

Sterisch überladene Cyclohexane, 3<sup>1)</sup>

## 4,4,8,8,12,12-Hexamethyltrispiro[2.1.2.1.2.1]dodecan und 4,4,8,8,9,9,10,10-Octamethyldispiro[2.1.2.3]decan – Zwei per(cyclo)alkylierte Cyclohexane in Twistbootkonformation

Lutz Fitjer\*<sup>a</sup>, Hans-Jörg Scheuermann<sup>a</sup>, Ulrich Klages<sup>a</sup>,  
Detlef Wehle<sup>a</sup>, David S. Stephenson<sup>b</sup> und Gerhard Binsch\*<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen<sup>a</sup>,  
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen, und

Institut für Organische Chemie der Universität München<sup>b</sup>,  
Karlstr. 23, D-8000 München

Eingegangen am 2. September 1985

Synthese, Konformation und Dynamik der Titelverbindungen **1** und **8** werden beschrieben. **1** und [1-<sup>13</sup>C]-**1** wurden durch Methylierung und anschließende Cyclopropanierung von **9** erhalten. Die Hydrierung von **1** lieferte neben **7** und **8** auch **21** und **22**. Die Hydrierungen von **15** und **19** lieferten dagegen ausschließlich **16** bzw. **20**. Die Konformation und Dynamik von **1** ergab sich aus einer Analyse der <sup>13</sup>C-DNMR-Spektren von [1-<sup>13</sup>C]-**1**, die Konformation und Dynamik von **8** aus einer Analyse der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-DNMR-Spektren unmarkierten Materials. Beide Verbindungen liegen in einer Twistbootkonformation vor. Die Aktivierungsparameter der Twistboot-Twistboot-Inversion wurden bei **1** über eine Bandenformanalyse, bei **8** nach der Koaleszenztemperaturmethode bestimmt. Danach ergaben sich folgende Werte: **1**:  $\Delta H^\ddagger = 8.5 \pm 0.2$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = 12.8 \pm 1.5$  cal/mol · grd,  $\Delta G_{298}^\ddagger = 4.7 \pm 0.2$  kcal/mol; **8**:  $\Delta G_{300}^\ddagger = 13.6$  kcal/mol. Die ungewöhnlichen Konformationen von **1** und **8** werden auf der Grundlage nichtbindender Wechselwirkungen diskutiert.

Sterically Crowded Cyclohexanes, 3<sup>1)</sup>

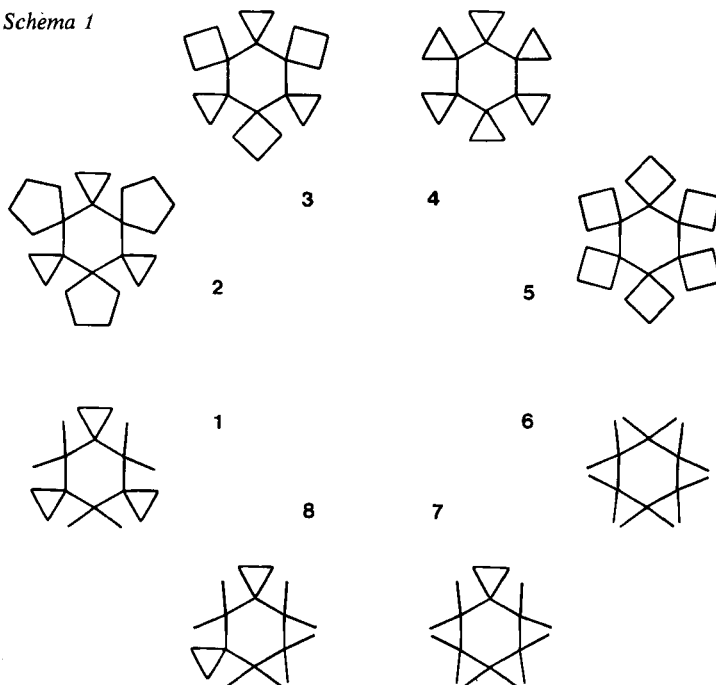
## 4,4,8,8,12,12-Hexamethyltrispiro[2.1.2.1.2.1]dodecane and 4,4,8,8,9,9,10,10-Octamethyldispiro[2.1.2.3]decane – Two Per(cyclo)alkylated Cyclohexanes Adopting a Twistboat Conformation

Synthesis, conformation, and dynamics of the title compounds **1** and **8** are described. **1** and [1-<sup>13</sup>C]-**1** were obtained by sequential methylenation and cyclopropanation of **9**. The hydrogenation of **1** yielded not only **7** and **8** but also **21** and **22**. On the contrary, the hydrogenations of **15** and **19** yielded **16** and **20** exclusively. The conformation and dynamics of **1** followed from an analysis of the <sup>13</sup>C DNMR spectra of [1-<sup>13</sup>C]-**1**, the conformation and dynamics of **8** from an analysis of the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C DNMR spectra of unlabelled material. Both compounds adopt a twistboat conformation. The activation parameters of the twistboat-to-twistboat interconversion of **1** were determined by bandshape analysis, those of **8** by the coalescence method. The results were as follows: **1**:  $\Delta H^\ddagger = 8.5 \pm 0.2$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = 12.8 \pm 1.5$  cal/mol · grd,  $\Delta G_{298}^\ddagger = 4.7 \pm 0.2$  kcal/mol; **8**:  $\Delta G_{300}^\ddagger = 13.6$  kcal/mol. The unusual conformations of **1** and **8** are discussed on the basis of nonbonding interactions.

Per(cyclo)alkylierte Cyclohexane sollten gegenüber niederalkylierten Cyclohexanen durch eine Dominanz nichtbindender Wechselwirkungen und in deren Gefolge durch ein gehäuftes Auftreten von Struktur- und Konformationsanomalien ausgezeichnet sein. Eine Untersuchung der Struktur, Konformation und Dynamik derartiger Verbindungen sollte daher Struktur- und thermodynamische Daten liefern können, die als Prüfsteine für die Qualität insbesondere der nichtbindende Wechselwirkungen beschreibenden Terme von Kraftfeldern Bedeutung besitzen. Derartige Wechselwirkungen werden in der Regel unterschätzt<sup>2)</sup>.

Im Rahmen einer Untersuchung der Struktur, Konformation und Dynamik der per(cyclo)alkylierten Cyclohexane 1–6 haben wir kürzlich über die Hexaspirane 3 und 4 berichtet<sup>1)</sup>, 4 liegt im Kristall<sup>3)</sup> und in Lösung in einer Sesselkonformation vor und invertiert mit  $\Delta G_{298}^\ddagger = 89.4 \pm 1.0$  kJ/mol außergewöhnlich schwer. 3 liegt im Kristall in einer Sesselkonformation, in Lösung dagegen als Sessel-Twistboot-Gleichgewicht vor. Die Sesselform ist thermodynamisch begünstigt ( $\Delta G^\circ = 5.3$  kJ/mol) und invertiert mit  $\Delta G_{298}^\ddagger = 92.0 \pm 1.0$  kJ/mol nochmals geringfügig schwerer als 4.

Schema 1



Insbesondere der Umstand, daß 4 als ein per(cyclo)alkyliertes Cyclohexan mit einer Folge von Substituenten identischer Öffnungswinkel in einer Sesselkonformation, 3 als ein per(cyclo)alkyliertes Cyclohexan mit einer Folge von Substituenten mäßig alternierender Öffnungswinkel dagegen in einem Sessel-Twistboot-Gleichgewicht vorliegt, führte zu der Vermutung<sup>1)</sup>, daß eine Verstärkung der Alternanz in den Öffnungswinkeln, wie sie etwa in 1 und 2 realisiert ist, zu reinen Twistbootkonformationen führen müßte. Im Gegensatz hierzu durften für 5 und 6 weiterhin reine Sesselkonformationen erwartet werden.

Von den noch unbekannteren per(cyclo)alkylierten Cyclohexanen 1, 2, 5 und 6 erschienen 1 und 6 auch chemisch korrelierbar. Hier interessierte uns insbesondere, bei welchem der

beiden als Zwischenprodukte einer erschöpfenden Hydrierung von **1** formulierbaren Cyclohexane **7** bzw. **8** ein zu erwartender Wechsel von einer reinen Twistbootkonformation in eine reine Sesselkonformation eintreten würde.

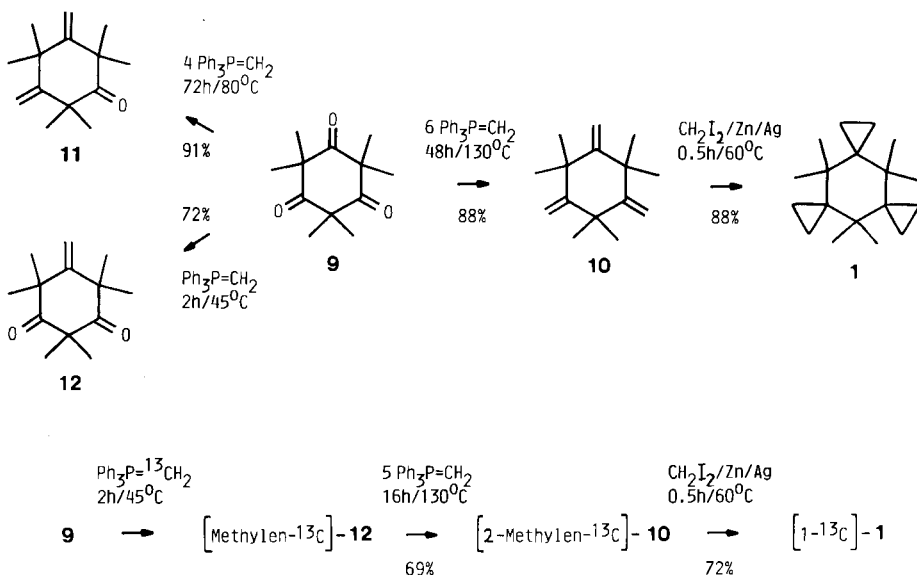
Wir haben einen wesentlichen Teil der angesprochenen Fragen untersucht und berichten zunächst über die Synthese und Konformation und Dynamik von **1** und **8** sowie in zwei weiteren Mitteilungen<sup>4,5)</sup> über entsprechende Untersuchungen an **6** und **7**.

