

# Synthese, Struktur, Konformation und Dynamik von Heptacyclo[19.3.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>9,13</sup>.0<sup>13,17</sup>.0<sup>17,21</sup>]tetracosan ([6.5]Coronan)

Detlef Wehle, Norbert Schormann und Lutz Fitjer\*

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

Eingegangen am 30. Mai 1988

[6.5]Coronan (**2**) wurde durch Addition von Allylmagnesiumbromid an das Keton **7**, Umlagerung des resultierenden Homoallylalkohols **8a** in das Dien **9**, Hydrozirconierung von **9**, nachfolgende Bromierung zu **11** und schließlich radikalische Cyclisierung von **11** hergestellt. Eine direkte Cyclisierung von **9** mit Tri(*n*-butyl)zinnhydrid gelang nicht. **2** ist *all-cis*-konfiguriert, liegt im Kristall wie in Lösung in einer Sesselkonformation vor und inverteert extrem leicht ( $\Delta G_{173}^\ddagger \leq 8.6$  kcal/mol).

Cyclohexane mit durchgehender Spiro- bzw. Kantenanellierung sind vor allem wegen zu erwartender Anomalien in Struktur, Konformation und Dynamik interessant. Beispiele sind [6.4]Rotan (**1**), [6.5]Coronan (**2**) (*all-cis*-[3.3.3.3.3.3]Hexannulan)<sup>3)</sup> und das Trispropellan **3**<sup>4)</sup>, die nach Kraftfeldrechnungen<sup>5)</sup> sämtlich in einer Sesselkonformation (S) vorliegen. Verglichen mit Cyclohexan selbst ( $\Sigma|\omega| = 329.4^\circ$ )<sup>6)</sup> ist der Sessel in **1** nur schwach ( $\Sigma|\omega| = 286.3^\circ$ )<sup>5)</sup>, in **2** ( $\Sigma|\omega| = 237.0^\circ$ )<sup>5)</sup> und **3** ( $\Sigma|\omega| = 232.2^\circ$ )<sup>5)</sup> dagegen mäßig abgeflacht. **2** und **3** sind demnach dem Halbsessel (HS) als Übergangszustand einer Sessel-Sessel-Inversion bereits näher als **1**. Auch für den Übergang in den Halbsessel selbst ergeben sich Unterschiede: bei **1** erfordert dies eine Überwindung zweier starker, nichtbindender 1,2-

Polyspiranes, 16<sup>1,2)</sup>. – Cascade Rearrangements, 11<sup>1,2)</sup>. – Synthesis, Structure, Conformation, and Dynamics of Heptacyclo[19.3.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>9,13</sup>.0<sup>13,17</sup>.0<sup>17,21</sup>]tetracosane ([6.5]Coronane)

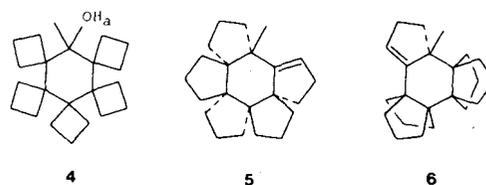
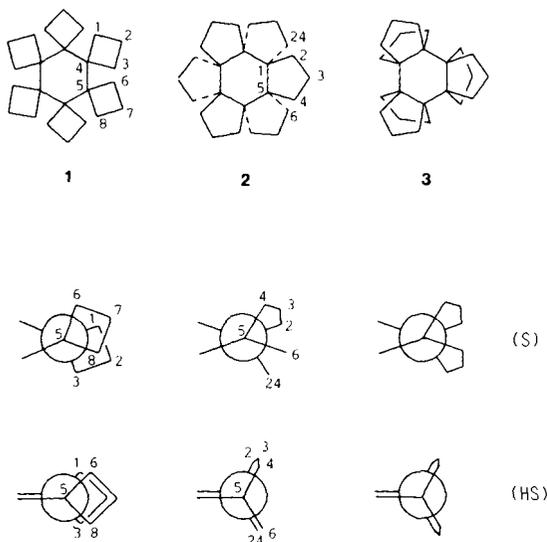
[6.5]Coronane (**2**) was synthesized by addition of allylmagnesium bromide to ketone **7**, rearrangement of the resulting homoallyl alcohol **8a** to diene **9**, hydrozirconization of **9** followed by bromination to give **11**, and finally radical cyclization of **11**. A direct cyclization of **9** using tri(*n*-butyl)tin hydride failed. **2** is *all-cis*-configured, adopts a chair conformation in the crystal state and in solution and exhibits an extremely low barrier of inversion ( $\Delta G_{173}^\ddagger \leq 8.6$  kcal/mol).

Wechselwirkungen (C-1/C-6 und C-3/C-8), bei **2** und **3** dagegen lediglich eine energetisch wenig anspruchsvolle Pseudorotation eines bzw. zweier Cyclopentan-Ringe. Auch die für den Halbsessel von **2** verbleibende 1,2-Wechselwirkung (C-6/C-24) erscheint wegen der Einbindung der beteiligten Kohlenstoff-Atome in kantenanellierte Cyclopentan-Ringe wesentlich schwächer als die entsprechenden Wechselwirkungen in **1**. Als Abfolge der Inversionsbarrieren erwarten wir daher:  $\Delta G_{S/S}^\ddagger(\mathbf{1}) \gg \Delta G_{S/S}^\ddagger(\mathbf{2}) > \Delta G_{S/S}^\ddagger(\mathbf{3})$ .

Dieser Vorhersage standen bisher keine Experimentaldaten gegenüber. Wir haben daher Synthesen für **1**, **2** und **3** in Angriff genommen und berichten hier über die Synthese sowie eine Untersuchung der Struktur, Konformation und Dynamik von **2**.

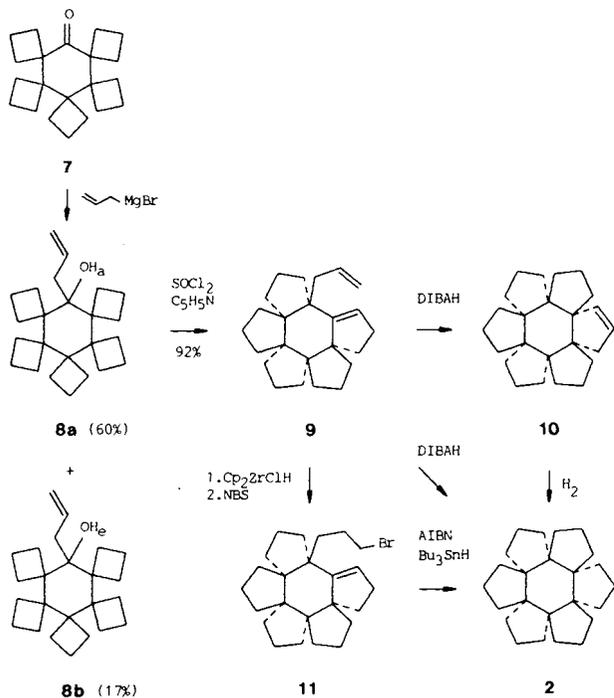
## Synthese von **2**

Bezüglich denkbarer Synthesen von **1** ( $\Delta H_f = +98.6$  kcal/mol)<sup>5)</sup>, **2** ( $\Delta H_f = -18.5$  kcal/mol)<sup>5)</sup> und **3** ( $\Delta H_f = -16.5$  kcal/mol)<sup>5)</sup> erschien von Bedeutung, daß alle drei Verbindungen über jeweils sechs 1,2-Verschiebungen ineinander überführbar gedacht werden können. Das thermodynamische Gefälle liegt dabei ganz auf der Seite von **2** und **3** mit einer geringfügigen Begünstigung von **2**. Es lag daher nahe zu versuchen, Vorläufer von **2** und/oder **3** durch Umlagerung geeigneter funktionalisierter Pentaspirane zu erzeugen. Tatsächlich lieferten Modellversuche mit dem Penta-



spiran **4** den Heptacyclus **5**, nicht jedoch das Bispropellan **6**<sup>7,8)</sup>.

