

Polyspirane, 9¹⁾

Umlagerungskaskaden, 4¹⁾

Über die Verwendbarkeit von Polyspiranen zum Eintritt in Polycyclen-Hyperflächen – Fünf- bzw. neunfache 1,2-Verschiebungen an einem Pentaspiro[3.0.2.0.3.0.2.0.3.1]nonadecan

Lutz Fitjer*^a, Walter Kühn^a, Ulrich Klages^a, Ernst Egert^b, William Clegg^b, Norbert Schormann^b und George M. Sheldrick*^b

Institut 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 18. November 1983

Sauer katalysierte Umlagerungen des Pentaspirans **7b** liefern in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen das Propellan **13** oder den Hexacyclus **14**. Struktur und Konformation von **13** und **14** wurden über Kristallstrukturanalysen ihrer Derivate **22** bzw. **16** und **18** bestimmt. Die Umlagerungen **7b** → **13** und **7b** → **14** verlaufen diastereospezifisch und können als fünf- bzw. neunfache 1,2-Verschiebungen aufgefaßt werden.

Polyspiranes, 9¹⁾

Cascade Rearrangements, 4¹⁾

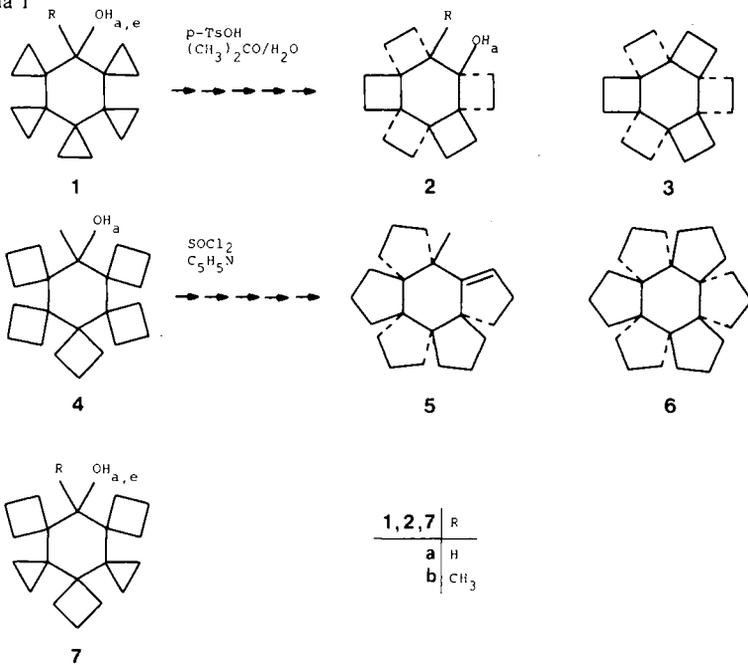
On the Usefulness of Polyspiranes for Entering Energy Surfaces of Polycyclic Systems – Five- and Ninefold 1,2-Shifts in a Pentaspiro[3.0.2.0.3.0.2.0.3.1]nonadecane

Acid-catalyzed rearrangements of the pentaspirane **7b** yield either the propellane **13** or the hexacyclic compound **14**, depending on the reaction conditions. The structures and conformations of **13** and **14** were determined by crystal structure analyses of their derivatives **22** and **16** and **18**, respectively. The rearrangements **7b** → **13** and **7b** → **14** proceed diastereospecifically and are rationalized as five- and ninefold 1,2-shifts, respectively.

Im Rahmen von Versuchen zur Darstellung des [6.4]Coronans **3** sowie des [6.5]-Coronans **6** haben wir kürzlich über die Synthese und Umlagerung der Pentaspirane **1a, b**²⁾ und **4**¹⁾ berichtet.

1a, b wie **4** verfügen über eine Folge spiroanellierter Ringe jeweils gleicher Ringgrößen und gehen unter geeigneten Bedingungen jeweils fünffache 1,2-Verschiebungen ein, die unter vollständiger Reorganisation der peripheren Kohlenstoffgerüste die Hexacyclen **2a, b** bzw. **5** liefern. Die Umlagerungen verlaufen diastereospezifisch, liefern **2a, b** und **5** *all-cis*-konfiguriert und sollten bei geeigneter Wahl der Substituenten zur Synthese der Coronane **3** bzw. **6** genutzt werden können.

Schema 1



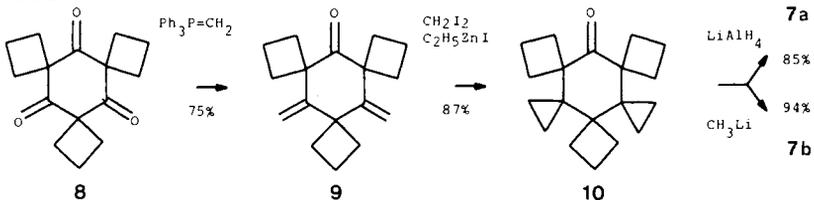
Wir haben unsere Untersuchungen inzwischen auf Systeme mit einer Folge spiroanellierter Ringe alternierender Ringgrößen ausgedehnt und berichten hier über die Synthese und Umlagerung der Pentaspirane **7a** und **b**.

Wir werden zeigen, daß insbesondere **7b** trotz struktureller Verwandtschaft mit **1a**, **b** und **4** ein von diesen Verbindungen völlig abweichendes Umlagerungsverhalten zeigt, und damit deutlich machen, daß Polyspirane über das begrenzte Ziel einer Synthese von Coronanen hinaus ganz allgemein zum Eintritt in Polycyclen-Hyperflächen verwendet werden können.

Synthese und Konformation von **7a**, **b**

Wir erhielten die Pentaspirane **7a**, **b** durch selektive Dimethylenierung des leicht zugänglichen Trimethylenketen-Trimeren **8**³⁾ zu **9**, anschließende erschöpfende Cyclopropanierung mit Diiodmethan/Ethylzinkiodid⁴⁾ zu **10** und abschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. Addition von Methylolithium in Gesamtausbeuten von 55 bzw. 61%.

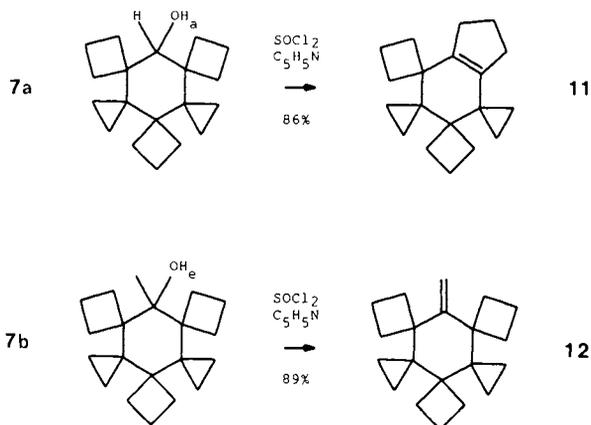
Schema 2



7a liegt bei +27 °C in einer fixierten Sesselform vor, bei der beide Konformere populiert sind [$\delta_{CH(OH)_a} = 4.15$ (89%), $\delta_{CH(OH)_e} = 3.15$ (11%)]⁶⁾. Das Konformere mit axial-ständiger Hydroxylgruppe ist thermodynamisch begünstigt ($\Delta G = 5.3$ kJ/mol). Auch **7b** liegt bei +27 °C in einer fixierten Sesselform vor. Hier liegt jedoch ausschließlich das Konformere mit äquatorial-ständiger Hydroxylgruppe vor [$\delta_{CH_3(OH)_e} = 0.90$ (100%)]⁷⁾.

Die unterschiedliche Stellung der Hydroxylgruppen macht sich auch chemisch bemerkbar: Thionylchlorid in Pyridin bewirkt bei **7a** eine 1,2-Verschiebung unter nachfolgender Eliminierung und Bildung von **11**, bei **7b** dagegen eine direkte Eliminierung zu **12**.

Schema 3



Wir erklären das Ausbleiben jeglicher Umlagerung bei **7b** mit der konformativ bedingten synclinalen Stellung der Hydroxylgruppe zu allen benachbarten Spirocyclobutan-Bindungen¹⁾ und waren danach sicher, daß Umlagerungen an **7b** nur unter saurer Katalyse auslösbar sein würden.

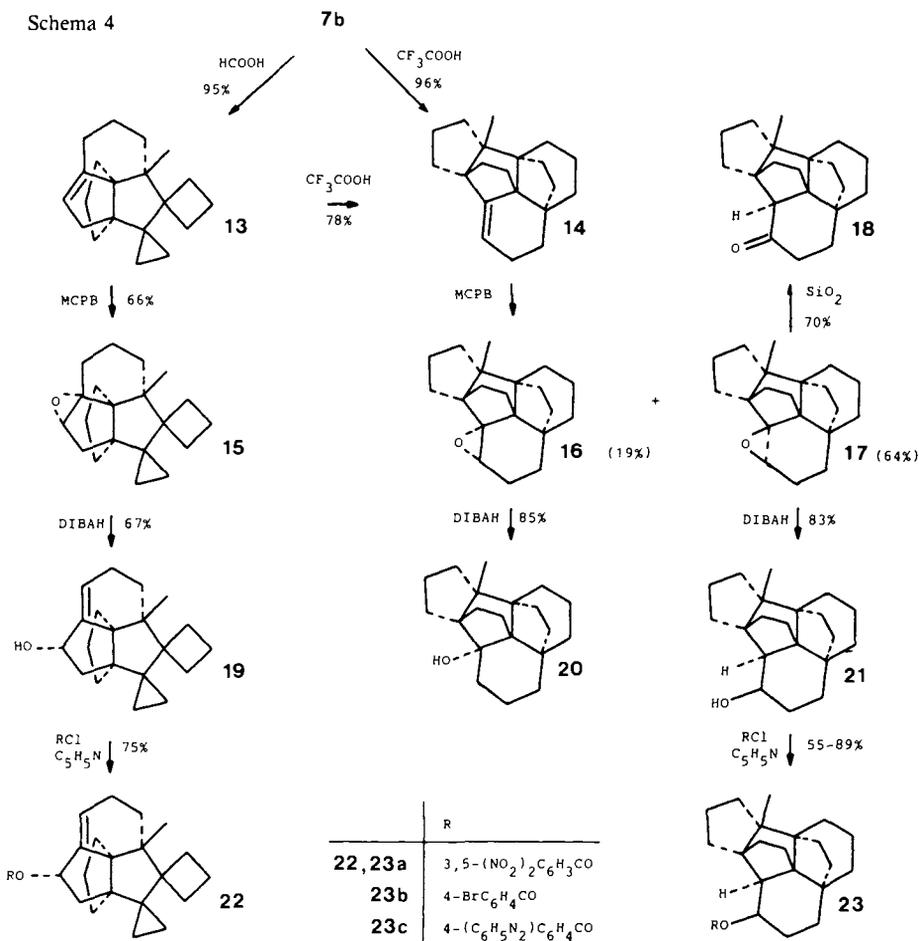
Umlagerungen von **7b**

Hielt man **7b** mit einem Überschuß an Ameisensäure ($pK_a = 3.75$) 1.5 h bei +40 °C, so lieferte es mit 95% Ausbeute ein trisubstituiertes Olefin [$\delta^{13}\text{C} = 114.72$ ($C_{\text{tert.}}$) und 146.09 ($C_{\text{quart.}}$)], das noch jeweils einen Spirocyclopropanring [$\delta^{13}\text{C} = 7.14, 13.01$ (Cyclopropan- $C_{\text{sek.}}$)] und Spirocyclobutanring [$\delta^{13}\text{C} = 16.20$ (Cyclobutan- $C_{\text{sek.}}$)] enthält. Trifluoressigsäure ($pK_a = 0.3$) führte diese Verbindung mit 78% Ausbeute in ein hexacyclisches Olefin über, das mit 96% Ausbeute auch direkt aus **7b** zugänglich war. Auch dieses Olefin erwies sich als trisubstituiert [$\delta^{13}\text{C} = 104.33$ ($C_{\text{tert.}}$) und 153.22 ($C_{\text{quart.}}$)].

