

Chem. Ber. 117, 203–221 (1984)

Polyspirane, 7¹⁾**Umlagerungskaskaden, 2²⁾: Von Polyspiranen zu Polycyclen – Sechsfache 1,2-Verschiebungen an funktionalisierten Pentaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecanen***Lutz Fitjer**^a, *Detlef Wehle*^a, *Mathias Noltemeyer*^b, *Ernst Egerl*^b und *George M. Sheldrick**^bInstitut für Organische Chemie der Universität Göttingen^a,

Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen^b,

Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 22. März 1983

Die Pentaspirohexadecane **3a, b** können über **7a, b** in **8a, b** umgelagert werden. **7a, b** sind potentielle Vorläufer des [6.4]Coronans **1**. **7a** und **8a** wurden zu **7d** bzw. **8e** benzyliert, die Molekülstrukturen von **7d** und **8e** röntgenographisch bestimmt. **7a, b** und **8a, b** sind all-*cis*-konfiguriert, **7a** und **7b** enthalten die Hydroxylgruppe *axial* gebunden. Die Gesamtumlagerungen von **3a, b** können demnach als sechsfache 1,2-Verschiebungen unter Inversion am jeweiligen Ausgangs- und Endpunkt der Umlagerung beschrieben werden.

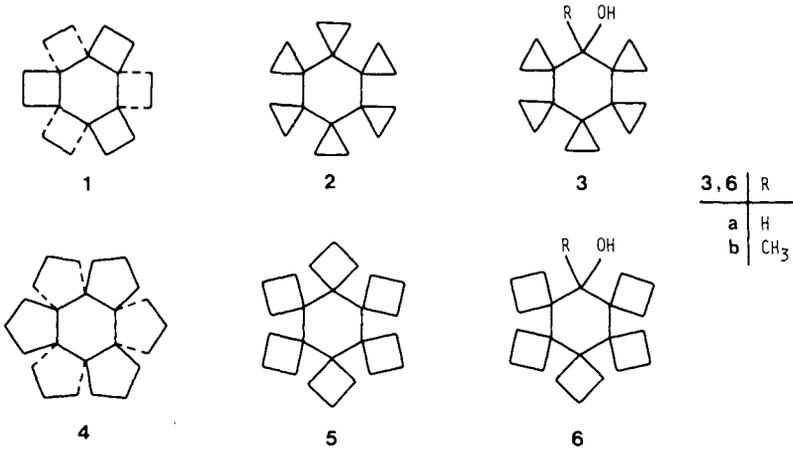
Polyspiranes, 7¹⁾**Cascade Rearrangements, 2²⁾: From Polyspiranes to Polycycles –****Sixfold 1,2-Shifts in Functionalized Pentaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecanes**

The pentaspirohexadecanes **3a, b** may be rearranged to **8a, b** via **7a, b**, which are potential precursors of the [6.4]coronane **1**. **7a** and **8a** were benzyliated to give **7d** and **8e**, respectively, the molecular structures of which were determined by X-ray analysis. **7a, b** and **8a, b** adopt the all-*cis*-configuration. **7a** and **7b** contain axial hydroxyl groups. The overall rearrangements of **3a, b** may thus be described in terms of sixfold 1,2-shifts with inversion at both the migration origins and termini.

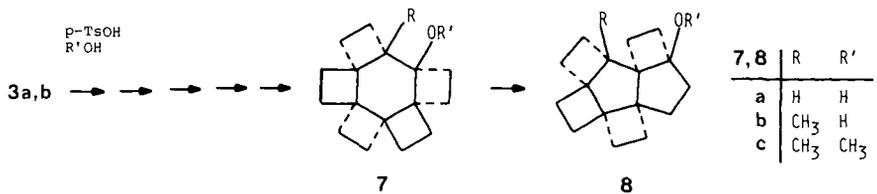
Polycyclische Kohlenwasserstoffe, bei denen ein Zentralring der Kantenzahl m ($m = 4, 6, 8, \dots$) mit m peripheren Ringen der Kantenzahl n ($n = 3, 4, 5, \dots$) so verknüpft ist, daß jede Kante des Zentralringes zugleich Kante eines peripheren Ringes ist ($[m.n]$ Coronane³⁾), sind bisher nicht bekannt. Diese Verbindungen besitzen eine ungewöhnliche Topologie und lassen interessante chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften erwarten. Beispiele sind das [6.4]Coronan **1** sowie das [6.5]Coronan **4**.

Die Coronane **1** bzw. **4** sind Isomere der Polyspirane **2** ([6]Rotan)⁴⁾ bzw. **5** und lassen sich aus diesen formal durch jeweils sechs simultane Ringerweiterungen ableiten. Schon allein dieser Umstand gebietet, Umlagerungskaskaden⁵⁾ geeignet funktionalisierter Polyspirane als mögliche Schlüsselsequenzen zum Aufbau von **1** und **4** in Erwägung zu

ziehen. Wir haben damit begonnen, eine solche Möglichkeit durch Synthese der Polyspirane **3a, b** und **6a, b**⁶⁾ sowie Versuche zu deren Umlagerung zu prüfen, und berichten hier über die Synthese und Umlagerung von **3a, b**.



Orientierende Versuche zur Auslösung von Umlagerungskaskaden an **3b** hatten ergeben²⁾, daß dieses Polyspiran bei Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure in Aceton/Wasser bzw. Methanol in gegen weitere Umlagerungen stabile Polycyclen übergeht, denen wir auf Grund ihrer Bildungsweise⁷⁾ sowie ihrer spektroskopischen Daten die Strukturen **7b** bzw. **7c** zugeordnet hatten. Wir haben jedoch nun gefunden, daß die Endprodukte der Umlagerung von **3b** in Aceton/Wasser bzw. Methanol nicht die Strukturen **7b** bzw. **7c**, sondern die Strukturen **8b** bzw. **8c** besitzen.

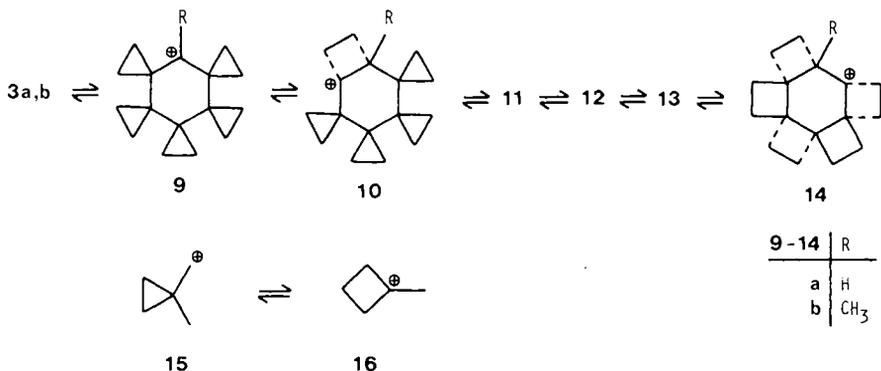


Wir machten diese Beobachtung bei Versuchen zur Umlagerung von **3a**, haben jedoch hier, sowie bei einer erneuten Untersuchung der Umlagerung von **3b**, auch die Endprodukte der Umlagerung von **3a, b** erwarteten Hexacyclen **7a** bzw. **7b** isolieren können.

Synthese und Umlagerung von **3a, b**

Wir gingen bei unseren Versuchen zur Umlagerung von **3a, b** von der Vorstellung aus, daß diese Verbindungen in die Polycyclopropylmethyl-Kationen **9a** bzw. **9b** überführbar sein würden, die ihrerseits als Teilstruktur die eines 1-Methylcyclopropylmethyl-Kations **15** besitzen. Von diesem Ion ist bekannt⁸⁾, daß es schneller in das um > 2 kcal/mol stabilere 1-Methylcyclobutyl-Kation **16** übergeht, als es durch Solventien abgefän-

gen wird. Es erschien demnach als durchaus wahrscheinlich, daß **9a** und **9b** über eine Kette reversibler Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen mit **14a** bzw. **14b** im Gleichgewicht stehen würden, die ihrerseits diesem Gleichgewicht durch Addition von Nucleophilen entziehbar erschienen.



Wir haben diese Vorstellungen am Beispiel sauer katalysierter Umlagerungen von **3a, b** in Aceton/Wasser bzw. von **3b** in Methanol überprüft und hierzu zunächst die Ausgangsalcohole hergestellt.

a) Synthese von **3a, b**

Wir erhielten **3a** und **3b** in Ausbeuten von 90 bzw. 96% jeweils aus **17^d** durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. durch Umsetzung mit Methylolithium in Ether.

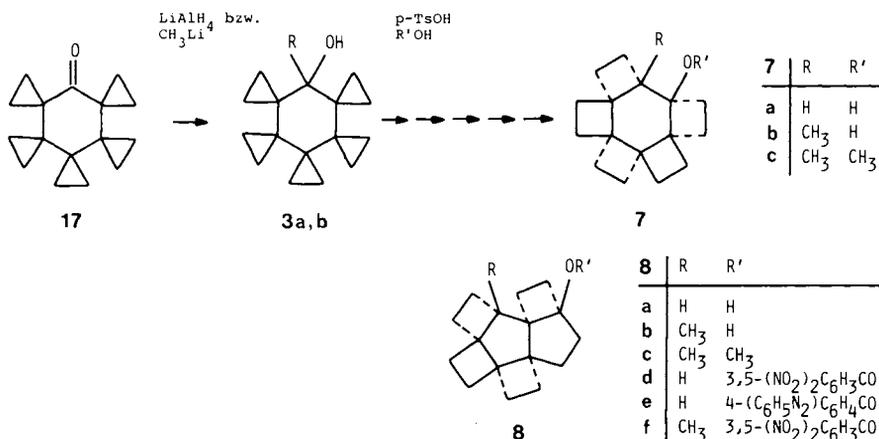
Beide Alkohole liegen nach Ausweis ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bei 0°C in einer fixierten Sesselform vor und enthalten den jeweils größeren Substituenten (OH bei **3a** bzw. CH₃ bei **3b**) äquatorial gebunden [$\delta_{13C-16} = 85.87$ (**3a**) bzw. 71.71 (**3b**)]. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3a** – nicht jedoch das von **3b** – zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur. Die chemische Verschiebung des Methinprotons 16-H kann hier als stereochemische Sonde dienen [$\delta_{16-H_a} = 2.05$ (0°C), $\delta_{16-H_{a,c}} = 2.48$ (+ 155°C)].

b) Endprodukte der Umlagerung von **3a, b**

Hielt man Lösungen von **3a** und **3b** in Aceton/Wasser (4:1) bzw. von **3b** in Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure bei 60°C, so gingen beide Alkohole innerhalb von 48 h (**3b**) bzw. 120 h (**3a**) in gegen weitere Umlagerungen stabile Produkte über, bei denen es sich nach Ausweis ihrer IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- sowie massenspektroskopischen Daten um hexacyclische Alkohole bzw. Ether jeweils gleicher Verknüpfung und Stereochemie handeln mußte. Es lag nahe, diese Hexacyclen als über eine fünffache Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerung entstanden zu denken und ihnen die Struktur **7a**, **7b²⁾** und **7c²⁾** zuzuweisen.

