

Sterisch überladene Cyclohexane, 4^{1,2)}

Zur Homologisierung von Hexamethylcyclobutanon: Octamethylcyclopentanon und Decamethylcyclohexanon

Lutz Fitjer*, Detlef Wehle und Hans-Jörg Scheuermann

Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 2. September 1985

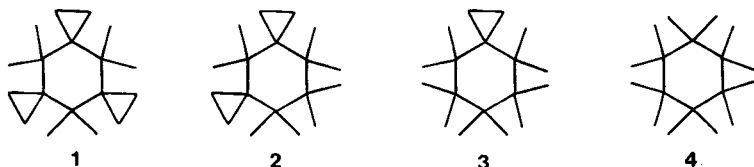
Es werden Versuche beschrieben, Hexamethylcyclobutanon (**5**) über die Oxaspiroalkane **8** und **9** bzw. die β -Hydroxyselenide **10** und **11** zu homologisieren. Eine Oxaspirohexan-cyclopentanon-Umlagerung von **8** lieferte **6**, die entsprechende Ringerweiterung von **9** gelang nicht. Im Gegensatz hierzu ließen sich die β -Hydroxyselenide **10** und **11** in die zugehörigen ringerweiterten Ketone **6** bzw. **7** überführen. Eine neue Synthese von **5** ergänzt die Synthesen von **6** und **7**.

Sterically Crowded Cyclohexanes, 4^{1,2)}

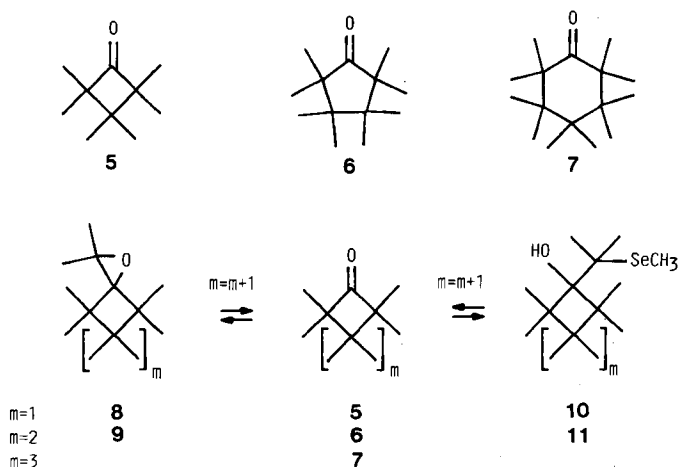
On the Homologation of Hexamethylcyclobutanone: Octamethylcyclopentanone and Decamethylcyclohexanone

Attempts to homologate hexamethylcyclobutanone (**5**) via oxaspiroalkanes **8** and **9** or, alternatively, via β -hydroxy selenides **10** and **11** are described. An oxaspirohexane-cyclopentanone rearrangement of **8** yielded **6**, but the corresponding ring enlargement of **9** failed. On the contrary, β -hydroxy selenides **10** and **11** could both be transformed to the corresponding ring-enlarged ketones **6** and **7**, respectively. A new synthesis of **5** complements the syntheses of **6** and **7**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Struktur, Konformation und Dynamik per(cyclo)alkylierter Cyclohexane^{1–3)} haben wir vorstehend über die Synthese und Konformation von **1** und **2** berichtet. Wir haben eine früher³⁾ geäußerte Vermutung, wonach **1** als ein per(cyclo)alkyliertes Cyclohexan mit einer Folge von Substituenten stark alternierender Öffnungswinkel in einer reinen Twistbootkonformation vorliegen sollte, bestätigt gefunden und auch bei **2** noch keinen Wechsel zu einer Sesselkonformation feststellen können. Wir waren jedoch sicher, daß ein solcher Wechsel, wenn nicht bei **3**, so doch bei **4** beobachtbar sein würde. Wir haben daher beide Verbindungen synthetisiert und bezüglich ihrer Konformation und Dynamik untersucht.



Mangelnde Selektivität im Erstschrift der Hydrierung von **1**¹⁾ ließen den Plan einer Synthese von **3** und **4** über eine partielle bzw. erschöpfende Hydrierung von **1** als nicht realisierbar erscheinen. Wir haben daher die Zahl der zu hydrierenden Cyclopropanringe auf einen beschränkt und eine unabhängige Synthese für das Monospiran **3** entwickelt. Grundlage hierfür waren Versuche zur schrittweisen Homologisierung von Hexamethylcyclobutanon (**5**) über Octamethylcyclopentanon (**6**) zu Decamethylcyclohexanon (**7**), über die wir nachstehend berichten.



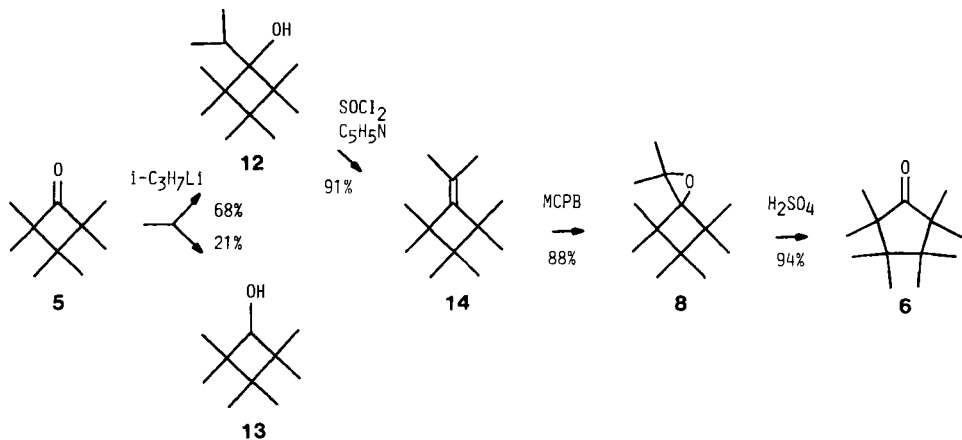
Zur Überführung von **5** in **7** haben wir zwei Verfahren untersucht: (a) eine schrittweise Ringerweiterung über Oxaspiroalkane (**5**→**8**→**6**→**9**→**7**) und (b) eine schrittweise Homologisierung über β -Hydroxyselenide (**5**→**10**→**6**→**11**→**7**). Für beide Verfahren lag Erfahrungsmaterial^{4,5)} vor.

