

**ZUR SEQUENTIELLEN UMWANDLUNG
VON BICYCLOBUTYLIDENEN IN BICYCLOOCTENE:
SYNTHESE UND UMLAGERUNG FUNKTIONALISierter
SPIRO[3.4]OCTANE**

DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Imelda Meyer
aus Emstek

Göttingen 2001

D7

Referent: Prof. Dr. L. Fitjer

Korreferent: Prof. Dr. A. de Meijere

Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2001

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. L. Fitjer in der Zeit von April 1999 bis April 2001 am Organisch-Chemischen Institut der Georg-August-Universität zu Göttingen durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. L. Fitjer für die Anregung zu diesem Thema, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und zahlreichen fördernden Diskussionen danken.

Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	1
ALLGEMEINER TEIL	9
1 Zur sequentiellen Transformation von unsubstituiertem Bicyclobutyliden: Synthese und Umlagerung mono-bis trimethylierter Spiro[3.4]octanole	9
1.1 Synthese von 5-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (21), 6-Methyl-spiro- [3.4]octan-5-ol (22a,b), 5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (23a,b), 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (24) und 5,6,6-Trimethyl-spiro- [3.4]octan-5-ol (25)	10
1.2 Säurekatalysierte Umlagerung von 21 , 22a , 22b , 23a , 23b , 24 und 25 : 3a-Methyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (56), 6a-Methyl- hexahydro-pentalen-3a-ol (57), (3aR*,6aR*)-6-Methyl-1,2,3,3a,4,6a- hexahydro-pentalen (58), (3aR*,6aR*)-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexa- hydro-pentalen (59), (3aR*,6aR*)-6,6a-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexa- hydro-pentalen (60) und (3aR,6aS*)-Trimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahy- dro-pentalen (61)	14
2 Zur sequentiellen Transformation substituierter Bicyclobutylidene: Versuche zur Synthese von Partialstrukturen der Sesquiterpene (±)-Ceratopicanol (32) und (±)-Ptychanolid (33)	17
2.1 Synthese und sequentielle Transformation von 2,2-Dimethyl-bicyclo- butyliden zu 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (27) und 8,8-Dimethyl- spiro[3.4]octan-5-on (67)	18
2.2 Selektive Darstellung von 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (27) und 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (67) über β-Hydroxyselenide	22
2.2.1 Darstellung von 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (27)	23
2.2.2 Darstellung von 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (67)	25

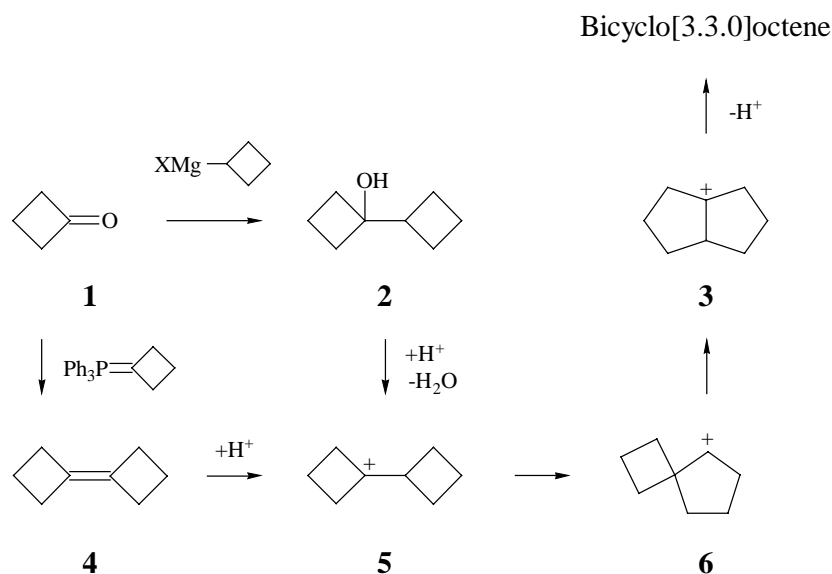
2.3	Säurekatalysierte Umlagerung von 27 , 51 und 67 : 3a,6a-Dimethylhexahydro-pentalen-1-on (30)	26
3	Zur sequentiellen Transformation in komplexe Systeme eingebundener Bicyclobutylidene: Synthese und Umlagerung potentieller Vorläufer von (\pm)-endo-Capnellen (39)	29
3.1	(1R*,2S*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan (40): Darstellung, Epoxidierung, Umlagerung und erschöpfende Methylierung	32
3.2	Synthese von (1R*,4S*,5R*,6R*,2'R*)- (41), (1R*,4S*,5R*,6R*,2'S*)- (42), (1R*,4S*,5R*,6S*,2'R*)- (44) und (1R*,4S*,5R*,6S*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (45)	35
3.3	Synthese von (1R*,4S*,5R*,6S*)- (103) und (1R*,4S*,5R*,6R*)-2'-Methylen-4,3',3'-trimethyl- spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan} (104)	36
3.4	Säurekatalysierte Umlagerung der Alkohole 41 , 42 , 44 und 45 sowie der Olefine 103 und 104 zu linearen Triquinanen	38
3.4.1	Produkte und zeitlicher Verlauf der Umlagerungen von 41 , 42 und 104	40
3.4.2	Produkte und zeitlicher Verlauf der Umlagerungen von 44 , 45 und 103	45
	ZUSAMMENFASSUNG	52
	EXPERIMENTELLER TEIL	56
	Allgemeine Angaben	56
	Arbeitsvorschriften	57
	SPEKTRENANHANG	96

IR-Spektren	96
¹ H-NMR-Spektren	112
¹³ C-NMR-Spektren	134
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	182
LITERATURVERZEICHNIS	190

EINLEITUNG

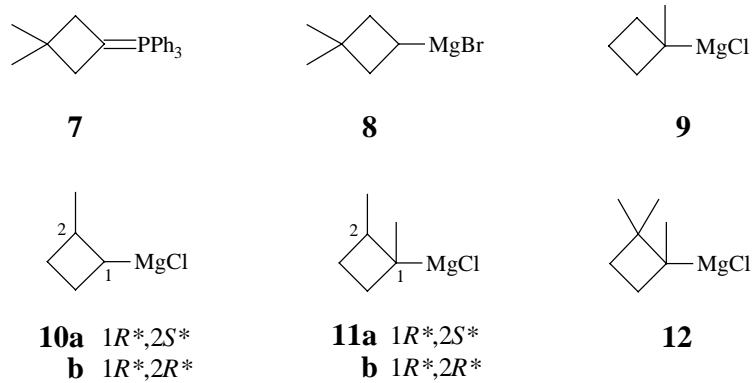
Die säurekatalysierte Umlagerung von Bicyclobutyl-1-olen und Bicyclobutylidenen [2(4)-5-6-3] ist eine potentiell wertvolle Methode zum Aufbau von Bicyclo[3.3.0]octenen¹ (Schema 1). Allerdings können substituierte Vertreter aufgrund der Bildungsweise der benötigten Edukte [1-2(4)] nur über substituierte Cyclobutanone und/oder substituierte Wittig- bzw. Grignard-Reagenzien dargestellt werden.

Schema 1



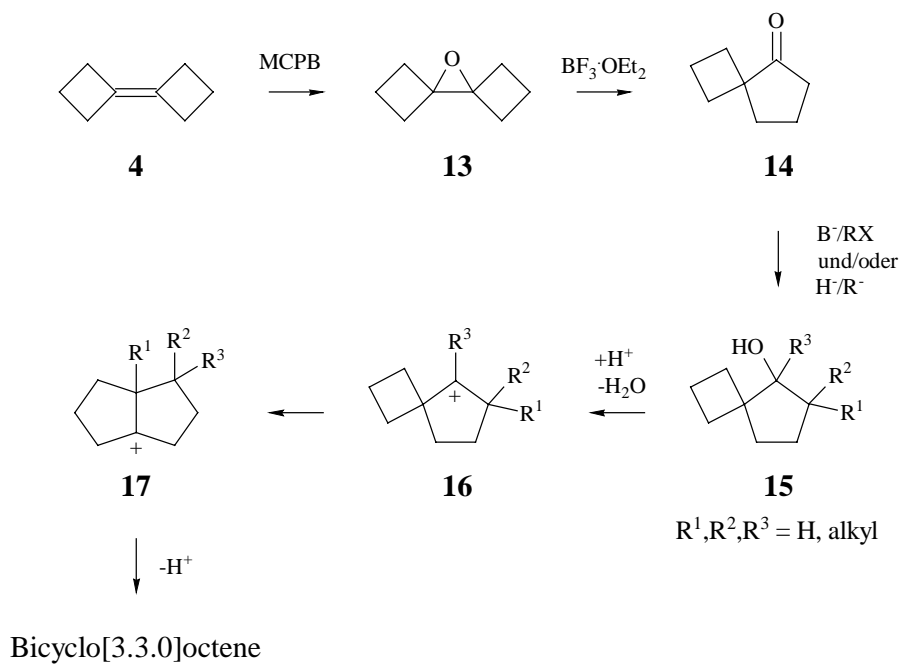
Substituierte Cyclobutanone sind in großer Zahl verfügbar², auf substituierten Cyclobutanen basierende Wittig- und Grignard-Reagenzien dagegen sind rar. Bisher einzige Vertreter sind die in der Abteilung entwickelten Reagenzien **7**³, **8**⁴ und **9**⁵, sowie **10-12**⁶ (Schema 2). Von diesen wurden **7-9** zu Naturstoffsynthesen der Sesquiterpene (\pm)-Ceratopicanol⁷, (\pm)-Hirsuten⁷, (\pm)-Cerapicol⁴, (\pm)-Cuparen⁵ und (\pm)-Herberten⁵ genutzt. Dagegen schlossen mangelnde Selektivität (**10**, **11**) bzw. mangelnde Reaktivität (**12**) eine Verwendung von **10-12** für ähnliche Zwecke aus⁶. Es wäre daher von Vorteil, Substituenten auf andere Weise als über Wittig- oder Grignard-Reagenzien einführen zu können.

Schema 2



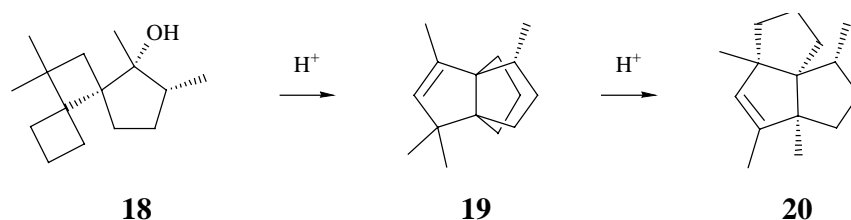
Eine Möglichkeit hierzu ist eine sequentielle Umwandlung von Bicyclobutylidenen in Bicyclooctene unter zwischenzeitlicher Einführung von Substituenten. Hierzu bietet sich an, das Bicyclobutyliden zunächst durch Epoxidierung und Umlagerung in ein Spiro[3.4]octan-5-on zu überführen (**4-13-14**) und dieses dann über Alkylierungs- und/oder Additionsreaktionen so zu modifizieren, daß nach einer zweiten Umlagerung das gewünschte Substitutionsmuster resultiert (**14-15-16-17**) (Schema 3).

Schema 3



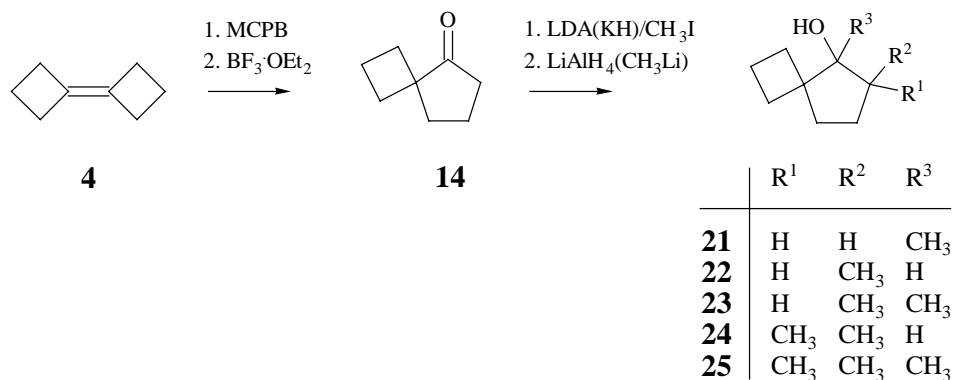
Die Epoxidierung und Umlagerung des Grundkörpers **4** zu Spiro[3.4]octan-5-on (**14**)⁸ (**4-13-14**) sowie die Umlagerung einiger von **14** abgeleiteter Derivate waren bekannt⁹⁻¹⁴. Eindrucksvollstes Beispiel ist die Umlagerung des Dispiro[3.0.4.2]undecan-6-ols **18** zu den Sesquiterpenen Modhephen (**19**) und Isocomen (**20**)¹¹⁻¹⁴ (Schema 4). Gleichwohl stand eine systematische Untersuchung des Synthesepotentials sequentieller Transformationen von Bicyclobutylidenen in Bicyclo[3.3.0]octene noch aus. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde versucht, diese Lücke zu schließen.

Schema 4



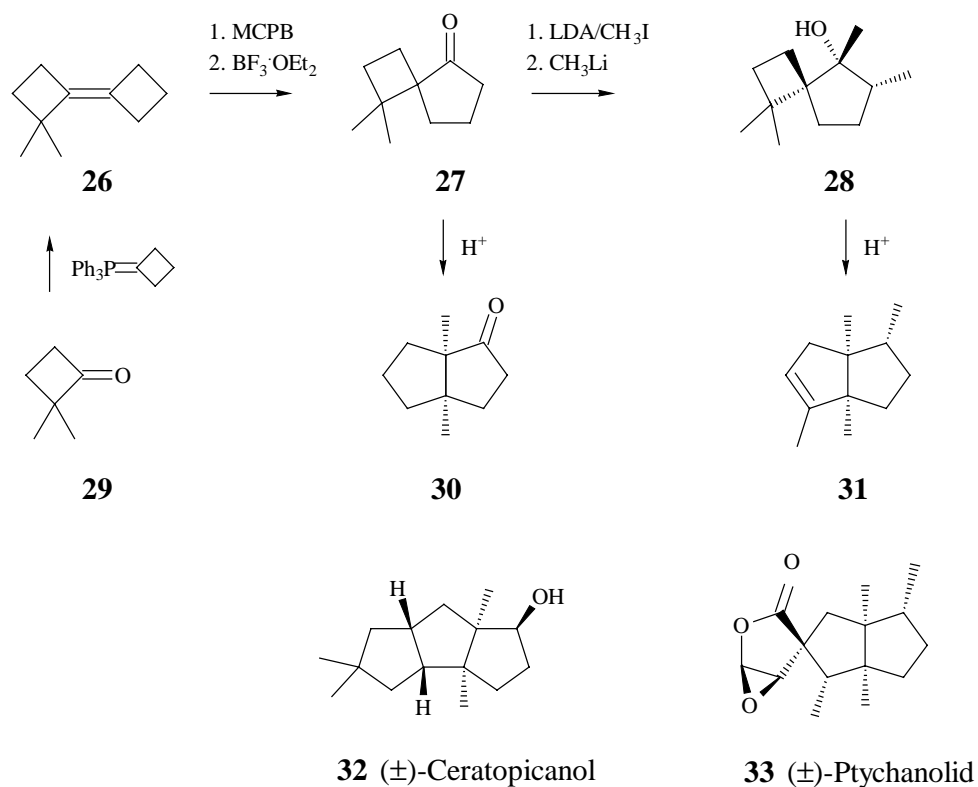
Hierzu war geplant, Spiro[3.4]octan-5-on (**14**) durch Standardreaktionen in die mono- bis trimethylierten Spiro[3.4]octan-5-ole **21-25** zu überführen und diese dann säurekatalysiert in Bicyclo[3.3.0]octene umzulagern (Schema 5). Hierbei rechneten wir in allen Fällen mit eindeutigen Reaktionsabläufen.

Schema 5



Weiterhin sollte versucht werden, aus 2,2-Dimethylcyclobutanon (**29**)⁶ über eine Reaktionsfolge aus Cyclobutylidenierung, Epoxidierung, Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung, Monomethylierung und Addition von Methyllithium das tetramethylierte Spiro[3.4]octan-5-ol **28** darzustellen (**29-26-27-28**) und dieses säurekatalysiert in das tetramethylierte Bicyclo[3.3.0]octen **31** als potentiellen Vorläufer des Sesquiterpens (\pm)-Ptychanolid (**33**)¹⁵ umzulagern. Für dieses Sesquiterpen gibt es bis heute keine Synthese¹⁶. Darüber sollte auch das Keton **27** säurekatalysiert umgelagert werden. Hier erwarteten wir mit **30** die Bildung einer Partialstruktur des Sesquiterpens (\pm)-Ceratopicanol¹⁷ (**32**) (Schema 6).

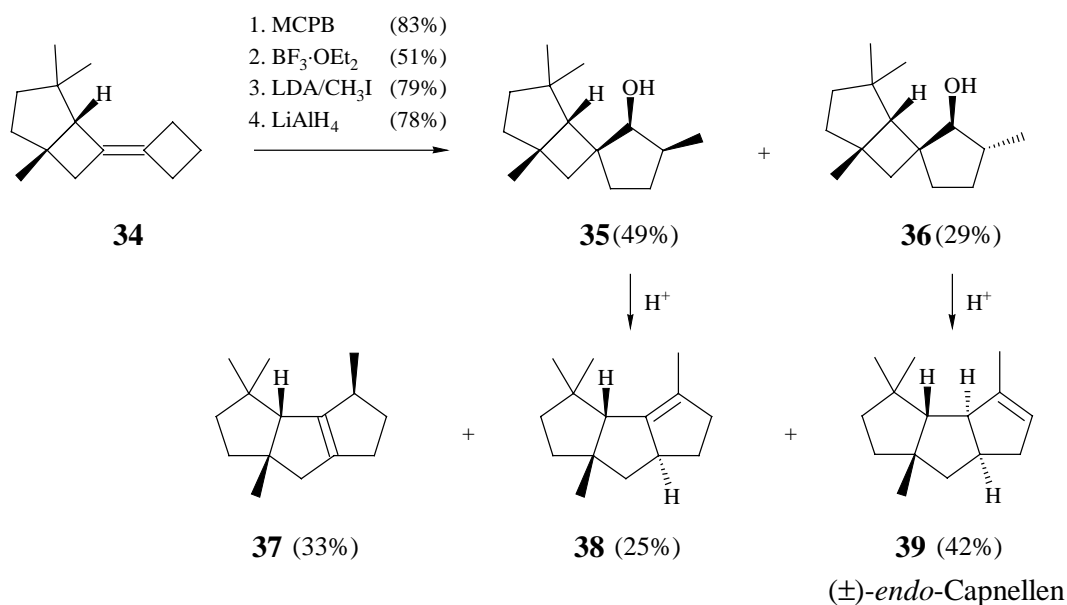
Schema 6



Natürlich war es interessant, die Verwendbarkeit sequentieller Transformationen von Bicyclobutylidenen auch an komplexeren Systemen zu erproben. Hier war aus einer früheren Arbeit bekannt⁶, daß die aus dem Bicyclobutyliden **34** in vier Stufen zugänglichen Alkohole **35** und **36** bei Behandlung mit Säure unter thermodynamischer Kontrolle in identische Gemische

des tricyclopentanoiden Sesquiterpens (\pm)-*endo*-Capnellen¹⁸ (**39**) mit seinen Doppelbindungsisomeren **37** und **38** übergehen (Schema 7).

Schema 7

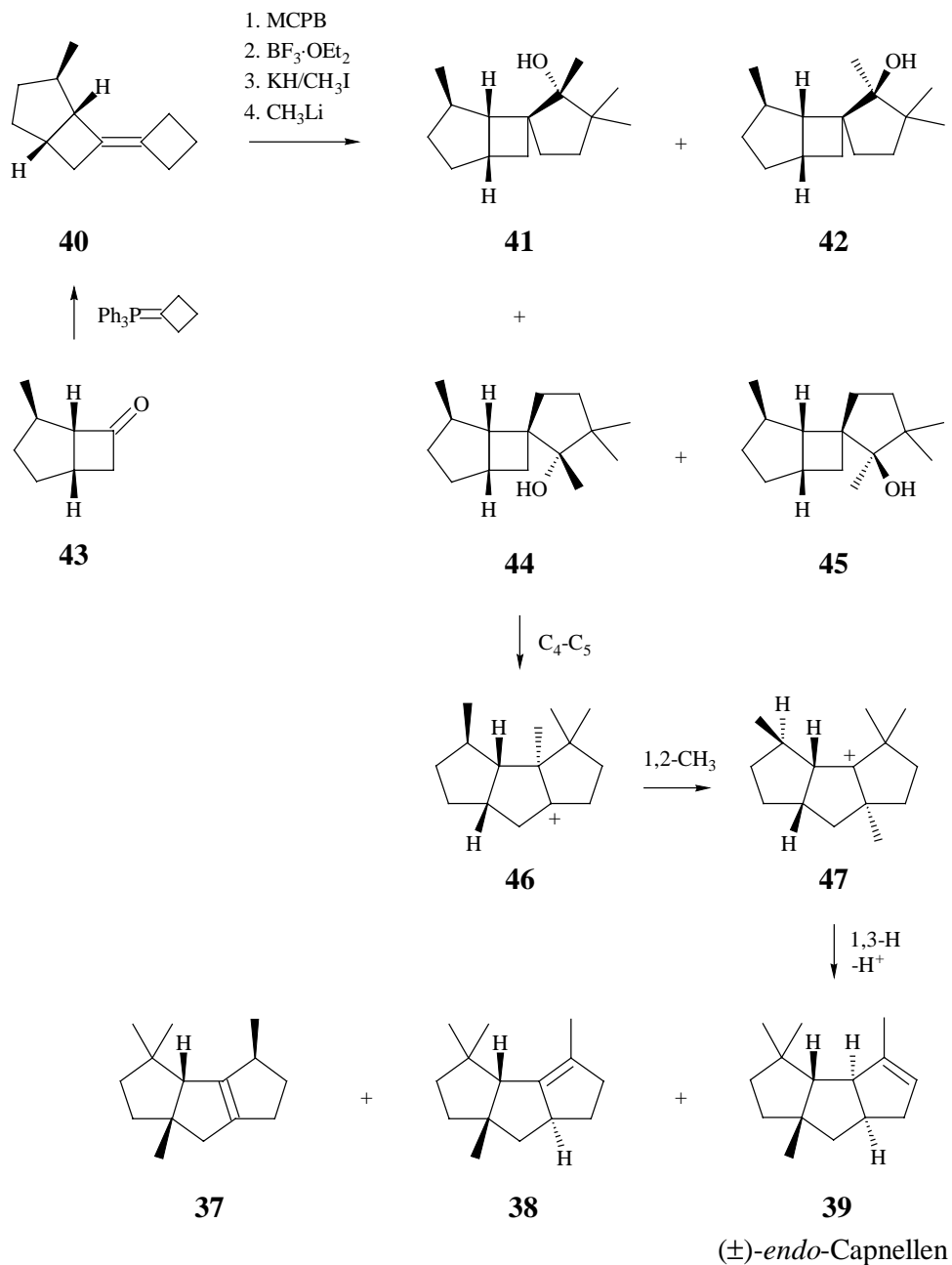


Eine Umlagerung zu demselben Gemisch schien auch bei Alkoholen mit einer gegenüber **35** und **36** spezifisch veränderten Stellung der Methylgruppen möglich. So hatte eine Analyse potentieller Umlagerungswege zu (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) mit unserem Retrosyntheseprogramm CARESY¹⁹ in Verbindung mit HUNTER²⁰ und MM3²¹ ergeben, daß das tricyclische Kation **47** über eine 1,3-Hydridverschiebung mit anschließender Deprotonierung unmittelbar zu **38** und **39**, und damit mittelbar auch zu **37** führen konnte.

Denkbare Edukte für eine Erzeugung von **47** waren die Alkohole **41**, **42**, **44** und **45**, und die Bedingung für einen Erfolg eine regio- und stereospezifische Ringerweiterung zu **46** mit anschließender Methylverschiebung. Aussichtsreichste Kandidaten unter Freie-Ionen-Bedingungen waren damit **44** und **45**, die allerdings wegen der Stereochemie der im Zuge ihrer Synthese notwendigen Epoxidierung und der sich anschließenden Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung nur als Minoritätsprodukte zu erwarten waren. Trotz dieses Risikos sollte **43**²² cyclobutylideniert²³ und das zu erwartende Bicyclobutyliden **40** einer sequenti-

ellen Transformation zu den Alkoholen **41**, **42**, **44** und **45** unterworfen werden (Schema 8). Ferner sollten die den Alkoholen zugrunde liegenden Ketone methyleniert²³ und die Methylenierungsprodukte ebenso wie die Alkohole säurekatalysiert umgelagert werden. Ziel war, in beiden Fällen zu klären, in welcher Weise die Stereochemie der Edukte die Struktur und Stereochemie der Produkte bestimmt. Im günstigsten Fall erwarteten wir eine Bildung von **37**, **38** und **39**, in jedem Fall aber eine Bildung von Triquinanen.