Selbst wenn jedoch keinerlei Zweifel bezüglich ihrer Struktur mehr bestanden hätten, so wäre noch immer die Frage zu klären gewesen, um welche von jeweils zwei denkba-

ren Diastereomeren es sich bei **7a–c** handelt, zumal hiervon eine Klärung von Stereochemie und Mechanismus der Umlagerung zu erwarten war.



Wir haben daher die Endprodukte der Hydrolyse von **3a, b** mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid bzw. 4-(Phenylazo)benzoylchlorid umgesetzt, die Erhaltung der Stereochemie der gebildeten Ester ¹³C-NMR-spektroskopisch überprüft und anschließend das gut kristallisierende 4-Phenylazobenzoat des durch Umlagerung von **3a** entstandenen Alkohols einer Kristallstrukturanalyse unterworfen. Hierbei zeigte sich (vgl. kristallographischer Teil), daß wir das 4-Phenylazobenzoat **8e** eines zu **7a** isomeren hexacyclischen Alkohols **8a** in Händen hielten. Damit erscheint zweifelsfrei, daß die Endprodukte der Umlagerung von **3a, b** in Aceton/Wasser bzw. von **3b** in Methanol nicht die Strukturen **7a, b** bzw. **7c**, sondern die Strukturen **8a, b** bzw. **8c** besitzen.

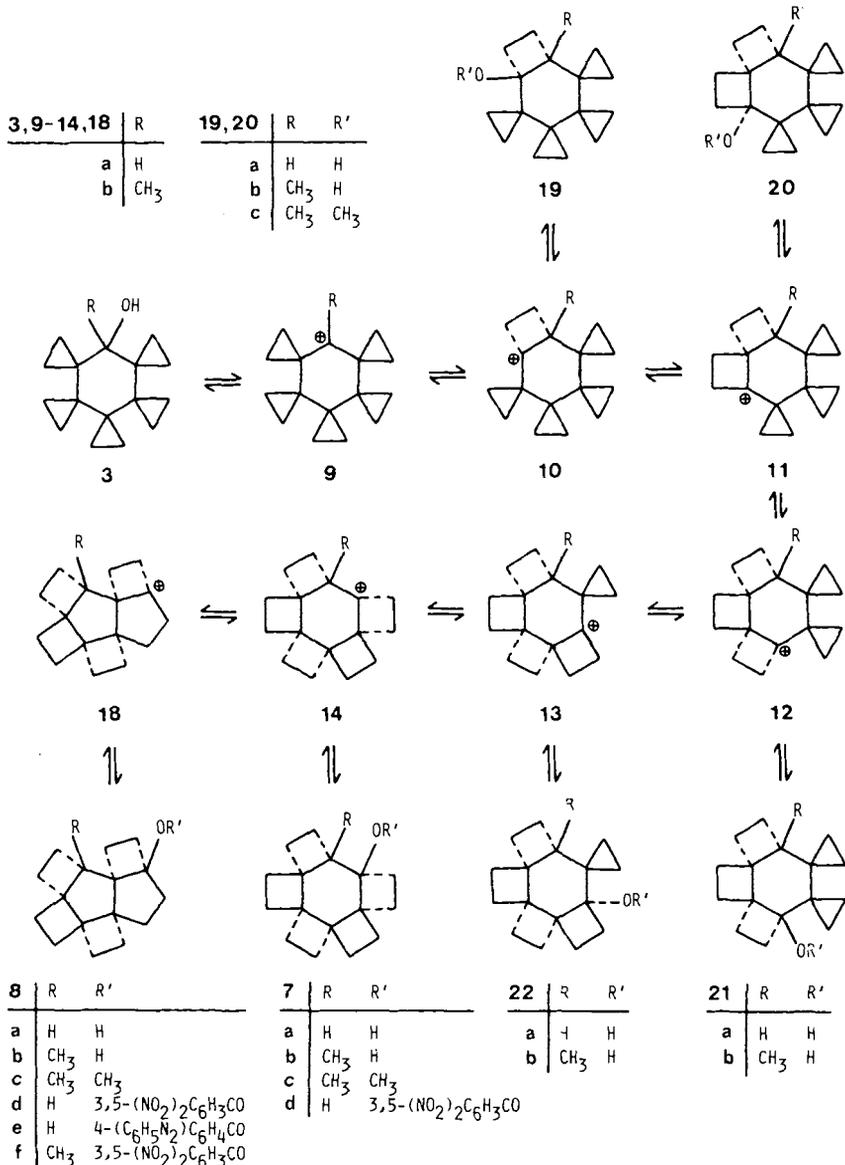
c) Zwischenprodukte der Umlagerung von **3a, b**

Umlagerungen des in **7a–c** enthaltenen Bicyclo[4.2.0]oct-2-yl-Gerüsts in das in **8a–c** enthaltene Bicyclo[3.3.0]oct-2-yl-Gerüst sind bekannt und zur Synthese cyclopentanoider Systeme genutzt worden⁹⁾. Es erschien danach als durchaus möglich, daß die beobachtete Bildung von **8a–c** an ein zwischenzeitliches Auftreten von **7a–c** gebunden war.

Wir haben deshalb die Endstadien der Umlagerungen von **3a** und **3b** in Aceton/Wasser (4:1) näher untersucht und hierzu die Umlagerungen zu einem Zeitpunkt unterbrochen, als dünnschichtchromatographisch neben den Endprodukten (**8a** bzw. **8b**) jeweils nurmehr zwei Vorstufen nachweisbar waren. Wie haben beide Reaktionsgemische säulenchromatographisch aufgearbeitet und hierbei neben **8a** bzw. **8b** jeweils einen weiteren Alkohol isoliert, der keinen Dreiring mehr enthielt. Diese Alkohole zeigten ¹³C-NMR-Spektren, die sie als untereinander verknüpfungsgleich, zugleich jedoch als Gerüstisomere der Hexacyclen **8a** bzw. **8b** auswiesen.

Zu ihrer näheren Charakterisierung haben wir den aus **3a** entstandenen Alkohol mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid umgesetzt, die Erhaltung der Stereochemie des gebildeten Esters ¹³C-NMR-spektroskopisch überprüft und anschließend auch hier eine Kristall-

strukturanalyse durchgeführt. Hierbei ergab sich (vgl. kristallographischer Teil), daß wir diesmal das 3,5-Dinitrobenzoat **7d** eines in einer Sesselkonformation fixierten Hexacyclus **7a** mit *axial* ständiger Hydroxylgruppe in Händen hielten. Bei dem durch Umlagerung von **3b** entstandenen Vorendprodukt muß es sich demnach um **7b** handeln. Die nahezu übereinstimmenden chemischen Verschiebungen der die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatome von **7a** ($\delta_{13C-13} = 72.19$) und **7b** ($\delta_{13C-13} = 73.32$) lassen als sicher erscheinen, daß auch **7b** die Hydroxylgruppe *axial* gebunden enthält.



Aus dem Reaktionsgemisch der Umlagerung von **3a** isolierten wir neben den Hexacyclen **8a** (12%) und **7a** (63%) den Pentacyclus **22a** (10%), aus dem Reaktionsgemisch der Umlagerung von **3b** neben **8b** (10%) und **7b** (12%) ein 4:1-Gemisch der Tetra- bzw. Pentacyclen **21b** bzw. **22b** (40%). Zusammen mit dem bereits früher²⁾ als Zwischenprodukt der Umlagerung von **3b** in Methanol isolierten Bicyclus **19c** sind damit

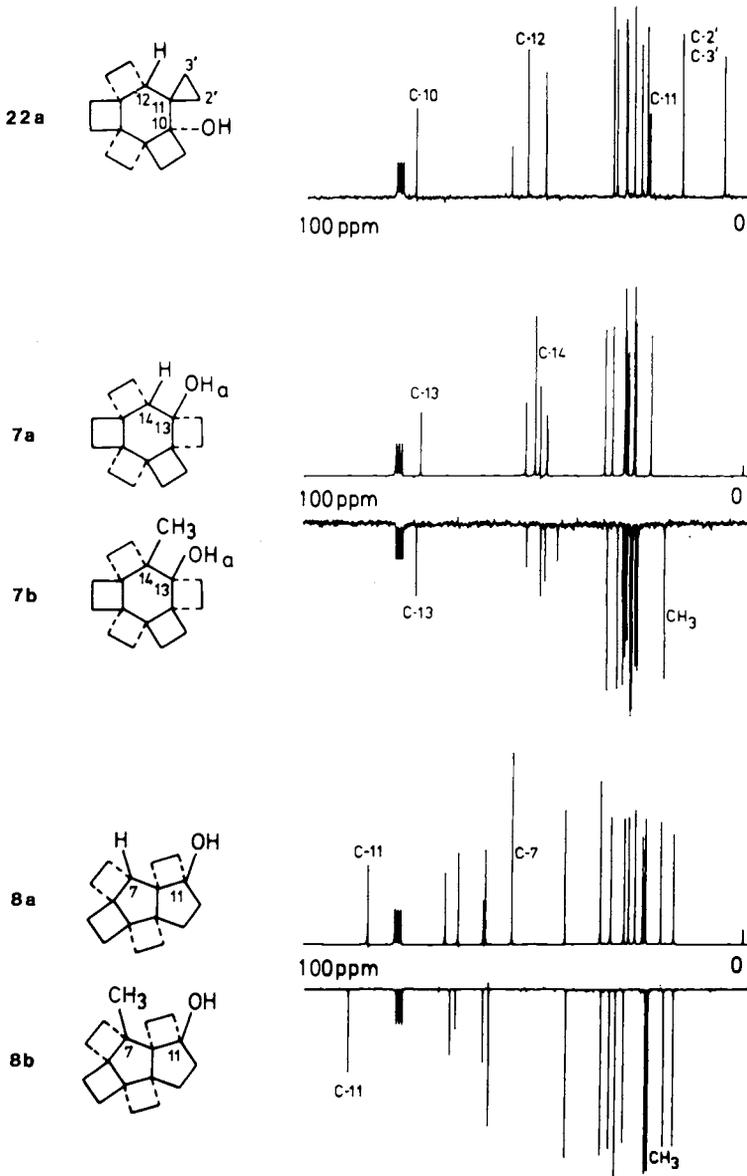


Abb. 1. ¹³C-NMR-Spektren (50.3 MHz, CDCl₃) von **22a**, **7a**, **7b**, **8a** und **8b**

fünf der sieben im Verlaufe der Umlagerungen **3a, b** → **8a, b** notwendig zu durchlaufenden Zwischenstufen **9**–**14** sowie **18** in Form von Solvolyseprodukten bekannt.

d) Strukturkorrelationen

Wie bereits erwähnt, wurden die Strukturen der durch Umlagerung von **3a, b** in Aceton/Wasser bzw. von **3b** in Methanol erhaltenen Hexacyclen **7a, 7b, 8a, 8b** und **8c** über Kristallstrukturanalysen des 3,5-Dinitrobenzoates **7d** von **7a** bzw. des 4-Phenylazobenzoates **8e** von **8a** in Verbindung mit einer ¹³C-NMR-spektroskopischen Korrelation gelöst. Dies ist in Abb. 1 am Beispiel der Hexacyclenpaare **7a/7b** und **8a/8b** demonstriert.