### Synthese von **1** und [1-<sup>13</sup>C]-**1**

Wie wir später zeigen werden, war eine Aussage über die Konformation und Dynamik von **1** über eine Analyse der <sup>1</sup>H-NMR-Tieftemperaturspektren allein nicht möglich. Wir haben daher neben unmarkiertem **1**, das u.a. für Hydrierversuche mit dem Ziel einer Synthese von **6–8** benötigt wurde, auch [1-<sup>13</sup>C]-**1** hergestellt, um die Konformationsfrage durch Analyse der <sup>13</sup>C-NMR-Tieftemperaturspektren zu lösen.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir in beiden Fällen das leicht zugängliche Dimethylketen-Trimere **9**<sup>6)</sup>. Wir haben Bedingungen gefunden, unter denen **9** selektiv in **10**, **11** oder **12** übergeführt werden kann und dies für die Isotopensynthese genutzt. Hierzu wurde **9** mit <sup>13</sup>C-markiertem Methyltriphenylphosphoran zunächst spezifisch zu [Methylen-<sup>13</sup>C]-**12** monomethyleniert und anschließend ohne Isolierung mit unmarkiertem Reagens in [2-Methylen-<sup>13</sup>C]-**10** übergeführt. Die abschließenden Cyclopropanierungen verliefen selbst bei Verwendung hoher Überschüsse an Diiodmethan/Zink/Silber<sup>7)</sup> nur dann erfolgreich, wenn nahezu ohne Lösungsmittel gearbeitet wurde. Die Ausbeuten an isoliertem **1** und [1-<sup>13</sup>C]-**1** lagen dann bei 88 bzw. 72%.

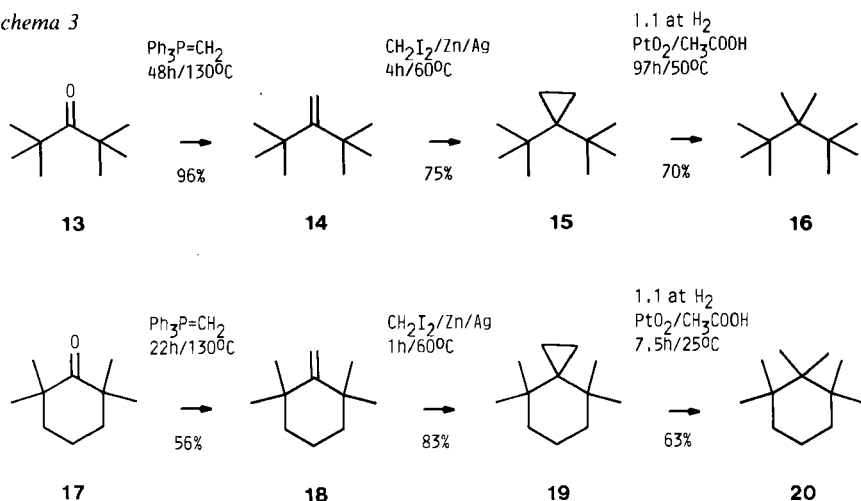
Schema 2



## Hydrierversuche

Zur Abschätzung der Erfolgsaussichten einer schrittweisen Hydrierung des Trispirans **1** zu **8**, **7** und **6** haben wir 1,1-Di-*tert*-butylcyclopropan (**15**) und 4,4,8,8-Tetramethylspiro[2.5]octan (**19**) hergestellt und orientierenden Hydrierversuchen unterworfen. Wir erhielten diese Verbindungen aus den zugehörigen Ketonen **13**<sup>8)</sup> bzw. **17**<sup>9)</sup> durch Hochtemperatur-Methylenierung zu **14**<sup>10)</sup> bzw. **18** und anschließende Cyclopropanierung mit einem hohen Überschuß an Diiodmethan/Zink/Silber<sup>7)</sup> in Gesamtausbeuten von 72 bzw. 46%. Die nachfolgenden Hydrierungen über Platindioxid in Eisessig<sup>11)</sup> verliefen problemlos und lieferten innerhalb von 96 h bei +50°C bzw. von 7.5 h bei +25°C selektiv die erwarteten<sup>12)</sup> Kohlenwasserstoffe 2,2,3,3,4,4-Hexamethylpentan (**16**)<sup>13)</sup> und 1,1,2,2,3,3-Hexamethylcyclohexan (**20**).

Schema 3



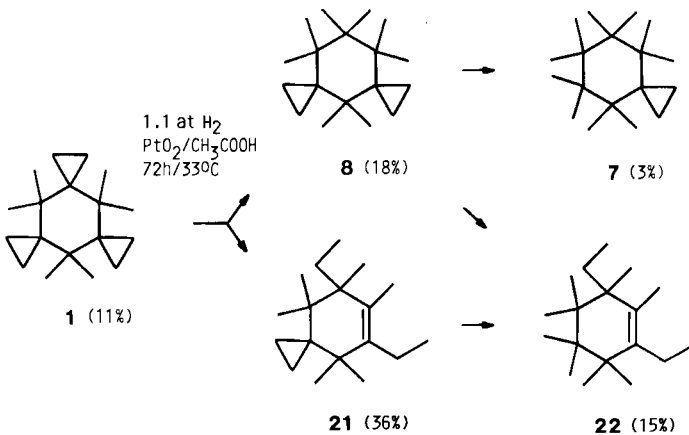
Unsere Hoffnungen, daß auch das Trispiran **1** selektiv hydriert werden würde, erfüllten sich nicht. Bei einer zu den Hydrierungen von **15** und **19** analogen Reaktionsführung hatten sich innerhalb von 72 h bei +33°C mindestens 10 Produkte gebildet, von denen die drei Hauptprodukte präparativ gaschromatographisch abgetrennt und als das Dispiran **8** (18%) sowie als die beiden per(cyclo)alkylierten Cyclohexene **21** (36%) und **22** (15%) identifiziert werden konnten. Neben unumgesetztem **1** (11%) fand sich im Hydriergemisch in geringer Menge (3%) noch ein Produkt, das wir später über eine unabhängige Synthese<sup>5)</sup> als das Monospiran **7** identifizieren konnten. Ein präparativ gangbarer Weg zu **6** war jedoch gleichwohl verschlossen.

Da wir auf die Struktur und Konformation von **7**<sup>5)</sup> und **8** noch näher eingehen werden, seien an dieser Stelle lediglich die Strukturen von **21** und **22** diskutiert.

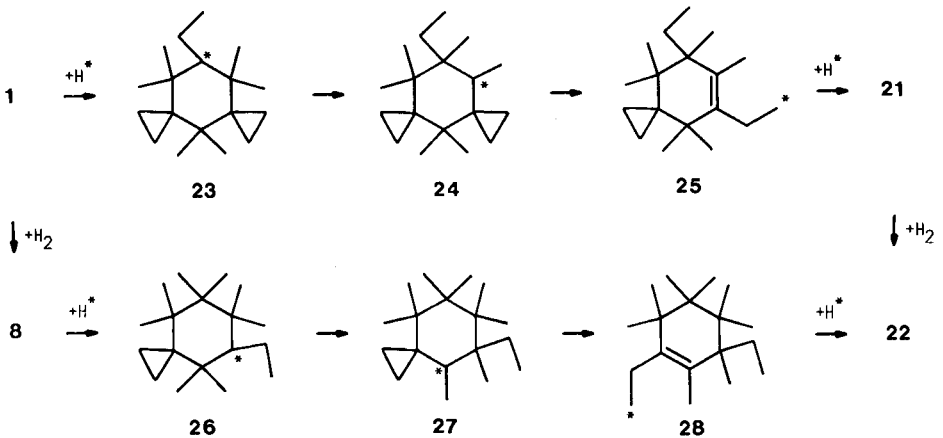
Bei beiden Verbindungen handelt es sich um tetrasubstituierte Olefine [ $\delta^{13}\text{C}$  = 137.82, 131.74 (**21**) bzw. 138.28, 131.81 (**22**)], die im Aliphatenbereich noch jeweils vier weitere

quartäre Kohlenstoffatome besitzen [ $\delta^{13}\text{C} = 28.92, 37.72, 39.44, 44.38$  (**21**) bzw.  $41.47, 42.64, 42.82, 44.90$  (**22**)]. Die Doppelbindung ist in beiden Fällen mit jeweils einer Methylgruppe [ $\delta^1\text{H} = 1.73$  (s, 3H) (**21**) bzw.  $1.63$  (s, 3H) (**22**)] und einer Ethylgruppe besetzt [ $\delta^1\text{H} = 1.08$  (t, 3H,  $J = 7.5$  Hz) und  $2.18$  (q, 2H,  $J = 7.5$  Hz) (**21**) bzw.  $1.02$  (t, 3H,  $J = 7.5$  Hz) und  $2.07$  (q, 2H,  $J = 7.5$  Hz) (**22**)]. Eines der quartären Kohlenstoffatome von **21** ( $\delta^{13}\text{C} = 28.92$ ) ist gleichzeitig Teil eines Dreiringes ( $\delta^{13}\text{C} = 3.94$  und  $12.80$ ), so daß bei Annahme von Cyclohexen-Teilstrukturen bei **21** noch sechs und bei **22** noch acht freie Valenzen abzusättigen sind. Hierfür stehen laut  $^{13}\text{C}$ -NMR noch jeweils eine Ethylgruppe sowie fünf (**21**) bzw. sieben (**22**) Methylgruppen zur Verfügung.

