

140. (+)-(1*S*,3*S*,6*S*,8*S*)- und (-)-(1*R*,3*R*,6*R*,8*R*)-4,9-Twistadien: Synthese und Bestimmung der absoluten Konfiguration

von Hans-Georg Capraro und Camille Ganter

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich

(31.III.80)

(+)-(1*S*,3*S*,6*S*,8*S*)- and (-)-(1*R*,3*R*,6*R*,8*R*)-4,9-Twistadiene: Synthesis and Absolute Configuration

Summary

A synthesis and the determination of the absolute configuration of (+)-(1*S*,3*S*,6*S*,8*S*)- and (-)-(1*R*,3*R*,6*R*,8*R*)-4,9-twistadiene ((+)- and (-)-**4**, respectively) is described. Their chiroptical properties are compared with those of saturated twistane ((+)- and (-)-**5**) as well as with those of the unsaturated and saturated 2,7-dioxatwistane analogs (+)- and (-)-**9**, and (+)- and (-)-**10**, respectively, which also are compounds of known absolute configurations.

Chirale, starre polycyclische Kohlenwasserstoffe werden seit mehreren Jahren vor allem von *Nakazaki et al.*¹⁾ intensiv untersucht (Synthesen, chiroptische Eigenschaften). Unlängst berichtete diese Arbeitsgruppe erneut über die absolute Konfiguration und den maximalen Drehwert von (-)-Twistan((-)-**5**) [2]. In diesem Zusammenhang beschreiben wir in der vorliegenden Arbeit die Herstellung sowie die Bestimmung des Chiralitätssinnes von (+)-(1*S*,3*S*,6*S*,8*S*)- und (-)-(1*R*,3*R*,6*R*,8*R*)-4,9-Twistadien ((+)- und (-)-**4**)²⁾. Das Interesse galt vor allem dem chiroptischen Verhalten, einerseits im Vergleich zum gesättigten Twistan ((+)- und (-)-**5**) [2] [4-6]³⁾, andererseits im Vergleich zu den von uns früher hergestellten Heteroanaloga 2,7-Dioxa-4,9-twistadien ((+)- und (-)-**9**) [7] sowie 2,7-Dioxatwistan ((+)- und (-)-**10**) [8]⁴⁾. Alle diese Verbindungen gehören zur Symmetriegruppe D_2 (dissymmetrisch).

Als Ausgangsmaterial zur Synthese von (+)- und (-)-**4** diente racemisches Twistan-4^{C(7)}, 10^{C(7)}-diol⁵⁾ ((±)-**1**) [3]. Umsetzung desselben mit (-)-Camphanoyl-

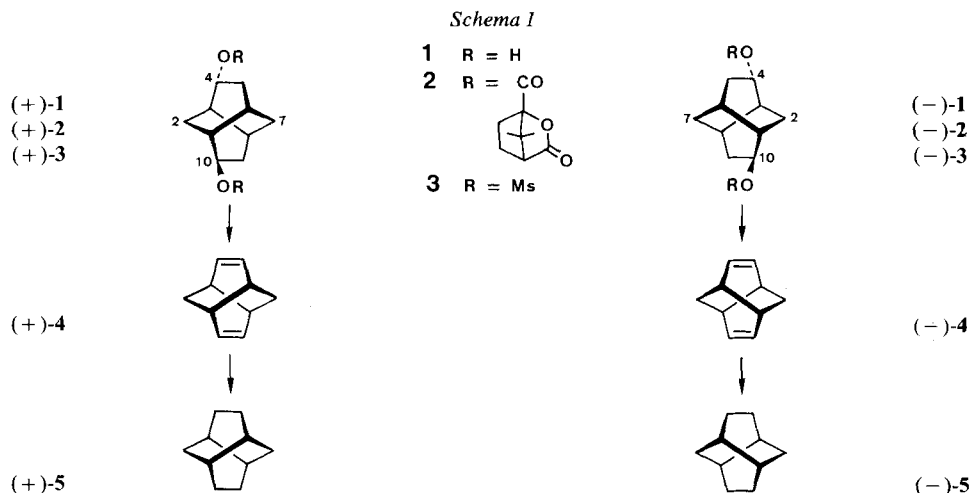
1) Vgl. u.a. [1] sowie frühere dort zit. Mitt.

