

Polyspirane, 6¹⁾

Versuche zur direkten Homologisierung von Trispiro[2.0.2.0.2.1]decan-10-on und 10-(Benzolsulfonimido)- trispiro[2.0.2.0.2.1]decan mit Diazocyclopropan²⁾

Lutz Fitjer* und Detlef Wehle

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

Eingegangen am 25. Juni 1981

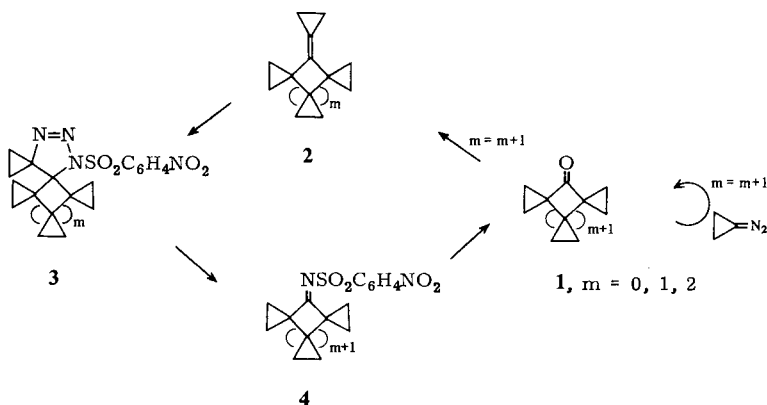
Das Keton **1**, $m=0$, reagiert mit Diazocyclopropan überwiegend unter Spiroalkylierung zu **9**, $m=0$. Der Anteil an Homologisierungsprodukt **1**, $m=1$, ist gering. Bei Verwendung des Sulfonimids **23** steigt der Anteil an **1**, $m=1$, deutlich an, jedoch bleibt auch hier die Bildung von **9**, $m=0$, dominant. Die beobachteten Produktverteilungen werden im Hinblick auf mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert.

Polyspiranes, 6¹⁾

Attempted Direct Homologation of Trispiro[2.0.2.0.2.1]decan-10-one and 10-(Benzenesulfonimido)trispiro[2.0.2.0.2.1]decane with Diazocyclopropane²⁾

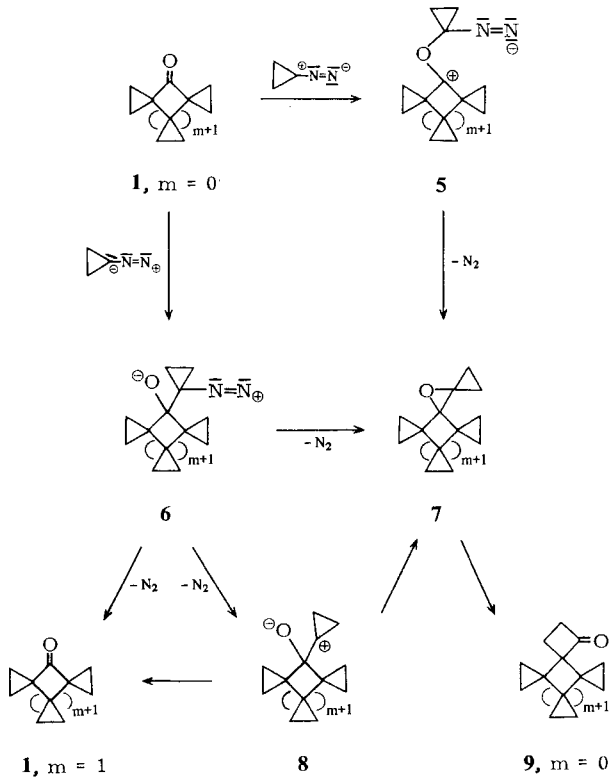
The reaction of the ketone **1**, $m=0$, with diazocyclopropane proceeds predominantly to the spiroalkylation product **9**, $m=0$, with a minor amount of the homologation product **1**, $m=1$. The use of the sulfonimide **23** significantly increases the yield of **1**, $m=1$, however the production of **9**, $m=0$, remains dominant. The product distributions are discussed in terms of possible reaction mechanisms.

Die Synthese funktionalisierter Polyspirane und [n]Rotane würde erheblich vereinfacht, wenn die schrittweise Homologisierung $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1^{1)}$ durch eine Mehrfach-



homologisierung in Form einer Eintopf-Synthese zu ersetzen wäre. Einfachste Möglichkeit hierzu schien die Umsetzung von **1**, $m=0$, mit *in situ* generiertem Diazocyclopropan³⁾ zu sein.