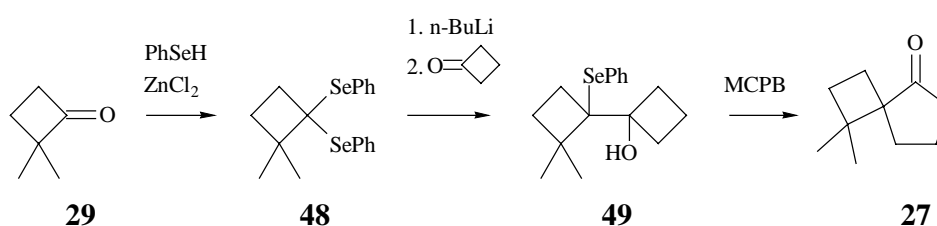
Schema 8



Wie später gezeigt werden wird (vgl. 1), verlief die Synthese und Umlagerung der mono- bis trimethylierten Spiro[3.4]octan-5-ole **21-25** problemlos. Dabei kam es in allen Fällen zu der erwarteten einheitlichen Produktbildung. In Fällen, in denen bekannte Bicyclo[3.3.0]octene gebildet wurden, erwiesen sich die neuen Synthesen den bisher bekannten überlegen.

Schwierigkeiten ergaben sich bei der Synthese des Bicyclobutylidens **26** sowie, nach dessen Epoxidierung, bei der sich anschließenden Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung zu **27** als Vorläufer des tetramethylierten Spiro[3.4]octan-5-ols **28** (vgl. 2). Hier war eine einheitliche Produktbildung nur über eine durch *m*-Chlorperbenzoesäure bewirkte Umlagerung des β -Hydroxyselenids **49** zu erreichen (**29-48-49-27**)²⁴ (Schema 9). Aber auch dann waren die Ausbeuten zu gering, um eine Fortführung der Synthese zu **28** zu erlauben.

Schema 9



Die Versuche zur sequentiellen Transformation des Bicyclobutylidens **40** in (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) (vgl. 3) lieferten ein komplexes Bild. Bereits die Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung nahm nicht den erwarteten Verlauf und lieferte drei statt zwei Ketone. Gleichwohl wurden die Synthesen bis zur Stufe der Alkohole **41**, **42**, **44** und **45** sowie der zugehörigen Olefine fortgeführt. Leider gelang es in keinem Fall, für eine kristallographische Untersuchung geeignete Kristalle zur Klärung der Struktur und Stereochemie zu erhalten. Gleiches gilt für die Umlagerungsprodukte. Die angegebenen Strukturen waren daher in vielen Fällen nur durch umfangreiche NMR-Untersuchungen zu ermitteln und müssen als vorläufig gelten. In keinem Fall bildete sich das erwünschte (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**).

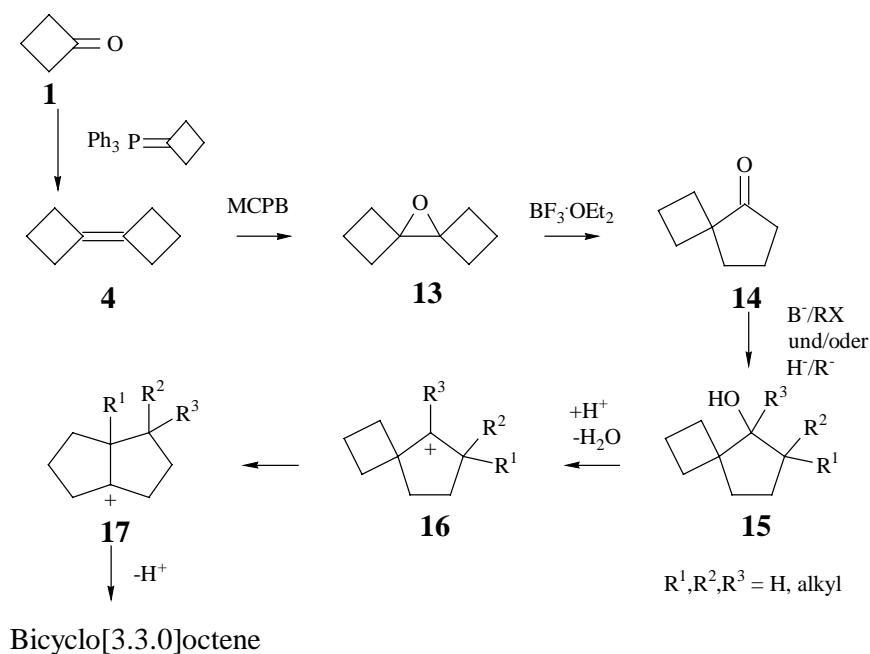
Insgesamt wird die vorliegende Arbeit zeigen, daß eine sequentielle Transformation von Bicyclobutylidenen über Spiro[3.4]octan-5-ole in übersichtlich gelagerten Fällen anderen Methoden zur Darstellung von Bicyclo[3.3.0]octenen überlegen ist. In komplexeren Fällen, insbesondere bei Einbindung des Bicyclobutylidens in höher kondensierte Systeme, ist das Risiko eines Auftretens von der Erwartung abweichender Umlagerungen dagegen erheblich.

ALLGEMEINER TEIL

1 Zur sequentiellen Transformation von unsubstituiertem Bicyclobutyliden: Synthese und Umlagerung mono- bis trimethylierter Spiro[3.4]octan-5-ole

Die säurekatalysierte Umlagerung von Bicyclobutyl-1-olen und Bicyclobutylidenen ist eine potentiell wertvolle Methode zum Aufbau von Bicyclo[3.3.0]octenen. Nachteilig ist, daß substituierte Vertreter aufgrund der Bildungsweise der benötigten Edukte nur über substituierte Cyclobutanone und/oder substituierte Wittig- bzw. Grignard-Reagenzien zugänglich sind. Insbesondere bei letzteren ist die Auswahl beschränkt^{4,5,6}. Als Alternative bietet sich an, das Bicyclobutyliden **4** zunächst durch Epoxidierung und Umlagerung in ein Spiro[3.4]octan-5-on zu überführen (**4-13-14**) und dieses dann durch Alkylierungs- und/oder Additionsreaktionen so zu modifizieren, daß nach einer zweiten Umlagerung das gewünschte Substitutionsmuster resultiert (**14-15-16-17**) (Schema 10).

Schema 10



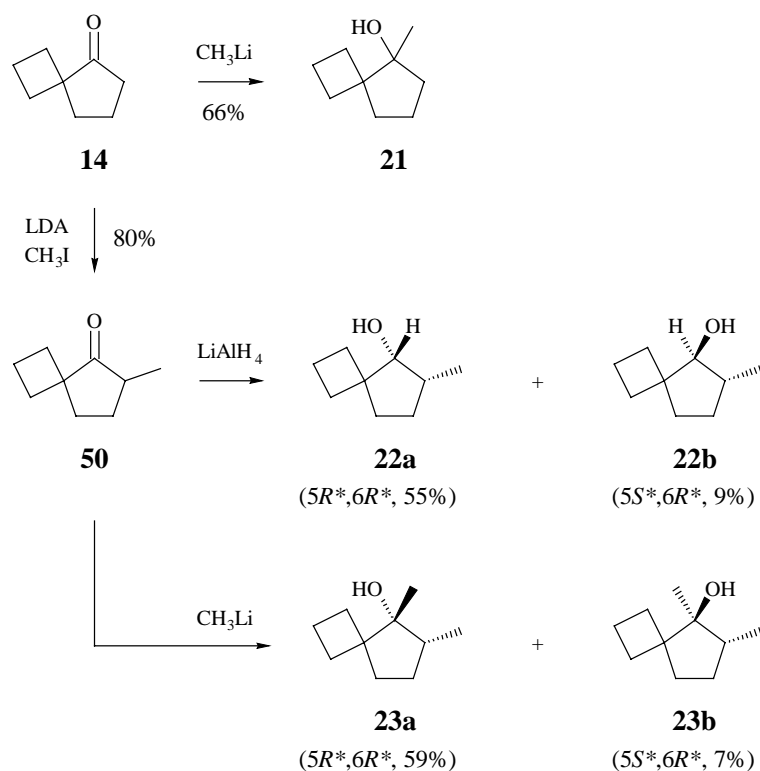
Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollte das Synthesepotential sequentieller Transformationen von unsubstituiertem Bicyclobutyliden²⁵ (**4**) in substituierte Bicyclo[3.3.0]octene durch Synthese und Umlagerung einer Reihe bisher unbekannter mono- bis trimethylierter Spiro[3.4]octan-5-ole **15** geprüft werden. Das hierzu benötigte Spiro[3.4]octan-5-on²⁶ (**14**) wurde auf bekanntem Weg durch Epoxidierung von Bicyclobutyliden (**4**) und anschließender Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung dargestellt⁸.

1.1 Synthese von 5-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**21**), 6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**22a,b**), 5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**23a,b**), 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**24**) und 5,6,6-Trimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**25**)

Zur Darstellung des monomethylierten Alkohols 5-Methylspiro[3.4]octan-5-ol (**21**) wurde Spiro[3.4]octan-5-on (**14**) mit einem Moläquivalent einer 0.5 M Lösung von Methyl-lithium in Ether 15 min bei 0 °C gehalten. Aufarbeitung und Chromatographie lieferten den gewünschten Alkohol in einer Ausbeute von 66% (Schema 11). Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 21) zeigt bei $\delta = 1.21$ ppm das erwartete Singulett für die eingeführte Methylgruppe. Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 88) belegt mit Resonanzen bei $\delta = 22.59$ (C_{prim}) und 80.31 (C_{quart}) sowohl die Einführung einer Methylgruppe als auch das Vorliegen eines tertiären Alkohols.

Zur Darstellung der ebenfalls monomethylierten Alkohole (5R*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**22a**) und (5S*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**22b**) mußte **14** zuerst monomethyliert und dann reduziert werden (Schema 11). Dabei erwies sich als vorteilhaft, zur Generierung des Lithiumenolats genau ein Moläquivalent Lithiumdiisopropylamin (LDA) zu verwenden. Unter diesen Bedingungen war der Umsatz zwar unvollständig, dafür war der Anteil an dimethyliertem Produkt gering. Ein präparativer Ansatz mit je einem Moläquivalent LDA und **14** und 5 Moläquivalenten Methyljodid enthielt laut gaschromatographischer Analyse nach 2.5 h bei -25 °C neben 8% Ausgangsprodukt 89% 6-Methyl- (**50**) und 3% 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**51**). Aufarbeitung und Chromatographie lieferte das gewünschte **50** in einer Ausbeute von 80%. Daß es sich bei dem isolierten Produkt tatsächlich um **50** handelte, machte bereits das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 44) deutlich. Es zeigt für die eingeführte Methylgruppe ein Dublett bei $\delta = 1.06$ ppm.

Schema 11



Zur Reduktion wurde das monomethylierte Keton **50** mit zwei Moläquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in Ether solange unter Rückfluß gekocht, bis eine begleitende gaschromatographische Analyse vollständigen Umsatz anzeigte (1 h). Aufarbeitung und Chromatographie lieferte zwei stereoisomere Alkohole in isolierten Ausbeuten von 55 bzw. 9%. Beide Verbindungen zeigten in ihren IR-Spektren (Abb. 15 und 16) Banden für freie [3620 cm^{-1} (**22a** und **22b**)] und assoziierte OH-Valenzschwingungen [$3600\text{-}3140$ (**22a**) und $3580\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ (**22b**)] und in ihren ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 91 und 92) Resonanzen für sekundäre Alkohole [$\delta = 82.19$ (C_{tert}) (**22a**) und 85.33 (C_{tert}) (**22b**)]. Zur stereochemischen Zuordnung wurde der γ -gauche-Effekt²⁷, d.h. der Hochfeldshift der ^{13}C -Resonanzen von 1,2-*cis*-orientierten Substituenten herangezogen. Danach stehen die Hydroxyl- und Methylgruppe im Majoritätsalkohol **22a** [$\delta = 14.39$ (C_{prim})] *cis*, im Minoritätsalkohol **22b** [$\delta = 19.08$ (C_{prim})] *trans*.

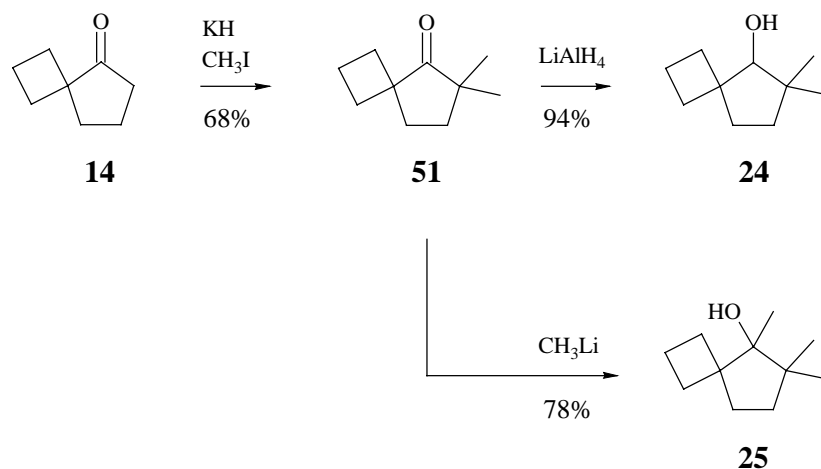
Durch Addition von Methyllithium an das monomethylierte Keton **50** sollten nun die beiden dimethylierten Alkohole ($5R^*,6R^*$)-5,6-Dimethyl-spiro[4.3]octan-5-ol (**23a**) und ($5S^*,6R^*$)-5,6-Dimethyl-spiro[4.3]octan-5-ol (**23b**) dargestellt werden (Schema 11). Dazu

wurde **50** mit einem Moläquivalent einer 0.5 M Lösung von Methyllithium in Ether versetzt und 15 min bei 0 °C gehalten. Aufarbeitung und Chromatographie lieferte auch hier zwei stereoisomere Alkohole in isolierten Ausbeuten von 59 bzw. 7%. Beide Verbindungen zeigten in ihren IR-Spektren (Abb. 13 und 14) Banden für freie [3610 cm⁻¹ (**23a** und **23b**)] und assoziierte OH-Valenzschwingungen [3590–3120 (**23a**) und 3600–3100 cm⁻¹ (**23b**)], in ihren ¹³C-NMR-Spektren (Abb. 89 und 90) Resonanzen für tertiäre Alkohole [δ = 81.19 (C_{quart}) (**23a**) und 80.37 (C_{quart}) (**23b**)].

Zur Klärung der Stereochemie wurden zunächst die Methylgruppen über ¹³C-¹H-Korrelationen (Abb. 119 und 120) als gekoppelt oder ungekoppelt identifiziert. Anschließend wurde wiederum nach γ -gauche-Effekten abgefragt, diesmal allerdings nicht mit der gekoppelten, sondern mit der ungekoppelten Methylgruppe als stereochemischer Sonde. Dies war deswegen erforderlich, weil die gekoppelte Methylgruppe in beiden Konfigurationen einen γ -gauche-Effekt erfährt. Das Ergebnis war eindeutig: im Majoritätsalkohol **23a** stehen die ungekoppelte (δ = 20.70) und die gekoppelte Methylgruppe (δ = 13.26) *trans*, im Minoritätsalkohol **23b** stehen die ungekoppelte (δ = 16.60) und die gekoppelte Methylgruppe (δ = 14.79) *cis*. Die Selektivitäten bei der Addition von Hydrid und Methyl sind daher die gleichen. In beiden Fällen erfolgt die Übertragung bevorzugt von der sterisch weniger gehinderten Seite.

Zur Darstellung des dimethylierten Alkohols 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**24**) mußte das Keton **14** zunächst erschöpfend methyliert und dann reduziert werden (Schema 12). Dazu wurde **14** mit je drei Moläquivalenten Kaliumhydrid und Methyljodid in wasserfreiem Ether solange bei 0 °C gehalten, bis eine begleitende gaschromatographische Kontrolle vollständigen Umsatz anzeigte (45 min). Aufarbeitung und Destillation lieferten das gewünschte 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**51**) in einer Ausbeute von 68%. Daß es sich bei dem isolierten Produkt tatsächlich um **51** handelte, machte bereits das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 33) deutlich. Es zeigte für die neu eingeführten Methylgruppen ein Singulett bei δ = 0.96 ppm.

Schema 12



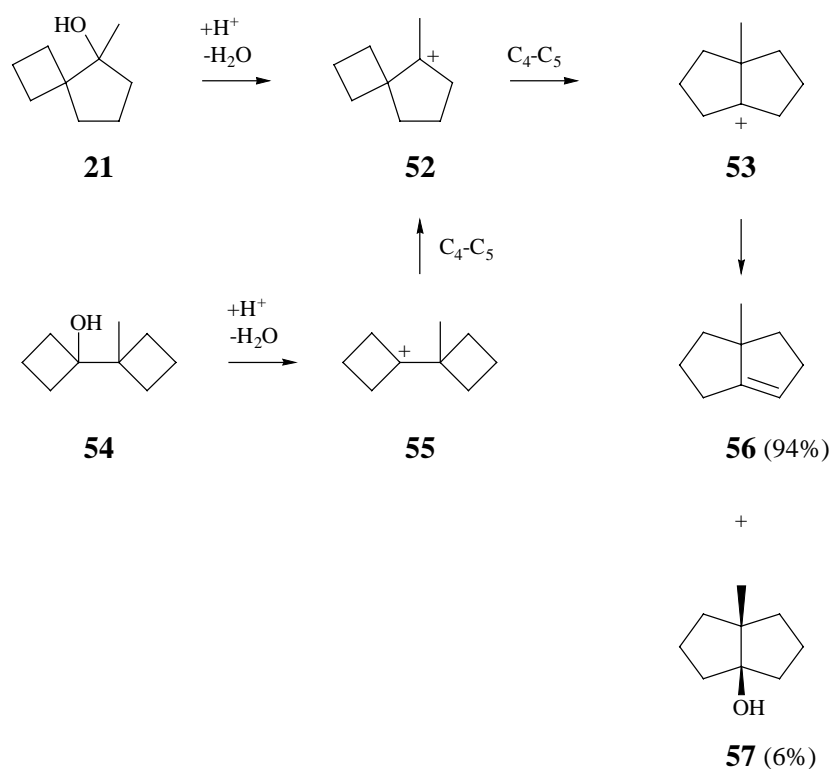
Zur Reduktion wurde **51** mit zwei Moläquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in Ether solange unter Rückfluß erhitzt, bis eine gaschromatographische Kontrolle vollständigen Umsatz anzeigte (1 h). Aufarbeitung und Chromatographie lieferte das gewünschte Spiro[4.3]-octan-5-ol **24** in einer Ausbeute von 94%. Wie schon bei **22a,b** zeigten sich auch bei **24** im IR-Spektrum (Abb. 2) Banden für eine freie (3620 cm^{-1}) sowie für assoziierte OH-Valenzschwingungen ($3600\text{--}3120\text{ cm}^{-1}$) und im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 77) die Resonanz für einen sekundären Alkohol [$\delta = 86.66$ (C_{tert})].

Die Umsetzung des Ketons **51** mit einem Moläquivalent einer 0.5 M Lösung von Methylithium in Ether lieferte innerhalb 15 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ den trimethylierten Alkohol 5,6,6-Trimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**25**) (Schema 12). Nach Aufarbeitung und Chromatographie lag die isolierte Ausbeute bei 78%. Auch hier finden sich im IR-Spektrum (Abb. 3) Banden für eine freie (3620 cm^{-1}) sowie für assoziierte OH-Valenzschwingungen ($3600\text{--}3180\text{ cm}^{-1}$). Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 35) zeigt u.a. drei Singulets für die Methylgruppen ($\delta = 0.78, 0.92, 1.06$) und das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 78) die Resonanz für einen tertiären Alkohol [$\delta = 83.08$ (C_{quart})].

1.2 Säurekatalysierte Umlagerung von 21, 22a, 22b, 23a, 23b, 24 und 25: 3a-Methyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (56), 6a-Methyl-hexahydro-pentalen-3a-ol (57), (3aR*,6aR*)-6-Methyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (58), (3aR*,6aR*)-3a,6-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexa-hydro-pentalen (59), (3aR*,6aR*)-6,6a-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (60) und (3aR*,6aS*)-3a,6,6a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (61)

Nachdem die mono- bis trimethylierten Spiro[3.4]octan-5-ole **21**, **22a**, **22b**, **23a**, **23b**, **24** und **25** erfolgreich synthetisiert waren und in ausreichender Menge zur Verfügung standen, sollten sie säurekatalysiert umgelagert werden, um so das Potential einer sequentiellen Umwandlung von unsubstituiertem Bicyclobutyliden (**4**) in mono- bis trimethylierte Bicyclo[3.3.0]octene (Hexahydropentalene) auszuloten. Zur experimentellen Realisierung wurden die Spiro[3.4]octan-5-ole mit jeweils einem Moläquivalent einer 0.074-molaren Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure in Benzol versetzt und 3 h bei 70 °C gehalten. Dabei bildete sich, außer bei **21**, jeweils ein einziges Produkt. Die gebildeten Produkte wurden gaschromatographisch isoliert und spektroskopisch identifiziert.

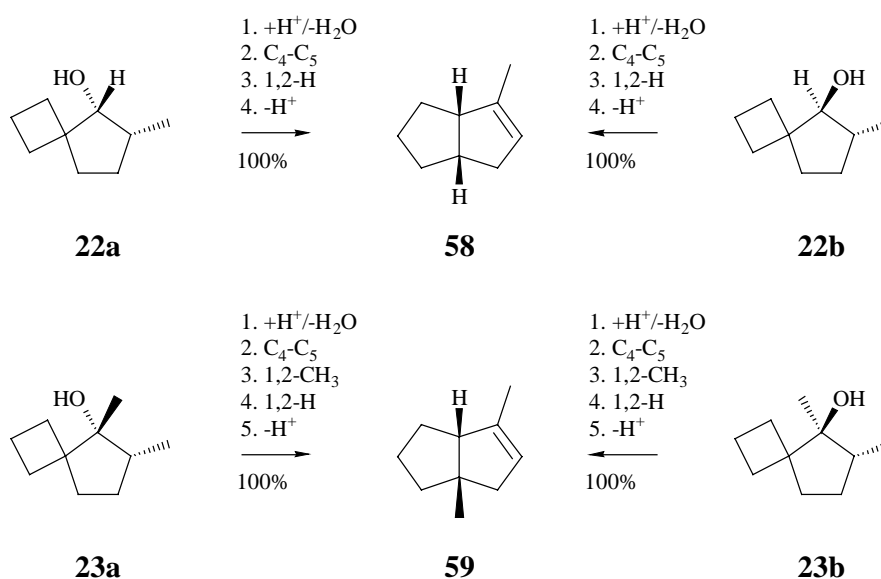
Schema 13



5-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**21**) lieferte als einziger Alkohol mit 3a-Methyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen⁵ (**56**) in 94% Ausbeute ein Brückenkopfolefin und mit 6a-Methyl-hexahydro-pentalen-3a-ol⁵ (**57**) in 6% Ausbeute einen tertiären Alkohol (Schema 13). Dieses Ergebnis ist das gleiche wie bei der bereits früher untersuchten säurekatalysierten Umlagerung von 1'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol⁵ (**54**) und war aufgrund ab **52** identischer Intermediate (**21-52-53** bzw. **54-55-52-53**) zu erwarten. Wahrscheinlich läßt sich, wie bei **54** beobachtet, die Bildung von **57** durch Umlagerung mit Thionylchlorid in Pyridin unterdrücken. Dieses wurde jedoch nicht erprobt.

Unabhängig von ihrer Stereochemie lieferten die Alkohole **22a** und **22b** sowie **23a** und **23b** jeweils dasselbe Produkt (Schema 14). Dabei handelte es sich nach Ausweis ihrer spektroskopischen Daten um die *cis*-konfigurierten Hexahydropentalene **58**²⁸⁻³² bzw. **59**³³⁻³⁶, die ebenfalls bereits früher durch säurekatalysierte Umlagerung aus entsprechend substituierten Bicyclobutyl-1-olen erhalten worden waren⁵. Ob die Umlagerungen auf den angegebenen kürzesten Wegen erfolgen oder ob zwischenzeitlich Deprotonierungen und Reprotonierungen auftreten, muß offenbleiben. In jedem Fall scheint sicher, daß die Umlagerungen thermodynamisch kontrolliert ablaufen.

