

Propellane, 10^[1]

Bis- und Tris(propellane) aus Methylbenzolen: 1,2;3,4;5,6-Tris{8',11'-dioxo[4.3.3]propella(3',4')}benzol

Janusz Jamrozik* und Wojciech Żesławski

Institut für Chemie, Jagellonische Universität,
Ingardena 3, 30060 Kraków, Poland

Eingegangen am 25. Mai 1994

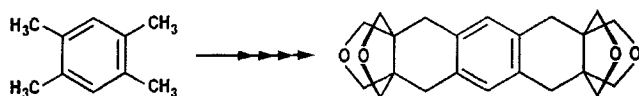
Key Words: Propellanes, bis- and tris- / Polycyclic compounds / Hexamethylbenzene

Propellanes, 10^[1]. – Bis- and Tris(propellanes) from Methylbenzenes: 1,2;3,4;5,6-Tris{8',11'-dioxo[4.3.3]propella(3',4')}benzene

The synthesis of the title tris(propellane) **17**, derived from hexamethylbenzene, and bis(propellane) **12** is reported. Some aspects of the conformation of the compounds **12** and **17** are studied by ¹H-NMR spectroscopy. Compound **17** exists as an

equilibrium of two conformers with C₃ and C₁ symmetry. In the case of propellane **10**, the formation of an isomeric bispirane compound is discussed.

Die Propellan-Chemie war in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen^[2–7]. So sind vor allem Propellane mit Tetrahydrofuran-Ringen von Interesse, wobei das System des [4.3.3]-Propellans in einer Reihe natürlich vorkommender Verbindungen entdeckt wurde^[8]. Wir sind besonders an Bis- und Tris(propellanen) interessiert, also an Verbindungen, die im Molekül zwei (drei) „conjoining bonds“ enthalten^[9]. In der vorausgehenden Mitteilung^[10] haben wir ausgehend von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) die Synthese eines neuen Bis(propellan)-Systems beschrieben.

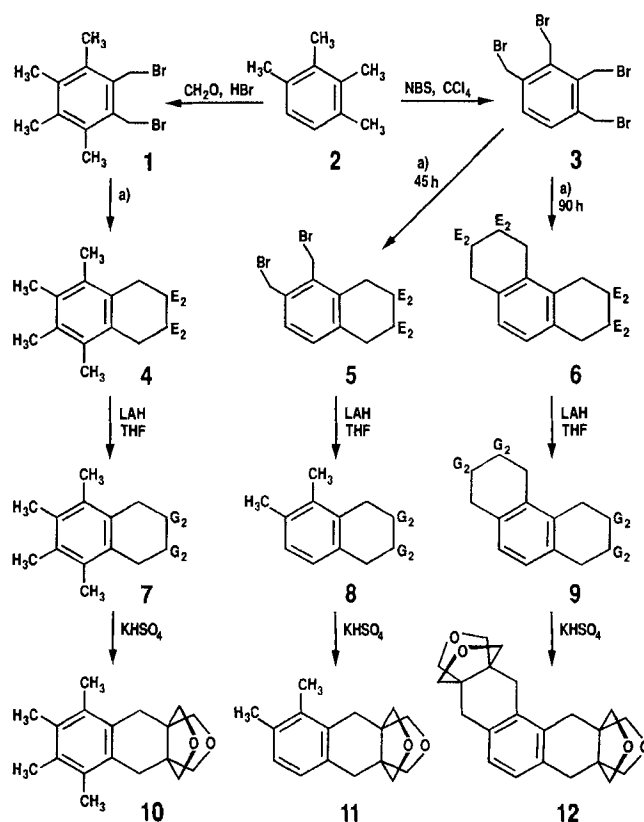


Diskussion der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir eine mehrstufige Synthese eines neuen heterocyclischen Tris(propellans) **17**. Diese Synthese bedurfte der Lösung von zahlreichen Problemen synthetischer und sterischer Art. Deshalb haben wir unseren Untersuchungen Synthesen von einfacheren Propellanen **10** und **11** und darauf des Bis(propellans) **12** vorangestellt.

