

Polyspirane, 14^{1,2)}. – Umlagerungskaskaden, 9^{1,2)}

Fünffache Cyclobutylmethyl-Cyclopentyl-Umlagerung an einem Pentaspiro[3.0.3.0.3.0.3.1]henicosanol – Eine Schlüsselsequenz zur Synthese des [6.5]Coronans

Manfred Giersig^a, Detlef Wehle^a, Lutz Fitjer^{*a}, Norbert Schormann^{a,b} und William Clegg^{*a)b}Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen^a,
Tammannstr. 2, D-3400 GöttingenInstitut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen^b,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 17. September 1987

Das Pentaspirohenicosanol **6** reagiert mit Thionylchlorid in Pyridin unter fünffacher Cyclobutylmethyl-Cyclopentyl-Umlagerung zu einem *all-cis*-anelierten hexacyclischen Olefin **17**, dessen Struktur und Konfiguration über eine Kristallstrukturanalyse eines hiervon abgeleiteten Epoxids **18** geklärt wurde. Die Umlagerung ist konformativ kontrolliert und für eine Synthese des [6.5]Coronans (**5**) geeignet. Der Alkohol **6** wurde aus dem Trion **7** über eine Folge aus selektiver Dicyclopropylidenierung, erschöpfender Epoxydierung, Oxaspiropentan-Cyclobutanon-Umlagerung, selektiver Reduktion und Addition von Methylithium erhalten (**7** → **8** → **10** → **11** → **12** → **6**).

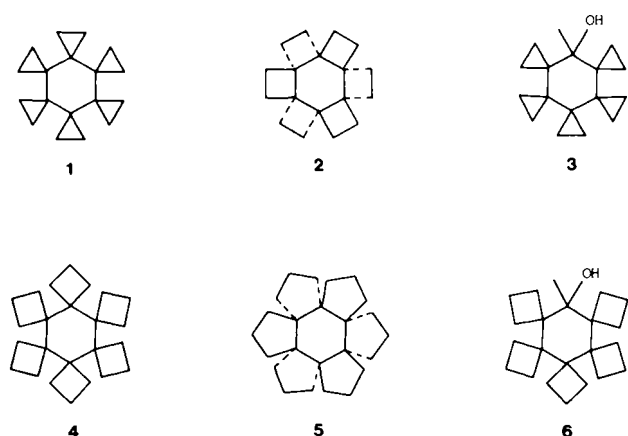
Polyspiranes, 14^{1,2)}. – Cascade Rearrangements, 9^{1,2)}. – Fivefold Cyclobutylmethyl-Cyclopentyl Rearrangement in a Pentaspiro[3.0.3.0.3.0.3.1]henicosanol – A Key Sequence for the Synthesis of [6.5]Coronane

The pentaspirohenicosanol **6** reacts with thionyl chloride in pyridine to give, in a fivefold cyclobutylmethyl-cyclopentyl rearrangement, the *all-cis* annulated hexacyclic olefin **17**, whose structure and conformation was established by X-ray analysis of an epoxide **18** derived therefrom. The rearrangement is conformationally controlled and suitable for the synthesis of [6.5]coronane (**5**). The alcohol **6** was obtained from trione **7** by a sequence of selective dicyclopropylidenation, exhaustive epoxidation, oxaspiropentane to cyclobutanone rearrangement, selective reduction and addition of methylithium (**7** → **8** → **10** → **11** → **12** → **6**).

Polycyclische Kohlenwasserstoffe, bei denen ein Zentralring der Kantenzahl m ($m = 4, 6, 8, \dots$) mit m peripheren Ringen der Kantenzahl n ($n = 3, 4, 5, \dots$) so verknüpft ist, daß jede Kante des Zentralringes zugleich Kante eines peripheren Ringes ist ([$m.n$]Coronane), waren bisher nicht bekannt. Diese Verbindungen besitzen eine ungewöhnliche Topologie und lassen interessante chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften erwarten. Dies gilt insbesondere für solche Systeme, die einen zentralen Sechsring enthalten. Beispiele sind [6.4]Coronan (**2**) und [6.5]Coronan (**5**).

Die Coronane **2** und **5** sind Isomere der Hexaspirane **1** ([6.3]Rotan³⁾) bzw. **4** ([6.4]Rotan³⁾) und lassen sich aus diesen formal durch jeweils sechs simultane 1,2-Verschiebungen ableiten. Schon allein dieser Umstand gebot, Umlagerungskaskaden an geeigneten funktionalisierten Pentaspiranen als mögliches Mittel zum Aufbau von **2** und **5** in Erwägung zu ziehen. Wir haben diese Möglichkeit am Beispiel von **3** geprüft⁴⁾ und beschreiben hier analoge Versuche mit **6**. Sie bilden die Grundlage für die erstmalige Synthese des [6.5]Coronans (**5**), über die wir kürzlich berichteten⁵⁾.

Schema 1



*¹⁾ Neue Anschrift: Department of Inorganic Chemistry, The University, Newcastle upon Tyne, NE 1 7RU, U. K.

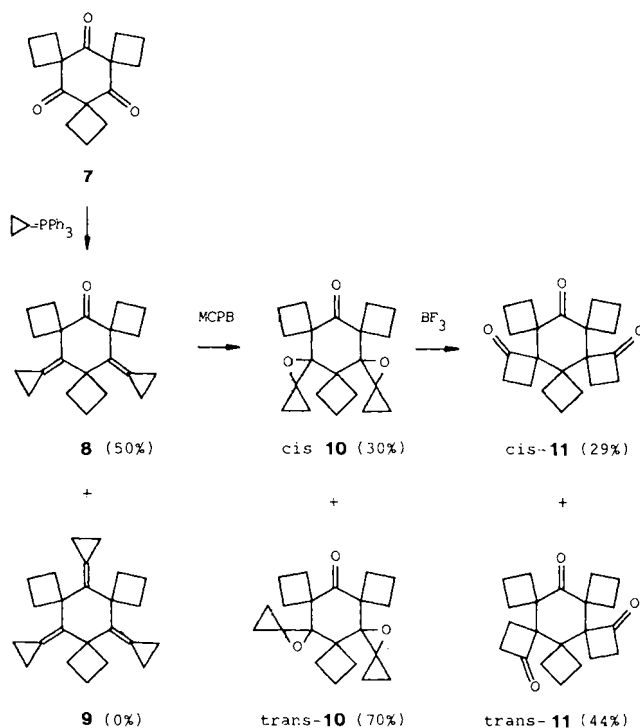
Synthese von **6**

Als Ausgangsmaterial für die Synthese von **6** diente das leicht zugängliche Trimethylenketen-Trimere **7**⁶⁾, das bereits drei der fünf Cyclobutanringe von **6** enthält. Zu seiner Überführung in **12** als unmittelbaren Vorläufer von **6** wählten wir eine Folge aus selektiver Dicyclopropylidenierung, erschöpfender Epoxydierung, Oxaspiropentan-Cyclobutanon-Umlagerung und selektiver Reduktion (**7** → **8** → **10** → **11** → **12**)⁷⁾.

Die Cyclopropylidenierung von **7** verlief außerordentlich schleppend. Selbst bei +70 °C und unter Einsatz von sechs Moläquivalenten Cyclopropylidientriphenylphosphoran dauerte es 20 h, ehe 95% **7** zu **8** umgesetzt waren. Eine Tricyclopropylidenierung zu **9**, die einen Zugang zu dem bisher unbekanntem [6.4]Rotan hätte eröffnen können, wurde nicht beobachtet. Die hohe Temperatur bewirkte eine merkliche Zersetzung des Ylids unter Abspaltung von Triphenylphosphan¹⁰⁾, das eine chromatographische Isolierung

von **8** behinderte und daher als Quecksilber(II)-Komplex¹¹⁾ abgetrennt wurde. Chromatographie an Kieselgel in Ether und nachfolgende Kristallisation aus Aceton lieferten dann reines **8** (Ausbeute 50%).