Homologisierungen acyclischer und cyclischer Ketone mit Diazoalkanen sind bekannt⁴⁾, führen jedoch – insbesondere bei sterisch gehinderten Ketonen – häufig zu einer die Homologisierung begleitenden Epoxidbildung. Diese läßt sich dann unterdrücken, wenn das zu homologisierende Keton zunächst mit einer Lewissäure komplexiert und erst dann mit einem Diazoalkan umgesetzt wird⁵⁾. Eine solche Arbeitsweise verlangt jedoch, daß das zur Homologisierung verwandte Diazoalkan *ex situ* eingesetzt werden kann. Dies ist bei Diazocyclopropan nicht möglich⁶⁾.















In Analogie zu den für Reaktionen von Ketonen mit Diazoalkanen diskutierten Mechanismen⁴⁾ war daher zu befürchten, daß **1**, $m=0$, nach Addition von Diazocyclopropan auf der Stufe des Diazoniumbetains **6** bzw. des Carboniumbetains **8** eine mit der Ringerweiterung konkurrierende Oxaspiropentanbildung und in deren Gefolge eine Umlagerung zu dem hier nicht erwünschten Cyclobutanonderivat **9**, $m=0$, eingehen würde. Darüber hinaus erschien eine Bildung des Oxaspiropentans **7** auch über eine Addition von Diazocyclopropan an den Carbonylsauerstoff von **1**, $m=0$, denkbar⁷⁾.

Homologisierung von Trispiro[2.0.2.0.2.1]decan-10-on

Setzte man **1**, $m=0$, mit aus zwei Moläquivalenten *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff generiertem Diazocyclopropan um, so erhielt man ein Gemisch aus 78% **9**, $m=0$, 16% **1**, $m=1$, sowie jeweils 3% der höheren Homologen **10** und **11** (vgl. Tab. 1). Tieftemperaturkristallisation aus Methanol lieferte 57% reines **9**, $m=0$.

Erhöhte man den Einsatz an *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff von zwei auf sechs Moläquivalente, so wurde **9**, $m=0$, bevorzugt weiterhomologisiert. Während der Anteil an **9**, $m=0$, von 78 auf 41% sank, stieg der seiner Folgeprodukte **10** und **11** von jeweils 3% auf nunmehr 18 bzw. 21%. Verglichen mit **9**, $m=0$, reagierte **1**, $m=1$, deut-

Tab. 1. Direkte Homologisierung von Trispiro[2.0.2.0.2.1]decan-10-on (**1**, $m=0$), 10-(Benzolsulfonimido)trispiro[2.0.2.0.2.1]decan (**23**) und Cyclobutanon (**12**); Produktverteilungen (bei **23** nach Verseifen der rohen Imide) und relative Ausbeuten (in %) bei Umsetzung mit (a) aus zwei, (b) aus sechs und (c) aus drei Äquivalenten *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff generiertem Diazocyclopropan

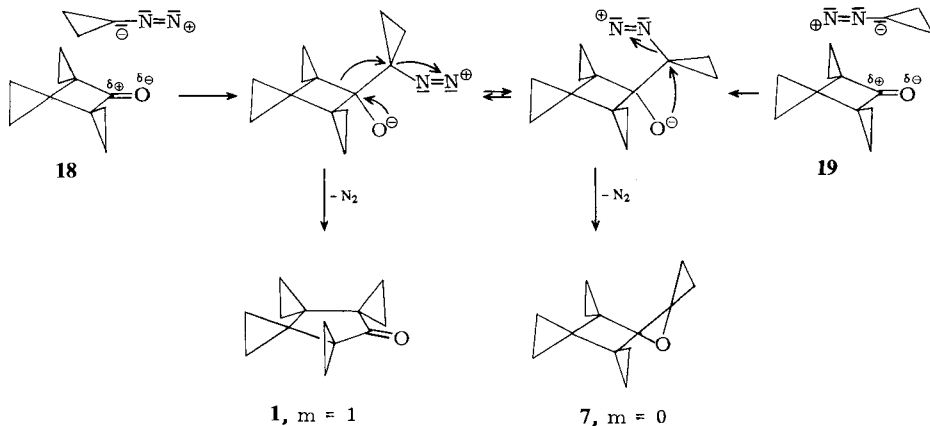
Edukte:		1 , $m=0$ (a)	1 , $m=0$ (b)	23 (a)	12 (c)	
Produkte:						
9 , $m=0$		78	41	39	13	 7
1 , $m=1$		16	16	41	14	 80
10		3	18	2		
11		3	21	18	15	 7
9 , $m=1$		-	2	-	16	 3
1 , $m=2$		-	2	-	17	 3

lich langsamer. Neben unverändert 16% **1**, $m = 1$, ließen sich jeweils lediglich 2% seiner höheren Homologen **9**, $m = 1$, und **1**, $m = 2$ nachweisen.