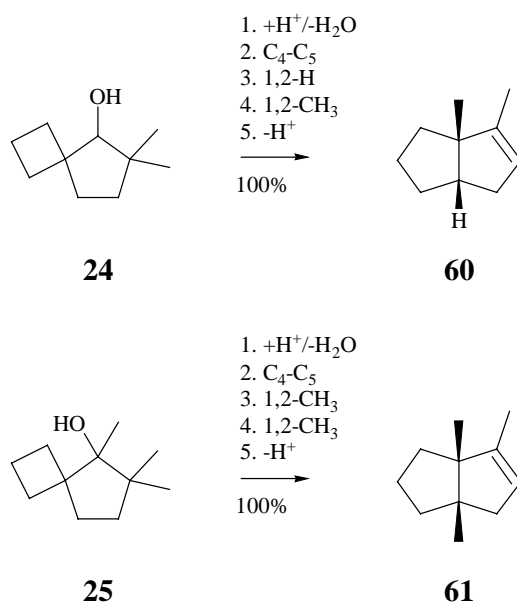
Schema 14



Das dimethylierte Spiro[3.4]octan-5-ol **24** lieferte als einziger Alkohol ein neues Produkt. Hierbei handelte es sich nach Ausweis seiner spektroskopischen Daten um das Hexahy-

dropentalen **60** (Schema 15). So zeigt sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 37) u.a. ein Singulett bei $\delta = 1.05$ für eine Methylgruppe am Brückenkopf, ein bei $\delta = 1.57$ zentriertes Multipllett für eine vinylich gebundene Methylgruppe sowie ein breites Singulett bei $\delta = 5.12$ für ein vinylich gebundenes Proton. Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 80) ist mit der angegebenen Struktur vereinbar. Es zeigt die nach Anzahl und Lage zu erwartenden zehn Resonanzen für zwei primäre, vier sekundäre, zwei tertiäre und zwei quartäre Kohlenstoffatome, darunter die charakteristischen Resonanzen für ein trisubstituiertes Olefin [$\delta = 122.30$ (C_{tert}) und 145.33 (C_{quart})].

Schema 15



Das trimethylierte Spiro[3.4]octan-5-ol **25** lieferte in quantitativer Ausbeute das bekannte Hexahydropentalen **61**. Seine spektroskopischen Daten stimmten mit Literaturdaten⁵ überein. Auch bei **24** und **25** ist nicht auszuschließen, daß die Umlagerungen nicht auf den angegebenen kürzesten Wegen, sondern unter zwischenzeitlicher Deprotonierung und Reprotonierung erfolgen. In jedem Fall sind sie auch hier thermodynamisch kontrolliert.

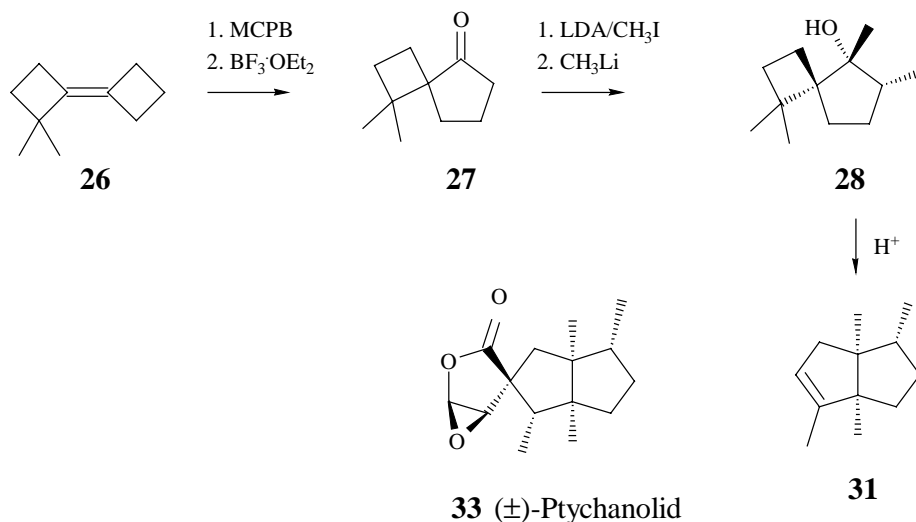
Insgesamt ist festzustellen, daß die sequentielle Transformation von unsubstituiertem Bicyclobutyliden (**4**) zu den mono- bis trimethylierten Bicyclo[3.3.0]octenen (Hexahydropentalenen) **56**, **58**, **59** und **61** der direkten Transformation entsprechender mono- bis trimethylierter Bicyclobutyl-1-ole überlegen ist. Der Grund dafür ist, daß die zur Umlagerung eingesetzten mono- bis trimethylierten Spiro[3.4]octan-5-ole **21**, **22a,b**, **23a,b** und **25** leicht und mit

Standardreagenzien darstellbar sind. Dieses gilt für die entsprechenden mono- bis trimethylierten Bicyclobutyl-1-ole nicht. Die Umlagerungen selbst verlaufen in beiden Fällen gleich effektiv.

2 Zur sequentiellen Transformation substituierter Bicyclobutylidene: Versuche zur Synthese von Partialstrukturen der Sesquiterpene (\pm)-Ceratopicanol (**32**) und (\pm)-Ptychanolid (**33**).

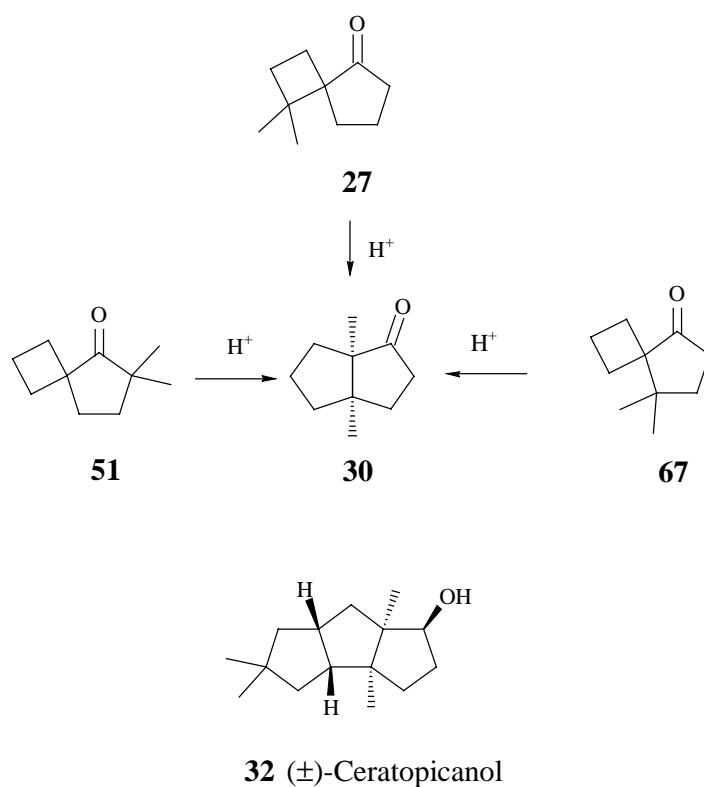
Wie unter 1 gezeigt, ist die sequentielle Transformation von unsubstituiertem Bicyclobutyliden (**4**) über Spiro[3.4]octan-5-on (**14**) eine präparativ einfache und ergiebige Methode zur Darstellung mono- bis trimethylierter Bicyclo[3.3.0]octene (Hexahydropentalene). Höher als trimethylierte Vertreter lassen sich mit **4** allerdings nicht darstellen. Hierzu benötigt man methylierte Bicyclobutylidene. Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit sollte daher versucht werden, das bisher unbekannte 2,2-Dimethyl-bicyclobutyliden (**26**) darzustellen und über eine Reaktionsfolge aus Epoxidierung, Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung, Monomethylierung und Addition von Methyllithium so zu modifizieren (**26-27-28**), daß aus einer abschließenden säurekatalysierten Umlagerung ein tetramethyliertes Bicyclo[3.3.0]octen resultieren mußte (Schema 16). Wunschprodukt war das all-*cis*-konfigurierte Bicyclo-[3.3.0]octen **31** als Partialstruktur und potentieller Vorläufer von (\pm)-Ptychanolid¹⁵. Für dieses Sesquiterpen gibt es bis heute keine Synthese¹⁶ (Schema 16).

Schema 16



Darüber hinaus sollte versucht werden, auch die Spiro[3.4]octan-5-one **27**, **51** und **67** einer säurekatalysierten Umlagerung zu unterwerfen (Schema 17). Hier erwarteten wir eine Bildung des bicyclischen Ketons **30** als Partialstruktur des Sesquiterpens (\pm)-Ceratopicanol¹⁷ (**32**) und damit Hinweise auf dessen mögliche Synthese.

Schema 17

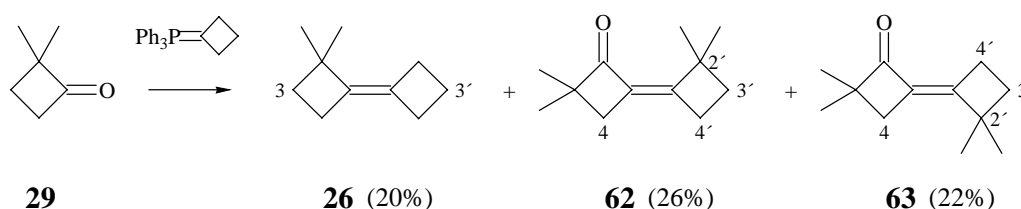


Wie nachstehend gezeigt werden wird, konnte die geplante Synthese nicht bis zur Stufe des Alkohols **28** gefördert werden. Dies lag an Schwierigkeiten bei der Darstellung von **27** (vgl. 2.1), die sich auch durch alternativ erprobte Wege über β -Hydroxyselenide (vgl. 2.2) nur teilweise beheben ließen. Die prospektierte Umlagerung von **27** gelang nicht, **30** ließ sich allerdings durch Umlagerung der Ketone **51** und **67** darstellen (vgl. 2.3).

2.1 Synthese und sequentielle Transformation von 2,2-Dimethyl-bicyclobutyliden (26) zu 1,1-Dimethyl-spiro[4.3]octan-5-on (27) und 8,8-Dimethyl-spiro[4.3]octan-5-on (67)

Die Synthese des zur sequentiellen Transformation zu **27** benötigten 2,2-Dimethyl-bicyclobutylidens (**26**) sollte durch Cyclobutylidenierung²³ von 2,2-Dimethyl-cyclobutanon (**29**) erfolgen (Schema 18). Zur experimentellen Realisierung versetzte man eine aus 4-Brombutyl-triphenylphosponiumbromid mit 2 Moläquivalenten Kalium-tert-butanolat generierte Suspension von Cyclobutyliden-triphenylphosphoran²³ in Benzol bei 70°C mit 0.83 Moläquivalenten **29**⁶ und verfolgte den Fortgang der Reaktion gaschromatographisch. Nach 3 h war **29** umgesetzt und ein 51 : 17 : 13 Gemisch aus drei Produkten entstanden. Bei dem Hauptprodukt handelte es sich um das erwünschte 2,2-Dimethyl-bicyclobutyliden (**26**), bei den Nebenprodukten um die stereoisomeren 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyl-2-one **62** und **63**. Der Versuch einer destillativen Trennung mißlang. Eine daraufhin durchgeführte chromatographische Trennung lieferte **26**, **62** und **63** in Reinausbeuten von 20, 26 und 22% bezogen auf eingesetztes Keton.

Schema 18



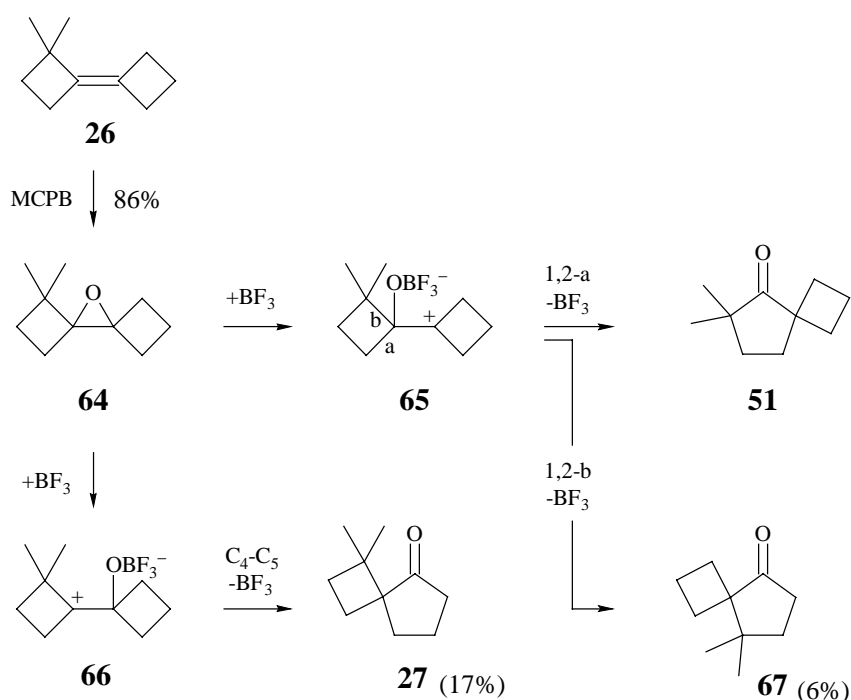
Von den genannten Produkten gab sich das Bicyclobutyliden **26** bereits im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 38) durch charakteristische Resonanzen für die Methylgruppen ($\delta = 1.16$, s, 6H) sowie die Protonen an C-3 ($\delta = 1.66$, t, $J = 8$ Hz, 2H) und C-3' ($\delta = 1.94$, quint, $J = 9$ Hz, 2H) zu erkennen. Die allylischen Methylengruppen zeigten komplexe Multipletts ($\delta = 2.36$, 2.54, 2.64, je 2H). Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 81) bestätigt die angegebene Struktur. Es zeigt die zu fordernden neun Resonanzen für zwei magnetisch äquivalente primäre, sowie fünf sekundäre und drei quartäre Kohlenstoffatome, darunter die charakteristischen Resonanzen für ein tetrasubstituiertes Olefin [$\delta = 128.19$ und 137.37 (C_{quart})].

Die hier nicht erwarteten Kondensationsprodukte **62** und **63** zeigen in den IR-Spektren (Abb. 6 und 7) eine starke Bande für eine C=O-Valenzschwingung [1745 (**62**), 1750 cm⁻¹ (**63**)], und in den ¹H-NMR-Spektren (Abb. 39 und 40) neben einem bereits bei **26** beobachteten Triplett für die Protonen an C-3' [δ = 1.86, t, J = 8 Hz, 2H (**62**), 1.84, t, J = 8 Hz, 2H (**63**)] zwei Singuletts für die Methylgruppen [δ = 1.18, 1.30, je 6H (**62**), 1.16, 1.20, je 6H (**63**)], ein Triplett für die Protonen an C-4 [δ = 2.20, t, J = 4 Hz, 2H (**62**), 2.30, t, J = 4 Hz, 2H (**63**)] sowie ein Multiplett für die Protonen an C-4' [δ = 2.56, m, 2H (**62**), 2.86, m, 2H (**63**)]. In Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen finden sich in den ¹³C-NMR-Spektren (Abb. 82 und 83) acht Resonanzen für zwei primäre, drei sekundäre und fünf quartäre Kohlenstoffatome, darunter Resonanzen für eine Carbonylgruppe [δ = 203.39 (C_{quart}) (**62**), 206.35 (C_{quart}) (**63**)] sowie ein tetrasubstituiertes Olefin [δ = 133.74, 162.52 (C_{quart}) (**62**), 132.70, 160.32 (C_{quart}) (**63**)]. Zur Ermittlung der Stereochemie haben wir die chemischen Verschiebungen der Protonen der Methylgruppen an C-2' [δ = 1.30 (**62**), 1.20 (**63**)] und der Protonen an C-4' [δ = 2.56 (**62**), 2.86 (**63**)] herangezogen und die jeweils bei tieferem Feld liegende Resonanz den zur Carbonylgruppe *syn*-orientierten Protonen zugeschrieben. Bezüglich des Bildungsmechanismus von **62** und **63** ist klar, daß Cyclobutyliden-triphenylphosphoran gegenüber **29** nicht nur als Nucleophil sondern auch als Base gewirkt haben mußte. Ersetzte man das zur Generierung des Phosphorans eingesetzte Kalium-tert-butylat durch Phenyllithium, so bildeten sich bei der anschließenden Umsetzung mit **29** anstelle der Kondensationsprodukte **62** und **63** die entsprechenden Additionsprodukte.

Zur Synthese des für Umlagerungsversuche und als Intermediat zur Darstellung von **28** benötigten 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ons (**27**) sollte das Bicyclobutyliden **26** zunächst epoxidiert und dann einer Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung¹ unterworfen werden (Schema 19). Die Epoxidierung von **26** gelang problemlos. Mit 1.25 Moläquivalenten *m*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan war die Umsetzung nach 15 min komplett. Aufarbeitung und Chromatographie lieferten das gewünschte Epoxid **64** in einer Ausbeute von 86%. Sein ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 41) zeigt Resonanzen für insgesamt sechzehn Protonen, darunter zwei Singuletts (δ = 1.06 und 1.08, je 3 H) für die Methylgruppen. Sein ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 84) belegt mit Resonanzen bei δ = 67.77 (C_{quart}) und 71.61 (C_{quart}) das Vorliegen eines unsymmetrisch substituierten Oxirans.

Zur Umlagerung wurde **64** in Dichlormethan gelöst und bei 0°C mit 0.06 Moläquivalenten einer 48%-igen Lösung von Bortrifluoridetherat in Cyclohexan versetzt. Laut gaschromatographischer Analyse war **64** nach 15 min vollständig umgesetzt. Allerdings waren nicht ein, sondern zwei Produkte entstanden. Aufarbeitung und Chromatographie lieferten diese Produkte in isolierten Ausbeuten von 17 und 6%. Laut spektroskopischer Daten war keines von ihnen mit dem unter 1.1 beschriebenen 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**51**) identisch. Damit war ein Entscheid aufgrund von Symmetrieüberlegungen einfach. Bei dem Hauptprodukt mit zehn ^{13}C -Resonanzen (Abb. 85) mußte es sich um 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**27**), bei dem Nebenprodukt mit lediglich acht ^{13}C -Resonanzen (Abb. 86) dagegen um 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**67**) handeln. In Übereinstimmung damit zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **67** ebenso wie das von **51** eine für periphere Kohlenstoffatome unsubstituierter spiroanellierter Cyclobutane charakteristische Resonanz⁴⁵ bei hohem Feld [$\delta = 14.36$ (C_{sek}) (**67**), 15.86 (C_{sek}) (**51**)], die bei **27** fehlt. Die Ergebnisse zeigen, daß **64** von Bortrifluoridetherat unspezifisch geöffnet wird [**64-66(65)**], daß **65** allerdings unter selektiver 1,2-Verschiebung der höher substituierten Bindung weiterreagiert. Gleichwohl war das Ergebnis der Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung aufgrund der geringen Ausbeuten an **27** und **67** wenig befriedigend. Wie später gezeigt werden wird (vgl. 2.3) waren **27** wie **67** als Objekte einer säurekatalysierten Keton-Keton-Umlagerung interessant. Wir haben daher nach anderen Wegen gesucht, diese Verbindungen darzustellen.

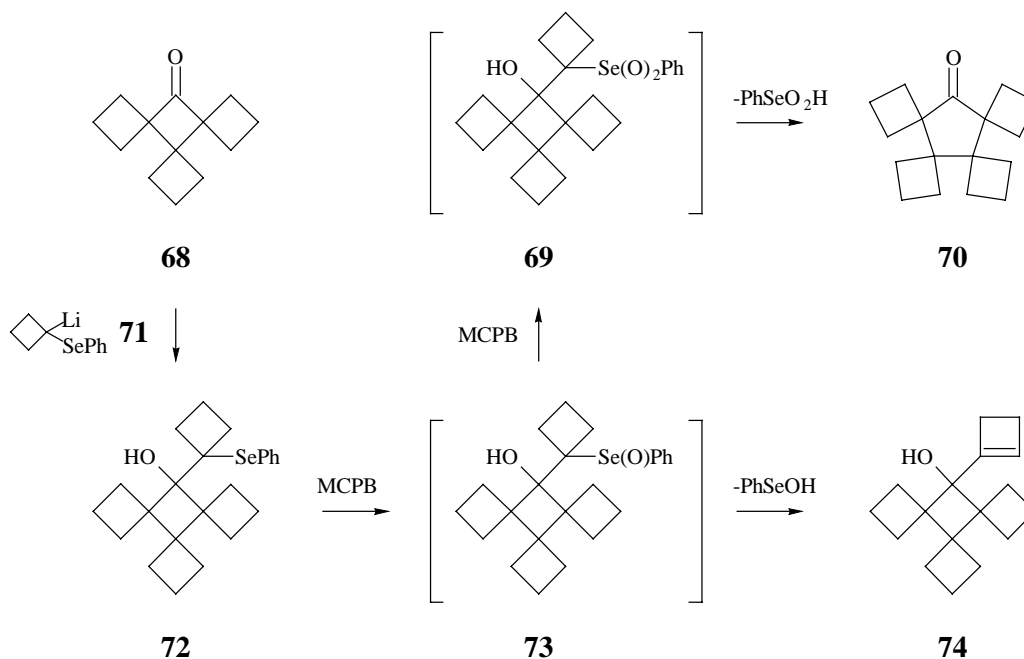
Schema 19



2.2 Selektive Darstellung von 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (27) und 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (67) über β -Hydroxyselenide

Ringerweiterungen über β -Hydroxyselenide sind bekannt^{37/24}, solche unter Insertion eines Cyclobutans allerdings selten. Ein Beispiel ist die Addition von 1-Lithio-1-phenylselenocyclobutan^{38/39} (**71**) an das Trispiroketon **68** unter nachfolgender Ringerweiterung des gebildeten β -Hydroxyselenids **72** durch Oxidation^{39/40} (**68-72-73-69-70**) (Schema 20). Dabei ist wesentlich, daß durch Anwendung eines Überschusses an Persäure die Oxidationsstufe des Selenons **69** erreicht wird, da nur aus dieser Stufe unter Abspaltung von Seleninsäure Ringerweiterung eintritt. Auf der Stufe des Selenoxids **73** kommt es unter Abspaltung von Selenensäure zur Bildung des Cyclobutens **74**. Diese Reaktionsweise von Selenoxiden ist auch aus anderen Beispielen bekannt⁴¹.

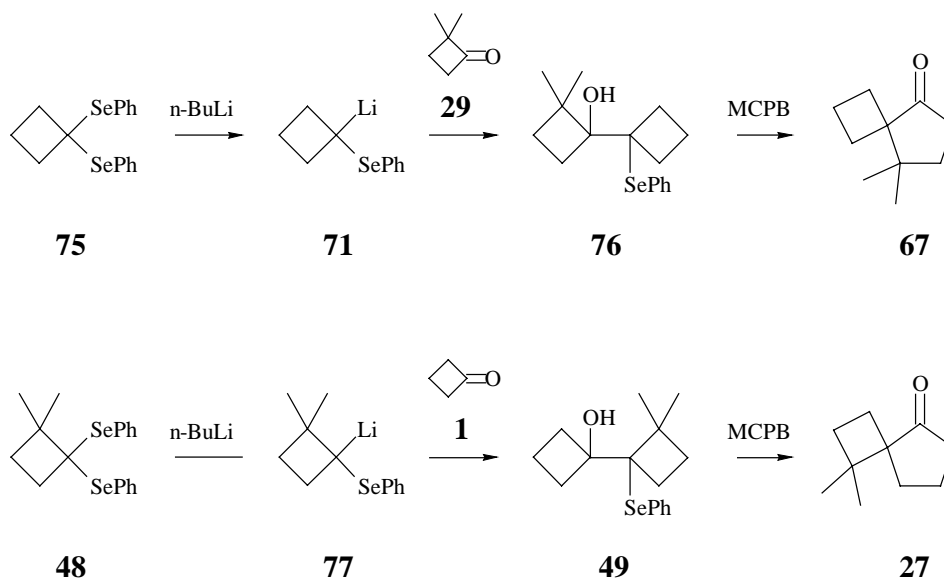
Schema 20



Vor diesem Hintergrund bot sich an, das aus dem zugehörigen Selenoketal **75**³⁸ durch reduktive Metallierung generierbare 1-Lithio-1-phenylselenocyclobutan (**71**)³⁹ an 2,2-Dimethyl-cyclobutanon⁶ (**29**) zu addieren und das zu erwartende β -Hydroxyselenid **76** durch Oxidation in 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**67**) umzulagern. Ganz analog konnte aus dem bisher unbekanntem Selenoketal **48** nach reduktiver Metallierung zu **77**³⁹ und Addition an Cy-

clobutanon (**1**) durch Umlagerung des zu erwartenden β -Hydroxyselenids **49** 1,1-Dispiro[3.4]octan-5-on (**27**) entstehen (Schema 21). Natürlich mußte dazu zunächst das Selenoketal **48** hergestellt werden. Dies sollte analog der Synthese von **75** durch Zinkchlorid-katalysierte Umsetzung von **29** mit Phenylselenol geschehen³⁸.