Es sei hier zunächst daran erinnert, daß die durch Kristallstrukturanalysen charakterisierten Benzoate **7d** bzw. **8e** durch basenkatalysierte Alkohololyse der entsprechenden Säurechloride dargestellt wurden und daher die Alkohole **7a** bzw. **8a** in unveränderter Stereochemie incorporiert enthalten. Dies bedeutet für **7a** eine *axial* ständige Hydroxylgruppe, für **8a** eine nahezu ekliptische Stellung von Methinproton 7-H und Hydroxylgruppe (vgl. kristallographischer Teil). Letzteres macht sich im ¹H-NMR-Spektrum von **8a** durch eine extreme Tieffeldverschiebung von 7-H bemerkbar ($\delta_{7,H} = 2.87$).

Aus einem ¹³C-NMR-spektroskopischen Vergleich folgt nun unmittelbar (s. Abb. 1), daß die Hexacyclen **7b** bzw. **8b** eine mit **7a** bzw. **8a** identische Verknüpfung und Stereochemie besitzen müssen. Bezüglich der Stellung der Hydroxylgruppe von **7b** erscheint signifikant, daß sich die chemische Verschiebung des die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms C-13 beim Übergang von **7a** zu **7b** nur unwesentlich ändert ($\Delta\delta_{C-13}(\mathbf{7b}/\mathbf{7a}) = +1.1$ ppm). Mit $\delta_{C-13}(\mathbf{7a}) = 72.2$ als Grundwert sowie den in Lit.¹⁰⁾ für methylsubstituierte Cyclohexane angegebenen Inkrementen und Korrekturtermen errechnet sich für $\delta_{C-13}(\mathbf{7b})$ bei unverändert *axialer* Stellung der Hydroxylgruppe ein Wert von 73.2 ppm. Dem steht ein experimentell bestimmter Wert von 73.3 ppm gegenüber. Dies läßt als sicher erscheinen, daß auch **7b** die Hydroxylgruppe *axial* gebunden enthält.

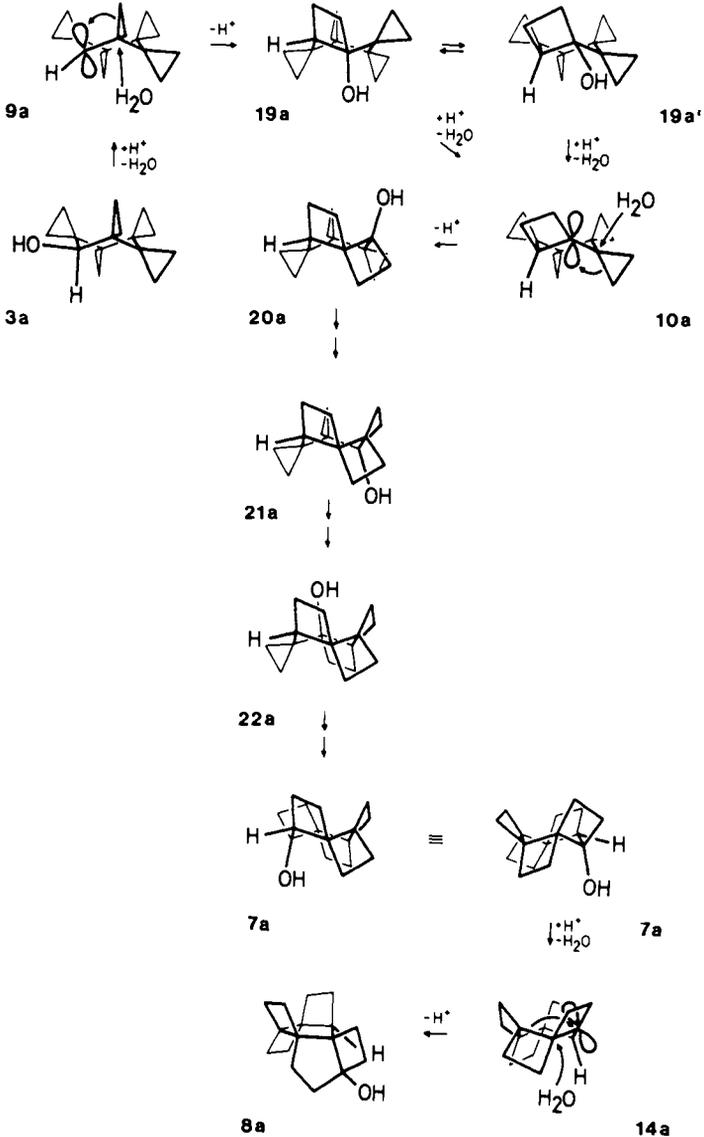
In Abb. 1 mit aufgeführt ist das ¹³C-NMR-Spektrum von **22a**. An diesem Spektrum wird deutlich, daß sich der Anellierungsgrad der im Verlaufe der Umlagerungen anfallenden Oligocyclen unmittelbar aus der Zahl und Multiplizität der bei hohem Feld verbliebenen Resonanzlinien spiroanellierter Dreiringe ablesen läßt. Für **22a** sind dies drei Resonanzlinien für C-2', C-3' und C-11¹¹⁾. Die Strukturzuordnung für **21b** und **22b** ist ähnlich einfach.

e) Der Mechanismus der Umlagerungen **3a, b** → **7a, b** → **8a, b**

Auffälligste Merkmale der Umlagerungen **3a, b** → **7a, b** → **8a, b** sind die Diastereospezifität bei der Bildung von **7a, b** – es werden ausschließlich die Diastereomere mit *axial* ständiger Hydroxylgruppe gebildet – sowie die Regioselektivität bei deren Umlagerung in **8a, b**.

Wir erklären diese Befunde am Beispiel der Umlagerung von **3a** wie folgt: **3a** geht durch Ionisierung in ein trigonal planares Kation **9a** über, dessen sesselförmiger¹²⁾ Zentralring die 1,2-Verschiebung einer *axialen*¹³⁾ Bindung eines der beiden dem kationischen Zentrum benachbarten Dreiringe¹⁴⁾ provoziert. Rückseitenangriff im Reaktions-

gemischt vorhandenen Wassers invertiert den Ausgangspunkt der Umlagerung und führt zu einem Bicyclus **19a**, der einen *cis*-anellierten Cyclobutanring sowie eine *axial* ständige Hydroxylgruppe trägt. Ob dieser Bicyclus in der angegebenen Primärkonformation verbleibt, oder aber zu **19a'** invertiert, wissen wir nicht.

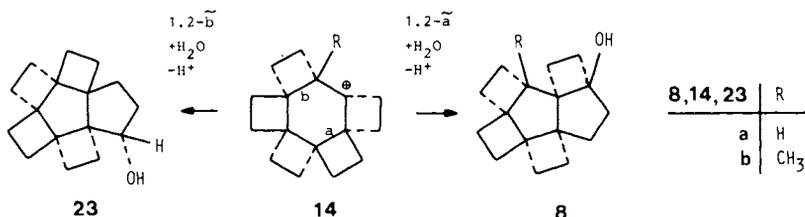


Eine für den Fortgang der Umlagerung notwendige Ionisierung erscheint aus beiden Konformationen heraus möglich. Erfolgt sie aus **19a**, so muß sie von einer Inversion begleitet sein, erfolgt sie aus **19a'**, so ist keine weitere Inversion mehr nötig. Beide Wege

führen zu einem bicyclischen Kation **10a**, das im Cyclopropylmethyl-Teil eine mit **9a** vergleichbare Geometrie besitzt. Wiederum wird eine *axiale* Bindung gebrochen, wiederum wird der Ausgangspunkt der Umlagerung invertiert. Es resultiert ein Tricyclus **20a**, der nun zwei *cis*-anellierte Cyclobutanringe sowie eine wiederum *axial* ständige Hydroxylgruppe zeigt.

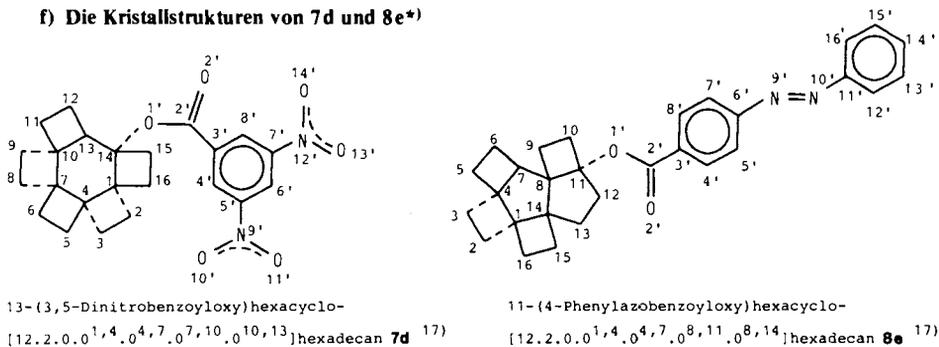
Es erscheint evident, daß Folgeschritte, die nach einem zu **19a** → **19a'** → **10a** → **20a** und/oder **19a** → **10a** → **20a** analogen Muster ablaufen, über **21a** und **22a** zu einem Hexacyclus **7a** führen müssen, der neben fünf *cis*-anellierten Cyclobutanringen eine noch immer *axial* ständige Hydroxylgruppe trägt. Unabhängig vom Weg kann demnach jede der vier konsekutiven Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen **19a** → **20a** → **21a** → **22a** → **7a** als eine 1,2-Verschiebung unter Inversion am Ausgangs- und Endpunkt der Umlagerung angesehen werden.

Der Hexacyclus **7a** erscheint konformativ stabil und damit zum Durchlaufen einer zu **19a** → **19a'** → **10a** analogen Sequenz nicht mehr befähigt¹⁵⁾. Seine Umlagerung zu **8a** sollte daher durch eine Ionisierung unter gleichzeitiger Inversion eingeleitet werden. Es resultiert ein hexacyclisches Kation **14a**, das nun durch selektive 1,2-Verschiebung der Kante a sowie durch einen Rückseitenangriff des Nucleophils auf den Ausgangspunkt der Umlagerung in **8a** übergeht.



Eine 1,2-Verschiebung der Kante b, die zu einem Isomeren **23a** mit *trans*-verknüpftem Bicyclo[3.3.0]oct-2-yl-Teilgerüst hätte führen müssen, haben wir nicht beobachtet. Dies gilt ebenso für die Umlagerung von **3b**, die ausschließlich **8b** liefert. Wir führen dies auf eine für **23a, b** zu erwartende erhebliche Spannungsenergie zurück¹⁶⁾.

f) Die Kristallstrukturen von **7d** und **8e***



*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50455, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von 13-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)hexacyclo[12.2.0.0^{1,4}.0^{4,7}.0^{7,10}.0^{10,13}]hexadecan (**7d**)¹⁷ verdeutlichen die konformative Spannung in einem mit fünf Vierringen anellierten Cyclohexanderivat (Tab. 1–3). Der Sechsring liegt zwar in der Sesselform vor (Abb. 2), doch die Torsionswinkel sind gegenüber ungespannten Systemen halbiert und die Bindungswinkel entsprechend aufgeweitet (Mittelwert 118°). Darüberhinaus sind die Bindungsabstände mit Ausnahme der nichtüberbrückenden Bindung C(13)–C(14) relativ groß.