Schema 2

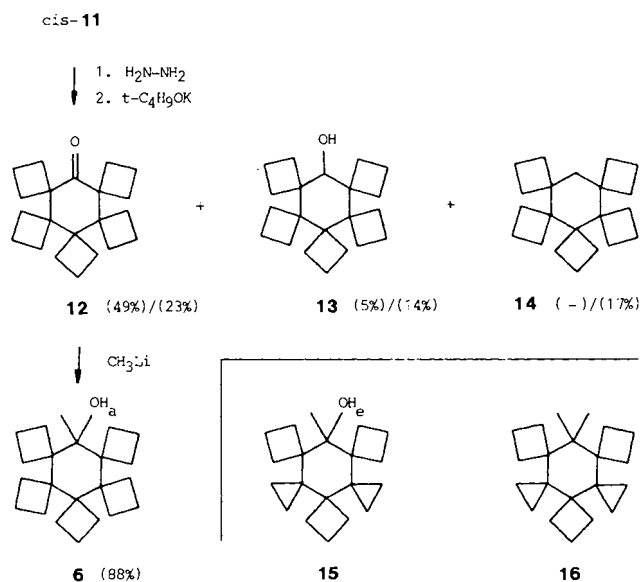


Zur Epoxidierung wurde **8** mit 2.5 Moläquivalenten 80proz. 3-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan umgesetzt. Basische Aufarbeitung und Chromatographie an mit Natriumhydrogencarbonat dotiertem Kieselgel lieferten ein farbloses Öl (Ausbeute 72%), das laut ¹³C-NMR-Spektrum aus 30% *cis*-**10** (13 Linien, effektive Symmetrie *C*₃) und 70% *trans*-**10** (12 Linien, effektive Symmetrie *C*₂) bestand. Zur Umlagerung versetzte man die rohe, noch Säure und Peräure enthaltende Lösung von *cis/trans*-**10** mit 0.1 Moläquivalenten Et₂O · BF₃ in Dichlormethan. Laut ¹H-NMR waren die Resonanzen der Cyclopropanprotonen von *cis/trans*-**10** ($\delta = 0.53 - 1.28$) bereits nach 5 min verschwunden. Aufarbeitung und Chromatographie lieferten dann 29% reines *cis*-**11** (Schmp. 180–181 °C) und 44% reines *trans*-**11** (Schmp. 177–178 °C). Beide Trione gaben sich im ¹³C-NMR-Spektrum durch ihre unterschiedliche Linienzahl zu erkennen: *cis*-**11** (effektive Symmetrie *C*₃) zeigte 13 Linien, *trans*-**11** (effektive Symmetrie *C*₂) dagegen nur 12 Linien.

Das Pentaspirohenicosanon **12** ließ sich aus *cis*-**11**¹²⁾ – nicht jedoch aus *trans*-**11** – durch eine modifizierte Wolff-Kishner-Reduktion¹³⁾ gewinnen. Hierzu wurde *cis*-**11** in Diethylenglycol gelöst und mit einem hohen Überschuß an wasserfreiem Hydrazin 7 h bei 160 °C gehalten, ehe die gebildeten Hydrazone durch Zusatz von Kalium-*tert*-butylat und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 190 °C zersetzt wurden. Wir erhielten so 49% **12** neben 5% **13**. Wurde die Dauer der Hydrazonbildung unter sonst vergleichbaren Bedingungen auf 96 h ausgedehnt, so isolierte man neben

23% **12** und 14% **13** auch 17% des voll reduzierten **14**. *trans*-**11** reagierte unter den angegebenen Bedingungen nur schleppend und lieferte weniger als 2% **12**. Der Grund hierfür könnte in einer sterischen Abschirmung der axial-ständigen Carbonylgruppe liegen.

Schema 3



Nach ihren ¹³C-NMR-Spektren liegen **12**, **13** und **14** sämtlich in einer Sesselkonformation vor. **12** ist bei –40 °C fixiert (13 Linien, *C*₃-Symmetrie), invertiert bei +70 °C dagegen schnell (10 Linien, *C*_{2v}-Symmetrie). **13** ist bei +20 °C entweder fixiert oder invertiert schnell (13 Linien, *C*₃-Symmetrie), und **14** ist bei +20 °C fixiert (13 Linien, *C*₃-Symmetrie). Wir haben die Dynamik von **14** mit der Absicht einer Prognose für das noch unbekannte **4** näher untersucht und gehen hierauf an anderer Stelle¹⁴⁾ ein.

Das für Umlagerungsversuche benötigte **6** (Ausbeute 88%) erhielten wir schließlich durch Umsetzung von **12** mit Methyllithium in Ether. Aus einem Vergleich seiner ¹H-NMR-Daten [$\delta = 1.80$ (CH₃)] mit denen der konformativ fixierten Cyclohexane **15** [$\delta = 0.90$ (CH₃)_a]¹⁵⁾ und **16** [$\delta = 0.65$ (CH₃)_a und 1.43 (CH₃)_e]¹⁶⁾ folgt zweifelsfrei, daß **6** die Methylgruppe äquatorial und damit die Hydroxylgruppe axial gebunden enthält. Eine für die Auslösung einer Umlagerungskaskade günstige antiperiplanare Stellung aller im Verlaufe der Umlagerung zu lösenden und zu knüpfenden Bindungen war damit gegeben.

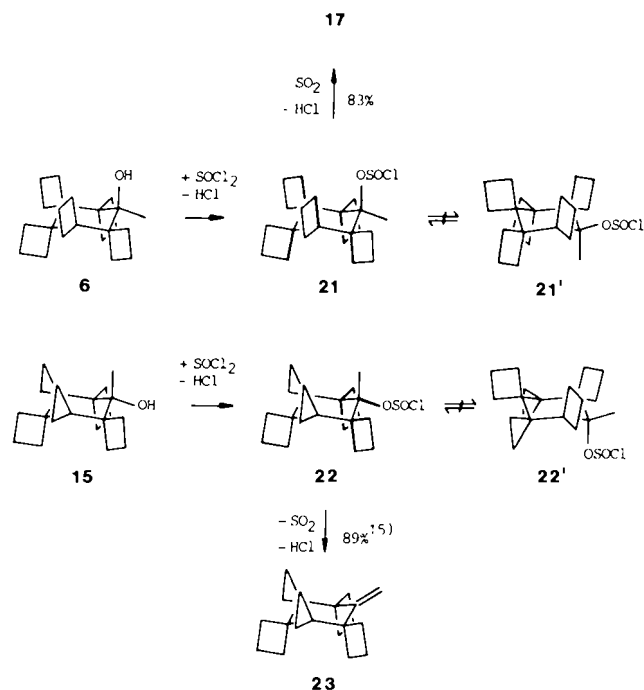
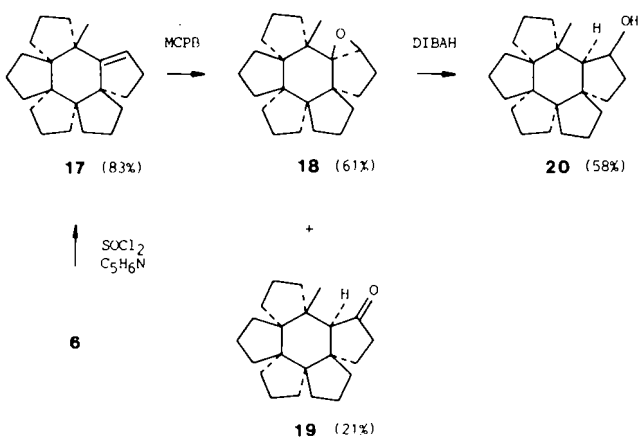
Umlagerung von **6**

Versetzte man **6** mit einem Überschuß an Thionylchlorid in Pyridin, so reagierte es innerhalb von 15 min bei 0 °C unter Verlust seiner Symmetrie zu einem trisubstituierten Olefin [$\delta^{13}\text{C} = 121.5$ (C_{tert}) und 156.0 (C_{quart})], das noch eine Methylgruppe [$\delta^{13}\text{C} = 28.9$ (C_{prim})], jedoch keinen spiroanellierten Cyclobutanring mehr enthielt (keine Resonanzen unterhalb $\delta^{13}\text{C} = 21.1$). Es lag daher nahe, dieses Produkt als über fünf konsekutive Cyclobutylmethyl-Cyclopentyl-

Umlagerungen entstanden zu denken und ihm die Struktur **17** zuzuweisen.