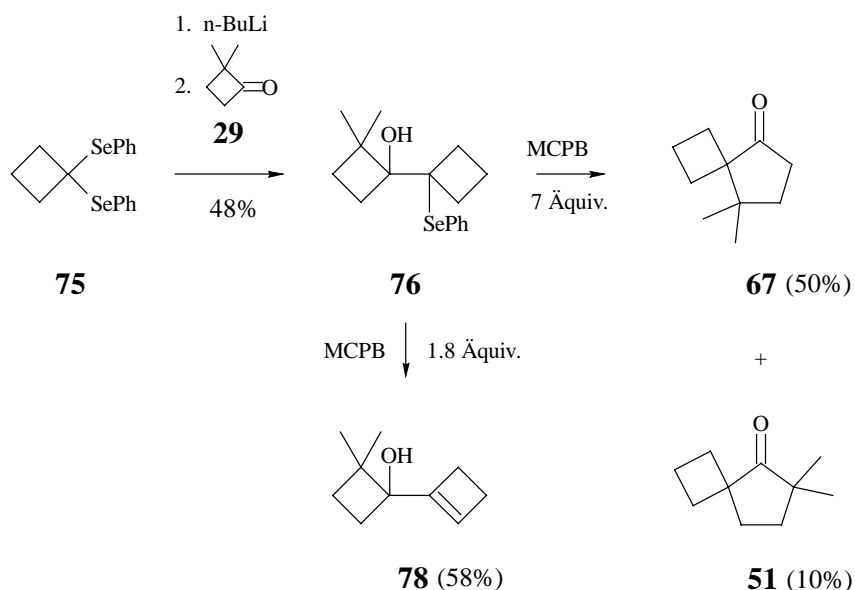
Schema 21



2.2.1 Darstellung von 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**67**)

Zur Darstellung des für Umlagerungsversuche zu 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**67**) benötigten β -Hydroxyselenids **76** (Schema 22) wurde das Selenoketal **75** bei -78°C in Tetrahydrofuran metalliert und nach Zugabe von 0.67 Moläquivalenten 2,2-Dimethylcyclobutanon (**29**) 5.5 h bei -40°C gerührt. Aufarbeitung und Chromatographie lieferte in 48% Ausbeute eine gelbliche Flüssigkeit, bei der es sich nach Ausweis ihrer spektroskopischen Daten nur um **76** handeln konnte. So zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 65) neben zwei Singulets für die Methylgruppen ($\delta = 1.10$ und 1.30 , je 3H) zwei charakteristische Multipletts für die Protonen des Phenylrings ($\delta = 6.96$, 3H und 7.68 , 2H). Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 108) zeigt im aliphatischen Bereich den vollen Satz von zehn Resonanzen, darunter bei höchstem Feld die Resonanz für das periphere Kohlenstoffatom des nicht methylierten Cyclobutanrings [$\delta = 16.95$ (C_{sek})], sowie bei tiefstem Feld die Resonanzen für die Kohlenstoffatome, die die Phenylseleno- [$\delta = 62.75$ (C_{quart})] bzw. Hydroxylgruppe tragen [$\delta = 83.09$ (C_{quart})].

Schema 22



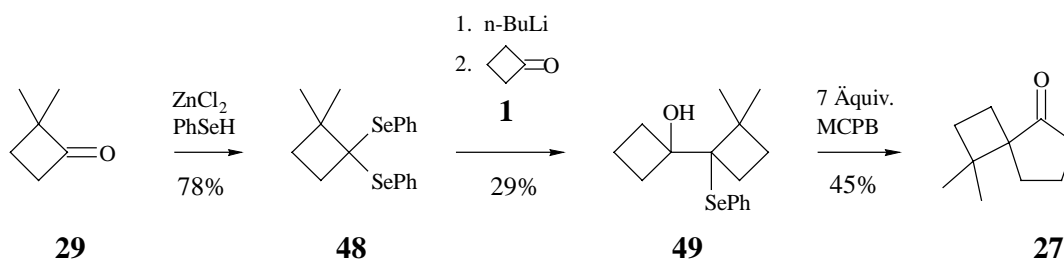
Zur Umlagerung wurde **76** in Dichlormethan gel\u00f6st und zu einer auf 0°C gek\u00fchlten Suspension von 7 Mol\u00e4quivalenten m-Chlorperbenzoes\u00e4ure in Dichlormethan getropft. Laut d\u00fcnn-schichtchromatographischer Kontrolle war **76** nach 40 min unter Bildung von zwei Produkten verbraucht. Aufarbeitung und Chromatographie lieferte diese Produkte in Ausbeuten von 50 bzw. 10%. Nach Ausweis ihrer spektroskopischen Daten handelte es sich bei dem Majorit\u00e4tsprodukt um **67** (vgl. 2.1), bei dem Minorit\u00e4tsprodukt um **51** (vgl. 1.1). Demnach war die Selektivit\u00e4t der Umlagerung zugunsten einer 1,2-Verschiebung der h\u00f6her substituierten Bindung zwar ausgepr\u00e4gt, aber nicht vollst\u00e4ndig. Gleichwohl ist das Verfahren dem Weg \u00fcber das Epoxid **64** (vgl. 2.1) \u00fcberlegen.

Wie zu erwarten, lie\u00df sich der Einsatz von Pers\u00e4ure nicht wesentlich reduzieren⁴¹. Verwendete man unter sonst gleichen Bedingungen lediglich 1.8 \u00c4quivalente, so entstand in 58% isolierter Ausbeute das Cyclobuten **78**. Diese Verbindung zeigt im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 66) u.a. zwei Singulettis f\u00fcr die Methylgruppen ($\delta = 0.98$ und 1.14 , je 3H), eine breite Resonanz f\u00fcr das Hydroxylproton ($\delta = 1.74$, 1H) sowie ein bei sehr tiefem Feld liegendes Singulett f\u00fcr das vinyliche Proton des Cyclobutenringes ($\delta = 5.90$, 1H). Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 109) belegt mit Resonanzen f\u00fcr das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom [$\delta = 76.54$ (C_{quart})] sowie die Kohlenstoffatome der Doppelbindung [$\delta = 127.50$ (C_{tert}), 151.86 (C_{quart})] die Richtigkeit der angegebenen Struktur.

2.2.2 Darstellung von 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (27)

Für die Versuche zur Synthese von 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**27**) durch Umlagerung des Hydroxyselenids **49** mußte zunächst das Selenoketal **48** hergestellt werden. Wir erhielten diese Verbindung nach einer allgemeinen Vorschrift von Krief³⁸ durch Zinkchlorid-katalysierte Ketalisierung von 2,2-Dimethyl-cyclobutanon (**29**) mit Phenylselenol in 78% Ausbeute als orange Kristalle vom Schmp. 68°C (Schema 23). Daß es sich um das gewünschte Selenoketal handelte, zeigte schon das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 50) mit einem Singulett für die Methylgruppen ($\delta = 1.24$, 6H), einem A₂B₂-System für die Methylenprotonen ($\delta = 1.93$ und 2.19, J_{AB} = 6 Hz, je 2H) und zwei charakterischen Multipletts für die Protonen der Phenylringe ($\delta = 7.22 - 7.38$, 6H und 7.56 - 7.62, 4H).

Schema 23



Zur Darstellung des Hydroxyselenids **49** wurde **48** in Tetrahydrofuran gelöst, bei -78°C mit n-Butyllithium reaktiv metalliert³⁹ und anschließend mit 0.67 Moläquivalenten Cyclobutanon (**1**) 5.5 h bei -40°C gerührt. Aufarbeitung und Chromatographie lieferte in 29% isolierter Ausbeute eine hellgelbe Flüssigkeit, bei der es sich nach Ausweis ihrer spektroskopischen Daten um das gewünschte **49** handelte. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 67) u.a. zwei Singulets für die Methylgruppen ($\delta = 1.18$ und 1.44, je 3H), ein Singulett für das Hydroxylproton ($\delta = 2.25$, 1H) sowie zwei charakteristische Multipletts für die Protonen des Phenylrings ($\delta = 6.98$, 3H und 7.60, 2H). Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 110) zeigt im aliphatischen Bereich den vollen Satz von zehn Resonanzen, darunter bei höchstem Feld die Resonanz für das periphere Kohlenstoffatom des nicht methylierten Cyclobutanrings [$\delta = 15.15$ (C_{sek})], sowie bei tiefstem Feld die Resonanzen für die Kohlenstoffatome, die die Phenylseleno- [$\delta = 71.55$ (C_{quart})] bzw. Hydroxylgruppe tragen [$\delta = 83.70$ (C_{quart})].

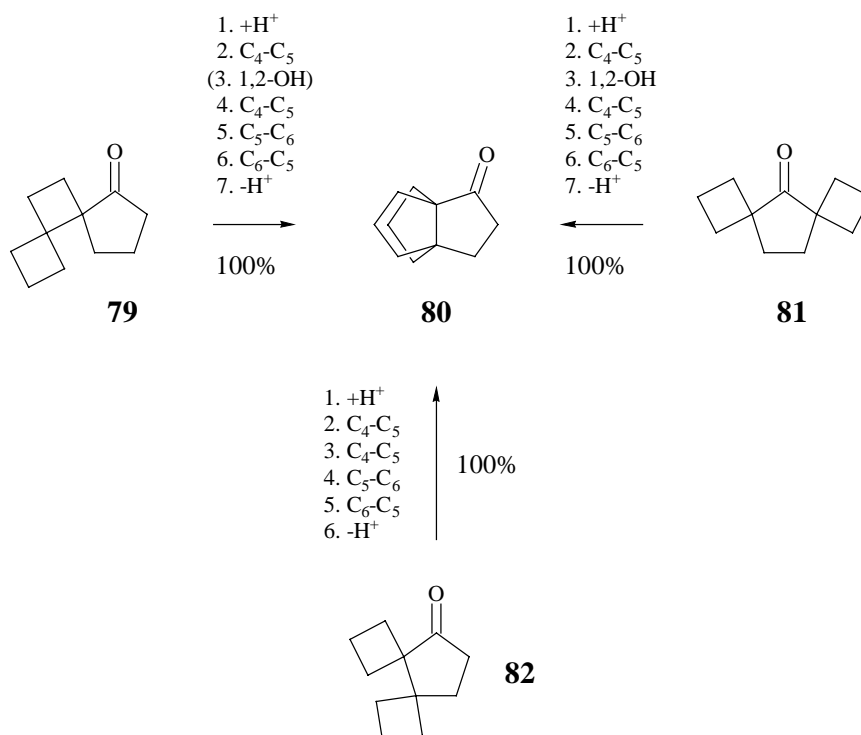
Die Umlagerung von **49** wurde wie bei **76** (vgl. 2.2.1) mit sieben Moläquivalenten *m*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan durchgeführt und lieferte nach 40 min bei 0°C in 45% isolierter Ausbeute mit 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**27**) ein einziges Produkt. Seine ¹H-NMR-Daten stimmten mit denen einer authentischen Probe überein.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Synthese von **27** über das Hydroxyselenid **49** im Vergleich zur Synthese über das Epoxid **64** (vgl. 2.1) nur unwesentliche Vorteile bietet. Dies könnte sich ändern, wenn die Ausbeute im Additionsschritt verbessert werden kann. So aber waren die verfügbaren Mengen an **27** zu gering, um die geplante Synthese des Spiro[3.4]octan-5-ols **28** (vgl. 2) mit Aussicht auf Erfolg fortführen zu können. Gleichwohl reichten sie aus, um über eine Keton-Keton-Umlagerung einen Zugang zu einer Partialstruktur des Sesquiterpens (±)-Ceratopicanol (**32**) zu suchen (vgl. 2.3).

2.3 Säurekatalysierte Umlagerung von **27**, **51** und **67**: 3a,6a-Dimethyl-hexahydro-pentalen-1-on (**30**)

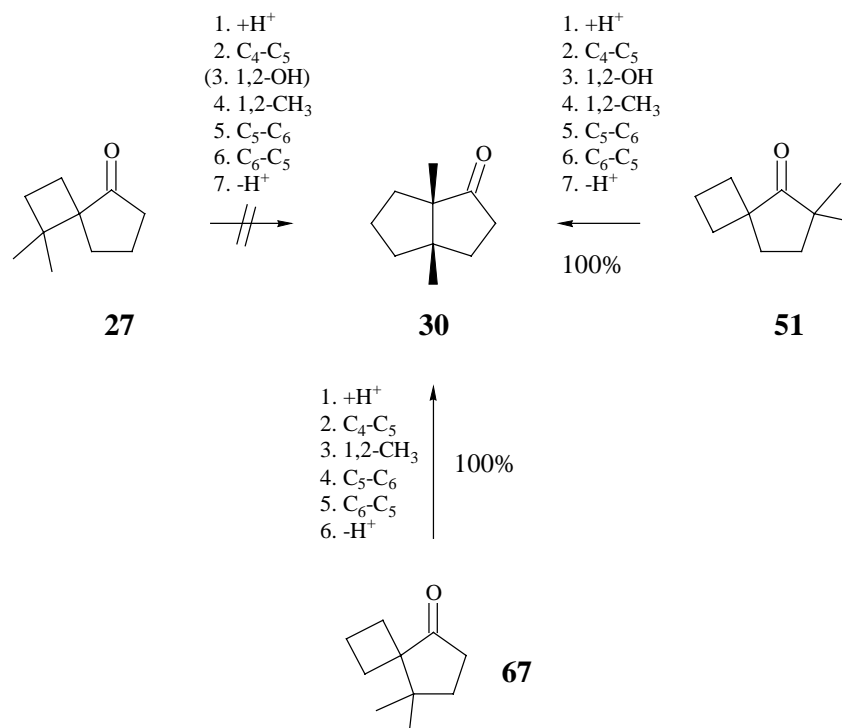
Ketone können ebenso wie Olefine protoniert und in thermodynamisch günstigere Isomere umgelagert werden. Voraussetzung sind geeignete Umlagerungswege sowie die Möglichkeit zur Rückbildung der Carbonylgruppe. So ist z.B. bekannt, daß die Dispiroketone **79**, **81** und **82** bei Einwirkung von Säure sämtlich in das [3.3.3]Propellan **80** als thermodynamisch günstigeres Keton übergehen^{9/10/42}. Die Einzelschritte umfassen dabei eine Serie von Ringerweiterungen und Ringverengungen, sowie bei **81**, und möglicherweise auch bei **79**, auch eine 1,2-Hydroxyl-Transposition (Schema 24). Es schien daher lohnend zu untersuchen, ob die mit **79**, **81** und **82** strukturell verwandten Monospiroketone **27**, **51** und **67** analoge Umlagerungen eingehen und mit 3a,6a-Dimethyl-hexahydro-pentalen-1-on (**30**) eine Partialstruktur des Sesquiterpens (±)-Ceratopicanol (**32**) liefern würden.

Schema 24

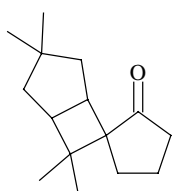
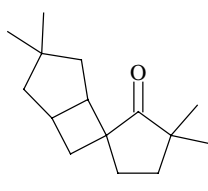
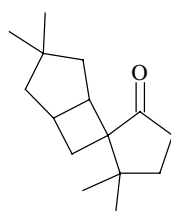
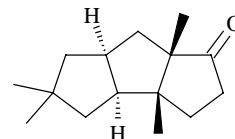
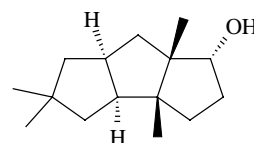


Vorversuche mit einer Lösung von wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol (0.074-molar, 70°C), mit einer Suspension von mit 5% konzentrierter Schwefelsäure dotiertem Kieselgel in Hexan (70°C) sowie mit Suspensionen des perfluorierten Ionenaustauscher-Harzes Nafion⁴³ in Benzol (70°C) zeigten, daß Umlagerungen nur durch Nafion, und auch dann nicht durch Nafion NR 50 (Perlkörner), sondern nur durch Nafion R SAC-13 mit einer gegenüber Nafion NR 50 40-mal größeren Oberfläche auszulösen waren. Dann allerdings lieferten die zwei Monospiroketone **51** und **67** mit 3a,6a-Dimethyl-hexahydro-pentalen-1-on (**30**) innerhalb 24-45 h die erwünschte Partialstruktur von (\pm)-Ceratopicanol (**32**) (Schema 25). Am schnellsten war die Umlagerung von **67** (100% Umsatz nach 24 h bei 70°C), am langsamsten die von **51** (91% Umsatz nach 24 h bei 70°C). **27** war nach 6 h unter der Bildung nicht gaschromatographisch-flüchtiger Produkte verbraucht. Dies deutet darauf hin, daß 1,2-Hydroxyl-Verschiebungen eine relativ hohe Aktivierungsenergie besitzen.

Schema 25



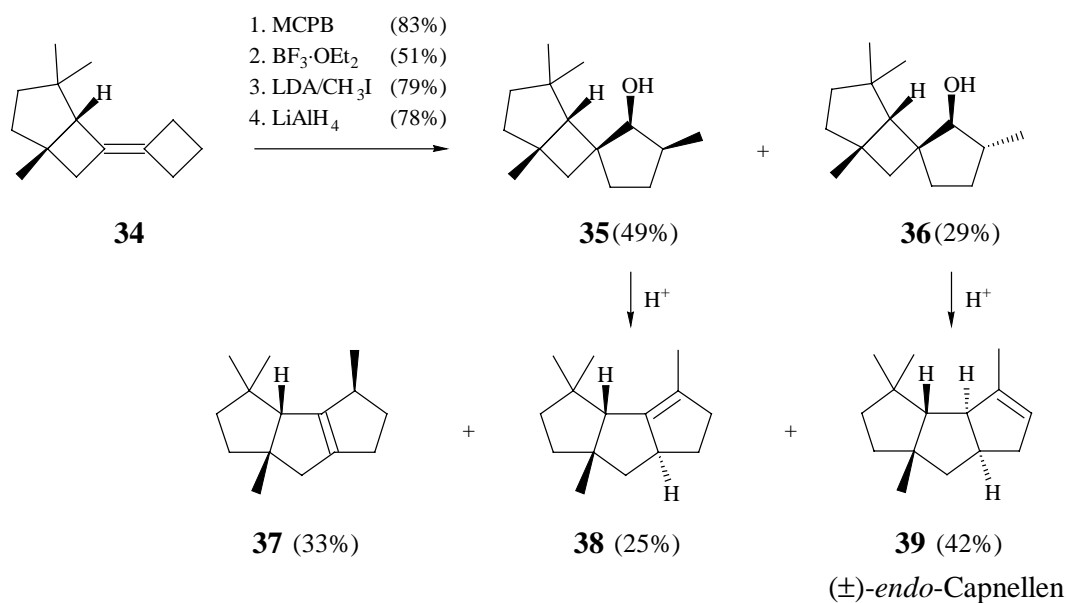
Bei dem neuen Keton handelte es sich um einen farblosen Feststoff (Schmp. 96°) mit einer für Fünfringketone typischen C=O-Valenzschwingung⁴⁵ bei 1735 cm⁻¹ (Abb. 4). Sein ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 36) zeigt neben zwei Singulett für ungekoppelte Methylgruppen (δ = 0.88 und 1.00, je 3H), eine Serie von Multipletts für cycloaliphatische Protonen (δ = 1.4 - 2.3, 10H). Sein ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 79) zeigt die nach Anzahl, Lage und Multiplizität zu erwartenden zehn Resonanzen für zwei primäre, fünf sekundäre und drei quartäre Kohlenstoffatome und schließt damit symmetrische Alternativstrukturen aus. Es bleibt zu prüfen, ob sich **51** und/oder **67** so verändern lassen, daß bei analogem Umlagerungsverlauf mit **86**^{7/17} ein direkter Vorläufer von (±)-Ceratopicanol (**32**) resultiert. Denkbare Kandidaten (ohne Angabe der Stereochemie) sind **83**, **84** und **85** (Schema 26).

Schema 26
**83****84****85****86****(±)-Ceratopicanol 32**

3 Zur sequentiellen Transformation in komplexe Systeme eingebundener Bicyclobutylidene: Synthese und Umlagerung potentieller Vorläufer von (±)-*endo*-Capnellen (39)

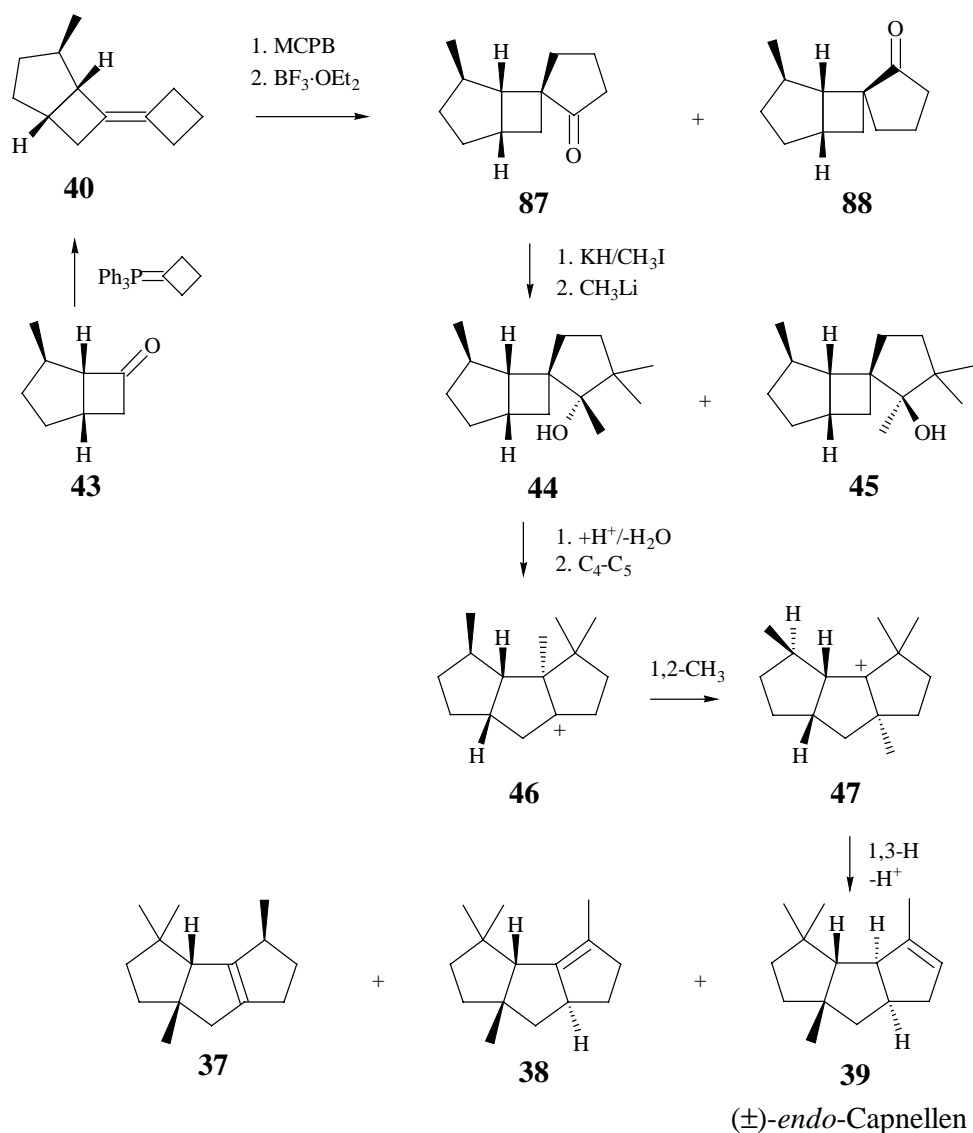
Nach der erfolgreichen sequentiellen Transformation von Bicyclobutyliden (**4**) zu mono- bis trimethylierten Bicyclo[3.3.0]octenen (Hexahydropentalenen) (vgl. 1) und entsprechenden Versuchen mit 2,2-Dimethyl-bicyclobutyliden (**26**) (vgl. 2), sollten im dritten Teil dieser Arbeit Anwendungsmöglichkeiten für in komplexere Systemen eingebundene Bicyclobutylidene untersucht werden. Hier war bekannt, daß das Bicyclobutyliden **34** über eine Reaktionsfolge aus Epoxidierung, Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung¹, Monomethylierung und Reduktion in die Alkohole **35** und **36** überführt werden kann, die bei Einwirkung von Säure identische Gemische des Sesquiterpens (±)-*endo*-Capnellen (**39**) mit den Doppelbindungsisomeren **37** und **38** liefern⁶ (Schema 27).

