

Polyspirane, 5¹⁾**Synthese und Reaktionen funktionalisierter Polyspirane mit drei- bis achtgliedrigem Zentralring – Polycyclopropylidene ([n]Rotane)²⁾**

Lutz Fitjer

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 22. Juni 1981

Die Olefine **4**, **5** und **6** haben sich als wertvolle Zwischenprodukte zur Synthese funktionalisierter Polyspirane und [n]Rotane erwiesen. [3]Rotan (**2**, $n = 3$) sowie dessen Carbonsäure-methylester **11** können über **4**, die funktionalisierten Polyspirane **19**, $m = 1,2$, **21**, $m = 0,1,2$, und **1**, $m = 0,1,2$, über **5** dargestellt werden. Die Ketone **1**, $m = 0,1,2$, lassen sich anschließend in die zugehörigen [n]Rotane **2**, $n = 4,5,6$, überführen. Der Grund für die ausgeprägte Regioselektivität der Cycloaddition von *p*-Nitrobenzolsulfonsäureazid an **19**, $m = 0,1,2$, wird diskutiert, die schrittweise Ringerweiterung von **6** zu **28** und **29** als potentiellen Vorläufern von **2**, $n = 7,8$, beschrieben.

Polyspiranes, 5¹⁾**Synthesis and Reactions of Functionalized Polyspiranes with Three- to Eight-Membered Central Ring – Polycyclopropylidenes ([n]Rotanes)²⁾**

The olefins **4**, **5**, and **6** have been proved to be valuable intermediates in the synthesis of functionalized polyspiranes and [n]rotanes. [3]Rotane (**2**, $n = 3$) and its methyl carboxylate **11** may be synthesized by way of **4**, the functionalized polyspiranes **19**, $m = 1,2$, **21**, $m = 0,1,2$, and **1**, $m = 0,1,2$, by way of **5**. The ketones **1**, $m = 0,1,2$, may then be transformed to the corresponding [n]rotanes **2**, $n = 4,5,6$. The factors controlling the pronounced regioselectivity in the cycloaddition of *p*-nitrobenzenesulfonyl azide to **19**, $m = 0,1,2$, are discussed, the stepwise ring enlargement of **6** to yield **28** and **29** as potential precursors of **2**, $n = 7,8$, is described.

Im Rahmen der Chemie der Polycyclopropylidene ([n]Rotane) **2**³⁻¹¹⁾ nehmen Polyspiranone der allgemeinen Form **1** eine Schlüsselstellung ein. Darüber hinaus dürften sie zukünftig auch als Vorläufer von [m.n]Coronanen mit $n = 4$ ¹²⁾, z. B. des [6.4]Coronans **3**, Bedeutung gewinnen.

Von den Polyspiranonen **1** sind die Glieder mit $m = 0$ ^{4,6)} und $m = 1$ ^{3,11)} bekannt und zur Synthese der [n]Rotane **2** mit $n = 4$ und $n = 5$ genutzt worden. Höhergliedrige Homologe von **1** sind nicht bekannt.

Wir berichteten¹⁾ über Synthesen der Spirane **4**, **5** und **6** und beschreiben hier

1. die Verwendung von **4** zur Synthese des [3]Rotans **2**, $n = 3$, sowie dessen Carbonsäure-methylester,

2. die Überführung von **5** in die Polyspiranone **1** mit $m = 0, 1, 2$ als Kernstück einer universellen Rotan-Synthese zur Darstellung des [4]-, [5]- und [6]Rotans **2**, $n = 4, 5, 6$ sowie

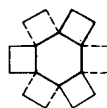
3. die schrittweise Ringerweiterung von **6** zu potentiellen Vorläufern des [7]- und [8]Rotans **2**, $n = 7, 8$.



1, $m = 0, 1, 2, \dots$



2, $m = -1, 0, 1, \dots$
 $n = m+4$



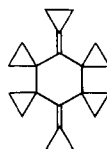
3



4



5



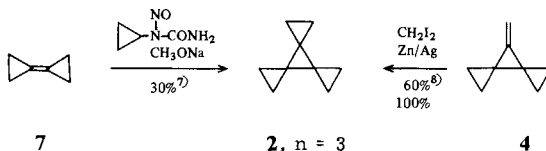
6

In ihrer Gesamtheit machen die zu beschreibenden Verfahren ganze Familien funktionalisierter Polyspirane zugänglich, die (a) als Vorläufer von [n]Rotanen **2** und (b) als mögliche Objekte multipler Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen¹²⁾ Bedeutung besitzen.

[3]Rotan **2**, $n = 3$

[3]Rotan **2**, $n = 3$, kann durch Spiroalkylierung von Bicyclopropyliden **7**¹³⁾ mit *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff als Cyclopropylidenquelle⁷⁾ oder durch Cyclopropanierung von **4** mit Hilfe einer modifizierten Simmons-Smith-Reaktion⁸⁾ dargestellt werden.

4 war jedoch bisher lediglich über **7** zugänglich⁸⁾ und damit diesem als Vorläufer von **2**, $n = 3$, deutlich unterlegen. Gleichwohl ließen sich auch über **7** wegen des schwer zugänglichen *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoffs¹⁴⁾ sowie dessen auf 30% limitierter Ausnutzung bei der Spiroalkylierung lediglich kleinere Mengen an **2**, $n = 3$, gewinnen.



7

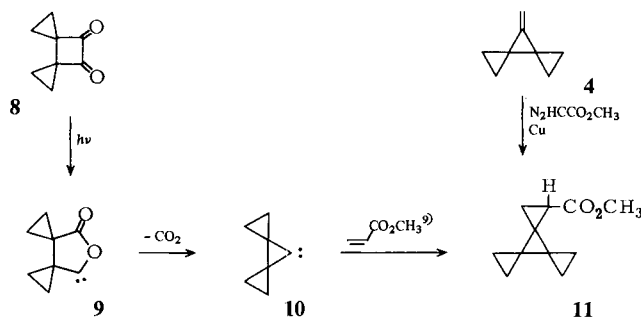
2, $n = 3$

4

Der neu entwickelte Zugang zu **4**¹⁾ begegnet diesem Mangel. Zusammen mit dem Befund, daß die Cyclopropanierung von **4** bei Verwendung eines vierfachen Überschusses an Simmons-Smith-Reagenz quantitativ verläuft, bietet er eine ergiebige Alternative zur Synthese von **2**, $n = 3$.

Über die Synthese von **2**, $n = 3$, hinaus haben wir **4** auch zur Darstellung von (\pm)-Tri-spiro[2.0.2.0.2.0]nonan-1-carbonsäure-methylester (**11**) herangezogen. Diese Verbin-

dung war erstmals 1973 als durch Photolyse von Dispiro[2.0.2.2]octan-7,8-dion (**8**) in Gegenwart von Acrylsäure-methylester entstanden beschrieben⁹⁾ und ihre Bildung als Addition des Dispirocarbens **10** an Acrylsäure-methylester gedeutet worden. Die angegebenen spektroskopischen Daten⁹⁾, insbesondere die anomal hohe Lage der Resonanzfrequenz der Estermethylgruppe ($\delta = 0.98$) ließen jedoch eine Überprüfung durch eine unabhängige Synthese als wünschenswert erscheinen.

