590 (m). – ¹H-NMR: $\delta = 0.95\text{--}2.08$ (m, 24H, CH₂), 2.32 (d, $J = 10$ Hz, 1H, 11- oder 14-H), 2.44 (m, 2H, 14- oder 11-H, 4- oder 21-H), 2.86 (m, 1H, 21- oder 4-H), 3.46 (dd, $J_1 = J_2 = 5$ Hz, 1H, 3- oder 22-H), 3.55 (dd, $J_1 = 5$ Hz, $J_2 = 7$ Hz, 1H, 22- oder 3-H), 7.68 (m, 2H, 26-, 27-H), 7.94 (m, 2H, 25-, 28-H). – ¹³C-NMR: $\delta = 23.6$ (br.), 25.7, 26.9 (br.), 28.1, 28.3, 32.0 (br.), 32.9 (br. t, CH₂), 36.2, 39.0 (2 d, C-4, -21), 52.6 (br.), 53.4, 53.8, 54.1 (4 d, C-3, -11, -14, -22), 125.9, 126.0 (2 d, C-25, -28), 133.6, 133.7 (2 d, C-26, -27), 137.0 (s, C-1, -24), 144.4 (br.), 145.1 (2 s, C-12, -13), 198.7, 199.3 (2 s, C-2, -23). Führt man die Messung bei 100°C durch, erscheinen alle

Signale mit normalen Halbwertsbreiten. – MS: m/z (%) = 402 (91) [M⁺], 243 (10) [M⁺ – H – C₁₀H₆O₂].

C₂₈H₃₄O₂ (402.6) Ber. C 83.54 H 8.51 Gef. C 83.75 H 8.55

c) ($1\alpha,2\alpha,9\alpha,12\beta,19\alpha,20\alpha$)-(±)-22,23-Dimethylpentacyclo[18.4.0.0^{2,10}.0^{9,12}.0^{11,19}]tetracos-10,22-dien-21,24-dion (endo-5c): Reaktionsbedingungen wie für endo-5b beschrieben. Ansatz: 10.00 g (40.9 mmol) rac-2, 6.10 g (44.8 mmol) 3c, 25 ml Propanol; Ausb. 9.51 g (61%) farbloses Pulver, Schmp. 144°C. – IR: $\tilde{\nu} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1667 (s), 1615 (w). – ¹H-NMR: $\delta = 1.01\text{--}2.11$ (m, 24H, CH₂), 1.93 (s, 6H, CH₃), 2.28 (m, 2H, 9- oder 12-H, 2- oder 19-H), 2.39 (d, $J = 10$ Hz, 1H, 9- oder 12-H), 2.76 (m, 1H, 2- oder 19-H), 3.25 (dd, $J_1 = J_2 = 5$ Hz, 1H, 1- oder 20-H), 3.36 (dd, $J_1 = 5$ Hz, $J_2 = 7$ Hz, 1H, 20- oder 1-H). – ¹³C-NMR: $\delta = 12.4, 12.6$ (2 q, CH₃), 23.4–32.9 (12 t, CH₂), 35.8, 38.6 (2 d, C-2, -19), 52.4, 53.1, 53.4 (3 d, C-1, -9, -12, -20), 144.0, 144.9, 145.3, 146.1 (4 s, C-10, -11, -22, -23), 200.1, 200.9 (2 s, C-21, -24). – MS: m/z (%) = 380 (80) [M⁺].

C₂₆H₃₆O₂ (380.6) Ber. C 82.06 H 9.54 Gef. C 82.15 H 9.33

d) ($1\alpha,2\alpha,9\alpha,12\beta,19\alpha,20\alpha$)-(±)-22-Oxapentacyclo[18.3.0.0^{2,10}.0^{9,12}.0^{11,19}]tricos-10-en-21,23-dion (endo-5d): Eine Lösung von 2.00 g (8.18 mmol) rac-2 und 0.80 g (8.18 mmol) 3d in 25 ml Chloroform wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen i. Vak. und Umkristallisieren aus Ethanol erhielt man 1.60 g (57%) sehr feine farblose Nadeln, Schmp. 115–116°C. – IR: $\tilde{\nu} = 1850 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1770 (s). – ¹H-NMR: $\delta = 1.05\text{--}2.15$ (m, 24H, CH₂), 2.30 (m, 1H, 9- oder 12-H), 2.59 (d, $J = 10$ Hz, 1H, 12- oder 9-H), 2.70, 2.83 (2 m, je 1H, 2-, 19-H), 3.37 (m, 2H, 1-, 20-H). – ¹³C-NMR: $\delta = 23.9\text{--}32.2$ (11 t, CH₂), 32.3 (d, C-2 oder -19), 33.0 (t, CH₂), 33.8 (d, C-2 oder -19), 44.9, 46.5 (2 d, C-1, -20), 52.9, 53.1 (2 d, C-9, -12), 144.4, 146.4 (2 s, C-10, -11), 171.3, 171.5 (2 s, C-21, -23). – MS: m/z (%) = 342 (22) [M⁺], 314 (37) [M⁺ – CO], 270 (23) [M⁺ – CO – CO₂].

C₂₂H₃₀O₃ (342.5) Ber. C 77.15 H 8.83 Gef. C 77.12 H 8.77

e) ($1\alpha,2\alpha,9\alpha,12\beta,19\alpha,20\alpha$)-(±)-22-Methyl-22-azapentacyclo[18.3.0.0^{2,10}.0^{9,12}.0^{11,19}]tricos-10-en-21,23-dion (endo-5e): 1.00 g (4.09 mmol) rac-2 wurden mit 0.46 g (4.09 mmol) 3e in 15 ml Chloroform 21 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließendes Entfernen des Lösemittels i. Vak. und Umkristallisieren aus Ethanol lieferte 0.62 g (43%) farblose Kristalle, Schmp. 120–122°C. – IR: $\tilde{\nu} = 1765 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1690 (br., s). – ¹H-NMR: $\delta = 1.13\text{--}2.15$ (m, 24H, CH₂), 2.29 (d, $J = 9$ Hz, 1H, 9- oder 12-H), 2.40 (d, $J = 11$ Hz, 1H, 12- oder 9-H), 2.69 (m, 2H, 2-, 19-H), 2.87 (s, 3H, CH₃), 3.08 (m, 2H, 1-, 20-H). – ¹³C-NMR: $\delta = 23.7$ (q, CH₃), 25.0–32.3 (11 t, CH₂), 33.8, 34.8 (2 d, C-2, -19), 44.8, 45.9 (2 d, C-1, -20), 52.5, 53.1 (2 d, C-9, -12), 144.5, 147.2 (2 s, C-10, -11), 178.0 (s, C-21, -23). – MS: m/z (%) = 355 (99) [M⁺], 298 (30) [M⁺ – H₃CNCO], 244 (33) [M⁺ – C₅H₅NO₂], 112 (40).