Da eine Klärung von Konstitution und Konfiguration mit spektroskopischen Mitteln allein nicht möglich war, haben wir beide Olefine über eine Folge aus Epoxidierung, Reduktion und Veresterung in stereochemisch eindeutig korrelierbare sowie gleichzeitig kristallographisch charakterisierbare Derivate zu überführen versucht.

Das mit Ameisensäure erhaltene Olefin lieferte mit 3-Chlorperoxybenzoesäure ein stereochemisch einheitliches Epoxid, das sich gegenüber Lithiumaluminiumhydrid als

inert erwies. Auch Diisobutylaluminiumhydrid reduzierte dieses Epoxid nicht, sondern isomerisierte es zu einem sekundären Allylalkohol⁸⁾, der nach Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid einer kristallographischen Untersuchung zugänglich war. Hierbei zeigte sich (vgl. kristallographischer Teil), daß wir das 3,5-Dinitrobenzoat **22** eines sekundären Alkohols **19** mit einer ungewöhnlichen [3.3.3]Propellan-Teilstruktur in Händen hielten, der seinerseits über das Epoxid **15** aus dem Olefin **13** entstanden sein mußte. Auf den Bildungsmechanismus von **13** werden wir später eingehen.



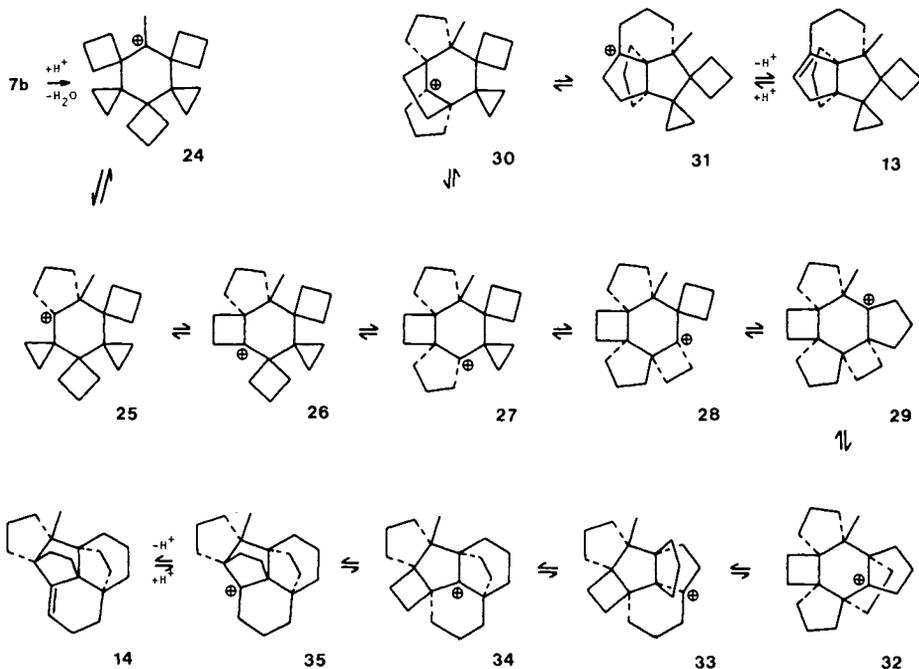
Auch das mit Trifluoressigsäure erhaltene Olefin haben wir mit 3-Chlorperoxybenzoesäure umgesetzt und erhielten ein 3.4:1-Gemisch stereoisomerer Epoxide, von denen das im Überschuß gebildete Epoxid mit Diisobutylaluminiumhydrid zu einem sekundären, das im Unterschluß gebildete Epoxid dagegen zu einem tertiären Alkohol reduziert wurde. Der tertiäre Alkohol erwies sich als mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid nicht derivatisierbar, während der sekundäre Alkohol sowohl mit 3,5-Dinitrobenzoyl-

chlorid wie mit 4-Brom- und 4-(Phenylazo)benzoylchlorid in die zugehörigen Benzoate übergeführt werden konnte. Sämtliche Benzoate lieferten indes keine kristallographisch brauchbaren Kristalle, so daß wir schließlich nach sorgfältiger Optimierung der entsprechenden Kristallisationen das im Unterschub entstandene Epoxid direkt sowie das im Überschub entstandene Epoxid nach einer durch Kieselgel in Pentan/Ether (9:1) bewirkten Umlagerung in ein Keton kristallographisch untersucht haben (vgl. kristallographischer Teil). Dem im Unterschub entstandenen Epoxid kommt hiernach die Struktur **16**, dem durch Umlagerung des im Überschub entstandenen Epoxids gebildeten Keton die Struktur **18** zu. Das im Überschub entstandene Epoxid muß demnach die Struktur **17**, das beiden Epoxiden zugrunde liegende Olefin die Struktur **14** besitzen. Bei den von **16** bzw. **17** abgeleiteten Alkoholen und Estern muß es sich schließlich um **20** bzw. um **21**⁹⁾ und **23a-c** handeln.

Der Mechanismus der Umlagerungen von **7b**

Bei den Umlagerungen von **7b** konnten keinerlei Zwischenprodukte abgefangen werden. Gleichwohl glauben wir, die Umlagerungen **7b** → **13** bzw. **7b** → **14** mit einem hohen Maß an Sicherheit als fünf- bzw. neunfache 1,2-Verschiebungen bezeichnen zu dürfen.

Schema 5

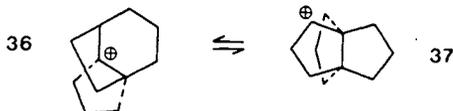


Wir nehmen zunächst an, daß auch bei **7b** – ähnlich wie bei **1a, b**²⁾ und **4**¹⁾ – eine Reorganisation der Peripherie (**24** → **25** → **26** → **27** → **28** → **29**) das Kernstück der Umla-

gerung bildet. Ganz anders als bei **1a**, **b**²⁾ und **4**¹⁾ darf dieser Prozeß jedoch nicht zu einer *all-cis*-Anellierung führen, vielmehr muß im Teilschritt **27** → **28** ein *trans*-anellierter Cyclopentanring eingeführt werden, da sonst ein Hexacyclus mit einer gegenüber **14** an C-3a und C-6a invertierten Konfiguration resultieren würde. Der Teilschritt **27** → **28** markiert gleichzeitig eine Verzweigung: Ameisensäure führt über **30** und **31** zu **13**, Trifluoressigsäure dagegen über **28** und **29** sowie **32** – **35** zu **14**. Auch **13** läßt sich mit Trifluoressigsäure in **14** überführen, und es erscheint als wahrscheinlich, daß dies über eine Rückführung in **27** geschieht.

Bei einer genaueren Analyse fällt auf, daß im Verlaufe der Umlagerungen von **7b** Teilsequenzen durchlaufen werden müssen, die auf Umlagerungen innerhalb von Tricycloundecan-Teilsystemen zurückführbar sind. Es sind dies die Umlagerungen **30** → **31** und **32** → **33** → **34**, denen ein Durchlaufen der Tricycloundecyl-Kationen **36** → **37** bzw. **36** → **37** → **36** entspricht. Wir sehen unseren Mechanismus dadurch gestützt, daß empirische Kraftfeldrechnungen¹⁰⁾ **36** und **37** als interkonvertierbar ausweisen.

Schema 6



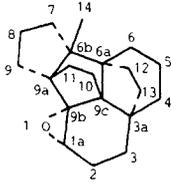
Abschließend sei bemerkt, daß im Verlaufe der Umlagerungen von **7b** olefinische Zwischenstufen durchlaufen werden müssen. So lieferte **7b** mit [D₂]Ameisensäure bis zu dreifach deuteriertes **13** (4% D₀, 21% D₁, 59% D₂, 16% D₃), mit [D]Trifluoressigsäure bis zu vierfach deuteriertes **14** (2% D₀, 13% D₁, 39% D₂, 35% D₃, 11% D₄).

Die Anzahl gefundener Deuterium-Resonanzen liegt bei **13** ($\delta^2\text{H} = 1.20, 1.34, 1.48, 1.67, 2.18, 2.56$) deutlich höher, bei **14** ($\delta^2\text{H} = 1.20, 1.30, 1.66, 4.94$) dagegen deutlich niedriger als die jeweilige Anzahl natürlicher Vorläufer für einen Einbau von Deuterium. Es erscheint demnach als wahrscheinlich, daß sich unter den di- und trideuterierten Tetracyclen **13** auch geminal dideuterierte Spezies befinden.

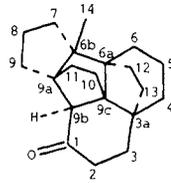
Kristallstrukturen von **16**, **18** und **22**

Die polycyclischen Verbindungen **16** und **18** unterscheiden sich nur durch eine Sauerstofffunktion. Ihr starres Kohlenstoffgerüst – ein zweifach überbrücktes *trans*-Tricyclododecan, an das ein Fünfring *cis*-anelliert ist – ist gespannt; dies geht aus den Bindungslängen und -winkeln (Tab. 1–4) hervor [z. B. C(6a)–C(6b) 159.3 bzw. 157.0 pm und C(6b)–C(9a) 159.2 bzw. 158.4 pm]. Ein Teil der Spannung resultiert aus der erzwungenen ekliptischen Stellung der Substituenten der C(6a)–C(6b)-Bindung (Abb. 1). Die unterschiedliche Substitution wirkt sich nur auf die unmittelbare Umgebung aus, wobei der epoxidierte Sechsring in **16** eine deutlich weniger ausgeprägte Sesselkonformation als der Cyclohexanonring in **18** aufweist. Ansonsten sind signifikante Unterschiede zwischen den Molekülgeometrien nur noch im konformativ flexiblen endständigen Cyclopentanring vorhanden.