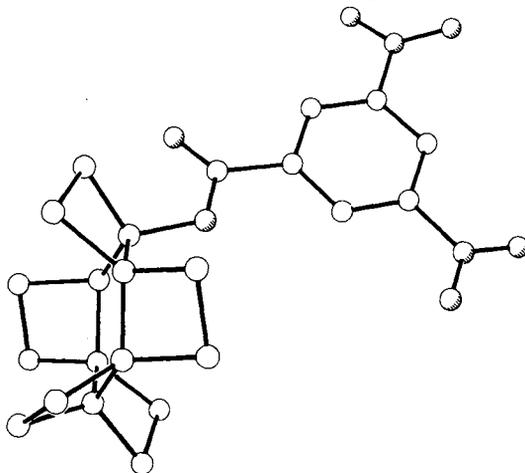


Abb. 2. Molekülbild von **7d** ohne Wasserstoffatome (Stickstoff- und Sauerstoffatome leicht schraffiert)

Die weitgehende Planarisierung des Sechsrings verkleinert die Winkel zwischen *cis*-ständigen Substituentenatomen und damit die Torsionswinkel innerhalb der Vierringe auf Werte zwischen 13.8 und 20.8°. In dieser Anordnung schließen benachbarte Vierringe einen Winkel von etwa 90° miteinander ein. Auffallend sind die relativ großen Bindungswinkel zu *axialen* Kohlenstoffatomen und die Winkel innerhalb der Vierringe, die alle kleiner als 90° sind. Der Substituent an C(14) steht *axial* und ist durch eine *trans*-Stellung bezüglich C(1)–C(14) charakterisiert. Auf die Röntgenstrukturanalyse eines mit **7d** verwandten *cis*-Tris-[2.2.2]- σ -homobenzols sei hingewiesen¹⁸⁾.

Tab. 1. Bindungslängen (pm) von **7d** mit Standardabweichungen

C(1)–C(2)	154.3(4)	C(1)–C(4)	154.1(4)
C(1)–C(14)	155.8(4)	C(1)–C(16)	154.8(4)
C(2)–C(3)	153.8(5)	C(3)–C(4)	154.5(4)
C(4)–C(5)	153.7(4)	C(4)–C(7)	154.3(4)
C(5)–C(6)	153.7(4)	C(6)–C(7)	153.6(4)
C(7)–C(8)	154.5(4)	C(7)–C(10)	154.2(4)
C(8)–C(9)	153.6(5)	C(9)–C(10)	153.4(4)
C(10)–C(11)	153.9(4)	C(10)–C(13)	154.2(4)
C(11)–C(12)	152.5(5)	C(12)–C(13)	156.0(4)
C(13)–C(14)	151.7(4)	C(14)–C(15)	152.9(4)
C(14)–O(1')	147.6(3)	C(15)–C(16)	154.2(5)
O(1')–C(2')	133.5(4)	C(2')–O(2')	120.0(4)
C(2')–C(3')	150.2(4)	C(3')–C(4')	138.8(5)
C(3')–C(8')	138.2(4)	C(4')–C(5')	136.8(4)
C(5')–C(6')	137.5(4)	C(5')–N(9')	147.7(4)
C(6')–C(7')	136.5(5)	C(7')–C(8')	137.4(4)
C(7')–N(12')	148.5(4)	N(9')–O(10')	121.6(4)
N(9')–O(11')	122.1(4)	N(12')–O(13')	121.0(3)
N(12')–O(14')	121.9(4)		

Tab. 2.
Bindungswinkel (Grad) von **7d**
mit Standardabweichungen

C(2)-C(1)-C(4)	88.8(2)	C(2)-C(1)-C(14)	117.1(2)
C(4)-C(1)-C(14)	118.6(2)	C(2)-C(1)-C(16)	120.9(2)
C(4)-C(1)-C(16)	127.1(2)	C(14)-C(1)-C(16)	87.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)	88.5(2)	C(2)-C(3)-C(4)	88.9(2)
C(1)-C(4)-C(3)	88.4(2)	C(1)-C(4)-C(5)	116.8(2)
C(3)-C(4)-C(5)	121.6(2)	C(1)-C(4)-C(7)	118.3(2)
C(3)-C(4)-C(7)	125.9(2)	C(5)-C(4)-C(7)	89.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)	89.2(2)	C(5)-C(6)-C(7)	89.3(2)
C(4)-C(7)-C(6)	89.0(2)	C(4)-C(7)-C(8)	117.3(2)
C(6)-C(7)-C(8)	121.1(2)	C(4)-C(7)-C(10)	117.6(2)
C(6)-C(7)-C(10)	126.0(2)	C(8)-C(7)-C(10)	88.8(2)
C(7)-C(8)-C(9)	89.0(2)	C(8)-C(9)-C(10)	89.4(2)
C(7)-C(10)-C(9)	89.2(2)	C(7)-C(10)-C(11)	115.9(2)
C(9)-C(10)-C(11)	123.0(2)	C(7)-C(10)-C(13)	118.3(2)
C(9)-C(10)-C(13)	125.5(2)	C(11)-C(10)-C(13)	88.0(2)
C(10)-C(11)-C(12)	88.9(2)	C(11)-C(12)-C(13)	87.8(2)
C(10)-C(13)-C(12)	87.5(2)	C(10)-C(13)-C(14)	119.5(2)
C(12)-C(13)-C(14)	121.8(3)	C(1)-C(14)-C(13)	116.0(2)
C(1)-C(14)-C(15)	89.0(2)	C(13)-C(14)-C(15)	117.4(2)
C(1)-C(14)-O(1')	110.3(2)	C(13)-C(14)-O(1')	107.4(2)
C(15)-C(14)-O(1')	115.9(2)	C(14)-C(15)-C(16)	88.7(2)
C(1)-C(16)-C(15)	88.8(2)	C(14)-O(1')-C(2')	117.9(2)
O(1')-C(2')-O(2')	125.6(3)	O(1')-C(2')-C(3')	111.3(3)
O(2')-C(2')-C(3')	123.1(3)	C(2')-C(3')-C(4')	122.1(3)
C(2')-C(3')-C(8')	118.1(3)	C(4')-C(3')-C(8')	119.8(3)
C(3')-C(4')-C(5')	118.7(3)	C(4')-C(5')-C(6')	122.9(3)
C(4')-C(5')-N(9')	118.4(3)	C(6')-C(5')-N(9')	118.6(3)
C(5')-C(6')-C(7')	116.7(3)	C(6')-C(7')-C(8')	123.0(3)
C(6')-C(7')-N(12')	118.5(3)	C(8')-C(7')-N(12')	118.5(3)
C(3')-C(8')-C(7')	118.8(3)	C(5')-N(9')-O(10')	118.1(3)
C(5')-N(9')-O(11')	117.8(3)	O(10')-N(9')-O(11')	124.1(3)
C(7')-N(12')-O(13')	117.7(3)	C(7')-N(12')-O(14')	117.4(2)
O(13')-N(12')-O(14')	124.9(3)		

Tab. 3.
Ausgewählte Torsionswinkel
(Grad) von **7d**
mit Standardabweichungen

C(14)-C(1)-C(4)-C(7)	27.5(4)
C(16)-C(1)-C(4)-C(5)	21.5(4)
C(2)-C(1)-C(14)-O(1')	-12.0(3)
C(4)-C(1)-C(14)-C(13)	-29.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	17.5(2)
C(1)-C(4)-C(7)-C(10)	-24.5(4)
C(3)-C(4)-C(7)-C(8)	-18.2(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-13.8(2)
C(4)-C(7)-C(10)-C(13)	24.3(4)
C(6)-C(7)-C(10)-C(11)	15.9(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	14.1(2)
C(7)-C(10)-C(13)-C(14)	-27.6(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-20.8(2)
C(10)-C(13)-C(14)-C(1)	29.7(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	26.1(4)
C(12)-C(13)-C(14)-O(1')	158.8(2)
C(1)-C(14)-C(15)-C(16)	18.5(2)
C(1)-C(14)-O(1')-C(2')	155.6(2)

Auch die geometrischen Daten von 11-(4-Phenylazobenzoyloxy)hexacyclo[12.2.0.0^{1,4}.0^{4,7}.0^{8,11}.0^{8,14}]hexadecan (**8e**)¹⁷⁾ lassen Spannungen innerhalb des hexacyclischen Molekülgerüsts erkennen (Tab. 4 – 6). Die beiden *cis*-kondensierten Fünfringe sind am besten durch Twist-Konformationen zu beschreiben, wobei C(7)/C(8) bzw. C(12)/C(13) von der ebenen Anordnung am deutlichsten abweichen. Die ekliptische Stellung der Substituenten ist noch stärker ausgeprägt als in **7d** (Abb. 3); insbesondere fällt auf, daß die an C(1) – C(4) und C(8) – C(11) anellierten Vierringe planar sind. Der Substituent an C(11), dessen erstes Atom O(1') nahezu ekliptisch zu C(7) steht, zeichnet sich vor allem durch eine bemerkenswerte Torsion (41°) der beiden aromatischen Sechsringe um die N = N-Bindung aus.

Tab. 4. Bindungslängen (pm) von **8e** mit Standardabweichungen

C(1)-C(2)	153.7(4)	C(1)-C(4)	156.0(3)
C(1)-C(14)	156.5(4)	C(1)-C(16)	153.3(3)
C(2)-C(3)	152.8(3)	C(3)-C(4)	153.1(4)
C(4)-C(5)	152.8(4)	C(4)-C(7)	154.2(4)
C(5)-C(6)	153.2(5)	C(6)-C(7)	154.8(4)
C(7)-C(8)	152.3(3)	C(8)-C(9)	154.6(4)
C(8)-C(11)	156.1(3)	C(8)-C(14)	153.7(2)
C(9)-C(10)	153.5(4)	C(10)-C(11)	153.6(4)
C(11)-C(12)	151.6(3)	C(11)-O(1')	145.8(2)
C(12)-C(13)	151.7(3)	C(13)-C(14)	153.3(3)
C(14)-C(15)	155.4(3)	C(15)-C(16)	153.1(4)
O(1')-C(2')	134.2(3)	C(2')-O(2')	120.2(3)
C(2')-C(3')	149.2(3)	C(3')-C(4')	138.6(3)
C(3')-C(8')	138.3(4)	C(4')-C(5')	137.0(3)
C(5')-C(6')	136.3(4)	C(6')-C(7')	138.0(4)
C(6')-N(9')	148.1(3)	C(7')-C(8')	139.2(4)
N(9')-N(10')	120.1(3)	N(10')-C(11')	149.4(3)
C(11')-C(12')	137.8(4)	C(11')-C(16')	136.7(3)
C(12')-C(13')	137.7(4)	C(13')-C(14')	137.8(4)
C(14')-C(15')	136.7(4)	C(15')-C(16')	136.8(4)