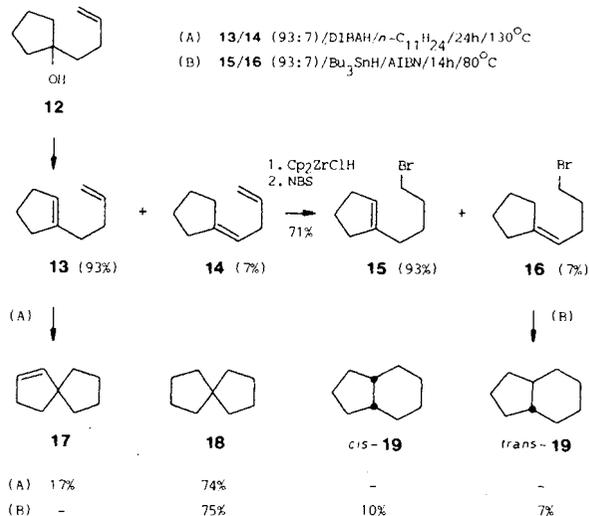
Da nicht zu erwarten war, daß sich der Verlauf der Umlagerung von **4** bei einem Austausch der Methyl-Gruppe gegen andere Kohlenstoff-Substituenten ändern würde, durften einer Synthese des [6.5]Coronans (**2**) über eine Umlagerung eines geeignet substituierten Pentaspirans gute Erfolgsaussichten eingeräumt werden. Hierzu planten wir eine Addition von Allylmagnesiumbromid an **7**<sup>7,8)</sup>, eine Umlagerung des zu erwartenden Homoallylalkohols **8a** ( $\text{OH}_a$ ) zu **9** und eine abschließende Cyclisierung mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH)<sup>9</sup> zu **10** und/oder **2**. Ähnlich attraktiv erschien eine Hydrozirkonierung<sup>10)</sup> von **9** und anschließende Bromierung<sup>10)</sup> zu **11**, gefolgt von einer Cyclisierung mit Tri(*n*-butyl)zinnhydrid/Azoisobutyronitril<sup>11)</sup> zu **2**.



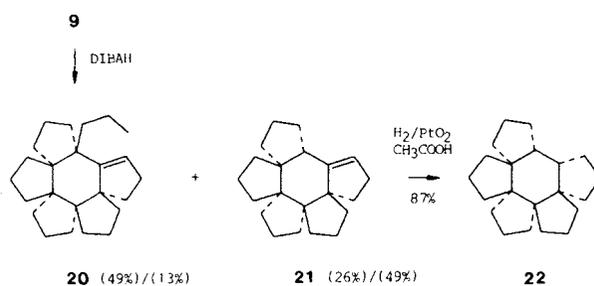
Zu unserer Überraschung blieb das Ergebnis einer stereoselektiven Addition von Allylmagnesiumbromid an **7**<sup>7,8)</sup> in Form der konformationsisomeren Homoallylalkohole **8a** (Schmp. 145°C, 60%,  $\text{OH}_a$ ) und **8b** (Schmp. 154–156°C, 17%,  $\text{OH}_b$ ) konserviert. Beide Alkohole besitzen eine so hohe Inversionsbarriere [ $\Delta G_{413}^\ddagger = 134.9$  kJ/mol (**8a**) bzw. 136.9 kJ/mol (**8b**)]<sup>12)</sup>, daß sie getrennt manipuliert werden können. Zur Umlagerung haben wir wegen der für 1,2-Verschiebungen günstigen antiperiplanaren Stellung der Hydroxyl-Gruppe und der axialen Bindungen der benachbarten Cyclobutan-Ringe den Homoallylalkohol **8a** eingesetzt. Seine Umsetzung mit Thionylchlorid in Pyridin verlief problemlos und lieferte innerhalb von 5 h bei 0°C und 4 h bei 25°C das erwünschte hexacyclische Dien **9** (Schmp. 189–196°C, 92%).

Da die geplanten Cyclisierungen  $9 \rightarrow 10 \rightarrow 2$  und  $9 \rightarrow 11 \rightarrow 2$  unter Bildung einer Spiro[4.4]nonan-Untereinheit ablaufen mußten und hierfür kein Erfahrungsmate-

rial vorlag<sup>9)</sup>, haben wir zunächst die Cyclisierung von 1-(3-Butenyl)cyclopenten (**13**) und 1-(4-Brombutyl)cyclopenten (**15**) zu Spiro[4.4]nonan (**18**) selbst untersucht. Wir erhielten **13** und **15** im Gemisch mit jeweils 7% ihrer Doppelbindungsisomeren **14** bzw. **16** durch Dehydratisierung von **12**<sup>13)</sup> bzw. durch nachfolgende Umsetzung mit Zirkonocenchloridhydrid und *N*-Bromsuccinimid (NBS)<sup>10)</sup>. Die Cyclisierungen mit Diisobutylaluminiumhydrid (A) bzw. Tri(*n*-butyl)zinnhydrid/Azoisobutyronitril (AIBN) (B) waren außerordentlich effektiv und lieferten bis zu 75% Spiro[4.4]nonan (**18**). Daneben bildeten sich 17% Spiro[4.4]non-1-en (**17**) (A) bzw. 17% *cis/trans*-Hydrindan (**19**) (B).



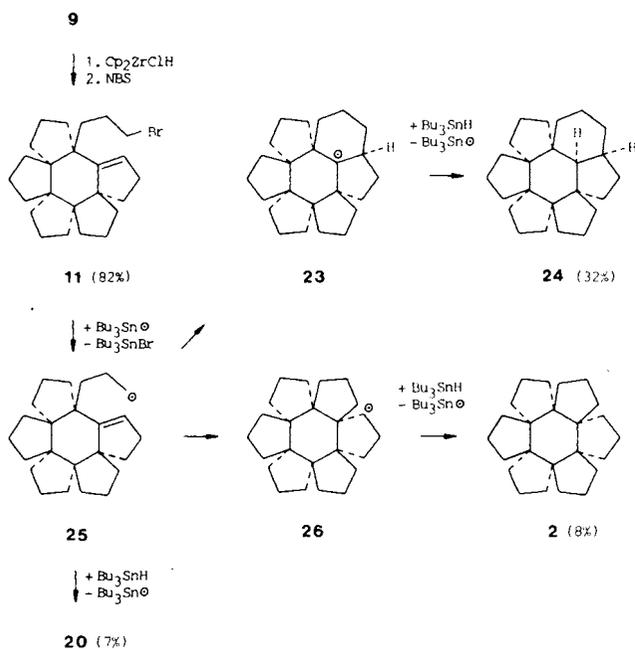
Gleichwohl erfüllten sich unsere Hoffnungen auf eine direkte Cyclisierung von **9** nicht. Selbst bei 160°C und Einsatz von 6 Moläquivalenten Diisobutylaluminiumhydrid in Undecan kam es nach Ausweis von GC/MS-Analysen hydrierter Reaktionsgemische zu keiner Bildung von **2** und/oder **10**. Vielmehr enthielt das Reaktionsgemisch nach 72 h bei 160°C neben 49% **20** (glasartiger Feststoff) 26% **21** (Schmp. 24–27°C), und nach 11 d bei 160°C neben 13% **20** sogar 49% **21**. Der Mechanismus der zugehörigen Fragmentierung bedarf noch der Klärung.