Bei einem Vergleich der Produktverteilungen der Homologisierungen von **1**, $m = 0$, und **9**, $m = 0$, fällt auf (vgl. Tab. 1), daß 80 – 84% **1**, $m = 0$, gegenüber nur 46% des umgesetzten **9**, $m = 0$, eine Oxaspiropentanzwischenstufe durchlaufen haben müssen.

Zur Prüfung der naheliegenden Vermutung, die Homologisierungen von **1**, $m = 0$ – eines α, α' -Dispirocyclobutanons – und **9**, $m = 0$ – eines α -Spirocyclobutanons – könnten sterisch kontrolliert sein, haben wir auch unsubstituiertes Cyclobutanon (**12**) mit Diazocyclopropan umgesetzt (vgl. Tab. 1). In Übereinstimmung mit der Erwartung reagierten nunmehr 7% des eingesetzten **12** über eine Oxaspiropentanzwischenstufe zu Spiro[3.3]heptan-1-on (**13**)⁸. Die Anteile des unter Ringerweiterung gebildeten Spiro[2.4]heptan-4-ons (**14**)⁹ sowie dessen Folgeprodukte **15**, **16**¹⁰ und **17** summierten sich dementsprechend auf 93%.

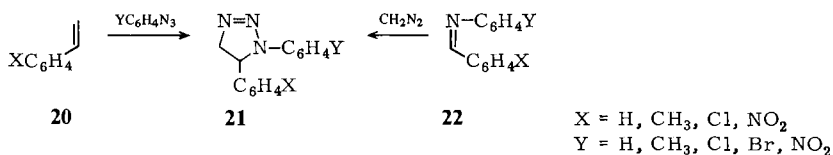
Es erscheint demnach als durchaus berechtigt, die Homologisierungen der Cyclobutanone **12**, **9**, $m = 0$, und **1**, $m = 0$, in dieser Reihenfolge als zunehmend sterisch kontrolliert zu betrachten. Ob dies auf einem durch steigende sterische Abschirmung des Carbonylkohlenstoffs erzwungenen Angriff der Diazokomponente auf den Carbonylsauerstoff beruht⁷, und/oder ob – wie für **1**, $m = 0$, dargestellt – bei einem Angriff der Diazokomponente auf den Carbonylkohlenstoff ein niedriger Substitutionsgrad einen Primärkomplex der Form **18**, ein hoher Substitutionsgrad dagegen einen Primärkomplex der Form **19** begünstigt¹¹, muß offenbleiben.



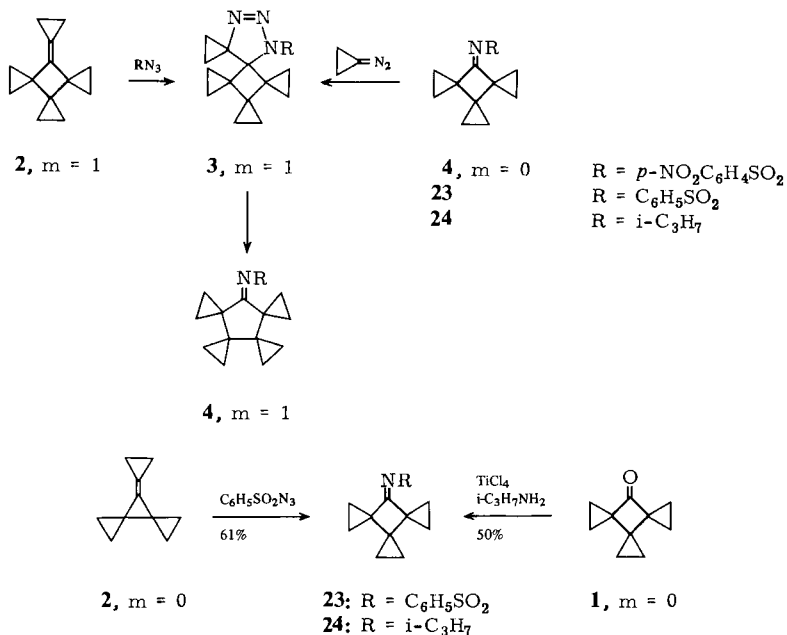
Es erscheint jedoch zweifelsfrei, daß die direkte Homologisierung von **1**, $m = 0$, mit *in situ* generiertem Diazocyclopropan mit der in Lit.¹⁾ beschriebenen schrittweisen Homologisierung präparativ nicht konkurrieren kann. Da eine Katalyse durch Lewisäuren, die über eine Komplexierung des Carbonylsauerstoffs möglicherweise die Wege **1** \rightarrow **5**, **6** \rightarrow **7** und **8** \rightarrow **7** blockiert hätte, wegen der Labilität von Diazocyclopropan nicht in Betracht kam, haben wir nach anderen Wegen gesucht, die Selektivität direkter Homologisierungen mit Diazocyclopropan zu erhöhen.