2) Über die Synthese von racemischem 4,9-Twistadien ((±)-**4**) haben wir bereits berichtet [3]. Systematischer Name von **4**: 4,9-Tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decadien.

3) Vgl. auch die vorliegende Arbeit.

4) Vgl. die Diskussion am Ende dieser Arbeit und die *Tabelle*.

5) Mit den hochgestellten Indices C(2) wird die Lage derjenigen Substituenten gekennzeichnet, welche gegen das Brückenkohlenstoffatom C(2) hin, mit C(7) die Lage derjenigen, welche gegen C(7) hin orientiert sind.

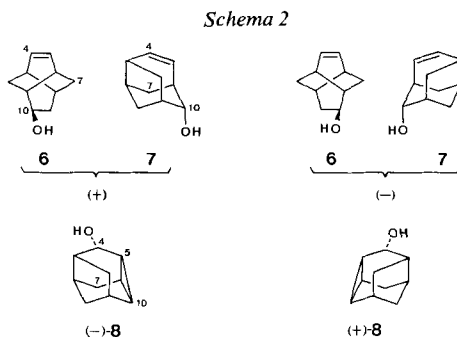


chlorid (vgl. [9]) in Pyridin führte zu einem Gemisch der beiden diastereomeren Ester (+)- und (-)-2, welches durch fraktionierte Kristallisation aufgetrennt wurde. Basische Hydrolyse der Diester lieferte aus (+)-2 das Diol (+)-1 ($[\alpha]_D = +313 \pm 9^\circ$) und aus (-)-2 das Diol (-)-1 ($[\alpha]_D = -307 \pm 8^\circ$) je in ca. 70-80proz. Ausbeute. Die ausgehend von racemischem Diol (\pm)-1 erarbeitete Herstellungsmethode für 4,9-Twistadien ((\pm) -4)²) erlaubte es, in analoger Reaktionsfolge ausgehend von (+)-1 und (-)-1 über die entsprechenden Dimethylsulfonsäureester (+)-3 ($[\alpha]_D = +155 \pm 4^\circ$) bzw. (-)-3 ($[\alpha]_D = -156 \pm 4^\circ$) durch Behandlung mit Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid zu (+)-4,9-Twistadien ((+)-4) bzw. (-)-4,9-Twistadien ((-)-4), zu gelangen⁶).

Die Bestimmung des Chiralitätsinns von (+)- und (-)-4,9-Twistadien ((+)-4: 1*S*,3*S*,6*S*,8*S*; (-)-4: 1*R*,3*R*,6*R*,8*R*) erfolgte durch chemische Verknüpfung (katalytische Hydrierung) mit den gesättigten Twistanen (+)- bzw. (-)-5 von bekannter absoluter Konfiguration [2] [4-6]. Die für letztere in Äthanol gemessenen Drehwerte von $+419 \pm 17^\circ$ und $-437 \pm 12^\circ$ lassen zudem auf hohe optische Reinheit der hergestellten Verbindungen 1-8 schliessen, ermittelten doch Nakazaki *et al.* [2] -440° als maximalen Drehwert für (-)-Twistan ((-)-5).

In der Tabelle sind die eingangs erwähnten 4,9-Twistadiene ((+)- und (-)-4), Twistane ((+)- und (-)-5) sowie die 2,7-Dioxaanaloge (+)- und (-)-9 bzw.

⁶) Als Nebenprodukte wurden ein positiv bzw. negativ drehendes Gemisch der ungesättigten Monoalkohole 6 und 7 sowie (-)- bzw. (+)-5,10-Didehydroprotoadamantan-4^{C(7)}-ol ((-)- bzw. (+)-8) isoliert.