Schema 5

Schema 4



Zur Klärung von Konstitution und Konfiguration des Umlagerungsproduktes haben wir versucht, kristallographisch verwertbare Derivate zu erhalten. Oxidation mit 3-Chlorperbenzoesäure lieferte ein Gemisch aus einem stereochemisch einheitlichen Epoxid und einem hiervon abgeleiteten Keton, Reduktion des Epoxids einen sekundären Alkohol. Alkohol und Keton erwiesen sich als kristallographisch nicht verwertbar, so daß schließlich das Epoxid als einziges Derivat für eine Strukturanalyse verblieb. Hierbei zeigte sich, daß dieser Verbindung die hexacyclische Struktur **18** mit axial-ständiger Methylgruppe und äquatorial-ständiger Epoxidbrücke zukam. Bei dem durch Reduktion erhaltenen Alkohol mußte es sich demnach um **20** und bei dem durch Umlagerung entstandenen Keton um **19** handeln. Das **18** zugrunde liegende Olefin mußte schließlich die bereits aufgrund seiner spektroskopischen Daten vermutete Struktur eines *all-cis*-konfigurierten Hexacyclus **17** besitzen.

Mechanismus der Umlagerung von **6**

Wie bereits früher bemerkt, liegt **6** in einer fixierten Sesselkonformation vor. Es enthält die Hydroxylgruppe axial gebunden und sollte durch eine weit über 100 kJ/mol liegende Inversionsbarriere ausgezeichnet sein¹⁷⁾. Wir nehmen daher an, daß auch das intermediär gebildete Chlorosulfit **21** in seiner Ursprungskonformation verbleibt und nicht etwa zu **21'** invertiert. Die für 1,2-Verschiebungen günstige antiperiplanare Stellung aller im Verlaufe der Umlagerung von **21** zu lösenden und zu knüpfenden Bindungen führt nun dazu, daß über eine fünffache 1,2-Verschiebung unter Inversion am jeweiligen Endpunkt der Umlagerung und unter abschließender Eliminierung das beobachtete hexacyclische Olefin **17** gebildet werden kann, ohne daß auch nur eine einzige energetisch aufwendig zu realisierende Inversion des Zentralringes notwendig wäre. Wir glauben daher, daß jeder Umlagerungsschritt nicht nur mit einem hohen Energiegewinn¹⁹⁾, sondern auch mit einer niedrigen Aktivierungsenergie abläuft²¹⁾. Wir fühlen uns daher berechtigt, die Umlagerung von **6** als konformativ kontrolliert zu bezeichnen.

In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß eine Umkehrung der Konfiguration an dem die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatom, wie sie etwa in **15** realisiert ist, jegliche Umlagerung vollständig blockiert¹⁵⁾. Auch hier sollte das intermediär gebildete Chlorosulfit **22** seine Ursprungskonformation beibehalten, so daß wegen der für 1,2-Verschiebungen nun ungünstigen synclinalen Stellung der Chlorosulfitgruppe zu allen benachbarten Cyclobutanbindungen eine Eliminierung zu **23** als alleiniger Reaktionsweg verbleibt. Da nicht zu erwarten war, daß **6** seine Vorzugskonformation bei einem Austausch der Methylgruppe gegen andere Kohlenstoffsubstituenten ändern würde, haben wir eine Synthese des [6.5]Coronans (**5**) über eine Synthese und Umlagerung eines entsprechend angepaßten Pentaspirans versucht. Hierüber haben wir in einer vorläufigen Mitteilung⁵⁾ berichtet.

Kristallstruktur von **18**

(1*SR*,5*RS*,9*SR*,13*RS*,19*SR*)-16,17-Epoxy-18-methylhexacyclo[16.3.0.0^{1,5}.0^{5,9}.0^{9,13}.0^{13,17}]henicosan (**18**) ist nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse *all-cis*-konfiguriert und enthält die Methylgruppe axial gebunden (Abb. 1). Der Zentralring ist deutlich abgeflacht ($\Sigma|\omega| = 256.8^\circ$), die zugehörigen Bindungswinkel sind deutlich geweitet (Mittelwert 115.3°). Die Bindungslängen im Zentralring sind durchweg normal (Mittelwert 1.542 Å), die Bindungslängen in den peripheren Ringen dagegen teilweise erheblich verkürzt [z. B. C(21)–C(22) = 1.477 Å, C(2)–C(3) = 1.474 und C(20)–C(21) = 1.435]. Alle peripheren Ringe liegen angenähert in einer Briefumschlagform vor. Bindungslängen, Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel sind in den Tabellen 1–3 gelistet.

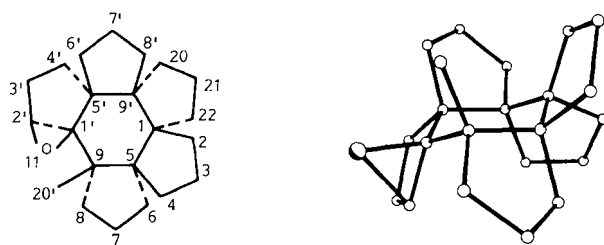


Abb. 1. Molekülbild von **18** ohne Wasserstoffatome (Sauerstoffatom leicht schraffiert) und kristallographische Numerierung

Tab. 1. Bindungslängen (pm) von **18** mit Standardabweichungen

| | | | | | |
|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|----------|
| C(1)-C(2) | 150.1(5) | C(2)-C(3) | 147.4(8) | C(3)-C(4) | 154.9(4) |
| C(4)-C(5) | 153.5(6) | C(5)-C(6) | 155.1(4) | C(6)-C(7) | 151.1(4) |
| C(7)-C(8) | 153.1(6) | C(8)-C(9) | 155.1(3) | C(9)-C(1') | 153.7(5) |
| C(1)-C(5) | 154.5(3) | C(5)-C(9) | 154.6(4) | C(9')-C(20) | 156.9(5) |
| C(20)-C(21) | 143.5(11) | C(21)-C(22) | 147.7(13) | C(22)-C(1) | 155.4(9) |
| C(1')-O(11) | 149.3(6) | C(2')-O(11) | 175.5(8) | | |

Mit (') gekennzeichnete Atome wurden durch Inversion in 0,5, 0,5, 0,5 erzeugt

Tab. 2. Bindungswinkel (Grad) von **18** mit Standardabweichungen

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(1)-C(5)-C(9) | 114.4(3) | C(5)-C(9)-C(1') | 112.9(2) |
| C(9')-C(1)-C(5) | 117.8(2) | C(2)-C(1)-C(9') | 121.5(3) |
| C(2)-C(1)-C(5) | 105.7(3) | C(4)-C(5)-C(9) | 113.0(3) |
| C(4)-C(5)-C(1) | 103.3(2) | C(6)-C(5)-C(9) | 102.0(2) |
| C(6)-C(5)-C(1) | 116.6(3) | C(8)-C(9)-C(5) | 104.0(3) |
| C(8)-C(9)-C(1') | 112.8(2) | C(22)-C(1)-C(5) | 109.9(3) |
| C(22)-C(1)-C(9') | 99.4(4) | C(20)-C(9')-C(1) | 105.0(3) |
| C(20)-C(9')-C(5') | 115.9(3) | C(1)-C(2)-C(3) | 110.4(3) |
| C(1)-C(22)-C(21) | 108.8(6) | C(5)-C(4)-C(3) | 107.4(3) |
| C(5)-C(6)-C(7) | 104.7(3) | C(9)-C(8)-C(7) | 106.4(2) |
| C(9')-C(20)-C(21) | 104.8(5) | C(2)-C(1)-C(22) | 100.4(4) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 107.6(3) | C(20)-C(9')-C(8') | 106.2(2) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 105.6(4) | C(20)-C(21)-C(22) | 109.4(7) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 106.8(3) | C(1')-O(11)-C(2') | 54.3(3) |
| C(9)-C(1')-O(11) | 116.8(4) | C(1')-C(2')-O(11) | 53.9(4) |
| C(2')-C(1')-O(11) | 71.8(4) | C(3')-C(2')-O(11) | 103.0(4) |
| C(5')-C(1')-O(11) | 114.7(4) | | |