Schema 4



Schema 5



Die Frage nach der Anordnung der Substituenten glauben wir auf der Grundlage der Bildungsmechanismen von **21** und **22** beantworten zu können. Hier nehmen wir an, daß einer Öffnung und halbseitigen Absättigung einer lateralen Cyclopropanbindung ( $1 \rightarrow 23$

bzw. **8** → **26**) jeweils eine 1,2-Methylverschiebung und eine Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung folgen (**23** → **24** → **25** bzw. **26** → **27** → **28**), ehe auch das verbliebene reaktive Zentrum (\*) abgesättigt wird (**25** → **21** bzw. **28** → **22**). Konkurrierend wäre eine Bildung von **22** auch über eine Hydrierung von **21** denkbar. Dies bliebe für die Struktur von **22** jedoch ohne Belang.

### Konformation und Dynamik von **1**

Zur Bestimmung der Konformation und Dynamik von **1** haben wir das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** [200 MHz,  $\text{CF}_3\text{Cl}/\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (1:1), Aceton int.<sup>14</sup>] sowie das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[1-^{13}\text{C}]\text{-1}$  (25.2 bzw. 50.3 MHz,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_6]\text{Aceton}$ <sup>15</sup>) im Temperaturbereich von +20 bis  $-155^\circ\text{C}$  vermessen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** (ohne Abb.) zeigte bei  $+20^\circ\text{C}$  zwei Singulets bei  $\delta = 0.64$  (12H) und  $0.90$  (18H), die mit dem Vorliegen einer schnell invertierenden Sessel- und/oder Twistbootkonformation vereinbar sind. Selbst bei  $-155^\circ\text{C}$  war jedoch das Gebiet langsamen Austausches noch nicht vollständig erreicht, so daß aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Tieftemperaturspektren keine Rückschlüsse auf die Konformation von **1** möglich waren.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[1-^{13}\text{C}]\text{-1}$  spaltet die im Gebiet schnellen Austausches ( $+20^\circ\text{C}$ ) beobachtete Resonanzlinie bei  $\delta = 11.27$  (ohne Abb.) im Gebiet langsamen Austausches ( $-155^\circ\text{C}$ ) in drei intensitätsgleiche Resonanzlinien bei  $\delta = 9.50$ ,  $10.51$  und  $15.77$  (Abb. 1). Wir werten dies als Bestätigung unserer eingangs erwähnten Vermutung, wonach **1** als ein per(cyclo)alkyliertes Cyclohexan mit einer Abfolge von Substituenten stark alternierender Öffnungswinkel in einer reinen Twistbootkonformation *TB* vorliegen sollte.

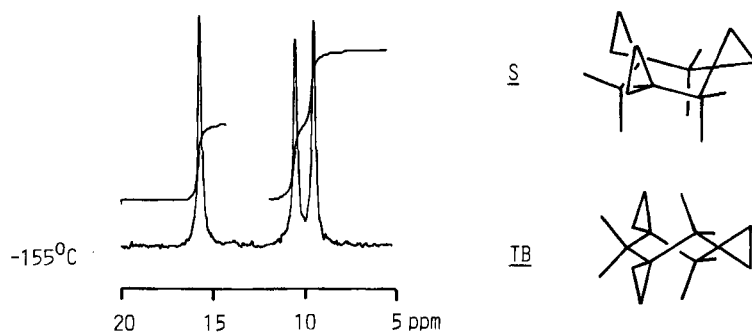


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum [50.3 MHz,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_6]\text{Aceton}$  (10:1)<sup>15</sup>] von  $[1-^{13}\text{C}]\text{-1}$  bei  $-155^\circ\text{C}$

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß Zahl und Intensität der bei  $-155^\circ\text{C}$  beobachteten Resonanzen auch mit dem Vorliegen eines 2:1-Gleichgewichtes einer fixierten Sesselkonformation *S* und einer weiterhin schnell invertierenden Twistbootkonformation *TB* vereinbar sind. In Anbetracht der für **8** nachgewiesenen Twistbootkonformation (s.u.) sowie der für **7**<sup>5)</sup> und **6**<sup>5,16)</sup> nachgewiesenen Sesselkonformationen schließen wir eine solche Möglichkeit allerdings aus, da sonst ein

schrittweiser Abbau der Alternanzen von **1**, wie er in der Reihe **1** → **8** → **7** → **6** realisierbar ist, mit einem doppelten Konformationswechsel verbunden wäre.

Ein weiteres Argument gegen das Vorliegen eines Sessel-Twistboot-Gleichgewichtes ergibt sich aus Kraftfeldrechnungen an **1**<sup>17)</sup>. Zwar weisen die Rechnungen der Sessel- und Twistbootkonformation vergleichbare Energien zu ( $\Delta G_{S/TB}^{\circ} = 0.2$  kcal/mol) und erlauben von daher keinen Entscheid für oder gegen das Vorliegen eines Sessel-Twistboot-Gleichgewichtes, doch legt ein Vergleich der berechneten Inversionsbarrieren ( $\Delta G_{S/S}^{\ddagger} = 14.1$  kcal/mol und  $\Delta G_{TB/TB}^{\ddagger} = 7.1$  kcal/mol)

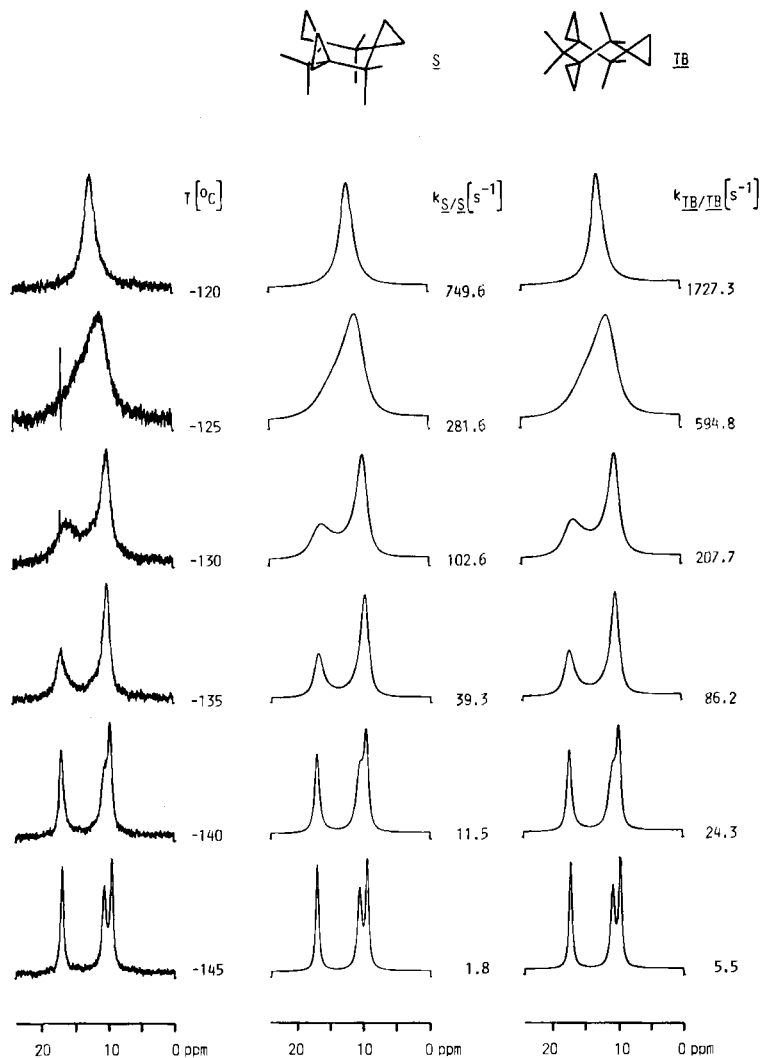


Abb. 2. Beobachtete [25.2 MHz, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/[D<sub>6</sub>]Aceton (10:1)<sup>15)</sup>] und berechnete Bandenformen der Kohlenstoffresonanzen von [1-<sup>13</sup>C]-**1** bei verschiedenen Temperaturen

mit den von uns über Bandenformanalysen bestimmten Inversionsbarrieren ( $\Delta G_{S/S}^{\ddagger} = 4.9$  kcal/mol und  $\Delta G_{TB/TB}^{\ddagger} = 4.7$  kcal/mol, s.u.) zwingend nahe, die Inversion von **1** als eine Twistboot-Twistboot-Inversion aufzufassen.