Dazu kondensierten wir 1,2-Bis(brommethyl)tetramethylbenzol (**1**)^[11] mit Ethan-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetraester und erhielten den Tetraester **4**, dessen Reduktion den Tetraalkohol **7** liefert. Unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Wasser entsteht daraus das [4.3.3]Propellan **10**. Dieser Prozeß erfolgt sicherlich schrittweise. Zunächst wird wahrscheinlich nur ein Äquivalent Wasser aus **7** unter Bildung einer Übergangsverbindung **7a** abgespalten^[12]. Die darin in synklinärer Lage enthaltenen Hydroxymethyl-

Gruppen erleichtern dann die Abspaltung des zweiten Äquivalents Wasser.

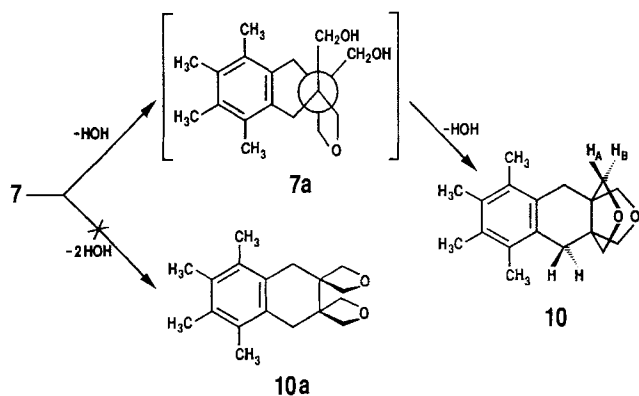


E = CO₂Et, G = CH₂OH
a) [CH(CO₂Et)₂]₂, K, Toluol

Das ¹H-NMR-Spektrum des Propellans **10** zeigt das Signal der diastereotopen Protonen des Tetrahydrofuran-Rings als typisches AB-System bei δ = 3.49 / 3.71 (J = 9

Hz). Den Protonen des alicyclischen Rings wurde ein Singulett bei $\delta = 2.76$ zugeordnet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und insbesondere das Singulett für die Protonen des alicyclischen Rings sprechen für eine schnelle Inversion dieses Rings: Die Halbsesselkonformation des Cyclohexens verwandelt sich leicht in die invertierte Form (und umgekehrt).

An Molekülmodellen durchgeführte Studien lassen zwar auch einen Reaktionsablauf zu dem Dispiran **10a** erwarten^[9], das jedoch nicht beobachtet werden konnte. Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** gefundenen und den Protonen des Tetrahydrofuran-Rings zugeordneten δ -Werte entsprechen den Literatur-Daten ($\delta = 3.60$)^[13]. Demgegenüber sollten diese Signale im Falle von Oxetan-Protonen (Verbindung **10a**) bei tieferem Feld liegen ($\delta = 4.60$).



Auf die oben beschriebene Weise haben wir aus dem Ester **5** auch das [4.3.3]-Propellan **11** erhalten.

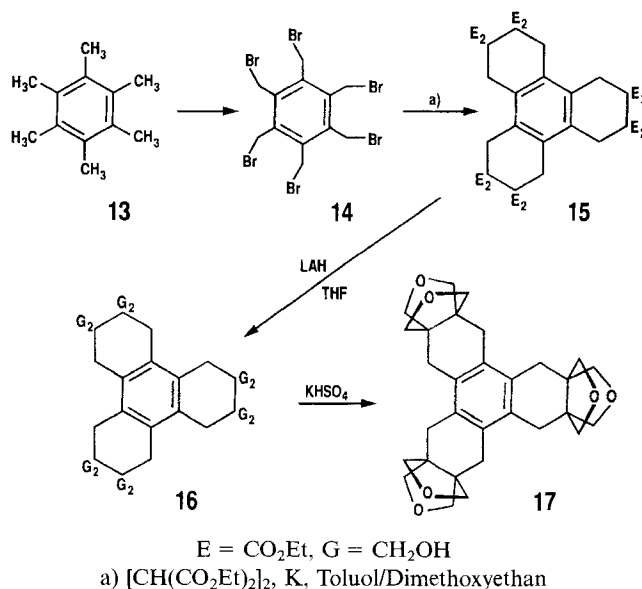
Die Richtung der beschriebenen Dehydratisierungsreaktionen (**7** \rightarrow **10**, **8** \rightarrow **11**) hängt auf signifikante Weise von der dominierenden Konformation des Cyclohexen-Rings sowie von der räumlichen Anordnung der Hydroxymethyl-Gruppen ab. Für **7** und **8** scheint für den alicyclischen Ring die Halbsesselkonformation plausibel.