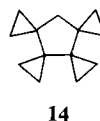
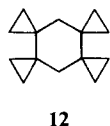


Wir erhielten **11** in nahezu quantitativer Ausbeute durch Kupfer-katalysierte Zersetzung von Diazoessigsäure-methylester in **4**. Weder die physikalischen (Flüssigkeit; Lit.⁹⁾: Feststoff, Schmp. 44°C) noch die spektroskopischen Daten [¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, CHCl₃ int.): $\delta = 0.40 - 0.90$ (m, 8H), 1.00 - 1.42 (m, 2H), 1.80 (dd, 1H, $J_{cis} = 7.6$ Hz, $J_{trans} = 4.4$ Hz), 3.58 (s, 3H); Lit.⁹⁾: $\delta = 0.45$ u. 1.02 (zwei symm. m, 8H), 1.10 (m, 3H), 0.98 (s, 3H)] stimmen mit den in der Literatur⁹⁾ angegebenen Daten überein.

Die Lage des Signals der Estermethylgruppe ($\delta = 3.58$) sowie Lage und Kopplungsmuster des der Carbonylgruppe benachbarten Cyclopropanprotons 1-H ($\delta = 1.80$, dd, 1H, $J_{cis} = 7.6$ Hz, $J_{trans} = 4.4$ Hz) zeigen jedoch zweifelsfrei, daß es sich bei der durch katalytische Zersetzung von Diazoessigsäure-methylester in **4** erhaltenen Verbindung um **11** handelt. Eine Überprüfung der Struktur der bei der Photolyse von **8** in Gegenwart von Acrylsäure-methylester erhaltenen Verbindung⁹⁾ erscheint daher geboten.

[4]-, [5]- und [6]Rotan **2**, $n = 4, 5, 6$

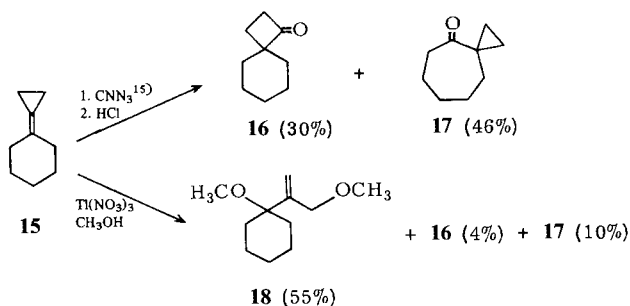
Wie bereits einleitend bemerkt, sind die Polyspiranone **1**, $m = 0^{4,6)}$ und $m = 1^{3,11)}$, bekannt und zur Synthese der [n]Rotane **2** mit $n = 4$ und $n = 5$ herangezogen worden. [4]Rotan **2**, $n = 4$, kann darüber hinaus auch durch thermische Dimerisierung von Bicyclopropyliden **7** gewonnen werden^{5,6)}. [6]Rotan **2**, $n = 6$, kann durch Ozonisierung sowie nachfolgende Methylenierung und Cyclopropanierung des Tetraspirans **12** erhalten werden¹⁰⁾. Diese Methodik ist auf das Trispiran **13** übertragbar und führt hier über **14** zum [5]Rotan **2**, $n = 5$ ¹¹⁾. Alle genannten Synthesen sind voneinander unabhängig und benötigen jeweils eigene Ausgangsmaterialien.



Wir beschreiben hier ein Verfahren, das voneinander unabhängige Synthesen vermeidet und jedes der höheren Rotane **2**, $n = 4, 5, 6$, aus einem einzigen Ausgangsmaterial zugänglich macht.

Zur Abschätzung der Erfolgsaussichten einer schrittweisen Homologisierung des Cyclopropylidendispiroheptans **5** als Kernstück einer universellen Rotan-Synthese haben wir das Verhalten von Cyclopropylidencyclohexan (**15**) gegenüber Cyanazid¹⁵⁾ sowie Thallium(III)-nitrat¹⁶⁾ herangezogen. Beide Reagenzien sind als zur Ringerweiterung von Alkylidencycloalkanen geeignet beschrieben^{15,16)}.

Während **15** Cyanazid in beiden möglichen Orientierungen addiert und nach Verseifung des rohen Reaktionsgemisches ein Gemisch der ringerweiterten Ketone **16** und **17** liefert¹⁵⁾, erhielten wir bei Behandlung mit Thallium(III)-nitrat in Methanol als Hauptprodukt den Bis-allylether **18**.

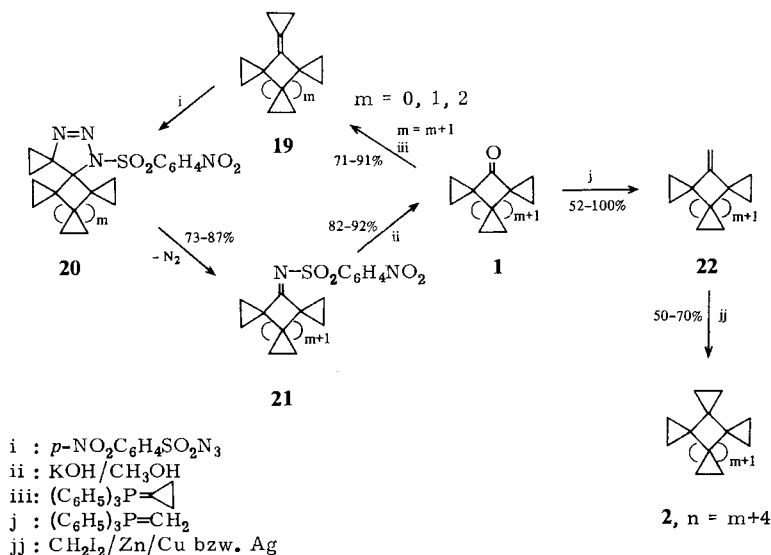


Wir haben uns daraufhin für eine Homologisierung des Cyclopropylidendispiroheptans **5** mit organischem Azid entschieden, zur Ringerweiterung jedoch nicht das gefährliche Cyanazid¹⁵⁾, sondern das gefahrlos zu handhabende *p*-Nitrobenzolsulfonsäureazid¹⁷⁾ verwendet. Die wichtigsten methodischen Einzelheiten einer hierauf aufgebauten universellen Rotan-Synthese sind nachstehend zusammengefaßt.

Kernstück unserer Synthese ist eine in sich geschlossene Homologisierungssequenz (**19** → **20** → **21** → **1** → **19**), die grundsätzlich beliebig oft durchlaufen werden kann. Ihr Wert gründet sich auf die hohe Regioselektivität, mit der *p*-Nitrobenzolsulfonsäureazid (i) an die Cyclopropyliden-polyspiroalkane **19** addiert wird¹⁷⁾. Man erhält so über die nicht beständigen 2-Triazoline **20** einheitlich ringerweiterte Imide **21**, die durch alkalische Verseifung (ii)²⁰⁾ in die Ketone **1** übergeführt werden können. Hier ist nun wahlweise durch Methylenierung (j) und Cyclopropanierung (jj) eine Synthese der [n]Rotane **2** mit $n = m + 4$, oder durch Cyclopropylidenierung (iii) ein erneutes Eintreten in die Homologisierungssequenz möglich.

Ausgehend von 7-Cyclopropylidendispiro[2.0.2.1]heptan (**19**, $m = 0$) (\equiv **5**)¹⁾ haben wir so mit **1**, $m = 0$, und **1**, $m = 1$, nicht nur Schlüsselverbindungen der bereits bekannten Synthesen für [4]Rotan (**2**, $n = 4$)^{4,6)} und [5]Rotan (**2**, $n = 5$)³⁾ bequem zugänglich gemacht, sondern über **1**, $m = 2$, auch erstmals²⁾ das bis dahin unbekannte Hexacyclopropyliden ([6]Rotan, **2**, $n = 6$) erhalten.