Homologisierung von 10-(Benzolsulfonimido)trispiro[2.0.2.0.2.1]decan

Anile der allgemeinen Form **22** addieren Diazomethan unter Bildung der Triazolone **21**¹²⁾, von denen einige auch durch Addition entsprechender Azide an Styrole **20** erhalten werden können¹³⁾.



Dies legte nahe zu versuchen, in die für R = *p*-NO₂C₆H₄SO₂ einheitlich verlaufende Reaktionssequenz **2**, *m* = 1 → **3**, *m* = 1 → **4**, *m* = 1¹⁾ mit **3**, *m* = 1, als hypothetischer Zwischenstufe durch eine Addition von Diazocyclopropan an **4**, *m* = 0, einzutreten, d. h. an Stelle des Ketons **1**, *m* = 0, Heteroanaloge wie **4**, *m* = 0, **23** und **24** in Homologisierungsversuche einzusetzen.



Wir erhielten **23** und **24** mit 61 bzw. 50% Ausbeute durch Umsetzung von **2**, *m* = 0, mit Benzolsulfonsäureazid bzw. aus **1**, *m* = 0, mit Titan-tetrachlorid/Isopropylamin¹⁴⁾.

Während sich das bei Versuchen zur schrittweisen Homologisierung von **2**, *m* = 0, angefallene **4**, *m* = 0,¹⁾ für Umsetzungen mit *in situ* generiertem Diazocyclopropan als zu schwer löslich erwies und das Imin **24** aus Homologisierungsversuchen unverändert zurückgewonnen wurde, reagierte das Sulfonimid **23** ähnlich schnell wie das Keton **1**, *m* = 0. Zwar zeigte eine gaschromatographische Analyse des nach Verseifen der rohen Imide erhaltenen Hydrolysates nicht die erhoffte Einheitlichkeit, jedoch wies das Ho-

mologengemisch eine gegenüber der Homologisierung von **1**, $m=0$, deutlich veränderte Produktverteilung auf (vgl. Tab. 1).

Auffällig erscheint insbesondere der auf 41% erhöhte Anteil an **1**, $m=1$, sowie der auf Kosten von **10** stark erhöhte Anteil von **11**. Beides deutet auf eine gegenüber **1**, $m=0$, stärker ausgeprägte Neigung zur Ringerweiterung hin. Gleichwohl ist zu vermuten, daß **23** mit Diazocyclopropan nicht – wie erhofft – über eine Triazolin-Zwischenstufe, sondern über **6** bzw. **8** analoge, dipolare Zwischenstufen reagiert hat.

Es sei darauf hingewiesen, daß die im Verlauf der Verseifung der rohen Imide (5proz. methanolische Kaliumhydroxidlösung, 30 min Rückfluß) gebildeten Cyclobutanone **9**, $m=0$, und **10** kondensationsanfällig sind und so dem gaschromatographischen Nachweis teilweise entzogen werden können. Wir haben jedoch festgestellt, daß dies erst dann geschieht, wenn die angegebene Hydrolysezeit von 30 min deutlich überschritten wird¹⁵⁾.

Wir haben ferner geprüft, ob **23** unter den Bedingungen der Homologisierung (etherisch-methanolische Kaliumhydroxidlösung, -10°C) Verseifung zu **1**, $m=0$, erleidet. Da dies in nur untergeordnetem Maße ($<8\%$) geschieht, ist sichergestellt, daß tatsächlich das Sulfonimid **23** und nicht das Keton **1**, $m=0$, homologisiert worden ist.