C₂₃H₃₃NO₂ (355.5) Ber. C 77.70 H 9.36 N 3.94
Gef. C 77.93 H 9.12 N 4.04

3. Ringöffnung der Addukte endo-5d,e: Eine Lösung der Addukte endo-5d bzw. endo-5e in Toluol wurde 4 h zum Rückfluß erhitzt. Entfernen des Lösemittels i. Vak. lieferte glatt die Diene endo-6d bzw. endo-6e. Durch Umkristallisieren aus Aceton erhielt man farblose Kristalle.

($1\alpha,2\alpha,9E,11E,19\alpha,20\alpha$)-22-Oxatetracyclo[18.3.0.0^{2,10}.0^{11,19}]tricos-9(E),11(E)-9,11-dien-21,23-dion (endo-6d): Aus 1.5 g (4.4 mmol) endo-5d in 50 ml Toluol erhielt man 1.4 g (93%) endo-6d, Schmp. 115–116°C. – IR: $\tilde{\nu} = 1850 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1775 (s), 1768 (s). – ¹H-NMR: $\delta = 1.25\text{--}1.75$ (m, 20H, CH₂), 2.05–2.40 (m, 4H, 8-, 13-H₂), 3.34 (br. s, 4H, 1-, 2-, 19-, 20-H), 5.87 (dd, $J_1 = 8$ Hz, $J_2 = 10$ Hz, 2H, 9-, 12-H). – ¹³C-NMR: $\delta = 24.0\text{--}29.9$ (4 t, CH₂), 34.0 (d, C-2, -19), 44.9 (d, C-1, -20), 125.8 (d, C-9, -12), 138.6 (s, C-10,

-11), 172.4 (s, C-21, -23). — MS: m/z (%) = 342 (24) [M^+], 314 (28) [$M^+ - CO$], 270 (19) [$M^+ - CO - CO_2$].

$C_{22}H_{30}O_3$ (342.5) Ber. C 77.15 H 8.83 Gef. C 77.02 H 8.53

(1 α ,2 α ,9E,11E,19 α ,20 α)-22-Methyl-22-azatetracyclo[18.3.0.0^{2,10}.0^{11,19}]tricyclicosa-9,11-dien-21,23-dion (endo-6e): Aus 0.75 g (2.1 mmol) endo-5e in 40 ml Toluol erhielt man 0.67 mg (89%) endo-6e, Schmp. 144–149°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1767 cm^{-1} (m), 1695 (s). — 1H -NMR: δ = 1.25–1.74 (m, 20H, CH₂), 2.11, 2.38 (2 m, je 2H, 8-, 13-H₂), 2.99 (s, 3H, CH₃), 3.07 (dd, J_1 = 6 Hz, J_2 = 2 Hz, 2H, 1-, 20-H), 3.44 (m, 2H, 2-, 19-H), 5.95 (dd, J_1 = 11 Hz, J_2 = 7 Hz, 2H, 9-, 12-H). — ^{13}C -NMR: δ = 23.1 (t, CH₂), 24.1 (q, CH₃), 24.6–29.6 (5 t, CH₂), 33.0 (d, C-2, -19), 43.6 (d, C-1, -20), 123.9 (d, C-9, -12), 139.1 (s, C-10, -11), 178.8 (s, C-21, -23). — MS: m/z (%) = 355 (100) [M^+], 298 (25) [$M^+ - H_3CNCO$], 270 (29) [$M^+ - H_3CNCO - CO$], 244 (30) [$M^+ - C_5H_5NO_2$], 112 (39) [$M^+ - C_5H_5NO_2 + H$].

$C_{23}H_{33}NO_2$ (355.5) Ber. C 77.70 H 9.36 N 3.94
Gef. C 77.82 H 9.29 N 4.06

4. Enolisierung von endo-5a zum Hydrochinon 7a und dessen Ringöffnung zu 8a: 10.60 g (30.1 mmol) endo-5a in 50 ml Ethanol, 7 ml konz. Salzsäure, 1 ml Wasser und etwas Zinn(II)-chlorid-dihydrat wurden auf 90°C (Ölbad) erhitzt, worauf sich nach 10 min eine klare gelbe Lösung bildete. Diese wurde abgekühlt und mit 10 ml Wasser versetzt. Das dabei ausfallende farblose, leicht verunreinigte Hydrochinon 7a wurde abgenutscht und in ca. 1 l Toluol aufgenommen. Diese Lösung wurde mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. auf ca. 300 ml eingengt. Nach 2stdg. Erhitzen zum Rückfluß wurde das Lösemittel i.Vak. entfernt und der leicht gelbe Rückstand aus ca. 50 ml Aceton umkristallisiert; Ausb. 8.50 g farblose Kristalle von 8a, die etwa 10 Gew.-% Aceton enthalten. Unter Berücksichtigung des Kristall-Acetons (1H -NMR-Integration) entspricht dies einer Ausbeute von 7.63 g (72%). Zur Elementaranalyse wurde aus Chloroform umkristallisiert.