Ziel dieser Voruntersuchungen war die Herstellung neuer, aus den Verbindungen **11** (**10**) hervorgehender Bis- und Tris(propellane). Zu diesem Zweck kondensierten wir 1,2,3,4-Tetrakis(brommethyl)benzol (**3**) mit Ethan-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetraethylester und erhielten den Octaester **6**, der zu **9** reduziert wurde. Unter Abspaltung von vier Äquivalenten Wasser entsteht daraus Bis(propellan) **12**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** gestattet es, den diastereotopen Protonen der Tetrahydrofuran-Ringe die typischen AB-Systeme bei $\delta = 3.49/3.70$ und $3.56/3.71$ ($J = 8$ Hz) zuzuschreiben. Den Protonen der alicyclischen Ringe wurden zwei Singulette bei $\delta = 2.72$ und 2.74 zugeordnet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, insbesondere die Signale für die Protonen der alicyclischen Ringe, sprechen wieder für schnell ablaufende Inversionsprozesse.

Die erwähnten Ergebnisse veranlaßten uns, die Darstellung von Tris(propellan) **17** aus Hexakis(brommethyl)benzol (**14**) zu versuchen. Kondensation von **14** mit Ethan-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetraethylester lieferte ein Produkt, dem die Struktur **15** zukommt. Die Reaktion wurde in Toluol/1,2-Dimethoxyethan bei großer Verdünnung durchgeführt. Unter früher beschriebenen Bedingun-

gen^[14,15] (höhere Konzentration) wurden lediglich hochmolekulare Polykondensationsprodukte erhalten, die nicht identifiziert werden konnten. Die Reduktion von **15** mit LiAlH_4 in wasserfreiem THF führte zur Verbindung **16**, aus der mit KHSO_4 bei 180°C das gewünschte Tris(propellan) **17** entstand.



Im Gegensatz zum Bis(propellan) **12** ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Tris(propellans) **17** relativ einfach. Es zeigt nur ein Singulett bei $\delta = 2.75$ für die Methylen-Protonen des alicyclischen Rings und ein AB-System bei $\delta = 3.49/3.72$ ($J = 9$ Hz) für die Methylen-Protonen des Tetrahydrofuran-Rings. Die Struktur von **17** läßt sich am besten durch die sich im Gleichgewicht befindlichen Konformationsisomeren mit C_1 - und C_3 -Symmetrie wiedergeben. In beiden Fällen sind separate Konformationsumwandlungen jedes einzelnen Propellan-Systems durch eingeschränkte Rotation um die jeweilige Achse sehr wahrscheinlich. Die im zeitlichen Mittel gemessenen äquivalenten Protonensignale sind ein Beleg für die konformative Flexibilität des Systems.