Wir danken Herrn Prof. W. Lüttke für die nachhaltige Unterstützung dieser Arbeit durch Institutsmittel 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. – $^{13}\text{C-NMR}$ -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-Mikroheitzisch. – Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

10-(Benzolsulfonimido)trispiro[2.0.2.0.2.1]decan (23): Zu einer Lösung von 1.70 g eines Gemisches aus Brombenzol und **2**, $m=0$ (Sdp. $75-80^{\circ}\text{C}/13$ Torr, NMR-spektroskopisch bestimmter Gehalt an **2**, $m=0$, ca. 1.32 g (10.0 mmol))¹⁾ in 5 ml wasserfreiem Acetonitril gab man 2.75 g (15.0 mmol) Benzolsulfonsäureazid¹⁶⁾ und erhitze anschließend unter Stickstoff, Rühren und Lichtausschluß 18 h zum Sieden. Man zog flüchtige Bestandteile i. Vak. ab (Badtemp. $80^{\circ}\text{C}/10$ Torr), digerierte den Rückstand (4.1 g braunes Öl) dreimal mit je 20 ml Pentan, verwarf die Extrakte und chromatographierte den Rückstand (3.3 g braunes, erstarrtes Öl), gelöst in 4 ml Methylenchlorid, an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Methylenchlorid (Säule 25×2.5 cm). Man erhielt so nach Abziehen des Elutionsmittels 2.0 g hellgelbes Öl, das nach 1 h durchkristallisiert war. Man digerierte mit 2 ml Methanol, brachte den Kristallbrei auf eine Fritte, saugte ab, wusch zweimal mit je 2 ml Methanol nach und trocknete bei Raumtemp./6 Torr. Es verblieben so 1.54 g analysenreines **23** in farblosen, derben Kristallen vom Schmp. $88-90^{\circ}\text{C}$. Aufarbeiten der Mutterlauge lieferte weitere 0.21 g vom Schmp. $85-90^{\circ}\text{C}$. Gesamtausbe. 1.75 g (61%). – IR (KBr): 3083, 3063, 3003 (CH), 1634 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.38$ (s, 4H, Cyclopropan-H), 0.70–2.50 (m, 8H, Cyclopropan-H), 7.35–8.10 (m, 5H, Aromaten-H). Die Topomerisierung von **23** ist bei Raumtemp. behindert.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (287.4) Ber. C 66.87 H 5.96 N 4.87 S 11.13
Gef. C 67.03 H 5.89 N 4.96 S 11.24

10-(Isopropylimino)trispiro[2.0.2.0.2.1]decan (24): Zu einer Lösung von 444 mg (3.00 mmol) **1**, $m=0$,¹⁾ in 6 ml wasserfreiem Pentan gab man 1.06 g (18.0 mmol) wasserfreies Isopropylamin, kühlte auf 0°C und tropfte anschließend innerhalb von 5 min unter Stickstoff und Rühren eine Lösung von 326 mg (1.70 mmol) Titantrichlorid in 0.5 ml Pentan zu. Man hielt noch 4 h bei 0°C, setzte dann 4 ml Pentan zum Reaktionsgemisch und rührte 2 h bei Raumtemp. nach. Man saugte vom abgeschiedenen Feststoff ab, wusch zweimal mit wenig Ether nach, engte die vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 20°C/10 Torr), digerierte den Rückstand mit 2 ml Pentan, filtrierte von wenig Ungelöstem und isolierte **24** durch präp. Gaschromatographie (2 m × 1/4" Allglassystem, 20% OV 210 auf Varaport 30 60/80 mesh, 155°C). Man erhielt so 280 mg (50%) analysenreines **24** in farblosen Kristallen vom Schmp. 70°C. – IR (KBr): 3063, 3056, 3043, 2986, 2960, 2922, 2873 (CH), 1703 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.27 (s, 4H, Cyclopropan-H), 0.40–1.45 (m, 8H, Cyclopropan-H), 1.05 (d, J = 6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 3.25 (sept, J = 6 Hz, 1H, CH(CH₃)₂).