(2 α ,9 α ,12 β ,19 α)-(±)-Pentacyclo[18.4.0.0^{2,10}.0^{9,12}.0^{11,19}]tetracososa-1(24),10,22-tetraen-21,24-diol (7a): 1H -NMR: δ = 1.20 bis 2.08 (m, 22H, CH₂), 2.17, 2.35 (2 m, je 1H, CH₂), 2.43, 2.78 (2 m, je 1H, 9-, 12-H), 3.62, 3.79 (2 m, je 1H, 2-, 19-H), 4.40, 4.41 (2 s, je 1H, OH), 6.50, 6.51 (2 s, je 1H, 22-, 23-H). — ^{13}C -NMR ([D₆]-Aceton): δ = 25.4–33.6 (10 t, CH₂), 36.1, 36.8 (2 d, C-2, -19), 37.8, 39.3 (2 t, CH₂), 52.2, 53.1 (2 d, C-9, -12), 112.9, 113.3 (2 d, C-22, -23), 128.7, 131.5 (2 s, C-1, -20), 145.5, 146.8, 148.0, 149.1 (4 s, C-10, -11, -21, -24).

(2 α ,9E,11E,19 α)-Tetracyclo[18.4.0.0^{2,10}.0^{11,19}]tetracososa-1(24),9,11,20,22-pentaen-21,24-diol (8a): Schmp. 184–186°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3500 cm^{-1} (m), 3230 (m), 1480 (m), 1470 (Sch.), 1453 (w), 1350 (w), 1280 (m), 1250 (s). — 1H -NMR: δ = 1.40–1.88 (m, 20H, CH₂), 2.17, 2.53 (2 m, je 2H, 8-, 13-H₂), 4.17 (m, 2H, 2-, 19-H), 4.31 (s, 2H, OH), 6.01 (dd, J_1 = 7 Hz, J_2 = 11 Hz, 2H, 9-, 12-H), 6.48 (s, 2H, 22-, 23-H). — ^{13}C -NMR ([D₆]DMSO): δ = 23.7–27.3 (5 t, CH₂), 34.8 (d, C-2, -19), 36.5 (t, CH₂), 112.0 (d, C-22, -23), 122.0 (d, C-9, -12), 129.6 (s, C-1, -20), 140.8 (s, C-10, -11), 145.7 (s, C-21, -24). — MS: m/z (%) = 352 (100) [M^+].

$C_{24}H_{32}O_2$ (352.5) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.80 H 8.94

5. Oxydierte Chinon-Addukte 9a–c. — Allgemeine Vorschrift: Die Addukte endo-5a–c wurden in Aceton (60–100 ml pro g Substanz) suspendiert bzw. gelöst. Nach sorgfältigem Entgasen setzte man etwas Kaliumcarbonat¹⁶⁾ hinzu und rührte 16–24 h bei Raumtemp. Sodann wurde das Kaliumcarbonat entfernt, ein Mol-äquiv. 3a zugegeben und nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. die rote Lösung unter leichtem Erwärmen i.Vak. eingengt. Der schwarz-gelbe Rückstand wurde in so viel Ethanol suspendiert, daß

sich der gesamte schwarze Anteil löste. Der nun intensiv gelbe Niederschlag wurde mittels einer Fritte isoliert und mit etwas Ethanol gewaschen.

a) (2 α ,9 α ,12 β ,19 α)-(±)-Pentacyclo[18.4.0.0^{2,10}.0^{9,12}.0^{11,19}]tetracososa-1(20),10,22-trien-21,24-dion (9a): Ausgehend von 10.37 g (29.41 mmol) endo-5a erhält man einen schwarz-gelben Feststoff, der in 40 ml Ethanol suspendiert wurde. Das gelbe Produkt wurde mit 30 ml Ethanol gewaschen; Ausb. 8.61 g (84%), Schmp. 83–84°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1645 cm^{-1} (s), 1575 (w). — UV: λ_{max} (lg ϵ) = 208 nm (3.918), 250 (4.155), 332 (2.946). — 1H -NMR: δ = 1.05 bis 2.15 (m, 24H, CH₂), 2.35 (dd, J_1 = 3 Hz, J_2 = 11 Hz, 1H, 9- oder 12-H), 2.68 (d, J = 10 Hz, 1H, 12- oder 9-H), 3.47, 3.64 (2 m, je 1H, 2-, 19-H), 6.66 (s, 2H, 22-, 23-H). — ^{13}C -NMR: δ = 24.5–37.8 (10 t, CH₂), 35.1, 35.4 (2 d, C-2, -19), 51.4, 52.4 (2 d, C-9, -12), 136.2, 136.4 (2 d, C-22, -23), 143.1, 143.9, 144.3, 146.6 (4 s, C-1, -10, -11, -20), 187.4, 187.6 (2 s, C-21, -24). — MS: m/z (%) = 350 (36) [M^+].

$C_{24}H_{30}O_2$ (350.5) Ber. C 82.24 H 8.63 Gef. C 82.08 H 8.49

b) (4 α ,11 α ,14 β ,21 α)-(±)-Hexacyclo[22.4.0.0^{3,22}.0^{4,12}.0^{11,14}.0^{13,21}]octacososa-3(22),12,24,26,28(1)-pentaen-2,23-dion (9b): Der bei der Umsetzung von 325 mg (0.81 mmol) endo-5b nach Einengen der Aceton-Lösung erhaltene Feststoff wurde in 10 ml Ethanol suspendiert. Man isolierte 176 mg (54%) intensiv gelbes, lichtempfindliches 9b. Das beim Einengen der Ethanol-Lösung anfallende Material enthielt neben dem Chinon 9b auch exo-5b und transoid-5b [vermutlich bietet sich auch hier die Enolisierung in *N,N*-Dimethylformamid mit Natronlauge (s. Kap. 5d) als bessere Methode an], Schmp. 143°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1660 cm^{-1} (s), 1592 (m), 1570 (w), 715 (m). — UV: λ_{max} (lg ϵ) = 217 nm (4.288), 260 (4.249). — 1H -NMR: δ = 1.12–2.27 (m, 24H, CH₂), 2.40 (dd, J_1 = 2 Hz, J_2 = 11 Hz, 1H, 11- oder 14-H), 2.72 (d, J = 10 Hz, 1H, 14- oder 11-H), 3.70, 3.87 (2 m, je 1H, 4-, 21-H), 7.67 (m, 2H, 26-, 27-H), 8.03 (m, 2H, 25-, 28-H). — ^{13}C -NMR: δ = 24.6–32.8 (9 t, CH₂), 35.6, 35.9 (2 d, C-4, -21), 36.9, 38.0 (2 t, CH₂), 51.5, 52.4 (2 d, C-11, -14), 126.0, 126.1 (2 d, C-25, -28), 132.4, 132.5 (2 s, C-1, -24), 133.2, 133.3 (2 d, C-26, -27), 143.2, 144.4, 146.4, 149.0 (4 s, C-3, -12, -13, -22), 184.9, 185.2 (2 s, C-2, -23). — MS: m/z (%) = 400 (61) [M^+], 398 (9) [$M^+ - 2H$].