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter für die Fälle einer Sessel-Sessel- bzw. einer Twistboot-Twistboot-Inversion haben wir die austauschverbreiterten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (25.2 MHz,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_6]\text{Aceton}^{15})$  von  $[1-^{13}\text{C}]\text{-1}$  im Temperaturbereich von  $-120$  bis  $-145^\circ\text{C}$  herangezogen und beide Fälle mit dem Programm DNMR 5<sup>18)</sup> analysiert. Die für den Fall einer Sessel-Sessel-Inversion benötigte Differenz der freien Enthalpie der Sessel- und Twistbootkonformation ( $\Delta G_{S/TB}^0 = 0.162$  kcal/mol) ergab sich aus dem bei  $-155^\circ\text{C}$  ermittelten Populationsverhältnis (2.00:1.00, vgl. Abb. 1), die für den Fall einer Sessel-Sessel- wie für den Fall einer Twistboot-Twistboot-Inversion benötigten statischen Parameter (chemische Verschiebungen und Relaxationszeiten) erhielten wir aus dem bei  $-145^\circ\text{C}$  aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Die statischen Parameter wurden als temperaturunabhängig angenommen und zur Analyse der Hochtemperaturspektren durchgängig verwendet.

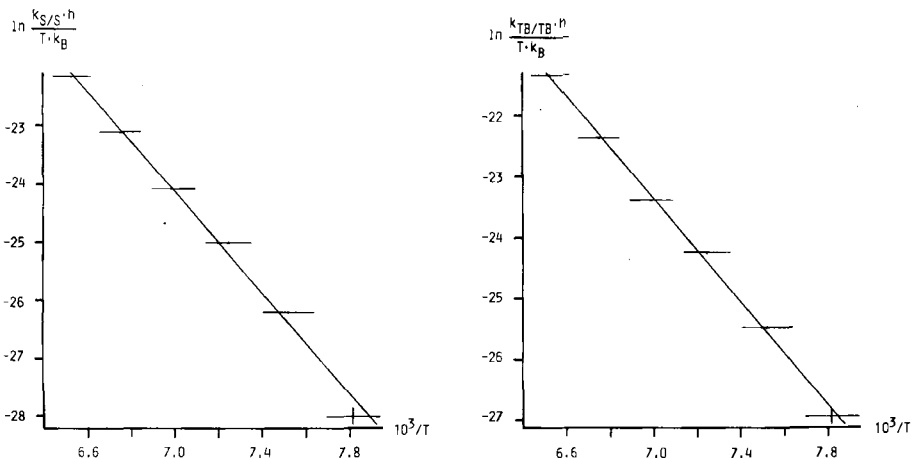


Abb. 3. Graphische Darstellung der Berechnung von  $\Delta H_{S/S}^{\ddagger}$  und  $\Delta S_{S/S}^{\ddagger}$  (links) bzw.  $\Delta H_{TB/TB}^{\ddagger}$  und  $\Delta S_{TB/TB}^{\ddagger}$  von  $[1-^{13}\text{C}]\text{-1}$  (rechts) mit dem Programm ACTPAR<sup>19)</sup>

Die experimentellen und berechneten Spektren sowie die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten finden sich in Abb. 2, eine graphische Auswertung auf der Grundlage der Eyring-Gleichung mit dem Programm ACTPAR<sup>19)</sup> zeigt Abb. 3. Danach ergeben sich für die Aktivierungsparameter einer Sessel-Sessel- bzw. einer Twistboot-Twistboot-Inversion folgende Werte:  $\Delta H_{S/S}^{\ddagger} = 8.7 \pm 0.4$  kcal/mol und  $\Delta S_{S/S}^{\ddagger} = 12.6 \pm 2.5$  cal/mol · grd bzw.  $\Delta H_{TB/TB}^{\ddagger} = 8.5 \pm 0.2$  kcal/mol und  $\Delta S_{TB/TB}^{\ddagger} = 12.8 \pm 1.5$  cal/mol · grd. Die freien Energien der Aktivierung berechnen sich hieraus zu  $\Delta G_{298(S/S)}^{\ddagger} = 4.9 \pm 0.4$  kcal/mol bzw.  $\Delta G_{298(TB/TB)}^{\ddagger} = 4.7 \pm 0.2$  kcal/mol.



Wir haben die Gründe, die für eine Twistbootkonformation sprechen, bereits dargelegt. Ergänzend sei hier noch mitgeteilt, daß **1** nach einer Elektronenbeugung<sup>20)</sup> im Gaszustand tatsächlich in einer reinen Twistbootkonformation vorliegt.

### Konformation und Dynamik von **8**

Im Gegensatz zu **1** ließ sich die Konformation von **8** über eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit seiner <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Abb. 4) zwei-

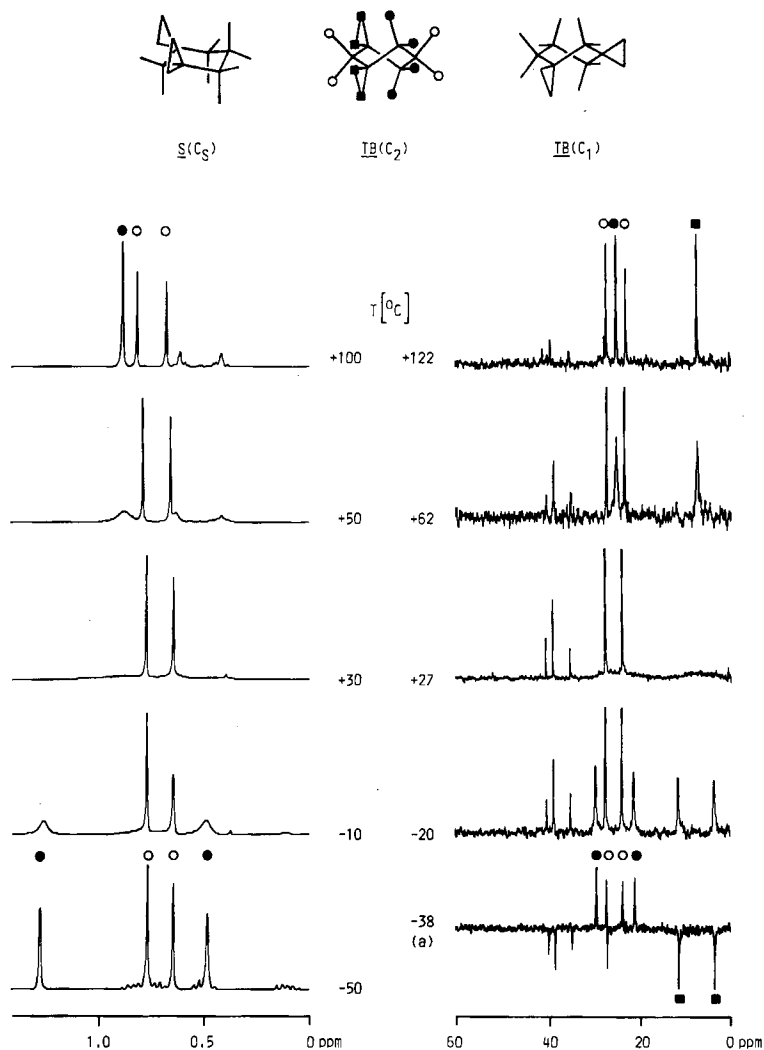


Abb. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (200 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol<sup>21)</sup>) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren [20 MHz, CDCl<sub>3</sub> (–38/–17/+27°C) bzw. symm. C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>22)</sup> (+62/+122°C)] von **8** bei verschiedenen Temperaturen; (a) APT-Spektrum<sup>23)</sup>: CH<sub>3</sub>/CH positiv, CH<sub>2</sub>/C<sub>q</sub> negativ

felsfrei klären. So zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}^{21})$  im Gebiet schnellen Austausches ( $+100^\circ\text{C}$ ) ein bei  $\delta = 0.50$  zentriertes AA'BB'-System (8H) für die Cyclopropanprotonen sowie drei Singulets bei  $\delta = 0.67$  (6H), 0.81 (6H) und 0.88 (12H) für die Protonen der Methylgruppen. Beim Übergang in das Gebiet langsamen Austausches ( $-50^\circ\text{C}$ ) bleiben die Singulets bei  $\delta = 0.67$  (○) und 0.81 (○) erhalten, während das AA'BB'-System in ein ABCD-System und das Singulett bei  $\delta = 0.88$  (●) in zwei intensitätsgleiche Singulets bei  $\delta = 0.48$  (●) und 1.27 (●) übergeht. Ein solches Verhalten ist nur mit einem Übergang in eine fixierte Twistbootkonformation *TB* mit  $C_2$ -Symmetrie vereinbar, da nur in diesem Fall die Äquivalenz der Methylgruppen an C-4 und C-9 (○) auch im Gebiet langsamen Austausches erhalten bleibt. Bei einem Übergang in eine fixierte Twistbootkonformation *TB* mit  $C_1$ -Symmetrie oder in eine fixierte Sesselkonformation *S* mit  $C_5$ -Symmetrie wäre eine solche Äquivalenz nicht mehr gegeben.