C₁₃H₁₉N (189.3) Ber. C 82.48 H 10.12 N 7.40 Gef. C 82.48 H 10.18 N 7.45

Umsetzung von 1, m=0, mit aus zwei Äquivalenten N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff generiertem Diazocyclopropan: Zu einer Lösung von 444 mg (3.00 mmol) **1**, $m=0$,¹⁾ in 10 ml wasserfreiem Ether gab man 774 mg (6.00 mmol) N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff¹⁷⁾ und tropfte anschließend bei 0°C unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 20 min 2.5 ml 20proz. methanolische Kaliumhydroxidlösung zu. Unmittelbar nach beendeter Zugabe wusch man dreimal mit je 3 ml Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 Å, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Grenzvak. 10 Torr/20°C) und erhielt so 590 mg schwach gelblich gefärbtes Öl, das nach wenigen Minuten kristallisierte. Laut gaschromatographischer Analyse [2 m × 1/4" Allglassystem, 20% SE 30 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 190°C bzw. 1 m × 1/4" Allglassystem, 20% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 170°C; relative Retentionszeiten auf SE 30: 1.00 (**9**, $m=0$), 1.07 (**1**, $m=1$) und 2.39 (**10**, **11**); relative Retentionszeiten auf FFAP: 1.00 (**10**) und 1.18 (**11**); Response-Faktoren: 1.17 (**1**, $m=1$), 1.04 (**9**, $m=0$), 0.93 (**11**), für **10** nicht bestimmt (= 1.00)] enthält das Rohgemisch 78% **9**, $m=0$, 16% **1**, $m=1$, sowie jeweils 3% **10** und **11**. Man trennte zunächst **10** und **11** präparativ gaschromatographisch über SE 30 ab und erhielt so 435 mg eines nur noch aus **9**, $m=0$, und **1**, $m=1$, bestehenden Gemisches, aus dem **9**, $m=0$, durch Tieftemperaturkristallisation aus Methanol rein isoliert werden konnte.

Tetraspiro[2.0.2.0.2.0.3.0]tridecan-11-on (9, m=0): Farblose Kristalle vom Schmp. 74–75°C. Ausb. 323 mg (57%). – IR (CCl₄): 3067, 2993, 2947 (CH), 1780 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.17 (s, 4H, Cyclopropan-H), 0.20–0.80 (m, 8H, Cyclopropan-H), 2.25 (AA'BB', 4H, Cyclobutan-H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 5.47 (C-6, *trans* zu C-11), 5.83 (C-5, *cis* zu C-11), 5.90 (C-1, C-8, *trans* zu C-11), 7.61 (C-2, C-9, *cis* zu C-11), 19.36 (C-13), 27.45 (C-4), 30.04 (C-3, C-7), 43.47 (C-12), 71.76 (C-10), 211.34 (C-11). – MS: (70 eV): m/e = 188 (2%, M⁺), 187 (3%, M – 1), 117 (100%).

C₁₃H₁₆O (188.3) Ber. C 82.93 H 8.57 Gef. C 82.92 H 8.57

Umsetzung von 1, m=0, mit aus sechs Äquivalenten N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff generiertem Diazocyclopropan: Zu einer Lösung von 444 mg (3.00 mmol) **1**, $m=0$,¹⁾ in 30 ml wasserfreiem Ether gab man 2.32 g (18.0 mmol) N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff¹⁷⁾ und tropfte anschließend bei –10°C unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 35 min 7.5 ml 20proz. methanolische Kaliumhydroxidlösung zu. Man arbeitete wie vorstehend beschrieben auf und erhielt so 515 mg Rohprodukt als schwach gelblich gefärbtes Öl. Laut gaschromatographischer Analyse [2 m × 1/4" Allglassystem, 20% SE 30 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 205°C bzw. 1 m × 1/4" Allglassystem, 20% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 170°C; relative Retentionszeiten auf SE 30: 1.00 (**9**, $m=0$), 1.07 (**1**, $m=1$), 2.30 (**9**, $m=1$, **10**, **11**) und 2.93

(1, m = 2); relative Retentionszeiten auf FFAP: 1.00 (10), 1.18 (11) und 1.36 (9, m = 1); Response-Faktoren: 1.17 (1, m = 1), 1.04 (9, m = 0), 1.00 (1, m = 2), 0.93 (11), für 9, m = 1, und 10 nicht bestimmt (= 1.00)] enthielt das Rohgemisch 41% 9, m = 0, 16% 1, m = 1, 21% 11, 18% 10 sowie jeweils 2% 9, m = 1, und 1, m = 2. Man identifizierte 9, m = 0, 1, m = 1¹⁾ und 1, m = 2, ¹⁾nach präparativer Trennung auf SE 30 durch Vergleich ihrer ¹H-NMR-Spektren mit authentischem Material¹⁾ und unterwarf die als Gemisch angefallenen Verbindungen 9, m = 1, 10 und 11 einer präparativen Trennung auf FFAP.