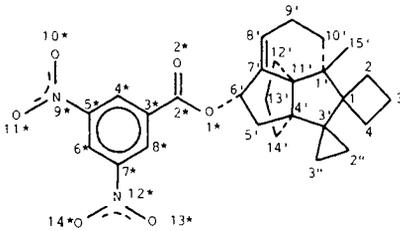
Schema 7



(1*aSR*,3*aRS*,6*aSR*,6*bRS*,9*aSR*,9*bRS*,9*cSR*)-
2,3,5,6,6*b*,7,8,9-Octahydro-6*b*-methyl-
1*aH*,4*H*-3*a*,6*a*:9*a*,9*c*-diethanocyclopent-
[1',2':1.2]acenaphtho[2*a*,3-*b*]oxiren (**16**)¹¹⁾



(3*aRS*,6*aSR*,6*bSR*,9*aRS*,9*bSR*,9*cSR*)-
3,5,6,6*b*,7,8,9,9*b*-Octahydro-6*b*-methyl-
4*H*-3*a*,6*a*:9*a*,9*c*-diethanocyclopent[*a*]ace-
naphthylen-1(2*H*)-on (**18**)¹¹⁾



(1'*RS*,4'*RS*,6'*SR*,11'*SR*)-6'-[(3,5-Dinitro-
benzoyloxy)-1'-methylspiro[cyclobutan-
1,2'-[4,11]propanotricyclo[5.3.1.0^{4,11}]undec-
7-en-3',1''-cyclopropan] (**22**)¹¹⁾

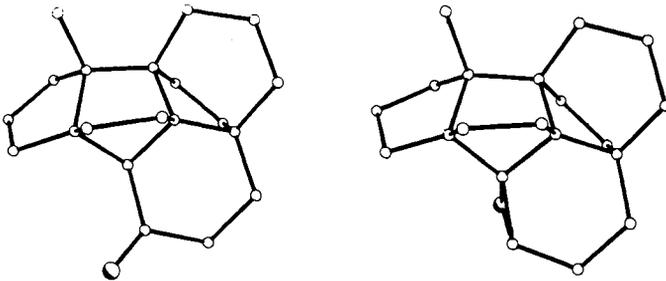


Abb. 1. Molekülbilder von **16** (rechts) und **18** (links) ohne Wasserstoffatome
(Sauerstoffatome leicht schraffiert)

Tab. 1. Bindungslängen (pm) von **16** mit Standardabweichungen

C(1)-C(1a)	145.7(3)	C(1)-C(9b)	143.5(2)	C(6a)-C(12)	156.6(3)	C(6b)-C(7)	153.5(3)
C(1a)-C(2)	151.7(4)	C(1a)-C(9b)	145.9(4)	C(6b)-C(9a)	159.2(3)	C(6b)-C(14)	153.6(4)
C(2)-C(3)	152.7(4)	C(3)-C(3a)	153.6(4)	C(7)-C(8)	152.6(4)	C(8)-C(9)	152.2(4)
C(3a)-C(4)	153.1(4)	C(3a)-C(9c)	150.2(3)	C(9)-C(9a)	151.7(4)	C(9a)-C(9b)	151.6(3)
C(3a)-C(13)	155.1(3)	C(4)-C(5)	154.3(4)	C(9a)-C(11)	152.7(3)	C(9b)-C(9c)	149.9(3)
C(5)-C(6)	154.1(4)	C(6)-C(6a)	153.5(4)	C(9c)-C(10)	155.5(3)	C(10)-C(11)	154.2(3)
C(6a)-C(6b)	159.3(3)	C(6a)-C(9c)	152.9(3)	C(12)-C(13)	154.5(3)		

Tab. 2. Bindungswinkel (Grad) von **16** mit Standardabweichungen

C(1a)-O(1)-C(9b)	60.6(1)	O(1)-C(1a)-C(2)	113.4(2)
O(1)-C(1a)-C(9b)	58.9(1)	C(2)-C(1a)-C(9b)	119.5(2)
C(1a)-C(2)-C(3)	117.1(2)	C(2)-C(3)-C(3a)	115.8(2)
C(3)-C(3a)-C(4)	114.6(2)	C(3)-C(3a)-C(9c)	108.8(2)
C(4)-C(3a)-C(9c)	106.3(2)	C(3)-C(3a)-C(13)	115.1(2)
C(4)-C(3a)-C(13)	108.2(2)	C(9c)-C(3a)-C(13)	102.8(2)
C(3a)-C(4)-C(5)	112.0(2)	C(4)-C(5)-C(6)	114.8(2)
C(5)-C(6)-C(6a)	111.1(2)	C(6)-C(6a)-C(6b)	119.1(2)
C(6)-C(6a)-C(9c)	108.6(2)	C(6b)-C(6a)-C(9c)	101.5(2)
C(6)-C(6a)-C(12)	106.6(2)	C(6b)-C(6a)-C(12)	117.8(2)
C(9c)-C(6a)-C(12)	101.3(2)	C(6a)-C(6b)-C(7)	118.8(2)
C(6a)-C(6b)-C(9a)	103.4(2)	C(7)-C(6b)-C(9a)	100.6(2)
C(6a)-C(6b)-C(14)	112.3(2)	C(7)-C(6b)-C(14)	108.3(2)
C(9a)-C(6b)-C(14)	112.7(2)	C(6b)-C(7)-C(8)	105.1(2)
C(7)-C(8)-C(9)	105.9(2)	C(8)-C(9)-C(9a)	106.6(2)
C(6b)-C(9a)-C(9)	107.2(2)	C(6b)-C(9a)-C(9b)	100.3(2)
C(9)-C(9a)-C(9b)	118.0(2)	C(6b)-C(9a)-C(11)	111.0(2)
C(9)-C(9a)-C(11)	121.0(2)	C(9b)-C(9a)-C(11)	97.5(2)
O(1)-C(9b)-C(1a)	60.4(1)	O(1)-C(9b)-C(9a)	122.0(2)
C(1a)-C(9b)-C(9a)	135.3(2)	O(1)-C(9b)-C(9c)	121.4(2)
C(1a)-C(9b)-C(9c)	118.8(2)	C(9a)-C(9b)-C(9c)	97.9(2)
C(3a)-C(9c)-C(6a)	105.7(2)	C(3a)-C(9c)-C(9b)	117.1(2)
C(6a)-C(9c)-C(9b)	101.8(2)	C(3a)-C(9c)-C(10)	120.2(2)
C(6a)-C(9c)-C(10)	112.9(2)	C(9b)-C(9c)-C(10)	97.8(2)
C(9c)-C(10)-C(11)	104.3(2)	C(9a)-C(11)-C(10)	103.0(2)
C(6a)-C(12)-C(13)	106.5(2)	C(3a)-C(13)-C(12)	106.0(2)

Tab. 3. Bindungslängen (pm) von **18** mit Standardabweichungen

C(1)-C(2)	152.8(6)	C(1)-C(9b)	151.9(6)	C(6a)-C(9c)	152.4(5)	C(6a)-C(12)	155.2(6)
C(1)-O	121.3(5)	C(2)-C(3)	153.3(6)	C(6b)-C(7)	153.8(7)	C(6b)-C(9a)	158.4(6)
C(3)-C(3a)	152.1(6)	C(3a)-C(4)	153.5(6)	C(6b)-C(14)	153.5(6)	C(7)-C(8)	148.4(7)
C(3a)-C(9c)	150.3(6)	C(3a)-C(13)	153.0(7)	C(8)-C(9)	150.5(8)	C(9)-C(9a)	152.6(6)
C(4)-C(5)	155.0(7)	C(5)-C(6)	154.1(7)	C(9a)-C(9b)	151.7(6)	C(9a)-C(11)	152.4(7)
C(6)-C(6a)	153.9(5)	C(6a)-C(6b)	157.0(5)	C(9b)-C(9c)	151.7(5)	C(9c)-C(10)	154.1(6)
				C(10)-C(11)	155.0(6)	C(12)-C(13)	155.6(6)

Tab. 4. Bindungswinkel (Grad) von **18** mit Standardabweichungen

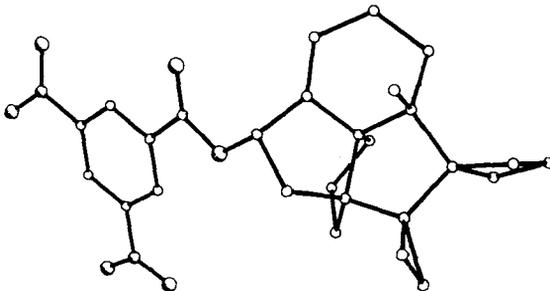
C(2)-C(1)-C(9b)	112.1(3)	C(2)-C(1)-O	122.5(4)
C(9b)-C(1)-O	125.4(4)	C(1)-C(2)-C(3)	116.0(3)
C(2)-C(3)-C(3a)	113.3(3)	C(3)-C(3a)-C(4)	112.4(4)
C(3)-C(3a)-C(9c)	110.5(3)	C(4)-C(3a)-C(9c)	106.5(3)
C(3)-C(3a)-C(13)	114.0(4)	C(4)-C(3a)-C(13)	110.2(4)
C(9c)-C(3a)-C(13)	102.5(3)	C(3a)-C(4)-C(5)	110.9(4)
C(4)-C(5)-C(6)	114.2(4)	C(5)-C(6)-C(6a)	110.9(3)
C(6)-C(6a)-C(6b)	119.0(3)	C(6)-C(6a)-C(9c)	108.3(3)
C(6b)-C(6a)-C(9c)	101.7(3)	C(6)-C(6a)-C(12)	106.5(3)
C(6b)-C(6a)-C(12)	117.9(3)	C(9c)-C(6a)-C(12)	101.5(3)
C(6a)-C(6b)-C(7)	118.6(4)	C(6a)-C(6b)-C(9a)	102.6(3)
C(7)-C(6b)-C(9a)	101.5(3)	C(6a)-C(6b)-C(14)	112.9(3)
C(7)-C(6b)-C(14)	107.4(4)	C(9a)-C(6b)-C(14)	113.4(4)
C(6b)-C(7)-C(8)	108.0(4)	C(7)-C(8)-C(9)	109.3(4)
C(8)-C(9)-C(9a)	105.7(4)	C(6b)-C(9a)-C(9)	105.5(3)
C(6b)-C(9a)-C(9b)	100.4(3)	C(9)-C(9a)-C(9b)	119.5(3)
C(6b)-C(9a)-C(11)	111.0(3)	C(9)-C(9a)-C(11)	118.0(4)
C(9b)-C(9a)-C(11)	101.1(3)	C(1)-C(9b)-C(9a)	123.8(3)
C(1)-C(9b)-C(9c)	110.5(3)	C(9a)-C(9b)-C(9c)	94.8(3)
C(3a)-C(9c)-C(6a)	105.4(3)	C(3a)-C(9c)-C(9b)	115.2(3)
C(6a)-C(9c)-C(9b)	100.3(3)	C(3a)-C(9c)-C(10)	119.7(4)
C(6a)-C(9c)-C(10)	114.6(3)	C(9b)-C(9c)-C(10)	100.2(3)
C(9c)-C(10)-C(11)	104.0(3)	C(9a)-C(11)-C(10)	101.7(4)
C(6a)-C(12)-C(13)	106.4(3)	C(3a)-C(13)-C(12)	105.7(3)