Tabelle

 Rechts-Schraubensinn (*P*-Helizität; (1*S*, 3*S*, 6*S*, 8*S*))


(+)-4

 + 444 ± 11^{°a})

 + 423 ± 11^{°b})


(+)-5

 + 419 ± 17^{°a})^c)

 + 414^{°a}) [4]

 + 434^{°a}) [5]


(+)-9

 + 326 ± 8^{°b}) [7]


(+)-10

 + 222 ± 8^{°b})^d) [7]

 Links-Schraubensinn (*M*-Helizität; (1*R*, 3*R*, 6*R*, 8*R*))


(-)-4

 - 458 ± 11^{°a})

 - 423 ± 10^{°b})


(-)-5

 - 437 ± 12^{°a})^e)

 - 440^{°a}) [2]


(-)-9

 - 321,5 ± 7^{°b}) [7]


(-)-10

 - 225 ± 8^{°b})^f) [7]

 - 229 ± 5,5^{°b}) [8]

 - 217 ± 6,5^{°a}) [8]

 a) In C₂H₅OH. b) In CHCl₃. c) Aus (+)-4. d) Aus (+)-9. e) Aus (-)-4. f) Aus (-)-9.

(+)- und (-)-10 zusammengestellt. Aus der *Tabelle* mögen folgende Tatsachen hervorgehoben werden: a) Verbindungen mit gleichem optischem Drehsinn besitzen gleiche Helizität; b) der optische Drehwert der carbocyclischen Vertreter ist grösser als derjenige der entsprechenden 2,7-Dioxaanaloge⁷⁾; c) die Doppelbindungen haben bei den Carbocyclen im allgemeinen keinen Einfluss auf den Drehwert, hingegen weisen die 2,7-Dioxa-4,9-twistadiene ((+)- und (-)-9) einen wesentlich höheren Drehwert auf als die gesättigten Analoga (+)- und (-)-10.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [8] sowie folgende Ergänzungen: ¹³C-NMR-Spektren: CDCl₃-Lösungen, Varian XL-100 25,2-MHz-Gerät. Massenspektren (MS): Bedingung D: RMU-6D (direkte Probenzuführung/Einlass-Temp.); Bedingung E: RMU-6M (indirekte Probenzuführung, Einlass-Temp. 200°); F: RMU-6M (direkte Probenzuführung/Einlass-Temp.).

Herstellung der diastereomeren Ester (+)- und (-)-2 aus (±)-Diol 1 und (-)-Camphanoylchlorid. Eine Lösung von 1,023 g (6,09 mmol) racemischem Diol (±)-1 in 20 ml Pyridin wurde bei 0° portionenweise mit 3,89 g (18 mmol) (-)-Camphanoylchlorid [9] versetzt und danach mit 10 ml Pyridin verdünnt. Nach 19 Std. Rühren bei RT. wurde das Gemisch in CH₂Cl₂ aufgenommen und die organische Phase mit kalter 2*N* HCl sowie NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach Chromatographie an Kieselgel in Benzol/AcOEt 9:1 verblieben 3,096 (96%) (±)-2, Smp. 175-177°, [α]_D = -1,85 ± 0,05° (c = 3,78, CHCl₃). Durch fraktionierte Kristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan bzw. Cyclohexan/AcOEt wurden (+)- und (-)-2 je in reiner Form gewonnen. Diester (+)-2: Smp. 208-211°, [α]_D = +102 ± 3° (c = 2,845, CHCl₃). - IR. (CHCl₃): 1785s, 1740s, 1723s, 1468w, 1446m, 1397w, 1377m, 1352m, 1339m, 1316m, 1305m, 1274s, 1170s, 1105s, 1062s, 1019m, 994m, 969m, 932m, 900w, 888w, 865w, 855w, 844w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,96, 1,06 und 1,09 (3 s, H₃C-C(1') und 2 H₃C-C(7')), 1,27 (d × d, J_{1,2} und

7) Eine ähnliche Tendenz wurde auch von Nakazaki *et al.* beim Vergleich von Twistbrendan ((+)-11) mit 2-Oxatwistbrendan ((-)-12) beobachtet [10].