[6]Rotan (**2**, $n = 6$) kristallisiert aus Ether in derben Platten (Schmp. $111 - 114^\circ\text{C}^{21)$) und liegt nach dem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur in einer fixierten Sesselform vor. Sein ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, Hexachlor-1,3-butadien, *p*-Dichlor-

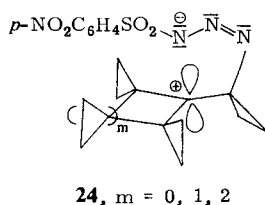
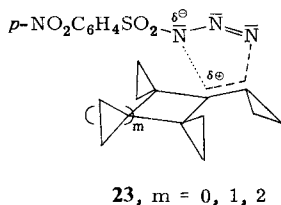


benzol int.) zeigt ein bei $\delta = 0.05$ ppm²²⁾ zentriertes AA'BB'-System mit $\Delta\nu = 83.3 \pm 0.2$ Hz²³⁾, sein ¹³C-NMR-Spektrum (25.2 MHz, CDCl₃, TMS int.) drei Linien bei $\delta = 1.3$ ppm (C_{ax})²⁴⁾, 10.4 (C_{äq})²⁴⁾ und 26.2 (C_{quar}). Beide Befunde belegen die Inäquivalenz der peripheren Kohlenstoffatome.

Zur Bestimmung der Inversionsbarriere haben wir die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums (100 MHz, Hexachlor-1,3-butadien, *p*-Dichlorbenzol int.) untersucht. Dies führte mit $+177 \pm 2^\circ\text{C}$ zu einer für Cyclohexanderivate extrem hohen Koaleszenztemperatur. Unter Verwendung der Eyring-Beziehung²⁵⁾ errechnet sich hieraus mit $\Delta G_{450}^\ddagger = 22.0 \pm 0.1$ kcal/mol die höchste bisher bekannte Inversionsbarriere eines Cyclohexanderivates²⁶⁾.

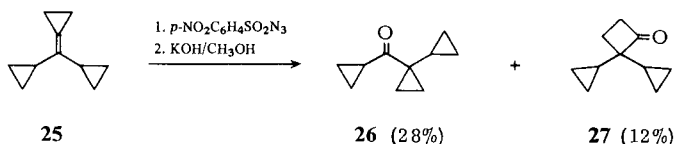
Das hier vorgestellte Verfahren zur schrittweisen Homologisierung funktionalisierter Polyspirane bedarf einiger interpretierender Anmerkungen. So erhebt sich im Zusammenhang mit der nur schwach ausgeprägten Regioselektivität der Cycloaddition von Cyanazid an **15**¹⁵⁾ die Frage, warum *p*-Nitrobenzolsulfonsäureazid an die Cyclopropylen-polyspiroalkane **19**, $m = 0, 1, 2$, in nur einer Orientierung addiert wird.

Wir erklären diesen Befund mit der Fähigkeit von Dipol und Dipolarophil, durch ungleiche Bindungsbildung im Übergangszustand **23** hervorgerufene Teilladungen optimal zu stabilisieren²⁷⁾. Daß dies tatsächlich der Fall sein könnte, zeigt sich am deutlichsten an Grenzstruktur **24**, die am Resonanzhybrid des Übergangszustandes **23** wesentlich beteiligt



sein sollte. Hier sind die Ebenen der dem kationischen Zentrum benachbarten Cyclopropanringe parallel zur Achse des leeren p-Orbitals angeordnet, d. h. in der für Cyclopropylmethyl-Kationen energetisch günstigsten Konformation²⁸⁾ fixiert.

Zur Prüfung der Frage, ob die in **19**, $m = 0,1,2$, latent vorhandene Fähigkeit zu optimaler Stabilisierung sich entwickelnder, positiver Teilladungen tatsächlich eine ungleiche Bindungsbildung und damit eine regiospezifische Cycloaddition provoziert, haben wir mit **25** ein Dipolarophil in Cycloadditionsversuche eingesetzt, das ein mit **19**, $m = 0,1,2$, vergleichbares Substitutionsmuster mit konformativer Beweglichkeit verbindet. Die am Mitaufreten von **27**²⁹⁾ erkennbare Abschwächung der Regioselektivität bei der Addition von *p*-Nitrobenzolsulfonsäureazid an **25** läßt sich hier zwanglos auf die freie Drehbarkeit der Cyclopropanringe in **25** und einen damit verbundenen Verlust der zur Stabilisierung sich entwickelnder kationischer Zentren optimaler Geometrie zurückführen.



Es erscheint daher als durchaus möglich, daß die bei der Cycloaddition von *p*-Nitrobenzolsulfonsäureazid an die Cyclopropyliden-polyspiroalkane **19**, $m = 0,1,2$, beobachtete Regiospezifität für $m > 2$ wegen der zu erwartenden zunehmenden konformativen Beweglichkeit des Zentralringes verloren geht.

Vorstufen des [7]- und [8]Rotans **2**, $n = 7, 8$

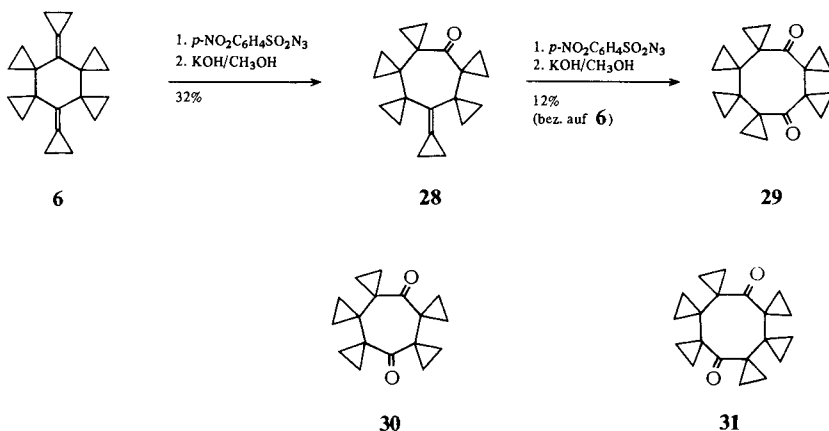
Die erfolgreiche Homologisierung der Cyclopropyliden-polyspiroalkane **19**, $m = 0,1,2$, legte nahe, auch das Tetraspiran **6** in Homologisierungsversuche einzusetzen, um so einen Zugang zu den bisher nicht bekannten Rotanen Heptacyclopropyliden ([7]Rotan, **2**, $n = 7$) und Octacyclopropyliden ([8]Rotan, **2**, $n = 8$) zu eröffnen.

In Abänderung der zur Homologisierung von **19**, $m = 0,1,2$, verwandten Technik haben wir hier jedoch auf eine Isolierung der zunächst gebildeten Imide verzichtet und die Ringerweiterungsprodukte erst auf der Stufe der Ketone charakterisiert.

Bereits orientierende Versuche zeigten, daß **6** nicht direkt in ein doppelt ringerweitertes Produkt überführbar ist. Selbst bei Verwendung eines Überschusses an *p*-Nitrobenzolsulfonsäureazid und über den Totalumsatz von **6** hinaus verlängerten Reaktionszeiten erhielten wir nach Verseifen der rohen Imide neben 7-Cyclopropylidenpenta-spiro[2.0.2.1.2.0.2.0.2.1]heptadecan-17-on (**28**) immer nur Spuren **29**.