Verbindung **21** wurde gaschromatographisch abgetrennt und über Platindioxid in Eisessig zu **22** (glasartiger Feststoff, 87%) hydriert. Nach seinem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (50.3 MHz,  $\text{CHCl}_2\text{F}$ <sup>14)</sup> ist dieses unvollständige [6.5]Coronan *all-cis*-konfiguriert und invertiert selbst bei –78°C noch schnell (11 Linien, effektive Symmetrie  $C_2$ ). Bei –130°C finden sich

dann die für eine fixierte Konformation ( $C_1$ -Symmetrie) zu erwartenden 21 Linien, die laut Kraftfeldrechnung<sup>5)</sup> einer abgeflachten Sesselkonformation ( $\Sigma|\omega| = 245^\circ$ ) als energetisch günstigster Konformation zuzuordnen sind. Die Inversionsbarriere ergab sich aus der Frequenzdifferenz ( $\Delta\nu = 52.7$  Hz) und der Koaleszenztemperatur ( $-115 \pm 5$  °C) zweier quartärer Kohlenstoff-Atome bei  $\delta = 52.21$  und  $53.26$  und lag mit  $\Delta G_{153}^\ddagger = 31.1 \pm 1.1$  kJ/mol extrem niedrig. Es erschien danach als sicher, daß auch das [6.5]Coronan (**2**) ähnlich leicht invertieren würde.

In einem erneuten Versuch seiner Synthese wurde das Dien **9** durch Umsetzung mit Zirconocenchloridhydrid und NBS<sup>10)</sup> bromiert und das gebildete **11** (Schmp.  $35-37$  °C, 82%) anschließend mit 2.0 Äquivalenten Tri(*n*-butyl)zinnhydrid und 0.2 Äquivalenten AIBN in Benzol 38 h auf  $80$  °C erhitzt. Dabei entstanden unter vollständigem Verbrauch von **11** mindestens acht Produkte, darunter als Hauptprodukt das heptacyclische **24** (Schmp.  $164$  °C, 32%) sowie als Nebenprodukte das schon bekannte **20** (7%) und das gesuchte [6.5]Coronan (**2**) (Schmp.  $222-224$  °C, 8%). Eine Trennung gelang durch kombinierte Säulen- und Gaschromatographie, war allerdings sehr verlustreich. Die Reinausbeuten betragen 6.0 mg **24** und 1.5 mg **2**.



Die Strukturzuordnung von **24** gründet sich auf die verfügbaren spektroskopischen Daten, insbesondere auf Zahl, Lage und Multiplizität der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Die Konfiguration ergibt sich aus dem Umstand, daß das Radikal **25** die Doppelbindung nur von der angegebenen Seite her angreifen kann und so gebildetes **23** konfiguratив stabil erscheint. Daß **24** als Produkt eines nach Baldwin<sup>15)</sup> ungünstigen *endo-trig*-Ringschlusses bevorzugt entsteht, überrascht hier nicht<sup>16)</sup>. Versuche, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten, blieben ohne Erfolg.

Im Gegensatz zu **24** fiel die Titelverbindung **2** sofort in kristallographisch verwertbarer Form an. Auf ihre Struktur, Konformation und Dynamik sowie auf vergleichende Kraftfeldrechnungen gehen wir nachstehend ein.

### Struktur, Konformation und Dynamik von **2**

Heptacyclo[19.3.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>9,13</sup>.0<sup>13,17</sup>.0<sup>17,21</sup>]tetracosan (**2**) ([6.5]Coronan) ist nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse wie nach MM2-Rechnungen<sup>5)</sup> *all-cis*-konfiguriert und besitzt  $C_1$ -Symmetrie (Abb.). Der Zentralring liegt in einer Sesselkonformation vor und ist deutlich abgeflacht ( $\Sigma|\omega| = 258.0^\circ$ , MM2:  $236.6^\circ$ ), die zugehörigen Bindungswinkel sind deutlich geweitet (Mittelwert:  $115.0^\circ$ , MM2:  $115.8^\circ$ ). Die von den Kohlenstoff-Atomen des Zentralringes ausgehenden Bindungen sind geringfügig verlängert (Mittelwert:  $156.0$  pm, MM2:  $155.5$  pm), die peripheren Bindungen dagegen deutlich verkürzt (Mittelwert:  $151.7$  pm, MM2:  $153.2$  pm). Alle peripheren Ringe liegen angenähert in einer Briefumschlagkonformation vor (Mittelwert der jeweils kleinsten Diederwinkel:  $4.3^\circ$ , MM2:  $6.0^\circ$ ). Die Spitzen werden durch die äquatorialen Bindungen und die zugehörigen Bindungen des Zentralringes gebildet. Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse (Bindungslängen, Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel) sind in den Tab. 1–3 aufgelistet.

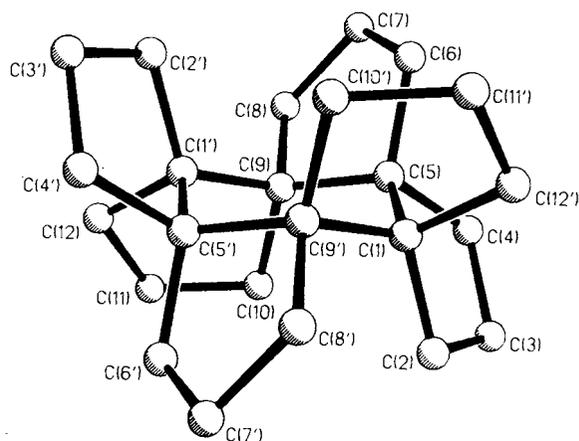


Abb. Molekülbild von **2** ohne Wasserstoff-Atome mit kristallographischer Numerierung

Tab. 1. Bindungslängen [pm] von **2** mit Standardabweichungen

C(1)-C(2)	155.0(3)	C(1)-C(5)	157.1(2)	C(1)-C(9')	156.5(2)
C(1)-C(12')	156.2(2)	C(2)-C(3)	152.2(3)	C(3)-C(4)	150.4(3)
C(4)-C(5)	155.5(3)	C(5)-C(6)	154.0(3)	C(5)-C(9)	156.9(2)
C(6)-C(7)	152.7(3)	C(7)-C(8)	151.7(3)	C(8)-C(9)	155.7(3)
C(9)-C(10)	154.9(3)	C(9)-C(1')	156.5(2)	C(10)-C(11)	152.1(3)
C(11)-C(12)	151.2(3)	C(12)-C(1')	156.2(2)		

Die gute Übereinstimmung zwischen Kraftfeldrechnung und Kristallstruktur (gemittelte Abweichung  $0.3$  pm) veranlaßte uns, auch den Übergangszustand der Sessel-Sessel-Inversion von **2** modellmäßig zu erfassen. Hierzu haben wir einen der Torsionswinkel des Zentralringes über einen Torsionswinkeltreiber von  $-39.5^\circ$  bis  $0.0^\circ$  variiert. Wie zu er-

warten, erreichte die sterische Energie bei  $0.0^\circ$ , entsprechend einer Halbsesselkonformation mit einer Torsionswinkelfolge  $0.0^\circ, 13.3^\circ, -36.4^\circ, 48.2^\circ, -34.0^\circ$  und  $10.0^\circ$ , ihren höchsten Wert<sup>17)</sup>. Dieser liegt mit 105.0 kcal/mol um lediglich 6.5 kcal/mol über dem Minimum der Sesselkonformation und ist mit der experimentell bestimmten Barriere der Sessel-Sessel-Inversion ( $\Delta G_{173}^\ddagger \leq 8.6$  kcal/mol; siehe unten) durchaus vereinbar.