Einen weiteren Strukturbeweis für die genannten Verbindungen lieferte die Fragmentierung der Propellane **10**, **11**, **12** und **17** im Massenspektrometer. Zunächst verliert das Molekül-Ion ein Formaldehyd-Molekül bzw. ein 3,7-Dioxabicyclo[3.3.0]-1,5-octen-Fragment (nach einer Retro-Diels-Alder-Reaktion). Das „Diels-Alder-Addukt“ (Propellan) kann in einigen Fällen thermisch in seine Komponenten ge-

Tab. 1. Fragmente der Propellane **10**, **11**, **12** und **17** im Massenspektrometer

	10	11	12	17
$[\text{M}^+]$ (%)	272 (44)	244 (47)	354 (100)	492 (100)
$[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}(\text{H})]$	241 (38)	213 (35)	324 (81)	462 (55)
$[\text{M}^+ - 2\text{CH}_2\text{O}(\text{H})]$	211 (100)	183 (100)	293 (73)	431 (35)
$[\text{M}^+ - 3\text{CH}_2\text{O}(\text{H})]$	-	-	263 (13)	401 (12)
$[\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2]$	160 (6)	132 (7)	242 (3)	380 (4)

spalten werden. Die Fragmente der Propellane sind in Tab. 1 dargestellt.

J. J. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium, Herrn Prof. Dr. R. Neidlein, Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, für seine hilfreiche Unterstützung während des Aufenthalts in Heidelberg und Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner, Institut für Organische Chemie der Universität-GH Essen, für wissenschaftliche Diskussionen.

Experimenteller Teil

Schmp. (nicht korrigiert): Boetius hot stage apparatus. – IR: Bruker IFS 48. – ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WM 400 (400 MHz), Bruker WM 250 (250 MHz), Tesla BS 567A (100 MHz); TMS als interner Standard. – MS: Finnigan MAT 44S (70 eV), LKB 9000S (70 eV). – Elementaranalysen: Heraeus, automatischer C,H,N-Analysator. – Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Fluka).

5,6,7,8-Tetramethyltetralin-2,2,3,3-tetracarbonsäure-tetraethyl-ester (4): Zur Lösung von 2.86 g (9.0 mmol) Ethan-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetraethyl-ester in 60 ml wasserfreiem Toluol wurden 0.70 g (18.0 mmol) Kalium gegeben, und es wurde 20 h zum Sieden erhitzt. Danach wurden 2.88 g (9.0 mmol) **1** in 30 ml wasserfreiem Toluol zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 100 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und das Toluol abgedampft. Das Produkt wurde säulenchromatographisch [Kieselgel, Benzol/Chloroform (4:1)] gereinigt. Man erhielt 1.40 g (33%) **4** als farblose Kristalle (Petroleumäther) vom Schmp. 95–96°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2988 cm⁻¹, 2960, 2942, 2907, 2874 (CH₂, CH₃), 1747, 1742, 1729 (C=O), 1267, 1198, 1037 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (t, *J* = 7 Hz, 12H, OCH₂CH₃), 2.16, 2.19 (2 s, 12H, 5,6,7,8-CH₃), 3.41 (s, 4H, CCH₂C), 4.19 (q, *J* = 7 Hz, 8H, OCH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.8 (s, OCH₂CH₃), 15.6, 16.6 (2 s, 5,6,7,8-CH₃), 33.5 (s, C-1,4), 57.3 (s, quart. C), 61.6 (s, OCH₂CH₃), 128.1, 130.9, 132.5 (3 s, arom. C), 170.6 (s, C=O). – MS, *m/z* (%): 476 (13) [M⁺], 282 (100). – C₂₆H₃₆O₈ (476.6): ber. C 65.53, H 7.61; gef. C 65.57, H 7.76.