Zur Homologisierung von Hexamethylcyclobutanon (**5**)

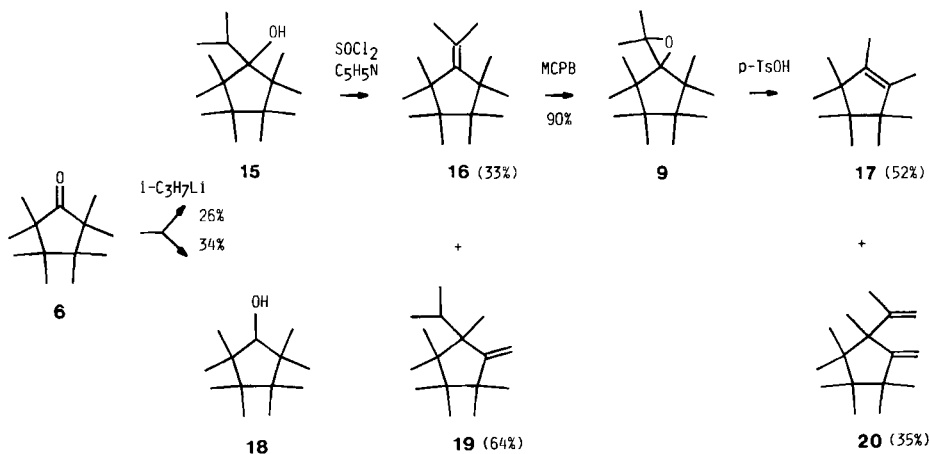
a) Über Oxaspiroalkane – Octamethylcyclopentanon (**6**)

Der zur Homologisierung von Hexamethylcyclobutanon (**5**) eingeschlagene Weg (**5**→**14**→**8**→**6**) erwies sich als weitgehend problemlos realisierbar. Einzige Ausnahme bildete die Darstellung des Isopropylidencyclobutans **14**, das lediglich über eine Addition von Isopropyllithium an **5** und nachfolgende Dehydratisierung von **12** mit Thionylchlorid in Pyridin zugänglich war. Eine Verwendung von Isopropylmagnesiumchlorid führte unter quantitativer Reduktion zu **13**, eine direkte Isopropylidenierung gelang nicht. Trotz einer auf 68% limitierten Ausbeute an **12** erhielten wir das erwünschte Octamethylcyclopentanon (**6**) dank der Effektivität der Folgeschritte in einer Gesamtausbeute von 51%.

Der Versuch einer erneuten Homologisierung von **6** gelang nicht. Bereits die Umsetzung mit Isopropyllithium führte jetzt zu überwiegender Reduktion und lieferte neben 34% **18** lediglich 26% **15**. Auch die Dehydratisierung von **15** verlief nicht einheitlich: neben 64% **19** bildeten sich lediglich 33% **16**. Die Epoxidierung von **16** gelang zwar problemlos, doch lieferte das Oxaspiroheptan **9** mit kataly-



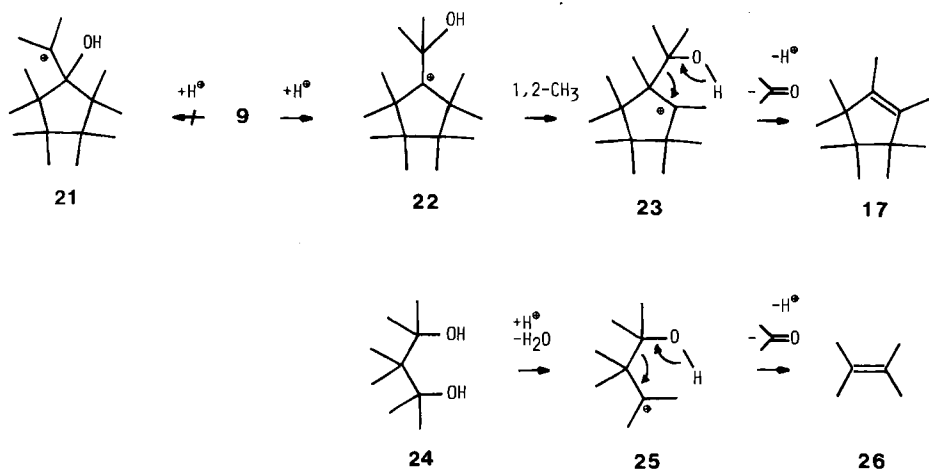
tischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure keineswegs das erhoffte Decamethylcyclohexanon (7), sondern unter Umlagerung und Fragmentierung bzw. unter Umlagerung und Eliminierung die Kohlenwasserstoffe 17 und 20.



Von den erwähnten Produkten gaben sich 9 und 15–18 im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum schon allein auf Grund ihrer Symmetrie zu erkennen. Von 17 waren darüber hinaus die ¹³C-NMR-Daten aus einer gezielten Synthese⁶⁾ bekannt. Bei den verbleibenden Olefinen 19 und 20 waren die Isopropyl- bzw. die Isopropenylgruppe sowie die Methylengruppen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum zweifelsfrei erkennbar. Die Reststrukturen ergaben sich zwanglos.