Tab. 2. Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **2** mit Standardabweichungen

C(2)-C(1)-C(5)	103.1(1)	C(2)-C(1)-C(9')	116.9(1)
C(5)-C(1)-C(9')	114.6(1)	C(2)-C(1)-C(12')	108.2(1)
C(5)-C(1)-C(12')	111.5(1)	C(9')-C(1)-C(12')	102.5(1)
C(1)-C(2)-C(3)	106.1(2)	C(2)-C(3)-C(4)	107.0(2)
C(3)-C(4)-C(5)	108.4(2)	C(1)-C(5)-C(4)	102.3(1)
C(1)-C(5)-C(6)	116.4(1)	C(4)-C(5)-C(6)	108.6(1)
C(1)-C(5)-C(9)	114.9(1)	C(4)-C(5)-C(9)	111.1(1)
C(6)-C(5)-C(9)	103.5(1)	C(5)-C(6)-C(7)	105.9(2)
C(6)-C(7)-C(8)	106.6(2)	C(7)-C(8)-C(9)	108.3(2)
C(5)-C(9)-C(8)	102.3(1)	C(5)-C(9)-C(10)	116.8(1)
C(8)-C(9)-C(10)	108.2(2)	C(5)-C(9)-C(1')	115.4(1)
C(8)-C(9)-C(1')	110.8(1)	C(10)-C(9)-C(1')	103.3(1)
C(9)-C(10)-C(11)	106.0(2)	C(10)-C(11)-C(12)	107.1(2)
C(11)-C(12)-C(1')	107.9(2)		

Tab. 3. Ausgewählte Torsionswinkel [ $^\circ$ ] von **2** mit Standardabweichungen

C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-17.4(2)	C(9)-C(5)-C(6)-C(7)	-34.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-5.5(2)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-18.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	25.5(2)	C(10)-C(11)-C(12)-C(1')	-4.3(2)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	-35.1(2)	C(11)-C(12)-C(1')-C(9)	24.8(2)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	33.0(2)	C(10)-C(9)-C(1')-C(12)	-35.3(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	19.8(2)	C(1')-C(9)-C(10)-C(11)	33.9(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	3.2(2)	C(9')-C(1)-C(5)-C(9)	-42.8(1)
C(7)-C(8)-C(9)-C(5)	-24.1(2)	C(1)-C(5)-C(9)-C(1')	43.2(1)
C(6)-C(5)-C(9)-C(8)	35.5(2)	C(5)-C(9)-C(1')-C(5')	-43.0(1)

Wie nach den Kraftfeldrechnungen nicht anders zu erwarten, zeigte das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2** (50.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ <sup>14)</sup> bei  $20^\circ\text{C}$  lediglich drei Linien [ $\delta = 21.24, 40.07$  ( $C_{\text{sek}}$ ) und  $56.80$  ( $C_{\text{quart}}$ )], die nur mit einer schnell invertierenden Spezies in *all-cis*-Konfiguration (effektive Symmetrie  $D_{3d}$ ) zu vereinbaren sind. Für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Tiefentemperaturmessungen waren wir wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit von **2**<sup>18)</sup> weiterhin auf [ $\text{D}_2$ ]Dichlormethan als Lösungsmittel angewiesen. Ab  $-80^\circ\text{C}$  begann sich die Linie bei  $\delta = 40.07$  deutlich zu verbreitern, ehe sie bei  $-94^\circ\text{C}$ , der tiefsten in [ $\text{D}_2$ ]Dichlormethan erreichbaren Meßtemperatur, bereits die fünffache Halbwertsbreite (12 Hz) der weiterhin scharfen Linien bei  $\delta = 21.24$  und  $56.80$  aufwies. Wir sind daher sicher, daß dieses Signal bei noch tieferer Temperatur in zwei Resonanzlinien aufspalten wird, wie es für eine fixierte Sesselkonformation zu erwarten ist. Für die zugehörige Inversionsbarriere ergibt sich selbst bei vorsichtigster Abschätzung von Koaleszenztemperatur ( $-100^\circ\text{C}$ ) und Frequenzdifferenz (20 Hz) mit  $\Delta G_{173}^\ddagger \leq 8.6$  kcal/mol (36 kJ/mol) der nach den Kraftfeldrechnungen erwartet niedrige Wert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Personal- und Sachmittel (Projekte Fi 191/6-3/7-2) 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. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian FT-80A, XL-100 und XL-200. —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Varian FT-80A und XL-200. Die Multiplizitäten wurden mit den in Lit.<sup>19)</sup> angegebenen Techniken bestimmt. — Massenspektren: Varian MAT 311A und 731. — GC/MS-Analysen: Varian GC 3700 und Varian MAT 311A (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-Fertigfolien Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>, Macherey-Nagel; Anfärbung mit 3.5proz. Molybdätophosphorsäure (Merck) unter Erwärmen. — Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Büchi-Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli und Mikroheiztisch der Fa. Reichert.

*21(e)-Allylpentasp[3.0.3.0.3.0.3.0.3.1]henicosan-21-ol (8a)* und *21(a)-Allylpentasp[3.0.3.0.3.0.3.0.3.1]henicosan-21-ol (8b)*: Man bedeckte 240 mg (10.0 mmol) Magnesium-Späne mit 5 ml Ether, tropfte unter Stickstoff und Rühren in 20 min 1.510 g (12.5 mmol) Allylbromid in 5 ml Ether zu und erhitze nach Abklingen der exothermen Reaktion 1 h zum Rückfluß. Man kühlte auf  $0^\circ\text{C}$ , versetzte innerhalb von 10 min mit einer Lösung von 206 mg (0.69 mmol) **7** in 15 ml Ether und erhitze anschließend 6 h zum Rückfluß. Nach dieser Zeit war die Umsetzung nach DC-Analyse eines Probehydrolysates quantitativ [Laufmittel Pentan/Ether (98:2),  $R_f$ -Werte: 0.25 (**8b**), 0.30 (**7**), 0.35 (**8a**)]. Man hydrolysierte mit 10 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, löste ausgefallene Salze nach Zusatz von 30 ml Ether mit Wasser, schüttelte, trennte die organische Phase ab, wusch mit 5 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung und trocknete mit Molekularsieb (4 Å). Man destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp.  $25^\circ\text{C}/12$  Torr) und chromatographierte den Rückstand (300 mg farbloser Feststoff) in Anteilen von je 100 mg an Kieselgel (0.032–0.063 mm) in Dichlormethan [Säule  $68 \times 2$  cm, Kontrolle durch DC;  $R_f$ -Werte: 0.65 (**8b**) und 0.71 (**8a**)]. Man erhielt so 41 mg (17%) **8b** und 141 mg (60%) **8a**. Zur Analyse sowie zur Aufnahme der Spektren reinigte man Proben durch Tieftemperaturkristallisation aus Ether.