Tab. 5. Bindungslängen (pm) von **22** mit Standardabweichungen

C(1)-C(2)	156.3(4)	C(1)-C(4)	155.2(5)	C(8')-C(9')	150.7(5)	C(9')-C(10')	157.2(5)
C(1)-C(1')	155.6(4)	C(1)-C(3')	154.8(4)	C(11')-C(12')	154.7(3)	C(12')-C(13')	151.8(5)
C(2)-C(3)	149.9(6)	C(3)-C(4)	148.2(6)	C(13')-C(14')	152.1(4)	C(2'')-C(3'')	148.9(5)
C(1')-C(10')	152.7(4)	C(1')-C(11')	156.1(4)	C(1*)-C(2*)	132.4(4)	C(2*)-C(2*)	120.6(4)
C(1')-C(15')	154.2(4)	C(3')-C(4')	156.0(4)	C(2*)-C(3*)	149.8(5)	C(3*)-C(4*)	138.8(4)
C(3')-C(2'')	150.6(4)	C(3')-C(3'')	150.4(4)	C(3*)-C(8*)	138.8(4)	C(4*)-C(5*)	136.4(5)
C(4')-C(5')	155.6(4)	C(4')-C(11')	153.6(4)	C(5*)-C(6*)	138.7(4)	C(5*)-N(9*)	146.6(4)
C(4')-C(14')	155.1(5)	C(5')-C(6')	152.6(4)	C(6*)-C(7*)	136.8(4)	C(7*)-C(8*)	138.2(5)
C(6')-C(7')	150.7(5)	C(6')-O(1*)	148.0(4)	C(7*)-N(12*)	148.2(4)	N(9*)-O(10*)	121.8(4)
C(7')-C(8')	132.8(4)	C(7')-C(11')	147.9(4)	N(9*)-O(11*)	121.8(4)	N(12*)-O(13*)	121.6(4)
				N(12*)-O(14*)	122.2(5)		

Tab. 6. Bindungswinkel (Grad) von **22** mit Standardabweichungen

C(2)-C(1)-C(4)	86.2(2)	C(2)-C(1)-C(1')	117.7(2)
C(4)-C(1)-C(1')	117.5(3)	C(2)-C(1)-C(3')	117.9(3)
C(4)-C(1)-C(3')	118.1(2)	C(1')-C(1)-C(3')	100.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)	90.0(3)	C(2)-C(3)-C(4)	91.1(4)
C(1)-C(4)-C(3)	91.0(3)	C(1)-C(1')-C(10')	123.9(3)
C(1)-C(1')-C(11')	101.0(2)	C(10')-C(1')-C(11')	104.4(2)
C(1)-C(1')-C(15')	106.1(2)	C(10')-C(1')-C(15')	107.4(2)
C(11')-C(1')-C(15')	114.3(3)	C(1)-C(3')-C(4')	108.4(2)
C(1)-C(3')-C(2'')	120.2(3)	C(4')-C(3')-C(2'')	121.1(3)
C(1)-C(3')-C(3'')	120.7(3)	C(4')-C(3')-C(3'')	120.2(3)
C(2'')-C(3')-C(3'')	59.3(2)	C(3')-C(4')-C(5')	117.2(2)
C(3')-C(4')-C(11')	103.0(2)	C(5')-C(4')-C(11')	102.6(2)
C(3')-C(4')-C(14')	113.4(2)	C(5')-C(4')-C(14')	113.1(3)
C(11')-C(4')-C(14')	105.7(2)	C(4')-C(5')-C(6')	107.3(2)
C(5')-C(6')-C(7')	104.2(3)	C(5')-C(6')-O(1*)	107.7(3)
C(7')-C(6')-O(1*)	112.7(2)	C(6')-C(7')-C(8')	131.4(3)
C(6')-C(7')-C(11')	109.1(2)	C(8')-C(7')-C(11')	118.0(3)
C(7')-C(8')-C(9')	121.0(3)	C(8')-C(9')-C(10')	117.2(3)
C(1')-C(10')-C(9')	110.3(3)	C(1')-C(11')-C(4')	106.7(2)
C(1')-C(11')-C(7')	107.6(2)	C(4')-C(11')-C(7')	109.4(2)
C(1')-C(11')-C(12')	117.1(2)	C(4')-C(11')-C(12')	105.2(2)
C(7')-C(11')-C(12')	110.5(2)	C(11')-C(12')-C(13')	103.3(2)
C(12')-C(13')-C(14')	103.5(3)	C(4')-C(14')-C(13')	106.0(3)
C(3')-C(2'')-C(3'')	60.3(2)	C(3')-C(3'')-C(2'')	60.4(2)
C(6')-O(1*)-C(2*)	116.1(2)	O(1*)-C(2*)-O(2*)	125.1(3)
O(1*)-C(2*)-C(3*)	112.4(3)	O(2*)-C(2*)-C(3*)	122.5(3)
C(2*)-C(3*)-C(4*)	117.3(3)	C(2*)-C(3*)-C(8*)	122.7(3)
C(4*)-C(3*)-C(8*)	120.0(3)	C(3*)-C(4*)-C(5*)	119.3(3)
C(4*)-C(5*)-C(6*)	122.5(3)	C(4*)-C(5*)-N(9*)	119.0(3)
C(6*)-C(5*)-N(9*)	118.5(3)	C(5*)-C(6*)-C(7*)	116.7(3)
C(6*)-C(7*)-C(8*)	123.4(3)	C(6*)-C(7*)-N(12*)	117.8(3)
C(8*)-C(7*)-N(12*)	118.8(3)	C(3*)-C(8*)-C(7*)	118.1(3)
C(5*)-N(9*)-O(11*)	117.5(3)	C(5*)-N(9*)-O(11*)	118.4(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*)	117.7(3)	O(13*)-N(12*)-O(14*)	124.7(3)

Abb. 2. Molekülbild von **22** ohne Wasserstoffatome (Stickstoff- und Sauerstoffatome leicht schraffiert)

Das Kernstück der Verbindung **22** bildet ein [3.3.3]Propellan, an das ein Cyclohexenring ankondensiert ist. Diese Topologie ruft am sp^2 -Brückenkopfatom eine signifikante Abknickung (Winkelsumme 358.5° , Tab. 5 und 6) hervor. Zwei Fünfringe weisen Twist-Konformationen auf, während im dritten, mit der 3,5-Dinitrobenzoatgruppe substituierten vier Atome in einer Ebene liegen ($\sigma = 2$ pm) und C(5') davon um 42 pm abweicht. Dieses Atom ist mit dem aromatischen Substituenten koplanar (Abb. 2).

Zusammenfassung und Ausblick

Die bisher durchgeführten Arbeiten haben gezeigt, daß es grundsätzlich möglich ist, auch auf dem Wege über geeignet funktionalisierte Polyspirane in Polycyclen-Hyperflächen einzutreten. Multiple 1,2-Verschiebungen an **1a**, **b**²⁾ und **4**¹⁾ haben aussichtsreiche Wege zur erstmaligen Synthese von Coronanen eröffnet, multiple 1,2-Verschiebungen an **7b** weisen auf eine mögliche Anwendbarkeit zur Synthese cyclopentanoider Sesquiterpene.

Alle bisher untersuchten Umlagerungen an Polyspiranen verlaufen diastereospezifisch. Dies bedeutet bei den Umlagerungen **7b** → **13** und **7b** → **14** eine Festlegung der relativen Konfiguration von immerhin drei bzw. fünf Chiralitätszentren, und dies bei hoher chemischer Ausbeute und zusätzlicher Verfügbarkeit von jeweils zwei prochiralen Zentren. Der potentielle Wert multipler 1,2-Verschiebungen an Polyspiranen zum diastereoselektiven Aufbau auch anderer polycyclischer Systeme erscheint damit evident.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Personal- und Sachmittel (Projekt Fi 191/6-3), dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung sowie für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums (E. E.) und zwei Chemiefonds-Stipendien (W. K. und U. K.).

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 298. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL-100 und XL-200. – ²H-NMR-Spektren: Varian XL-200. – Die Multiplizitäten wurden, soweit angegeben, mit den in Lit.¹²⁾ angegebenen Techniken bestimmt. – Massenspektren: Varian MAT 311 A. – 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. Molybdatophosphorsäure, Merck. – Schmelzpunkte: Büchi-Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli und Mikroheiztisch der Fa. Reichert. – Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

10,15-Dimethylentrispiro[3.1.3.1.3.1]pentadecan-5-on (**9**): Zu einer Suspension von 13.4 g (120 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 340 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 42.7 g (120 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und erhitzte 1 h auf 70 – 80 °C. Man ließ auf 25 °C abkühlen, tropfte innerhalb von 5 min eine Lösung von 14.7 g (60 mmol) **8**³⁾ in 50 ml wasserfreiem Benzol zu und beobachtete anschließend eine selbsttätige Erwärmung auf 50 °C. Nach 1 h war das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und die Umsetzung nach GC-Analyse eines Probehydrolysates [2.2 m × 1/4" Stahl, 15% FFAP auf Chromosorb P AW/DMCS 45/60 mesh, 190 °C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**9**) und 1.61 (**8**)] quantitativ. Man hydrolysierte mit Eiswasser, wusch die organische Phase dreimal mit Wasser, destillierte das Benzol weitgehend ab und extrahierte den teilkristallinen Rückstand mit 300 ml Pentan 16 h in einem Soxhlet-Extraktor.

Man filtrierte von ausgefallenem Feststoff ab, engte die Pentanlösung ein, rektifizierte den Rückstand und erhielt so 11.1 g (75%) **9** als hochviskose Flüssigkeit vom Sdp. 98 °C/0.1 Torr [Reinheit 98% (GC)]. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt. – IR (Film): 3090, 3000–2940 (CH), 1705 (C=O), 1660 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.50–2.50 (m, 18H, Cyclobutan-H), 5.05 (s, 2H, =CH₂), 5.25 (s, 2H, =CH₂). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 15.43, 15.47, 30.22, 35.76, 48.73, 56.08, 106.00, 154.30, 209.95. – MS (70 eV): *m/e* = 242 (5%, M⁺), 214 (90, M⁺ – C₂H₄), 143 (100).