Tab. 3. Ausgewählte Torsionswinkel (Grad) von **18** mit Standardabweichungen

| | | | |
|-----------------------|----------|-------------------------|----------|
| C(9')-C(1)-C(5)-C(9) | -43.7(4) | C(5)-C(6)-C(7)-C(8) | -26.0(5) |
| C(1)-C(5)-C(9)-C(1') | 41.6(4) | C(6)-C(7)-C(8)-C(9) | 2.3(5) |
| C(5)-C(9)-C(1')-C(5') | 43.1(4) | C(7)-C(8)-C(9)-C(5) | 22.1(4) |
| C(5)-C(1)-C(2)-C(3) | 20.0(5) | C(8)-C(9)-C(5)-C(6) | 37.4(5) |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | -3.9(5) | C(1)-C(9')-C(20)-C(21) | -31.6(3) |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | -13.9(5) | C(9')-C(20)-C(21)-C(22) | 14.2(5) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(1) | 25.4(4) | C(20)-C(21)-C(22)-C(1) | 8.1(6) |
| C(4)-C(5)-C(1)-C(2) | -27.4(4) | C(22)-C(1)-C(9')-C(20) | 34.4(3) |
| C(9)-C(5)-C(6)-C(7) | -39.3(5) | C(21)-C(22)-C(1)-C(9') | -26.8(5) |

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Personal- und Sachmittel (Projekt Fi 191/6-3) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und die Gewährung eines Chemiefonds-Stipendiums (D. W.).

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.²²⁾ angegebenen Techniken bestimmt. — Massenspektren: Varian MAT 311 A und 731. — GC/MS-Analysen: Varian GC 3700 und Varian MAT 311 A (offene Kopplung). — 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-Fer-

tigfolien Polygram SIL G/UV₂₅₄, Macherey & Nagel; Anfärbung mit 3,5proz. Molybdätophosphorsäure (Merck) unter Erwärmen. — Schmelzpunkte: Büchi-Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli und Mikroheiztisch der Fa. Reichert. — Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

10.15-Dicyclopropylidentrspirop[3.1.3.1.3.1]pentadecan-5-on (**8**): Zu einer Suspension von 19,6 g (175 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 400 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 67,7 g (177 mmol) trockenes Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid (sofortige Orangefärbung), erhitze 1,5 h auf 70°C, tropfte anschließend innerhalb von 10 min eine Lösung von 9,40 g (38,2 mmol) **7**⁶⁾ in 10 ml wasserfreiem Benzol zu und hielt das Reaktionsgemisch weiter bei 70°C. Man verfolgte den Umsatz gaschromatographisch [2,5 m × 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 180°C; relative Retentionszeiten: 1,00 (**7**), 1,30 (Triphenylphosphan), 1,80 (**8**) und 3,70 (Triphenylphosphanoxid)], setzte nach 3 h ein Gemisch aus 6,56 g (58,5 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 22,6 g (59,0 mmol) Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid zu und brach die Reaktion nach insgesamt 20 h ab (95% Umsatz nach GC-Analyse eines Probehydrolysates). Man versetzte das braunschwarze Reaktionsgemisch mit 100 ml Pentan, wusch viermal mit je 100 ml Wasser, engte die organische Phase im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 80°C/15 Torr), digerierte den öligen Rückstand mit 200 ml Pentan, trennte von ungelöst gebliebenem Öl, verdünnte den Extrakt mit weiteren 200 ml Pentan und hielt anschließend 2 h bei -30°C. Man dekantierte von ausgefallenen Feststoffen, wusch den Rückstand mit 150 ml kaltem Pentan und engte die vereinigten Pentanauszüge im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 80°C/15 Torr). Man löste den Rückstand (19,5 g braunes Öl) in 50 ml siedendem Ethanol, versetzte mit einer siedenden Lösung von 8,0 g (29,5 mmol) Quecksilber(II)-chlorid in 10 ml Ethanol (sofortige Abscheidung farbloser Kristalle), kühlte anschließend auf 0°C und filtrierte nach Zusatz von 20 ml Pentan durch einen Faltenfilter. Man wusch den Rückstand mit 100 ml siedendem Ethanol, filtrierte nach Abkühlen und Zusatz von 30 ml Pentan erneut, engte die vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 80°C/15 Torr) und erhielt so 12,3 g hellbraunes Öl. Chromatographie an Kieselgel (0,05 bis 0,20 mm) in Ether (Säule 40 × 3 cm) lieferte 6,3 g rohes **8** (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmter Gehalt ca. 85%) als teilkristallisiertes hellbraunes Öl. Nach Kristallisation aus Aceton verblieben 5,63 g (50%) analysenreines **8** als farblose Kristalle vom Schmp. 69,5–70,5°C. — IR (KBr): 3042 cm⁻¹, 2973–2859 (CH), 1704 (C=O). — ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.²³⁾: δ = 1,28 [AA'BB', 8H, Cyclopropan-H], 1,75–2,70 (m, 18H, Cyclobutan-H). — ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.²³⁾: δ = 1,1, 1,3, 16,0, 16,5, 30,0, 34,1, 50,2, 56,5, 113,3, 132,7, 212,4. — MS (70 eV): m/z (%) = 294 (6, M⁺), 265 (29, M⁺ - C₂H₅), 223 (100).

C₂₁H₂₆O (294,4) Ber. C 85,66 H 8,90 Gef. C 85,78 H 8,70

(4*RS*,9*SR*)-13,23-Dioxaheptaspiro[2.0.0.3.0.0.2.1.0.3.1.3.0.1]tricosan-18-on (*cis*-**10**) und (4*RS*,9*RS*)-13,23-Dioxaheptaspiro[2.0.0.3.0.0.2.1.0.3.1.3.0.1]tricosan-18-on (*trans*-**10**): Zu einer Lösung von 0,66 g (2,2 mmol) **8** in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 3 h eine Lösung von 0,98 g (4,5 mmol) 80proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 8 ml des gleichen Lösungsmittels, verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [1,5 m × 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 210°C; rel. Retentionszeiten: 1,00 (**8**), 1,83 (*cis*-**11**)²⁴⁾ und 2,14 (*trans*-**11**)²⁴⁾] und brach die Reaktion nach 5 h ab (vollständiger Umsatz laut GC). Man versetzte mit 10 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, rührte 10 min kräftig durch, wusch die organische Phase mit 15 ml Wasser, entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Bad-

temp. 30 °C/15 Torr) und erhielt so 0.52 g rohes *cis/trans*-10 als farbloses Öl. Chromatographie von 0.26 g dieses Rohproduktes an mit 2% Natriumhydrogencarbonat dotiertem Kieselgel (0.05 bis 0.20 mm) Pentan/Ether (75:25) lieferte 0.23 g farbloses Öl, das laut ¹³C-NMR aus 70% *trans*-10 und 30% *cis*-10 bestand. — ¹H-NMR (79.6 MHz, C₆D₆, C₆HD₅ int.²³): *cis/trans*-10: δ = 0.53–1.28 (m, 8H, Cyclopropan-H), 1.60–2.88 (m, 18H, Cyclobutan-H). — ¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.²³): *cis*-10: δ = 2.11, 2.60, 16.9, 17.3, 25.3, 26.0, 27.6, 29.5, 46.0 (Koinzidenz mit einem Signal von *trans*-10), 55.1, 59.4, 67.9, 208.5. *trans*-10: δ = 2.18, 2.57, 16.7, 17.4, 26.1, 27.5, 27.8, 46.0 (Koinzidenz mit einem Signal von *cis*-10), 54.4, 59.1, 67.8, 209.4.