**8a**: Schmp.  $145^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $3539\text{ cm}^{-1}$  (OH), 3074, 2999, 2967, 2942, 2861 (CH), 1625 (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR (79.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.):  $\delta = 0.92$  [s, 1H, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar, ( $\text{OH}_2$ )], 1.50–1.80 (m, 30H), 3.06 [td, 1H,  $J = 1.2, 7.3$  Hz,  $\text{CHCH}=\text{CH}_2$ ], 4.95–5.36 (m, 2H, = $\text{CH}_2$ ), 6.08–6.51 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (20 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>14)</sup>:  $\delta = 16.70, 17.03, 17.15, 25.42, 26.37, 26.89, 27.59, 28.47, 28.73, 38.76$  ( $C_{\text{sek}}$ ), 49.33, 50.39, 52.39, 79.14, 116.76 ( $C_{\text{quart}}$ ), 137.67 ( $C_{\text{tert}}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 322 (3) [ $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ], 281 (52), 147 (74), 119 (62), 93 (60), 91 (81), 81 (63), 79 (77), 67 (73), 41 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}$  (340.6) Ber. C 84.65 H 10.66

Gef. C 84.58 H 10.76

**8b**: Schmp.  $156\text{--}158^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $3571\text{ cm}^{-1}$  (OH), 3075, 3033, 3018, 2959, 2864 (CH), 1632 (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR (79.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 1.55\text{--}2.85$  (m, 32H), 2.45 [s, 1H, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar, ( $\text{OH}_2$ )], 4.90–5.20 (m, 2H, = $\text{CH}_2$ ), 5.65–6.26 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 16.35, 16.73, 17.20, 25.37, 26.74, 27.02, 27.88, 28.16, 28.19, 39.37$  ( $C_{\text{sek}}$ ), 50.22 (Koinzidenz zweier Linien), 53.75, 77.24, 117.89 ( $C_{\text{quart}}$ ), 137.00 ( $C_{\text{tert}}$ ). In  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird die Linie bei 50.22 aufgelöst; dafür koinzidieren die Linien bei 28.16 und 28.19. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 322 (39) [ $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ] (ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}$  322.2660, gef. 322.2660), 282 (100).

(1SR,5RS,9SR,13RS,18RS)-18-Allylhexacyclo[16.3.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>9,13</sup>.0<sup>13,17</sup>]henicos-16-en (**9**): Zu einer Lösung von 73.0 mg (0.21

mmol) **8a** in 3 ml wasserfreiem Pyridin tropfte man unter Rühren bei 0°C 152.0 mg (1.28 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid. Man überwachte die Umsetzung dünn-schichtchromatographisch [Laufmittel Hexan;  $R_f$ -Werte: 0.24 (**8a**) und 0.67 (**9**)], ließ nach 5 h auf 25°C erwärmen und brach nach weiteren 4 h ab (vollständiger Umsatz nach DC). Man goß in 30 ml kalte, 15proz. Natriumchlorid-Lösung, extrahierte erschöpfend mit Hexan (10, 5 und 5 ml; Kontrolle durch DC), wusch die vereinigten Extrakte nacheinander mit 1 N Chlorwasserstoffsäure (2 × 10 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (5 ml), trocknete mit Molekularsieb (4 Å) und destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 40°C/14 Torr). Es verblieben 63.5 mg (92%) spektroskopisch reines **9** als farbloser Feststoff vom Schmp. 189–196°C (Aceton). — IR (KBr): 3074  $\text{cm}^{-1}$ , 3016, 2958, 2880, 2849 (CH), 1640 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.):  $\delta = 1.10\text{--}2.74$  (m, 30H), 4.82–5.10 (m, 2H), 5.34 (pseudo-t,  $J = 2$  Hz, 1H), 5.55–6.04 (m, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.):  $\delta = 21.38$  (Koinzidenz zweier Linien), 21.69, 24.07, 29.44, 36.71, 37.14, 38.25, 39.37, 39.45, 39.61, 40.09, 40.21, 40.73, 42.09 ( $\text{C}_{\text{sek}}$ ), 48.57, 57.09, 58.40, 58.58, 59.11 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.75 ( $\text{C}_{\text{sek}}$ ), 125.10, 137.17 ( $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 150.66 ( $\text{quart}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 322 (6) [ $\text{M}^+$ ], 281 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$ ].

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}$  Ber. 322.2660 Gef. 322.2660 (MS)

*1-(3-Butenyl)cyclopenten (13) und 3-Butenylidencyclopentan (14)*: Wir erhielten **13** im Gemisch mit **14** durch Dehydratisierung von 1-(3-Butenyl)-1-cyclopentanol (**12**) nach Lit.<sup>13)</sup>. Der Anteil an **13** betrug zunächst 88%, nach Destillation über eine Fischer-Spaltrohrkolonne 93%. Zur Aufnahme der für Strukturkorrelationen benötigten  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren trennte man eine Probe präparativ-gaschromatographisch [ $3\text{ m} \times 1/4''$  Allglassystem, 12% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 70°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**13**) und 1.09 (**14**)]. Zur Darstellung von **15** sowie zur Cyclisierung verwendete man das 93:7-Gemisch. **13**:  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 23.50, 30.70, 32.17, 32.48, 35.19, 114.32$  ( $\text{C}_{\text{sek}}$ ), 123.56, 138.79 ( $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 144.19 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). **14**:  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.):  $\delta = 26.64, 26.77, 28.74, 33.93, 34.38, 114.22$  ( $\text{C}_{\text{sek}}$ ), 117.63, 137.55 ( $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 144.34 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

*1-(4-Brombutyl)cyclopenten (15) und (4-Brombutyliden)cyclopentan (16)*: Zu einer Suspension von 309 mg (1.20 mmol) Zirconocenchloridhydrid<sup>10)</sup> in 4 ml wasserfreiem Benzol gab man bei Raumtemp. unter Stickstoff und Rühren 153 mg (1.25 mmol) eines 93:7-Gemisches aus **13** und **14** und rührte so lange weiter, bis das Zircon-Reagens unter intensiver Gelbfärbung in Lösung gegangen war (8 h). Anschließend versetzte man mit 299 mg (1.40 mmol) NBS (sofortige Entfärbung) und rührte noch 1 h. Man chromatographierte das gesamte Reaktionsgemisch an Kieselgel (0.2–0.5 mm) in Dichlormethan [Säule  $14 \times 1$  cm, Kontrolle durch DC;  $R_f$ -Wert: 0.73 (**15**, **16**)], engte das Eluat bei Normaldruck auf 1.5 ml ein und arbeitete präparativ-gaschromatographisch auf [ $1.8\text{ m} \times 1/4''$  Allglassystem, 12% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 140°C]. Man erhielt so 118 mg (48%) eines 93:7-Gemisches aus **15** und **16**, das nicht weiter getrennt sondern als solches zur Cyclisierung eingesetzt wurde. —  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.): **15**:  $\delta = 23.79, 26.41, 30.40, 32.69, 32.73, 33.46, 35.15$  ( $\text{C}_{\text{sek}}$ ), 123.94 ( $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 143.95 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); **16**:  $\delta = 26.61, 26.67, 28.25, 28.87, 32.95, 33.30, 33.84$  ( $\text{C}_{\text{sek}}$ ), 118.37 ( $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 144.57 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