Tab. 5.
Bindungswinkel (Grad) von **8e**
mit Standardabweichungen

C(2)-C(1)-C(4)	89.5(2)	C(2)-C(1)-C(14)	124.5(2)
C(4)-C(1)-C(14)	106.8(2)	C(2)-C(1)-C(16)	125.6(2)
C(4)-C(1)-C(16)	122.5(2)	C(14)-C(1)-C(16)	89.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)	90.1(2)	C(2)-C(3)-C(4)	90.9(2)
C(1)-C(4)-C(3)	89.2(2)	C(1)-C(4)-C(5)	121.2(2)
C(3)-C(4)-C(5)	126.8(3)	C(1)-C(4)-C(7)	106.7(2)
C(3)-C(4)-C(7)	125.3(2)	C(5)-C(4)-C(7)	89.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)	89.6(2)	C(5)-C(6)-C(7)	88.8(2)
C(4)-C(7)-C(6)	88.5(2)	C(4)-C(7)-C(8)	109.1(2)
C(6)-C(7)-C(8)	118.7(2)	C(7)-C(8)-C(9)	120.1(2)
C(7)-C(8)-C(11)	119.4(2)	C(9)-C(8)-C(11)	89.0(2)
C(7)-C(8)-C(14)	107.0(2)	C(9)-C(8)-C(14)	115.1(2)
C(11)-C(8)-C(14)	105.0(2)	C(8)-C(9)-C(10)	90.6(2)
C(9)-C(10)-C(11)	90.3(2)	C(8)-C(11)-C(10)	90.0(2)
C(8)-C(11)-C(12)	107.8(2)	C(10)-C(11)-C(12)	118.7(2)
C(8)-C(11)-O(1')	112.9(2)	C(10)-C(11)-O(1')	114.4(2)
C(12)-C(11)-O(1')	111.1(2)	C(11)-C(12)-C(13)	104.6(2)
C(12)-C(13)-C(14)	105.6(2)	C(1)-C(14)-C(8)	108.0(2)
C(1)-C(14)-C(13)	118.8(2)	C(8)-C(14)-C(13)	106.2(2)
C(1)-C(14)-C(15)	88.5(2)	C(8)-C(14)-C(15)	119.9(2)
C(13)-C(14)-C(15)	115.1(2)	C(14)-C(15)-C(16)	90.1(2)
C(1)-C(16)-C(15)	90.6(2)	C(11)-C(16)-C(2')	115.9(2)
O(1')-C(2')-O(2')	124.2(2)	O(1')-C(2')-C(3')	112.4(2)
O(2')-C(2')-C(3')	123.4(2)	C(2')-C(3')-C(4')	116.5(2)
C(2')-C(3')-C(8')	124.0(2)	C(4')-C(3')-C(8')	119.4(2)
C(3')-C(4')-C(5')	121.3(3)	C(4')-C(5')-C(6')	119.2(3)
C(5')-C(6')-C(7')	121.1(2)	C(5')-C(6')-N(9')	113.9(2)
C(7')-C(6')-N(9')	124.8(3)	C(6')-C(7')-C(8')	119.7(3)
C(3')-C(8')-C(7')	119.4(2)	C(6')-N(9')-N(10')	111.3(2)
N(9')-N(10')-C(11')	109.3(2)	N(10')-C(11')-C(12')	125.2(2)
N(10')-C(11')-C(16')	114.6(2)	C(12')-C(11')-C(16')	120.2(2)
C(11')-C(12')-C(13')	119.4(2)	C(12')-C(13')-C(14')	120.2(3)
C(13')-C(14')-C(15')	119.5(2)	C(14')-C(15')-C(16')	120.7(2)
C(11')-C(16')-C(15')	120.0(2)		

Tab. 6.
Ausgewählte Torsionswinkel
(Grad) von **8e**
mit Standardabweichungen

C(14)-C(1)-C(4)-C(7)	-4.3(2)
C(16)-C(1)-C(4)-C(5)	-3.1(4)
C(2)-C(1)-C(14)-C(13)	-25.0(2)
C(4)-C(1)-C(14)-C(8)	-5.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-3.7(2)
C(1)-C(4)-C(7)-C(8)	12.8(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	15.3(2)
C(4)-C(7)-C(8)-C(14)	-16.2(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(11)	-158.2(2)
C(7)-C(8)-C(11)-O(1')	9.8(3)
C(14)-C(8)-C(11)-C(12)	6.6(2)
C(7)-C(8)-C(14)-C(1)	13.2(2)
C(9)-C(8)-C(14)-C(15)	50.4(3)
C(11)-C(8)-C(14)-C(13)	13.9(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	2.1(1)
C(8)-C(11)-C(12)-C(13)	-24.6(3)
C(8)-C(11)-O(1')-C(2')	168.9(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	33.3(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(8)	-29.5(2)
C(1)-C(14)-C(15)-C(16)	8.4(2)

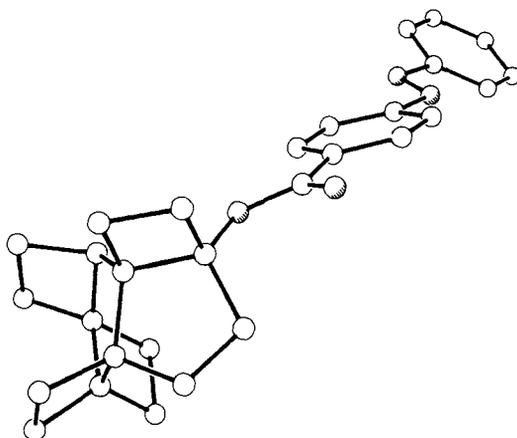


Abb. 3. Molekülbild von **8e** ohne Wasserstoffatome (Stickstoff- und Sauerstoffatome leicht schraffiert)

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, daß Polyspirane, die über eine Abfolge 1,1-verknüpfter dreigliedriger Ringe verfügen, multiplen 1,2-Verschiebungen zugänglich sind, die zur Synthese polycyclischer Systeme neuartiger Topologie genutzt werden können. Die Umlagerungen verlaufen stereospezifisch und führen im Falle von **3a, b** zu potentiellen Vorläufern des [6.4]Coronans **1**.

Die Auslösbarkeit multipler 1,2-Verschiebungen erscheint nicht auf Polyspirane mit einer Abfolge dreigliedriger Ringe beschränkt.

So ist bekannt¹⁹⁾, daß tertiäre Cycloalkylkationen bei Ringgrößen von 4 und 5 unter schrittweiser Ringerweiterung, bei Ringgrößen von 9, 8 und 7 dagegen unter schrittweiser Ringverengung jeweils in Cyclohexylkationen als thermodynamisch stabilste Kationen übergehen.

Es muß demnach als durchaus wahrscheinlich gelten, daß auch an Polyspiranen mit von **3a, b** abweichenden Ringgrößen Umlagerungskaskaden ausgelöst werden können. Wir haben damit begonnen, von dieser Möglichkeit speziellen Gebrauch zu machen und prüfen zur Zeit die Verwendbarkeit von **6a, b** zur Darstellung des [6.5]Coronans **4**⁶⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Personal- und Sachmittel (Projekte Fi 191/4/6-3), dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung und für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums (E. E.) sowie Herrn Dr. P. G. Jones für seine Hilfe bei der Datensammlung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 225. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 und XL-200. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL-100 und XL-200; die Multiplizitäten wurden mit den in Lit.¹¹⁾ angegebenen Techniken bestimmt. – Massenspektren: Atlas CH-4. – Gaschromatographische Trennungen: Varian 920 und Intersmat IGC 16. – Integrationen: Spectra Physics Autolab System I. – Säulenchromatographische Trennungen: Fraktionssammler ISCO 1850. – *R_F*-Werte: DC-Fertigfolien Polygram SIL G/UV₂₅₄, Machery & Nagel; Anfärbung mit 3.5proz. Molybdätophosphorsäure, Merck. – Schmelzpunkte: Büchi-Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli. – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Pentaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecan-16-ol (3a): Zu einer Suspension von 0.19 g (5.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml wasserfreiem Ether tropfte man unter Stickstoff und unter Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 1.14 g (5.0 mmol) Pentaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecan-16-on (**17**)⁴⁾ in 15 ml wasserfreiem Ether und kochte nach Abklingen der exothermen Reaktion 30 min unter Rückfluß. Man ließ abkühlen, tropfte nacheinander 200 µl Wasser, 200 µl 15proz. Natriumhydroxidlösung und 600 µl Wasser zum Reaktionsgemisch, filtrierte ab, wusch den Rückstand mit wenig Ether, engte die vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 30 °C/10 Torr) und chromatographierte den Rückstand (1.14 g schwach gelblicher Feststoff) an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Methylenchlorid (Säule 40 × 3 cm). Man vereinigte alle **3a** enthaltenden Eluate (*R_F* = 0.10; Kontrolle durch DC), zog das Lösungsmittel ab und erhielt so 1.04 g (90%) reines **3a** als farblosen Feststoff vom Schmp. 168–172 °C (Kapillare). – IR (CCl₄): 3647 (schwach, OH_a), 3611 (stark, OH_c), 3076, 3000, 2905, 2870 (CH). – ¹H-NMR (200 MHz, symm. C₂D₂Cl₄, symm. C₂H₂Cl₄ int.²⁰⁾, 0 °C: δ = –0.55 bis –0.30 (m, 6H), –0.05 bis 0.15 (m, 4H), 0.30–0.70 (m, 10H), 2.05 (s, 1H, 16-H_d), 2.40 (s, 1H, OH_c); +155 °C: δ = –0.30 bis –0.05 (m, 6H), 0.10–0.70 (m, 14H), 1.98 (s, 1H, OH_{a,e}), 2.48 (s, 1H, 16-H_{a,e}). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, symm. C₂D₂Cl₄²⁰⁾, 0 °C (+140 °C): δ = –0.85 (0.52), 1.08 (2.20), 4.99 (4.71), 10.48 (8.85), 10.73 (9.21), 10.81 (9.34) (C_{sek.}), 21.95 (22.56), 25.34 (25.50), 26.72 (26.94) (C_{quart.}), 85.87 (83.88) (C-16). – MS (70 eV): *m/e* = 230 (4%, M⁺), 202 (100%, M⁺ – C₂H₄).

C₁₆H₂₂O (230.4) Ber. C 83.43 H 9.62 Gef. C 83.57 H 9.59

16-Methylpentaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecan-16-ol (3b): Zu einer Lösung von 1.14 g (5.0 mmol) Pentaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecan-16-on (**17**)⁴⁾ in 40 ml wasserfreiem Ether

tropfte man unter Stickstoff und unter Rühren innerhalb von 5 min 5.0 ml (8.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Ether. Nach Abklingen der exothermen Reaktion rührte man noch 15 min nach, hydrolysierte anschließend mit 2 ml Wasser, wusch die organische Phase zweimal mit je 2 ml Wasser, trocknete über Molekularsieb 3 Å, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und erhielt so 1.17 g (96%) rohes **3b** als schwach gelblichen Feststoff vom Schmp. 276–278 °C (Kapillare). Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (3 m × 1/4" Allglassystem, 15% OV 210 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 180 °C). Farbloser Feststoff vom Schmp. 282–283 °C (Kapillare). – IR (CCl₄): 3634 (OH_d), 3076, 3005, 2953, 2922, 2863 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = -0.50 bis -0.10 (m, 8H), 0.15–0.65 (m, 11H), 1.55 (s, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 0.94, 1.11, 1.55, 7.60, 10.73, 12.73 (C_{sek.}), 24.90 (CH₃), 25.52, 26.70, 29.87 (C_{quart.}), 71.71 (C-16). – MS (70 eV): m/e = 244 (2%, M⁺), 216 (100%, M⁺ – C₂H₄).