Hexaspiro[2.0.2.1.2.0.2.0.2.0.2.1]eicosan-7,20-dion (**29**) ließ sich jedoch dann problemlos gewinnen, wenn nicht **6** sondern **28** zur Ringerweiterung eingesetzt wurde. **31**, das Produkt einer Ringerweiterung unter Verschiebung der kürzeren Polycyclopropylkette, konnte nicht nachgewiesen werden.

Gemessen an der NMR-Zeitskala besitzt **29** bei Raumtemperatur eine verminderte konformative Beweglichkeit. Sein ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, Hexachlor-1,3-butadien, *p*-Dichlorbenzol int.) ist bei +30 °C noch überwiegend unstrukturiert, zeigt jedoch bei +160 °C, zentriert bei $\delta = 0.46, 0.62$ und 1.01 ppm²²⁾, die erwarteten drei AA'BB'-Systeme gleicher Intensität.



Mit **28** und **29** stehen Schlüsselverbindungen zur Synthese der [n]Rotane **2** mit $n = 7$ und $n = 8$ zur Verfügung. Über eine Ozonolyse von **28** könnte das Diketon **30** zugänglich sein, das ebenso wie **29** durch erschöpfende Methylierung und anschließende Cyclopropanierung in das zugehörige [n]Rotan **2** überführbar sein sollte.

Ich danke Herrn Prof. *W. Lütke* für zahlreiche fördernde Diskussionen sowie für die nachhaltige Unterstützung dieser Arbeit durch Institutsmittel, Herrn *D. Wehle* für experimentelle Mitarbeit sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung von Sachbeihilfen (Projekte Fi 191/3/4).

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 225. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360 und HA 100. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian XL-100. – Massenspektren: Atlas CH-4 (70 eV). – Gaschromatographische Trennungen: Varian 920 und Intersmat IGC 16. – Integrationen: Spectra Physics Autolab System I. – Schmelzpunkte: Reichert-Mikroheiztisch. – Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

(±)-*Trispiro*[2.0.2.0.2.0]nonan-1-carbonsäure-methylester (**11**): Zu einer Lösung von 1.06 g (10.0 mmol) **4**¹⁾ (Sdp. 120–122 °C) in 4 ml Cyclohexan gab man 200 mg Kupferpulver (Elektrolytkupfer, nicht aktiviert), erhitzte unter Stickstoff und Rühren zum Sieden und setzte anschließend dem Reaktionsgemisch einige Tropfen Diazoessigsäure-methylester³⁰⁾ zu. Nachdem keinerlei Stickstoffentwicklung beobachtbar war, destillierte man alles bis 120 °C Badtemp. Flüchtige über eine Mikrodestille ab, ersetzte die Destille durch einen Rückflußkühler und tropfte anschließend bei 120 °C Badtemp. innerhalb von 30 min 1.05 g (10.5 mmol) Diazoessigsäure-methylester zu. Schon mit den ersten Tropfen setzte lebhaft Stickstoffentwicklung ein, die während der gesamten Zugabe anhält. Nach beendeter Zugabe ließ man abkühlen, versetzte mit 3 ml Ether, filtrierte und trennte **11** von nicht umgesetztem **4** (5%) sowie mitentstandenen Fumarsäure-dimethylester (6%) durch präp. GC (2 m × 1/4" Allglassystem, 20% OV 210 auf Varaport 30 60/80 mesh, 100 °C). Farblose Flüssigkeit. – IR (CCl₄): 3065, 2985, 2945 (CH), 1730 cm⁻¹ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl₄, CHCl₃ int.): δ = 0.40–0.90 (m, 8H), 1.00–1.42 (m, 2H), 1.80 (dd, 1H, 1-H, $J_{cis} = 7.6$ Hz, $J_{trans} = 4.4$ Hz), 3.58 (s, 3H, OCH₃). – MS (70 eV): m/e = 177 (13%, M⁺ – 1), 119 (100%, M – CO₂CH₃).

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.09 H 7.86

Spiro[3.5]nonan-1-on (16), *Spiro[2.6]nonan-4-on (17)* und *1-Methoxy-1-[1-(methoxymethyl)-vinyl]cyclohexan (18)*: Zu einer Lösung von 900 mg (2.0 mmol) Thalliumtrinitrat-trihydrat in 8 ml Methanol gab man unter Rühren bei Raumtemp. 244 mg (2.0 mmol) Cyclopropylidencyclohexan (15)³¹). Unmittelbar nach Zugabe fiel ein farbloser Feststoff aus. Man rührte noch 5 min, setzte dann 6 ml Chloroform zum Reaktionsgemisch, saugte ab, wusch das Filtrat nacheinander mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknete über Molekularsieb 3 Å, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 25 °C/20 Torr) und erhielt so 329 mg schwach gelbliches Öl, das laut gaschromatographischer Analyse (1 m × 1/4" Allglassystem, 8% OV 101 auf Varaport 30 60/80 mesh, 115 bzw. 130 °C; relative Retentionszeiten: 1.00 (16) und 1.30 (17) bei 115 °C bzw. 1.00 (16), 1.11 (17) und 2.11 (18) bei 130 °C) neben vier nicht identifizierten Produkten (Gesamtanteil 31%) 4% 16, 10% 17 und 55% 18 enthielt. 16 und 17 wurden durch Koinjektion mit authentischem Material nachgewiesen, 18 präparativ gaschromatographisch isoliert. Farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 3095, 3000–2980 (CH), 1640 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄, TMS int.): δ = 1.00–2.00 (m, 10H, Cyclohexan-H), 2.94 (s, 3H, OCH₃), 3.27 (s, 3H, OCH₃), 3.80 (schmales t, 2H, OCH₂), 5.04 (schmales q, 1H, =CH), 5.24 (schmales q, 1H, =CH).

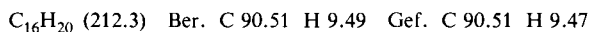
C₁₁H₂₀O₂ (184.3) Ber. C 70.55 H 10.66 Gef. C 70.38 H 10.56

10-Cyclopropylidientrispiro[2.0.2.0.2.1]decan (19, m = 1): Zu einer Suspension von 26.2 g (0.220 mol) Kalium-*tert*-butylat in 600 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 84.3 g (0.220 mol) trockenes Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid³²) (sofortige Gelbfärbung) und erhitzte anschließend 3 h auf 70 °C. Zu der dann gelbbraunen Lösung tropfte man innerhalb von 10 min eine Lösung von 14.8 g (0.100 mol) 1, m = 0, in 100 ml wasserfreiem Benzol und hielt das Reaktionsgemisch anschließend unter Stickstoff und Rühren weiter auf 70–80 °C. Man verfolgte den Umsatz gaschromatographisch (2 m × 1/4" Allglassystem, 20% OV 210 auf Varaport 30 60/80 mesh, 170 °C), setzte nach 6 h sowie nach 30 h jeweils ein Gemisch aus 2.6 g (22 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 8.4 g (22 mmol) Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid zu und brach die Reaktion nach 72 h (mindestens 98% Umsatz nach GC-Analyse eines Probedehydrolysates) ab. Man goß das braunschwarze Reaktionsgemisch in 600 ml Wasser, wusch die organische Phase zweimal mit je 200 ml Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 Å und zog den Hauptteil Benzol im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 40 °C/20 Torr). Man digerierte den Rückstand (100 g braunschwarzes Öl) bei Raumtemp. 20 min mit 300 ml Pentan, kühlte auf 0 °C, saugte vom Ungelösten ab, wusch den Rückstand dreimal mit wenig Pentan und engte die vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 40 °C/10 Torr). Man erhielt so 49.0 g gelbbraunes Öl, das über eine Mikrodestille mit einem auf 40 °C thermostatisierten Kühler destilliert wurde. Nach 1.5 g Vorlauf (Sdp. < 80 °C/6 Torr) gingen 15.7 g (91%) 19, m = 1, als farbloses Destillat vom Sdp. 80–100 °C/6 Torr über (Haltepunkt bei 93 °C, Reinheit mindestens 95%), die in der Vorlage kristallisierten. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt. Farblose Kristalle vom Schmp. 41 °C. – IR (KBr): 3070, 3050, 2995, 2982 (CH), 1792 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, TMS int.): δ = 0.22 (s, 4H, Cyclopropan-H), 0.67 (AA'BB', 8H, Cyclopropan-H), 0.82 (s, 4H, unterlegt mit dem AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, Cyclopropyliden-H).