Schema 3



(+)-11



(-)-12

$J_{2,3}=4$ und 3 , $2\text{H-C}(2)$; $1,40-2,65$ (m , $\text{H-C}(1)$, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(6)$, $\text{H-C}(8)$, $2\text{H-C}(5)$, $2\text{H-C}(7)$, $2\text{H-C}(9)$, $2\text{H-C}(5')$ und $2\text{H-C}(6')$); $5,18$ ($d \times d$, $J_{4C(2),5C(2)}$ bzw. $J_{9C(2),10C(2)}=8$, $J_{3,4C(2)}$ bzw. $J_{1,10C(2)}=4$, $\text{H}^{C(2)}-\text{C}(4)$ und $\text{H}^{C(2)}-\text{C}(10)$). - MS. (D, 120°): 528 (3, M^+), 482 (12), 331 (24), 252 (4), 199 (24), 182 (12), 181 (13), 153 (23), 137 (32), 133 (100), 132 (93), 125 (29), 117 (13), 109 (35), 97 (27), 91 (12), 83 (77), 79 (33), 67 (27), 55 (35). - $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_8=528$ (ber.).

Diester (-)-2: Smp. $194-196^\circ$, $[\alpha]_D=-105,5 \pm 3^\circ$ ($c=2,39$, CHCl_3). - IR., NMR. und MS.: vgl. (+)-2.

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_8$ (528,64) Ber. C 68,16 H 7,63% Gef. C 67,95 H 7,61%

Herstellung von (+)-1S,3S,4R,6S,8S,10R)-Twistan-4 $C(7)$,10 $C(7)$ -diol ((+)-1). Eine Lösung von 964 mg (1,8 mmol) (+)-2 in 60 ml EtOH wurde mit 25 ml 2N KOH versetzt. Nach 18 Std. Kochen unter Rückfluss wurde das Gemisch i.V. weitgehend eingengt und der Rückstand an Kieselgel in Äther chromatographiert: 240 mg (78%) (+)-1, das 3mal aus CHCl_3 /Hexan umkristallisiert wurde. Smp. 220° (geschlossene Kapillare), $[\alpha]_D=+313 \pm 9^\circ$ ($c=0,425$, CHCl_3), $[\alpha]_D=+296 \pm 9^\circ$ ($c=0,47$, EtOH), $[\alpha]_D=+292 \pm 9^\circ$ ($c=0,47$, MeOH). - IR.⁸ (CHCl_3 , gesättigte Lösung): 3605m, 1445w, 1086s, 1075w, 1043w, 1028m, 1007s, 986s, 963m, 938m, 892s. IR.⁸ (KBr): 1467w, 1437m, 1425w, 1361m, 1346m, 1305m, 1281w, 1250w, 1192w, 1157w, 1140w, 1119m, 1090s, 1047m, 1031m, 1011s, 990s, 966s, 939m, 894s, 865w, 842w, 816w, 785w, 764m, 747m. - $^1\text{H-NMR}^8$ (Pyridin- d_5): 1,18 ($d \times d$, $J_{1,2}$ und $J_{2,3}=4$ und 3 , $2\text{H-C}(2)$); 1,5-2,6 (m , $\text{H-C}(1)$, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(6)$, $\text{H-C}(8)$, $2\text{H-C}(5)$, $2\text{H-C}(7)$ und $2\text{H-C}(9)$); 4,36 ($d \times d$, $J_{4C(2),5C(2)}$ bzw. $J_{9C(2),10C(2)}=7$, $J_{3,4C(2)}$ bzw. $J_{1,10C(2)}=4$, $\text{H}^{C(2)}-\text{C}(4)$ und $\text{H}^{C(2)}-\text{C}(10)$); 4,87 (m , $w_{1/2} \approx 5$, $\text{HO}^{C(7)}-\text{C}(4)$ und $\text{HO}^{C(7)}-\text{C}(10)$). - MS. (F, 80°): 168 (7, M^+), 150 (86), 135 (6), 132 (53), 124 (40), 121 (17), 117 (24), 106 (41), 95 (29), 91 (67), 80 (100), 78 (90), 70 (14), 67 (29), 55 (29), 41 (53), 27 (24).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168,08)⁸ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,34 H 9,55%