Daß **8** tatsächlich in einer Twistbootkonformation *TB* mit  $C_2$ -Symmetrie vorliegt, wird durch die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$  bzw. symm.  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , Abb. 4) bestätigt. Auch hier finden sich im Gebiet schnellen Austausches ( $+122^\circ\text{C}$ ) drei Methylresonanzen, von denen zwei (○/○) beim Übergang in das Gebiet langsamen Austausches ( $-38^\circ\text{C}$ ) erhalten bleiben, während die dritte (●) in zwei Resonanzlinien (●/●) aufspaltet. Die Resonanzlinie der Methylengruppen (■) verhält sich analog.

Zur Abschätzung der Freien Energie der Aktivierung der Twistboot-Twistboot-Inversion haben wir die Koaleszenz der Resonanzen der Kohlenstoffatome der Methylengruppen herangezogen. Aus der Koaleszenztemperatur ( $+27^\circ\text{C}$ ) und der zugehörigen Frequenzdifferenz (158.9 Hz) errechnet sich über die Gutowsky-Holm-Beziehung und die Eyring-Gleichung ein Wert von  $\Delta G_{300(\text{TB}/\text{TB})}^{\ddagger} = 13.6$  kcal/mol. Eine Bestimmung sämtlicher Aktivierungsparameter über eine Linienformanalyse austauschverbreiteter  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren spezifisch  $^{13}\text{C}$ -markierten Materials ist geplant.

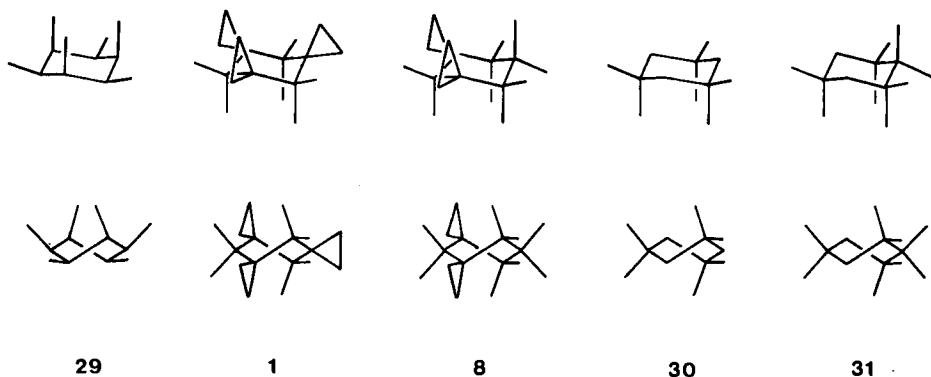
## Diskussion

Per(cyclo)alkylierte Cyclohexane sollten nur dann von einer Sessel- in eine Twistbootkonformation übergehen können, wenn die damit verbundene Erhöhung der Torsionsenergie durch einen entsprechenden Abbau nichtbindender Wechselwirkungen kompensiert wird. Als wesentlich sind hierbei insbesondere 1,3-diaxiale Wechselwirkungen in Sesselkonformationen sowie 1,4-diaxiale und quasi-ekliptische Wechselwirkungen in Twistbootkonformationen gegeneinander abzuwägen. Welches relative Gewicht diesen Wechselwirkungen im Fall von Methylgruppen zukommt, ist auf Grund fehlender Daten für die Twistbootkonformation nicht bekannt.

Vor diesem Hintergrund erscheint von Bedeutung, daß *all-cis*-1,2,3,4,5,6-Hexamethylcyclohexan (**29**) im Kristall<sup>24)</sup> wie in Lösung<sup>25)</sup> in einer Sesselkonformation vorliegt. Drei 1,3-diaxiale Wechselwirkungen in der Sesselkonformation *S* werden demnach von einer 1,4-diaxialen sowie vier quasi-ekliptischen Wechselwirkungen in der Twistbootkonformation *TB* zumindest nahezu aufgewogen.

Bedenkt man nun, daß mit der außerordentlich starken Alternanz in den Öffnungswinkeln der Substituenten von **1** (60 vs. 109°) eine deutliche Schwächung der 1,2-, 1,3- und 1,4-Wechselwirkungen verbunden sein sollte, so erscheint verständlich, daß **1** in eine Twistbootkonformation als energetisch günstigere Konformation ausweicht. Drei 1,3-diaxialen Wechselwirkungen in der Sesselkonformation stehen nämlich keinerlei voll ausgeprägte 1,4-diaxiale oder quasi-ekliptische Wechselwirkungen in der Twistbootkonformation gegenüber.

Schema 6



Selbst beim Übergang zu **8** mit nunmehr wieder vier voll ausgeprägten quasi-ekliptischen Stellungen in der Twistbootkonformation ändert sich die Konformation noch nicht. Wir würden deshalb erwarten, daß die mit **1** und **8** verwandten Cyclohexane 1,1,3,3,5,5-Hexamethylcyclohexan (**30**)<sup>26</sup> bzw. 1,1,2,2,3,3,5,5-Octamethylcyclohexan (**31**) ebenfalls in einer Twistbootkonformation *TB* vorliegen. Im Falle von **30** würde dies einer von anderer Seite<sup>26</sup> geäußerten Vermutung widersprechen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Personal- und Sachmittel (Projekt Fi 191/7-1) sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* (H.-J. S. und U. K.) und der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* (D. W.) für die Gewährung von Stipendien.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 und 298. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360, FT-80A und XL-200. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian FT-80A, XL-100 und XL-200. — Die Multiplizitäten wurden, soweit angegeben, mit den in Lit.<sup>23,27</sup> angegebenen Techniken bestimmt. — Massenspektren: Varian MAT 311A. — Gaschromatographische Trennungen: Varian 920 und Intersmat IGC 16. — Integrationen: Spectra Physics Autolab System I. — Säulenchromatographische Trennungen: Fraktionssammler ISCO 1850. — Schmelzpunkte: Büchi-Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli und Mikroheiztisch der Fa. Reichert. — Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

4,4,8,8,12,12-Hexamethyltrispiro[2.1.2.1.2.1]dodecan (**1**): Man bedeckte 20,0 g frisch hergestelltes Zink/Silber-Paar<sup>7)</sup> gerade eben mit Ether, versetzte mit 2,0 g (9,8 mmol) **10** und tropfte anschließend unter Stickstoff und Rühren 41,9 g (156 mmol) Diiodmethan zu. Man

verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [2.5 m × 1/4" Allglassystem, 10% OV 210 auf Varaport 30, 60/80 mesh, 150°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (10) und 5.58 (1)] und hielt nach Abklingen der anfangs heftigen Reaktion noch solange bei 60°C, bis die Umsetzung vollständig war (30 min). Man extrahierte viermal mit je 25 ml Pentan, wusch die vereinigten Extrakte mit gesättigter Ammoniumchloridlösung, trocknete mit Molekularsieb 4 Å, zog das Pentan im Rotationsverdampfer ab und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Pentan (Säule 50 × 3 cm; Kontrolle durch GC). Man erhielt so 2.8 g rohes 1 als farbloses, teilkristallisiertes Öl, das auf 5.0 g Kieselgel (0.05–0.20 mm) aufgezogen und anschließend bei 130°C/0.05 Torr sublimiert wurde. Es verblieben 1.81 g (88%) reines 1 als farbloser Feststoff vom Schmp. 316–319°C (Kapillare). – IR (KBr): 3085, 3075, 3030, 3010, 2960, 2920, 2875 cm<sup>-1</sup> (CH). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CF<sub>3</sub>Cl/CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/[D<sub>6</sub>]Aceton<sup>14</sup>): δ = 0.64 (s, 12H), 0.90 (s, 18H). – <sup>13</sup>C-NMR (25.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.18, 27.48, 29.43, 36.54. – MS (70 eV): *m/z* = 246 (1%, M<sup>+</sup>), 231 (7, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 218 (51, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 175 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub> (246.4) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.79 H 12.20

[1-<sup>13</sup>C]-4,4,8,8,12,12-Hexamethyltrispiro[2.1.2.1.2.1]dodecan ([1-<sup>13</sup>C]-1): Man bedeckte 5.6 g frisch hergestelltes Zink/Silber-Paar<sup>7</sup> gerade eben mit Ether, versetzte mit 500 mg (2.43 mmol) [2-Methylen-<sup>13</sup>C]-10 und tropfte anschließend unter Stickstoff und Rühren 5.70 g (21.5 mmol) Diiodmethan zu. Man verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [2.5 m × 1/4" Allglassystem, 10% OV 210 auf Varaport 30, 60/80 mesh, 150°C; relative Retentionszeiten: 1.00 ([2-Methylen-<sup>13</sup>C]-10) und 5.58 ([1-<sup>13</sup>C]-1)] und hielt nach Abklingen der anfangs heftigen Reaktion noch solange bei 60°C, bis die Umsetzung vollständig war (30 min). Man hydrolysierte mit 20 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, extrahierte dreimal mit je 20 ml Pentan, trocknete die Extrakte mit Magnesiumsulfat, zog das Lösungsmittel ab, chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (32–63 μm) in Pentan (Säule 60 × 1.5 cm) und erhielt nach Abziehen des Elutionsmittels 434 mg (72%) reines [1-<sup>13</sup>C]-1 als farblosen Feststoff vom Schmp. 316–319°C (Kapillare). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub> int.): δ = 0.56 (s, 8.4 H), 0.56 [AA'-Teil eines AA'BB'X-Systems, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>(AX) = <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>(A'X) = 157.5 Hz, 1.8 H], 0.56 [BB'-Teil eines AA'BB'X-Systems, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub>(BX) = <sup>2</sup>J<sub>CH</sub>(B'X) = 5.5 Hz, 1.8 H], 0.82 (s, 18H); Markierungsgrad in der Gesamtheit der Methylengruppen: 15% <sup>13</sup>C, Markierungsgrad an C-1: 90% <sup>13</sup>C.