C₁₇H₂₂O (242.4) Ber. C 84.25 H 9.15 Gef. C 84.05 H 9.09

Pentaspiro[3.0.2.0.3.0.2.0.3.1]nonadecan-19-on (10): Man bedeckte 7.0 g frisch hergestelltes Zink/Silber-Paar⁵⁾ mit 70 ml wasserfreiem Ether, setzte 15.6 g (100 mmol) Ethyliodid zu und rührte 50 h unter Stickstoff bei Raumtemperatur. Man filtrierte unter Stickstoff von unumgesetztem Zink/Silber-Paar (1.4 g) ab, versetzte die so erhaltene Ethylzinkiodid-Lösung (Gehalt ca. 86 mmol) mit 13.8 g (51.5 mmol) Diiodmethan und erhitze anschließend unter Stickstoff und Rühren zum Sieden. Nach 1 h fügte man 1.00 g (4.13 mmol) **9** zu, hielt weiter unter Rückfluß, verfolgte den Umsatz gaschromatographisch [2 m × 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 200 °C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**9**), 1.59 (Monocyclopropanierungsprodukt), 2.55 (**10**)] und brach die Reaktion nach 20 h (95% Umsatz nach GC) ab. Man hydrolysierte unter Eiskühlung mit 30 ml Wasser sowie 60 ml 10proz. Salzsäure, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung und Wasser, trocknete, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und erhielt so 1.65 g braunes Öl. Chromatographie an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Tetrachlormethan (Säule 30 × 2 cm) lieferte 940 mg (84%) **10** als nahezu farbloses Öl, das beim Abkühlen auf –15 °C kristallisierte. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt. Farbloser Feststoff vom Schmp. 67 °C. – IR (KBr): 3070, 3040–2840 (CH), 1685 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.47 (AA'BB', 8H, Cyclopropan-H), 1.50–2.00 (m, 14H, Cyclobutan-H), 2.20–2.50 (m, 4H, Cyclobutan-H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 5.18, 16.17, 16.24, 27.88, 28.13, 28.96, 44.64, 54.72, 213.78. – MS (70 eV): *m/e* = 270 (5%, M⁺), 242 (55, M⁺ – C₂H₄), 214 (100).

C₁₉H₂₆O (270.4) Ber. C 84.39 H 9.69 Gef. C 84.51 H 9.61

Pentaspiro[3.0.2.0.3.0.2.0.3.1]nonadecan-19-ol (7a): Zu einer Suspension von 84 mg (2.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 4 ml wasserfreiem Ether tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 2 min eine Lösung von 541 mg (2.00 mmol) **10** in 4 ml wasserfreiem Ether und kochte anschließend 2 h unter Rückfluß. Zu diesem Zeitpunkt war der Umsatz nach GC-Analyse eines Probehydrolysates [1.7 m × 1/4" Allglassystem, 10% OV 101 auf Varaport 30 60/80 mesh, 150 °C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**10**) und 1.18 (**7a**)] quantitativ. Man ließ abkühlen, tropfte nacheinander 80 µl Wasser, 80 µl 15proz. Natronlauge und 240 µl Wasser zu, filtrierte, wusch den Rückstand mit wenig Ether, engte die vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 60 °C/25 Torr) und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Ether (Säule 30 × 2 cm). Man vereinigte alle **7a** enthaltenden Eluate (Kontrolle durch GC), zog das Lösungsmittel ab und erhielt so 460 mg (85%) **7a** als farblosen Feststoff vom Schmp. 92 °C [Reinheit 98% (GC)]. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt. – IR (KBr): 3585, 3480 (OH), 3070, 3040–2800 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.1–0.3 (m, 2H, Cyclopropan-H), 0.3–0.5 (m, 2H, Cyclopropan-H), 0.5–0.7 (m, 4H, Cyclopropan-H), 1.05–1.20 (m, 2H, Cyclobutan-H), 1.4–2.4 (m, 17H, Cyclobutan-H, OH), 3.15 (s, 0.11H, CH(OH)₂), 4.15 (s, 0.89H, CH(OH)₂). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 0.99, 4.96, 16.05, 16.07, 22.14, 24.10, 27.49, 31.69, 32.13, 45.39, 47.41, 78.97. – MS (70 eV): *m/e* = 272 (1%, M⁺), 187 (100).

C₁₉H₂₈O (272.4) Ber. C 83.77 H 10.36 Gef. C 84.01 H 10.42

19-Methylpentaspiro[3.0.2.0.3.0.2.0.3.1]nonadecan-19-ol (7b): Zu einer Lösung von 1.35 g (5.0 mmol) **10** in 15 ml wasserfreiem Ether tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 5 min 3.5 ml (7.0 mmol) einer 2.0 M Lösung von Methylithium in Ether und rührte nach Abklingen der exothermen Reaktion noch 15 min nach. Zu diesem Zeitpunkt war der Umsatz nach GC-Analyse eines Probehydrolysates [2 m × 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Varaport 30 60/80 mesh, 210 °C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**10**) und 1.69 (**7b**)] quantitativ. Man hydrolysierte mit 10 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Molekularsieb 4 Å, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und erhielt so 1.34 g (94%) reines **7b** als farbloses Feststoff vom Schmp. 142 °C. – IR (KBr): 3620, 3590 (OH), 3070, 3020–2820 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.25–0.35 (m, 4H, Cyclopropan-H), 0.70–0.80 (m, 4H, Cyclopropan-H), 0.90 (s, 3H, CH₃), 1.1–2.8 (m, 19H, Cyclobutan-H, OH). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 3.34, 7.46, 16.28, 16.46, 19.04, 23.56, 24.91, 25.80, 28.21, 33.52, 46.65, 51.25, 77.72. – MS (70 eV): *m/e* = 268 (1%, M⁺ – H₂O), 187 (100).

C₂₀H₃₀O (286.5) Ber. C 83.86 H 10.55 Gef. C 83.77 H 10.73

2,3-Dihydrotetraspiro[inden-4,1':6,1''-bicyclobutan-5,1'''-7,1''''-bicyclopropan] (11): Zu einer auf –5 °C gekühlten Lösung von 150 mg (0.55 mmol) **7a** in 1.8 ml wasserfreiem Pyridin gab man 167 mg (1.40 mmol) Thionylchlorid, verfolgte die Umsetzung dünnenschichtchromatographisch [Laufmittel Pentan/Ether (9:1); R_F-Werte: 0.70 (**11**) und 0.27 (**7a**)] und arbeitete nach 15 min auf (quantitativer Umsatz nach DC). Man hydrolysierte mit Wasser, extrahierte erschöpfend mit Pentan (Kontrolle durch DC), wusch die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit 10proz. Salzsäure und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Pentan (Säule 15 × 1 cm). Man erhielt so 120 mg (86%) **11** als farbloses Öl, das nach 24 h durchkristallisiert war, Schmp. 62 °C. – IR (KBr): 3070, 3020–2830 (CH), 1660 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.3–0.9 (m, 8H, Cyclopropan-H), 1.0–2.8 (m, 18H, Cyclobutan- und Cyclopenten-H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 4.28, 6.67, 15.44, 16.25, 21.66, 26.00 (breit), 26.78, 27.38, 30.05 (breit), 32.48, 33.38, 44.47, 134.67, 140.04; eine Resonanzlinie „fehlt“ (Koinzidenz oder extreme Verbreiterung). – MS (70 eV): *m/e* = 254 (6%, M⁺), 226 (48, M⁺ – C₂H₄), 198 (100, M⁺ – C₄H₈).

C₁₉H₂₆ (254.4) Ber. C 89.70 H 10.30 Gef. C 89.86 H 10.33

19-Methylenpentaspiro[3.0.2.0.3.0.2.0.3.1]nonadecan (12): Zu einer auf –10 °C gekühlten Lösung von 58 mg (0.20 mmol) **7b** in 5 ml wasserfreiem Pyridin gab man unter Rühren 48 mg (0.40 mmol) Thionylchlorid, verfolgte die Umsetzung dünnenschichtchromatographisch [Laufmittel Pentan/Ether (98:2); R_F-Werte: 0.62 (**12**) und 0.08 (**7b**)], setzte nach 10 min weitere 48 mg (0.40 mmol) Thionylchlorid zu, ließ auf Raumtemp. erwärmen und brach die Reaktion nach insgesamt 30 min ab (quantitativer Umsatz nach DC). Man füllte mit 10 ml Pentan auf, wusch nacheinander mit Wasser, 10proz. Salzsäure und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Pentan (Säule 30 × 2 cm). Farbloser Feststoff vom Schmp. 75 °C, Ausb. 48 mg (89%). – IR (KBr): 3070, 3000–2800 (CH), 1623 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, C₆H₆ int.): δ = 0.45 (s, 8H, Cyclopropan-H), 1.50–2.20 (m, 18H, Cyclobutan-H), 4.96 (s, 2H, =CH₂). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 5.72, 16.20, 16.54, 28.17, 29.64, 31.25, 46.25, 49.91, 103.72, 157.95. – MS (70 eV): *m/e* = 240 (5%, M⁺ – C₂H₄), 225 (6), 212 (39), 197 (29), 184 (100).

C₂₀H₂₈ (268.4) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.38 H 10.46

Umlagerung von 7b in Ameisensäure/Tetrachlormethan zu (1'RS,4'RS,11'SR)-1'-Methyldispiro[cyclobutan-1,2'-[4,11]propanotricyclo[5.3.1.0^{4,11}]undec-6-en-3',1''-cyclopropan] (13): Zu einer

Lösung von 200 mg (0.69 mmol) **7b** in 2.2 ml Tetrachlormethan tropfte man unter heftigem Rühren 10 ml Ameisensäure und erwärmte anschließend auf 40 °C. Man verfolgte den Umsatz dünn-schichtchromatographisch [Laufmittel Pentan/Ether (9:1); R_F -Werte: 0.65 (**13**) und 0.29 (**7b**)] und arbeitete nach 1.5 h auf (quantitativer Umsatz nach DC). Man kühlte auf 0 °C, versetzte mit 20 ml Wasser, extrahierte dreimal mit je 20 ml Pentan, wusch die vereinigten Extrakte nacheinander mit 0.5 N NaOH und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und erhielt so 185 mg (99%) rohes **13** in Form eines teilkristallinen Öls [Reinheit 95% (GC)]. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (2 m × 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 205 °C). Farbloser Feststoff vom Schmp. 145–149 °C. – IR (KBr): 3070, 3040–2800 cm^{-1} (CH). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 0.40–0.75 (m, 4H, Cyclopropan-H), 0.80 (d, 3H, J = 1 Hz, CH_3), 1.20–2.50 (m, 20H), 4.84–4.92 (m, 1H, =CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 7.15, 13.01 (Cyclopropan- C_{sek}), 16.20 (Cyclobutan- C_{sek}), 19.82 (CH_3), 21.48, 23.86, 25.13, 25.25, 30.01, 30.43, 32.39 (C_{sek}), 39.91 (C_{quart}), 42.32, 47.23 (C_{sek}), 48.45, 56.88, 58.28, 74.79 (C_{quart}), 114.72 (C_{tert}), 146.09 (C_{quart}). – MS (70 eV): m/e = 268 (62%, M^+), 240 (91, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 41 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}$ (268.4) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 88.81 H 10.36

Umlagerung von 7b in [D₂]Ameisensäure/Tetrachlormethan: Lagerte man **7b** unter gleichen Bedingungen in [D₂]Ameisensäure um, so erhielt man teildeutertes **13**: 4% D₀, 21% D₁, 59% D₂, 16% D₃ (MS). – $^2\text{H-NMR}$ (30.7 MHz, CHCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 1.20, 1.34, 1.48, 1.67, 2.18, 2.56.