5,6-Bis(brommethyl)tetralin-2,2,3,3-tetracarbonsäure-tetraethyl-ester (5): In 150 ml Toluol wurden wie oben 6.36 g (20.0 mmol) Ethan-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetraethyl-ester mit 1.56 g (40.0 mmol) Kalium und 4.50 g (10.0 mmol) ³I⁶¹ umgesetzt. Es wurde 45 h zum Sieden erhitzt. Nach Chromatographie des Rohproduktes [Kieselgel, Benzol/Chloroform/Essigester (2:2:1)] erhielt man 1.80 g (27%) **5** als farblose Kristalle (Ethanol) vom Schmp. 115–116°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2987 cm⁻¹, 2946, 2936, 2907, 2875, 2855 (CH₂, CH₃), 1748, 1740, 1730, 1718 (C=O), 1279, 1206, 1035 (C–O), 537 (C–Br). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (t, *J* = 7 Hz, 12H, CH₃), 3.48 (s, 2H, CH₂-1), 3.64 (s, 2H, CH₂-4), 4.21 (q, *J* = 7 Hz, 8H, OCH₂), 4.60, 4.67 (2 s, 4H, CH₂Br), 7.04/7.18 (AB, *J* = 8 Hz, 2H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.8 (s, OCH₂CH₃), 26.0, 30.6 (2 s, CH₂Br), 31.8, 34.9 (2 s, CCH₂C), 56.4, 57.8 (2 s, quart. C), 61.9, 62.0 (2 s, OCH₂CH₃), 128.9, 129.5, 133.6, 134.0, 134.9 (5 s, arom. C), 169.7 (s, C=O). – MS, *m/z* (%): 606 (85) [M⁺], 608 (46), 604 (30), 535 (54), 533 (98), 531 (48), 487 (100). – C₂₄H₃₀Br₂O₈ (606.3): ber. C 47.54, H 4.99; gef. C 47.81, H 4.96.

1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrophenanthren-2,2,3,3,6,6,7,7-octacarbonsäure-octaethyl-ester (6) wurde analog zu **4** und **5** in 500 ml Toluol aus 3.13 g (80.0 mmol) Kalium, 12.73 g (40.0 mmol) Ethan-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetraethyl-ester und 9.00 g (20 mmol) **3** (90 h) hergestellt. Die Lösung wurde über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen

des Lösungsmittels wurde das verbleibende gelbe Öl mit Benzol an Kieselgel mit Benzol/Chloroform/Essigester (3:3:1) chromatographiert. Man erhielt 5.30 g (35%) **6** als farblose Kristalle (Ethanol) vom Schmp. 102–103°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2988 cm⁻¹, 2941, 2942, 2908, 2875 (CH₂, CH₃), 1748, 1739, 1724 (C=O), 1268, 1219, 1050 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.19, 1.22 (2 t, *J* = 7 Hz, 24H, CH₃), 3.36 (s, 4H, CH₂-1,8), 3.47 (s, 4H, CH₂-4,5), 4.17, 4.19 (2 q, *J* = 7 Hz, 16H, OCH₂), 6.88 (s, 2H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.7 (s, OCH₂CH₃), 32.2, 34.8 (2 s, CCH₂C), 57.0, 57.8 (2 s, quart. C), 61.6, 61.8 (2 s, OCH₂CH₃), 126.3, 130.5, 150.4 (3 s, arom. C), 169.9, 170.0 (2 s, C=O). – MS, *m/z* (%): 762 (52) [M⁺], 643 (83), 569 (100). – C₃₈H₅₀O₁₆ (762.8): ber. C 59.83, H 6.61; gef. C 60.18, H 6.61.

1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-Dodecahydrotriphenylen-2,2,3,3,6,6,7,7,10,10,11,11-dodecarbonsäure-dodecaethyl-ester (15): 14.32 g (45.0 mmol) Ethan-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetraethyl-ester und 3.52 g (90.0 mmol) Kalium in 700 ml wasserfreiem Toluol wurden bis zur vollständigen Umsetzung (zu erkennen am Verschwinden der Kalium-Kügelchen) ca. 20 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der entstandenen braunen Suspension tropfte man eine Lösung von 9.54 g (15 mmol) **14**¹⁷¹ in 300 ml trockenem Dimethoxyethan und setzte das Rühren unter Rückfluß 100 h fort. Nach Abkühlen wurde die Lösung durch Kieselgel filtriert und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Chloroform/Essigester (3:1:1) chromatographiert. Man erhielt 3.85 g (23%) **15** als farblose Kristalle (Ethanol) vom Schmp. 108–110°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2988 cm⁻¹, 2938, 2908, 2874 (CH₂, CH₃), 1739 (C=O), 1268, 1051 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18 (t, *J* = 7 Hz, 36H, CH₃), 3.32 (s, 12H, CCH₂C), 4.16 (q, *J* = 7 Hz, 24H, OCH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.7 (s, CH₃), 32.2 (s, CCH₂C), 57.1 (s, quart. C), 61.7 (s, OCH₂CH₃), 128.4 (s, arom. C), 170.0 (s, C=O). – MS (FAB), *m/z* (%): 1237.5 (73) [M⁺ + Cs], 1105.6 (95) [M⁺ + H], 911 (99), 589 (100). – C₅₄H₇₂O₂₄ (1105.2): ber. C 58.69, H 6.57; gef. C 58.64, H 6.66.