*Cyclisierung von 13 zu Spiro[4.4]non-1-en (17) und Spiro[4.4]nonan (18)*: Man beschickte eine 2-ml-Glasampulle unter Stickstoff mit einer Lösung von 108 mg (0.88 mmol) eines Gemisches aus **13** (93%) und **14** (7%) in 0.60 ml Undecan, setzte 247 mg (1.76 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid zu, entgaste und schmolz im Hochvakuum ab. Man erhitzte unter gelegentlichem Umschwen-

ken 24 h auf 130°C, öffnete unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff, gab den Ampulleninhalt nach Auftauen in einen 25-ml-Kolben, spülte portionsweise mit insgesamt 5 ml Pentan nach und hydrolysierte unter Rühren langsam mit 3 ml 4 N Chlorwasserstoffsäure. Man wusch die organische Phase mit 3 ml 1 N Kaliumhydroxid-Lösung, trocknete mit Molekularsieb (4 Å), kondensierte um (Badtemp. bis 170°C/14 Torr) und trennte **17** und **18** nach Einengen präparativ-gaschromatographisch ab [ $3\text{ m} \times 1/4''$  Allglassystem, 12% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 80°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (6%), 1.13 (2%), 1.40 (74%, **18**), 1.61 (17%, **17**), 2.14 (Undecan)]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.): **17**:  $\delta = 25.02, 32.03, 38.14, 39.33$  ( $\text{C}_{\text{sek}}$ ), 56.75 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.46, 139.99 ( $\text{C}_{\text{tert}}$ ); **18**:  $\delta = 25.03, 39.39$  ( $\text{C}_{\text{sek}}$ ), 51.05 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

*Cyclisierung von 15 zu Spiro[4.4]nonan (18), cis-Hydrindan (cis-19) und trans-Hydrindan (trans-19)*: Man löste 102 mg (0.50 mmol) eines Gemisches aus **15** (93%) und **16** (7%) in 22 ml trockenem Benzol, tropfte unter Stickstoff und Rühren bei 80°C innerhalb von 9 h Lösungen von 291 mg (1.00 mmol) Tri(n-butyl)zinnhydrid in 33 ml trockenem Benzol und 16 mg (0.10 mmol) AIBN in 20 ml trockenem Benzol simultan zu und rührte nach beendeter Zugabe noch weitere 6 h bei 80°C. Man engte über eine 30-cm-Fischer-Spaltrohrkolonne ein, kondensierte den Rückstand um (Badtemp. bis 170°C/14 Torr) und trennte **18** und *cis/trans*-**19** präparativ-gaschromatographisch [ $3\text{ m} \times 1/4''$  Allglassystem, 10% Apiezon M auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 110°C; relative Retentionszeiten: 0.91 (4%), 1.00 (75%, **18**), 1.18 (7%, *trans*-**19**) und 1.50 (13%, *cis*-**19**)]. **18** und *cis/trans*-**19** wurden durch Vergleich ihrer  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten mit denen authentischen Materials (**18**) bzw. mit Literaturdaten (*cis/trans*-**19**)<sup>20)</sup> identifiziert.

*(1RS,5SR,9RS,13SR,18SR)-18-(3-Brompropyl)hexacyclo[16.3.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>9,13</sup>.0<sup>13,17</sup>]henicos-16-en (11)*: Zu einer Suspension von 291 mg (1.13 mmol) Zirconocenchloridhydrid<sup>10)</sup> in 5 ml wasserfreiem Benzol tropfte man bei Raumtemp. unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 62 mg (0.19 mmol) **9** in 15 ml wasserfreiem Benzol. Man verfolgte die Umsetzung dünn-schichtchromatographisch [Laufmittel Hexan;  $R_f$ -Werte: 0.56 (**9**) und 0.62 (Hydrolyseprodukt)] und versetzte nach 2 h (vollständiger Umsatz nach DC) mit 241 mg (1.36 mmol) NBS, worauf sich die gelbe Reaktionsmischung nahezu vollständig entfärbte. Laut DC war die Umsetzung zu **11** bereits 10 min nach beendeter Zugabe vollständig [Laufmittel Hexan;  $R_f$ -Werte: 0.41 (**11**) und 0.62 (Hydrolyseprodukt)]. Man rührte noch 40 min, chromatographierte das gesamte Reaktionsgemisch an Kieselgel (0.1–0.2 mm) in Dichlormethan (Säule  $27 \times 2.6$  cm), vereinigte alle **11** enthaltenden Eluate (DC-Kontrolle), destillierte die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 25°C/12 Torr) und erhielt so 102 mg rohes **11** als gelbliches Öl, das beim Abkühlen auf 0°C kristallisierte. Erneute Chromatographie an Kieselgel (0.1–0.2 mm) in Hexan (Säule  $30 \times 1.6$  cm, DC-Kontrolle) lieferte 64 mg (82%) reines **11** als farbloses, amorphes Feststoff vom Schmp. 35–37°C. — IR (KBr): 3056  $\text{cm}^{-1}$ , 2956, 2878, 2836 (CH), 1622 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (79.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 1.10\text{--}2.30$  (m, 32H), 3.36 (m, 2H), 5.38 (m, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 21.14$  (Koinzidenz zweier Linien), 21.44, 23.58, 29.20, 29.57, 34.94, 36.27, 36.40, 36.86, 38.16, 39.01, 39.34, 39.56 (Koinzidenz zweier Linien), 39.63, 40.38 ( $\text{C}_{\text{sek}}$ ), 48.76, 56.97, 58.18, 58.61, 58.98 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.96 ( $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 149.88 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 404, 402 (18, 19) [ $\text{M}^+$ ], 362, 360 (66, 70) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$ ], 281 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{Br}$  Ber. 402.1923 Gef. 402.1923 (MS)

*(1SR,5RS,9SR,13SR,18SR)-18-Propylhexacyclo[16.3.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>9,13</sup>.0<sup>13,17</sup>]henicos-16-en (20) und (1SR,5RS,9SR,13SR,18SR)-Hexacyclo[16.3.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>9,13</sup>.0<sup>13,17</sup>]henicos-16-en (21)*: Man

beschiedigte eine 2-ml-Glasampulle unter Stickstoff mit einer Lösung von 27.4 mg (0.085 mmol) **9** in 0.20 ml Undecan, setzte 72.0 mg (0.510 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid zu, entgaste und schmolz im Hochvakuum ab. Man erhitze unter gelegentlichem Umschwenken 11 d auf 160°C, öffnete unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff, nahm den Ampulleninhalt in 8 ml Hexan auf und hydrolysierte langsam mit 4 ml 4 N Chlorwasserstoffsäure. Man verwarf die wäßrige Phase, wusch die organische nacheinander mit 1 N Kaliumhydroxid-Lösung und ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Molekularsieb (4 Å), engte über eine Mikrodestillations-Apparatur ein (Badtemp. 90°C/12 Torr), nahm den Rückstand in Hexan auf und erhielt nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer (Badtemp. 25°C/12 Torr) 25.7 mg eines farblosen Öls, das laut GC-Analyse [0.6 m × 1/4" Allglassystem, 12% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 210°C, 150 ml H<sub>2</sub>/min; relative Retentionszeiten: 0.43, 0.52, 0.59, 0.86, 1.06, 1.17, 1.38, 2.10 (nicht identifiziert), 0.70 (**21**) und 1.00 (**20**)] 13% **20** und 49% **21** enthielt. **20** wurde durch Koinjektion mit authentischem Material sowie über sein Massenspektrum identifiziert (GC/MS). **21** wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert. Verluste durch Aerosolbildung wurden dadurch vermieden, daß der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle eine Kieselgelpatrone nachgeschaltet war, aus der **21** durch Elution mit Pentan gewonnen wurde. Man erhielt so 8.7 mg (36%) **21** als farblosen, glasartigen Feststoff mit einem Schmelzintervall von 24–47°C. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 1.32–2.12 (m, 26H), 2.14–2.29 (m, 2H), 2.30–2.40 (m, 1H), 5.25 (m, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub><sup>14</sup>): δ = 21.00, 21.21, 21.67, 23.28, 26.05, 29.99, 34.11, 37.64, 37.73 (Koinzidenz zweier Linien), 38.18, 38.42, 39.28, 40.02 (C<sub>sek</sub>), 41.73 (C<sub>tert</sub>), 56.86, 56.98, 58.84, 60.04 (C<sub>quart</sub>), 119.80 (C<sub>tert</sub>), 150.60 (C<sub>quart</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 282 (100) [M<sup>+</sup>], 240 (92) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 239 (49). C<sub>21</sub>H<sub>30</sub> Ber. 282.2347 Gef. 282.2347 (MS)