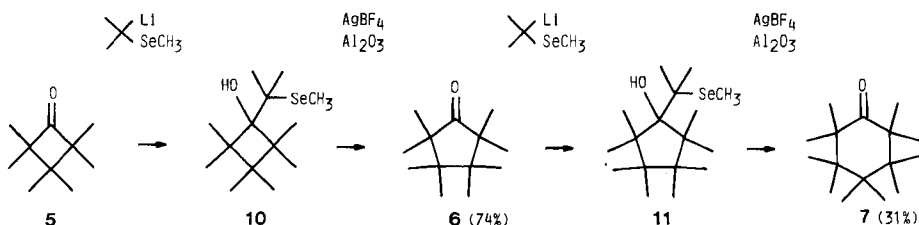
Bezüglich der konkurrierenden Bildung von 16 und 19 sei auf analoge Befunde bei der durch Thionylchlorid in Pyridin bewirkten Dehydratisierung von Ethyl-di-*tert*-butylcarbinol⁷⁾ verwiesen. Die Bildung von 17 und 20 erklärt sich wie folgt:

die durch Säure bewirkte Öffnung des Epoxids **9** liefert nicht das als Vorläufer von **7** benötigte **21**, sondern – unter Abbau sterischer Spannung – das Cyclopentyl-Kation **22**. 1,2-Methylverschiebung führt dann zu **23**, das anschließend unter Eliminierung das Dien **20** bzw. unter Fragmentierung das Cyclopenten **17** liefert. Der hohe Anteil an **17** überrascht in diesem Zusammenhang nicht, da **23** in **25** eine Teilstruktur besitzt, die auch die bekannte⁸⁾ Fragmentierung von 2,3,3,4-Tetramethyl-2,4-pentandiol (**24**) zu 2,3-Dimethyl-2-buten (**26**) auslöst.



b) Über β -Hydroxyselenide – Decamethylcyclohexanon (**7**)

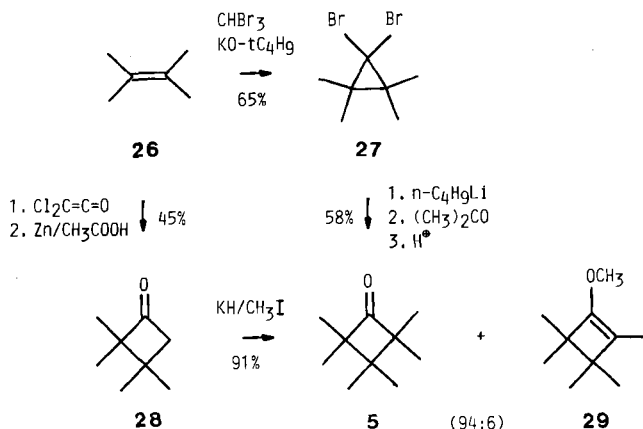
Zur Homologisierung cyclischer Ketone unter Einschiebung von Isopropyliden hat sich eine von Krief⁵⁾ entwickelte Methodik bewährt, bei der das betreffende Keton zunächst mit 2-Lithio-2-(methylseleno)propan in ein β -Hydroxyselenid übergeführt wird. Dieses kann dann anschließend mit Silbertetrafluorborat/Aluminiumoxid unter formaler Abspaltung von Methylselenol in das ringerweiterte Keton umgelagert werden. Wir haben diese Methodik zur Homologisierung von Hexamethylcyclobutanon (**5**) und Octamethylcyclopentanon (**6**) herangezogen und in beiden Fällen die erwünschten Ringerweiterungen herbeiführen können.



Tropfte man zu einer bei -78°C gehaltenen Lösung von 1.5 Äquivalenten 2-Lithio-2-(methylseleno)propan in Ether/Pentan eine Lösung von **5** in Ether, so war **5** bereits nach 10 min vollständig verbraucht. Aufarbeitung und Chromatographie lieferten ein gelbes, übelriechendes Öl, bei dem es sich nach Ausweis seines ^1H -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektrums zweifelsfrei um das gesuchte β -Hydroxyselenid **10** handelte. So finden sich im ^1H -NMR-Spektrum die auf Grund der Symmetrie von **10** zu erwartenden sieben Singulets bei $\delta = 0.78$ (3H), 0.99 (6H), 1.09 (3H), 1.36 (6H), 1.67 (6H), 1.98 (3H) und 2.89 (1H), wobei die Singulets bei $\delta = 1.67$ und 1.98 von ^{77}Se -Satelliten begleitet sind ($^2J_{\text{SeH}} = 11.1$, $^3J_{\text{SeH}} = 9.5$ Hz) und daher den Methylgruppen der 1-Methyl-1-(methylseleno)ethyl-Gruppierung zuzuordnen sind.

Zur Umlagerung hielt man eine Lösung des rohen β -Hydroxyselenids **10** in Tetrachlormethan mit zwei Äquivalenten Silbertetrafluoroborat und acht Äquivalenten neutralem Aluminiumoxid 2.5 h bei 0°C und 1 h bei 25°C und erhielt das gewünschte Octamethylcyclopentanon (**6**) in einer Ausbeute von 74%, bezogen auf eingesetztes **5**. Die Homologisierung über **10** ist damit der über **8** nach Stufenzahl (2 vs. 4) und Gesamtausbeute (74 vs. 51%) deutlich überlegen.

Octamethylcyclopentanon (**6**) reagierte mit 2-Lithio-2-(methylseleno)propan bei -78°C nicht. Hier mußte die Addition bei -30°C durchgeführt und eine bei dieser Temperatur bereits merkliche Zersetzung des Lithiumorganyls durch inverses Arbeiten, d. h. durch langsames und kontinuierliches Zugeben von *tert*-Butyllithium zu einer Lösung von **6** und 2,2-Bis(methylseleno)propan zurückgedrängt werden. Bei Einsatz stöchiometrischer Mengen an **6**, 2,2-Bis(methylseleno)propan und *tert*-Butyllithium erhielten wir so nach Umlagerung des rohen β -Hydroxyselenids **11** das gesuchte Decamethylcyclohexanon (**7**) (Ausbeute 31%). Bezieht man 59% zurückgewonnenes **6** mit ein, so liegt die Ausbeute bei 76%. Der Weg für die eingangs erwähnten Versuche zur Überführung von **7** in die per(cyclo)alkylierten Cyclohexane **3** und **4** stand damit offen.