*Umlagerung von 7b in Trifluoressigsäure/Methylenchlorid zu (3aSR,6aSR,6bSR,9aSR,9cSR)-2,3,5,6,6b,7,8,9-Octahydro-6b-methyl-4H-3a,6a:9a,9c-diethanocyclopent[ajacenaphthylen (**14**):* Zu einer auf –10 °C gekühlten Lösung von 400 mg (1.40 mmol) **7b** in 4.0 ml Methylenchlorid tropfte man unter heftigem Rühren 500 μl Trifluoressigsäure und arbeitete auf, als $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine Cyclopropanprotonen mehr nachweisbar waren (30 min). Man verdünnte mit Methylenchlorid, wusch mit Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 Å, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Pentan (Säule 30 × 1 cm) und erhielt so 360 mg (96%) rohes **14** als wachsartigen Feststoff [Reinheit 95% (GC)]. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (2 m × 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 200 °C). Farbloser Feststoff vom Schmp. 48–50 °C. – IR (KBr): 3000–2800 cm^{-1} (CH). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 0.92 (s, 3H, CH_3), 1.0–2.5 (m, 24H), 4.95 (dd, J = 4 und 2 Hz, 1H, =CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , TMS int.): 20.28, 21.82 (C_{sek}), 22.15 (CH_3), 23.18, 24.51, 26.49, 27.84, 28.46, 30.41, 31.73, 33.47, 37.37 (C_{sek}), 40.71, 52.49, 54.34, 56.80, 61.80 (C_{quart}), 104.33 (C_{tert}), 153.22 (C_{quart}); in Benzol als Lösungsmittel wird das Signal bei δ = 26.49 in zwei intensitätsgleiche Signale mit einer Frequenzdifferenz von 4.2 Hz aufgelöst. – MS (70 eV): m/e = 268 (100%, M^+), 240 (24, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}$ (268.4) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.40 H 10.41

Umlagerung von 7b in [D]Trifluoressigsäure/Methylenchlorid: Eine Lösung von 20 mg **7b** in 200 μl Methylenchlorid lieferte mit 1.0 ml [D]Trifluoressigsäure unter sonst analogen Bedingungen bis zu vierfach deutertes **14**. – MS (70 eV): 2% D₀, 13% D₁, 39% D₂, 35% D₃, 11% D₄. – $^2\text{H-NMR}$ (30.7 MHz, CHCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 1.20, 1.30, 1.66, 4.94; die vinyliche Position ist vollständig deutert ($^1\text{H-NMR}$).

Umlagerung von 13 in Trifluoressigsäure/Tetrachlormethan: Man gab zu einer Lösung von 70 mg (0.26 mmol) **13** in 30 μl Tetrachlormethan 500 μl Trifluoressigsäure und rührte bei –5 °C, bis $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine Cyclopropanprotonen mehr nachweisbar waren (30 min).

Man verdünnte mit Wasser, extrahierte mit Pentan, trocknete über Molekularsieb 4 Å, zog das Lösungsmittel ab, chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (0.05–0.20 mm) (Säule 30 × 1 cm) und erhielt so 55 mg (78%) eines farblosen Feststoffes, der mit aus **7b** gewonnenem **14** identisch war (¹H-NMR, ¹³C-NMR).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Epoxide 15, 16 und 17: Man setzte Olefin und Persäure unter den angegebenen Bedingungen um, wusch anschließend mit 0.5N NaOH und Wasser, trocknete, zog das Lösungsmittel ab und reinigte den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (**15**) bzw. basischem Aluminiumoxid (32–63 µm) (**16, 17**) in Pentan/Ether (9:1).

(1'RS,4'RS,6'SR,7'RS,11'SR)-6',7'-Epoxy-1'-methyldispiro[cyclobutan-1,2'-[4,11]propanotri-cyclo[5.3.1.0^{4,11}]undecan-3',1''-cyclopropan] (**15**): Man versetzte eine Lösung von 100 mg (0.37 mmol) **13** in 10 ml Methylenchlorid mit 430 mg (2.0 mmol) 80proz. 3-Chlorperoxybenzoesäure und rührte 30 min bei Raumtemp. (quantitativer Umsatz nach DC). Aufarbeitung und Chromatographie [*R_F*-Werte: 0.67 (**13**) und 0.29 (**15**)] lieferten 70 mg (66%) **15** als farblosen Feststoff vom Schmp. 74–78°C (Kapillare). – IR (CCl₄): 3075, 3040–2840 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.25–0.75 (m, 4H, Cyclopropan-H), 0.96 (s, 3H, CH₃), 1.1–2.4 (m, 20H), 3.56 (d, 1H, *J* = 2 Hz, 6'-H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 6.98, 12.75 (Cyclopropan-C_{sek.}), 15.67 (Cyclobutan-C_{sek.}), 20.00 (C_{sek.}), 20.82 (CH₃), 23.29, 24.44, 25.19, 28.43, 29.06 (zwei Linien) (C_{sek.}), 39.02 (C_{quart.}), 39.78, 40.14 (C_{sek.}), 48.44, 57.07, 58.10, 64.48 (C_{quart.}), 69.25 (C_{tert.}), 72.82 (C_{quart.}). – MS (70 eV): *m/e* = 284 (52%, M⁺), 266 (46, M⁺ – H₂O), 44 (100). – C₂₀H₂₈O: Ber. 284.2140, gef. 284.2140 (MS)

(1aSR,3aRS,6aSR,6bRS,9aSR,9bRS,9cSR)-2,3,5,6,6b,7,8,9-Octahydro-6b-methyl-1aH,4H-3a,6a:9a,9c-diethanocyclopent[1',2':1,2]acenaphtho[2a,3-b]oxiren (**16**) und (1aRS,3aRS,6aSR,-6bRS,9aSR,9bSR,9cSR)-2,3,5,6,6b,7,8,9-Octahydro-6b-methyl-1aH,4H-3a,6a:9a,9c-diethanocyclopent[1',2':1,2]acenaphtho[2a,3-b]oxiren (**17**): Man versetzte eine Lösung von 345 mg (1.28 mmol) **14** in 20 ml Methylenchlorid mit 860 mg (4.0 mmol) 80proz. 3-Chlorperoxybenzoesäure und rührte 17 h bei Raumtemp. (quantitativer Umsatz nach DC). Aufarbeitung und Chromatographie [*R_F*-Werte: 0.67 (**14**), 0.54 (**16**) und 0.42 (**17**)] lieferten 68 mg (19%) **16** und 233 mg (64%) **17** als farblose Feststoffe.

16: Schmp. 105°C (Kapillare). – IR (CCl₄): 3020–2820 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.94 (d, 3H, *J* = 1 Hz, CH₃), 0.9–2.2 (m, 24H), 3.04 (d, 1H, *J* = 5 Hz, 1a-H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 19.24 (CH₃), 20.00, 20.13, 21.81, 22.19, 23.94, 25.09, 25.94, 29.09, 31.91, 32.56, 34.59, 35.93 (C_{sek.}), 40.41 (C_{quart.}), 50.86 (C_{tert.}), 51.14, 55.95, 57.04, 58.00, 74.80 (C_{quart.}). – MS (70 eV): *m/e* = 284 (100%, M⁺), 256 (34, M⁺ – C₂H₄).

17: Schmp. 58–60°C (Kapillare). – IR (CCl₄): 3020–2840 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 0.91 (d, 3H, *J* = 1 Hz, CH₃), 0.9–2.3 (m, 24H), 3.66 (breites s, 1H, 1a-H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 19.76 (C_{sek.}), 20.41 (CH₃), 22.47, 23.23, 24.12, 25.55 (zwei Linien), 27.43, 30.26, 31.76, 32.38, 34.49, 37.56 (C_{sek.}), 41.09, 49.80, 54.95, 55.18 (C_{quart.}), 62.05 (C_{tert.}), 62.52, 75.63 (C_{quart.}). – MS (70 eV): *m/e* = 284 (3%, M⁺), 91 (100).

C₂₀H₂₈O (284.4) Ber. C 84.45 H 9.92 **16:** Gef. C 84.05 H 10.05

17: Gef. C 84.26 H 9.86

(3aRS,6aSR,6bSR,9aRS,9bSR,9cSR)-3,5,6,6b,7,8,9,9b-Octahydro-6b-methyl-4H-3a,6a:9a,9c-diethanocyclopent[*a*acenaphthylen-1(2H)-on] (**18**): Man rührte eine Lösung von 40 mg (0.14 mmol) **17** in 5.0 ml Pentan/Ether (9:1) mit 1.0 g Kieselgel (0.05–0.20 mm) bei Raumtemp., verfolgte die Umsetzung dünn-schichtchromatographisch [Laufmittel Pentan/Ether (9:1); *R_F*-Werte: 0.51 (**17**) und 0.31 (**18**)] und brach die Umlagerung nach 20 h ab. Man filtrierte, wusch mit Ether nach, engte zur Trockne ein und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in

Pentan/Ether (Säule 30 × 1 cm). Man erhielt so neben 10 mg (25%) unumgesetztem 17 28 mg (70%) **18** als farblose Nadeln vom Schmp. 95–97 °C (aus Aceton). – IR (KBr): 3000–2800 (CH), 1710 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.81 (s, 3 H, CH₃), 1.0–2.5 (m, 25H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 19.75 (CH₃), 20.09, 21.35, 23.48, 25.34, 26.24, 28.19, 31.78, 31.82, 33.10, 33.32, 36.29, 39.03 (C_{sek.}), 41.79, 53.94, 54.33 (C_{quart.}), 57.68 (C_{tert.}), 61.98, 66.18 (C_{quart.}), 112.21 (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 284 (67%, M⁺), 256 (36, M⁺ – C₂H₄), 228 (61, M⁺ – C₄H₈), 213 (100).

C₂₀H₂₈O (284.4) Ber. C 84.45 H 9.92 **18**: Gef. C 84.42 H 9.95

19: Gef. C 84.36 H 9.77

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Alkohole 19, 20 und 21: Man versetzte das Epoxid unter Stickstoff und Rühren mit Diisobutylaluminiumhydrid, hydrolysierte nach 20 min mit 10proz. Natronlauge, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige zweimal mit Ether, trocknete, zog das Lösungsmittel ab und reinigte den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Methylenchlorid.

(1'*RS*,4'*RS*,6'*SR*,11'*SR*)-1'-Methyldispiro[cyclobutan-1,2'-[4,11]propanotricyclo[5.3.1.0^{4,11}]-undec-7-en-3',1''-cyclopropan]-6'-ol (**19**): 75 mg (0.26 mmol) **15** lieferten mit 4.5 ml (4.5 mmol) einer 1.0 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan nach Aufarbeitung und Chromatographie [*R_F*-Werte: 0.43 (**15**) und 0.22 (**19**)] 50 mg (67%) **19** als farblose Kristalle vom Schmp. 112–115 °C (aus Petrolether). – IR (CCl₄): 3620 (OH), 3070, 3020–2820 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.45–0.70 (m, 4H, Cyclopropan-H), 0.54 (d, 3 H, *J* = 1 Hz, CH₃), 1.2–2.5 (m, 19H), 4.69 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, 6'-H), 5.54 (dd, 1 H, *J* = 5 und 2 Hz, = CH). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 6.85, 12.87 (Cyclopropan-C_{sek.}), 16.15 (Cyclobutan-C_{sek.}), 23.04 (CH₃), 23.99, 25.12, 26.42, 26.55, 31.32, 37.69 (C_{sek.}), 41.88 (C_{quart.}), 43.34 (C_{sek.}), 47.46 (C_{quart.}), 49.37 (C_{sek.}), 57.21, 57.98, 70.76 (C_{quart.}), 78.47 (C_{tert.}), 119.88 (C-8'), 154.61 (C-7'). – MS (70 eV): *m/e* = 284 (17%, M⁺), 41 (100).