(5*SR*,13*RS*)-Pentasp[3.0.3.0.3.0.3.0.3.1]hencosan-6,14,21-trion (*cis*-11) und (5*RS*,13*RS*)-Pentasp[3.0.3.0.3.0.3.0.3.1]hencosan-6,14,21-trion (*trans*-11): Zu einer Lösung von 3.14 g **8** [gaschromatographisch bestimmter Gehalt 3.01 g (10.2 mmol)] in 120 ml wasserfreiem Dichlormethan tropfte man unter Stickstoff und Rühren bei einer Innentemp. von 18–22 °C innerhalb von 1 h eine Lösung von 5.75 g (27 mmol) 80proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 100 ml des gleichen Lösungsmittels. Nach 15 min (vollständiger Umsatz laut ¹H-NMR) tropfte man zur Umlagerung der gebildeten Spiroverbindungen *cis/trans*-10 bei einer Innentemp. von 20–25 °C innerhalb von 5 min 4.0 ml (0.96 mmol) einer 0.24 M Lösung von Et₂O–BF₃ in Dichlormethan zu. Weitere 5 min später waren ¹H-NMR-spektroskopisch keine Cyclopropanprotonen mehr nachweisbar. Man kühlte auf 0 °C [Abscheidung von 3-Chlor(per)benzoesäure], hydrolysierte langsam mit 50 ml 10proz. Natriumhydroxidlösung, ließ nach beendeter Zugabe auf 10 °C erwärmen, schüttelte, bis der Niederschlag in Lösung gegangen war (5 min), trennte die wäßrige Phase ab, wusch die organische Phase nochmals mit 20 ml 10proz. Natriumhydroxidlösung, extrahierte die vereinigten wäßrigen Phasen mit 10 ml Dichlormethan, wusch die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit 50 ml und 20 ml Natriumchloridlösung, neutralisierte vor Abtrennen des letzten Waschwassers mit 1 N HCl, trocknete über Molekularsieb 4 Å und erhielt so nach Einengen im Rotationsverdampfer (Badtemp. 40 °C/14 Torr) 2.9 g eines farblosen Feststoffes, der laut gaschromatographischer Analyse [1.20 m × 1/4" Allglassystem, 12% DC 550 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 230 °C, 180 ml H₂/min, relative Retentionszeiten: 0.81, 3.48 (nicht identifizierte Verbindungen), 1.00 (**8**), 2.52 (*cis*-11) und 3.09 (*trans*-11)] 37% *cis*-11 und 57% *trans*-11 enthielt. Man nahm das Rohprodukt in wenig Dichlormethan auf und trennte in vier Chargen an Kieselgel (0.1–0.2 mm) in Dichlormethan [Säule 30 × 3.6 cm; Kontrolle durch DC; R_F-Werte: 0.00, 0.38 (nicht identifizierte Verbindungen), 0.14 (*trans*-11) und 0.28 (*cis*-11)]. Man erhielt so 0.91 g (27%) *cis*-11 (Gehalt 98%, GC) und 1.48 g (44%) *trans*-11 (Gehalt 98%, GC). Zur Analyse kristallisierte man Proben aus Cyclohexan.

cis-11: Schmp. 180–181 °C. — IR (KBr): 3013, 2991–2952 cm⁻¹ (CH), 1773, 1691 (C=O). — ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 1.45–2.30 (m, 16H), 2.80–3.25 (m, 10H). — ¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.²³): δ = 14.7, 16.5, 17.4, 25.3, 27.0, 29.0, 31.2, 45.1, 46.3, 54.4, 77.7, 207.0, 211.0. — MS (70 eV): m/z (%) = 326 (5, M⁺), 298 (4, M⁺ – C₂H₄), 200 (100).

trans-11: Schmp. 177–178 °C. — IR (KBr): 3030, 2990 bis 2859 cm⁻¹ (CH), 1770, 1695 (C=O). — ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 1.60–2.75 (m, 22H), 2.90 (t, J = 4 Hz, 4H). — ¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.²³): δ = 15.8, 17.0, 17.6, 27.1, 28.7, 29.6, 44.3, 44.8, 53.2, 78.4, 207.0, 210.8. — MS (70 eV): m/z (%) = 326 (2, M⁺), 298 (6, M⁺ – C₂H₄), 228 (100).

C₂₁H₂₆O₃ (326.4) Ber. C 77.28 H 8.03

cis-11: Gef. C 77.00 H 7.92

trans-11: Gef. C 77.18 H 8.03

Pentasp[3.0.3.0.3.0.3.0.3.1]hencosan-21-on (**12**), Pentasp[3.0.3.0.3.0.3.0.3.1]hencosan-21-ol (**13**) und Pentasp[3.0.3.0.3.0.3.0.3.1]hencosan (**14**): Alle Versuche wurden in einem 25-ml-Dreihalskolben mit Septum, Rückflußkühler und Innenthermometer durchgeführt. Zur Abdichtung verwendete man Normschliffhülsen aus PTFE. Als Heizquelle diente ein 25-ml-Heizpilz G 1/025 der Fa. Heraeus-Wittmann (Heidelberg), der über einen mit Temperaturfühler versehenen Regler der gleichen Fa. angesteuert wurde.

Tab. 4. Reduktion von *cis*-11 mit Hydrazin/Kalium-*tert*-butylat

| Nr. | <i>cis</i> -11 (mmol) ^{a)} | Hydrazin (ml) | Molverhältnis t-BuOK/ <i>cis</i> -11 | Hydrazonbildung Dayer/Temp. (h/°C) | Hydrazonzersetzung Dayer/Temp. (h/°C) | isolierte Ausbeuten (%) | | |
|-----|-------------------------------------|---------------|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-----------|-----------|
| | | | | | | 12 | 13 | 14 |
| 1 | 0.92 | 2 | 26.6 | 94/150-160 | 20/190 | 23 | 14 | 18 |
| 2 | 0.92 | 1 | 34.4 | 7/160 | 2/190 | 49 | 4 | - |
| 3 | 1.76 | 2 | 30.0 | 5/160-165 | 1.5/210 | 40 | 12 | 2 |

^{a)} 0.1 M Lösungen von *cis*-11 in wasserfreiem Diethylenglycol.