C₁₇H₂₄O (244.4) Ber. C 83.55 H 9.90 Gef. C 83.44 H 9.89

Umlagerung von 3a in Aceton/Wasser – Pentacyclo[10.2.0.0^{1,4}.0^{4,7}.0^{7,10}]tetradecan-11-spirocyclopropan-10-ol (**22a**), Hexacyclo[12.2.0.0^{1,4}.0^{4,7}.0^{7,10}.0^{10,13}]hexadecan-13-ol-(a) (**7a**) und Hexacyclo[12.2.0.0^{1,4}.0^{4,7}.0^{8,11}.0^{8,14}]hexadecan-11-ol (**8a**): Zu einer Lösung von 921 mg (4.00 mmol) **3a** in 50 ml Aceton/Wasser (4:1) gab man 253 mg (1.33 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und erhitzte zum Sieden. Man verfolgte den Umsatz dünnenschichtchromatographisch [Laufmittel: Pentan/Aceton (10:1); R_F-Werte: 0.29 (**22a**), 0.25 (**7a**), 0.22 (**8a**) und 0.19 (**3a**)] und brach die Reaktion ab, als nurmehr **22a**, **7a** (dominant) und **8a** nachweisbar waren (24 h). Man versetzte mit 300 ml Wasser, extrahierte zweimal mit je 75 ml Pentan, trocknete über Molekularsieb 3 Å, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und erhielt so 910 mg eines nahezu farblosen Feststoffes, der in 4.0 ml Pentan/Aceton (10:1) gelöst und an Kieselgel (0.043–0.060 mm) in Pentan/Aceton (10:1) (Säule 90 × 3.5 cm) chromatographiert wurde. 60 mg **22a**, 440 mg **7a** und 40 mg **8a** fielen rein an, während 120 mg **22a/7a** und 190 mg **7a/8a** ungetrennt blieben. Man vereinigte die Mischfraktionen, chromatographierte erneut und erhielt so weitere 30 mg **22a**, 140 mg **7a** und 70 mg **8a**. Je 20 mg **22a/7a** und **7a/8a** blieben auch hier ungetrennt. **22a**, **7a** und **8a** kristallisierten aus Aceton nach vorsichtigem Unterschichten mit Wasser in zentimeterlangen, farblosen Nadeln. Gesamtausbeuten: 90 mg (10%) **22a**, 580 mg (63%) **7a** und 110 mg (12%) **8a**. Hielt man einen Ansatz von 230 mg (1.00 mmol) **3a** unter sonst gleichen Bedingungen 120 h unter Rückfluß, so isolierte man 179 mg (78%) **8a**.

22a: Schmp. 178–179 °C (Kapillare). – IR (KBr): 3400 (breit, OH_{ass.}), 3080, 3000–2800 cm⁻¹ (CH). – IR (CCl₄): 3604 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.25–0.55 (m, 3H, Cyclopropan-H), 0.75–0.85 (m, 1H, Cyclopropan-H), 1.30–2.55 (m, 18H, Cyclobutan-H, OH). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 4.49, 13.96 (Cyclopropan-C_{sek.}), 21.19 (Cyclopropan-C_{quart.}), 21.78, 23.05, 24.63, 26.27, 26.40, 26.52, 28.55, 29.34 (Cyclobutan-C_{sek.}), 44.54, 44.65, 48.62, 52.15 (C_{quart.}), 73.49 (C-10). – MS (70 eV): m/e = 230 (2%, M⁺), 202 (37%, M⁺ – C₂H₄), 174 (100%).

7a: Schmp. 211–212 °C (Kapillare). – IR (KBr): 3380 (breit, OH_{ass.}), 3000–2820 cm⁻¹ (CH). – IR (CCl₄): 3609 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.60–2.10 (m, 20H, Cyclobutan-H, OH), 2.15–2.35 (m, 2H, Cyclobutan-H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 20.63, 24.03, 24.36, 25.60, 26.10, 26.17, 26.42, 26.44, 29.20, 30.89 (C_{sek.}), 43.92, 44.06, 45.49, 48.72 (C_{quart.}), 46.62 (C_{tert.}), 72.19 (C-13). – MS (70 eV): m/e = 230 (1%, M⁺), 202 (17%, M⁺ – C₂H₄), 79 (100%).

8a: Schmp. 128–129 °C (Kapillare). – IR (KBr): 3300 (breit, OH_{ass.}), 3000–2800 cm⁻¹ (CH). – IR (CCl₄): 3610 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.25–2.15 (m, 21H, CH₂, OH), 2.80–2.95 (m, 1H, 7-H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 15.48, 18.36,

21.71, 22.29, 23.93, 25.34, 26.32, 29.39, 31.77, 39.75 (C_{sek}), 51.66 (C_{tert}), 57.57, 58.00, 63.60, 66.51 (C_{quart}), 83.69 (C-11). – MS (70 eV): $m/e = 230$ (22%, M^+), 202 (62%, $M^+ - C_2H_4$), 41 (100%).

$C_{16}H_{22}O$ (230.4) Ber. C 83.43 H 9.63 **22a**: Gef. C 83.53 H 9.62

7a: Gef. C 83.61 H 9.74

8a: Gef. C 83.58 H 9.67

Umlagerung von 3b in Aceton/Wasser – 10-Methylspiro[tetracyclo[8.2.0.0^{1,4}.0^{6,7}]dodecan-8,1':9,1''-biscyclopropan]-7-ol (21b), 12-Methylpentacyclo[10.2.0.0^{1,4}.0^{6,7}.0^{7,10}]tetradecan-11-spirocyclopropan-10-ol (22b), 14-Methylhexacyclo[12.2.0.0^{1,4}.0^{6,7}.0^{7,10}.0^{10,13}]hexadecan-13-ol-(a) (7b) und 7-Methylhexacyclo[12.2.0.0^{1,4}.0^{6,7}.0^{8,11}.0^{8,14}]hexadecan-11-ol (8b): Zu einer Lösung von 196 mg (0.80 mmol) **3b** in 10 ml Aceton/Wasser (4:1) gab man 51 mg (0.27 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und erhitzte zum Sieden. Man verfolgte den Umsatz dünnenschichtchromatographisch [Laufmittel: Pentan/Aceton (10:1); R_F -Werte: 0.39 (**3b**), 0.36 (**7b**), 0.30 (**21b/22b**) und 0.25 (**8b**)] und brach die Reaktion nach 2 h ab. Zu diesem Zeitpunkt waren lediglich **21b/22b** (dominant), **7b** und **8b** deutlich nachweisbar. Man versetzte mit 30 ml Wasser, extrahierte zweimal mit je 15 ml Pentan, wusch die vereinigten Extrakte zweimal mit je 10 ml Wasser, trocknete über Molekularsieb 3 Å, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, löste den Rückstand (180 mg Feststoff) in 2.0 ml Pentan/Aceton (10:1) und chromatographierte an Kieselgel (0.043–0.060 mm) in Pentan/Aceton (10:1) (Säule 90 × 3.5 cm). 24 mg (12%) **7b**, 20 mg (10%) **8b** und 78 mg (40%) eines 4:1-Gemisches aus **21b** und **22b** fielen rein an, während 17 mg (9%) **21b/22b/8b** ungetrennt blieben. Hielt man den gleichen Ansatz 24 h unter Rückfluß, so isolierte man 106 mg (54%) **8b**. **7b** und **8b** wurden vollständig charakterisiert, **21b** und **22b** lediglich ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.

21b/22b: 4:1-Gemisch amorpher Feststoffe. – ^{13}C -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, $-35^\circ C$): **21b**: $\delta = -1.01, 1.44, 9.34, 14.50$ (Cyclopropan- C_{sek}), 17.61 (CH_3), 20.22, 23.40 (Cyclopropan- C_{quart}), 24.04, 24.29, 24.41, 25.22, 26.57, 27.11 (Cyclobutan- C_{sek}), 40.79, 43.99, 52.02 (C_{quart}), 74.16 (C-7); **22b**: $\delta = 2.16, 8.70$ (Cyclopropan- C_{sek}), 18.83 (CH_3), 23.15 (Cyclopropan- C_{quart}), 22.38, 23.40, 24.15, 24.72, 26.04, 26.29, 28.96, 30.72 (Cyclobutan- C_{sek}), 38.45, 44.58, 46.53, 50.48 (C_{quart}), 74.94 (C-10); eine Erhöhung der Meßtemperatur von $-35^\circ C$ auf $+20^\circ C$ führte zu einer ausgeprägten Verbreiterung der Resonanzlinien von **21b**, nicht jedoch der von **22b**.

7b: Amorpher Feststoff. – IR (CCl_4): 3619 (OH), 3000–2820 cm^{-1} (CH). – 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, $CHCl_3$ int.): $\delta = 1.15$ (d, 3H, $J = 0.8$ Hz, CH_3), 1.40–2.20 (m, 21H, Cyclobutan-H, OH), 2.30–2.45 (m, 1H, Cyclobutan-H). – ^{13}C -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 17.76$ (CH_3), 23.71, 24.17, 24.90, 25.19, 25.33, 26.07, 26.52, 26.94, 28.22, 30.59 (C_{sek}), 41.85, 44.52, 45.55, 45.57, 48.70 (C_{quart}), 73.32 (C-13). – MS (70 eV): $m/e = 244$ (5%, M^+), 229 (24%, $M^+ - CH_3$), 216 (44%, $M^+ - C_2H_4$), 79 (100%).

$C_{17}H_{24}O$ Ber. 244.1827 Gef. 244.1827 (MS)

8b: Schmp. 252–256 $^\circ C$ (Kapillare). – IR (CCl_4): 3618 (OH), 3000–2800 cm^{-1} (CH). – 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, $CHCl_3$ int.): $\delta = 0.80$ –2.30 (m, 21H, unterlegt mit einem s), 1.40 (s, 3H, CH_3). – ^{13}C -NMR (25.2 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 16.18$ (C_{sek}), 18.36 (CH_3), 21.83, 21.98, 22.42, 27.27, 29.10, 30.47, 32.40, 40.36 (C_{sek}), 57.44, 57.49, 58.77, 64.87, 66.07 (C_{quart}), 88.52 (C-11); bei Erhöhung der Auflösung auf 0.10 Hz wird das Signal bei $\delta = 22.42$ in zwei intensitätsgleiche Signale mit einer Frequenzdifferenz von 0.17 Hz aufgelöst. – MS (70 eV): $m/e = 244$ (4%, M^+), 216 (88%, $M^+ - C_2H_4$), 91 (100%).