Abschließend sei erwähnt, daß wir unsere ersten Versuche zur Homologisierung von Hexamethylcyclobutanon (**5**) mit aus Tetramethylethylen (**26**) über das Dibromcyclopropan **27** gewonnenem Material⁹⁾ durchgeführt haben. Zur Darstellung größerer Mengen **5** erwies es sich allerdings als vorteilhaft, den lithiumorganischen Weg zu vermeiden und **5** durch erschöpfende Methylierung¹⁰⁾ des leicht zugänglichen Tetramethylcyclobutanons **28**¹¹⁾ darzustellen. Geringe Mengen mitentstandenen Enolethers **29** stören bei der Homologisierung nicht, können jedoch bei Bedarf auch säulenchromatographisch abgetrennt werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Personal- und Sachmittel (Projekt Fi 191/7-1) sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* (H.-J. S.) und der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* (D. W.) für die Gewährung von Stipendien. Unser ganz besonderer Dank gilt Herrn Professor *A. Krief* (Universität de Namur), in dessen Laboratorium und unter dessen Anleitung H.-J. S. die erstmalige Homologisierung von Octamethylcyclopentanone gelang.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 und 298. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM-360, FT 80 A, XL-100 und XL-200. — ¹³C-NMR-Spektren: Varian FT-80 A, XL-100 und XL-200. — Die Multiplizitäten wurden, soweit angegeben, mit den in Lit.¹²⁾ angegebenen Techniken bestimmt. — Massenspektren: Varian MAT 311 A und 731. — Gaschromatographische Trennungen: Varian 920, Intersmat IGC 16 und Carlo Erba FTV 2450. — 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. Molybdätdiphosphorsäure, Merck. — Schmelzpunkte: Büchi-Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli und Mikroheiztisch der Fa. Reichert. — Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

2,2,3,3,4,4-Hexamethylcyclobutanol (13): Man bedeckte 48 mg (2.0 mmol) Magnesiumspäne mit 3 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, setzte unter Stickstoff und Rühren 346 mg (2.0 mmol) Isopropylbromid zu und brachte die Reaktion durch Zugabe eines Iodkristalles zum Anspringen. Nach Abklingen der exothermen Reaktion (30 min) versetzte man mit 154 mg (1.0 mmol) Hexamethylcyclobutanon (**5**)⁹⁾ und erhitze noch 5 min unter Rückfluß. Laut GC-Analyse [2 m × 1/4" Allglassystem, 10% OV 210 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 125°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**5**) und 1.60 (**13**)] enthielt das Reaktionsgemisch 95% **13** und 5% **5**. Man ließ abkühlen, verdünnte mit 6 ml Ether, hydrolysierte mit 4 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, engte die organische Phase ein und trennte **13** präparativ gaschromatographisch ab. Farbloser Feststoff vom Schmp. 58°C. — IR (KBr): 3425 (OH), 2980, 2885, 2865 cm⁻¹ (CH). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 0.83 (s, 3H), 0.98 (breites s, 9H), 1.05 (s, 6H), 1.67 (s, 1H), 3.63 (s, 1H). — ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 19.29, 19.63, 23.29, 24.72, 37.84, 42.44, 81.09. — MS (70 eV): *m/z* = 123 (2%, M⁺ - H₂O, - CH₃), 84 (100).

C₁₀H₂₀O (156.3) Ber. C 76.86 H 12.90 Gef. C 76.90 H 12.98

1-Isopropyl-2,2,3,3,4,4-hexamethylcyclobutanol (12) und 13: Zu 12.7 g (82 mmol) **5**) tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 30 min 850 ml (255 mmol) einer 0.30 M Lösung von Isopropyllithium¹³⁾ in Pentan, ließ anschließend auf Raumtemp. kommen, verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [2.5 m × 1/4" Allglassystem, 10% OV 210 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 125°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**5**), 1.60 (**13**)

und 2.54 (**12**)] und brach die Reaktion ab, nachdem **5** vollständig verbraucht war (3 h). Man hydrolysierte mit 100 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, wusch die organische Phase zweimal mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 25°C/10 Torr), rektifizierte den Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen und erhielt so 13.8 g farbloses Öl vom Sdp. 72–75°C/7 Torr, das laut GC-Analyse 11.1 g (68%) **12** und 2.7 g (21%) **13** enthielt. Dieses Material wurde ohne weitere Reinigung zur Darstellung von **14** verwendet. Zur Analyse sowie zur Aufnahme der Spektren wurde eine Probe von **12** gaschromatographisch gereinigt. Farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 3620 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 0.77 (s, 6H), 0.88 (breites s, 9H), 1.12 (d, J = 7 Hz, 6H), 1.18 (s, 3H), 1.43 (s, 1H), 2.15 (sept. J = 7 Hz, 1H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 17.63, 19.18, 19.30, 23.01, 24.04, 29.86, 40.23, 44.03, 82.97. – MS (70 eV): m/z = 155 (2%, M⁺ – C₃H₇), 114 (100).

C₁₃H₂₆O (198.4) Ber. C 78.72 H 13.21 Gef. C 78.80 H 13.28

4-Isopropyliden-1,1,2,2,3,3-hexamethylcyclobutan (14): Zu einer Lösung von 13.8 g rohem **12** [Gehalt ca. 11.1 g (56 mmol)] in 70 ml wasserfreiem Pyridin tropfte man bei 0°C unter Rühren innerhalb von 20 min 15.8 g (130 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen, verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [2.5 m × 1/4" Allglassystem, 10% OV 210 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 140°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**14**) und 2.62 (**12**)] und brach die Reaktion ab, sobald **12** vollständig verbraucht war (2 h). Man versetzte mit 70 ml Pentan, hydrolysierte unter Eiskühlung mit 70 ml Wasser, wusch die organische Phase nacheinander mit Wasser, 0.1 M HCl und danach erneut mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, destillierte den Hauptteil Pentan bei Normaldruck ab, fraktionierte den Rückstand über eine Mikrodestillationsapparatur und erhielt so 9.2 g (91%) reines **14** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 74°C/12 Torr. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.90 (s, 6H), 1.12 (s, 12H), 1.59 (s, 6H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 20.19, 21.11, 24.54, 40.63, 44.27, 122.32, 148.96. – MS (70 eV): m/z = 180 (21%, M⁺), 81 (100).