Zu 0.1 M Lösungen von *cis*-11 in wasserfreiem Diethylenglycol gab man unter Stickstoff und Rühren wasserfreies Hydrazin und erwärmte auf die angegebenen Temperaturen (Tab. 4). Man verfolgte die Umsetzung durch DC-Analyse von Probehydrolysaten [Laufmittel Dichlormethan; R_F-Werte: 0.00 (Hydrazone; Anfärbung durch Molybdätophosphorsäure bereits nach 10 s ohne Erwärmen), 0.24 (nicht identifizierte Verbindung) und 0.21 (*cis*-11)] und brach die Reaktionen ab, nachdem *cis*-11 verbraucht war (Versuche 2,3). Bei Versuch 1 wurde die Reaktionszeit über den Verbrauch von *cis*-11 hinaus verlängert (Tab. 4). Anschließend destillierte man über eine Mikrodestillationsapparatur alles Flüchtige bis zu einer Innentemp. (Kopftemp.) von 130 °C (85 °C)/12 Torr ab, belüftete mit Stickstoff, kühlte auf 25 °C und versetzte mit der angegebenen Menge Kalium-*tert*-butylat. Danach erwärmte man langsam auf die angegebene Reaktionstemperatur, destillierte gebildeten *tert*-Butylalkohol in einem schwachen Stickstoffstrom ab und verfolgte die Umsetzung nach Erreichen der Endtemperatur durch DC-Analyse von Probehydrolysaten [R_F-Werte wie oben; zusätzlich: 0.04–0.16 und 0.56 (nicht identifizierte Verbindungen), 0.46 (**13**), 0.63 (**12**) und 0.76 (**14**)]. Die Versuche 2 und 3 brach man ab, nachdem kein leicht anfärbares Hydrazon mehr nachzuweisen war, der Versuch 1 wurde länger geführt (Tab. 4). Nach beendeter Reaktion kühlte man auf 0 °C, versetzte mit Wasser [Versuche 1,2(3): 25 ml (50 ml)], neutralisierte langsam mit 4 N HCl, schüttelte anschließend 3 min aus, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige Phase mit Dichlormethan (3 × 10 ml, DC-Kontrolle), wusch die vereinigten organischen Phasen mit 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung, trocknete über Molekularsieb 4 Å und erhielt nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer (Badtemp. 25 °C/12 Torr) ein gelbes Öl, das in wenig Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel (0.1–0.2 mm) in Dichlormethan [Säule 27 × 2.6 cm (Versuch 1) bzw. 38 × 2.6 cm (Versuche 2,3), DC-Kontrolle] chromatographiert wurde. Man erhielt so **12**, **13** und **14** in den in Tab. 4 angegebenen Ausbeuten. Für die Analysen kristallisierte man Proben aus Aceton (**12**, **14**) bzw. Dichlormethan/Hexan (**13**).

12: Farblose Nadeln vom Schmp. 137–138 °C. — IR (KBr): 3000 bis 2850 cm⁻¹ (CH), 1687 (C=O). — ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 1.55–2.70 (m). — ¹³C-NMR [50.3 MHz, CDCl₃, TMS int. (–40 °C) bzw. C₆D₆, TMS int. (+70 °C)]: –20 °C: δ = 15.7, 15.8, 16.6, 23.8, 24.0, 25.6, 25.8, 27.3, 30.6, 47.4, 51.1, 57.8, 214.7; +70 °C: δ = 16.36, 16.40, 17.1, 25.6, 26.3, 28.8, 48.8, 52.1, 58.6,

211.1. — MS (70 eV): m/z (%) = 298 (1, M^+), 270 (5, $M^+ - C_2H_4$), 91 (100).

$C_{21}H_{32}O$ (298.5) Ber. C 84.51 H 10.13 Gef. C 84.46 H 10.05

13: Farblose Nadeln vom Schmp. 145–148°C. — IR (KBr): 3620 cm^{-1} (OH), 3580–3300 (OH_{ass}), 3000–2945, 2865 (CH). — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, TMS int.): δ = 1.25–2.70 (m, 31H, Cyclobutan-H, OH), 3.10 [breites s, 1H, CH(OH)]. — ^{13}C -NMR (20 MHz, C_6D_6 , TMS int.): δ = 16.6, 16.9, 17.1, 22.9, 24.6, 25.5, 26.8, 28.1, 29.3, 48.7, 50.0, 50.1, 73.1. — MS (70 eV): m/z (%) = 282 (5, M^+), 257 (8, $M^+ - C_3H_7$), 91 (100).

$C_{21}H_{32}O$ Ber. 300.2453 Gef. 300.2453 (MS)

14: Farblose Nadeln vom Schmp. 116–117°C. — IR (KBr): 3000–2835 cm^{-1} (CH). — 1H -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS int.): δ = 1.20–2.25 (m, 24H), 2.32–2.70 (m, 8H). — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, TMS int.): δ = 15.7, 16.0, 16.1, 23.8, 24.5, 25.5, 26.4, 27.2, 32.5, 37.6, 45.1, 48.6, 49.6. — MS (70 eV): m/z (%) = 256 (4, $M^+ - C_2H_4$), 241 (40, $M^+ - C_3H_7$), 41 (100).

$C_{21}H_{32}$ (284.5) Ber. C 88.64 H 11.33 Gef. C 88.78 H 11.21

21-Methylpentaspiro[3.0.3.0.3.0.3.0.3.1]hencosan-21-ol (6): Zu einer Lösung von 140 mg (0.47 mmol) **12** in 5 ml wasserfreiem Ether tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 5 min 1.6 ml (2.6 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Ether, überwachte die Reaktion dünn-schichtchromatographisch [Laufmittel Dichlormethan; R_F -Werte: 0.53 (**6**) und 0.64 (**12**)] und brach die Reaktion nach 15 min ab (vollständiger Umsatz laut DC). Man hydrolysierte vorsichtig mit 0.5 ml Wasser, verdünnte mit 40 ml Ether, wusch zweimal mit je 20 ml Wasser, trocknete mit Molekularsieb 4 Å, entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemp. 25°C/15 Torr) und erhielt so 130 mg (88%) **6** als farblosen Feststoff. Farblose Nadeln vom Schmp. 214–216°C (Ether/Pentan). — IR (KBr): 3630 cm^{-1} (OH), 3500 (OH_{ass}), 3010, 3000 bis 2940, 2860 (CH). — 1H -NMR (79.6 MHz, $CDCl_3$, TMS int.): δ = 0.65 [s, 1H, mit D_2O austauschbar, (OH)_a], 1.65–2.70 (m, 30H, unterlegt mit einem s), 1.82 [s, 3H, (CH_3)_e]. — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, TMS int.): δ = 16.53, 16.58, 16.61 (C_{sek}), 21.1 (C_{prim}), 24.8, 26.0, 26.8, 27.1, 28.0, 28.3 (C_{sek}), 48.7, 49.4, 50.8, 79.8 (C_{quart}). — MS (70 eV): m/z (%) = 296 (25, $M^+ - H_2O$), 254 (100).

$C_{22}H_{34}O$ (314.5) Ber. C 84.02 H 10.90 Gef. C 84.04 H 10.82

(1SR,5RS,9SR,13SR,18RS)-18-Methylhexacyclo[16.3.0.0^{1,5}.0^{5,9}.0^{9,13}.0^{13,17}]hencosan-16-en (17): Zu einer Lösung von 153 mg (0.486 mmol) **6** in 4.0 ml wasserfreiem Pyridin tropfte man bei 0°C unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 10 min 300 mg (2.52 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid, verfolgte die Umsetzung dünn-schichtchromatographisch [Laufmittel Dichlormethan; R_F -Werte: 0.53 (**6**) und 0.75 (**17**)] und brach die Reaktion nach 15 min ab (vollständiger Umsatz laut DC). Man hydrolysierte mit 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung, verdünnte mit 10 ml Pentan, wusch die organische Phase zweimal mit je 10 ml 0.1 N HCl und einmal mit 5 ml Wasser, extrahierte die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit je 10 ml Pentan, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Molekularsieb 4 Å und erhielt nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer (Badtemp. 50°C/15 Torr) 150 mg (83%) reines **17** als farblosen Feststoff vom Schmp. 227–247°C (Aceton; Zers.). — IR (KBr): 3040 cm^{-1} , 2955, 2870, 2840 (CH). — 1H -NMR (79.6 MHz, $CDCl_3$, $CHCl_3$ int.): δ = 1.25 (s, 3H, CH_3), 1.25–2.30 (m, 28H), 5.45 (pseudo-t, J = 1.4 Hz, Vinyl-H). — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, TMS int.): δ = 21.1, 21.3, 21.4, 23.7 (C_{sek}), 28.9 (C_{prim}), 29.3, 36.9, 37.77, 37.84, 38.9, 39.1, 39.6, 39.7, 40.5 (C_{sek}), 42.9, 45.0, 56.9, 57.2, 58.2, 58.7 (C_{quart}), 121.5

(C_{tert}), 156.0 (C_{quart}). — MS (70 eV): m/z (%) = 296 (19, M^+), 281 (4, $M^+ - CH_3$), 254 (100, $M^+ - C_3H_7$).