(-)-1R,3R,4S,6R,8R,10S)-Twistan-4 $C(7)$,10 $C(7)$ -diol ((-)-1) wurde analog aus 997 mg (1,89 mmol) (-)-2 in 71% Ausbeute (224 mg) erhalten, Smp. $220-222^\circ$ (geschlossene Kapillare), $[\alpha]_D=-307 \pm 8^\circ$ ($c=0,675$, CHCl_3), $[\alpha]_D=-298 \pm 8^\circ$ ($c=0,655$, EtOH), $[\alpha]_D=-290 \pm 8^\circ$ ($c=0,655$, MeOH). - IR. und NMR.: vgl. (+)-1.

Herstellung von (+)-1S,3S,4R,6S,8S,10R)-4 $C(7)$,10 $C(7)$ -Dimethylsulfonyloxy-twistan ((+)-3). Eine Lösung von 197 mg (1,17 mmol) (+)-1 in 10 ml Pyridin wurde bei -18° mit 500 μl (ca. 735 mg; 6,45 mmol) Methansulfonylchlorid versetzt. Nach 20 Std. Rühren bei RT. wurde die Lösung in CHCl_3 aufgenommen und die organische Phase mit kalter 2N HCl und ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels verblieben 363 mg (96%) (+)-3, das aus CHCl_3 /Hexan umkristallisiert wurde. Smp. $196-198^\circ$ (geschlossene Kapillare), $[\alpha]_D=+155 \pm 4^\circ$ ($c=1,87$, CHCl_3 ; nach 2mal Umkristallisieren). - IR.⁸ (CHCl_3): 1476w, 1446w, 1415w, 1360s, 1334s, 1173s, 1136w, 1070w, 971w, 958m, 917s, 895s, 856m. - $^1\text{H-NMR}^8$ (CDCl_3): ca. 1,24 (m , $w_{1/2} \approx 8$, $2\text{H-C}(2)$); 1,6-2,4 (m , $\text{H-C}(1)$, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(6)$, $\text{H-C}(8)$, $2\text{H-C}(5)$, $2\text{H-C}(7)$ und $2\text{H-C}(9)$); 3,05 (s, $2\text{CH}_3\text{SO}_3$); 5,03 ($d \times d$, $J_{4C(2),5C(2)}$ bzw. $J_{9C(2),10C(2)}=7$, $J_{3,4C(2)}$ bzw. $J_{1,10C(2)}=4$, $\text{H}^{C(2)}-\text{C}(4)$ und $\text{H}^{C(2)}-\text{C}(10)$). - MS.⁸ (F, 80°): M^+ nicht vorhanden, 228 (28), 149 (5), 132 (82), 121 (4), 117 (30), 104 (16), 91 (100), 79 (34), 67 (14), 55 (11), 41 (17), 29 (7).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2$ (324,18)⁸ Ber. C 44,44 H 6,22% Gef. C 44,62 H 6,23%

(-)-1R,3R,4S,6R,8R,10S)-4 $C(7)$,10 $C(7)$ -Dimethylsulfonyloxy-twistan ((-)-3) wurde aus 196 mg (1,17 mmol) (-)-1 in 99% Ausbeute (373 mg) erhalten, Smp. $194-196^\circ$ (geschlossene Kapillare; aus CHCl_3 /Hexan umkristallisiert), $[\alpha]_D=-156 \pm 4$ ($c=2,27$, CHCl_3). - IR., NMR. und MS.: vgl. (+)-3.