C₁₃H₂₄ (180.3) Ber. C 86.58 H 13.42 Gef. C 86.67 H 13.38

2,2,4,4,5,5,6,6-Octamethyl-1-oxaspiro[2.3]hexan (8): Zu einer Lösung von 8.4 g (43 mmol) **14** in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan tropfte man unter Rühren innerhalb von 15 min eine Lösung von 11.5 g (60 mmol) 90proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 135 ml des gleichen Solvens. Man verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [2.5 m × 1/4" Allglassystem, 10% OV 210 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 140°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**14**) und 2.21 (**8**)] und brach die Reaktion ab, sobald **14** vollständig verbraucht war (2 h). Man versetzte mit 100 ml 0.1 M NaOH, wusch die organische Phase zweimal mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, engte im Vakuum-Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 50°C/10 Torr) und entfernte letzte Reste an Lösungsmittel bei 0.001 Torr/Raumtemperatur. Es verblieben 7.5 g (88%) **8** als farblose Flüssigkeit [Reinheit 95% (GC)]. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt. Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 0.87 (s, 6H), 0.90 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 1.27 (breites s, 12H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 19.15, 20.47, 22.51, 23.05, 23.15, 43.49, 60.48, 78.48. – MS (70 eV): m/z = 196 (6%, M⁺), 84 (100).

C₁₃H₂₄O (196.3) Ber. C 79.53 H 12.31 Gef. C 79.66 H 12.41

Octamethylcyclopentanon (6) durch Umlagerung von 8: Man versetzte 3.0 ml 80proz. Schwefelsäure unter heftigem Rühren und unter Eiskühlung innerhalb von 30 min mit einer Lösung von 7.5 g (38 mmol) **8** in 50 ml Chloroform, ließ anschließend auf Raumtemp. kommen und rührte noch 30 min nach. Zu diesem Zeitpunkt war die Umlagerung nach

GC-Analyse [2.5 m × 1/4" Allglassystem, 10% OV 210 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 140°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**8**) und 3.23 (**6**)] quantitativ. Man versetzte mit 20 ml Wasser, wusch die organische Phase zweimal mit je 20 ml 0.1 M NaOH, trocknete mit Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 25°C/10 Torr), chromatographierte den Rückstand (16.0 g grünschwarzes, teilkristallines Öl) an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Penan/Ether [93:7; Säule 50 × 5 cm] und erhielt so nach Abziehen des Elutionsmittels 8.1 g eines blaßgelben Öls, das auf 20 g Kieselgel (0.05–0.20 mm) aufgezogen und bei 50°C/15 Torr sublimiert wurde. Es verblieben 7.1 g (94%) reines **6** als farbloser Feststoff vom Schmp. 191–193°C (Kapillare). — IR (KBr): 1738 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.86 (s, 12H), 0.93 (s, 12H). — ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 23.74, 24.64, 44.07, 50.58, 229.29. — MS (70 eV): *m/z* = 196 (4%, M⁺), 84 (100).

C₁₃H₂₄O (196.3) Ber. C 79.53 H 12.32 Gef. C 79.61 H 12.28

1-Isopropyl-2,2,3,3,4,4,5,5-octamethylcyclopentanol (15) und 2,2,3,3,4,4,5,5-Octamethylcyclopentanol (18): Zu 3.40 g (17.3 mmol) **6** tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 2.5 h 400 ml (120 mmol) einer 0.30 M Lösung von Isopropyllithium¹³ in Pentan, ließ anschließend auf Raumtemp. kommen, verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [3 m × 1/4" Allglassystem, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 135°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**18**), 2.52 (**15**) und 5.50 (**6**)] und brach die Reaktion ab, nachdem **6** vollständig verbraucht war (20 h). Man hydrolysierte vorsichtig mit 100 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, wusch die organische Phase zweimal mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 40°C/10 Torr) und chromatographierte den Rückstand (3.9 g gelbes, teilkristallines Öl) an Kieselgel (32–63 µm) in Pentan/Ether [(7:3); Säule 55 × 2 cm]. Man vereinigte alle **15** bzw. **18** enthaltenden Eluate (Kontrolle durch GC), zog das Elutionsmittel ab und erhielt so 1.10 g (26%) **15** als farblose, erstarrte Flüssigkeit [Reinheit 93% (GC)] und 1.15 g (34%) **18** als blaßgelben Feststoff [Reinheit 98% (GC)]. Zur Analyse wurden **15** und **18** präparativ gaschromatographisch gereinigt.

15: farblose, erstarrte Flüssigkeit. — IR (CCl₄): 3633 cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.84 (s, 6H), 0.92 (s, 6H), 0.98 (d, *J* = 7.5 Hz, 6H), 0.99 (s, 6H), 1.08 (s, 6H), 1.37 (s, 1H), 2.13 (sept, *J* = 7.5 Hz, 1H). — ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 20.30, 23.89, 24.16, 24.85, 25.84, 32.75, 48.55, 50.99, 87.48. — MS (70 eV): *m/z* = 197 (12%, M⁺ – C₃H₇), 111 (100).

C₁₆H₃₂O (240.4) Ber. C 79.93 H 13.41 Gef. C 79.81 H 13.24

18: farbloser Feststoff vom Schmp. 96–98°C. — IR (KBr): 3495 cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.72 (s, 6H), 0.77 (s, 6H), 0.80 (s, 6H), 0.87 (s, 6H), 1.33 (d, *J* = 7 Hz, 1H), 3.48 (d, *J* = 7 Hz, 1H). — ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 20.43, 23.57, 24.84, 27.69, 44.84, 45.41, 88.42. — MS (70 eV): *m/z* = 198 (1%, M⁺), 99 (100).

C₁₃H₂₆O (198.3) Ber. C 79.19 H 13.21 Gef. C 79.19 H 12.87

5-Isopropyliden-1,1,2,2,3,3,4,4-octamethylcyclopentan (16) und 1-Isopropyl-1,2,2,3,3,4,4-heptamethyl-5-methylcyclopentan (19): Zu einer Lösung von 550 mg rohem **15** [Gehalt ca. 510 mg (2.13 mmol)] in 50 ml wasserfreiem Pyridin gab man bei –10°C unter Rühren innerhalb von 10 min 446 mg (3.70 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen, verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [3 m × 1/4" Allglassystem, 15% OV 210 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 145°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**19**), 1.12 (**16**) und 3.21 (**15**)] und brach die Reaktion ab, nachdem **15** vollständig verbraucht war (4 h). Man versetzte mit 100 ml Pentan, hydrolysierte mit 50 ml

Wasser, wusch die organische Phase nacheinander mit Wasser, 0.1 M HCl und danach erneut mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 40°C/10 Torr) und chromatographierte den Rückstand (1.25 g braunes Öl) an neutralem Aluminiumoxid (32–63 µm) in Pentan (Säule 90 × 2 cm). Nach Abziehen des Elutionsmittels verblieben 460 mg einer farblosen Flüssigkeit, die laut GC-Analyse aus 156 mg (33%) **16** und 304 mg (64%) **19** bestanden. Dünnschichtchromatographische Trennversuche blieben ohne Erfolg. Das Rohprodukt wurde daher ohne weitere Reinigung zur Darstellung von **9** eingesetzt. Zur Analyse sowie zur Aufnahme der Spektren wurden Proben von **16** und **19** präparativ gaschromatographisch isoliert.