(1RS,5SR,9RS,13SR,17RS,18SR)-Hexacyclo[16.3.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>9,13</sup>.0<sup>13,17</sup>]henicosan (**22**): Zu einer Lösung von 7.5 mg (0.027 mmol) **21** in 8 ml Eisessig gab man 12 mg Platindioxid und hydrierte bei 25°C und einem Wasserstoffdruck von 1.1 at 2 h in einer Schüttelapparatur. Nach DC-Analyse war **21** nach dieser Zeit vollständig hydriert [Laufmittel Hexan; R<sub>F</sub>-Werte: 0.54 (**21**) und 0.60 (**22**)]. Man dekantierte vom Katalysator, versetzte mit 100 ml Wasser, extrahierte einmal mit 15 ml und zweimal mit je 5 ml Hexan, wusch die vereinigten Extrakte zweimal mit je 4 ml ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Molekularsieb (4 Å), destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 25°C/14 Torr) und erhielt so 6.7 mg (87%) **22** als farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einem glasartigen Feststoff erstarrte. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 1.20–1.72 (m, 24H), 1.74–2.08 (m, 8H). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int., –39°C): δ = 21.70, 21.83, 23.27, 30.17, 37.58, 38.49, 39.80, 45.11 (C<sub>sek</sub>), 47.90 (C<sub>tert</sub>), 53.52, 56.05 (C<sub>quart</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CHCl<sub>2</sub>F<sup>14</sup>, –78°C): δ = 21.50, 21.81, 23.21, 30.23, 37.14, 38.29, 39.55, 45.42, 48.57, 53.27, 55.98. — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CHCl<sub>2</sub>F<sup>14</sup>, –130°C): δ = 20.35, 20.84, 21.81, 22.20, 25.52, 28.94, 31.60, 35.46, 36.60, 37.37, 37.63, 39.26, 40.49, 45.45, 45.82, 47.58, 50.49, 52.21, 53.26, 55.51, 55.83. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 284 (31) [M<sup>+</sup>], 242 (43) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 241 (100). C<sub>21</sub>H<sub>32</sub> Ber. 284.2504 Gef. 284.2504 (MS)

Heptacyclo[19.3.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>9,13</sup>.0<sup>13,17</sup>.0<sup>17,21</sup>]tetracosan [(6.5)Coronan, **2**] und (1SR,4SR,8SR,12RS,16SR,20RS,24RS)-Heptacyclo[18.3.1.0<sup>4,24</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>8,12</sup>.0<sup>12,16</sup>.0<sup>16,20</sup>]tetracosan (**24**): Zu einer Lösung von 41.6 mg (0.103 mmol) **11** in 15 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 3.3 mg (0.020 mmol) AIBN und 45.4 mg (0.156 mmol) Tri(*n*-butyl)zinnhydrid, erhitze anschließend auf 80°C und verfolgte die Umsetzung durch DC [Laufmittel He-

xan; R<sub>F</sub>-Werte: 0.00, 0.10 (nicht identifiziert), 0.42 (**11**) und 0.61 (Kohlenwasserstoffe)]. Zur Vervollständigung der Reaktion setzte man nach 20 h 5.9 mg (0.036 mmol) AIBN sowie nach weiteren 5 h 16.6 mg (0.101 mmol) AIBN und 32.5 mg (0.112 mmol) Tri(*n*-butyl)zinnhydrid zu und brach die Reaktion nach insgesamt 38 h ab (vollständiger Umsatz nach DC). Man engte die Reaktionslösung im Rotationsverdampfer auf ein Volumen von ca. 2 ml ein (Badtemp. 25°C/20 Torr) und analysierte die Zusammensetzung gaschromatographisch auf Säule A [0.6 m × 1/4" Allglassystem, 12% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 210°C, 200 ml H<sub>2</sub>/min; relative Retentionszeiten 0.76, 0.87, 1.00 (**20**), 1.11, 1.75, 2.00, 2.45 (**2**, **24**), 3.53]. Danach enthielt das Rohgemisch neben insgesamt 48% nicht identifizierter Verbindungen 7% **20** und 45% eines Gemisches aus **2** und **24**. Zur Vorreinigung isolierte man alle Verbindungen mit einer relativen Retentionszeit zwischen 1.75 und 3.53 durch präparative Gaschromatographie auf Säule A. Verluste durch Aerosolbildung wurden dadurch vermieden, daß der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle eine mit Kieselgel gefüllte Patrone nachgeschaltet war, aus der die abgetrennten Stoffe durch Elution mit Hexan gewonnen wurden. Man erhielt so 21.1 mg farblosen Feststoff, der in wenig Hexan aufgenommen und an Kieselgel (0.1–0.2 mm) in Hexan chromatographiert wurde (Säule 25 × 1.4 cm, DC-Kontrolle; R<sub>F</sub>-Wert 0.61). Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 9.7 mg farbloser, kristalliner Rückstand, der nach GC-Analyse auf Säule A aus 23% einer Substanz mit der relativen Retentionszeit 1.75 und 77% eines Gemisches aus **2** und **24** bestand. Nach präparativ-gaschromatographischer Reinigung auf Säule A unter Verwendung von Kieselgel-Patronen verblieben 5.0 mg eines Gemisches, das nach GC-Analyse auf Säule B [1.8 m × 1/4" Allglassystem, 2% GE SE 30 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 200°C, 130 ml H<sub>2</sub>/min; relative Retentionszeiten 1.00 (**2**) und 1.10 (**24**)] aus 20% **2** und 80% **24** bestand. Man vereinigte mit 3.9 mg eines aus einem Vorversuch stammenden Gemisches identischer Zusammensetzung und trennte präparativ-gaschromatographisch. Man erhielt so 2.5 mg eines Gemisches aus **2** und **24** (78:22) sowie 6.0 mg reines **24**. Eine erneute Trennung lieferte dann 1.5 mg reines **2**.

**2**: Schmp. 222–224°C (Sublimation ab 200°C). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.) δ = 1.40–1.62 (m, 24H), 2.10–2.32 (m, 12H). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int., 20°C): δ = 21.16, 40.30 (C<sub>sek</sub>), 57.33 (C<sub>quart</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>14</sup>, 20°C): δ = 21.24, 40.07 (C<sub>sek</sub>), 56.80 (C<sub>quart</sub>); bei –94°C besitzt die Linie bei δ = 40.07 bereits die fünffache Halbwertsbreite (12 Hz) der weiterhin scharfen Linien bei δ = 21.24 und 56.80. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 324 (33) [M<sup>+</sup>], 281 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>].

C<sub>24</sub>H<sub>36</sub> Ber. 324.2817 Gef. 324.2817 (MS)

**24**: Schmp. 164°C. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 1.08–2.40 (m). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 21.36, 21.51, 21.57, 22.04, 23.89, 28.68, 30.38, 31.47 (C<sub>sek</sub>), 32.95 (C<sub>tert</sub>), 34.88, 36.33, 37.11, 37.15, 38.54, 38.94, 39.00, 39.28, 40.72 (C<sub>sek</sub>), 46.43 (C<sub>quart</sub>), 47.12 (C<sub>tert</sub>), 53.86, 57.69, 59.36, 59.52 (C<sub>quart</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 324 (100) [M<sup>+</sup>], 281 (27) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>].