$C_{28}H_{32}O_2$ (400.6) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 83.97 H 7.90

c) (2 α ,9 α ,12 β ,19 α)-(±)-22,23-Dimethylpentacyclo[18.4.0.0^{2,10}.0^{9,12}.0^{11,19}]tetracososa-1(20),10,22-trien-21,24-dion (9c), exo-5c und transoid-5c: Ausgehend von 2.15 g (5.65 mmol) endo-5c wurden nach Entfernen des Acetons und Suspendieren des Rückstandes in 20 ml Ethanol und 10 ml Wasser 1.83 g gelbes Material mittels einer Fritte isoliert. Zweimaliges Umkristallisieren aus je 70 ml Ethanol lieferte 1.09 g (51%) 9c. Durch mehrmaliges Umkristallisieren der in der Mutterlauge gelösten Substanzen aus Aceton und manuelle Trennung der blaßgelben (exo-5c und transoid-5c) und der roten (9c) Kristalle wurden 146 mg (7%) blaßgelbes exo-5c und 32 mg (1%) farbloses transoid-5c isoliert.

9c: Schmp. 113–114°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1643 cm^{-1} (s), 1595 (w). — UV: λ_{max} (lg ϵ) = 194 nm (3.978), 208 (4.243), 259 (4.007). — 1H -NMR: δ = 1.10–2.20 (m, CH₂), 1.98 (s, 6H, CH₃), 2.34 (m, 1H, 9- oder 12-H), 2.67 (d, J = 10 Hz, 1H, 12- oder 9-H), 3.48, 3.66 (2 m, je 1H, 2-, 19-H). — ^{13}C -NMR: δ = 12.2 (q, CH₃), 24.5–32.9 (10 t, CH₂), 35.1, 35.5 (2 d, C-2, -19), 36.8, 37.8 (2 t, CH₂), 51.5, 52.4 (2 d, C-9, -12), 140.4, 140.5 (2 s, C-22, -23), 143.3, 143.5, 144.4, 146.1 (4 s, C-1, -10, -11, -20), 187.3, 187.6 (2 s, C-21, -24). — MS: m/z (%) = 378 (100) [M^+].

$C_{26}H_{34}O_2$ (378.6) Ber. C 82.49 H 9.05 Gef. C 82.20 H 9.04

exo-5c: Schmp. 132–133°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1685 cm^{-1} (Sch.), 1673 (s), 1612 (w). — 1H -NMR: δ = 0.90–2.02 (m, 24H, CH₂), 1.95, 1.96

(2 s, 6H, CH₃), 2.16 (m, 1H, 9- oder 12-H), 2.40 (m, 1H, 2- oder 19-H), 2.44 (d, *J* = 11 Hz, 1H, 9- oder 12-H), 2.80 (dd, *J*₁ = 5 Hz, *J*₂ = 9 Hz, 1H, 1- oder 20-H), 2.87 (dd, *J*₁ = 2 Hz, *J*₂ = 5 Hz, 1H, 20- oder 1-H), 3.06 (m, 1H, 2- oder 19-H). — ¹³C-NMR: δ = 12.9, 13.0 (2 q, CH₃), 22.7–30.9 (8 t, CH₂), 32.8 (d, C-2 oder -19), 33.9, 34.0, 34.0 (3 t, CH₂), 36.2 (d, C-2 oder -19), 51.9, 52.0, 52.9, 55.1 (4 d, C-1, -2, -19, -20), 142.7, 145.0, 145.0, 146.4 (4 s, C-10, -11, -22, -23), 198.3, 201.1 (2 s, C-21, -24). — MS: *m/z* (%) = 380 (100) [M⁺], 352 (11) [M⁺ – CO].

C₂₆H₃₆O₂ (380.6) Ber. C 82.06 H 9.54 Gef. C 82.13 H 9.48

transoid-5c: Schmp. 146–147°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1685 cm⁻¹ (m), 1665 (s), 1655 (Sch.), 1622 (w). — ¹H-NMR: δ = 1.02–2.10 (m, 24H, CH₂), 1.92, 1.99 (2 d, *J* = 1 Hz, je 3H, CH₃), 2.12 (m, 1H, 9- oder 12-H), 2.49 (d, *J* = 10 Hz, 1H, 12- oder 9-H), 2.64 (dd, *J*₁ = 9 Hz, *J*₂ = 11 Hz, 1H, 1- oder 20-H), 2.74 (dd, *J*₁ = 4 Hz, *J*₂ = 12 Hz, 1H, 20- oder 1-H), 2.96, 3.11 (2 m, je 1H, 2-, 19-H). — ¹³C-NMR: δ = 12.3, 13.7 (2 q, CH₃), 23.2–35.7 (12 t, CH₂), 35.9, 36.1 (2 d, C-2, -19), 50.2, 51.7, 51.9, 53.1 (4 d, C-1, -9, -12, -20), 144.3, 145.8, 147.1, 147.7 (4 s, C-10, -11, -22, -23), 197.8, 201.7 (2 s, C-21, -24). — MS: *m/z* (%) = 380 (100) [M⁺].

C₂₆H₃₆O₂ (380.6) Ber. C 82.06 H 9.54 Gef. C 82.21 H 9.60

d) *Alternativer Weg zu 9c*: Eine Suspension von 2.00 g (5.25 mmol) *endo-5c* in 10 ml *N,N*-Dimethylformamid wurde entgast und mit 0.2 ml 10proz. wäßriger entgaster Natronlauge versetzt. Die Reaktionsmischung verfärbte sich sofort nach Rot und bildete eine klare Lösung. Nach ca. 30 min bei Raumtemp. wurde mit konz. Salzsäure neutralisiert und das Enol **7c** mit ca. 15 ml entgastem Wasser ausgefällt. Nach Isolieren des gelblichen Niederschlags mittels einer Fritte, waschen mit Wasser und Trocknen wurde der Feststoff in 15 ml Ethanol suspendiert und mit 0.57 g (5.25 mmol) **3a** versetzt. Das ausfallende Chinon **9c** wurde abgenutscht und mit wenig Ethanol gewaschen; Ausb. 1.77 g (89%).