16: farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.80 (s, 12H), 1.13 (s, 12H), 1.77 (s, 6H). — ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 23.56, 23.87, 27.24, 47.65, 48.44, 123.88, 152.83. — MS (70 eV): *m/z* = 222 (4%, M⁺), 151 (100).

C₁₆H₃₀ Ber. 222.2347 Gef. 222.2347 (MS)

19: farbloser Feststoff vom Schmp. 68–73°C. — IR (KBr): 1640 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.63–1.10 (m, 27H), 2.08 (sept, *J* = 7 Hz, 1H), 4.60 (s, 1H), 4.85 (s, 1H). — ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 20.61, 21.28, 22.13, 24.36, 24.57, 25.79, 27.63, 28.11, 31.60, 46.86, 48.66, 51.76, 105.15, 168.66. — MS (70 eV): *m/z* = 207 (22%, M⁺ – CH₃), 179 (78, M⁺ – C₃H₇), 123 (100).

C₁₆H₃₀ (222.4) Ber. C 86.40 H 13.60 Gef. C 86.47 H 13.59

2,2,4,4,5,5,6,6,7,7-Decamethyl-1-oxaspiro[2.4]heptan (**9**): Zu einer Lösung von 460 mg rohem **16** [Gehalt 156 mg (0.70 mmol)] in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan tropfte man unter Rühren innerhalb von 15 min eine Lösung von 520 mg (2.70 mmol) 90proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 10 ml des gleichen Solvens. Man verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [3 m × 1/4" Allglassystem, 15% OV 210 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 150°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**16**) und 4.21 (**9**)] und brach die Reaktion ab, nachdem kein **16** mehr nachweisbar war (2.5 h). Man füllte mit Dichlormethan auf 100 ml auf, wusch mit 50 ml 0.1 M NaOH und danach zweimal mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 40°C/10 Torr) und chromatographierte den Rückstand (300 mg teilkristallisiertes Öl) an basischem Aluminiumoxid (32–63 µm) in Pentan/Ether [(99:1); Säule 50 × 2.5 cm]. Nach Abziehen des Elutionsmittels verblieben 200 mg eines farblosen, teilkristallisierten Öls, das in Chargen von je 50 mg an Kieselgel-Fertigplatten (20 × 20 × 0.25 cm) in Pentan/Ether [(98:2); R_F = 0.27 (Verunreinigung), 0.17 (**9**)] nachgereinigt wurde. Ausb. 150 mg (90%) reines **9** als farbloser Feststoff vom Schmp. 65–67°C. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.82 (s, 6H), 0.88 (breites s, 12H), 1.15 (s, 6H), 1.42 (s, 6H). — ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 22.95, 24.29, 24.45, 24.86, 25.52, 46.18, 48.37, 60.03, 78.27. — MS (70 eV): *m/z* = 223 (1%, M⁺ – CH₃), 112 (100).

Octamethylcyclopenten (**17**) und 1-Isopropenyl-1,2,2,3,3,4,4-heptamethyl-5-methylcyclopentan (**20**): Zu einer bei +5°C gehaltenen Lösung von 120 mg (0.50 mmol) **9** in 8 ml wasserfreiem Dichlormethan gab man unter Stickstoff und Rühren 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat, verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [3 m × 1/4" Allglassystem, 15% OV 210 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 155°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**17**), 2.89 (**20**) und 3.86 (**9**)] und brach die Reaktion nach 2 h ab. Das Reaktionsgemisch enthielt laut GC 52% **17**, 35% **20** sowie 13% nicht identifizierte Produkte. Man versetzte mit 5 ml 0.1 M NaOH, wusch die organische Phase mit Wasser, trocknete mit Molekularsieb 3 Å, engte im Rotationsverdampfer ein und isolierte **17** und **20** durch präparative GC.

17: farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.70$ (s, 6H), 0.83 (s, 12H), 1.43 (s, 6H). — Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten stimmten mit den in Lit.⁶⁾ angegebenen Daten überein. — MS (70 eV): $m/z = 180$ (4%, M^+), 165 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}$ (180.3) Ber. C 86.69 H 13.31 Gef. C 86.80 H 13.12

20: farbloser Feststoff vom Schmp. 78–85°C. — IR (CCl_4): 1630, 1635 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.78$ (breites s, 6H), 0.93 (breites s, 6H), 0.98 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.76 (breites s, 3H), 4.65–4.85 (m, 3H), 5.00 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.52, 22.55, 24.64, 24.99, 27.01, 27.39, 28.48, 29.85, 47.40, 47.46, 47.82, 57.19, 107.32, 112.68, 152.06, 169.55$. — MS (70 eV): $m/z = 205$ (19%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 121 (100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}$ (220.4) Ber. C 87.19 H 12.80 Gef. C 87.27 H 12.81

2,2,3,3,4,4-Hexamethyl-1-[1-methyl-1-(methylseleno)ethyl]cyclobutanol (**10**) und Octamethylcyclopentanon (**6**): Zu einer Lösung von 13.8 g (60.0 mmol) 2,2-Bis(methylseleno)propan¹⁴⁾ in 35 ml wasserfreiem Ether tropfte man bei –78°C unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 20 min 43.0 ml (60.0 mmol) einer 1.40 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan, hielt anschließend 55 min bei dieser Temp. und tropfte dann innerhalb von 30 min eine Lösung von 6.67 g rohem Hexamethylcyclobutanon (**5**) [Gehalt 6.16 g (40.0 mmol)] in 50 ml wasserfreiem Ether zu. Man verfolgte die Umsetzung dünn-schichtchromatographisch [Laufmittel Pentan/Ether (97:3), R_F -Werte: 0.16 (**5**) und 0.40 (**10**)] und ließ nach weiteren 75 min aufwärmen (quantitativer Umsatz nach DC). Man hydrolysierte mit 20 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung unter Eiskühlung, wusch die organische Phase nacheinander mit je 10 ml gesättigter Ammoniumchlorid- und Natriumchlorid-Lösung, extrahierte die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit je 10 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Calciumchlorid, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 25°C/12 Torr) und erhielt so 15.2 g rohes **10** als blaßgelbes Öl. 200 mg des rohen **10** wurden durch zweimalige Chromatographie an Kieselgel-Fertigplatten (20 × 20 × 0.25 cm) in Pentan/Ether (97:3) gereinigt, die restlichen 15.0 g wurden zur Darstellung von **6** verwandt.