$C_{22}H_{32}$ Ber. 296.2504 Gef. 296.2503 (MS)

(1SR,5RS,9SR,13RS,16RS,18SR)-16,17-Epoxy-18-methylhexacyclo[16.3.0.0^{1,5}.0^{5,9}.0^{9,13}.0^{13,17}]hencosan (18) und (1SR,5RS,9SR,13SR,17RS,18RS)-18-Methylhexacyclo[16.3.0.0^{1,5}.0^{5,9}.0^{9,13}.0^{13,17}]hencosan-16-on (19): Zu einer Lösung von 90 mg (0.30 mmol) **17** in 2 ml wasserfreiem Dichlormethan tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 45 min eine Lösung von 80 mg (0.37 mmol) 80proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 1.5 ml des gleichen Lösungsmittels, verfolgte die Reaktion dünn-schichtchromatographisch [Laufmittel Dichlormethan; R_F -Werte: 0.42 (**19**), 0.49 (**18**) und 0.86 (**17**)] und brach die Reaktion nach weiteren 2.5 h ab (vollständiger Umsatz laut DC). Man versetzte mit 5 ml gesättigter Kaliumhydrogencarbonat-Lösung, rührte 30 min kräftig durch, verdünnte anschließend mit 10 ml Dichlormethan, extrahierte die wäßrige Phase mit 10 ml Dichlormethan, wusch die vereinigten organischen Phasen mit 5 ml Wasser, entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemp. 40°C/15 Torr) und chromatographierte den Rückstand (118 mg blaßgelber Feststoff) an mit 2% Natriumhydrogencarbonat dotiertem Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Pentan/Ether (88:12; Säule 20 × 1.1 cm). 58 mg (61%) **18** und 20 mg (21%) **19** fielen rein an, während 12 mg (13%) **18/19** ungetrennt blieben. Zur Analyse sowie zur Aufnahme der Spektren kristallisierte man **18** aus Aceton/Hexan und **19** aus Dichlormethan.

18: Farblose Nadeln vom Schmp. 234–236°C. — IR (KBr): 3020 cm^{-1} , 3000–2950, 2873 (CH). — 1H -NMR (79.6 MHz, $CDCl_3$, TMS int.): δ = 1.27 (s, 3H, CH_3), 1.27–2.70 (m, 28H), 3.27 (breites s, 1H). — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , TMS int.): δ = 20.8, 20.9, 21.5 (C_{sek}), 22.8 (C_{prim}), 23.0, 27.3, 35.3, 37.2, 38.31, 38.34, 38.8, 39.1, 39.8, 39.91, 39.92 (C_{sek}), 45.4, 54.9, 57.7, 58.6, 59.3 (C_{quart}), 65.7 (C_{tert}), 70.9 (C_{quart}). — MS (70 eV): m/z (%) = 312 (100, M^+).

19: Farblose Nadeln vom Schmp. 214–216°C. — IR (KBr): 3035 cm^{-1} , 2990, 2960, 2880 (CH), 1735 (C=O). — 1H -NMR (79.6 MHz, $CDCl_3$, TMS int.): δ = 1.25 (s, 3H, CH_3), 1.25–2.35 (m, 28H). — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , TMS int.): δ = 21.0 (C_{prim}), 21.2, 21.3, 21.5, 21.6, 31.2, 31.4, 35.5, 36.0, 37.2, 38.6, 38.7 (Koizidenz zweier Linien), 39.4, 41.4 (C_{sek}), 44.2, 53.2 (C_{quart}), 57.4 (C_{tert}), 57.9, 59.3, 60.1, 213.7 (C_{quart}). — MS (70 eV): m/z (%) = 326 (5, M^+), 298 (4, $M^+ - C_2H_4$), 200 (100).

$C_{22}H_{32}O$ Ber. 312.2453 **18:** Gef. 312.2449 (MS)

19: Gef. 312.2450 (MS)

(1SR,5RS,9SR,13SR,16SR,17RS,18SR)-18-Methylhexacyclo[16.3.0.0^{1,5}.0^{5,9}.0^{9,13}.0^{13,17}]hencosan-16-ol (20): Zu einer Lösung von 70 mg (0.24 mmol) **18** in 1 ml wasserfreiem Ether tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 1 min 0.50 ml (0.41 mmol) einer 20proz. Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan, verfolgte die Reaktion dünn-schichtchromatographisch [Laufmittel Dichlormethan; R_F -Werte: 0.32 (**20**), 0.49 (**18**) und 0.60 (nicht identifiziert)] und brach die Reaktion nach 30 min ab (vollständiger Umsatz laut DC). Man versetzte mit 5 ml 5proz. Kaliumhydroxid-Lösung, extrahierte zweimal mit je 10 ml Ether, trocknete die organischen Phasen mit Molekularsieb 4 Å und erhielt nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer (Badtemp. 70°C/15 Torr) 50 mg rohes **20** als farblosen Feststoff. Chromatographie an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Ether/Pentan (9:1; Säule 20 × 1.1 cm) lieferte 43 mg (58%) reines **20**. Farbloser Feststoff vom Schmp. 150°C (Dichlormethan/Hexan; Zers.). — IR (KBr): 3630 cm^{-1} (OH), 3600–3150 (OH_{ass}), 3020, 3000–2900, 2873 (CH). — 1H -NMR (79.6 MHz, $CDCl_3$, TMS int.): δ = 1.15–2.50 (m, 29H, Cyclopentan- CH_2 , OH, unterlegt mit einem s), 1.35 (s, 3H,

CH₃), 4.45 (breites s, 1H, CHOH). -- ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 20.3, 20.9, 21.3, 22.1 (C_{sek}), 22.3 (C_{prim}), 34.2, 34.4, 36.0, 36.5, 38.0, 38.1, 38.2, 39.0, 39.1, 41.0 (C_{sek}), 46.0 (C_{quart}), 49.9 (C_{tert}), 53.4, 58.1, 58.5, 60.4 (C_{quart}), 73.7 (C_{tert}). -- MS (70 eV): m/z (%) = 314 (6, M⁺), 296 (100, M⁺ - H₂O).

C₂₂H₃₄O Ber. 314.2610 Gef. 314.2610 (MS)

Röntgenstrukturanalyse von 18²⁵⁾: Farblose, monokline Blöcke von **18** (C₂₂H₃₄O) wurden aus Aceton erhalten und an einem Stoeckert-Diffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, 2θ_{max} = 50°) vermessen. Dabei ergaben sich folgende Kristalldaten: Raumgruppe P1, a = 722.8(1), b = 853.7(3), c = 861.0(3) pm, α = 115.00(3), β = 106.07(2), γ = 102.85(2), V = 0.426 nm³, Z = 1, d_{ber.} = 1.218 g cm⁻³, μ = 0.067 mm⁻¹. Von 1495 unabhängig gemessenen Reflexen²⁶⁾ wurden 1195 mit |F| > 4σ(F) für die Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet. Die Kristallstruktur von **18** wurde mit direkten Methoden bestimmt und anisotrop verfeinert. Das Molekül ist zweifach ungeordnet, so daß es ein effektives Inversionszentrum besitzt. Dabei mußten C(1), C(22), O(11) sowie einigen Wasserstoffatomen Besetzungsfaktoren von 0.5 statt 1.0 zugeordnet werden. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert (C-H = 96 pm, Winkel HCH = 109.5°) und mit isotropen thermischen Parametern U(H) = 1.2 · U(C) versehen, wobei U(C) der äquivalente isotrope Parameter des anisotropen Kohlenstoffatoms ist. Die anisotrope Verfeinerung mit Gewichten w = (σ_F² + g · F²)⁻¹, g = 0.00124, konvergierte bei R = 0.080 (R_w = 0.100). Atomkoordinaten sind in Tab. 5 gelistet. Alle Rechnungen wurden mit dem Programm SHELXTL durchgeführt.