6. *Ringöffnung der oxidierten Addukte 9b,c*: Erhitzen einer Toluol-Lösung von **9b,c** [0.2–2.0 g (0.5–5.0 mmol)] zum Rückfluß (2.5 h) lieferte in quant. Ausb. die intensiv gelben Diene **10b,c**, die aus Ethanol umkristallisiert wurden.

(4 α ,11E,13E,21 α)-Pentacyclo[22.4.0.0^{3,22}.0^{4,12}.0^{13,21}]octacos-3(22), 11,13,24,26,28(1)-hexaen-2,23-dion (**10b**): Schmp. 135–136°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1660 cm⁻¹ (s), 1632 (Sch.), 1590 (m), 1580 (m), 723 (m). — UV: λ_{\max} (lg ϵ) = 247 nm (4.371), 265 (4.267), 330 (3.487). — ¹H-NMR: δ = 1.32–2.03 (m, 20H, CH₂), 2.17, 2.52 (2 m, je 2H, 10-, 15-H₂), 4.18 (m, 2H, 4-, 21-H), 6.01 (dd, *J*₁ = 7 Hz, *J*₂ = 11 Hz, 2H, 11-, 14-H), 7.66 (Teil eines AA'BB'-Systems, 2H, 26-, 27-H), 8.05 (Teil eines AA'BB'-Systems, 2H, 25-, 28-H). — ¹³C-NMR: δ = 23.8–27.8 (5 t, CH₂), 35.0, 35.6 (2 d, C-4, -21), 124.4 (d, C-11, -14), 126.1 (d, C-25, -28), 132.3 (s, C-1, -24), 133.3 (d, C-26, -27), 138.4 (s, C-12, -13), 147.9 (s, C-3, -22), 184.2 (s, C-2, -23). — MS: *m/z* (%) = 400 (49) [M⁺].

C₂₈H₃₂O₂ (400.6) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 83.89 H 7.98

(2 α ,9E,11E,19 α)-22,23-Dimethyltetracyclo[18.4.0.0^{2,10}.0^{11,19}]tetracos-1(20),9,11,22-tetraen-21,24-dion (**10c**): Schmp. 152 bis 153°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1644 cm⁻¹ (s), 1640 (Sch.), 1630 (Sch.), 1605 (Sch.). — UV: λ_{\max} (lg ϵ) = 209 nm (5.187), 264 (4.868). — ¹H-NMR: δ = 1.33–1.83 (m, 20H, CH₂), 2.00 (s, 6H, CH₃), 2.12, 2.48 (2 m, je 2H, 8-, 13-H₂), 3.97 (m, 2H, 2-, 19-H), 5.96 (m, 2H, 9-, 12-H). — ¹³C-NMR: δ = 12.18 (q, CH₃), 23.8–27.8 (5 t, CH₂), 34.7 (d, C-2, -19), 35.3 (t, CH₂), 124.4 (d, C-9, -12), 138.7 (s, C-10, -11), 140.3 (s, C-22, -23), 144.9 (s, C-1, -20), 186.7 (s, C-21, -24). — MS: *m/z* (%) = 378 (100) [M⁺].

C₂₆H₃₄O₂ (378.6) Ber. C 82.49 H 9.05 Gef. C 82.35 H 9.12

7. *Synthesen der Addukte 11a–c,e*. — a) (1 α ,8 β ,15 β ,22 α , 23 α ,28 α)-Hexacyclo[20.6.2.0^{8,29}.0^{9,14}.0^{15,30}.0^{23,28}]triaconta-9(14),11,25,29-tetraen-10,13,24,27-tetraon (**11a**): 546 mg (1.185 mmol) **11c** wurden in 50 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 128 mg (1.184 mmol) **3a** und 30 min. Rühren bei Raumtemp. wurde i. Vak. eingengt und der schwarz-gelbe Rückstand in Ethanol/Wasser (1:1) (insgesamt 25 ml) suspendiert. Abnutschen lieferte 452 mg (83%) gelbe Kristalle, Schmp. 192–194°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹ (s), 1648 (s), 1595 (m). — UV: λ_{\max} (lg ϵ) = 248 nm (4.067), 334 (3.050). — ¹H-NMR: δ = 1.30–2.10 (m, 24H, CH₂), 2.70 (m, 2H, 1-, 22-H), 3.10 (dd, *J*₁ = 2 Hz, *J*₂ = 4 Hz, 2H, 23-, 28-H), 3.66 (m, 2H, 8-, 15-H), 6.25 (s, 2H, 25-, 26-H), 6.67 (s, 2H, 11-, 12-H). — ¹³C-NMR: δ = 25.1–28.4 (5 t, CH₂), 34.1 (d, C-8, -15), 37.9 (t, CH₂), 43.7 (d, C-1, -22), 53.8 (d, C-23, -28), 136.1 (d, C-11, -12), 138.5 (s, C-29, -30), 141.9 (d, C-25, -26), 146.0 (s, C-9, -14), 186.5 (s, C-10, -13), 199.0 (s, C-24, -27). — MS: *m/z* (%) = 458 (100) [M⁺], 350 (15) [M⁺ – C₆H₄O₂].