Schema 27



Es schien allerdings auch möglich, andere Alkohole für diesen Zweck einzusetzen. So hatte eine Analyse denkbarer Umlagerungswege zu (±)-*endo*-Capnellene (**39**) mit dem in unserer Abteilung entwickelten Retrosyntheseprogramm CARESY¹⁹ ergeben, daß das tricyclische Kation **47** über eine 1,3-Hydridverschiebung mit anschließender Deprotonierung unmittelbar zu **38** und **39**, und damit mittelbar auch zu **37** führen konnte (Schema 27). Aussichtsreichste Edukte für eine Erzeugung von **47** waren die Alkohole **44** und **45** [**44**(**45**)-**46**-**47**], die ihrerseits nach Cyclobutylidenierung des bekannten bicyclischen Ketons **43**²² über eine Reaktionsfolge aus Epoxidierung, Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung¹, erschöpfender Methylierung und Addition von Methyllithium zugänglich schienen [**43**-**40**-**87**-**44**(**45**)]. Als größtes Risiko sahen wir den Umstand an, daß Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerungen in der Regel unter Inversion der Konfiguration am Endpunkt der Umlagerung ablaufen und deshalb das **44** und **45** zugrunde liegende Keton **87** gegenüber dem Diastereomer **88** eher als Minoritätsprodukt zu erwarten war. Trotz dieses Risikos sollte der prospektierte Syntheseweg beschriftet und auf der Stufe der **41**, **42**, **44** und **45** zugrunde liegenden Ketone auch Methylierungsprodukte hergestellt und umgelagert werden. Ziel war, zu klären, in welcher Weise die Stereochemie der Edukte die Struktur und Stereochemie der Produkte bestimmt. Im günstigsten Fall erwarteten wir eine Bildung von **37**, **38** und **39**, in jedem Fall aber eine Bildung von Triquinanen.

Schema 28

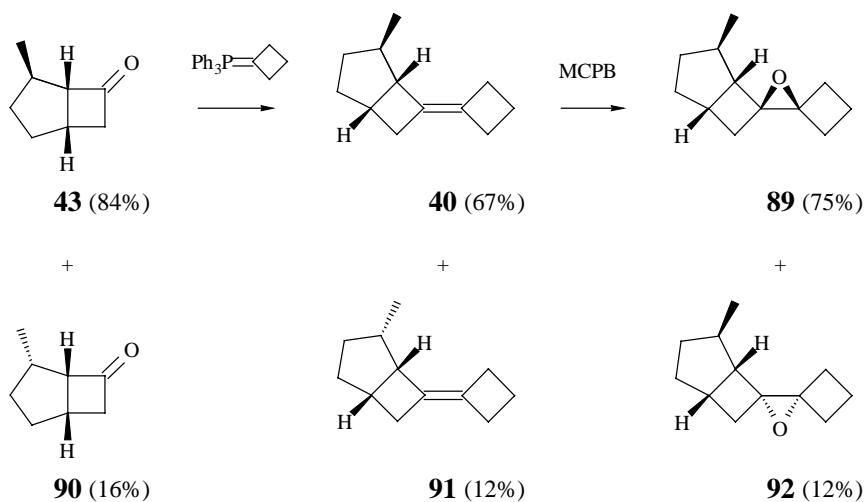


3.1 (1R*,2S*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan (40): Darstellung, Epoxidierung, Umlagerung und erschöpfende Methylierung

Das zur Darstellung von 7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan (**40**) benötigte bicyclische Keton **43** fällt bei seiner Darstellung als nicht trennbares 84:16-Gemisch mit dem Epimer **90** an²² und mußte als solches eingesetzt werden. Bei der Cyclobutylidenierung mit Cyclobutyliden-triphenylphosphoran²³ in Benzol bildeten sich daher mit **40** und **91** zwei Produkte, die jedoch durch Chromatographie an mit 10% Sibernitrat dotiertem Kieselgel trennt und in 67 bzw. 12% Ausbeute als farblose Flüssigkeiten isoliert werden konnten (Schema 29). Beide Produkte zeigten in ihren ¹H-NMR-Spektren (Abb. 51 und 52) neben dem er-

warteten Dublett für die Methylgruppe [$\delta = 0.96$, $J = 6$ Hz, 3H (**40**) bzw. $\delta = 0.76$, $J = 6$ Hz, 3H (**91**)] eine Serie von Multipletts für weitere fünfzehn Protonen. In den ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 94 und 95) finden sich die zu fordernden zwölf Resonanzen zutreffender Multiplizität, darunter bei höchstem Feld die Resonanz des peripheren Kohlenstoffatoms des eingeführten Cyclobutylidenrestes [$\delta = 17.26$ (C_{sek}) (**40**) bzw. 18.81 (C_{sek}) (**91**)], und bei tiefstem Feld die Resonanzen für die Doppelbindung [$\delta = 127.97$, 132.10 (C_{quart}) (**40**) bzw. 130.60 , 130.95 (C_{quart}) (**91**)].

Schema 29

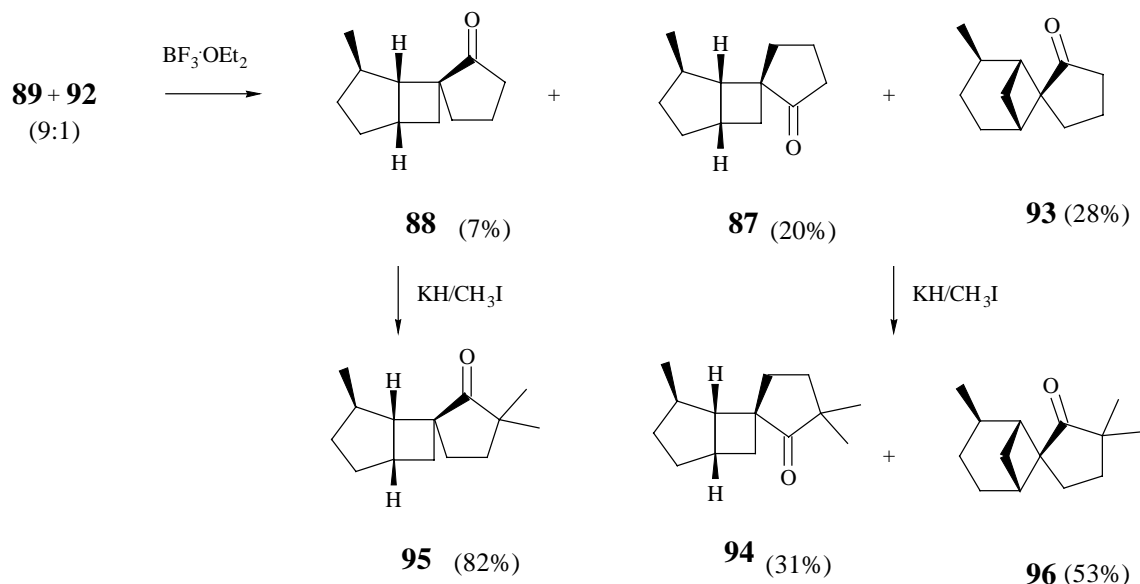


Als nächstes wurde **40** epoxidiert. Hierzu wurde es in Dichlormethan gelöst und mit 1.2 Moläquivalenten *m*-Chlorperbenzoesäure umgesetzt⁸. Nach 15 min war die Umsetzung beendet, und Aufarbeitung und Chromatographie lieferten zwei diastereomere Epoxide **89** und **92** in Ausbeuten von 75 bzw. 12%. Beide Epoxide zeigten in ihren ^1H -NMR-Spektren (Abb. 54 und 53) neben einem Dublett für die Methylgruppe [$\delta = 1.08$, $J = 6$ Hz, 3H (**89**) bzw. 1.02 , $J = 6$ Hz, 3H (**92**)] Resonanzen für weitere fünfzehn Protonen, und in ihren ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 97 und 96) unter insgesamt zwölf Resonanzen zutreffender Multiplizität charakteristische Resonanzen für das periphere Kohlenstoffatom des spiroanellierten Cyclobutanringes⁴⁵ [$\delta = 12.93$ (C_{sek}) (**89**) bzw. 11.91 (C_{sek}) (**92**)] sowie für die Kohlenstoffatome des Oxiranringes [$\delta = 64.91$, 65.75 (C_{quart}) (**92**) bzw. 67.43 , 69.66 (C_{quart}) (**89**)]. Leider erwies sich eine stereochemische Zuordnung auf der Grundlage der spektroskopischen Daten als nicht möglich. Die angegebene Stereochemie beruht daher auf der Annahme, daß die Majoritätskomponente durch einen *exo*-Angriff der Persäure auf **40** gebildet wird.

Zur Umlagerung wurde das 9:1-Gemisch der beiden Epoxide in Dichlormethan gelöst und bei 0°C mit 0.06 Moläquivalenten einer 48%-igen Lösung von Bortrifluoridetherat in Cyclohexan versetzt. Nach 15 min war die Reaktion beendet, und Aufarbeitung und Chromatographie lieferten in 7% Ausbeute ein reines Keton (**88**), und in 48% Ausbeute ein nicht trennbares 1 : 1.4-Gemisch zweier weiterer Ketone (**87** und **93**). Da die Ketone ohnehin erschöpfend methyliert werden sollten, wurden das reine Keton und das Ketongemisch in getrennten Ansätzen mit einem Überschuß an Kaliumhydrid und Methyljodid umgesetzt. Aus dem reinen Keton resultierte in 82% Ausbeute ein reines, dimethyliertes Keton (**95**), und aus dem Ketongemisch ein Gemisch zweier dimethylierter Ketone, die sich allerdings jetzt als trennbar erwiesen und nach Chromatographie in Ausbeuten von 31 (**94**) bzw. 53% (**96**) erhalten wurden (Schema 30).

Bis zu diesem Zeitpunkt war die Struktur und Stereochemie der dargestellten Ketone keineswegs klar. Immerhin lag jetzt jedes der drei dimethylierten Ketone rein vor, so daß neben ^1H - (Abb. 57, 58, 59) und ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 100, 101 und 102) auch $^1\text{J}_{\text{CH}}$ - (HMQC) (Abb. 121, 123 und 125), $^{2,3}\text{J}_{\text{CH}}$ - (HMBC) (Abb. 127) und $^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$ -Korrelationspektren (COSY) (Abb. 122, 124 und 126) aufgenommen und die Strukturen gelöst werden konnten.

Schema 30

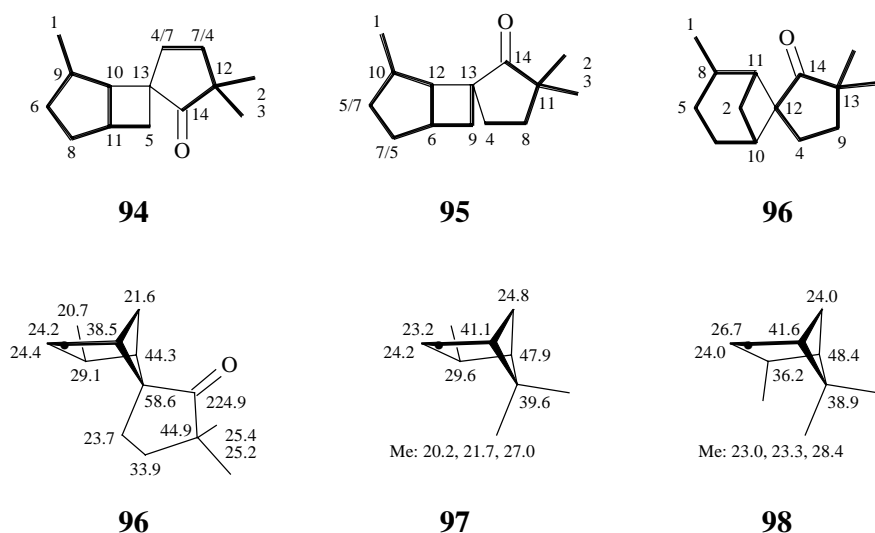


Zur Auswertung wurden die ^{13}C -Resonanzen von hohem zu tiefem Feld durchnummeriert und jeder Resonanz die laut $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Korrelation zugehörigen Protonen zugeordnet. Die resultierenden CH_3 -, CH_2 - und CH -Gruppen wurden anschließend über $^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$ -Korrelationen (bei **94**

auch über ein NOESY) zu größeren Fragmenten (fett gezeichnet) zusammengefügt und mit den verbliebenen Einzelfragmenten zu den angegebenen Gesamtstrukturen ergänzt. Es resultierten mit **94** und **95** die erwarteten Cyclopentanone mit einem spiroanellierten Bicyclo[3.2.0]heptan, und mit **96** ein unerwartetes Cyclopentanon mit einem spiroanellierten Bicyclo[3.1.1]heptan (Schema 31).

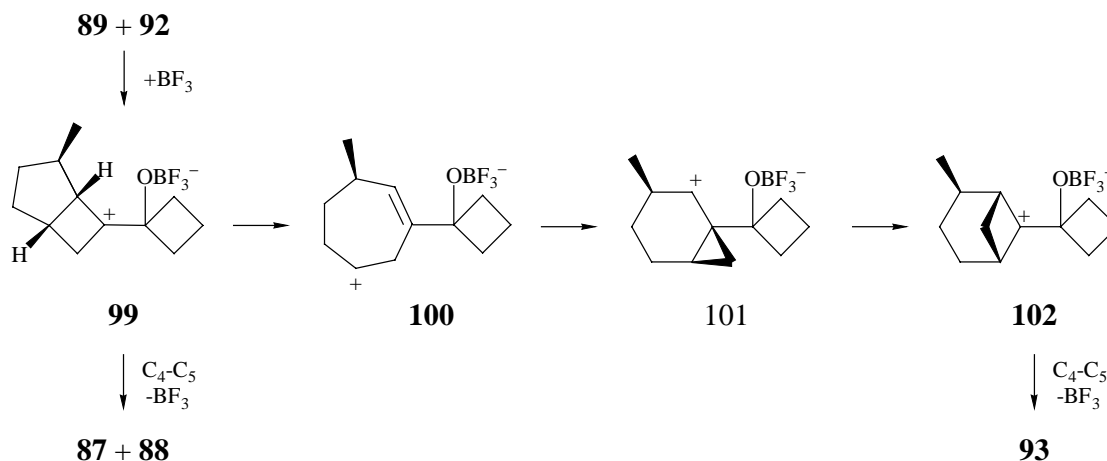
Bei **96** und damit bei **93** folgte die angegebene Stereochemie aus einem Vergleich seiner ^{13}C -Daten mit Literaturdaten für die stereoisomeren Bicyclo[3.1.1]heptane **97** und **98**⁴⁴, bei **94** und **95** und damit bei **87** und **88** blieb die Frage der Stereochemie offen.

Schema 31



Bezüglich der Bildung von **93** nehmen wir an, daß die Epoxide **89** und **92** nach regio-spezifischer Ringöffnung zu **99** konkurrierend zur C_4 - C_5 -Ringerweiterung unter Bildung von **87** und **88** eine Cyclobutyl-Homoallyl-Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen eingehen, ehe eine abschließende C_4 - C_5 -Ringerweiterung **93** liefert (**99-100-101-102-93**) (Schema 32).

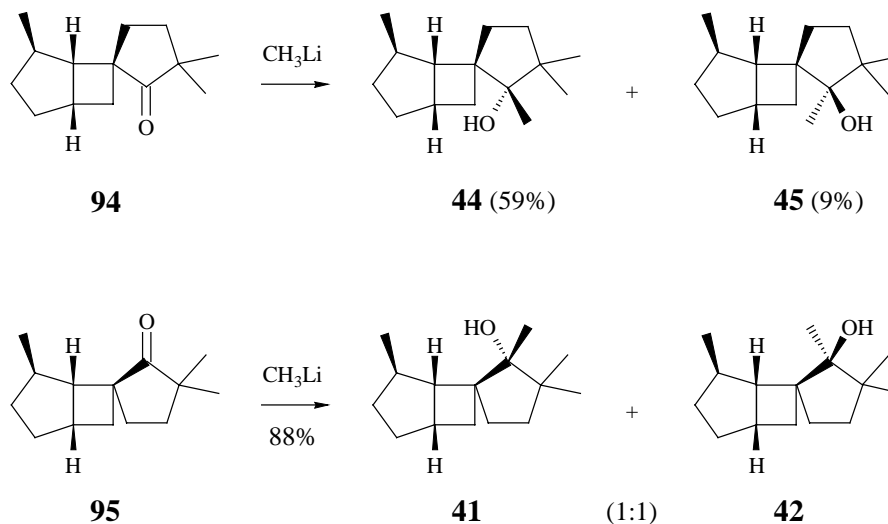
Schema 32



3.2 Synthese von (1R*,4S*,5R*,6R*,2'R*)- (41), (1R*,4S*,5R*,6R*,2'S*)- (42), (1R*,4S*,5R*,6S*,2'R*)- (44) und (1R*,4S*,5R*,6S*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (45)

Für die geplanten säurekatalysierten Umlagerungen mit dem Ziel einer Synthese von (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) benötigten wir die Alkohole **44** und **45**. Da die stereochemische Zuordnung der dimethylierten Ketone **94** und **95** nicht sicher war (vgl. 3.1), sollte bei beiden Verbindungen das noch fehlende Kohlenstoffatom durch Addition von Methylolithium eingeführt und versucht werden, fest anfallende Alkohole kristallographisch zu untersuchen. Die Additionen wurden mit einem Moläquivalent einer 0.5 M Lösung von Methylolithium in Ether durchgeführt und waren nach 15 min bei 0°C komplett (Schema 33).

Schema 33



95 lieferte in 88% Ausbeute ein chromatographisch nicht trennbares 1:1-Gemisch der stereoisomeren Alkohole **41** und **42** in Form einer Flüssigkeit. Das IR-Spektrum (Abb. 29) zeigt Banden für eine freie (3620 cm^{-1}) sowie für assoziierte OH-Valenzschwingungen ($3600\text{--}3420\text{ cm}^{-1}$), und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 64) Resonanzen für zweimal sechsundzwanzig Protonen, darunter sechs Singulets ($\delta = 0.76, 0.80, 1.02, 1.03, 1.08$ und 1.10 , je 3H) und zwei Dubletts ($\delta = 0.90, J = 6\text{ Hz}, 3\text{H}$ und $0.91, J = 6\text{ Hz}, 3\text{H}$) für die Methylgruppen. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 107) belegt das Vorliegen tertiärer Alkohole [$\delta = 83.74, 83.83$ (C_{quart})].

94 lieferte in 59% Ausbeute eine Flüssigkeit (**44**), und in 9% Ausbeute einen Feststoff (Schmp. 59°C) (**45**). Auch hier zeigen die IR-Spektren (Abb. 28 und 27) Banden für eine freie [3610 (**44**) und 3600 cm^{-1} (**45**)] sowie für assoziierte OH-Valenzschwingungen [$3580\text{--}3480$ (**44**) und $3580\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ (**45**)] und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb. 63 und 62) Resonanzen für jeweils sechsundzwanzig Protonen, darunter je drei Singulets [$\delta = 0.94, 0.96, 1.12$, je 3H (**44**) bzw. $0.83, 0.86, 0.97$, je 3H (**45**)] und ein Dublett [$\delta = 1.16, J = 6\text{ Hz}, 3\text{H}$ (**44**) bzw. $1.08, J = 6\text{ Hz}, 3\text{H}$ (**45**)] für die Methylgruppen. Weiterhin belegen auch hier die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Abb. 106 und 105) das Vorliegen tertiärer Alkohole [$\delta = 83.70$ (**44**) bzw. 93.53 (**45**)].

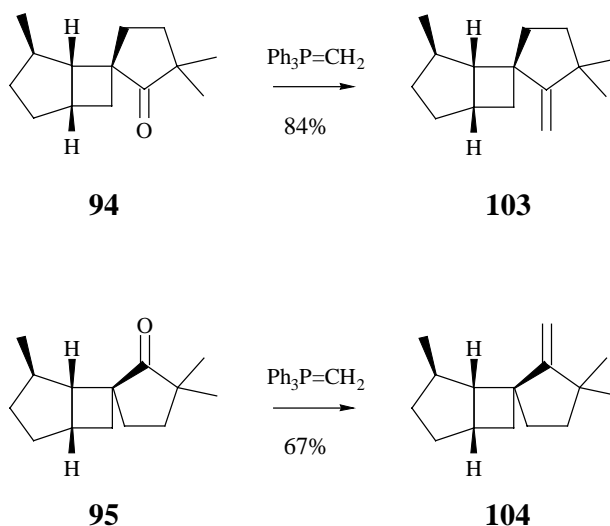
Leider gelang es nicht von dem als Feststoff angefallenen Alkohol röntgenographisch verwertbare Kristalle zu züchten. Daraufhin unternommene Versuche zur Derivatisierung von **41-44** mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid schlugen ebenfalls fehl. Daher mußte die angegebene Stereochemie der vier Alkohole weiterhin als vorläufig gelten. Gleichwohl sollten alle Alkohole umgelagert werden, um aus der Struktur und Stereochemie der Produkte möglicherweise auf die Stereochemie der Edukte rückschließen zu können.

3.3 Synthese von (1R*,4S*,5R*,6S*)- (103) und (1R*,4S*,5R*,6R*)-2'-Methylen-4,3', 3'-trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan} (104)

Als weitere Möglichkeit zur Einführung des noch fehlenden Kohlenstoffatoms wurden **94** und **95** methyliert. Dies hatte gegenüber einer Addition von Methyllithium den Vorteil, daß keine neuen Stereozentren auftraten und gleichwohl umlagerungsfähige Verbindungen entstanden. Zur experimentellen Realisierung wurden **94** und **95** mit jeweils vier Moläquiva-

lenten Methylen-triphenylphosphoran unter begleitender gaschromatographischer Kontrolle bei 110°C umgesetzt²³. Nach 3 h waren die Umsetzungen komplett. Aufarbeitung und Chromatographie lieferte bei **94** in 84% Ausbeute das Olefin **103** und bei **95** in 67% Ausbeute das Olefin **104** (Schema 34).

Schema 34



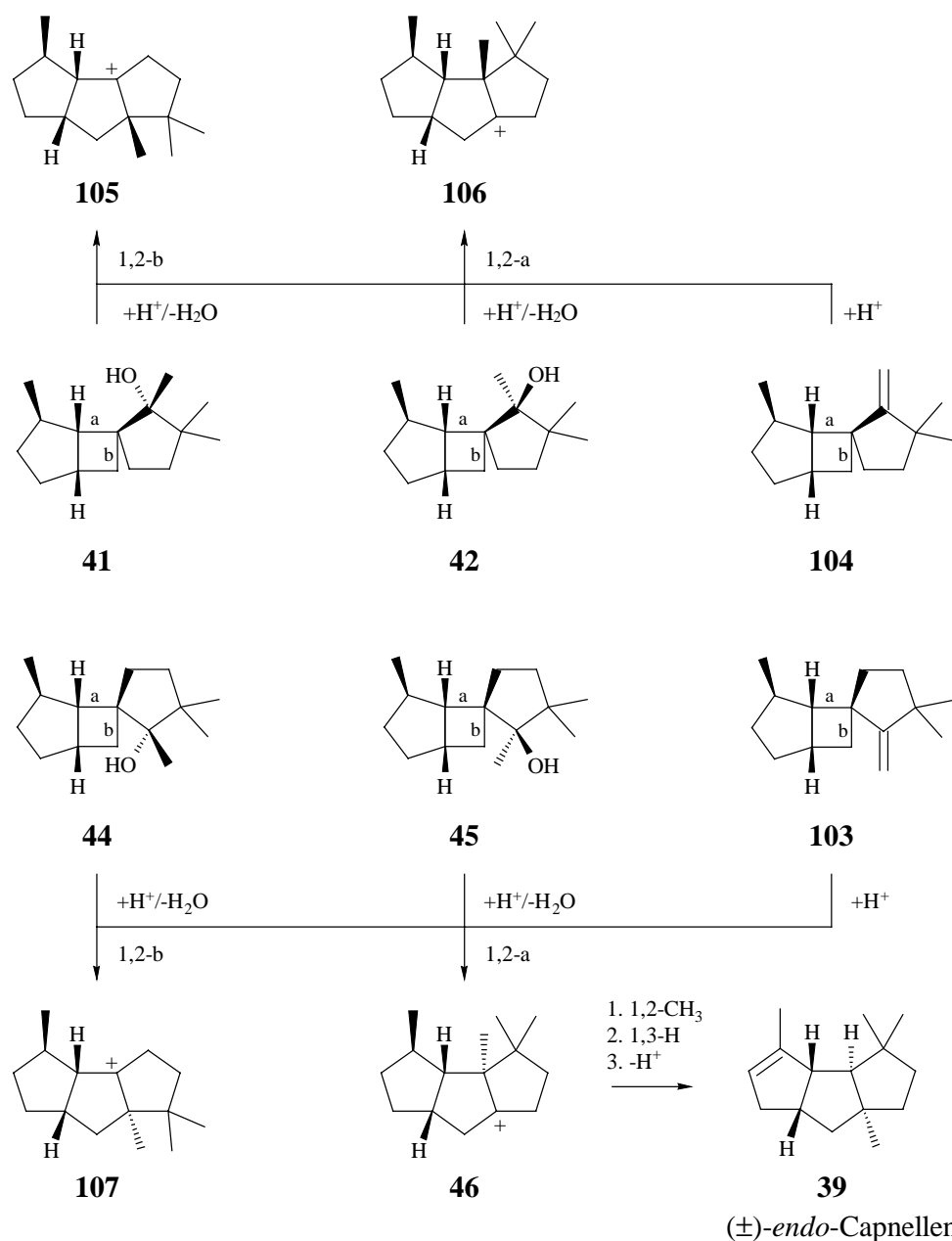
Daß es sich bei den isolierten Produkten tatsächlich um die gewünschten Olefine handelte, zeigte sich in den ¹H-NMR-Spektren (Abb. 60 und 61) durch das Auftreten von je zwei Singulets für die vinylicen Protonen [$\delta = 4.74$ und 5.02 , je 1H (**104**) bzw. 4.74 und 5.04 , je 1H (**103**)] und in den ¹³C-NMR-Spektren (Abb. 103 und 104) durch charakteristische Resonanzen für die exocyclische Doppelbindung [$\delta = 99.91$ (C_{sek}) und 172.99 (C_{quart}) (**104**) bzw. 99.83 (C_{sek}) und 173.47 (C_{quart}) (**104**)].