(3*aSR*,6*aSR*,6*bRS*,9*aSR*,9*bRS*,9*cSR*)-1,2,3,5,6,6*b*,7,8,9,9*b*-Decahydro-6*b*-methyl-4*H*-3*a*,6*a*:9*a*,9*c*-diethanocyclopent[*a*]acenaphthylen-9*b*-ol (**20**): 100 mg (0.35 mmol) **16** lieferten mit 3.0 ml (3.0 mmol) einer 1.0 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan nach Aufarbeitung und Chromatographie [*R_F*-Werte: 0.70 (**20**) und 0.64 (**16**)] 85 mg (85%) **20** als farblose Kristalle vom Schmp. 56–58 °C. – IR (CCl₄): 3610 (OH), 3040–2840 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 0.93 (d, 3 H, *J* = 1 Hz, CH₃), 0.95–2.50 (m, 27H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 18.50, 19.96 (C_{sek.}), 21.34 (CH₃), 21.84, 23.29, 23.79, 26.19, 28.96, 30.50, 30.64, 33.11, 33.58, 35.32, 36.25 (C_{sek.}), 41.66, 52.18, 57.48, 61.60, 65.33, 83.50 (C_{quart.}). – MS (70 eV): *m/e* = 286 (84%, M⁺), 268 (23, M⁺ – H₂O), 178 (100).

C₂₀H₃₀O (286.5) Ber. C 83.86 H 10.55 **20**: Gef. C 83.97 H 10.48

21: Gef. C 83.69 H 10.62

(1*RS*,3*aRS*,6*aSR*,6*bSR*,9*aRS*,9*bSR*,9*cSR*)-1,2,3,5,6,6*b*,7,8,9,9*b*-Decahydro-6*b*-methyl-4*H*-3*a*,6*a*:9*a*,9*c*-diethanocyclopent[*a*]acenaphthylen-1-ol (**21**): 323 mg (1.14 mmol) **17** lieferten mit 5.0 ml (5.0 mmol) einer 1.0 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan nach Aufarbeitung und Chromatographie [*R_F*-Werte: 0.46 (**17**) und 0.31 (**21**)] 270 mg (83%) **21** als farblose Nadeln vom Schmp. 112–114 °C (aus Methanol). – IR (CCl₄): 3630 (OH), 3020–2820 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.85 (s, 3 H, CH₃), 0.9–2.2 (m, 26H), 4.16 (ddd, 1 H, *J* = 3.5, 3.5 und 2.5 Hz, 1-H)⁹. – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 19.28 (CH₃), 19.99, 23.51, 24.22, 25.28, 25.31, 26.78, 28.88, 31.23, 31.28, 32.18, 34.09, 36.34 (C_{sek.}), 42.15 (C_{quart.}), 48.93 (C_{tert.}), 53.08, 55.59, 59.81, 63.87 (C_{quart.}), 67.81 (C_{tert.}). – MS (70 eV): *m/e* = 286 (100%, M⁺), 268 (74, M⁺ – H₂O).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Benzoate 22, 23a–c: Man setze 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, zog das Lösungsmittel ab und reinigte den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Methylenchlorid.

(1'*RS*,4'*RS*,6'*SR*,11'*SR*)-6'-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-1'-methylspiro[cyclobutan-1,2'-[4,11]-propanotricyclo[5.3.1.0^{4,11}]undec-7-en-3',1''-cyclopropan] (**22**): Die Lösung von 141 mg (0.50 mmol) **19** und 231 mg (1.00 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 2.0 ml wasserfreiem Pyridin wurde 30 min auf 50 °C erhitzt. Aufarbeitung und Chromatographie [*R_F*-Werte: 0.62 (**22**) und 0.22 (**19**)] lieferten 241 mg Rohprodukt. Nach Kristallisation aus Aceton verblieben 180 mg (75%) reines **22** als blaßgelbe Blöcke vom Schmp. 165 °C (Kapillare). – IR (KBr): 3120, 3080, 3020–2840 (CH), 1730 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.50–0.80 (m, 4H, unterlegt mit einem d, Cyclopropan-H), 0.63 (d, *J* = 1 Hz, 3H, CH₃), 1.2–2.6 (m, 18H), 5.86 bis 5.94 (m, 2H, 6',8'-H), 9.11 (schmales m, 2H, arom. H), 9.21 (schmales m, 1H, arom. H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 7.14, 13.09 (Cyclopropan-C_{sek.}), 16.22 (Cyclobutan-C_{sek.}), 22.88 (CH₃), 24.38, 25.18, 26.45, 26.55, 31.45, 37.64 (C_{sek.}), 42.02 (C_{quart.}), 43.25, 46.99 (C_{sek.}), 47.64, 57.29, 57.80, 70.99 (C_{quart.}), 83.19, 122.05, 125.85, 129.23 (C_{tert.}), 134.65, 148.60, 149.03 (C_{quart.}), 162.08 (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 266 (100%, M⁺ – (NO₂)₂C₆H₃CO₂H).

C₂₇H₃₀N₂O₆ (478.5) Ber. C 67.77 H 6.32 N 5.85 Gef. C 67.66 H 6.37 N 5.81

(1*RS*,3*aRS*,6*aSR*,6*bSR*,9*aRS*,9*bSR*,9*cSR*)-1-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-1,2,3,5,6,6*b*,7,8,9,9*b*-decahydro-6*b*-methyl-4*H*-3*a*,6*a*:9*a*,9*c*-diethanocyclopent[*a*]acenaphthylen (**23a**): Die Lösung von 40 mg (0.14 mmol) **21** und 100 mg (0.43 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 1.5 ml wasserfreiem Pyridin wurde 1 h auf 60 °C erhitzt. Aufarbeitung und Chromatographie [*R_F*-Werte: 0.72 (**23a**) und 0.37 (**21**)] lieferten 60 mg (89%) **23a** als blaßgelblichen Feststoff vom Schmp. 160 °C (Kapillare). – IR (KBr): 3100, 3000–2800 (CH), 1720 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.83 (s, 3H, CH₃), 1.1–2.2 (m, 25H), 5.63 (schmales m, 1H, 1-H), 9.14 (schmales m, 2H, arom. H), 9.25 (schmales m, 1H, arom. H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 19.35 (CH₃), 19.87, 23.13, 24.77, 25.08, 25.12, 26.44, 27.93, 29.00, 31.23, 32.06, 33.94, 36.26 (C_{sek.}), 41.98 (C_{quart.}), 48.19 (C_{tert.}), 53.05, 55.70, 59.76, 63.91 (C_{quart.}), 72.42, 122.19, 129.25 (C_{tert.}), 134.69, 148.73 (C_{quart.}), 162.05 (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 480 (52%, M⁺), 452 (27, M⁺ – C₂H₄), 268 (100, M⁺ – (NO₂)₂C₆H₃CO₂H).

C₂₇H₃₂N₂O₆ (480.6) Ber. C 67.48 H 6.71 N 5.83 Gef. C 67.67 H 6.78 N 5.79

(1*RS*,3*aRS*,6*aSR*,6*bSR*,9*aRS*,9*bSR*,9*cSR*)-1-(4-Brombenzoyloxy)-1,2,3,5,6,6*b*,7,8,9,9*b*-decahydro-6*b*-methyl-4*H*-3*a*,6*a*:9*a*,9*c*-diethanocyclopent[*a*]acenaphthylen (**23b**): Die Lösung von 57 mg (0.20 mmol) **21** und 110 mg (0.50 mmol) 4-Brombenzoylchlorid in 1.5 ml wasserfreiem Pyridin wurde 2.5 h auf 70 °C erhitzt. Aufarbeitung und Chromatographie [*R_F*-Werte: 0.76 (**23b**) und 0.37 (**21**)] lieferten 110 mg Rohprodukt. Nach Kristallisation aus Methanol verblieben 60 mg (64%) reines **23b** als farblose Nadeln vom Schmp. 125–127 °C. – IR (KBr): 3020–2840 (CH), 1717 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 0.82 (s, 3H, CH₃), 1.1–2.1 (m, 25H), 5.52 (m, 1H, 1-H), 7.72 (AA'BB', 4H, arom. H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 19.41 (CH₃), 19.95, 23.08, 24.89, 25.08, 25.15, 26.09, 28.02, 29.04, 31.25, 32.13, 34.03, 36.29 (C_{sek.}), 42.04 (C_{quart.}), 48.12 (C_{tert.}), 53.02, 55.55, 59.70, 63.85 (C_{quart.}), 69.96 (C_{tert.}), 127.84, 129.94 (C_{quart.}), 130.97, 131.76 (C_{tert.}), 165.31 (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 470, 468 (10%, M⁺), 268 (100, M⁺ – BrC₆H₄CO₂H).

C₂₇H₃₃BrO₂ (469.5) Ber. C 69.08 H 7.08 Br 17.02 Gef. C 69.04 H 7.11 Br 16.14

(1*RS*,3*aRS*,6*aSR*,6*bSR*,9*aRS*,9*bSR*,9*cSR*)-1,2,3,5,6,6*b*,7,8,9,9*b*-Decahydro-6*b*-methyl-1-[4-(phenylazo)benzoyloxy]-4*H*-3*a*,6*a*:9*a*,9*c*-diethanocyclopent[*a*]acenaphthylen (**23c**): Die Lösung von 57 mg

(0.20 mmol) **21** und 122 mg (0.50 mmol) 4-(Phenylazo)benzoylchlorid in 2.0 ml wasserfreiem Pyridin wurde 36 h auf 100 °C erhitzt. Aufarbeitung und Chromatographie [R_F -Werte: 0.72 (**23c**) und 0.37 (**21**)] lieferten 94 mg Rohprodukt als rotes Öl. Man kristallisierte aus Aceton durch vorsichtiges Unterschichten mit Wasser und erhielt so 55 mg (55%) reines **23c** als orangefarbene Nadeln vom Schmp. 142 °C (Kapillare). – IR (KBr): 3020–2840 (CH), 1715 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS int.): δ = 0.81 (s, 3H, CH_3), 1.1–2.1 (m, 25H), 5.57 (m, 1H, 1-H), 7.50–7.60 (m, 3H), 7.90–8.05 (m, 4H), 8.15–8.25 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 19.43 (CH_3), 19.98, 23.10, 24.93, 25.09, 25.17, 26.11, 28.06, 29.07, 31.27, 32.14, 34.05, 36.60 ($\text{C}_{\text{sek.}}$), 42.07 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 48.17 ($\text{C}_{\text{tert.}}$), 53.03, 55.56, 59.72, 63.89 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 69.96, 122.70, 123.12, 129.14, 130.44, 131.64 ($\text{C}_{\text{tert.}}$), 132.69, 152.52, 155.03 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 165.47 (C=O). – MS (70 eV): m/e = 495 (4%, M^+), 268 (74, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$), 209 (100).