$C_{17}H_{24}O$ (244.4) Ber. C 83.55 H 9.90 Gef. C 83.37 H 10.02

Umlagerung von 3b in Methanol – 1-Methoxy-6-methyltetraspiro[bicyclo[4.2.0]octan-2,1':3,1''':4,1''':5,1''''-tetrakisyclopropan] (19c) und 11-Methoxy-7-methylhexacyclo[12.2.0-

$0^{1,4}, 0^{4,7}, 0^{8,11}, 0^{8,14}$ hexadecan (**8c**): Vorversuche ergaben, daß (a) die Umlagerung **3b** → **8c** gaschromatographisch verfolgt werden kann [2.5 m × 1/4"-Allglassystem, 10% OV 210 auf Varaport 30 60/80 mesh, 160°C; relative Retentionszeiten gaschromatographisch nachweisbarer Produkte in der Reihenfolge ihres Auftretens: 1.85 (**3b**), 1.52 (**19c**), 1.37, 1.29, 1.15, 1.00 (**8c**)] und (b) das zeitlich als erstes auftretende Zwischenprodukt **19c** unter den von uns gewählten Umlagerungsbedingungen (s. unten) bereits nach ca. 1 min ein Konzentrationsmaximum durchläuft. Zur Darstellung von **19c** versetzte man daher eine Lösung von 244 mg (1.00 mmol) **3b** in 10 ml wasserfreiem Methanol mit 10 mg (0.05 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat, rührte 1 min bei 20°C und brach die Umlagerung anschließend durch Zugabe von 3 ml Wasser und zweimalige Extraktion mit je 5 ml Hexan ab. Laut gaschromatographischer Analyse enthielt der Extrakt vier Produkte mit relativen Retentionszeiten von 1.85 (**3b**, 29%), 1.52 (**19c**, 44%), 1.37 (10%) und 1.29 (17%). **3b** und **19c** wurden präparativ gaschromatographisch isoliert, **3b** erwies sich als mit Umlagerungsprodukten nicht kontaminiert (Analyse durch NMR). Zur Darstellung von **8c** hielt man einen Parallelansatz 48 h unter Rückfluß, arbeitete anschließend wie vorstehend auf und isolierte **8c** (rel. Anteil 79%) ebenfalls durch präparative Gaschromatographie.

19c: Schmp. 240–244°C (Kapillare). – IR (KBr): 3077, 3000, 2937, 2820 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = –0.50 bis 1.00 (m, 16H, Cyclopropan-H), 1.12 (s, 3H, CH₃), 1.25–1.80 (m, 4H, Cyclobutan-H), 3.20 (s, 3H, OCH₃). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 4.49, 5.17, 5.73, 6.74, 8.14, 8.57, 8.81, 11.57 (Cyclopropan-C_{sek.}), 20.77, 24.94, 25.12 (Cyclobutan-C_{sek.}, CH₃), 22.15, 24.42, 24.56, 26.06 (C_{spiro}), 48.36 (C-6), 52.24 (OCH₃), 81.51 (C-1). – MS (70 eV): *m/e* = 258 (19%, M⁺), 243 (20%), 230 (76%), 215 (92%), 202 (100%).

C₁₈H₂₆O Ber. 258.1984 Gef. 258.1984 (MS)

8c: Schmp. 80–100°C (Kapillare). – IR (KBr): 3000–2800 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, TMS ext.): δ = 1.20 (s, 3H, CH₃), 1.20–2.20 (m, 20H, CH₂), 3.06 (s, 3H, OCH₃). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 16.90, 18.61, 21.78, 22.07, 22.46, 22.53, 23.98, 27.32, 29.17, 33.10, 36.29 (C_{sek.}, CH₃), 50.69 (OCH₃), 57.34, 57.78, 58.82, 65.07, 65.77 (C_{quart.}), 92.40 (C-11). – MS (70 eV): *m/e* = 258 (9%, M⁺), 230 (100%, M⁺ – C₂H₄).

C₁₈H₂₆O Ber. 258.1984 Gef. 258.1984 (MS)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Benzoate 7d, 8d, 8e und 8f: Man setzte Alkohol und Säurechlorid unter den angegebenen Bedingungen um, verdünnte anschließend mit Wasser, extrahierte erschöpfend mit Ether (Kontrolle durch DC), wusch die Extrakte mit 1 N H₂SO₄ und anschließend mit Wasser, trocknete über Molekularsieb 3 Å, zog das Lösungsmittel ab und reinigte den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (0.043–0.060 mm) in Methylenchlorid.

13-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)hexacyclo[12.2.0.0^{1,4}.0^{4,7}.0^{7,10}.0^{10,13}]hexadecan (**7d**): 115 mg (0.50 mmol) **7a** und 231 mg (1.00 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden in 1.5 ml wasserfreiem Pyridin 1.5 h auf 60°C erhitzt, Aufarbeitung und Chromatographie [*R_F*-Werte: 0.55 (**7d**) und 0.17 (**7a**)] lieferten 210 mg Feststoff, der aus 12.5 ml Aceton umkristallisiert wurde. Nahezu farblose Prismen vom Schmp. 180–182°C (Kapillare). Ausb. 185 mg (85%). – IR (KBr): 3016, 3000–2820 (CH), 1720 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 1.50–2.70 (m, 21H, Cyclobutan-H), 9.15 (schmales m, 2H, 2',6'-H), 9.24 (schmales m, 1H, 4'-H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 21.13, 25.58, 25.64, 25.77, 25.93, 26.25, 26.33, 26.67, 28.72, 29.16 (C_{sek.}), 43.13 (C_{tert.}), 43.51, 43.56, 45.12, 47.68 (C_{quart.}), 83.07 (C-13), 122.05, 129.03 (C_{tert.}), 135.29, 148.67 (C_{quart.}), 161.18 (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 424 (2%, M⁺), 396 (5%, M⁺ – C₂H₄), 229 (33%), 212 (56%), 91 (100%).

C₂₃H₂₄N₂O₆ (424.5) Ber. C 65.08 H 5.70 N 6.60 Gef. C 65.02 H 5.74 N 6.58

11-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)hexacyclo[12.2.0.0^{1,4}.0^{4,7}.0^{8,11}.0^{8,14}]hexadecan (**8d**): 69 mg (0.30 mmol) **8a** und 139 mg (0.60 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden in 1.5 ml wasserfreiem Pyridin 4 h bei 25 °C belassen. Aufarbeitung und Chromatographie [R_F -Werte: 0.54 (**8d**) und 0.17 (**8a**)] lieferten 78 mg nahezu farbloses Öl, das nach 2 h durchkristallisiert war. Man kristallisierte aus 4.5 ml Methanol um und erhielt so 61 mg (48%) reines **8d** in nahezu farblosen Blättchen vom Schmp. 130–131 °C (Kapillare). – IR (KBr): 3100, 3000–2820 (CH), 1724 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.45–2.35 (m, 19H), 2.45–2.60 (m, 1H), 3.20–3.30 (m, 1H, 7-H), 9.15–9.30 (m, 3H, 2',4',6'-H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 16.77, 18.69, 21.74, 22.31, 23.89, 25.17, 26.11, 27.97, 32.34, 37.44 (C_{sek.}), 52.11 (C_{tert.}), 57.93, 58.09, 64.08, 66.34 (C_{quart.}), 91.71 (C-11), 122.10, 129.22 (C_{tert.}), 134.94, 148.62 (C_{quart.}), 161.19 (C=O). – MS (70 eV): m/e = 424 (5%, M⁺), 396 (8%, M⁺ – C₂H₄), 229 (55%), 212 (81%), 183 (100%).

C₂₃H₂₄N₂O₆ (424.5) Ber. C 65.08 H 5.70 N 6.60 Gef. C 64.89 H 5.70 N 6.62

11-(4-Phenylazobenzoyloxy)hexacyclo[12.2.0.0^{1,4}.0^{4,7}.0^{8,11}.0^{8,14}]hexadecan (**8e**): 115 mg (0.50 mmol) **8a** und 306 mg (1.25 mmol) 4-Phenylazobenzoylchlorid wurden in 4.0 ml wasserfreiem Pyridin 5 h auf 90 °C erhitzt. Aufarbeitung und Chromatographie [R_F -Werte: 0.49 (**8e**) und 0.17 (**8a**)] lieferten 140 mg rotes Öl, das in 12 ml Aceton aufgenommen und durch vorsichtige Unterschichten mit 6 ml Wasser kristallisiert wurde. Orangerote Nadeln vom Schmp. 123–124 °C (Kapillare). Ausb. 127 mg (58%). – IR (KBr): 3065, 3000–2820 (CH), 1714 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.40–2.35 (m, 19H), 2.45–2.60 (m, 1H), 3.30–3.40 (m, 1H, 7-H), 7.50–7.60 (m, 3H), 7.90–8.05 (m, 4H), 8.20–8.30 (m, 2H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 16.77, 18.70, 21.77, 22.36, 24.04, 25.18, 26.02, 27.98, 32.54, 37.58 (C_{sek.}), 52.00 (C_{tert.}), 57.84, 58.05, 63.93, 66.14 (C_{quart.}), 89.64 (C-11), 122.65, 123.12, 129.14, 130.44, 131.64 (C_{tert.}), 132.94, 152.49, 154.98 (C_{quart.}), 164.73 (C=O). – MS (70 eV): m/e = 438 (3%, M⁺), 209 (100%).

C₂₉H₃₀N₂O₂ (438.6) Ber. C 79.42 H 6.89 N 6.39 Gef. C 79.03 H 6.93 N 6.44

11-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-7-methylhexacyclo[12.2.0.0^{1,4}.0^{4,7}.0^{8,11}.0^{8,14}]hexadecan (**8f**): 73 mg (0.30 mmol) **8b** und 139 mg (0.60 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden in 1.5 ml wasserfreiem Pyridin 5 h auf 90 °C erhitzt. Aufarbeitung und Chromatographie [R_F -Werte: 0.55 (**8f**) und 0.22 (**8b**)] lieferten 78 mg Feststoff. Nach Kristallisation aus Methanol verblieben 56 mg (43%) reines **8f** in nahezu farblosen Blättchen vom Schmp. 132–135 °C (Kapillare). – IR (KBr): 3110, 3000–2820 (CH), 1723 (C=O), 1625 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.20–2.70 (m, unterlegt mit einem s bei 1.60, 23H), 9.22 (s, 3H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 17.97, 19.54, 21.64, 21.74, 22.22, 22.23, 27.25, 28.23, 29.08, 33.05, 37.29 (C_{sek.}, CH₃), 57.28, 57.49, 59.01, 65.38, 67.00 (C_{quart.}), 95.93 (C-11), 121.81, 129.14 (C_{tert.}), 134.90, 148.46 (C_{quart.}), 161.63 (C=O). – MS (70 eV): m/e = 438 (4%, M⁺), 410 (14%, M⁺ – C₂H₄), 91 (100%).

C₂₄H₂₆N₂O₆ (438.5) Ber. C 65.74 H 5.98 N 6.39 Gef. C 65.78 H 6.05 N 6.40

Röntgenstrukturanalysen von 7d und 8e: Farblose prismatische Kristalle von **7d** (C₂₃H₂₄N₂O₆) wurden aus Aceton erhalten und an einem Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, 2 Θ_{\max} = 50°) vermessen. Dabei ergaben sich folgende Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 801.6(1)$, $b = 751.6(1)$, $c = 3418.8(4)$ pm, $\beta = 92.38(1)^\circ$, $V = 2.058$ nm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.370$ g · cm⁻³, $\mu = 0.93$ mm⁻¹. Von 3597 gemessenen Reflexen wurden 2409 mit $|F| > 3\sigma_F$ für die Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet.