3.4 Säurekatalysierte Umlagerung der Alkohole **41**, **42**, **44** und **45** sowie der Olefine **103** und **104** zu linearen Triquinanen

Nachdem die Alkohole **41**, **42**, **44** und **45** sowie die Olefine **103** und **104** in ausreichender Menge zur Verfügung standen, sollten sie säurekatalysiert umgelagert werden. Der Fortgang der Umlagerungen sollte zeitaufgelöst gaschromatographisch dokumentiert und entstehende Produkte bezüglich ihrer Struktur und Stereochemie untersucht werden. Da alle Edukte einleitend unter konkurrierender 1,2-Verschiebung der höher (a) und niedriger substituierten Bindung (b) reagieren konnten, war bei den Alkoholen **41** und **42** sowie dem Olefin **104** mit

einem Auftreten der Kationen **105** und/oder **106** und bei den Alkoholen **44** und **45** sowie dem Olefin **103** mit einem Auftreten der Kationen **107** und/oder **46** zu rechnen (Schema 35). Von diesen Kationen war lediglich **46** ein potentieller Vorläufer des als Synthesziel angestrebten (\pm)-*endo*-Capnellens (**39**). Von den übrigen Kationen besitzt **107** die falsche Regiochemie, **105** die falsche Regio- und Stereochemie, und **106** die falsche Stereochemie. Gleichwohl schien auch hier eine Analyse der Umlagerungswege interessant.

Schema 35



Zur experimentellen Realisierung der einzelnen Umlagerungen wurden die Alkohole und Olefine mit jeweils einem Moläquivalent einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-

Toluolsulfonsäure in Benzol versetzt und 6 h bei 70°C (Alkohole) bzw. 45 h bei 25°C (Olefine) gerührt. Die Umlagerungen wurden gaschromatographisch überwacht und die gebildeten Produkte gaschromatographisch isoliert. Die Strukturaufklärung erfolgte durch Auswertung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in Verbindung mit $^1\text{J}_{\text{CH}}$ - (HMQC), $^{2,3}\text{J}_{\text{CH}}$ - (HMBC) und $^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$ -Korrelationsspektren (COSY) sowie NOESY-Spektren.

3.4.1 Produkte und zeitlicher Verlauf der Umlagerung von **41**, **42** und **104**

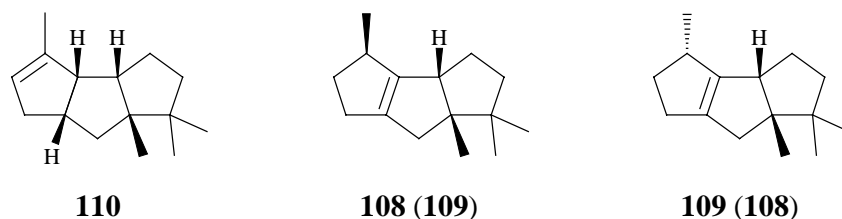
Als erstes wurde das 1:1-Gemisch der Alkohole **41** und **42**, dann das Olefin **104** umgelagert. In beiden Fällen war eine Bildung von (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) ausgeschlossen (vgl. Schema 34). Hielt man das Gemisch aus **41** und **42** mit einem Moläquivalent einer 0.074-molaren Lösung von p-Toluolsulfonsäure bei 70°C, so waren beide Alkohole nach 10 min verbraucht. Zu diesem Zeitpunkt enthielt das Reaktionsgemisch 31% eines nicht trennbaren Gemisches zweier tetrasubstituierter Olefine **108** und **109**, 2, 28 und 20% dreier trisubstituierter Olefine **110**, **111** und **112**, sowie 19% nicht isolierte Produkte. Nach 6 h betrug die Anteile 14% **108** und **109**, 18, 20 und 12% **110**, **111** und **112**, und 36% nicht isolierte Produkte. Bei allen isolierten Produkten handelte es sich um Monoolefine mit einer Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ und damit um tricyclische Systeme. Erwartungsgemäß war keines der Produkte mit (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) oder einem seiner Doppelbindungsisomeren **37** oder **38** identisch.

Das Gemisch aus **108** und **109** bestand nach Ausweis seiner NMR-spektroskopischen Daten aus gleichen Anteilen zweier tetrasubstituierter Olefine. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 115) belegte mit Resonanzen zutreffender Lage und Multiplizität die vollständige Substitution [$\delta = 144.19, 144.32, 149.86, 149.98$ (C_{quart})], und das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 72) machte mit Resonanzen für sechs ungekoppelte ($\delta = 0.92, 0.94, 1.04, 1.05, 1.10, 1.12, 6 \times \text{s}, \text{je } 3\text{H}$) und zwei gekoppelte Methylgruppen ($\delta = 0.99, 1.01, 2 \times \text{d}, 2 \times \text{J} = 6 \text{ Hz}, 3\text{H}$) aufgrund der chemischen Verschiebungen deutlich, daß keine der Methylgruppe vinylichsch gebunden war.

Auffällig ist, daß nahezu alle Resonanzen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum als Paare auftreten. Es ist daher zu vermuten, daß es sich bei den Verbindungen nicht um Gerüstisomere, sondern um Stereoisomere handelt, die sich nur in der Stereochemie der gekoppelten Methylgruppe unterscheiden. Nimmt man noch hinzu, daß beide Verbindungen im Verlauf der Umla-

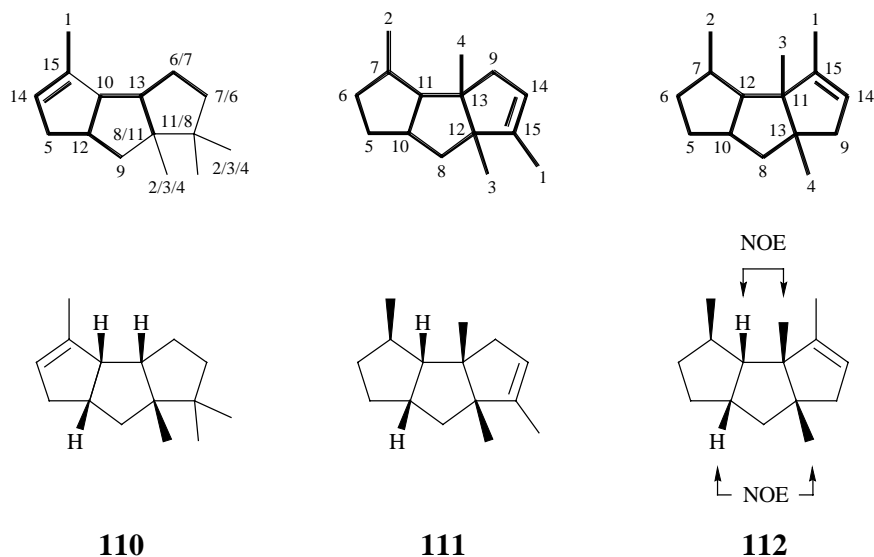
gerung zugunsten von **110** abnehmen, dann folgen die für **108** und **109** angegebenen Strukturen zwanglos (Schema 36). Auf einen Versuch, die Strukturen über Korrelationsspektren zu bestätigen oder zu widerlegen, wurde wegen der zu erwartenden Komplexität der Spektren verzichtet.

Schema 36



Zur Klärung der im Vorgriff bereits mitgeteilten Struktur von **110** sowie der Strukturen von **111** und **112** wurden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb. 73, 74 und 75) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Abb. 116, 117 und 118) in Verbindung mit $^1\text{J}_{\text{CH}}$ - (HMQC) (Abb. 136, 138 und 141), $^{2,3}\text{J}_{\text{CH}}$ - (HMBC) (Abb. 140 und 143) und $^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$ -Korrelationsspektren (COSY) (Abb. 137, 139 und 142) herangezogen. Bei allen drei Verbindungen handelte es sich nach Ausweis ihrer $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren um trisubstituierte Olefine [$\delta = 123.63$ (C_{tert}) und 143.45 (C_{quart}) (**110**), 120.80 (C_{tert}) und 147.42 (C_{quart}) (**111**), 122.50 (C_{tert}) und 145.10 (C_{quart}) (**112**)], die laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren jeweils eine Methylgruppe vinylic gebunden enthielten [$\delta = 1.68$ (**110**), 1.60 (**111**), 1.58 (**112**), br s, je 3H]. Damit schieden Brückenkopfolefine als denkbare Kandidaten aus. Von den restlichen drei Methylgruppen waren bei **110** alle ungekoppelt ($\delta = 0.96, 0.98, 1.15$, s, je 3H), und bei **111** ($\delta = 0.76$, s, 0.80 , d, $J = 6\text{Hz}$, 0.86 , s, je 3H) und **112** ($\delta = 0.94$, d, $J = 6\text{ Hz}$, 0.98 , s, 1.00 , s, je 3H) je eine gekoppelt. Eine Auswertung der Korrelationsspektren ergab die in Schema 37 fett gezeichneten Gerüste, die nur bei **110** durch verbliebene Einzelfragmente ergänzt werden mußten. Zur Festlegung der Konfiguration von **112** wurde ein NOESY-Spektrum aufgenommen (Abb. 144). Es zeigte starke Crosspeaks zwischen H-3 und H-12 sowie H-4 und H-10 und belegte damit die angegebene *cis-syn-cis*-Konfiguration. Diese Konfiguration wurde für **110** und **111** übernommen.

Schema 37



Nachdem die Struktur und Stereochemie der aus **41** und **42** entstandenen Triquinane geklärt war, wurde das Olefin **104** umgelagert. Hier erwarteten wir wegen der mit **41** und **42** vergleichbaren Stereochemie keine grundsätzlich neuen Produkte. Tatsächlich lieferte **104** mit einem Moläquivalent einer 0.074-molaren Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Benzol innerhalb von 10 min bei 25°C mit **108** und **109** (21%), **110** (3%), **111** (37%) und **112** (21%) dieselben Produkte wie **41** und **42**. Sämtliche Produkte wurden gaschromatographisch isoliert und durch Vergleich ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit denen authentischer Proben identifiziert. Im weiteren Verlauf näherten sich die Konzentrationen den bei der Umlagerung von **41** und **42** beobachteten an, waren jedoch selbst nach 45 h bei 25°C noch leicht unterschiedlich. Einzelheiten zum zeitlichen Verlauf der Umlagerungen von **41** und **42** sowie von **104** finden sich in den Tabellen 1 und 2.

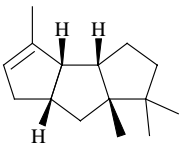
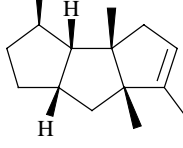
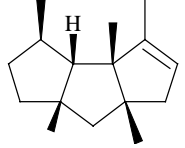
1 Moläquivalent 0.074 M p-TsOH in Benzol, 70 °C	108/109				Nicht identifizierte Produkte
		110	111	112	
Zeit					
10 min	31%	2%	28%	20%	19%
20 min	30%	2%	15%	20%	33%
40 min	30%	5%	19%	19%	27%
1 h	24%	11%	22%	17%	26%
2 h	22%	14%	22%	17%	25%
4 h	24%	17%	21%	15%	23%
6 h	14%	18%	20%	12%	36%

Tabelle 1: Produkte und zeitlicher Verlauf der Umlagerung von **41** und **42**

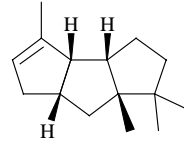
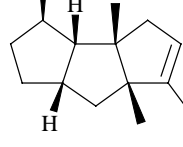
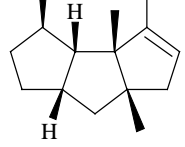
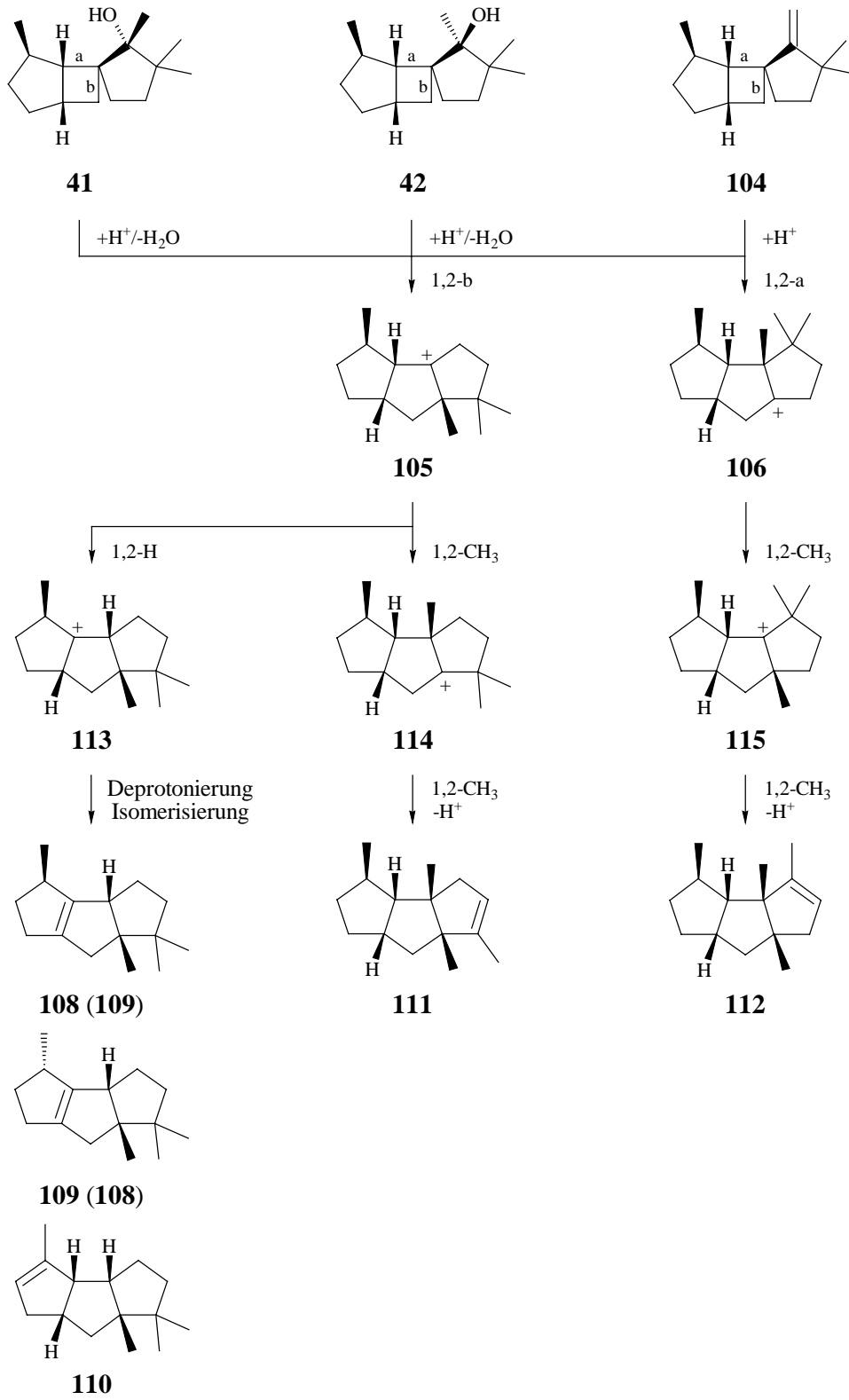
1 Moläquivalent 0.074 M p-TsOH in Benzol, 25 °C	109/108				Nicht identifizierte Produkte
		110	111	112	
Zeit					
10 min	21%	3%	37%	21%	18%
20 min	17%	6%	37%	20%	20%
40 min	14%	10%	37%	21%	18%
1 h	14%	11%	37%	21%	17%
4 h	14%	12%	30%	21%	23%
21 h	14%	12%	37%	21%	16%
45 h	14%	12%	32%	17%	25%

Tabelle 2: Produkte und zeitlicher Verlauf der Umlagerung von **104**

Schema 38



Bezüglich des Mechanismus der Umlagerungen wurde bereits darauf hingewiesen, daß **41**, **42** und **104** unter konkurrierender 1,2-Verschiebung der höher (a) und niedriger substituierten Bindung (b) **106** und/oder **105** als Primärkationen liefern können. **106** kann nur unter 1,2-Methylverschiebung unter Bildung von **115** weiterreagieren. Andernfalls müßten energiereiche sekundäre Kationen durchlaufen werden. Folgerichtig ist **112** eines der beobachteten Produkte. Im Gegensatz zu **105** stehen **104** mit einer 1,2-Hydridverschiebung zu **113** bzw. einer 1,2-Methylverschiebung zu **114** zwei Reaktionskanäle über tertiäre Kationen offen: ausgehend von **114** liefern eine weitere 1,2-Methylverschiebung und eine Deprotonierung **111**, und ausgehend von **113** Deprotonierungs- und Isomerisierungsreaktionen **108**, **109** und **110** (Schema 38). Wie die Produktverteilung zeigt (vgl. Tabelle 1 und 2), liegt die Selektivität zugunsten einer einleitenden 1,2-Verschiebung der niedriger substituierten Bindung (b) bei den Alkoholen wie bei dem Olefin bei ca. 3:1. Dies deutet daraufhin, daß die Umlagerungen unter Freie-Ionen-Bedingungen ablaufen und die Stereochemie der Alkohole für die Produktbildung keine Bedeutung hat.

3.4.2 Produkte und zeitlicher Verlauf der Umlagerungen von **44**, **45** und **103**

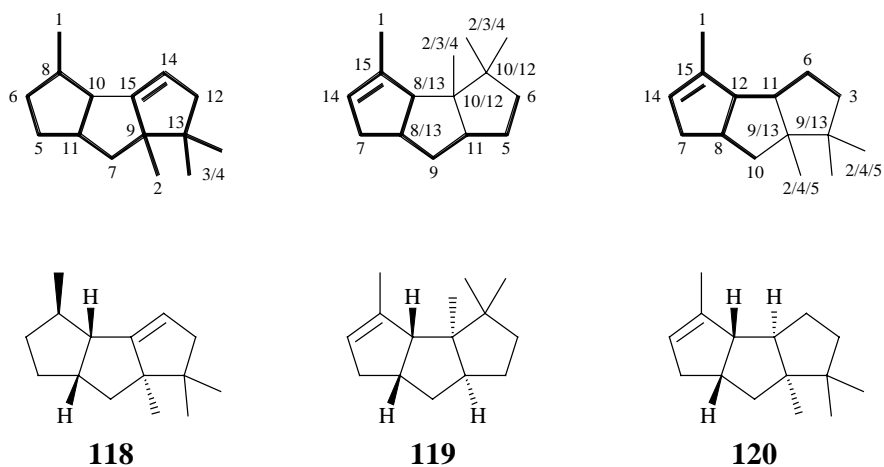
Als zweiter Satz von Verbindungen wurden die Alkohole **44** und **45** sowie das Olefin **103** umgelagert. Hier konnten im Erstschrift der Umlagerung unter konkurrierender 1,2-Verschiebung der höher (a) und niedriger substituierten Bindung (b) die Primärkationen **46** und/oder **107** entstehen. Davon war **46** ein potentieller Vorläufer von (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) (vgl. Schema 35). Da von den Alkoholen **44** in größerer Menge zur Verfügung stand, wurde er zuerst umgelagert.

Hielt man den Alkohol **44** mit einem Moläquivalent einer 0.074-molaren Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Benzol bei 70°C, so war er nach 10 min verbraucht. Zu diesem Zeitpunkt enthielt das Reaktionsgemisch 40% eines nicht trennbaren 1 : 1-Gemisches zweier unbekannter Olefine **116** und **117**, 8, 10 und 36% dreier trisubstituierter Olefine **118**, **119** und **120** sowie 6% nicht isolierte Produkte. Nach 20 min war **118** nicht mehr vorhanden, und die Zusammensetzung lag bei 33% **116** und **117**, 10% **119** und 50% **120**. Nach 6 h enthielt das Gemisch 10% **116** und **117**, 46% **119** und 37% **120**. Bei allen isolierten Produkten handelte es sich um Monoolefine mit einer Summenformel C₁₅H₂₄ und damit um tricyclische Systeme. Keines der Produkte war (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) oder eines seiner Isomere **37** oder **38**.

Das nicht trennbare Gemisch aus **116** und **117** bestand nach Ausweis seines ^{13}C -NMR-Spektrums (Abb. 111) aus gleichen Anteilen zweier trisubstituierter Olefine [$\delta = 123.80, 129.68$ (C_{tert}), $142.86, 152.02$ (C_{quart})]. Allerdings war die Probe nicht rein und nicht alle Multiplizitäten ermittelbar. Da auch das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 68) keine sichere Interpretation zuließ, und von Korrelationsspektren wegen der zu erwartenden Komplexität keine Klärung zu erwarten war, wurde auf eine Klärung der Strukturen verzichtet.

Zur Ermittlung der Strukturen von **118**, **119** und **120** wurden die ^1H - (Abb. 71, 69, 70) und ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 114, 112, 113) in Verbindung mit $^1\text{J}_{\text{CH}}$ - (HMQC) (Abb. 133, 129, 131) und $^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$ -Korrelationsspektren (COSY) (Abb. 134, 130, 132) herangezogen. Bei **118** wurde zusätzlich ein $^{2,3}\text{J}_{\text{CH}}$ -Korrelationsspektrum (HMBC) (Abb. 135) aufgenommen. Bei allen rein isolierten Verbindungen handelte es sich nach Ausweis ihrer ^{13}C -NMR-Spektren um trisubstituierte Olefine [$\delta = 115.48$ (C_{tert}) und 158.73 (C_{quart}) (**118**), 123.55 (C_{tert}) und 143.28 (C_{quart}) (**119**), 124.62 (C_{tert}) und 141.04 (C_{quart}) (**120**)]. Ihre ^1H -NMR-Spektren zeigen Resonanzen für jeweils vierundzwanzig Protonen. Charakteristisch für **118** sind Resonanzen für ein vinylisches Proton ($\delta = 5.21$, 1H) sowie eine gekoppelte ($\delta = 1.14$, d, $J = 6$ Hz, 3H) und drei ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 0.96, 0.98, 1.02$, s, je 3H) an gesättigten Kohlenstoffatomen. Charakteristisch für **119** und **120** sind Resonanzen für ein vinylisches Proton [$\delta = 5.18$ (**119**), 5.24 (**120**), je 1H], eine vinylich gebundene Methylgruppe [$\delta = 1.68$ (**119**), 1.60 (**120**), je 3H] sowie drei ungekoppelte Methylgruppen [$\delta = 0.84, 0.90, 0.98$ (**119**), $0.86, 0.88, 0.90$ (**120**), je 3H] an gesättigten Kohlenstoffatomen. Eine Auswertung der Korrelationsspektren ergab die in Schema 39 fett gezeichneten Gerüste, die bei **119** und **120** noch durch die fehlenden Einzelfragmente ergänzt werden mußten. Die für **120** angegebene *cis-anti-cis*-Konfiguration folgt aus dem Umstand, daß diese Verbindung bei gleichem Gerüst nicht mit dem *cis-syn-cis*-konfigurierten **110** identisch ist und wurde für **118** und **119** übernommen.