$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_2$ (495.7) Ber. C 79.96 H 7.93 N 5.65 Gef. C 80.22 H 7.84 N 5.54

Kristallstrukturanalysen von **16**, **18** und **22**¹³⁾

Kristalldaten von **16** ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}$): farblose Blöcke aus Chloroform, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 699.4(1), b = 1681.1(2), c = 1342.9(2) pm, β = 104.79(2)°, V = 1.527 nm^3 , Z = 4, d_{ber} = 1.238 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, μ = 0.07 mm^{-1} , 1985 gemessene Intensitäten ($2\Theta_{\text{max}}$ = 45°), davon 1684 unabhängige Reflexe mit $|F| > 4\sigma_F$ signifikant.

Kristalldaten von **18** ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}$): farblose Nadeln aus Aceton, Raumgruppe $Pbca$, a = 734.3(1), b = 1667.9(2), c = 2602.0(3) pm, V = 3.187 nm^3 , Z = 8, d_{ber} = 1.186 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, μ = 0.07 mm^{-1} , 2066 gemessene Intensitäten ($2\Theta_{\text{max}}$ = 45°), davon 1212 unabhängige Reflexe mit $|F| > 3\sigma_F$ signifikant.

Kristalldaten von **22** ($\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$): schwach gelbe monokline Blöcke aus Aceton, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 1430.5(2), b = 761.4(1), c = 2293.8(3) pm, β = 111.88(2)°, V = 2.318 nm^3 , Z = 4, d_{ber} = 1.371 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, μ = 0.09 mm^{-1} , 4056 gemessene Intensitäten ($2\Theta_{\text{max}}$ = 50°), davon 2777 unabhängige Reflexe mit $|F| > 4\sigma_F$ signifikant.

Tab. 7. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **16** mit Standardabweichungen

	x	y	z	u		x	y	z	u
O(1)	4862(2)	2863(1)	152(1)	52(1)	C(7)	2890(4)	1449(2)	1178(2)	63(1)
C(1a)	6912(3)	3129(2)	430(2)	51(1)	C(8)	4188(4)	820(2)	840(3)	76(1)
C(2)	7128(4)	4028(2)	465(2)	59(1)	C(9)	6203(4)	1194(2)	988(2)	66(1)
C(3)	6758(3)	4454(2)	1403(2)	57(1)	C(9a)	6254(3)	1914(1)	1675(2)	43(1)
C(3a)	5235(3)	4083(1)	1894(2)	44(1)	C(9b)	6053(3)	2730(1)	1178(2)	37(1)
C(4)	5175(4)	4408(2)	2940(2)	62(1)	C(9c)	5739(3)	3198(1)	2073(2)	35(1)
C(5)	3643(4)	3981(2)	3398(2)	69(1)	C(10)	7683(3)	2944(1)	2878(2)	41(1)
C(6)	3647(4)	3067(2)	3310(2)	53(1)	C(11)	8063(3)	2092(1)	2559(2)	47(1)
C(6a)	3885(3)	2804(1)	2254(2)	38(1)	C(12)	2218(3)	3234(1)	1428(2)	46(1)
C(6b)	4295(3)	1890(1)	2072(2)	43(1)	C(13)	3090(3)	4037(1)	1200(2)	52(1)
					C(14)	4534(4)	1390(2)	3055(2)	65(1)

Tab. 8. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **18** mit Standardabweichungen

	x	y	z	u		x	y	z	u
C(1)	5724(7)	1591(3)	2206(2)	62(2)	C(8)	3388(8)	3919(4)	1777(2)	144(3)
C(2)	5353(7)	699(3)	2121(1)	78(2)	C(9)	5159(7)	3626(2)	1998(2)	81(2)
C(3)	5892(7)	363(2)	1594(2)	78(2)	C(9a)	5774(7)	2942(3)	1650(2)	57(2)
C(3a)	5314(7)	897(2)	1149(2)	62(2)	C(9b)	5102(6)	2098(2)	1753(1)	44(1)
C(4)	6247(8)	664(3)	643(2)	101(3)	C(9c)	5824(6)	1754(2)	1253(1)	46(2)
C(5)	5596(8)	1209(3)	197(2)	107(3)	C(10)	7848(6)	1989(3)	1298(2)	72(2)
C(6)	5556(7)	2110(3)	330(1)	81(2)	C(11)	7813(7)	2800(3)	1589(2)	77(2)
C(6a)	4739(6)	2248(2)	867(1)	48(2)	C(12)	2875(6)	1811(3)	875(2)	62(2)
C(6b)	4846(6)	3108(2)	1111(1)	58(2)	C(13)	3251(6)	947(2)	1074(2)	71(2)
C(7)	3065(7)	3521(3)	1275(2)	86(2)	C(14)	5906(8)	3705(3)	776(2)	98(3)
					O	6412(4)	1847(2)	2597(1)	83(1)

Tab. 9. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **22** mit Standardabweichungen

	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	\bar{u}		\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	\bar{u}
C(1)	8785(2)	-1338(4)	811(1)	41(1)	C(15')	8849(2)	1887(4)	962(2)	50(1)
C(2)	8521(2)	-2930(4)	348(1)	53(1)	C(2')	9181(2)	-3159(5)	1859(2)	60(1)
C(3)	9496(3)	-2687(8)	255(2)	119(3)	C(3')	9602(2)	-1371(5)	2056(1)	60(1)
C(4)	9850(2)	-1411(5)	780(2)	56(1)	O(1*)	5872(1)	1424(3)	1555(1)	48(1)
C(1')	8167(2)	382(4)	587(1)	36(1)	O(2*)	5228(2)	4065(3)	1179(1)	73(1)
C(3')	8698(2)	-1595(4)	1458(1)	44(1)	C(2*)	5153(2)	2630(4)	1379(1)	48(1)
C(4')	7645(2)	-910(4)	1414(1)	40(1)	C(3*)	4224(2)	2046(4)	1479(1)	40(1)
C(5')	7630(2)	591(4)	1871(1)	54(1)	C(4*)	3445(2)	3252(4)	1350(1)	45(1)
C(6')	6832(2)	1913(4)	1493(1)	46(1)	C(5*)	2600(2)	2801(4)	1457(1)	43(1)
C(7')	6795(2)	1717(4)	831(1)	41(1)	C(6*)	2478(2)	1162(4)	1682(1)	47(1)
C(8')	6630(2)	2882(4)	373(1)	48(1)	C(7*)	3250(2)	-7(4)	1792(1)	46(1)
C(9')	6942(2)	2511(4)	-175(1)	52(1)	C(8*)	4129(2)	385(4)	1700(1)	42(1)
C(10')	7707(2)	965(4)	-99(1)	46(1)	N(9*)	1790(2)	4097(4)	1333(1)	55(1)
C(11')	7240(2)	6(3)	371(1)	34(1)	O(10*)	1823(2)	5395(3)	1030(1)	73(1)
C(12')	6421(2)	-1240(4)	738(1)	43(1)	O(11*)	1127(2)	3811(4)	1532(1)	83(1)
C(13')	5971(2)	-2054(4)	779(1)	54(1)	N(12*)	3131(2)	-1781(4)	2020(1)	60(1)
C(14')	6885(2)	-2401(5)	1374(2)	57(1)	O(13*)	3811(2)	-2828(3)	2106(1)	87(1)
					O(14*)	2355(2)	-2089(3)	2107(1)	78(1)

Die drei Kristallstrukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und isotrop bis $R = 0.149$ (**16**), 0.165 (**18**) bzw. 0.137 (**22**) verfeinert. Obwohl alle Wasserstoffatome in Differenz-Elektronendichtebestimmungen klar hervortraten, wurden sie geometrisch positioniert ($r_{C-H} = 96$ pm) und unter Beibehaltung dieser idealisierten Anordnung verfeinert. Die anisotrope Verfeinerung der C-, O- und N-Atome mit Gewichten $w^{-1} = \sigma_F^2 + g \cdot F^2$ [$g = 0.001$ (**16**), 0.0001 (**18**) bzw. 0.0008 (**22**)] konvergierte bei $R = 0.050$ (**16**), 0.079 (**18**) bzw. 0.061 (**22**) ($R_w = 0.059$, 0.059 bzw. 0.066). Atomkoordinaten sind in Tab. 7–9 gelistet. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELXTL (geschrieben vom Autor G. M. S.) durchgeführt und die experimentellen Daten an einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung) mit Hilfe der Profilmethode (Steuerprogramm entwickelt vom Autor W. C.¹⁴) gesammelt.

8. bzw. 3. Mittel.: L. Fitjer, M. Giersig, W. Clegg, N. Schormann und G. M. Sheldrick, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5351 (1983).
- L. Fitjer, D. Wehle, M. Noltemeyer, E. Egert und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **117**, 203 (1984).
- J. L. E. Erickson, F. E. Collins und B. L. Owens, *J. Org. Chem.* **31**, 480 (1966).
- S. Sawada und Y. Inouye, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2669 (1969); es sei darauf hingewiesen, daß **9** bei Verwendung von Diiodmethan/Zink/Silber⁵) lediglich monocyclopropaniert wird.
- J. M. Denis, C. Girard und J. M. Comia, *Synthesis* **1972**, 549.
- Zuordnung in Analogie zu den Befunden an *cis*- und *trans*-4-*tert*-Butyl[D₄]cyclohexanol: $\delta_{CH(OH)_a} = 3.92$, $\delta_{CH(OH)_e} = 3.39$ (J. Reisse, J. C. Celotti, D. Zimmermann und C. Chiurdoglu, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2145).
- Vgl. die in Lit.¹⁾, Ref.⁶⁾ angegebene Zuordnung.
- Zu der durch Diisobutylaluminiumhydrid bewirkten Epoxid-Isomerisierung vgl. W. Kirchhoff, *Chem. Ber.* **93**, 2712 (1960).
- Wir haben den beobachtbaren X-Teil (1-H_e) des ABCX-Systems der Protonen 9b-H_a, 2-H_e, 2-H_a und 1-H_e von **21** mit angenommenen Standardkopplungskonstanten von $^3J_{ea} = 3.5$, $^3J_{ae} = 2.5$ und $^2J_{ea} = -12$ Hz durch Simulation bedingfidel reproduzieren können. Die chemischen Verschiebungen von 9b-H_a, 2-H_e und 2-H_a wurden dabei von 0.9–2.2 ppm, d. h. innerhalb des Bereiches des beobachteten Multipletts der Restprotonen, variiert.
- E. Oawa, K. Aigami, N. Takaishi, Y. Inamoto, Y. Fujikura, P. von R. Schleyer, E. Engler und M. Farcasiu, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5361 (1977).
- Man beachte, daß die im kristallographischen Teil verwendete Numerierung in Teilen von der IUPAC-Nomenklatur abweicht.
- S. L. Patt und J. Shooley, *J. Magn. Reson.* **46**, 535 (1982) (APT); D. M. Doodrell, D. T. Pegg und M. R. Bendall, ebenda **48**, 323 (1982) (DEPT).
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50762, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A* **37**, 22 (1981).

[367/83]