1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,4,6-trimethylencyclohexan (10): Zu einer Suspension von 67.3 g (0.60 mol) Kalium-*tert*-butylat in 600 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 214 g (0.60 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und erhitzte 2 h unter Rückfluß. Anschließend tropfte man innerhalb von 20 min eine Lösung von 21.0 g (0.10 mol) 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3,5-cyclohexantrion (9)<sup>6</sup> in 100 ml wasserfreiem Benzol zu, destillierte alles bis zu einer Innentemperatur von 130°C Flüchtige ab und hielt 48 h bei dieser Temperatur. Die Umsetzung war laut GC-Analyse eines Probehydrolysates [2.2 m × 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 150°C, 120 ml H<sub>2</sub>/min; relative Retentionszeiten: 1.00 (10), 1.80 (11), 2.68 (12) und 3.07 (9)] quantitativ. Man ließ abkühlen, versetzte mit 750 ml Pentan, hydrolysierte vorsichtig mit 150 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 250 ml Pentan, wusch die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 250 ml Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 25°C/10 Torr). Es verblieben 40 g teilkristallisiertes Öl, das an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Pentan (Säule 70 × 5 cm) chromatographiert wurde. Man vereinigte alle 10 enthaltenden Eluate (Kontrolle durch GC), zog das Lösungsmittel ab und fraktionierte den Rückstand (14.2 g farbloses Öl) über eine Mikrodestillationsapparatur. Man erhielt so 12.6 g (88%) reines 10 als farbloses Öl

vom Sdp. 60–65°C/0.01 Torr, das beim Abkühlen erstarrte. Schmp. 32–35°C. — IR (Film): 1623 cm<sup>-1</sup> (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, TMS int.): δ = 1.33 (s, 18 H), 4.94 (s, 6 H). — <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 32.81, 42.43, 105.56, 159.64. — MS (70 eV): *m/z* = 204 (28%, M<sup>+</sup>), 161 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> (204.4) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.13 H 11.79

[2-Methylen-<sup>13</sup>C]-1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,4,6-trimethylencyclohexan ([2-Methylen-<sup>13</sup>C]-10): Zu einer Suspension von 0.51 g (4.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 2.5 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 1.93 g (4.5 mmol) ([<sup>13</sup>C]Methyl)triphenylphosphoniumbromid (Markierungsgrad: 90% <sup>13</sup>C) und erhitze 75 min unter Rückfluß. Man ließ auf 45°C abkühlen, tropfte anschließend eine Lösung von 1.0 g (4.4 mmol) 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3,5-cyclohexantrion (9)<sup>6</sup> in 2.0 ml wasserfreiem Benzol zu und hielt weitere 2 h bei 45°C. Zu diesem Zeitpunkt war die Umsetzung zu [Methylen-<sup>13</sup>C]-12 laut GC-Analyse eines Probehydrolysates [2.2 m × 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 150°C, 120 ml H<sub>2</sub>/min; relative Retentionszeiten: 1.00 ([2-Methylen-<sup>13</sup>C]-10), 1.80 ([3-Methylen-<sup>13</sup>C]-11), 2.68 ([Methylen-<sup>13</sup>C]-12) und 3.07 (9)] quantitativ. Man verdünnte mit 5.0 ml wasserfreiem Benzol, setzte 8.5 g (25 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und 2.7 g (24 mmol) Kalium-*tert*-butylat zu, erhitze erneut 1 h unter Rückfluß, destillierte anschließend alles bis zu einer Innentemperatur von 130°C Flüchtige ab, hielt weiter bei dieser Temperatur, verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch und brach die Reaktion nach insgesamt 16 h ab (quantitativer Umsatz zu [2-Methylen-<sup>13</sup>C]-10 nach GC). Man ließ abkühlen, verdünnte mit 15 ml Benzol, hydrolysierte unter Eiskühlung mit 15 ml Wasser, wusch die organische Phase mit 15 ml Wasser, extrahierte die wäßrigen Phasen mit 15 ml Pentan und engte die vereinigten organischen Phasen im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 100°C/100 Torr). Man versetzte den Rückstand mit 30 ml Pentan und extrahierte den sich abscheidenden Feststoff unter Verwendung der Pentan-Lösung 14 h in einem Soxhlet-Extraktor. Man zog das Pentan ab, chromatographierte den Rückstand (900 mg gelbliches Öl) an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Pentan (Säule 40 × 2.5 cm), vereinigte alle [2-Methylen-<sup>13</sup>C]-10 enthaltenden Eluate (Kontrolle durch GC), zog das Lösungsmittel ab und erhielt so 690 mg (69%) reines [2-Methylen-<sup>13</sup>C]-10 als farbloses Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub> int.): δ = 1.40 (s, 18 H), 5.00 (s, 4.2 H), 5.00 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 155 Hz, 1.8 H). — Markierungsgrad in der Gesamtheit der Methylengruppen: 30% <sup>13</sup>C; Markierungsgrad der 2-Methylengruppe: 90% <sup>13</sup>C.

2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-3,5-dimethylencyclohexanon (11): Zu einer Suspension von 22.4 g (0.20 mol) Kalium-*tert*-butylat in 400 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 71.4 g (0.20 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und erhitze 2 h unter Rückfluß. Anschließend tropfte man innerhalb von 15 min eine Lösung von 10.5 g (0.050 mol) 9<sup>6</sup> in 30 ml wasserfreiem Benzol zu und hielt 72 h bei 80°C. Zu diesem Zeitpunkt enthielt das Reaktionsgemisch nach GC-Analyse eines Probehydrolysates [2.2 m × 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 150°C, 120 ml H<sub>2</sub>/min; relative Retentionszeiten: 1.00 (10), 1.80 (11), 2.68 (12) und 3.07 (9)] 94% 11 und 6% 12. Man ließ abkühlen, hydrolysierte vorsichtig mit 100 ml Wasser, wusch die organische Phase noch dreimal mit je 200 ml Wasser, destillierte den Hauptteil Benzol bei Normaldruck ab (Badtemp. bis 110°C), versetzte den Rückstand mit 300 ml Pentan und extrahierte den sich abscheidenden Feststoff unter Verwendung der Pentan-Lösung 15 h in einem Soxhlet-Extraktor. Man destillierte das Pentan bei Normaldruck ab, rektifizierte den Rückstand über eine Mikrodestillationsapparatur und erhielt so 9.4 g (91%) rohes 11 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 110–116°C/10 Torr (Reinheit 94%, GC). Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt. Glasiger Feststoff vom Schmp. 36–37°C. — IR (Film): 1705

(C=O), 1632  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ , TMS int.):  $\delta = 1.27$  (s, 12H), 1.40 (s, 6H), 5.03 (s, 2H), 5.10 (s, 2H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.04, 32.24, 42.09, 49.92, 107.98, 159.50, 217.52$ . — MS (70 eV):  $m/z = 206$  (66%,  $\text{M}^+$ ), 163 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$  (206.3) Ber. C 81.50 H 10.75 Gef. C 81.61 H 10.57

**2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-5-methylen-1,3-cyclohexandion (12):** Zu einer Suspension von 1.68 g (15 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 5.34 g (15 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und erhitze 1 h unter Rückfluß. Man ließ auf 45°C abkühlen, tropfte innerhalb von 10 min eine Lösung von 2.94 g (14 mmol) **9**<sup>6)</sup> in 10 ml wasserfreiem Benzol zu und hielt noch 2 h bei 45°C. Die Umsetzung war nach GC-Analyse eines Probehydrolysates [2.2 m  $\times$  1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 150°C, 120 ml  $\text{H}_2$ /min; relative Retentionszeiten: 1.00 (**10**), 1.80 (**11**), 2.68 (**12**) und 3.07 (**9**)] quantitativ. Man ließ abkühlen, hydrolysierte mit 30 ml Wasser, wusch die organische Phase zweimal mit je 15 ml Wasser, destillierte den Hauptteil Benzol bei Normaldruck ab, versetzte den Rückstand mit 30 ml Pentan und extrahierte den sich abscheidenden Feststoff unter Verwendung der Pentan-Lösung 15 h in einem Soxhlet-Extraktor. Man versetzte den Extrakt mit 5.0 g Kieselgel (0.05–0.20 mm), zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 20°C/7 Torr) und sublimierte das so auf Kieselgel aufgezugene Rohprodukt bei 120°C/7 Torr. Es verblieben 2.10 g (72%) reines **12** als farbloser Feststoff vom Schmp. 38–39°C. — IR (KBr): 1730, 1700 (C=O), 1633  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ , TMS int.):  $\delta = 1.25$  (s, 6H), 1.36 (s, 12H), 5.24 (s, 2H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.10, 27.64, 50.16, 56.89, 111.47, 154.50, 213.97$ . — MS (70 eV):  $m/z = 208$  (29%,  $\text{M}^+$ ), 193 (31,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 165 (100).  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (208.3) Ber. C 74.96 H 9.68 Gef. C 74.94 H 9.58