Schema 39



Nachdem die Struktur und Stereochemie der aus dem Alkohol **44** gebildeten Produkte geklärt war, wurde der Alkohol **45** und das Olefin **103** umgelagert. Da beide Verbindungen mit **46** und **107** dieselben Primärkationen wie **44** liefern mußten, erwarteten wir keine neuen Produkte.

Hielt man **45** mit einem Moläquivalent einer 0.074-molaren Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Benzol 10 min bei 70°C, so war **44** verbraucht und mit **116** und **117** (8%), **118** (4%), **119** (11%) und **120** (75%) dasselbe Gemisch an Olefinen entstanden wie schon bei **44**. Gleiches galt für **103**. Auch hier bildeten sich innerhalb 10 min bei 25°C unter vollständigem Verbrauch von **103** die Olefine **116** und **117** (19%), **118** (9%), **119** (14%) und **120** (54%). Im weiteren Verlauf wurde **118** vollständig verbraucht. Gleichzeitig nahm der Anteil an **120** deutlich ab, und der an **119** deutlich zu. Ausgehend von **45** (**103**) lag die Zusammensetzung nach 6 h bei 70°C (45 h bei 25°C) bei 6% (4%) **116** und **117**, 38% (49%) **119** und 44% (39%) **120**. Alle Produkte wurden gaschromatographisch isoliert und über einen Vergleich ihrer ¹H-NMR-Daten mit denen authentischer Proben identifiziert. Einzelheiten über den zeitlichen Verlauf der Umlagerungen von **44**, **45** und **103** finden sich in den Tabellen 3, 4 und 5.

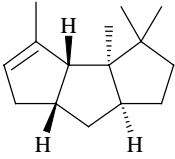
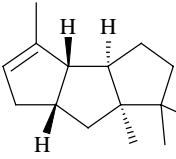
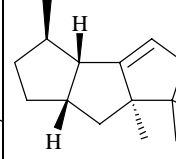
1 Moläquivalent 0.074 M p-TsOH in Benzol, 70 °C	116/117				Nicht identifizierte Produkte
Zeit		119	120	118	
10 min	40%	10%	36%	8%	6%
20 min	33%	10%	50%	-	7%
40 min	18%	20%	51%	-	11%
60 min	17%	27%	48%	-	8%
2 h	10%	45%	37%	-	8%
4 h	10%	46%	37%	-	7%
6h	10%	46%	37%	-	7%

Tabelle 3: Produkte und zeitlicher Verlauf der Umlagerung von **44**

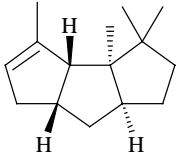
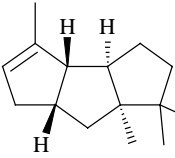
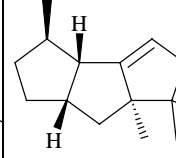
1 Moläquivalent 0.074 M p-TsOH in Benzol, 70 °C	116/117				Nicht identifizierte Produkte
Zeit		119	120	118	
10 min	8%	11%	75%	4%	2%
20 min	6%	11%	84%	-	-
40 min	6%	26%	54%	-	14%
60 min	6%	33%	48%	-	13%
2 h	6%	34%	48%	-	12%
4 h	6%	35%	47%	-	12%
6h	6%	38%	44%	-	12%

Tabelle 4: Produkte und zeitlicher Verlauf der Umlagerung von **45**

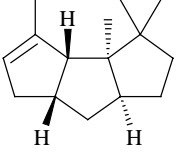
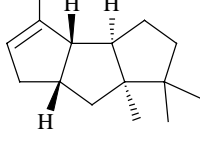
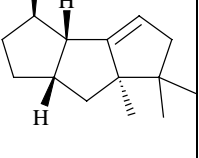
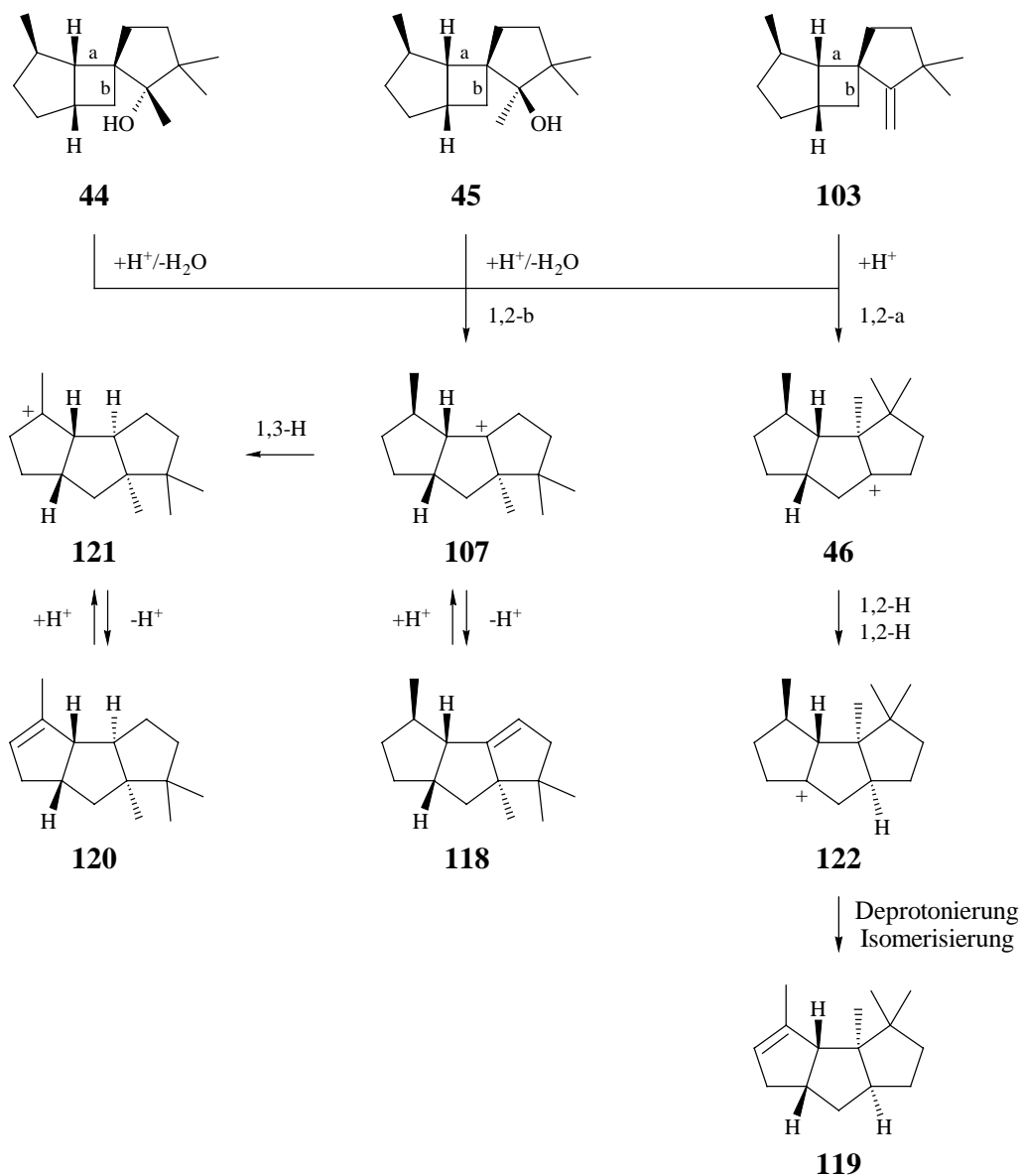
1 Moläquivalent 0.074 M p-TsOH in Benzol, 25 °C	116/117				Nicht identifizierte Produkte
Zeit		119	120	118	
10 min	19%	14%	54%	9%	4%
20 min	11%	15%	67%	4%	3%
60 min	6%	21%	64%	-	9%
2 h	5%	25%	60%	-	10%
4 h	4%	33%	54%	-	9%
21 h	4%	47%	42%	-	7%
45 h	4%	49%	39%	-	8%

Tabelle 5: Produkte und zeitlicher Verlauf der Umlagerung von **103**

Bezüglich des Mechanismus wurde bereits darauf hingewiesen, daß **44**, **45** und **103** im Erstschrift der Umlagerung unter konkurrierender 1,2-Verschiebung der höher (a) und niedriger substituierten Cyclobutanbindung (b) **46** und/oder **107** als Primärkationen liefern können. Die Produktbildung zeigt, daß beide Wege beschrritten werden. Ausgehend von **107** bildet sich durch Deprotonierung **118**, sowie durch 1,3-Hydridverschiebung und Deprotonierung **120**. **118** wird als energetisch ungünstiges Brückenkopfolefin reprotoniert und zugunsten von **120** verbraucht. Bei **46** ist die erwünschte 1,2-Methylverschiebung mit anschließender 1,3-Hydridverschiebung unter Bildung von (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) leider nicht zu beobachten. Den Grund dafür kennen wir nicht. Da **46** keine 1,2-Methylverschiebung eingeht und im Gegensatz zu **107** wegen ungünstiger Stereochemie auch keine 1,3-Hydridverschiebung eingeht kann, ist das zur Produktbildung notwendige Kation **122** nur über zwei konsekutive 1,2-Verschiebungen und damit über ein energiereiches sekundäres Kation zugänglich. Deprotonierung und Isomerisierung liefern dann **119** (Schema 40).

Schema 40



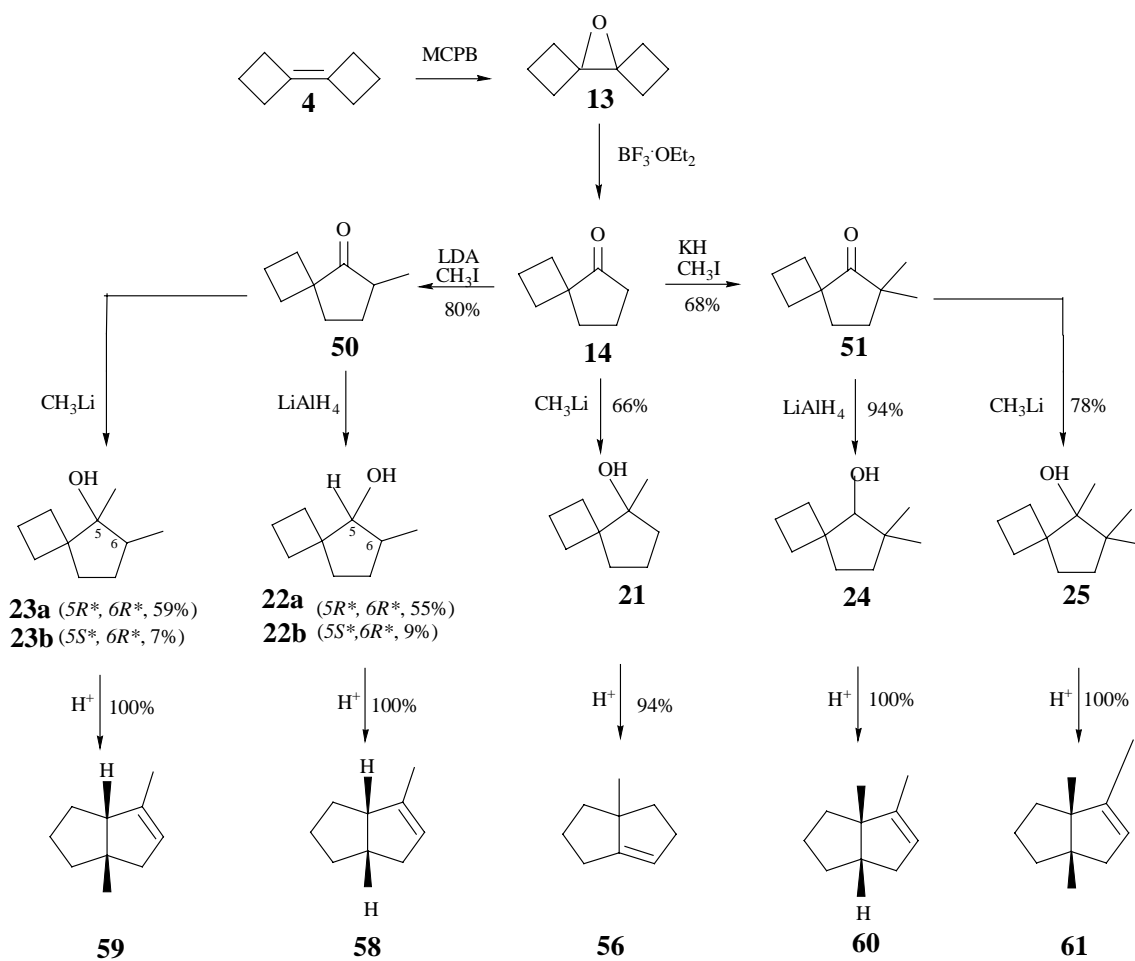
Eine Unsicherheit besteht: laut begleitender gaschromatographischer Analysen nimmt bei den Umlagerungen von **44**, **45** und **103** der Gehalt an **120** mit zunehmender Zeit zugunsten von **119** ab (vgl. Tab. 3-5), obwohl für eine Umwandlung von **120** zu **119** kein plausibler Weg formuliert werden kann. Da die Analysen ohne internen Standard durchgeführt wurden könnte es sein, daß dieser Befund auf eine im Vergleich zu **119** schnellere Degradation von **120** zu gaschromatographisch nicht flüchtigen Produkten zurückzuführen ist. Sollten die Daten allerdings auch bei Verwendung eines internen Standards Bestand haben, so scheint eine Überprüfung der Struktur insbesondere von **119** geboten.

In jedem Fall steht fest, daß (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) auf den hier beschrifteten Wegen nicht zugänglich ist. Dieses macht deutlich, daß der Einsatz kationischer Umlagerungen in Totalsynthesen nach wie vor mit einem erheblichen Risiko behaftet ist. Dieses gilt insbesondere für mehrstufige Umlagerungen in komplexen Systemen.

ZUSAMMENFASSUNG

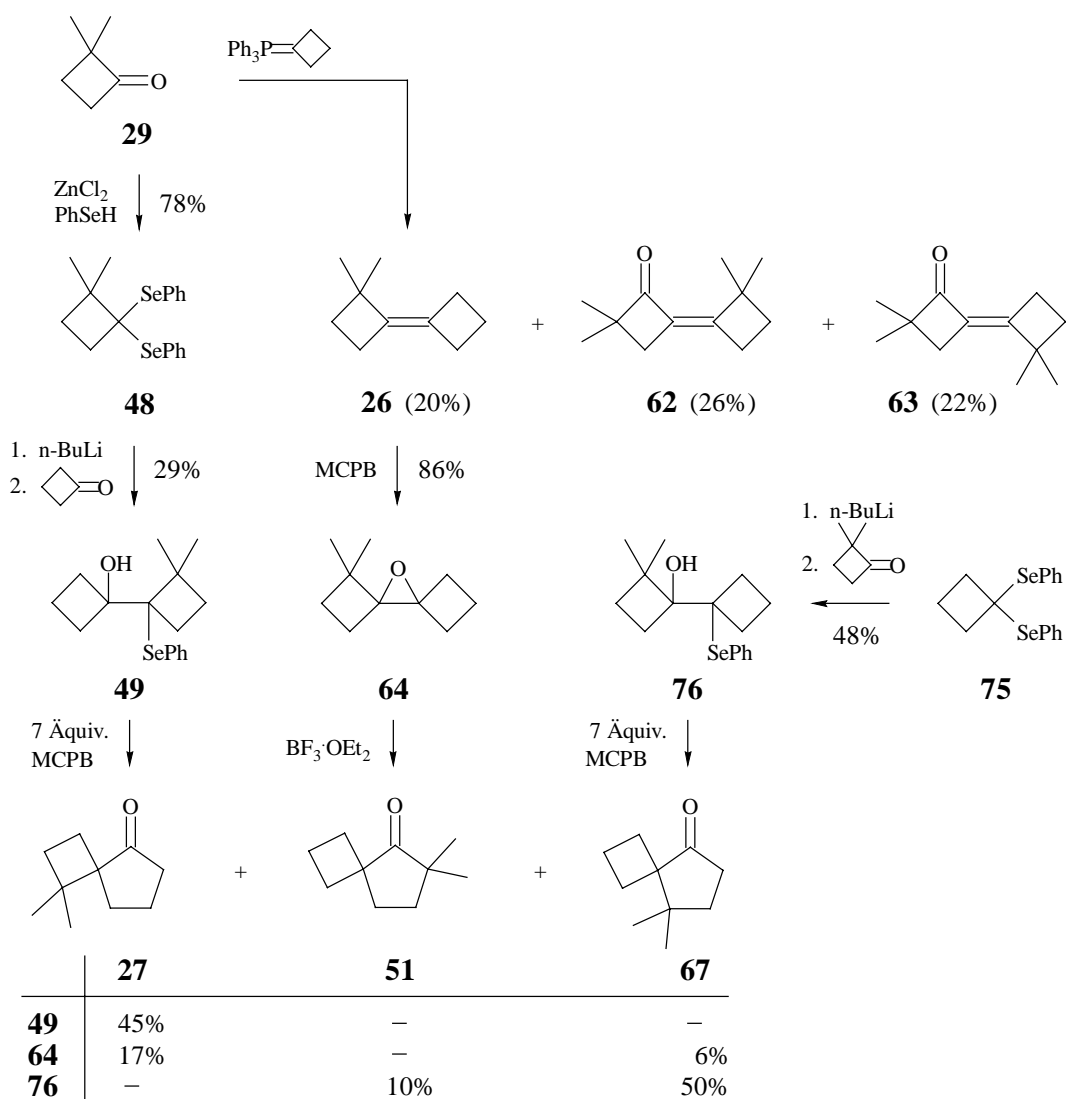
Mit der vorliegenden Arbeit wurde versucht, das Potential einer sequentiellen Transformation von Bicyclobutylidenen in Bicyclo[3.3.0]octene auszuloten. Die zu prüfende Reaktionssequenz umfaßte eine Folge aus Epoxidierung, Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung, Methylierung und/oder Reduktion bzw. Addition von Methylithium mit abschließender säurekatalysierter Umlagerung. Unsubstituiertes Bicyclobutyliden (**4**) lieferte auf diese Weise über die Spiro[3.4]octan-5-one **14**, **50** und **51** sowie die Spiro[3.4]octan-5-ole **21-25** die mono- bis trimethylierten Bicyclo[3.3.0]octene (Hexahydropentalene) **56**, **58**, **59**, **60** und **61** (Schema 41).

Schema 41



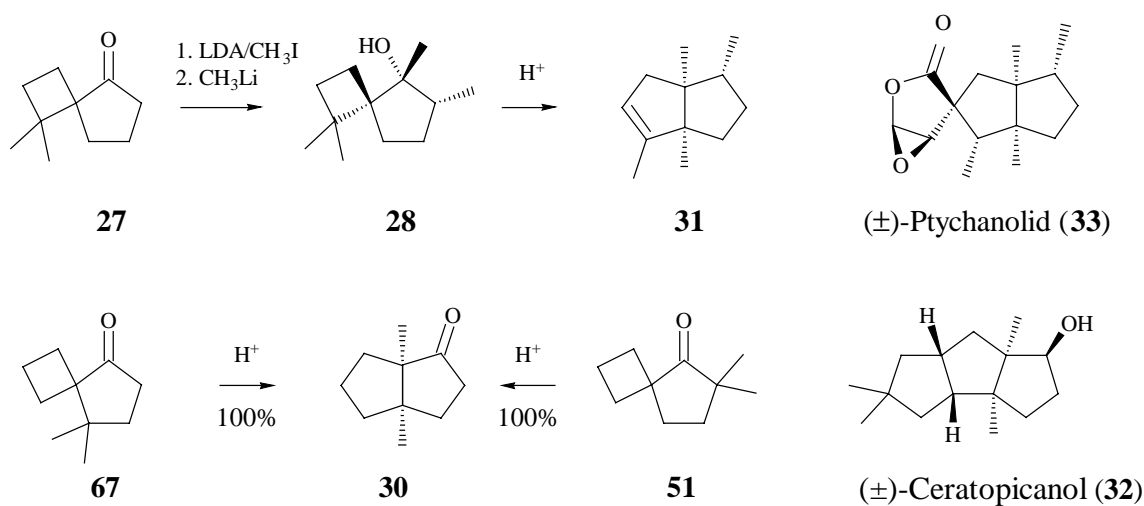
Die mit dem Ziel einer Synthese von Partialstrukturen der Sesquiterpene (\pm)-Ptychanolid (**33**) und (\pm)-Ceratopicanol (**32**) durchgeführten Arbeiten zur Synthese und sequentiellen Transformation von 2,2-Dimethyl-bicyclobutyliden (**26**) brachten nicht den gewünschten Erfolg. So traten bei der Cyclobutylidenierung von **29** neben **26** mit **62** und **63** auch Kondensationsprodukte auf, und das aus **26** durch Epoxidierung erhaltene Oxaspirohexan **64** öffnete nicht regiospezifisch und lieferte neben dem benötigten Spiroketon **27** auch das Isomer **67** (Schema 42). Daraufhin durchgeführte Versuche zur selektiven Darstellung von **27** und **67** über die β -Hydroxyselenide **49** (**29-48-49-27**) bzw. **76** (**75-76-27**) brachten zwar eine deutliche Verbesserung, aber bei **27** immer noch nicht genügend Material, um die angestrebte Synthese von **28** und dessen Umlagerung zu **31** als potentiellm Vorläufer von **33** führen zu können.

Schema 42



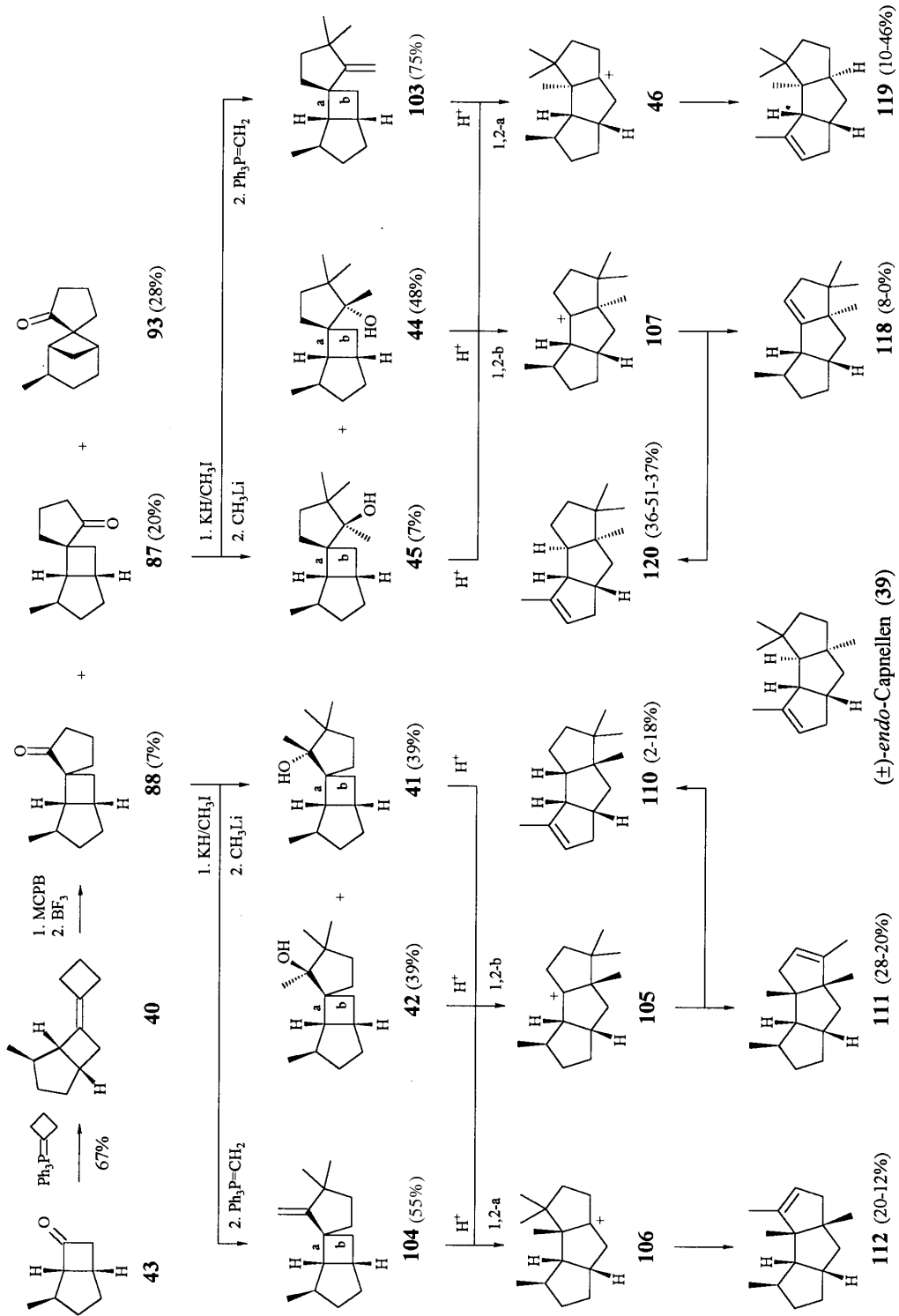
Die Versuche zur säurekatalysierten Umlagerung der Ketone **51** und **67** dagegen verliefen erfolgreich. Unter der Einwirkung des stark sauren Ionenaustauschers Nafion R SAC-13 lieferten beide Verbindungen das bicyclische Keton **30** und damit die gewünschte Partialstruktur von (\pm)-Ceratopicanol (**32**) (Schema 43). Das ohnehin nur in geringer Menge vorhandene **27** verharzte.