2,2,3,3-Tetrakis(hydroxymethyl)-5,6,7,8-tetramethyltetralin (7): Zu einer Suspension von 0.38 g (10 mmol) LiAlH₄ in 50 ml wasserfreiem THF wurde unter mäßigem Sieden eine Lösung von 1.19 g (2.5 mmol) **4** in 30 ml wasserfreiem THF getropft. Anschließend wurde noch 18 h zum Sieden erwärmt. Überschüssiges LiAlH₄ wurde unter Eiskühlung durch Zutropfen einer Mischung von Essigester/H₂O zersetzt und das Reaktionsgemisch mit 20proz. Schwefelsäure auf pH 8 gebracht. Der Kolbeninhalt wurde abgesaugt, der Filterrückstand dreimal mit je 50 ml Ethanol ausgekocht und noch heiß filtriert. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhielt man 0.48 g (59%) **7** als farblose Kristalle vom Schmp. 197–198°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3410 cm⁻¹ (br. OH), 2937, 2896 (CH₂, CH₃), 1266, 1239, 1041 (C–O). – ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 2.15, 2.19 (2 s, 12H, CH₃), 2.48 (s, 4H, CH₂-1,4), 3.52/3.82 (AB, *J* = 11 Hz, 8H, CH₂O), 4.84 (s, 4H, OH). – MS, *m/z* (%): 290 (22) [M⁺ – H₂O], 277 (17), 211 (100). – C₁₈H₂₈O₄ · H₂O (326.4): ber. C 66.23, H 9.26; gef. C 66.67, H 9.14.

2,2,3,3-Tetrakis(hydroxymethyl)-5,6-dimethyltetralin (8): Analog zu **7** wurden 1.21 g (2.0 mmol) **5**, 12 ml 1 M LiAlH₄-Lösung und 60 ml THF 75 h unter Rückfluß erwärmt; Ausb. 0.14 g (26%) farblose Kristalle, Schmp. 97–98°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3276 cm⁻¹ (br. OH), 2944, 2893 (CH₂, CH₃), 1270, 1218, 1048 (C–O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.08, 2.21 (2 s, 6H, CH₃), 2.40, 2.53 (2 s, 4H, CCH₂C), 3.32/3.63 (AB, *J* = 11 Hz, 8H, CH₂O), 4.88 (s, 4H, OH), 6.79/6.90 (AB, *J* = 8 Hz, 2H, arom. H). – MS, *m/z* (%): 263 (8) [M⁺ – HO], 183 (100).