**1,1-Di-*tert*-butylcyclopropan (15):** Man bedeckte 20.0 g frisch hergestelltes Zink/Silber-Paar<sup>7)</sup> mit 6 ml wasserfreiem Ether, versetzte mit 4.2 g (30 mmol) **14**<sup>10)</sup> und tropfte anschließend unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 1 h 16.6 g (62 mmol) Diiodmethan zu. Man verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [2 m  $\times$  1/4" Allglassystem, 15% DC 550 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 100°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**14**) und 2.69 (**15**)], hielt nach Abklingen der exothermen Reaktion weiter unter Rückfluß, setzte nach 2 h weitere 10.0 g (37 mmol) Diiodmethan zu und brach die Reaktion nach insgesamt 4 h ab (Umsatz 96% GC). Man extrahierte das Reaktionsgemisch viermal mit je 30 ml Pentan, wusch die vereinigten Extrakte mit 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, trocknete mit Molekularsieb 4 Å, destillierte das Pentan über eine Mikrodestillationsapparatur ab (Badtemp. bis 150°C) und erhielt so 3.88 g farblose Flüssigkeit, die laut GC-Analyse 3.45 g (75%) **15** enthielt und ohne weitere Reinigung zur Darstellung von **16** eingesetzt wurde. Zur Analyse sowie zur Aufnahme der Spektren wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt. Farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 3095, 3030, 3005, 2955, 2925, 2875  $\text{cm}^{-1}$  (CH). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ , TMS int.):  $\delta = 0.34$  (s, 4H), 0.99 (s, 18H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (25.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 8.18, 31.00, 31.51, 35.12$ . — MS (70 eV):  $m/z = 126$  (37%,  $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ), 111 (72), 57 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$  (154.3) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.79 H 14.15

**2,2,3,3,4,4-Hexamethylpentan (16):** Zu einer Lösung von 693 mg rohem **15** [Gehalt an **15** ca. 617 mg (4.0 mmol)] in 30 ml Eisessig gab man 910 mg Platindioxid und hydrierte bei 50°C und einem Wasserstoffdruck von 1.1 at 96 h in einer Schüttelapparatur. Nach GC-Analyse [2 m  $\times$  1/4" Allglassystem, 15% DC 550 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 150°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**15**) und 1.07 (**16**)] waren nach dieser Zeit 97% **15** umgesetzt. Man dekantierte vom Katalysator, versetzte mit 200 ml Wasser, extrahierte

dreimal mit je 50 ml Pentan, wusch die vereinigten Extrakte zweimal mit je 10 ml Wasser, trocknete mit Molekularsieb 4 Å, destillierte das Pentan weitgehend ab und trennte den Rückstand präparativ gaschromatographisch auf. Man erhielt so 440 mg (70%) reines **16** als farblosen, glasartigen Feststoff vom Schmp. 64–66°C. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmten mit den in Lit.<sup>13)</sup> angegebenen überein. — <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 21.50, 29.29, 38.96, 41.80.

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> (156.3) Ber. C 84.52 H 15.47 Gef. C 84.60 H 15.38

*1,1,3,3-Tetramethyl-2-methylencyclohexan (18)*: Zu einer Suspension von 39.4 g (352 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 250 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 126 g (352 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, erhitzte 1 h unter Rückfluß, destillierte anschließend alles bis zu einer Innentemperatur von 130°C Flüchtige ab, versetzte den Rückstand mit 27.1 g (176 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon (**17**)<sup>9)</sup> und hielt 22 h bei 130°C. Die Umsetzung war laut GC-Analyse eines Probehydrolysates [3m × 1/4" Allglassystem, 20% DC 710 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 145°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**18**) und 1.50 (**17**)] quantitativ. Man ließ abkühlen, verdünnte mit 100 ml Benzol, hydrolysierte vorsichtig mit 100 ml Wasser, wusch die benzolische Phase zweimal mit Wasser, trocknete mit Molekularsieb 4 Å und kondensierte anschließend flüchtige Bestandteile um (Badtemp. 100°C/0.1 Torr). Man extrahierte den zurückgebliebenen Feststoff mit 300 ml Pentan 14 h in einem Soxhlet-Extraktor, vereinigte Kondensat und Pentanextrakt, fraktionierte über eine Spaltrohrkolonne und erhielt so 15.0 g (56%) reines **18** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 112°C/92 Torr. — IR (Film): 1620 cm<sup>-1</sup> (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, TMS int.): δ = 1.13 (s, 12 H), 1.2–1.7 (m, 6 H), 4.85 (s, 2 H). — <sup>13</sup>C-NMR (25.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.28, 31.73, 36.62, 40.61, 106.14, 163.72. — MS (70 eV): *m/z* = 152 (5%, M<sup>+</sup>), 137 (22, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 82 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub> (152.3) Ber. C 86.76 H 13.23 Gef. C 86.71 H 13.15

*4,4,8,8-Tetramethylspiro[2.5]octan (19)*: Man bedeckte 21.6 g frisch hergestelltes Zink/Silber-Paar<sup>7)</sup> mit 7 ml wasserfreiem Ether, versetzte mit 5.0 g (33 mmol) **18** und tropfte anschließend unter Stickstoff und Rühren 44.2 g (164 mmol) Diiodmethan zu. Man verfolgte die Reaktion gaschromatographisch [2.5m × 1/4" Allglassystem, 20% DC 710 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 145°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**18**) und 1.50 (**19**)] und hielt nach Abklingen der anfangs stark exothermen Reaktion noch solange unter Rückfluß, bis die Umsetzung vollständig war (1 h). Man digerierte dreimal mit je 20 ml Ether, wusch die vereinigten Extrakte mit 25 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, trocknete mit Molekularsieb 4 Å, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 50°C/7 Torr), chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Pentan (Säule 70 × 7 cm; Kontrolle durch GC) und erhielt so 6.0 g rohes **19**, das auf 10.0 g Kieselgel (0.05–0.20 mm) aufgezogen und bei 60°C/6 Torr sublimiert wurde. Es verblieben 4.5 g (83%) reines **19** als farbloser Feststoff vom Schmp. 65°C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, TMS int.): δ = 0.32 (s, 4 H), 0.83 (s, 12 H), 1.2–1.7 (m, 6 H). — <sup>13</sup>C-NMR (25.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.58, 19.55, 29.14, 30.20, 33.53, 41.30. — MS (70 eV): *m/z* = 166 (2%, M<sup>+</sup>), 151 (4, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 138 (23, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 123 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub> (166.3) Ber. C 86.67 H 13.33 Gef. C 86.67 H 13.33

*1,1,2,2,3,3-Hexamethylcyclohexan (20)*: Zu einer Lösung von 200 mg (1.20 mmol) **19** in 10 ml Eisessig gab man 200 mg Platindioxid und hydrierte bei 25°C und einem Wasserstoffdruck von 1.1 at in einer Schüttelapparatur. Laut gaschromatographischer Analyse [3m × 1/4" Allglassystem, 15% SE 30 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 150°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**19**) und 1.14 (**20**)] enthielt die Lösung 95% **20** und

5% **19**. Man dekantierte vom Katalysator, versetzte mit 10 ml Wasser, extrahierte zweimal mit je 5 ml Hexan, wusch die vereinigten Extrakte mit 3 ml Wasser, trocknete mit Molekularsieb 4 Å und engte auf 1.5 ml ein. Präparative gaschromatographische Trennung erbrachte 121 mg (63%) reines **20** als farblosen Feststoff vom Schmp. 77°C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub> int.): δ = 0.88 (s, 6H), 0.97 (s, 12H), 1.2–1.7 (m, 6H). — <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.44, 19.95, 28.32, 36.29, 37.10, 38.26. — MS (70 eV): *m/z* = 168 (3%, M<sup>+</sup>), 69 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> (168.3) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.28 H 14.29

4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Decamethylspiro[2.5]octan (**7**), 4,4,8,8,9,9,10,10-Octamethylspiro[2.1.2.3]decan (**8**), (7SR)-5,7-Diethyl-4,4,6,7,8,8-hexamethylspiro[2.5]oct-5-en (**21**) und (3SR)-1,3-Diethyl-2,3,4,4,5,5,6,6-octamethyl-1-cyclohexen (**22**): Zu einer Lösung von 623 mg (2.53 mmol) **1** in 30 ml Eisessig gab man 547 mg Platindioxid und hydrierte bei 33°C und einem Wasserstoffdruck von 1.1 at bei 72 h in einer Schüttelapparatur. Nach GC-Analyse [2m × 1/4" Allglassystem, 15% DC 550 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 200°C; relative Retentionszeiten: 0.64 (**21**), 0.77 (**22**), 1.00 (**1**), 1.09 (**8**) und 1.25 (**7**)] enthielt das Reaktionsgemisch 11% **1**, 36% **21**, 15% **22**, 18% **8** und 3% **7**. Man dekantierte vom Katalysator, versetzte mit 200 ml Wasser, extrahierte dreimal mit je 50 ml Pentan, wusch die vereinigten Extrakte zweimal mit je 10 ml Wasser, trocknete mit Molekularsieb 4 Å, engte im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 25°C/14 Torr) und erhielt so 483 mg farblosen, teilkristallisierten Rückstand, der präparativ-gaschromatographisch aufgetrennt wurde. **7**, **8** und **21** fielen rein an, während **22** mit 25% einer nicht identifizierten Verbindung identischer Retentionszeit verunreinigt war und daher präparativ gaschromatographisch nachgereinigt werden mußte [2.2m × 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 180°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**22**) und 1.15].

**7**: Schmp. 365°C (Kapillare). — Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmten mit den entsprechenden Daten einer nach Lit.<sup>16)</sup> erhaltenen Probe überein.