Herstellung von (+)-4,9-Twistadien ((+)-4). Unter Argon wurden 342 mg (1,06 mmol) (+)-3 in 10 ml abs. DMSO^9 mit 2 g (18 mmol) Kalium-*t*-butylat¹⁰ versetzt. Nach 4 Tagen Rühren bei RT. wurde in Wasser gegossen und 3mal mit Äther/Pentan extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. NaHCO_3 - und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Vorsichtiges Abdestillieren der Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonnen und Filtration des Rückstands über Kieselgel in Pentan ergab 22 mg (16%) (+)-4, das bei $70^\circ/14$ Torr sublimiert wurde, $[\alpha]_D=+444 \pm 11^\circ$ ($c=0,71$,

⁸) Von racemischer Verbindung.

⁹) Destilliert über CaH_2 und aufbewahrt über Molekularsieb 4 Å.

¹⁰) Fluka, 2mal sublimiert im HV.

EtOH), $[\alpha]_D = +423 \pm 11^\circ$ ($c=0,72$, CHCl_3). - IR.⁸) (CCl_4): 3045s, 1642w, 1603w, 1465m, 1358s, 1300m, 1280w, 1197m, 1157w, 1057m, 1019m, 959w, 942w, 848m, 714s, 649m. - ¹H-NMR.⁸) (CDCl_3): 1,52 (m, $w_{1/2} \approx 8$, wird zum s durch Einstrahlen bei 2,38 ppm), 2 H-C(2) und 2 H-C(7); 2,38 (m, $w_{1/2} \approx 9$, H-C(1), H-C(3), H-C(6) und H-C(8)); 6,20 (m, $w_{1/2} \approx 8$, wird zum s durch Einstrahlen bei 2,38 ppm, H-C(4), H-C(5), H-C(9) und H-C(10)). - ¹³C-NMR.⁸) (CDCl_3): 28,61 (d, C(1), C(3), C(6) und C(8)); 49,10 (t, C(2) und C(7)); 134,94 (d, C(4), C(5), C(9) und C(10)). - MS.⁸) (E): 132 (39, M^+), 117 (85), 115 (30), 104 (23), 100 (8), 91 (73), 82 (14), 78 (100), 65 (16), 54 (69), 51 (16), 39 (26), 27 (11). - $\text{C}_{10}\text{H}_{12} = 132$ (ber.).

Im weiteren wurden 77 mg (48%) Gemisch der drei Alkohole **6**¹¹), **7**¹²) und **(-)-8**¹³) isoliert. Chromatographie an Kieselgel in Äther/Pentan 3:1 ergab 21 mg eines nicht weiter aufgetrennten Gemischs von **6** und **7** (nach Sublimation bei 49-55°/0,01 Torr) im Verhältnis von ca. 1:3¹⁴), $[\alpha]_D = +124,5 \pm 5^\circ$ ($c=0,47$, CHCl_3). Weiteres Eluieren lieferte 16 mg **(-)-8** (sublimiert bei 50°/0,01 Torr), $[\alpha]_D = -68,5 \pm 3^\circ$ ($c=0,515$, CHCl_3) sowie 21 mg Mischfraktion.

(-)-4,9-Twistadien ((-)-4) wurde wie oben aus 316 mg (0,97 mmol) **(-)-3** in 34% Ausbeute (44 mg) erhalten und bei 70°/14 Torr sublimiert, $[\alpha]_D = -458 \pm 11^\circ$ ($c=0,725$, EtOH), $[\alpha]_D = -423 \pm 10^\circ$ ($c=0,875$, CHCl_3). Die Nebenprodukte **6**, **7** und **(+)-8** wurden in 30proz. Ausbeute (45 mg) gebildet und chromatographisch teilweise getrennt: 10 mg **6/7** (Verhältnis¹⁴) ca. 47:53; $[\alpha]_D = -208 \pm 9^\circ$ ($c=0,245$, CHCl_3), 24 mg **(+)-8**¹³) (sublimiert bei 45°/0,01 Torr; $[\alpha]_D = +73,5 \pm 3^\circ$ ($c=0,95$, CHCl_3)) sowie 11 mg Mischfraktion.