Hierzu gab man zu einer Lösung des Rohproduktes in 160 ml Tetrachlormethan bei –20°C unter Stickstoff und Rühren nacheinander 32.0 g neutrales Aluminiumoxid (32–63 μm) und 15.5 g (80.0 mmol) Silbertetrafluoroborat (Gelbfärbung), rührte anschließend bei 0°C weiter, verfolgte die Umsetzung dünn-schichtchromatographisch [Laufmittel Pentan/Ether (93:7); R_F -Werte: 0.53 (**10**) und 0.32 (**6**)], erwärmte nach 2.5 h auf 25°C (Braunfärbung) und brach die Reaktion nach einer weiteren Stunde ab (quantitativer Umsatz nach DC). Man filtrierte durch Celite, wusch mit insgesamt 600 ml Ether nach, schüttelte die rotgelbe, schwach trübe Lösung dreimal mit je 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus — ein dabei mit anfallender, gelber Niederschlag wurde zusammen mit der wäßrigen Phase abgetrennt — wusch die nunmehr fast farblose Lösung mit 30 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung, extrahierte die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit je 50 ml Ether, vereinigte die Extrakte nach Filtrieren durch Celite mit der Hauptlösung, trocknete über Calciumchlorid und engte im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 90°C/100 Torr). Man erhielt so 8.50 g gelbes, teilkristallisiertes Öl, das in Anteilen von je 4.25 g an Kieselgel (63–200 μm) in Pentan/Ether [(93:7); Säule 30 × 3 cm] chromatographiert wurde. Man erhielt so 0.69 g einer Vorfraktion sowie 5.42 g reines **6**. Erneute Chromatographie der Vorfraktion lieferte weitere 0.37 g **6**. Gesamtausbeute: 5.79 g (74%), farbloser Feststoff vom Schmp. 191–193°C (Kapillare). Die IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten stimmten mit denen über **8** dargestellten Materials überein.

10: blaßgelbes, übelriechendes Öl. — IR (Film): 3475 cm^{-1} (OH). — $^1\text{H-NMR}$ (79.6 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 0.78$ (s, 3H), 0.99 (s, 6H), 1.09 (s, 3H), 1.36 (s, 6H), 1.67 [s und d, $^3J_{\text{SeH}} = 9.5$ Hz, 6H, $\text{SeC}(\text{CH}_3)_2$], 1.98 (s und d, $^2J_{\text{SeH}} = 11.1$ Hz, 3H, SeCH_3), 2.89 (s, 1H, OH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.52, 19.65, 20.82, 23.93, 26.07, 28.48, 39.91, 47.79, 57.58, 84.10$. — MS (70 eV): $m/z = 208$ (3%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}$), 196 (6, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{SeH}$), 84 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{OSe}$ (291.3) Ber. C 57.72 H 9.69 Gef. C 58.05 H 9.90

2,2,3,3,4,4,5,5-Octamethyl-1-[1-methyl-1-(methylseleno)ethyl]cyclopentanol (**11**) und Decamethylcyclohexanon (**7**): Zu einer Lösung von 2.16 g (11.0 mmol) **6** und 2.53 g (11.0 mmol) 2,2-Bis(methylseleno)propan¹⁴⁾ in 4.0 ml wasserfreiem Ether tropfte man bei $-28/-33^\circ\text{C}$ unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 6 h mit einer Spritze durch ein Septum 7.71 ml (11.0 mmol) einer 1.40 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan. Nach beendeter Zugabe hydrolysierte man unter Eiskühlung mit 10 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, wusch die organische Phase nacheinander mit je 10 ml gesättigter Ammoniumchlorid- und Natriumchlorid-Lösung, extrahierte die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit wenig Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Calciumchlorid, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. $30^\circ\text{C}/12$ Torr) und erhielt so 3.31 g rohes **11** als gelbes, übelriechendes Öl. 300 mg des rohen **11** wurden durch zweimalige Chromatographie an Kieselgel-Fertigplatten ($20 \times 20 \times 0.25$ cm) in Pentan/Ether [(97:3); R_F 0.48 (**11**)] gereinigt, die restlichen 3.01 g wurden zur Darstellung von **7** verwendet. Hierzu löste man das Rohprodukt in 25 ml Tetrachlormethan, gab bei -20°C unter Stickstoff und Rühren 8.0 g neutrales Aluminiumoxid ($32-63\ \mu\text{m}$) und 1.96 g (10.0 mmol) Silbertetrafluoroborat zu, rührte anschließend bei 0°C weiter, verfolgte die Umsetzung dünnschichtchromatographisch [Laufmittel Pentan/Ether (97:3); R_F -Werte: 0.48 (**11**) und 0.23 (**7**)], erwärmte nach 1 h auf 22°C und brach die Reaktion nach einer weiteren Stunde ab (quantitativer Umsatz nach DC). Man filtrierte durch Celite, wusch mit 100 ml Ether nach, schüttelte das Filtrat mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2×10 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (1×10 ml) aus, extrahierte die vereinigten wäßrigen Phasen mit Ether (2×10 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Calciumchlorid und engte im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. $25^\circ\text{C}/12$ Torr). Man erhielt so 2.20 g rohes **7** als teilkristallisiertes, gelbes Öl, das nach GC-Analyse [$2\text{ m} \times 1/4''$ Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 200°C ; relative Retentionszeiten: 1.00 (**6**) und 3.50 (**7**)] 60% **6** und 32% **7** enthält. Chromatographie an Kieselgel ($32-63\ \mu\text{m}$) in Hexan/Ether [(93:7); Säule 88×3.5 cm] lieferte 743 mg (31%) reines **7**, während 1.16 g (59%) reines **6** zurückgewonnen wurden.