C<sub>24</sub>H<sub>36</sub> Ber. 324.2817 Gef. 324.2817 (MS)

Röntgenstrukturanalyse von **2**<sup>21</sup>: Farblose, monokline Blöcke von **2** (C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>) wurden aus Chloroform erhalten und an einem Stoeviersdiffraktometer (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, 2Θ<sub>max</sub> = 50°) vermessen. Dabei ergaben sich folgende Kristalldaten: Raumgruppe C2/c, *a* = 1443.5(2), *b* = 991.2(1), *c* = 1244.1(3) pm, β = 92.03(2)°, *V* = 1.779 nm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *d*<sub>ber</sub> = 1.212 g · cm<sup>-3</sup>, μ = 0.06 mm<sup>-1</sup>. Von 1567 unabhängig gemessenen Reflexen<sup>22</sup>) wurden 1413 mit |*F*| > 3σ(*F*) für die Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet. Die Kristallstruktur von **2** wurde mit direkten Metho-

den bestimmt und anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden geometrisch positioniert ( $C-H = 96$  pm, Winkel  $HCH = 109.5^\circ$ ) und mit isotropen thermischen Parametern  $U(H) = 1.2 \cdot U(C)$  versehen, wobei  $U(C)$  der äquivalente isotrope Parameter des anisotropen Kohlenstoff-Atoms ist. Die anisotrope Verfeinerung mit Gewichten  $w = (\sigma_F^2 + g F^2)^{-1}$ ,  $g = 0.0003$ , konvergierte bei  $R = 0.057$  ( $R_w = 0.069$ ). Atomkoordinaten sind in Tab. 4 aufgelistet. Alle Rechnungen wurden mit dem Programm SHELXS86 durchgeführt.

Tab. 4. Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\cdot 10^{-1}$  pm<sup>2</sup>]<sup>a)</sup> von **2** mit Standardabweichungen

	x	y	z	U
C(1)	3514(1)	2437(2)	431(1)	32(1)
C(2)	3618(1)	3087(2)	1562(2)	45(1)
C(3)	3547(2)	1937(3)	2365(2)	66(1)
C(4)	3117(1)	760(2)	1769(2)	49(1)
C(5)	2831(1)	1230(2)	612(1)	32(1)
C(6)	2907(1)	20(2)	-156(2)	44(1)
C(7)	2002(2)	-765(2)	-72(2)	63(1)
C(8)	1305(1)	202(2)	389(2)	51(1)
C(9)	1776(1)	1609(2)	525(1)	33(1)
C(10)	1365(1)	2314(2)	1512(2)	43(1)
C(11)	468(1)	2973(3)	1106(2)	59(1)
C(12)	511(1)	3072(2)	-104(2)	46(1)

<sup>a)</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

#### CAS-Registry-Nummern

**2**: 106115-42-8 / **7**: 89546-45-2 / **8a**: 106189-25-7 / **8b**: 106115-35-9 / **9**: 106115-36-0 / **10**: 115678-82-5 / **11**: 115792-90-0 / **12**: 53544-43-7 / **13**: 53544-44-8 / **14**: 115678-80-3 / **15**: 53544-61-9 / **16**: 115678-81-4 / **17**: 873-12-1 / **18**: 175-93-9 / (*cis*)-**19**: 4551-51-3 / (*trans*)-**19**: 3296-50-2 / **20**: 106115-37-1 / **21**: 106115-38-2 / **22**: 106115-39-3 / **24**: 106115-41-7

<sup>1)</sup> 15. bzw. 10. Mitteilung: L. Fitjer, M. Majewski, A. Kanschik, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 1263.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mitteilung: D. Wehle, L. Fitjer, *Angew. Chem.* **99** (1987) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 130.

- <sup>3)</sup> J. A. Marshall, J. C. Peterson, L. Lebioda, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6006.
- <sup>4)</sup> **3** wurde erstmals 1987 von D. Ginsburg formuliert: D. Ginsburg, *Top. Curr. Chem.* **137** (1987) 1.
- <sup>5)</sup> Programm MM2: N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1977) 8127. – Rechnungen an **2** wurden auch von H. Dodziuk durchgeführt: H. Dodziuk, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 3775.
- <sup>6)</sup> O. Bastian, L. Fernholt, H. M. Seip, H. Kambara, K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.* **18** (1973) 163.
- <sup>7)</sup> L. Fitjer, M. Giersig, W. Clegg, N. Schormann, G. M. Sheldrick, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5351.
- <sup>8)</sup> M. Giersig, D. Wehle, L. Fitjer, N. Schormann, W. Clegg, *Chem. Ber.* **121** (1988) 525.
- <sup>9)</sup> Eine durch DIBAH bewirkte Spiroalkylierung zu einem Derivat des Spiro[4.4]nonans ist bekannt: P. W. Chum, S. E. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **17** (1976) 1257.
- <sup>10)</sup> J. Schwarz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **88** (1976) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 333.
- <sup>11)</sup> A. L. J. Beckwith, K. U. Ingold in *Rearrangements in Ground and Excited States* (P. de Mayo, Hrsg.), Bd. 1, S. 161, Academic Press, New York 1980.
- <sup>12)</sup> D. Wehle, L. Fitjer, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5843.
- <sup>13)</sup> G. E. Gream, A. K. Serelis, T. I. Stoneman, *Austr. J. Chem.* **27** (1974) 1711.
- <sup>14)</sup> Bei Verwendung anderer Standards als TMS wurden folgende chemische Verschiebungen zugrunde gelegt:  $\delta_C(CD_2Cl_2) = 53.80$ ,  $\delta_C(CDCl_3) = 77.00$ ,  $\delta_C(CHCl_2F) = 103.88$  ( $J_{CF} = 295$  Hz),  $\delta_C(C_6D_6) = 128.00$ .
- <sup>15)</sup> J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 734.
- <sup>16)</sup> Auch bei dem in Substitutionsmuster und Stereochemie mit **11** vergleichbaren (*E*)-7-Brom-3-methyl-2-hepten wird überwiegend ein *endo-trig*-Ringschluß beobachtet: M. Julia, C. Descoins, M. Baillarge, B. Jaquet, D. Uguen, F. A. Groeger, *Tetrahedron* **31** (1975) 1737.
- <sup>17)</sup> Dieses Maximum ist als unterer Grenzwert anzusehen; er dürfte dem tatsächlichen Maximum allerdings durchaus nahekommen: U. Burkert, N. L. Allinger, *J. Comput. Chem.* **3** (1982) 40.
- <sup>18)</sup> 1.5 mg **2** in 500  $\mu$ l Dichlorfluormethan (Schmp.  $-135^\circ C$ ) hielten sich nur bis  $0^\circ C$  in Lösung; bei  $-40^\circ C$  war **2** bereits weitgehend ausgefallen.
- <sup>19)</sup> S. L. Patt, J. Shoolery, *J. Magn. Reson.* **46** (1982) 535; D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *ibid.* **48** (1982) 323.
- <sup>20)</sup> P. Metzger, C. Cabestaing, E. Casadevall, A. Casadevall, *Org. Magn. Reson.* **19** (1982) 144.
- <sup>21)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53148, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>22)</sup> W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37** (1981) 22.

[141/88]