C₃₀H₃₄O₄ (458.6) Ber. C 78.57 H 7.47 Gef. C 78.58 H 7.48

b) (1 α ,8 β ,19 β ,26 α ,27 α ,36 α)-Octacyclo[24.8.2.0^{8,37}.0^{9,18}.0^{11,16}.0^{19,38}.0^{27,36}.0^{29,34}]octatriaconta-9(18),11,13,15,29,31,33,37-octaen-10,17,28,35-tetraon (**11b**): 264 mg (0.659 mmol) **9b** und 105 mg (0.664 mmol) **3b** wurden in 8 ml Toluol 3 h zum Rückfluß erhitzt. Umkristallisieren aus Ethanol lieferte 251 mg (68%) gelbe Kristalle, Schmp. 228–231°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1680 cm⁻¹ (s), 1655 (s), 1635 (Sch.), 1590 (s). — UV: λ_{\max} (lg ϵ) = 220 nm (4.559), 242 (4.440), 290 (Sch.), 329 (3.547). — ¹H-NMR: δ = 1.27–2.15 (m, 24H, CH₂), 2.81 (m, 2H, 1-, 26-H), 3.30 (dd, *J*₁ = 2 Hz, *J*₂ = 4 Hz, 2H, 26-, 27-H), 3.57 (dd, *J*₁ = 3 Hz, *J*₂ = 7 Hz, 2H, 8-, 19-H), 6.74 (m, 2H, 31-, 32-H), 7.32 (m, 30-, 33-H), 7.69 (m, 13-, 14-H), 7.98 (m, 12-, 15-H). — ¹³C-NMR: δ = 24.7–28.3 (5 t, CH₂), 34.6 (d, C-8, -19), 37.9 (t, CH₂), 44.2 (d, C-1, -26), 54.1 (d, C-26, -27), 125.1, 125.8 (d, C-12, -15, -30, -33), 132.2 (s, C-11, -16), 132.9, 133.3 (2 d, C-13, -14, -31, -32), 138.0, 138.2 (2 s, C-29, -34, -37, -38), 147.33 (s, C-9, -18), 183.6 (s, C-10, -17), 198.0 (s, C-28, -35). — MS: *m/z* (%) = 558 (100) [M⁺], 400 (15) [M⁺ – C₁₀H₆O₂].

C₃₈H₃₈O₄ (558.7) Ber. C 81.69 H 6.85 Gef. C 81.51 H 6.69

c) (1 α ,8 β ,15 β ,22 α ,23 α ,28 α)-10,13-Dihydroxyhexacyclo[20.6.2.0^{8,29}.0^{9,14}.0^{15,30}.0^{23,28}]triaconta-9,11,13,25,29-pentaen-24,27-dion (**11c**): Zu einer Suspension aus 890 mg (2.52 mmol) **8a** in 15 ml heißem Chloroform wurden portionsweise 0.31 g (2.86 mmol) festes **3a** zugegeben. Nach wenigen Minuten bildete sich ein gelber Niederschlag, der abgenutscht und mit wenig Chloroform gewaschen wurde; Ausb. 1.09 g (94%) leicht gelbe Kristalle, Schmp. 202–209°C (unter Verfärbung). — IR: $\tilde{\nu}$ = 3320 cm⁻¹ (br., m), 1703 (m), 1680 (Sch.), 1660 (s), 1615 (w), 1602 (w). — UV: λ_{\max} (lg ϵ) = 211 nm (4.178), 294 (3.614). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.30–2.20 (m, 24H, CH₂), 2.80 (m, 2H, 1-, 22-H), 3.00 (m, 2H, 23-, 28-H), 3.88 (dd, *J*₁ = 4 Hz, *J*₂ = 8 Hz, 2H, 8-, 15-H), 5.70 (s, 2H, 25-, 26-H), 6.41 (s, 2H, 11-, 12-H), 7.47 (s, 2H, OH). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 25.8–29.1 (4 t, CH₂), 36.7 (d, C-8, -15), 39.7 (t, CH₂), 45.7 (d, C-1, -22), 54.7 (d, C-23, -28), 112.7 (d, C-11, -12), 132.9 (s, C-9, -14), 141.1 (s, C-29, -30), 142.2 (d, C-25, -26), 147.0 (s, C-10, -13), 199.4 (s, C-24, -27). — MS: *m/z* (%) = 460 (100) [M⁺], 352 (36) [M⁺ – C₆H₄O₂].

C₃₀H₃₆O₄ (460.6) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 77.90 H 8.28

d) 10,13-Dihydroxy-25-methyl-25-azahexacyclo[20.5.2.0^{8,28}.0^{9,14}.0^{15,29}.0^{23,27}]tetracos-9,11,13,28-tetraen-24,26-dion (**11e**): 250 mg (0.709 mmol) *endo-5a* und 80 mg (0.720 mmol) **3d** wurden 8 d in 5 ml Toluol zum Rückfluß erhitzt. Dabei bildete sich bereits nach 1 d ein farbloser Niederschlag, dessen Menge mit der Zeit deutlich zunahm. Nach Entfernen des Toluols i. Vak. wurde der leicht gelbe

Rückstand in Chloroform suspendiert, der farblose Feststoff abgentscht und mit Diethylether gewaschen; Ausb. 195 mg (59%) **11e**, ab 290°C Verfärbung. Die Chloroform-Lösung enthielt im wesentlichen nicht umgesetztes **endo-4a**. – IR: $\tilde{\nu}$ = 3360 cm⁻¹ (m), 1759 (w), 1670 (s). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.22–2.07 (m, 22H, CH₂), 1.82 (s, 3H, CH₃), 2.38 (m, 2H, CH₂), 2.52 (m, 2H, 1-, 22-H), 2.84 (m, 2H, 27-, 33-H), 3.78 (m, 2H, 8-, 15-H), 6.29 (s, 2H, 11-, 12-H), 8.25 (s, 2H, OH). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 22.7 (q, CH₃), 24.4, 25.0, 27.7 (3 t, CH₂), 35.5 (d, C-8, -15), 38.4 (t, CH₂), 43.2 (d, C-1, -22), 47.5 (d, C-27, -43), 111.2 (d, C-11, -12), 131.2 (s, C-9, -14), 139.3 (s, C-28, -29), 145.4 (s, C-10, -13), 177.4 (s, C-24, -26). – MS: m/z (%) = 463 (100) [M⁺], 406 (6) [M⁺ – H₃CNCO], 378 (13) [M⁺ – H₃CNCO – CO], 352 (7) [M⁺ – C₅H₅O₂].