11: gelblicher Feststoff vom Schmp. 54°C . — IR (KBr): 3435 cm^{-1} (OH). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.80$ (s, 6H), 0.82 (s, 6H), 1.10 (s, 6H), 1.23 (s, 6H), 1.75 (s, 6H), 1.95 (s, 3H), 2.73 (s, 1H); die SeH-Kopplungen sind nicht klar erkennbar. — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , 51°C): $\delta = 4.12, 24.66, 25.00, 26.83, 27.51, 31.08, 49.08, 53.85, 91.35$. — MS (70 eV): $m/z = 238$ (7%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{SeH}$), 84 (100).

7: farbloser Feststoff vom Schmp. $245-250^\circ\text{C}$ (Kapillare). — IR (CCl_4): 1685 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS int.): $\delta = 0.99$ (s, 12H), 1.07 (s, 12H), 1.09 (s, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.40, 25.76, 26.61, 43.72, 44.95, 52.47, 221.45$. — MS (70 eV): $m/z = 238$ (4%, M^+), 84 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$ (238.2) Ber. C 80.60 H 12.68 Gef. C 80.72 H 12.61

Hexamethylcyclobutanon (**5**) und 1-Methoxy-2,3,3,4,4-pentamethyl-1-cyclobuten (**29**): Zu 22.1 g (550 mmol) mineralölfreiem Kaliumhydrid in 400 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran

tropfte man bei 0°C unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 45 min eine Lösung von 22.9 g 2,2,3,3-Tetramethylcyclobutanon (**28**)¹¹ [Gehalt 22.1 g (175 mmol)] in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Man hielt noch 1.5 h bei 0°C, setzte einen auf -15°C thermostatisierten Rückflußkühler auf und tropfte dann bei 0°C innerhalb 1.75 h 80.0 g (564 mmol) Methyljodid zu. Man rührte noch 20 min nach, hydrolysierte vorsichtig mit 300 ml Wasser, extrahierte mit Ether (4 × 200 ml), wusch die vereinigten Extrakte mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2 × 50 ml), trocknete mit Calciumchlorid, destillierte alles bis zu einer Kopfstemperatur von 75°C Flüchtige über eine Vigreux-Kolonne ab, fraktionierte den Rückstand über eine Mikrodestillationsapparatur und erhielt so 25.0 g (93%) rohes **5**, das nach GC-Analyse [2 m × 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 120°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**29**) und 1.46 (**5**)] noch 6% **29** und 2% nicht identifizierte Verunreinigungen enthielt, jedoch ohne weitere Reinigung zur Darstellung von **10** verwendet wurde. Zur Charakterisierung von **5** und **29** wurde eine Probe gaschromatographisch aufgetrennt.

5: Die IR- und ¹H-NMR-Daten stimmten mit den in der Lit.⁹) angegebenen Daten überein. - ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 20.60, 21.03, 38.15, 60.30, 223.44.

29: IR (Film): 1699 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR (79.6 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 0.96 (s, 6H), 1.03 (s, 6H), 1.58 (s, 3H), 3.71 (s, 3H). - ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 7.75, 21.46, 21.92, 40.72, 46.85, 56.68, 110.87, 151.61. - MS (70 eV): m/z = 154 (44%, M⁺), 139 (56, M⁺ - CH₃), 41 (100).

C₁₀H₁₈O (154.3) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.77 H 11.77

- ¹) 3. Mitteil.: L. Fitjer, H.-J. Scheuermann, U. Klages, D. Wehle, D. S. Stephenson und G. Binsch, Chem. Ber. **119**, 1144 (1986), vorstehend.
- ²) Vorläufige Mitteil.: L. Fitjer, H.-J. Scheuermann und D. Wehle, Tetrahedron Lett. **25**, 2329 (1984).
- ³) L. Fitjer, U. Klages, W. Kühn, D. S. Stephenson, G. Binsch, M. Noltemeyer, E. Egert und G. M. Sheldrick, Tetrahedron **40**, 4337 (1984).
- ⁴) Ringerweiterungen über Oxaspiroalkane: M. L. Liverend und P. Liverend, C. R. Acad. Sci. Ser. C **280**, 791 (1975); B. M. Trost und L. H. Latimer, J. Org. Chem. **43**, 1031 (1978); S. Halazy und A. Krief, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 1200.
- ⁵) Ringerweiterungen über β-Hydroxyselenide: D. Labar und A. Krief, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 564; D. Labar, J. L. Laboureur und A. Krief, Tetrahedron Lett. **23**, 983 (1982); J. L. Laboureur und A. Krief, ebenda **25**, 2713 (1984), und dort angegebene Literatur.
- ⁶) H. Klein und H. Mayr, Angew. Chem. **93**, 1069 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 1027 (1981).
- ⁷) J. S. Lomas, D. S. Sagatys und J. E. Dubois, Tetrahedron Lett. **1971**, 599.
- ⁸) A. Slawjanow, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **39**, 140 (1907) [Chem. Abstr. **1**, 2077 (1907)].
- ⁹) M. Braun, R. Dammann und D. Seebach, Chem. Ber. **108**, 2368 (1975).
- ¹⁰) A. A. Millard und M. W. Rathke, J. Org. Chem. **43**, 1834 (1978).
- ¹¹) D. A. Bak und W. T. Brady, J. Org. Chem. **44**, 107 (1979).
- ¹²) APT: S. L. Patt und J. Shoolery, J. Magn. Reson. **46**, 535 (1982); DEPT: D. M. Doddrell, D. T. Pegg und M. R. Bendall, ebenda **48**, 323 (1982).
- ¹³) H. Gilman, F. W. Moore und O. Baine, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2479 (1941).
- ¹⁴) W. Dumont und A. Krief, Angew. Chem. **89**, 559 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 540 (1977).

[200/85]