Tetrspirop[2.0.2.0.2.0.3.0]tridecan-11-spiro-1'-cyclobutan-2'-on (10): 42 mg farbloses Öl. – IR (CCl₄): 3064, 2990, 2934, 2848 (CH), 1764 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, C₆H₆ int.): δ = -0.30–0.70 (m, 12H, Cyclopropan-H), 0.90–3.20 (m, 8H, Cyclobutan-H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 3.56 (C-5, C-6), 6.25, 6.85, 6.93, 7.64 (C-1, C-2, C-8, C-9), 20.30, 24.93, 25.98 (C-4', C-12, C-13), 29.19, 30.15, 32.17 (C-3, C-4, C-7), 44.16 (C-3'), 55.34 (C-10), 72.53 (C-11), 211.40 (C-2).

C₁₆H₂₀O (228.3) Ber. C 84.16 H 8.83 Gef. C 84.04 H 8.85

Tetrspirop[2.0.2.0.2.0.4.0]tetradecan-11-spiro-cyclopropan-12-on (11): 56 mg farbloses Öl. – IR (Film): 3062, 2994, 2862 (CH), 1723 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, CH₂Cl₂ int.): δ = -0.10–0.66 (m, 12H, Cyclopropan-H), 0.83 (AA'BB', 4H, Cyclopropan-H), 1.78 (AA'BB', 4H, Cyclopentan-H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 4.85 (C-5 od. C-6), 6.28 (C-1, C-8 od. C-2, C-9), 6.80 (C-5 od. C-6), 7.26 (C-1, C-8 od. C-2, C-9), 17.71 (C-2', C-3'), 27.92 (C-4), 29.10 (C-3, C-7 od. C-14), 29.43 (C-10), 29.88 (C-3, C-7 od. C-14), 31.34 (C-13), 57.77 (C-11), 218.92 (C-12).

C₁₆H₂₀O (228.3) Ber. C 84.16 H 8.83 Gef. C 84.04 H 8.91

Pentspirop[2.0.2.0.2.0.2.0.3.0]hexadecan-14-on (9, m = 1): 4 mg. – IR (CCl₄): 3072, 2995 (CH), 1780 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, CHCl₃ int.): δ = 0.03 (s, 8H, Cyclopropan-H), 0.13–0.53 (m, 8H, Cyclopropan-H), 2.17 (AA'BB', 4H, Cyclobutan-H).

Umsetzung von Cyclobutanon (12) mit aus drei Äquivalenten N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff generiertem Diazocyclopropan: Zu einer Lösung von 140 mg (2.00 mmol) Cyclobutanon in 10 ml wasserfreiem Ether gab man 774 mg (6.00 mmol) N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff¹⁷⁾ und tropfte anschließend bei -10°C unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 15 min 2.4 ml 20proz. methanolische Kaliumhydroxidlösung zu. Man hielt noch 10 min bei -10°C, wusch anschließend dreimal mit je 3 ml Wasser und trocknete über Molekularsieb 4 Å. Laut gaschromatographischer Analyse [2.5 m × 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 120°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (13), 1.40 (14), 3.57 (15), 4.21 (16) und 5.07 (17)] enthielt das rohe Reaktionsgemisch 80% 14, je 7% 13 und 15 sowie je 3% 16 und 17. Man trennte das Reaktionsgemisch nach Einengen präparativ gaschromatographisch auf und identifizierte die einzelnen Komponenten an Hand ihrer ¹H-NMR-Spektren. Die ¹H-NMR-Daten von 13⁸⁾, 14⁹⁾ und 16¹⁰⁾ stimmten mit den Lit.^{8–10)}-Daten überein.

Dispirop[2.0.3.3]decan-5-on (15): ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.35–0.60 (m, 4H, Cyclopropan-H), 1.50–2.30 (m, 8H, Cyclobutan- u. Cyclopentan-H), 2.50–3.00 (m, 2H, Cyclobutan-H).

Dispirop[2.0.2.4]decan-7-on (17): ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.25 (s, 4H, Cyclopropan-H), 0.76 (AA'BB', 4H, Cyclopropan-H), 1.50–2.20 (m, 4H, Cyclohexan-H), 2.35 bis 2.65 (m, 2H, CH₂CO).