1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-2,2,3,3,6,6,7,7-octakis(hydroxymethyl)phenanthrene (**9**) wurde analog zu **7** und **8** hergestellt. Es wurden 3.81 g (5.0 mmol) **6**, 30 ml 1 M LiAlH₄-Lösung und 100 ml wasserfreies THF 150 h unter Rückfluß erwärmt. Das Rohprodukt wurde zweimal mit je 50 ml Pyridin ausgekocht und heiß filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Isopropylalkohol erhielt man 0.45 g (21%) **9** als farblose Kristalle vom Schmp. 242–243°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3240 cm⁻¹ (br. OH), 2940, 2895, 2847 (CH₂), 1274, 1051, 1014 (C–O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.32, 2.52 (2 s, 8H, CCH₂C), 3.40/3.62 (AB, *J* = 9 Hz, 16H, CH₂O), 4.90 (s, 8H, OH), 6.80 (s, 2H, arom. H). – MS, *m/z* (%): 390 (16) [M⁺ – 2 H₂O], 354 (16), 324 (78), 233 (100). – C₂₂H₃₄O₈ (426.5): ber. C 61.96, H 8.04; gef. C 61.65, H 8.32.

1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-Dodecahydro-2,2,3,3,6,6,7,7,10,10,11,11-dodecakis(hydroxymethyl)triphenylene (**16**): 3.32 g (3.0 mmol) **15** und 27 ml 1 M LiAlH₄-Lösung in 50 ml wasserfreiem THF wurden 150 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Zugabe von 1 ml 15proz. Natronlauge und 3 ml Wasser wurde 5 min erhitzt und dann abgekühlt. Der sich absetzende weiße Niederschlag wurde abgesaugt. Das trockene Produkt wurde dreimal mit je 40 ml Pyridin extrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform (1:1) erhielt man 0.34 g (19%) **16** als farblose Kristalle vom Schmp. 301–303°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3355 cm⁻¹ (br. OH), 2948, 2944, 2895 (CH₂), 1237, 1074, 1040 (C–O). – ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 2.40 (s, 12H, CCH₂C), 3.50/3.81 (AB, *J* = 11 Hz, 24H, CH₂O), 4.87 (s, 12H, OH). – MS, *m/z* (%): 492 (26) [M⁺ – 6 H₂O], 202 (100), 462 (56). – C₃₀H₄₈O₁₂ (600.7): ber. C 59.98, H 8.05; gef. C 57.96, H 7.82.

[4.3.3]Propellan **10**: 0.33 g (1.0 mmol) Tetrahydroxy-Verbindung **7** und 0.54 g (4.0 mmol) KHSO₄ wurden 1 h auf 160°C erwärmt. Das Propellan **10** wurde im Hochvakuum (0.1 Torr) sublimiert, dann aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 0.15 g (56%) farblose Kristalle, Schmp. 160–161°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2958 cm⁻¹, 2935, 2917, 2843 (CH₂, CH₃), 1099, 1047 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.21, 2.23 (2 s, 12H, CH₃), 2.76 (s, 4H, CCH₂C), 3.49/3.71 (AB, *J* = 9 Hz, 8H, CH₂O). – MS, *m/z* (%): 272 (44) [M⁺], 241 (38), 211 (100), 160 (6). – C₁₈H₂₄O₂ (272.4): ber. C 79.37, H 8.88; gef. C 79.46, H 9.05.

[4.3.3]Propellan **11**: 56 mg (0.20 mmol) Tetrahydroxy-Verbindung **8** und 0.14 g (1.0 mmol) KHSO₄ wurden 1 h auf 150°C erwärmt. Das Propellan **11** wurde im Hochvakuum (0.1 Torr) sublimiert, dann aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 31 mg (64%) farblose Kristalle, Schmp. 157–158°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2958 cm⁻¹, 2917, 2849 (CH₂, CH₃), 1084, 1046 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.19, 2.29 (2 s, 6H, CH₃), 2.70, 2.77 (2 s, 4H, CCH₂C), 3.49/3.72, 3.53/3.72 (2 AB, *J* = 9 Hz, 8H, CH₂O), 6.84/6.98 (AB, *J* = 8 Hz, arom. H). – MS, *m/z* (%): 244 (47) [M⁺], 213 (35), 183 (100). – C₁₆H₂₀O₂ (244.3): ber. C 78.65, H 8.25; gef. C 79.60, H 8.36.