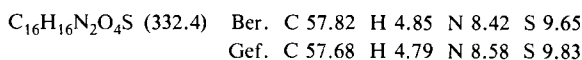
C₁₃H₁₆ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 90.66 H 9.34

13-Cyclopropylidientetraspiro[2.0.2.0.2.0.2.1]tridecan (19, m = 2): Zu einer Suspension von 19.6 g (0.175 mol) Kalium-*tert*-butylat in 400 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 67.0 g (0.175 mol) trockenes Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid³²) (sofortige Gelbfärbung) und hielt anschließend während der gesamten Reaktionsdauer bei 70–80 °C. Nach 2 h setzte man eine Lösung von 13.2 g (70 mmol) 1, m = 1³), in 100 ml wasserfreiem Benzol zum Reaktionsgemisch, verfolgte den Umsatz gaschromatographisch (2 m × 1/4" Allglassystem, 20%

OV 210 auf Varaport 30 60/80 mesh, 160°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**19**, $m = 2$) und 1.35 (**1**, $m = 1$), setzte zur Vervollständigung der Reaktion nach 35 und 55 h jeweils eine Mischung von 8.4 g (75 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 28.7 g (75 mmol) Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid zu und brach die Reaktion nach 72 h (mindestens 95% Umsatz nach GC-Analyse eines Probehydrolysates) ab. Man ließ abkühlen, hydrolysierte mit 300 ml Wasser, wusch die organische Phase zweimal mit je 200 ml Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 Å und zog den Hauptteil Benzol im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 55°C/15 Torr). Man digerierte den Rückstand (111 g braune Flüssigkeit) mit 350 ml Pentan, kühlte auf 0°C, dekantierte vom schwarzbraunen Bodensatz, wusch den Rückstand zweimal mit wenig Pentan und engte die vereinigten Pentanauszüge im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 55°C/8 Torr). Man erhielt so 68 g gelbbraune Flüssigkeit, die i. Hochvak. über eine Mikrodestille fraktioniert wurde. Es verblieben 16.9 g rohes **19**, $m = 2$, als farbloses Öl vom Sdp. 60–110°C/0.001 Torr [Haltepunkt bei 80°C; Gehalt an **19**, $m = 2$, ca. 10.6 g (71% bez. auf **1**, $m = 1$)]. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch aufgetrennt. Farbloses Öl, das beim Abkühlen auf –60°C kristallisiert; Schmp. 33–37°C. – IR (Film): 3070, 3040, 2992, 2972 (CH), 1772 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, CHCl₃ int.): $\delta = 0.13$ (s, 8H, Cyclopropan-H), 0.63 (AA'BB', 8H, Cyclopropan-H), 0.85 (s, 4H, unterlegt mit dem AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, Cyclopropylden-H).

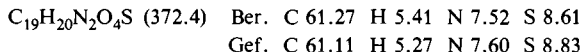


10-(4-Nitrobenzolsulfonimido)trisp[2.0.2.0.2.1]decan (**21**, $m = 0$): Zu einer Lösung von 27.1 g eines Gemisches aus Brombenzol und **5** (\equiv **19**, $m = 0$)¹⁾ (Sdp. 30–70°C/6 Torr, NMR-spektroskopisch bestimmter Gehalt an **5** ca. 9.4 g (71 mmol)¹⁾) in 120 ml wasserfreiem Acetonitril gab man 17.1 g (75 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonsäureazid³³⁾ und erhitze anschließend unter Stickstoff, Rühren und Lichtausschluß 16 h zum Sieden. Man kühlte auf 0°C, saugte den abgeschiedenen Feststoff ab, wusch zweimal mit je 20 ml Acetonitril nach und trocknete bei Raumtemp./6 Torr bis zur Gewichtskonstanz. Man erhielt so eine erste Fraktion von 17.8 g (76%) **21**, $m = 0$, als hellgelbe Kristalle vom Schmp. 213°C. Aufarbeiten der Mutterlauge lieferte zwei weitere Fraktionen von 1.8 g (7%) und 1.0 g (4%). Gesamtausb. 20.6 g (87%). Zur Analyse wurde eine Probe von 400 mg aus 15 ml Acetonitril umkristallisiert. Es verblieben 327 mg analysenreines **21**, $m = 0$, in derben, hellgelben Kristallen vom Schmp. 213–214°C. – IR (KBr): 3083, 2994 (CH), 1630 (C=N, as. NO₂), 1527 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): $\delta = 0.47$ (s, 4H, Cyclopropan-H), 0.90–2.60 (m, 8H, Cyclopropan-H), 8.23 (AA'BB', 4H, Aromaten-H). Die Topomerisierung von **21**, $m = 0$, ist bereits bei Raumtemp. behindert.

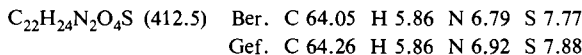


13-(4-Nitrobenzolsulfonimido)tetrasp[2.0.2.0.2.0.2.1]tridecan (**21**, $m = 1$): Zu einer Lösung von 15.7 g rohem **19**, $m = 1$ (Sdp. 80–100°C/6 Torr, Gehalt an **19**, $m = 1$, ca. 15.0 g (87 mmol)) in 80 ml wasserfreiem Acetonitril gab man 20.7 g (91 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonsäureazid³³⁾ (schwache Stickstoffentwicklung bereits bei Raumtemp.) und erhitze anschließend unter Stickstoff, Rühren und Lichtausschluß 13 h zum Sieden. Man kühlte auf 0°C, saugte den abgeschiedenen Feststoff ab, wusch zweimal mit je 15 ml Acetonitril nach und trocknete bei Raumtemp./6 Torr bis zur Gewichtskonstanz. Man erhielt so 24.4 g (75%) **21**, $m = 1$, als gelbliche Kristalle vom Schmp. 200–204°C. Aufarbeiten der Mutterlauge lieferte eine zweite Fraktion von 2.2 g (6%). Gesamtausb. 26.6 g (81%). Zur Analyse wurde eine Probe von 350 mg aus 8 ml Acetonitril umkristallisiert. Es verblieben 264 mg analysenreines **21**, $m = 1$, in derben, hellgelben Kristallen vom Schmp. 204–205°C. – IR (KBr): 3112, 3064, 2990 (CH), 1574 (breit) (C=N, as. NO₂), 1523 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): $\delta = 0.26$ (s, 8H, Cyclopro-

pan-H), 1.18 (AA'BB', 8H, Cyclopropan-H), 8.19 (AA'BB', 4H, Aromaten-H). Die Topomerisierung von **21**, $m = 1$, ist bei -40°C behindert.