C₂₉H₃₇NO₄ (463.6) Ber. C 75.13 H 8.04 N 3.02
Gef. C 75.36 H 7.83 N 3.01

8. (9 α ,12 β)-(±)-Pentacyclo[18.4.0.0^{2,10}.0^{9,12}.0^{11,19}]tetracos-1,10,19,22-tetraen-21,24-dion (**12**): Eine Lösung von 0.50 g (1.41 mmol) **9a** und 0.49 g (2.20 mmol) DDQ in 20 ml Toluol wurde 36 h bei 60°C erhitzt. Chromatographie an Kieselgel mit Petroether/Diethylether lieferte ein gelbes Pulver; Ausb. 0.45 g (90%), Schmp. 151–152°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1650 cm⁻¹ (s), 1620 (w). – UV: λ_{\max} (lg ϵ) = 232 nm (4.273), 245 (4.200). – ¹H-NMR: δ = 0.98 (m, 2H), 1.20–1.80 (m, 12H), 1.98 (m, 4H), 2.24 (m, 2H), 2.69 (m, 2H), 2.90 (m, 2H), 3.73 (m, 2H), 6.72 (s, 2H, 22-, 23-H). – ¹³C-NMR: δ = 21.1–30.8 (6 t, CH₂), 52.0 (d, C-9, -12), 131.2, 137.9 (2 s), 138.2 (d, C-22, -23), 155.5 (s), 188.2 (s, C-21, -24). – MS: m/z (%) = 348 (27) [M⁺].

C₂₄H₂₈O₂ (348.5) Ber. C 82.72 H 8.09 Gef. C 82.73 H 7.92

Röntgenstrukturanalysen von **endo-4b** und **endo-5d**¹⁹): Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, Cu-K α -Strahlung (λ = 1.5405 Å), Graphit-Monochromator.

endo-4b: orthorhombisch, Raumgruppe *Pca*2₁; a = 10.1425(7), b = 20.6027(8), c = 21.2464(11) Å; D_x = 1.200 gcm⁻³; Z = 8; μ (Cu-K α) = 5.3 cm⁻¹. 3736 Reflexe, davon 2624 beobachtet [$I > 3\sigma(I)$]. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen. R = 0.074, R_w = 0.072 für 562 Parameter. Atompositionen und B_{eq} -Werte s. Tab. 1.

Tab. 1. Atompositionen und B_{eq} -Werte des abgebildeten Moleküls der asymmetrischen Einheit von Verbindung **endo-4b**¹⁹

	X	Y	Z	B_{eq}
O1	0.77663(9)	0.04802(7)	-0.2618(8)	5.03(8)
O2	0.7939(1)	0.07730(8)	-0.590(1)	7.3(1)
O3	0.7395(1)	0.02309(7)	0.0340(7)	5.31(8)
C1	0.7663(2)	0.0655(1)	-0.472(1)	4.9(1)
C2	0.7392(1)	0.0347(1)	-0.171(1)	4.0(1)
C3	0.7059(1)	0.03731(9)	-0.371(1)	3.52(9)
C4	0.7186(1)	0.06684(9)	-0.493(1)	3.6(1)
C5	0.7003(1)	0.09540(9)	-0.357(1)	3.5(1)
C6	0.6597(1)	0.08721(9)	-0.2271(9)	2.97(9)
C7	0.6411(1)	0.06088(9)	-0.2046(9)	2.98(9)
C8	0.6584(1)	0.03202(9)	-0.303(1)	3.4(1)
C9	0.5987(1)	0.07385(9)	-0.1059(9)	3.4(1)
C10	0.6225(1)	0.10415(8)	-0.113(1)	3.25(9)
C11	0.6014(1)	0.12937(9)	-0.251(1)	5.0(1)
C12	0.6218(2)	0.16022(9)	-0.227(1)	4.9(1)
C13	0.6640(2)	0.1650(1)	-0.370(1)	5.9(1)
C14	0.7053(2)	0.1653(1)	-0.213(1)	6.5(2)
C15	0.7159(2)	0.1386(1)	-0.049(1)	4.9(1)
C16	0.7330(1)	0.1112(1)	-0.182(1)	4.2(1)
C17	0.6530(1)	0.00385(9)	-0.139(1)	4.6(1)
C18	0.6126(2)	-0.0139(1)	-0.206(1)	5.8(1)
C19	0.5708(2)	0.0028(1)	-0.169(1)	5.5(1)
C20	0.5615(2)	0.0104(1)	0.109(1)	5.4(1)
C21	0.5437(2)	0.0414(1)	0.150(1)	5.4(1)
C22	0.5777(1)	0.0660(1)	0.148(1)	4.7(1)

endo-5d: orthorhombisch, Raumgruppe *Fdd*2; a = 31.177(2), b = 45.145(3), c = 5.2689(6) Å; D_x = 1.227 gcm⁻³; Z = 16; μ (Cu-K α) = 5.9 cm⁻¹. 1599 Reflexe, davon 1003 beobachtet [$I > 3\sigma(I)$]. R = 0.036, R_w = 0.036 für 346 Parameter. Atompositionen und B_{eq} -Werte s. Tab. 2.