Umsetzung von 23 mit aus zwei Äquivalenten N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff generiertem Diazocyclopropan: Zu einer Lösung von 143 mg (0.50 mmol) 23 in 5 ml wasserfreiem Ether gab man 128 mg (1.00 mmol) N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff¹⁷⁾ und tropfte anschließend bei

-10°C unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 20 min 420 µl 20proz. methanolische Kaliumhydroxidlösung zu. Nach beendeter Zugabe destillierte man den Hauptteil Ether ab (Badtemp. 80°C), versetzte den Rückstand mit 2.0 ml 5proz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung und erhitze 30 min unter Rückfluß. Man verdünnte mit 5 ml Ether, wusch dreimal mit je 1 ml Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 Å und engte ein. Laut gaschromatographischer Analyse [2 m × 1/4" Allglassystem, 20% SE 30 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 190°C bzw. 1 m × 1/4" Allglassystem, 20% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 170°C; relative Retentionszeiten auf SE 30: 1.00 (9, m=0), 1.07 (1, m=1) und 2.39 (10, 11); relative Retentionszeiten auf FFAP: 1.00 (10) und 1.18 (11)] enthielt das Reaktionsgemisch 39% 9, m=0, 41% 1, m=1, 2% 10 und 18% 11. Alle Verbindungen wurden durch Koinjektion mit jeweils authentischem Material identifiziert.

- 1) 5. Mittell.: *L. Fitjer*, Chem. Ber. **115**, 1047 (1982), vorstehend.
- 2) Auszug aus der Habilitationsschrift *L. Fitjer*, Univ. Göttingen 1979.
- 3) Homologisierungsversuche mit Diazocyclopropan sind bisher nur an Steroid-Ketonen durchgeführt worden: *P. Bladon, D. Rae und A. D. Tait*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 1468; *P. Bladon und D. Rae*, ebenda **1974**, 2240. Allerdings scheint auch die Umsetzung von Cyclohexanon mit 1,3-Bisdiazopropan über Diazocyclopropan als Zwischenstufe zu verlaufen: *J. R. Wiseman und H.-F. Chan*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4749 (1970).
- 4) *B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 712 ff., Thieme, Stuttgart 1968; *J. K. Korobizina und L. L. Rodina* in Methodicum Chemicum, Bd. 6, S. 278 ff., Thieme, Stuttgart 1974, und dort angegebene Literatur.
- 5) *E. Müller, H. Kessler und B. Zeeh*, Fortschr. Chem. Forsch. **7**, 128 (1966).
- 6) Vgl. *W. Kirmse und H. Schütte*, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968), und dort angegebene Literatur.
- 7) *C. D. Gutsche und J. E. Bowers*, J. Org. Chem. **32**, 1203 (1967).
- 8) *B. M. Trost, D. E. Keeley, H. C. Arndt und M. J. Bogdanowicz*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3088 (1977).
- 9) *R. Mayer und H. J. Schubert*, Chem. Ber. **91**, 768 (1958); *P. Lriverend und J. M. Conia*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 116; *T. Tsuij, I. Moritani, S. Nishida und G. Tadokovo*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **40**, 2344.
- 10) *P. Lriverend und J. M. Conia*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 121.
- 11) *R. S. Bly, F. B. Culp jr. und R. K. Bly*, J. Org. Chem. **35**, 2235 (1970).
- 12) *A. Mustafa*, J. Chem. Soc. **1949**, 234 (vgl. hierzu auch Lit.¹³⁾); *P. K. Kadaba und J. O. Edwards*, J. Org. Chem. **26**, 2331 (1961); *P. K. Kadaba*, Tetrahedron **22**, 2453 (1966).
- 13) *C. D. Buckley*, J. Chem. Soc. **1954**, 1850.
- 14) *D. Pocar, R. Stradi und P. Trimarco*, Tetrahedron **31**, 2427 (1975).
- 15) Die Konzentration an 9, m=0, ist nach einer Hydrolysezeit von 30 min maximal, fällt jedoch anschließend über 91% ihres Maximalwertes nach 2 h auf 29% ihres Maximalwertes nach 18 h ab. 10 ist nach 18 h nicht mehr nachweisbar, 1, m=1, und 11 zeigen auch nach 18 h keinen Konzentrationsverlust.
- 16) *Th. Curtius und J. Rissom*, J. Prakt. Chem. **125**, 303, 311 (1930).
- 17) *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff wurde abweichend von Lit.⁶⁾ durch Nitrosierung von Cyclopropylharnstoff mit Natriumnitrit analog der Vorschrift zur Darstellung von *N*-Nitroso-*N*-(*trans*-2-methylcyclopropyl)harnstoff [*W. Kirmse und H. Urbach*, Chem. Ber. **105**, 832 (1972)] hergestellt.

[241/81]