16-(4-Nitrobenzolsulfonimido)pentaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecan (**21**, $m = 2$): Zu einer Lösung von 16.9 g rohem **19**, $m = 2$ (Sdp. $60-110^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr, Gehalt an **19**, $m = 2$, ca. 10.6 g (50 mmol)) in 50 ml wasserfreiem Acetonitril gab man 12.5 g (55 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonsäureazid³³⁾ (Stickstoffentwicklung bereits bei Raumtemp.) und erhitze anschließend unter Stickstoff, Rühren und Lichtausschluß 4 h zum Sieden. Man kühlte auf 0°C , ließ 2 h bei 0°C kristallisieren, saugte ab, wusch zweimal mit je 10 ml Acetonitril nach und trocknete bei Raumtemp./6 Torr bis zur Gewichtskonstanz. Man erhielt so eine erste Fraktion von 14.1 g (68%) **21**, $m = 2$, als schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. $151-153^{\circ}\text{C}$. Aufarbeiten der Mutterlauge lieferte eine zweite Fraktion von 1.0 g (5%). Gesamtausb. 15.1 g (73%). Zur Analyse wurde eine Probe von 382 mg aus 1.3 ml Acetonitril umkristallisiert. Es verblieben 349 mg analysenreines **21**, $m = 2$, in derben, hellgelben Kristallen vom Schmp. $156-157^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 3100, 3072, 2998 (CH), 1580 (breit) (C=N, as. NO_2), 1527 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.17$ (s, 4H, Cyclopropan-H), 0.30 (AA'BB', 8H, Cyclopropan-H), 1.13 (AA'BB', 8H, Cyclopropan-H), 8.21 (AA'BB', 4H, Aromaten-H). Die Topomerisierung von **21**, $m = 2$, ist bei -70°C behindert.



Trispiro[2.0.2.0.2.1]decan-10-on (**1**, $m = 0$): Man erhitze 33.2 g (0.100 mol) **21**, $m = 0$, in 260 g 5proz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung 30 min unter Stickstoff zum Sieden, goß dann in 1.4 l Wasser und extrahierte nacheinander mit 300, 200 und 200 ml Ether. Man wusch die vereinigten Extrakte zweimal mit Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 \AA und zog das Lösungsmittel vorsichtig bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer ab (Grenzvak. 6 Torr; Gefahr des Verspritzens durch plötzlich eintretende Kristallisation). Man erhielt so 14.5 g (98%) rohes **1**, $m = 0$, in schwach gelblich gefärbten Kristallen vom Schmp. $65-70^{\circ}\text{C}$, die bei $65^{\circ}\text{C}/10$ Torr sublimiert wurden. Es verblieben 13.6 g (92%) reines **1**, $m = 0$, in farblosen Kristallen vom Schmp. 71°C (Lit.^{4,6)} $69-71^{\circ}\text{C}$). IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Lit.^{4,6)}-Daten überein. – $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.77$ (C-5, C-6), 13.67 (C-1, C-2, C-8, C-9), 25.86 (C-4), 42.38 (C-3, C-7), 217.91 (C-10).

Tetraspiro[2.0.2.0.2.0.2.1]tridecan-13-on (**1**, $m = 1$): Man erhitze 26.6 g (71 mmol) **21**, $m = 1$, in 186 g 5proz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung 1 h unter Stickstoff zum Sieden, goß dann in 1 l Wasser und extrahierte nacheinander mit 250, 150 und 150 ml Ether. Man wusch die vereinigten Etherextrakte zweimal mit Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 \AA und zog den Ether vorsichtig bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer ab (Grenzvak. 6 Torr; Gefahr des Verspritzens durch schlagartig einsetzende Kristallisation) und erhielt so 13.3 g (99%) rohes **1**, $m = 1$, als schwach gelblich gefärbte Kristalle vom Schmp. $85-90^{\circ}\text{C}$. Nach Waschen mit wenig Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 91°C (Lit.³⁾ $80-87^{\circ}\text{C}$). IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Lit.³⁾-Daten überein. – $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.65$ (C-5, C-6, C-8, C-9), 13.50 (C-1, C-2, C-11, C-12), 26.97 (C-4, C-7), 35.24 (C-3, C-10), 217.0 (C-13).

Pentaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecan-16-on (**1**, $m = 2$): Man erhitze 15.1 g (36.7 mmol) **21**, $m = 2$, in 104 g 5proz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung 45 min unter Stickstoff zum Sieden, goß dann in 700 ml Wasser und extrahierte nacheinander mit 300, 150 und 100 ml Ether. Man wusch die vereinigten Etherextrakte zweimal mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und zog das Lösungsmittel vorsichtig bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer ab (Grenzvak.

6 Torr). Man erhielt so 8.3 g (99%) rohes **1**, $m = 2$, als schwach gelbliche Kristalle, die auf eine Fritte aufgebracht und dreimal mit je 3 ml Methanol gewaschen wurden. Es verblieben 6.9 g (82%) analysenreines **1**, $m = 2$, als farblose Kristalle vom Schmp. 83–85°C. – IR (KBr): 3072, 3000 (CH), 1660 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.05\text{--}0.30$ (m, 12H), 0.72 (AA'BB', 8H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.77$ (C-8, C-9), 7.02 (C-5, C-6, C-11, C-12), 15.27 (C-1, C-2, C-14, C-15), 24.44 (C-4, C-10), 25.67 (C-7), 33.67 (C-3, C-13), 210.97 (C-16).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ (228.3) Ber. C 84.16 H 8.83 Gef. C 84.14 H 8.80

16-Methylenpentaspiro[2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecan (**22**, $m = 2$): Zu einer Suspension von 1.12 g (10.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 3.57 g (10.0 mmol) trockenes Methyltriphenylphosphoniumbromid und erhitzte anschließend auf 70–80°C. Nach 2 h gab man eine Lösung von 1.37 g (6.0 mmol) **1**, $m = 2$, in 6 ml wasserfreiem Benzol zum Reaktionsgemisch, verfolgte den Umsatz gaschromatographisch (3 $\text{m} \times 1/4''$ Allglassystem, 20% OV 210 auf Varoport 30 60/80 mesh, 180°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**22**, $m = 2$) und 2.41 (**1**, $m = 2$)) und brach die Reaktion nach weiteren 2 h (mindestens 99% Umsatz nach GC-Analyse eines Probehydrolysates) ab. Man ließ abkühlen, extrahierte dreimal mit Wasser, trocknete die organische Phase über Molekularsieb 4 \AA , destillierte den Hauptteil Benzol bei Normaldruck ab (Badtemp. bis 110°C), digerierte den teilkristallinen Rückstand (5.0 g) nacheinander mit 20 ml und zweimal 10 ml Pentan, engte die vereinigten Pentanextrakte bei Normaldruck ein (Badtemp. bis 110°C) und befreite den Rückstand (1.5 g Lösung) bei Raumtemp./6 Torr von letzten Resten Lösungsmittel. Es verblieben 900 mg kristallines Rohprodukt, die auf 3.5 g Kieselgel (0.05–0.20 mm, neutral) aufgezogen und anschließend bei 80–110°C/6 Torr sublimiert wurden. Man erhielt so 700 mg (52%) analysenreines **22**, $m = 2$, als farblose Kristalle vom Schmp. 136–140°C. – IR (KBr): 3075, 3020, 3000 (CH), 1638 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.03\text{--}0.13$ (m, 12H, Cyclopropan-H), 0.42 (AA'BB', 8H, Cyclopropan-H), 4.58 (s, 2H, =CH₂).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}$ (226.4) Ber. C 90.20 H 9.80 Gef. C 90.15 H 9.74

Hexaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.0]octadecan (**2**, $n = 6$): Man gab zu einer Suspension von 6.5 g frisch hergestelltem Zink/Silber-Paar³⁴) in 15 ml wasserfreiem Ether einige Silberfäden und anschließend unter Stickstoff und Rühren 6.43 g (24 mmol) Diiodmethan. Nach 30 min selbsttätigen Siedens fügte man eine Lösung von 170 mg (0.75 mmol) **22**, $m = 2$, in 5 ml wasserfreiem Ether zum Reaktionsgemisch, hielt anschließend unter Rückfluß und verfolgte den Umsatz gaschromatographisch (2 $\text{m} \times 1/4''$ Allglassystem, 20% OV 210 auf Varoport 30 60/80 mesh, 175°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**22**, $m = 2$) und 1.71 (**2**, $n = 6$)). Man brach die Reaktion nach 1.5 h ab (mindestens 99% Umsatz nach GC), füllte mit Ether auf 20 ml auf, hydrolysierte mit 5 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, wusch die organische Phase je einmal mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknete über Molekularsieb 4 \AA und zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 35°C/6 Torr). Man erhielt so 180 mg (99%) rohes **2**, $n = 6$, als farblose Kristalle, die aus Ether umkristallisiert wurden. Es verblieben 126 mg (70%) analysenreines **2**, $n = 6$, in deren Platten vom Schmp. 111–114°C²¹). – IR (KBr): 3079, 3070, 3021, 3000 cm^{-1} (CH). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, Hexachlor-1,3-butadien, *p*-Dichlorbenzol int.): $\delta = 0.05^{22)}$ (AA'BB', $\Delta\nu = 83.3 \pm 0.2 \text{ Hz}^{23}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.3$ (C_{ax})²⁴, 10.4 (C_{äq})²⁴, 26.2 (C_{quart}). – MS (70 eV): $m/e = 240$ (8%, M⁺), 212 (100%, M – C₂H₄).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ (240.4) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.91 H 10.03

1-Cyclopropyl-dicyclopropylketon (**26**) und **2,2-Dicyclopropylcyclobutanon** (**27**): Zu einer Lösung von 4.02 g (30.0 mmol) **25**³⁵) in 50 ml wasserfreiem Acetonitril gab man 6.84 g (30.0 mmol)

4-Nitrobenzolsulfonsäureazid³³⁾ und erhitze anschließend unter Stickstoff, Rühren und Lichtausschluß 12 h zum Sieden. Man zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 80 °C/6 Torr), digerierte den Rückstand zweimal mit je 10 ml Pentan, verwarf die Extrakte und saugte erneut trocken. Das zurückgebliebene Gemisch roher Sulfonylimide wurde mit 67 g 5proz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung 3.5 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend kühlte man auf 0 °C, saugte von abgeschiedenen Feststoffen ab, engte das Filtrat ein (Badtemp. bis 60 °C/300 Torr), digerierte den Rückstand mit 15 ml Pentan, filtrierte vom Ungelösten, engte erneut ein (Badtemp. bis 30 °C/80 Torr) und erhielt so 2.75 g Lösung, von denen 275 mg durch präp. Gaschromatographie (3 m × 1/4" Allglassystem, 20% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 145 °C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**27**) und 1.17 (**26**)) aufgetrennt wurden. Man erhielt so 126 mg (28%) **26** und 54 mg (12%) **27** als analysenreine, farblose Flüssigkeiten.

26: IR (Film): 3080, 3007 (CH), 1675 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, CHCl₃ int.): δ = -0.15 – 1.10 (m, 12H), 1.20 – 1.75 (m, 1H), 2.15 – 2.65 (m, 1H).

27: IR- und ¹H-NMR-Daten stimmten mit den Lit.²⁹⁾-Daten überein.

C₁₀H₁₄O (150.2) Ber. C 79.96 H 9.33 **26:** Gef. C 79.96 H 9.44

27: Gef. C 80.03 H 9.38

7-Cyclopropylidenpentaspiro[2.0.2.1.2.0.2.0.2.1]heptadecan-17-on (**28**): Zu einer Lösung von 445 mg (1.95 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonsäureazid³³⁾ in 6.5 ml wasserfreiem Propionitril gab man 172 mg (0.65 mmol) **6**¹⁾ und erhitze anschließend unter Lichtausschluß, Stickstoff und Rühren 22 h auf 80–90 °C. Man zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 40 °C/10 Torr), erhitze den Rückstand (640 mg schwach gelblich gefärbtes, teilkristallines Öl) mit 6.0 g 5proz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung 45 min zum Sieden, ließ abkühlen, verdünnte mit 35 ml Wasser, extrahierte nacheinander mit 25 ml sowie zweimal je 10 ml Ether, wusch die vereinigten Extrakte dreimal mit je 10 ml Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 Å, destillierte den Hauptteil Ether über eine Kolonne ab und befreite den Rückstand bei 20 °C/10 Torr von letzten Resten Lösungsmittel. Man erhielt so 165 mg rohes **28** als schwach gelblich gefärbtes Öl, das in 2.2 ml Ether aufgenommen und präparativ gaschromatographisch (1 m × 1/4" Allglassystem, 8% OV 101 auf Varaport 30 60/80 mesh, 215 °C) gereinigt wurde. Farblose Kristalle vom Schmelzintervall 135–145 °C. Ausb. 58 mg (32%). Das Rohprodukt (165 mg) enthielt laut NMR neben **28** noch aromatische Verunreinigungen, wurde jedoch ohne weitere Reinigung zur Darstellung von **29** verwandt. – IR (KBr): 3084, 3007, 2971 (CH), 1678 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.20–1.20 (m).

C₂₀H₂₄O (280.2) Ber. 280.1827 Gef. 280.1827 (MS)

Hexaspiro[2.0.2.1.2.0.2.0.2.0.2.1]eicosan-7,20-dion (**29**): Man löste 140 mg rohes **28** (dargestellt aus 158 mg (0.60 mmol) **6**) in 4 ml wasserfreiem Propionitril, setzte 456 mg (2.00 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonsäureazid³³⁾ zu und erhitze anschließend unter Lichtausschluß, Stickstoff und Rühren auf 90 °C. Zur Überwachung des Reaktionsfortganges entnahm man dem Reaktionsgemisch nach 15, 39 und 64 h jeweils eine Probe von 0.2 ml, zog das Lösungsmittel ab, verseifte den Rückstand mit 1 ml 5proz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung (20 min Rückfluß), verdünnte mit 3 ml Wasser, extrahierte mit 1 ml Ether und prüfte gaschromatographisch (1 m × 1/4" Allglassystem, 8% OV 101 auf Varaport 30 60/80 mesh, 215 °C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**28**) und 1.45 (**29**)) auf das Vorliegen von **28** und **29**. Nach 64 h (Totalumsatz laut GC) brach man die Reaktion ab, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, erhitze den Rückstand (450 mg brauner Feststoff) mit 6.0 g 5proz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung 30 min zum Sieden, verdünnte nach Abkühlen mit 30 ml Wasser, extrahierte mit 15 ml sowie zweimal 10 ml Ether, wusch die vereinigten Extrakte zweimal mit je 10 ml Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 Å und zog den Ether im Rotationsverdampfer ab. Man erhielt so 86 mg rohes **29** als gelblich ge-

färbtes Öl, das in 1.5 ml Ether aufgenommen und präparativ gaschromatographisch gereinigt wurde. Farblose Kristalle vom Schmp. 218–221°C. Ausb. 21 mg (12% bez. auf **6**). – IR (KBr): 3084, 3064, 3018, 3001 (CH), 1655 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, Hexachlor-1,3-butadien, *p*-Dichlorbenzol int., +160°C): $\delta = 0.46$ (AA'BB', 8H), 0.62 (AA'BB', 8H), 1.01 (AA'BB', 8H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (296.2) Ber. 296.1776 Gef. 296.1776 (MS)