Tab. 2. Atompositionen und B_{eq} -Werte von Verbindung **endo-5d**¹⁹

	X	Y	Z	B_{eq}
O1	0.2489(4)	0.0961(6)	0.1154(3)	5.3(1)
O2	0.3927(3)	0.4638(6)	0.2277(3)	4.5(1)
C1	0.3997(5)	0.269(1)	0.0115(4)	5.2(2)
C2	0.4382(5)	0.362(1)	0.0412(5)	5.6(3)
C3	0.4280(4)	0.395(1)	0.1044(5)	4.8(2)
C4	0.3790(4)	0.3322(9)	0.1367(4)	3.8(2)
C5	0.3395(4)	0.2388(9)	0.1070(4)	3.9(2)
C6	0.3508(5)	0.209(1)	0.0443(5)	4.9(2)
C7	0.2830(4)	0.1789(9)	0.1404(4)	3.9(2)
C8	0.2696(4)	0.2254(8)	0.2065(4)	3.4(2)
C9	0.3326(4)	0.2605(8)	0.2423(4)	3.3(2)
C10	0.3700(4)	0.3633(8)	0.2060(4)	3.4(2)
C11	0.3203(4)	0.2923(9)	0.3119(4)	3.4(2)
C12	0.2662(4)	0.3947(8)	0.3134(4)	3.5(2)
C13	0.2228(4)	0.4111(8)	0.2669(4)	3.3(2)
C14	0.2178(4)	0.3387(8)	0.2060(4)	3.4(2)
C15	0.1890(4)	0.5268(8)	0.3003(4)	4.0(2)
C16	0.2386(4)	0.5040(9)	0.3551(4)	4.1(2)
C17	0.1165(4)	0.520(1)	0.3140(5)	4.5(2)
C18	0.0697(4)	0.553(1)	0.2594(5)	4.8(2)
C19	0.0671(4)	0.454(1)	0.2069(5)	4.8(2)
C20	0.0988(5)	0.493(1)	0.1429(5)	5.3(2)
C21	0.1687(4)	0.5412(9)	0.1457(4)	4.1(2)
C22	0.2213(4)	0.4322(9)	0.1483(4)	3.5(2)
C23	0.2098(5)	0.470(1)	0.4200(4)	4.9(2)
C24	0.2545(6)	0.500(1)	0.4750(5)	6.3(3)
C25	0.3225(5)	0.451(1)	0.4683(5)	5.8(3)
C26	0.3292(6)	0.296(1)	0.4555(5)	5.7(3)
C27	0.3876(5)	0.266(1)	0.4138(5)	6.1(3)
C28	0.3838(4)	0.325(1)	0.3480(4)	4.5(2)

Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden (MULTAN)²⁰ gelöst. Empirische Absorptionskorrektur. Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für C und O. Die H-Atome wurden im „riding mode“ mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

CAS-Registry-Nummern

rac-2: 129828-65-5 / **3a**: 106-51-4 / **3b**: 130-15-4 / **3c**: 526-86-3 / **3d**: 108-31-6 / **3e**: 930-88-1 / **endo-4a**: 129893-37-4 / **endo-4b**: 129731-95-9 / (±)-**endo-5a**: 124099-00-9 / (±)-**endo-5b**: 129828-66-6 / (±)-**endo-5c**: 129731-96-0 / (±)-**exo-5c**: 129828-67-7 / (±)-**transoid-5c**: 129893-38-5 / (±)-**endo-5d**: 129756-52-1 / (±)-**endo-5e**: 129756-53-2 / **endo-6d**: 129731-97-1 / **endo-6e**: 129756-54-3 / (±)-**7a**: 129731-98-2 / **8a**: 129731-99-3 / (±)-**9a**: 124098-99-3 / (±)-**9b**: 129756-55-4 / (±)-**9c**: 129756-56-5 / **10b**: 129732-00-9 / **10c**: 129732-01-0 / **11a**: 129732-02-1 / **11b**: 124099-01-0 / **11c**: 129732-03-2 / **11e**: 129756-57-6 / (±)-**12**: 129732-04-3 / 1,2-Cyclononadien: 1123-11-1

¹ Z. B.: W. J. Bailey, *ACS, Polym. Mat. Sci. Engin.* **60** (1989) 400; A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.*, in press.

² K. Blatter, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 2396; K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1351; K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Macromolecules* **22** (1989) 3506; T. Vogel, K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **10** (1989) 427.

³ A. Godt, V. Enkelmann, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1680.

⁴ A.-D. Schlüter, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **38** (1990) 8; siehe auch: M. Wagner, W. Wohlfarth, K. Müllen, *Chimia* **42** (1988) 377.

- ⁵⁾ A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 1806; R. P. Thummel, W. Nutakul, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6171; R. Sustmann, M. Böhm, J. Sauer, *Chem. Ber.* **112** (1979) 883.
- ⁶⁾ J. Sauer, D. Lang, A. Mielert, *Angew. Chem.* **74** (1962) 352; M. A. Battiste, M. E. Burns, *Tetrahedron Lett.* **5** (1966) 523; R. Criegee, H. G. Reinhardt, *Chem. Ber.* **101** (1968) 102; H.-D. Scharf, H. Plum, J. Fleischhauer, W. Schleker, *Chem. Ber.* **112** (1979) 862.
- ⁷⁾ A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 109; W. T. Borden, I. L. Reich, L. A. Sharpe, R. B. Weinberg, H. J. Reich, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 2438.
- ⁸⁾ Es treten weitere Produkte auf, die aber bei der hier beschriebenen Reinigung abgetrennt werden.
- ⁹⁾ Zur Löslichkeitsfördernden Wirkung von Alkyl-Ketten, s. z. B.: W. Heitz, *Chem.-Ztg.* **110** (1986) 385; M. Ballauff, *Angew. Chem.* **101** (1989) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 253; M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **30** (1989) 1054.
- ¹⁰⁾ S.-H. Dai, W. R. Dolbier, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3946.
- ¹¹⁾ W. R. Moore, R. D. Bach, T. M. Ozretich, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5918.
- ¹²⁾ Die Hydrochinone **7a, b** zeigen eine vergleichbare Ringöffnungsgeschwindigkeit wie die der oxidierten Addukte **9a, b** (s. Exp. Teil).
- ¹³⁾ Auffallend ist, daß die thermische Belastung der Addukte **endo-5b, c** zu Produktgemischen führt, während in Gegenwart von Dienophilen eine jeweils praktisch glatt verlaufende Bildung der entsprechenden Addukte beobachtet wird.
- ¹⁴⁾ Es werden zwei zusätzliche olefinische Signale sehr geringer Intensität beobachtet (ca. 1%), deren Natur nicht geklärt wurde.
- ¹⁵⁾ Hierbei bildet sich ausschließlich das *endo*-Isomer, siehe Lit.³⁾
- ¹⁶⁾ A. D. Thomas, L. L. Müller, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 4160.
- ¹⁷⁾ In diesem Stereoisomeren sind die Wasserstoff-Atome 1- und 20-H zueinander *trans*-ständig angeordnet, weshalb die Bezeichnung *transoid-5b, c* gewählt wurde. Die relative Anordnung zu 9- und 12-H wurde nicht geklärt.
- ¹⁸⁾ L. Scattebøl, S. Solomon, *Org. Synth.* **49** (1969) 35.
- ¹⁹⁾ 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-54692, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁰⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, Univs. of York, England and Louvain, Belgium, 1980.

[166/90]