**8**: Schmp. 357–365°C (Kapillare). — IR (KBr): 3089, 3074, 3031, 3018, 2969, 2928, 2883 cm<sup>-1</sup> (CH). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, +100°C): δ = 0.50 (AA'BB', 8H), 0.67 (s, 6H), 0.81 (s, 6H), 0.88 (s, 12H). — <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -38°C): δ = 21.83, 24.54, 28.14, 30.41 (C<sub>prim.</sub>), 3.95, 11.89 (C<sub>sek.</sub>), 27.96, 35.86, 39.60, 41.04 (C<sub>quart.</sub>). — MS (70 eV): *m/z* = 220 (17%, M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 41 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub> (248.5) Ber. C 87.02 H 12.93 Gef. C 87.11 H 13.07

**21**: Farblose Flüssigkeit. — IR (KBr): 3094, 3057, 3000–2850 cm<sup>-1</sup> (CH). — <sup>1</sup>H-NMR [200 MHz, (CDCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CHCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> int.<sup>25)</sup>, +100°C]: δ = 0.17–0.30 (m, 1H), 0.45–0.58 (m, 1H), 0.6–1.2 (m, 2H), 0.70 (s, 3H), 0.79 (s, 3H), 0.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 0.99 (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.08 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.35–1.60 (m, 1H), 1.73 (s, 3H), 1.65–1.90 (m, 1H), 2.18 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int., -30°C): δ = 10.74, 14.88, 17.67, 18.05, 18.55, 26.55, 26.65, 28.08 (C<sub>prim.</sub>), 3.94, 12.80, 23.42, 31.72 (C<sub>sek.</sub>), 28.92, 37.72, 39.44, 44.38, 131.74, 137.82 (C<sub>quart.</sub>). — MS (70 eV): *m/z* = 248 (9%, M<sup>+</sup>), 233 (13, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 219 (67, M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 163 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub> (248.5) Ber. C 87.02 H 12.93 Gef. C 87.15 H 12.91

**22**: Schmp. 54–74°C. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int., +20°C): δ = 0.87 (s, 3H), 0.88 (s, 3H), 0.88 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 0.91 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.97 (s, 3H), 1.00 (s, 6H), 1.02 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.5–1.7 (m, 2H), 1.63 (s, 3H), 2.07 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int., +50°C): δ = 12.61, 14.75, 16.06, 22.85, 23.27, 23.34, 23.46, 24.22, 26.21 (C<sub>prim.</sub>), 22.43, 31.11 (C<sub>sek.</sub>), 41.47, 42.64, 42.82, 44.90, 131.81, 138.28 (C<sub>quart.</sub>); bei +20°C wird die Resonanzlinie bei 26.21 ppm in zwei Linien mit einer Frequenzdifferenz



von 2 Hz aufgelöst. — MS (70 eV):  $m/z = 250$  (2%,  $M^+$ ), 221 (14,  $M^+ - C_2H_5$ ), 165 (82), 57 (100).

$C_{18}H_{34}$  (250.5) Ber. C 86.32 H 13.68 Gef. C 86.36 H 13.64

**Temperaturabhängige  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Messungen:** Die Messungen wurden in 5-mm-Präzisionsröhrchen der Fa. Wilmad Glass Co. an folgenden Lösungen vorgenommen: (a) 11 mg [1- $^{13}C$ ]-**1** in 300  $\mu$ l  $CF_2Cl_2/[D_6]Aceton$  (10:1), entgast und abgeschmolzen,  $^{13}C$ -NMR-Messungen (25.2 MHz) auf einem Gerät XL-100 der Fa. Varian; zur Temperaturbestimmung diente ein Spezial-Stockthermometer der Fa. Eckhardt (Pentanfüllung, Genauigkeit  $\pm 1^\circ C$ ), mit dem vor und nach jeder Messung die Proben temperatur in einem mit Pentan gefüllten Proberöhrchen gemessen wurde (max. Abweichung  $\pm 2^\circ C$ ); (b) 63 mg **8** in 200  $\mu$ l  $CDCl_3$  (Messungen bei  $-38/-17/+27^\circ C$ ) bzw. 40 mg **8** in 200  $\mu$ l symm.  $C_2D_2Cl_4$  (Messungen bei  $+62/+122^\circ C$ ),  $^{13}C$ -NMR-Messungen (20 MHz) auf einem Gerät FT 80 der Fa. Varian; Temperaturkontrolle wie in Lit.<sup>1)</sup> beschrieben (max. Abweichung  $\pm 0.3^\circ C$ ); (c) 5 mg **8** in  $[D_8]Toluol$ ,  $^1H$ -NMR-Messungen (200 MHz) auf einem Gerät XL-200 der Fa. Varian; Temperaturkontrolle über geräteeigenes Thermolement.

**Rechnungen:** Zur Analyse der  $^{13}C$ -DNMR-Spektren von [1- $^{13}C$ ]-**1** diente das Programm DNMR 5<sup>18)</sup>, zur anschließenden Berechnung der Aktivierungsparameter das Programm ACTPAR<sup>19)</sup>. Alle Rechnungen wurden an der Sperry Univac 1100 Großrechenanlage der Gesellschaft für Wissenschaftliche Datenverarbeitung, Göttingen, durchgeführt.

<sup>1)</sup> 2. Mitteil.: L. Fitjer, U. Klages, W. Kühn, D. S. Stephenson, G. Binsch, M. Noltemeyer, E. Egert und G. M. Sheldrick, *Tetrahedron* **40**, 4337 (1984).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu die molekülmechanischen Untersuchungen an *all-cis*-1,2,3,4,5,6-Hexamethylcyclohexan: B. van de Graaf, J. M. Baas und H. A. Widya, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **100**, 59 (1981).

<sup>3)</sup> T. Prangé, C. Pascard, A. de Meijere, U. Behrens, J. P. Barnier und J. M. Conia, *Nouv. J. Chim.* **4**, 321 (1980).

<sup>4)</sup> L. Fitjer, D. Wehle und H.-J. Scheuermann, *Chem. Ber.* **119**, 1162 (1986), nachstehend.

<sup>5)</sup> D. Wehle, H.-J. Scheuermann und L. Fitjer, in Vorbereitung.

<sup>6)</sup> J. L. E. Erickson, F. E. Collins und B. L. Owen, *J. Org. Chem.* **31**, 480 (1966).

<sup>7)</sup> J. M. Denis, C. Girard und J. M. Conia, *Synthesis* **1972**, 549.

<sup>8)</sup> H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4527 (1971).

<sup>9)</sup> C. P. Klages und J. Voß, *J. Chem. Res. (M)* **1977**, 1828.

<sup>10)</sup> L. Fitjer und U. Quabeck, *Synth. Commun.* **15**, 855 (1985).

<sup>11)</sup> V. Buss und P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 569.

<sup>12)</sup> Zur Selektivität der Hydrierung substituierter Cyclopropane vgl. C. Gröger, H. Musso und I. Rosnagel, *Chem. Ber.* **113**, 3621 (1980).

<sup>13)</sup> S. Hellmann, H. D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116**, 2219 (1983).

<sup>14)</sup> Interner  $^{19}F$ -Lock;  $\delta^1H$  (Aceton) = 2.09.

<sup>15)</sup> Interner  $^{19}F$ -Lock (Messungen bei 50.3 MHz) bzw. interner  $^2H$ -Lock (Messungen bei 25.2 MHz);  $\delta^{13}C(CF_2Cl_2) = 129.7$ .

<sup>16)</sup> L. Fitjer, H.-J. Scheuermann und D. Wehle, *Tetrahedron Lett.* **25**, 2329 (1984).

<sup>17)</sup> P. M. Ivanov, *J. Chem. Res. (M)* **1985**, 1173.

<sup>18)</sup> D. S. Stephenson und G. Binsch, *J. Magn. Reson.* **32**, 145 (1978); *Quantum Chem. Program Exchange* **11**, 365 (1978).

<sup>19)</sup> G. Binsch und H. Kessler, *Angew. Chem.* **92**, 445 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 411 (1980).

<sup>20)</sup> M. Traetteberg, Privatmitteilung.

<sup>21)</sup> Interner  $^2H$ -Lock;  $\delta^1H$  ( $C_6D_5CD_2H$ ) = 2.09.

<sup>22)</sup> Interner  $^2H$ -Lock;  $\delta^{13}C$  (symm.  $C_2D_2Cl_4$ ) = 73.78.

- <sup>23)</sup> S. L. Patt und J. Shoolery, *J. Magn. Reson.* **46**, 535 (1982).
- <sup>24)</sup> H. van Koningsveld, J. M. A. Baas, B. van de Graaf und M. A. Hoefnagel, *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 1065 (1982).
- <sup>25)</sup> H. Werner, G. Mann, M. Mühlstädt und H. J. Köhler, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3563; H. Werner, G. Mann, H. Jancke und G. Engelhardt, ebenda **1975**, 1917.
- <sup>26)</sup> H. Friebolin, H. G. Schmid, S. Kabuß und W. Faißt, *Org. Magn. Reson.* **1**, 147 (1969); H. G. Schmid, A. Jaeschke, H. Friebolin, S. Kabuß und R. Mecke, ebenda **1**, 163 (1969).
- <sup>27)</sup> D. M. Doddrell, D. T. Pegg und M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **48**, 323 (1982).

[199/85]