- 1) 4. Mittell.: *L. Fitjer*, Chem. Ber. **115**, 1035 (1982), vorstehend.
- 2) Auszug aus der Habilitationsschrift *L. Fitjer*, Univ. Göttingen 1979; vorläufige Mittell.: *L. Fitjer*, Angew. Chem. **88**, 804 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 763 (1976).
- 3) *J. L. Ripoll* und *J. M. Conia*, Tetrahedron Lett. **1969**, 979; *J. L. Ripoll*, *J. C. Limasset* und *J. M. Conia*, Tetrahedron **27**, 2431 (1971).
- 4) *J. M. Denis* und *J. M. Conia*, Tetrahedron Lett. **1969**, 3545.
- 5) *P. Le Perchec* und *J. M. Conia*, Tetrahedron Lett. **1970**, 1587.
- 6) *J. M. Denis*, *P. Le Perchec* und *J. M. Conia*, Tetrahedron **33**, 399 (1977).
- 7) *L. Fitjer* und *J. M. Conia*, Angew. Chem. **85**, 349 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 334 (1973).
- 8) *L. Fitjer* und *J. M. Conia*, Angew. Chem. **85**, 832 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 761 (1973).
- 9) *J. M. Denis* und *J. M. Conia*, Tetrahedron Lett. **1973**, 461.
- 10) *E. Proksch* und *A. de Meijere*, Tetrahedron Lett. **1976**, 4851.
- 11) *A. de Meijere*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **27**, 177 (1979); *A. de Meijere*, Angew. Chem. **91**, 867 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 721 (1979).
- 12) *L. Fitjer* und *D. Wehle*, Angew. Chem. **91**, 927 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 868 (1979).
- 13) *L. Fitjer* und *J. M. Conia*, Angew. Chem. **85**, 347 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 332 (1973); *A. H. Schmidt*, *U. Schirmer* und *J. M. Conia*, Chem. Ber. **109**, 2588 (1976).
- 14) *W. Kirmse* und *H. Schütte*, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968); *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff kann auch durch Nitrosierung von Cyclopropylharnstoff analog der Vorschrift zur Darstellung von *N*-Nitroso-*N*-(*trans*-2-methylcyclopropyl)harnstoff (*W. Kirmse* und *H. Urbach*, Chem. Ber. **105**, 832 (1972)) gewonnen werden.
- 15) *J. E. Mc. Murry* und *A. P. Coppolino*, J. Org. Chem. **38**, 2821 (1973).
- 16) *P. Abley*, *J. E. Byrd* und *J. Halpern*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2591 (1973); *D. Farcasiu*, *P. v. R. Schleyer* und *D. B. Ledlie*, J. Org. Chem. **38**, 3455 (1973); *E. C. Taylor*, *C. S. Chiang* und *A. Mc. Killop*, Tetrahedron Lett. **1977**, 1827.
- 17) Regioselektive Cycloadditionen von *o*-Nitrobenzolsulfonsäureazid an Methylen-¹⁸) sowie von *p*-Nitrobenzolsulfonsäureazid an Methylen- und Ethylidencycloalkane¹⁹) sind bekannt und zur Ringerweiterung herangezogen worden. Isopropylidencycloalkane addieren *p*-Nitrobenzolsulfonsäureazid jedoch nicht regioselektiv und liefern nach Verseifen der rohen Imide ein Gemisch aus 1-Acetyl-1-methylcycloalkan und 2,2-Dimethylcycloalkanon¹⁹).
- 18) *R. A. Wohl*, J. Org. Chem. **38**, 3862 (1973).
- 19) *S. P. Mc. Manus*, *M. Ortiz* und *R. A. Abramovitch*, J. Org. Chem. **46**, 336 (1981).
- 20) Ein an **21**, *m* = 1, vorgenommener Versuch einer sauren Verseifung mit 6 *N* HCl/Acetonitril (1 : 4) lieferte nach 17 h bei 30–40°C neben 50% nicht umgesetztem **21**, *m* = 1, lediglich ringgeöffnete Verseifungsprodukte.
- 21) Der in Lit.²⁾ angegebene Schmelzpunkt (211–214°C) beruht auf einem Übertragungsfehler.
- 22) Unter Verwendung der Beziehung $\delta(\text{TMS}) = \delta(p\text{-Dichlorbenzol}) - 7.10$ ppm auf TMS als Standard umgerechnet.
- 23) Die Teilanalyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wurde freundlicherweise von Herrn *W. Auf der Heyde*, Göttingen, durchgeführt.
- 24) Zuordnung in Analogie zu dem für Methylcyclohexane geltenden Befund, wonach die ^{13}C -Resonanzlinien axial ständiger Methylgruppen bei deutlich höherem Feld als die äquatorial ständiger Methylgruppen liegen. Bei Methylcyclohexan beträgt die Differenz 6 ppm (*F. L. A. Anet*, *C. H. Bradley* und *G. W. Buchanan*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 258 (1971)), bei 1,1-Dimethylcyclohexan bereits 10 ppm (*D. K. Dalling*, *D. M. Grant* und *L. F. Johnson*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3678 (1971)).
- 25) *H. Günther*, NMR-Spektroskopie, S. 248, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

- 26) Die nächsthöchste Inversionsbarriere zeigt mit $\Delta G_{333}^{\ddagger} = 17.3 \pm 0.1$ kcal/mol 1,2,3,4,5,6-Hexamethylcyclohexan bei 1,3,5-triaxialer Anordnung der Methylgruppen: *M. Mühlstädt* und *H.-J. Köhler*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3563.
- 27) Zum Mechanismus 1,3-dipolarer Cycloadditionen vgl. *R. Huisgen*, *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976).
- 28) *P. v. R. Schleyer* und *V. Buss*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5880 (1969).
- 29) *G. Rousseau*, *P. Le Perche* und *J. M. Conia*, *Tetrahedron* **34**, 3475 (1978).
- 30) *N. E. Searle*, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **4**, 424 (1963).
- 31) *E. E. Schweizer* und *J. G. Thompson*, *Chem. Commun.* **1966**, 666; *E. E. Schweizer*, *C. J. Berninger* und *J. G. Thompson*, *J. Org. Chem.* **33**, 336 (1968); zur Generierung des Ylids verwendeten wir abweichend Kalium-*tert*-butylat/Benzol.
- 32) *K. Utimoto*, *M. Tamura* und *K. Sisido*, *Tetrahedron* **29**, 1169 (1973).
- 33) *L. Horner* und *A. Christmann*, *Chem. Ber.* **96**, 388 (1963).
- 34) *J. M. Denis*, *C. Girard* und *J. M. Conia*, *Synthesis* **1972**, 549.
- 35) *N. A. Donskaya*, *T. V. Akhachinskaya* und *Y. S. Shabarov*, *J. Org. Chem. USSR* **12**, 1572 (1976); zur Generierung des Ylids verwendeten wir abweichend Kalium-*tert*-butylat/Benzol.

[234/81]