8e (C₂₉H₃₀N₂O₂) kristallisierte aus Aceton/Wasser in langen, orangeroten Nadeln. Die Kristalldaten waren wie folgt: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1279.7(5)$, $b = 697.4(2)$, $c = 2849.8(8)$ pm,

Tab. 7. Kristallkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **7d** mit Standardabweichungen

	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	\bar{U}
C(1)	618(3)	3555(4)	4046(1)	35(1)*
C(2)	-769(4)	2467(5)	3830(1)	51(1)*
C(3)	-159(4)	818(5)	4061(1)	51(1)*
C(4)	776(3)	2066(4)	4355(1)	34(1)*
C(5)	95(4)	2470(5)	4759(1)	47(1)*
C(6)	1898(4)	2587(4)	4929(1)	45(1)*
C(7)	2508(3)	1715(4)	4554(1)	34(1)*
C(8)	3156(4)	-222(4)	4556(1)	51(1)*
C(9)	4397(4)	300(4)	4246(1)	53(1)*
C(10)	4053(3)	2269(4)	4331(1)	35(1)*
C(11)	5317(4)	3474(4)	4556(1)	48(1)*
C(12)	4561(4)	5073(5)	4339(1)	53(1)*
C(13)	3861(4)	3753(4)	4021(1)	39(1)*
C(14)	2178(4)	4041(4)	3811(1)	36(1)*
C(15)	1532(4)	5951(4)	3778(1)	50(1)*
C(16)	400(4)	5570(4)	4122(1)	49(1)*
O(1')	2179(2)	3020(3)	3442(1)	42(1)*
C(2')	3010(4)	3694(5)	3146(1)	42(1)*
O(2')	3754(3)	5080(3)	3151(1)	58(1)*
C(3')	2876(3)	2507(4)	2792(1)	37(1)*
C(4')	2256(4)	787(4)	2810(1)	39(1)*
C(5')	2167(4)	-212(4)	2475(1)	41(1)*
C(6')	2612(4)	434(5)	2118(1)	45(1)*
C(7')	3196(4)	2139(5)	2111(1)	42(1)*
C(8')	3372(4)	3182(4)	2439(1)	42(1)*
N(9')	1526(4)	-2050(4)	2497(1)	57(1)*
O(10')	862(3)	-2513(4)	2797(1)	78(1)*
O(11')	1675(4)	-3011(4)	2213(1)	83(1)*
N(12')	3652(3)	2905(4)	1729(1)	62(1)*
O(13')	3177(3)	2134(4)	1436(1)	83(1)*
O(14')	4493(4)	4257(5)	1737(1)	98(1)*

* Äquivalente isotrope \bar{U} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen \bar{U}_{-ij} Tensors

Tab. 8. Kristallkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **8e** mit Standardabweichungen

	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	\bar{U}
C(1)	6732(2)	140(3)	1467(1)	43(1)*
C(2)	7033(2)	2169(4)	1349(1)	58(1)*
C(3)	6207(3)	1949(5)	795(1)	73(1)*
C(4)	5955(2)	-125(4)	892(1)	47(1)*
C(5)	6048(3)	-1903(5)	598(1)	76(1)*
C(6)	5104(3)	-2859(4)	719(1)	64(1)*
C(7)	4604(2)	-870(3)	872(1)	41(1)*
C(8)	4761(2)	-637(3)	1396(1)	34(1)*
C(9)	4062(2)	-2054(4)	1575(1)	51(1)*
C(10)	3414(2)	-381(4)	1686(1)	56(1)*
C(11)	4064(2)	1049(3)	1490(1)	35(1)*
C(12)	4894(2)	2414(3)	1867(1)	46(1)*
C(13)	5920(2)	1184(4)	2160(1)	45(1)*
C(14)	5986(2)	-308(3)	1777(1)	36(1)*
C(15)	6769(2)	-2052(4)	2017(1)	51(1)*
C(16)	7584(2)	-1390(4)	1774(1)	57(1)*
O(1')	3364(1)	2043(2)	1023(1)	41(1)*
C(2')	2600(2)	3281(3)	1063(1)	42(1)*
O(2')	2418(1)	3500(3)	1443(1)	59(1)*
C(3')	2042(2)	4441(3)	591(1)	40(1)*
C(4')	1400(2)	5993(4)	626(1)	54(1)*
C(5')	927(2)	7240(4)	228(1)	61(1)*
C(6')	1068(2)	6917(4)	-216(1)	53(1)*
C(7')	1687(2)	5370(4)	-267(1)	57(1)*
C(8')	2188(2)	4124(4)	141(1)	51(1)*
N(9')	374(2)	8425(3)	-606(1)	65(1)*
N(10')	450(2)	7864(3)	-1023(1)	58(1)*
C(11')	-3(2)	9459(4)	-1398(1)	50(1)*
C(12')	78(2)	11381(4)	-1277(1)	63(1)*
C(13')	-333(3)	12716(4)	-1662(1)	73(1)*
C(14')	-835(2)	12131(4)	-2163(1)	67(1)*
C(15')	-908(2)	10217(4)	-2275(1)	68(1)*
C(16')	-492(2)	8882(4)	-1895(1)	63(1)*

* Äquivalente isotrope \bar{U} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen \bar{U}_{-ij} Tensors

$\beta = 112.97(3)^\circ$, $V = 2.342 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.244 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.73 \text{ mm}^{-1}$. Die Intensitäten von 5619 Reflexen $h0l - h8l$ wurden an einem Zweikreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, $2\Theta_{\text{max}} = 52^\circ$) gemessen; davon wurden 3248 mit $|F| > 4\sigma_F$ als signifikant betrachtet.

Die Kristallstrukturen von **7d** bzw. **8e** wurden mit direkten Methoden bestimmt und isotrop bis $R = 0.149$ bzw. 0.154 verfeinert. Anschließend wurden die Wasserstoffatome geometrisch positioniert und mit konstanten Temperaturfaktoren versehen. Die anisotrope Verfeinerung mit Gewichten $w = (\sigma_F^2 + g \cdot F^2)^{-1}$, $g = 0.0003$ bzw. 0.0002 , konvergierte bei $R = 0.067$ bzw. 0.063 ($R_w = 0.056$ für beide Strukturen). Atomkoordinaten sind in Tab. 7 und 8 gelistet. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELXTL (geschrieben vom Autor G. M. S.) durchgeführt.

- ¹⁾ 6. Mittel.: *L. Fitjer und D. Wehle*, Chem. Ber. **115**, 1061 (1982).
- ²⁾ 1. und vorläufige Mittel.: *L. Fitjer und D. Wehle*, Angew. Chem. **91**, 927 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 868 (1979).
- ³⁾ Definitionsgemäß gilt der vorgeschlagene Trivialname [m. n.]Coronane (lat. corona = Kranz, Krone) nur für solche Verbindungen, für die zentrosymmetrische Formen denkbar sind.
- ⁴⁾ *L. Fitjer*, Chem. Ber. **115**, 1047 (1982), und dort angegebene Literatur.
- ⁵⁾ Unter einer Umlagerungskaskade verstehen wir eine im Sinne von Grund und Folge verknüpfte Kette von Umlagerungen.
- ⁶⁾ *M. Giersig*, geplante Dissertation, Univ. Göttingen.
- ⁷⁾ Vgl. hierzu die Ergebnisse der säurekatalysierten Umlagerung von Spiro[2.4]heptan-4-ol: *M. Hanack und H.-J. Schneider*, Liebigs Ann. Chem. **686**, 8 (1965).
- ⁸⁾ *R. P. Kirchen und T. S. Sorensen*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6687 (1977).
- ⁹⁾ *M. C. Pirrung*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7130 (1979).
- ¹⁰⁾ *E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl und W. Simon*, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, S. C 55, Springer Verlag, Heidelberg 1976.
- ¹¹⁾ Die Multiplizitäten der ¹³C-Signale sämtlicher ¹³C-NMR-Spektren wurden mit den von *S. L. Patt und J. Shooley* [J. Magn. Res. **46**, 535 (1982)] und *D. M. Doodrell, D. T. Pegg und M. R. Bendall* [J. Magn. Res. **48**, 323 (1982)] angegebenen Techniken (APT bzw. DEPT) bestimmt.
- ¹²⁾ Wir schließen nicht aus, daß **9a** wegen einer dann effektiveren Überlappung des leeren p-Orbitals mit den e_A -Orbitalen der benachbarten Dreiringe aus einer im Dicyclopropylmethyl-Teil weitgehend eingeebneten Konformation heraus reagiert. Selbst bei Vorliegen einer Twistboot-Konformation wäre jedoch die 1,2-Verschiebung einer *axialen* Bindung noch immer begünstigt¹³⁾.
- ¹³⁾ In einer Konkurrenzsituation wird die 1,2-Verschiebung derjenigen Bindung begünstigt, die den kleineren Diederwinkel mit dem leeren p-Orbital bildet: *M. Saunders, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer* in Rearrangements in Ground and Excited States (*P. deMayo* Ed.), Vol. 1, S. 26ff., 41 ff., Academic Press, New York 1980.
- ¹⁴⁾ Die Wahrscheinlichkeit einer 1,2-Verschiebung ist für die *axialen* Bindungen beider dem kationischen Zentrum benachbarten Dreiringe gleich hoch. Die Umlagerung **9a** → **19a** führt dementsprechend zu einem Racemat, ist jedoch lediglich für ein Enantiomeres formuliert.
- ¹⁵⁾ Wir haben ¹³C-NMR-spektroskopisch festgestellt (vgl. experimenteller Teil), daß der Tetracyclus **21b** im Temperaturbereich von -35° bis $+20^\circ\text{C}$ dynamische Effekte zeigt; die Pentacyclus **22a** und **22b** erscheinen in diesem Bereich bereits als konformativ starr.
- ¹⁶⁾ Bicyclo[3.3.0]octan ist in der *cis*-Konformation um ca. 6 kcal/mol stabiler als in der *trans*-Konformation: *E. L. Eliel*, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 329, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- ¹⁷⁾ Man beachte, daß die im kristallographischen Teil verwendete Numerierung von der IUPAC-Nomenklatur abweicht.
- ¹⁸⁾ *G. McMullen, M. Lutterbeck, H. Fritz, H. Prinzbach und C. Krüger*, Isr. J. Chem. **22**, 19 (1982).
- ¹⁹⁾ *R. P. Kirchen, T. S. Sorensen und K. E. Wagstaff*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5134 (1978).
- ²⁰⁾ Unter Verwendung der Beziehungen $\delta(\text{TMS}) = \delta(1,1,2,2\text{-Tetrachlorethan}) - 5.99 \text{ ppm}$ (¹H) bzw. $\delta(\text{TMS}) = \delta(1,1,2,2\text{-Tetrachlorethan}) - 73.78 \text{ ppm}$ (¹³C) auf TMS als Standard umgerechnet.

[106/83]