Herstellung von (+)-Twistan ((+)-5). Eine Lösung von 6,4 mg **(+)-4** in 1 ml EtOH wurde mit 100 mg 10proz. Pd/C versetzt und 3 Std. unter leichtem H₂-Überdruck gerührt. Der Katalysator wurde über *Celite* abfiltriert, die äthanolische Lösung in Pentan aufgenommen und mehrmals mit H₂O gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels über eine *Vigreux*-Kolonnen wurde der Rückstand bei 60°/14 Torr sublimiert: 4,7 mg (71%) **(+)-5**, $[\alpha]_D = +419 \pm 17^\circ$ ($c=0,13$, EtOH).

(-)-Twistan ((-)-5) wurde analog aus 14 mg **(-)-4** hergestellt: 11,3 mg (78%), $[\alpha]_D = -437 \pm 12^\circ$ ($c=0,36$, EtOH).

Für die Durchführung von Elementaranalysen danken wir Herrn *D. Manser* (mikroanalytisches Laboratorium der ETHZ), für die Aufnahmen von NMR.-Spektren *Frl. B. Brandenburg* sowie Herrn *K. Hiltbrunner* (Leitung Prof. *J.F.M. Oth*) und für die Aufnahme von Massenspektren Frau *L. Gulgowski* (Leitung Prof. *J. Seibl*).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Nakazaki, K. Naemura, N. Arashiba & M. Iwasaki*, J. Org. Chem. 44, 2433 (1979); *M. Nakazaki, H. Chikamatsu, Y. Hirose & T. Shimizu*, ibid. 44, 1043 (1979).
- [2] *M. Nakazaki, K. Naemura & S. Nakahara*, J. Org. Chem. 43, 4745 (1978).
- [3] *H.-G. Capraro & C. Ganter*, Helv. 59, 97 (1976).
- [4] *K. Adachi, K. Naemura & M. Nakazaki*, Tetrahedron Lett. 1968, 5467.
- [5] *M. Tichý & J. Sicher*, Tetrahedron Lett. 1969, 4609.
- [6] *M. Tichý*, Tetrahedron Lett. 1972, 2001.
- [7] *P. Ackermann & C. Ganter*, Helv. 59, 2531 (1976).
- [8] *P. Ackermann, H. Tobler & C. Ganter*, Helv. 55, 2731 (1972).
- [9] *H. Gerlach*, Helv. 51, 1587 (1968).
- [10] *M. Nakazaki, K. Naemura & Y. Kondo*, J. Org. Chem. 41, 1229 (1976).

¹¹) *4-Twisten-10C⁽⁷⁾-ol (6)*. IR.⁸) (CCl_4): u.a. 3620m, 3465w br., 684s. - MS.⁸): 150 (M^+). - ¹H-NMR.⁸) (CDCl_3): u.a. ca. 6,35 (m, H-C(4) und H-C(5)); 4,19 (m, $\text{H}^{\text{C}(2)}\text{-C}(10)$).

¹²) *4-Protoadamantien-10C⁽⁷⁾-ol (7)*. IR.⁸) (CCl_4): u.a. 3620m, 3360m br., 3035m, 1636w. - ¹H-NMR.⁸) (CDCl_3): u.a. 3,71 (m, $w_{1/2} \approx 6$, $\text{H}^{\text{C}(2)}\text{-C}(10)$); 6,07 ($d \times d$, $J_{4,5} = 9$, $J_{5,6} = 8$, ferner $J = 1,5$, H-C(5)); 6,26 ($d \times d$, $J_{4,5} = 9$, $J_{3,4} = 7$, H-C(4)).

¹³) **(-)-5,10-Didehydroprotoadamantan-4C⁽⁷⁾-ol ((-)-8)**. IR.⁸) (CCl_4): u.a. 3615m, 3460m br., 3025m. - ¹H-NMR.⁸) (CDCl_3): u.a. 4,28 (m, $w_{1/2} \approx 8$, $\text{H}^{\text{O}(2)}\text{-C}(4)$).

¹⁴) Ermittelt anhand der NMR.-Signale von $\text{H}^{\text{C}(2)}\text{-C}(10)$ von **6** und **7**.