Tab. 5. Atomkoordinaten (· 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² · 10⁻¹) von **18** mit Standardabweichungen

| | x | y | z | U |
|--------|----------|----------|----------|---------|
| C(1) | 5704(4) | 7038(3) | 5733(3) | 47(1)* |
| C(2) | 7765(6) | 8128(7) | 5904(6) | 109(3)* |
| C(3) | 7552(5) | 7983(6) | 4091(6) | 91(3)* |
| C(4) | 5266(6) | 6619(5) | 2680(5) | 84(2)* |
| C(5) | 4376(4) | 5632(4) | 3599(3) | 51(1)* |
| C(6) | 1995(5) | 5180(6) | 2863(4) | 82(2)* |
| C(7) | 1050(5) | 3430(6) | 930(5) | 93(2)* |
| C(8) | 2542(5) | 2407(5) | 939(4) | 73(2)* |
| C(9) | 4424(4) | 3657(4) | 2904(3) | 51(1)* |
| O(11)* | 4118(8) | 993(6) | 3627(6) | 85(3)* |
| C(20) | 3598(5) | 6561(6) | 7430(5) | 73(2)* |
| C(21)* | 3482(11) | 8156(10) | 7289(10) | 75(4)* |
| C(22)* | 4871(11) | 8615(9) | 6435(10) | 75(4)* |

* Besetzungsfaktor 0.5

äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

CAS-Registry-Nummern

5: 106115-42-8 / 6: 89546-46-3 / 7: 4893-01-0 / 8: 89560-57-6 / 10 (cis-Isomer): 89546-41-8 / 10 (trans-Isomer): 111558-47-5 / 11 (cis-Isomer): 89546-43-0 / 11 (trans-Isomer): 111558-48-6 / 12: 89546-45-2 / 13: 111558-49-7 / 14: 89944-22-4 / 17: 111614-40-5 / 18: 111614-41-6 / 19: 111558-50-0 / 20: 111558-51-1 / Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid: 14114-05-7

¹⁾ 13. Mitteilung: L. Fitjer, U. Quabeck, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1023.

²⁾ Vorläufige Mitteilung: L. Fitjer, M. Giersig, W. Clegg, N. Schormann, G. M. Sheldrick, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5351.

³⁾ Eine Einbeziehung von **4** in die Nomenklatur der Rotane [J. L. Ripoll, J. C. Limasset, J. M. Conia, *Tetrahedron* **27** (1971) 2431] ist dann möglich, wenn zukünftig neben der Ringgliederzahl des Zentralringes auch die der peripheren Ringe angegeben wird. **1** wäre dann nicht mehr als [6]Rotan, sondern als [6.3]Rotan zu bezeichnen.

⁴⁾ L. Fitjer, D. Wehle, *Angew. Chem.* **91** (1979) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 868; L. Fitjer, D. Wehle, M. Noltemeyer, E. Egert, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **117** (1984) 203.

⁵⁾ D. Wehle, L. Fitjer, *Angew. Chem.* **99** (1987) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 130.

⁶⁾ J. L. E. Erickson, F. E. Collins, B. L. Owens, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 480.

⁷⁾ Das von Trost et al.⁸⁾ als Reagens zur Spiroanellierung von Cyclobutanen, Cyclobutenen und Cyclobutanonen empfohlene (1-Lithiocyclopropyl)phenylsulfid reagiert mit **7** lediglich zu einem Monoaddukt⁹⁾.

⁸⁾ B. M. Trost, D. E. Keeley, H. C. Arndt, J. H. Rigby, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3080; B. M. Trost, D. E. Keeley, H. C. Arndt, M. J. Bogdanowicz, *ibid.* **99** (1977) 3088.

⁹⁾ L. Fitjer, M. Giersig, D. Wehle, M. Dittmer, G.-W. Koltermann, N. Schormann, E. Egert, *Tetrahedron* **24** (1987), im Druck.

¹⁰⁾ H.-J. Bestmann, T. Denzel, *Tetrahedron Lett.* **7** (1966) 3591.

¹¹⁾ A. Michaelis, H. v. Soden, *Liebigs Ann. Chem.* **229** (1885) 295. Alternativ kann Triphenylphosphan auch durch Quartärisierung mit Methyljodid (1 h/20°C) und anschließendes Ausschüteln mit Wasser entfernt werden.

¹²⁾ In Lit.²⁾ wurde statt *cis*-**11** irrtümlich *trans*-**11** als selektiv reduzierbar angegeben.

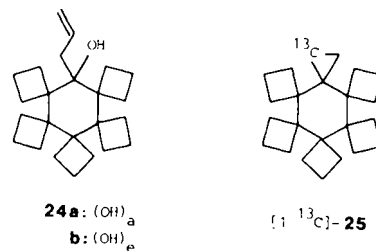
¹³⁾ D. H. R. Barton, D. A. J. Ives, B. R. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2056. Diese Variante der Wolff-Kishner-Reduktion führte erst dann zum Erfolg, als Hydrazonbildung und Hydrazonzersetzung getrennt durchgeführt wurden.

¹⁴⁾ L. Fitjer, U. Klages, D. Wehle, M. Giersig, N. Schormann, W. Clegg, D. S. Stephenson, G. Binsch, *Tetrahedron* **27** (1987), im Druck.

¹⁵⁾ L. Fitjer, W. Kühn, U. Klages, E. Egert, W. Clegg, N. Schormann, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3075.

¹⁶⁾ L. Fitjer, U. Klages, unveröffentlicht; U. Klages, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1984.

¹⁷⁾ Vgl. hierzu die Inversionsbarrieren der mit **6** verwandten Cyclohexane **24a**, **b** [$\Delta G_{413}^\ddagger = 134.9$ kJ/mol (**24a**) und 136.9 kJ/mol (**24b**)]¹⁸⁾ und [¹³C]_{a,c}-**25** ($\Delta G_{423}^\ddagger = 136.0$ kJ/mol)¹⁹⁾. Wie **24a**, **b** und [¹³C]_{a,c}-**25** zeigt auch **6** lediglich eine Alternanz.



¹⁸⁾ D. Wehle, L. Fitjer, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5843.

¹⁹⁾ Vgl. hierzu den Energiegewinn beim Übergang von Ethylcyclobutan [$\Delta H_{fg}^0 = -26.3$ kJ/mol]²⁰⁾ zu Methylcyclopentan [$\Delta H_{fg}^0 = -106.2$ kJ/mol]²⁰⁾.

²⁰⁾ J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd ed., p. 92, Chapman and Hall, London 1986.

²¹⁾ Die Aktivierungsenergien für 1,2-Verschiebungen in tertiären Alkyl- und Cycloalkylkationen liegen bei günstigen Torsionswinkeln niedriger als 15 kJ/mol: M. Saunders, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer in *Rearrangements in Ground and Excited States* (P. de Mayo, Ed.), Vol. 1, S. 1, Academic Press, New York 1980.

²²⁾ S. L. Patt, J. Shoolery, *J. Magn. Reson.* **46** (1982) 535; D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *ibid.* **48** (1982) 323.

²³⁾ Bei Verwendung anderer Standards als TMS wurden folgende chemische Verschiebungen zugrunde gelegt: $\delta_H(\text{CHCl}_3) = 7.24$, $\delta_H(\text{C}_6\text{HD}_6) = 7.15$, $\delta_C(\text{CDCl}_3) = 77.00$, $\delta_C(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.00$.

²⁴⁾ Unter den angegebenen Trennbedingungen lagert sich *cis/trans*-**10** vollständig in *cis/trans*-**11** um.

²⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52691, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

²⁶⁾ W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37** (1981) 22.