1,2:3,4-Bis{8',11'-dioxo[4.3.3]propella(3',4')}benzol (**12**): 0.25 g (0.6 mmol) Octahydroxy-Verbindung **9** und 0.82 g (6.0 mmol)

KHSO₄ wurden 1 h auf 150°C erwärmt. Das Bis(propellan) **12** wurde im Hochvakuum (0.1 Torr) sublimiert, dann aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 0.12 g (58%) farblose Kristalle, Schmp. 130–131°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 2920, 2845 (CH₂), 1088, 1053 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.72, 2.74 (2 s, 8H, CCH₂C), 3.49/3.70, 3.56/3.71 (2 AB, *J* = 8 Hz, 16H, CH₂O), 6.93 (s, 2H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.5, 36.3 (2 s, CCH₂C), 58.0, 58.9 (2 s, quart. C), 78.7 (s, CH₂O), 126.6, 134.5, 135.7 (3 s, arom. C). – MS, *m/z* (%): 354 (100) [M⁺], 324 (81), 293 (73), 263 (13), 242 (3). – C₂₂H₂₆O₄: ber. 354.1831; gef. 354.1834 (MS), ber. C 74.55, H 7.39; gef. 74.50, H 7.41.

1,2:3,4:5,6-Tris{8',11'-dioxo[4.3.3]propella(3',4')}benzol (**17**): 0.24 g (0.4 mmol) Dodecahydroxy-Verbindung **16** und 0.27 g (0.2 mmol) KHSO₄ wurden 1 h auf 180°C erwärmt. Nach Abkühlen wurde mit Chloroform extrahiert. Nach Reinigung an Kieselgel (Chloroform/Essigester) wurde aus dem Filtrat das Produkt erhalten. Es wurde im Hochvakuum (0.1 Torr) sublimiert, dann aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 14 mg (7%) **17** als farblose Kristalle vom Schmp. >370°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2959 cm⁻¹, 2922, 2841 (CH₂), 1088, 1060, 1034 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.75 (s, 12H, CCH₂C), 3.49/3.72 (AB, *J* = 9 Hz, 24H, CH₂O). – MS, *m/z* (%): 492 (100) [M⁺], 462 (55), 431 (35), 401 (12), 380 (4). – C₃₀H₃₆O₆: ber. 492.2512; gef. 492.2508 (MS).

[1] 9. Mitteilung: J. Jamrozik, W. Żesławski, *J. Prakt. Chem./Chem. Ztg.* **1993**, *335*, 482–484.

[2] K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 975–983.

[3] Y. Tobe in *Carbocyclic Cage Compounds: Chemistry and Applications* (Hrsg.: E. Osawa, O. Youemitsu), VCH, Weinheim, **1992**, S. 125–153.

[4] G. Dyker, J. Körning, P. G. Jones, P. Budenitschek, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1805–1807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1733–1735.

[5] R. Gleiter, E. Litterst, J. Drouin, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 923–926.

[6] L. A. Paquette, H. Jendralla, G. De Lucca, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1518–1519.

[7] H. Schwager, C. Küger, R. Neidlein, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 72–73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 65–67.

[8] D. L. Dreyer, R. D. Bennet, S. C. Basa, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2367–2373.

[9] D. Ginsburg, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *137*, 1–17.

[10] J. Jamrozik, W. Żesławski, *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 129–132.

[11] A. W. Made, R. H. Made, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262–1263.

[12] J. Jamrozik, M. Jamrozik, S. Schab, I. Strona, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 805–808.

[13] C. J. Pouchert, J. R. Campbell, *The Aldrich Library of NMR Spectra* **1974**, *1*, 149B, 149C.

[14] J. Jamrozik, *Monatsh. Chem.* **1980**, *111*, 643–648.

[15] K. Weinges, P. Günther, W. Kassel, G. Hubertus, P. Günther, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1008–1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 960–961.

[16] E. Giovannini, H. Vuilleumier, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1452–1455.

[17] J. Ciric, S. L. Latwon, G. T. Kokolailo, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2173–2175.

[198/94]