Schema 43



Nach Bicyclobutyliden (**4**) und 2,2-Dimethylbicyclobutyliden (**26**) wurde im dritten Teil der vorliegenden Arbeit mit **40** ein Bicyclobutyliden dargestellt und sequentiell verändert, das bei günstigem Verlauf der abschließenden Umlagerungen mit (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) ein vollständiges Sesquiterpengerüst hätte liefern können. Allerdings zeigte sich hier, daß in komplexeren Fällen selbst das Ergebnis einer Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung nicht mehr vorhergesagt werden kann. So lieferte **40** nach Epoxidierung durch Bortrifluorid-katalysierte Umlagerung neben den stereoisomeren Cyclopentanonen **87** und **88** das hier unerwünschte Cyclopentanon **93** als Hauptprodukt. Die ausgehend von **87** und **88** durchgeführten Transformationen in Form einer erschöpfenden Methylierung gefolgt von einer Methylenierung bzw. einer Addition von Methylolithium verliefen problemlos und lieferten mit **44**, **45** und **103** sowie **41**, **42** und **104** Vorläufer der tricyclischen Kationen **46** und **107** bzw. **105** und **106**. (Schema 44).

Schema 44



Von diesen Kationen konnte lediglich **46** über eine 1,2-Methylverschiebung, gefolgt von einer 1,3-Hydridverschiebung, in (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) übergehen. Aber auch dieser Fall trat nicht ein. Zwar lieferte die säurekatalysierte Umlagerung von **44**, **45** und **103** unter konkurrierender 1,2-Verschiebung der höher (a) und niedriger substituierten Cyclobutanbindung (b) neben **107** auch **46**, doch blieb die erhoffte Bildung von (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) aus. Die beobachteten Produkte waren **118**, **119** und **120**. Im Gegensatz zu **44**, **45** und **103** war bei der säurekatalysierten Umlagerung von **41**, **42** und **104** eine Bildung von (\pm)-*endo*-Capnellen (**39**) von vornherein ausgeschlossen. Hier waren die beobachteten Produkte **110**, **111** und **112**. Sämtliche Strukturen wurden spektroskopisch gesichert und ihr Bildungsmechanismus diskutiert.

Insgesamt hat die vorliegende Arbeit gezeigt, daß die sequentielle Transformation von Bicyclobutylidenen über Spiro[3.4]octan-5-ole in übersichtlich gelagerten Fällen anderen Methoden zur Darstellung substituierter Bicyclo[3.3.0]octene überlegen ist. Bei Einbindung des Bicyclobutylidens in komplexere Systeme ist das Risiko eines Auftretens von der Erwartung abweichender Umlagerungen allerdings erheblich.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben

IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Modell 457 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem Gerät MERCURY 200, VXR 200, UNITY 300, INOVA 500 oder INOVA 600 der Firma Varian, bzw. einem Gerät AMX 300 der Firma Bruker aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$) als internen Standard. Bei Verwendung anderer Standards wurden folgende chemische Verschiebungen zugrunde gelegt: δ_{H} (CHCl_3) = 7.24, δ_{C} (CDCl_3) = 77.00, δ_{H} ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$) = 7.15, δ_{C} (C_6D_6) = 128 ppm. Multiplizitäten wurden, soweit angegeben, mit den in der Literatur⁴⁶ angegebenen Methoden bestimmt.

Massenspektren wurden auf einem Spektrometer Modell MAT 311 A der Firma Varian oder einem Modell MAT 95 der Firma Finnigan aufgenommen. Präzise Massen wurden mit dem Modell MAT 731 der Firma Varian oder dem Modell MAT 95 der Firma Finnigan bestimmt.

Präparative gaschromatographische Trennungen wurden mit einem Gerät GC 6000 Vega Series 2 der Firma Carlo Erba oder einem Gerät IGC 121 MLR der Firma Delsi mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren durchgeführt. Als Trägergas diente Wasserstoff (40-60 ml/min). Angaben über Art und Abmessungen der Säulen, Trägermaterialien, Art der stationären Phasen, Belegung in Prozent und Säulentemperatur finden sich in den jeweiligen Versuchsbeschreibungen.

Integrationen wurden mit einem Gerät D 2000 der Firma Merck - Hitachi oder einem Gerät SP 4270 der Firma Carlo Erba durchgeführt. Responsefaktoren wurden nicht bestimmt.

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen erfolgten an DC-Plastikfolien Polygram SIL G/UV254 (Schichtdicke 0.25 mm) der Firma Macherey & Nagel. Farblose Substanzen wurden durch Besprühen mit 4 prozentiger ethanolischer Molybdätophosphorsäure (Merck) und anschließendem Erwärmen sichtbar gemacht. Mit Silbernitrat dotierte DC-Plastikfolien wurden durch Eintauchen (5 min) in eine 10 prozentige Lösung von Silbernitrat in Methanol/Wasser (2 : 1) hergestellt und 1 h bei 110 °C getrocknet.

Für **säulenchromatographische Trennungen** stand ein Fraktionssammler Modell LINEAR II der Firma Serva Technik, sowie ein Modell FC 220 der Firma Gilson zur Verfügung. Mit Silbernitrat dotiertes Kieselgel wurde durch Aufschlännen einer entsprechenden Menge Kieselgels (0.04 - 0.063 mm) in einer Lösung von Silbernitrat in Acetonitril und Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer hergestellt. Das Material wurde bei 40 °C/15 Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Angaben über das zur Trennung verwendete Material sowie über die Säulenabmessungen finden sich in den jeweiligen Versuchsbeschreibungen.

Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch der Firma Reichert bestimmt und sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen wurden von Herrn Hambloch, mikroanalytische Abteilung des Institutes für Organische Chemie der Universität Göttingen, durchgeführt.

Arbeitsvorschriften

Allgemeine Vorschrift zur Dimethylierung der Ketone 14, 88, 87 und 93

Zu einer Suspension von Kaliumhydrid (0.12 g, 3.00 mmol / 1.00 mmol Keton) in wasserfreiem Ether (3.0 ml / 1.00 mmol Keton) gab man bei 0 °C das entsprechende Keton. Nach 30 min tropfte man Methyljodid (0.34 g, 3.00 mmol / 1.00 mmol Keton) zu. Nach 45 min zeigte gaschromatographische Analyse [Säule A: 3.3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 68/80 mesh; Säule B: 3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh] für alle Proben vollständigen Umsatz an. Daraufhin hydrolysierte man vorsichtig mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (0.2 ml / 1.00

mmol Keton), trennte die Phasen und extrahierte die wässrige Phase zweimal mit Ether (1.0 ml / 1.00 mmol Keton). Nach dem Trocknen über Molekularsieb (3 Å) wurden die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt (Badtemperatur 20 °C/20 Torr). In allen Fällen lieferte abschließende Chromatographie an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) in Pentan/Ether, bzw. fraktionierende Destillation das entsprechende reine Keton.

6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (51): Eingesetzt: 3.60 g (29 mmol) **14**; Ausbeute: 3.00 g (68%) **51**, farblose Flüssigkeit (Sdp.: 55 °C/5 Torr), Retentionszeiten (min): 1.97 (**14**), 2.42 (**51**) (Säule A, 150 °C).

C₁₀H₁₆O

Ber. C 79.89 H 10.59

Gef. C 79.16 H 10.59

IR (KBr): 2960 cm⁻¹ (CH), 1730 (C=O).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.96 ppm (s, 6H), 1.60 (t, J = 6 Hz, 2H), 1.76 (m_c, 2H), 1.92 (m_c, 4H), 2.20 (m_c, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 15.86 ppm (C_{sek}), 24.61 (C_{prim}), 30.58, 33.42, 34.73 (C_{sek}), 44.45, 50.75, 224.44 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 152 (M⁺, 68), 68 (100).

(1R*,4S*,5R*,6R*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (95): Eingesetzt: 100 mg **88**; Ausbeute: 98 mg (82%) **95**; farbloser Feststoff (Smp.: 28 °C); Retentionszeiten (min): 4.49 (**95**) und 5.63 (**88**) (Säule B, 200 °C); R_f-Wert in Pentan/Ether 95: 5: 0.46.

C₁₄H₂₂O

Ber. 206.1671

Gef. 206.1670 HRMS

IR (KBr): 2950 cm^{-1} (CH), 1725 (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 0.84 ppm (d, J = 6 Hz, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.24 - 2.00 (m, 11H); 2.62 (m_c , 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 13.09 ppm, 24.98, 25.13 (C_{prim}), 27.32, 27.91, 27.99, 33.20, 34.65 (C_{sek}), 36.95, 37.93, 43.45 (C_{tert}), 44.67, 49.64, 226.08 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 206 (M^+ , 8), 81 (100).

(1R*,2R*,5R*,6S*)-2,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (96) und **(1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (94)**: Eingesetzt: 0.75 g **87** und **93** im Verhältnis 35 : 65; Ausbeute: 0.46 g (53%) **96**, 0.27 g (31%) **94**; Retentionszeiten (min): 4.34 (**96/94**), 6.25 (**93/87**) (Säule B 200 °C); R_f -Werte Pentan/Ether 98 : 2: 0.23 (**96**) und 0.19 (**94**).

(1R*,2R*,5R*,6S*)-2,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (96)

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$

Ber. 206.1671

Gef. 206.1670 HRMS

IR (KBr): 2960 cm^{-1} (CH), 1725 (C=O).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.80 ppm (d, J = 6 Hz, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.18 (m_c, 1H), 1.30 (d, J = 9 Hz, 1H), 1.52 (m_c, 2H), 1.60 - 1.78 (m, 5H), 1.92 (m_c, 1H), 2.00 (m_c, 1H), 2.24 (m_c, 1H), 2.50 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 20.66 ppm (C_{prim}), 21.55, 23.73, 24.21, 24.41 (C_{sek}), 25.20, 25.43 (C_{prim}), 29.13 (C_{tert}), 33.93 (C_{sek}), 38.53, 44.32 (C_{tert}), 44.92, 58.60, 224.89 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 206 (M⁺, 93), 191 (100).

(1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (94)

C₁₄H₂₂O

Ber. 206.1671

Gef. 206.1670 HRMS

IR (KBr): 2950 cm⁻¹ (CH), 1730 (C=O).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.92 ppm (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.10 (d, J = 6 Hz, 3H), 1.26 (dd, J = 12, 6Hz, 1H), 1.38 - 1.70 (m, 5H), 1.72 - 2.16 (m, 5H), 2.62 (m_c, 1H), 2.76 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 15.50 ppm, 24.42, 26.17 (C_{prim}), 31.36, 32.83 (C_{sek}), 33.27 (C_{tert}), 33.67, 34.68, 37.32 (C_{sek}), 39.56 (C_{tert}), 43.61 (C_{quart}), 45.12 (C_{tert}), 51.65, 225.24 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 206 (M⁺, 14), 125 (100)

Allgemeine Vorschrift zur Reduktion der Ketone 50 und 51

Zu einer Suspension aus Lithiumalanat (0.61 g, 2 mmol / 1 mmol Keton) in trockenem Ether (16 ml) gab man unter Rühren und Stickstoff eine Lösung des entsprechenden Ketons in wasserfreiem Ether (1 ml / 1 mmol Keton) so zu, daß die Mischung gelinde siedete. Nach beendeter Zugabe erhitzte man unter Rückfluß. Nach 1 h zeigte gaschromatographische Kontrolle [3.3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 68/80 mesh] quantitativen Umsatz an. Man kühlte auf 0 °C ab und hydrolysierte das Reaktionsgemisch vorsichtig mit Wasser (72 µl / 1 mmol Keton), 15 %iger Natriumhydroxidlösung (72 µl / 1 mmol Keton) und Wasser (215 µl / 1 mmol Keton). Der ausgefallene Feststoff wurde über Celite abfiltriert, der Rückstand mit Ether (2 ml / 1 mmol Keton) gewaschen und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20 °C/15 Torr) entfernt. Abschließende Chromatographie an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) lieferte die jeweiligen Alkohole als farblose Flüssigkeiten.

6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (24): Eingesetzt: 1.22 g **51**; Ausbeute: 1.17 g (94%) **24**;
Retentionszeiten (min): 2.38 (**51**), 3.52 (**24**) (150 °C); R_f-Wert in Pentan/Ether 8 : 2: 0.3.

C₁₀ H₁₈O

Ber. C 77.87 H 11.76

Gef. C 77.72 H 11.77

IR (KBr): 3620 cm⁻¹ (OH), 3600 - 3120 (OH_{ass}), 2950 (CH).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.82 ppm (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 1.30 - 1.61 (m, 4H), 1.74 (m_c, 3H), 1.88 (m_c, 2H), 2.06 (m_c, 1H), 2.26 (m_c, 1H), 3.26 (s, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 16.72 ppm (C_{sek}), 22.62, 28.46 (C_{prim}), 29.03, 33.13, 35.74, 36.79 (C_{sek}), 41.23, 49.34 (C_{quart}), 86.66 (C_{tert}).

MS (70 eV): m/z (%) = 154 (M⁺, 6), 139 (100).

(5R*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (22a) und **(5S*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (22b)**: Eingesetzt: 1.10 g **50**; Ausbeute: 0.32 g (29%) **22a**, 0.62 g (55%) **22b** und 0.10 g (9%) 48 : 52 Gemisch aus **22a** und **22b**; Retentionszeiten (min): 6.90 (**50**), 7.78 (**22a/22b**) (130 °C); R_f-Werte in Pentan/Ether 8 : 2: 0.22 (**22a**), 0.18 (**22b**).

(5R*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (22a)

C₉H₁₆O

Ber. C 77.09 H 11.50

Gef. C 76.99 H 11.40

IR (KBr): 3620 cm⁻¹ (OH), 3600 - 3140 (OH_{ass}), 2950 (CH).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.98 ppm (d, J = 6 Hz, 3H), 1.18 - 1.34 (m, 2H), 1.74 (m_c, 8H), 1.98 (m_c, 1H), 2.14 (m_c, 1H), 3.65 (d, J = 4 Hz, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 14.39 ppm (C_{prim}), 15.80, 26.97, 29.20, 33.99, 36.00 (C_{sek}), 36.19 (C_{tert}), 50.74 (C_{quart}), 82.19 (C_{tert}).

MS (70 eV): m/z (%) = 140 (M⁺, 3), 97 (100).

(5S*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (22b)

C₉H₁₆O

Ber. C 77.09 H 11.50

Gef. C 76.87 H 11.47

IR (KBr): 3620 cm⁻¹ (OH), 3580 - 3080 (OH_{ass}), 2940 (CH).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.00 ppm (d, J = 6 Hz, 3H), 1.02 - 1.10 (m, 1H), 1.52 - 2.01 (m, 10H), 2.12 (m_c, 1H), 3.22 (d, J = 6 Hz, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 16.44 ppm (C_{sek}), 19.08 (C_{prim}), 27.12, 28.62, 30.61, 35.41 (C_{sek}), 40.12 (C_{tert}), 49.31 (C_{quart}), 85.33 (C_{tert}).

MS (70 eV): m/z (%) = 140 (M⁺, 3), 97 (100).

Allgemeine Vorschrift zur Addition von Methyllithium an die Ketone **14**, **50**, **51**, **94** und **95**

Zu einer 0.5 M Lösung von Methyllithium in Ether (1.00 mmol, 2 ml / 1.00 mmol Keton) tropfte man bei 0 °C unter Stickstoff und Rühren eine Lösung des entsprechenden Ketons in wasserfreiem Ether (1 ml / 1.00 mmol Keton). Gaschromatographische Analyse [Säule A: 3.3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 68/80 mesh; Säule B: 3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh] zeigte nach 15 min für alle Proben quantitativen Umsatz. Man hydrolysierte das Reaktionsgemisch mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (1 ml / 1.00 mmol Keton), trennte die Phasen, extrahierte die wässrige Phase mit Ether (2 x 2 ml / 1.00 mmol Keton), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20 °C/15 Torr). In allen Fällen lieferte abschließende Chromatographie der Rohprodukte an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) die reinen Alkohole.

5,6,6-Trimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (25): Eingesetzt: 0.46 g, 3 mmol **51**; Ausbeute: 0.40 g (78%) **25**; Retentionszeiten (min): 2.38 (**51**), 4.16 (**25**) (Säule A, 150 °C); R_f-Wert in Pentan/Ether 8 : 2: 0.35.

C₁₁H₂₀O

Ber. C 78.75 H 11.98

Gef. C 78.76 H 11.89

IR (KBr): 3620 cm⁻¹ (OH), 3600 - 3180 (OH_{ass}), 2960 (CH).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.78 ppm (s, 3H), 0.92 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 1.14 (s, 1H), 1.41 (m_c, 1H), 1.62 (m_c, 4H), 1.94 (m_c, 3H), 2.14 (m_c, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 15.75 ppm (C_{sek}), 18.23, 23.46, 26.09 (C_{prim}), 29.89, 33.90, 36.70, 37.10 (C_{sek}), 44.84, 52.92, 83.08 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 168 (M⁺, 7), 97 (100).

5-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (21): Eingesetzt: 1.00 g, 8.05 mmol **14**; Ausbeute: 0.74 g (66%); Retentionszeiten (min): 1.95 (**14**), 2.33 (**21**) (Säule A, 150 °C); R_f-Wert in Pentan/Ether 8 : 2: 0.21.

C₉H₁₆O

Ber. C 77.09 H 11.50

Gef. C 76.95 H 11.37

IR (KBr): 3610 cm⁻¹(OH), 3590 - 3120 (OH_{ass}), 2960 (CH).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.21 ppm (s, 3H), 1.36 (br s, 1H), 1.44 - 2.30 (m, 12H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 14.98 ppm, 16.72 (C_{sek}), 22.59 (C_{prim}), 26.18, 29.10, 37.00, 37.66 (C_{sek}), 52.03, 80.31 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 140 (M⁺, 6), 97 (100).

(5R*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (23a) und (5S*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (23b): Eingesetzt: 490 mg, 3.50 mmol **50**; Ausbeute: 317 mg (59%) **23a**, 37 mg (7%) **23b** und 137 mg (25%) 4 : 1 Gemisch aus **23a** und **23b**; Retentionszeiten

(min): 4.59 (**51**), 8.25 (**23a**), 9.81 (**23b**) (Säule B, 140 °C); R_f -Werte in Pentan/Ether 8 : 2: 0.79 (**50**), 0.33 (**23a**), 0.28 (**23b**).

(5R*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (23a)

C₁₀H₁₈O

Ber. C 77.87 H 11.76

Gef. C 76.97 H 11.76

IR (KBr): 3610 cm⁻¹ (OH), 3590 - 3120 (OH_{ass}), 2950 (CH).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.91 ppm (d, J = 6 Hz, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.20 - 1.30 (m, 1H), 1.49 - 1.96 (m, 10 H), 2.1 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 13.26 ppm (C_{prim}), 15.18 (C_{sek}), 20.70 (C_{prim}), 26.34, 28.63, 31.77, 36.57 (C_{sek}), 40.86 (C_{tert}), 52.79, 81.19 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 154 (M⁺, 18), 111 (100).

(5S*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (23b)

C₁₀H₁₈O

Ber. C 77.87 H 11.76

Gef. C 77.72 H 11.77

IR (KBr): 3610 cm⁻¹ (OH), 3600 - 3100 (OH_{ass}), 2950 (CH).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.90 ppm (d, J = 4 Hz, 3H), 0.92 (s, 3H), 1.06 (m_c, 1H), 1.28 (br s, 1H), 1.43 - 2.26 (m, 10H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 14.79$ ppm (C_{prim}), 15.19 (C_{sek}), 16.60 (C_{prim}), 27.45, 27.55, 28.47, 34.68 (C_{sek}), 41.25 (C_{tert}), 52.23, 80.37 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 154 (M^+ , 13), 111 (100).

(1R*,4S*,5R*,6S*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro[bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol] (**45**) und **(1R*,4S*,5R*,6S*,2'R*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro[bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol]** (**44**): Eingesetzt: 0,10 g, 0.48 mmol **94**; Ausbeute: 10 mg (9%) **45**, farbloser Feststoff, (Smp.: 46 °C), 63 mg (59%) **44** und 26 mg (24%) **47** : 53 Gemisch aus **44** und **45**, farblose Flüssigkeiten; Retentionszeiten (min): 4.96 (**94**), 9.95 (**45**), 10.55 (**44**) (Säule B, 200 °C); R_f -Werte in Pentan/Ether 9 : 1: 0.30 (**45**), 0.19 (**44**).

(1R*,4S*,5R*,6S*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro[bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol] (**45**)

C₁₅H₂₆O

Ber. 222.1984

Gef. 222.1983 HRMS

IR (KBr): 3600 cm^{-1} (OH), 3580 - 3400 (OH_{ass}), 2940 (CH).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.83$ ppm (s, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.97 (s, 3H), 1.08 (dd, $J = 10, 7$ Hz, 1H), 1.18 (d, $J = 6$ Hz, 3H), 1.25 - 1.34 (m, 2H), 1.45 - 1.80 (m, 7H), 2.00 (m_c , 1H), 2.20 - 2.34 (m, 2H), 2.56 (m_c , 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 13.93$ ppm, 14.37, 25.35, 26.17 (C_{prim}), 31.89, 33.52, 33.78, 37.82 (C_{sek}), 37.92, 39.02 (C_{tert}), 41.24 (C_{quart}), 42.71 (C_{sek}), 58.99 (C_{tert}), 59.57, 93.53 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 222 (M⁺, 2), 111 (100).

(1R*,4S*,5R*,6S*,2'R*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (44)

C₁₅H₂₆O

Ber. 222.1984

Gef. 222.1983 HRMS

IR (KBr): 3610 cm⁻¹ (OH), 3580 - 3480 (OH_{ass}), 2935 (CH).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.94 ppm (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.16 (d, J = 6 Hz, 3H), 1.18 - 1.32 (m, 1H), 1.40 - 1.62 (m, 6H), 1.68 - 1.78 (m, 2H), 1.86 (m_c, 1H), 2.04 - 2.16 (m, 1H), 2.42 (m_c, 2H), 2.58 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 14.99 ppm, 19.08, 26.13, 27.26 (C_{prim}), 31.38, 32.78 (C_{sek}), 33.32 (C_{tert}), 33.70, 35.10, 37.39 (C_{sek}), 40.33 (C_{tert}), 43.10 (C_{quart}), 46.50 (C_{tert}, 53.25, 83.70 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 222 (M⁺, 44), 81 (100).

(1R*,4S*,5R*,6R*,2'R*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (41) und **(1R*,4S*,5R*,6R*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (42)**: Eingesetzt: 100 mg, 0.48 mmol **95**; Ausbeute: 94 mg (88%) 50 : 50 Gemisch aus **41** und **42** (¹H-NMR-spektroskopische Analyse); Retentionszeiten (min): 4.64 (**95**), 8.74 (**41** und **42**) (Säule B, 200 °C); R_f-Wert in Pentan/Ether 9 : 1: 0.26.

C₁₅H₂₆O

IR (KBr): 3620 cm⁻¹ (OH), 3600 - 3420 (OH_{ass}), 2960 (CH).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.76 ppm (s, 3H), 0.80 (s, 3H), 0.90 (d, J = 6 Hz, 3H), 0.91 (d, J = 6 Hz, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.03 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.32 (m_c, 11H), 1.52 - 1.76 (m, 9H), 1.78 - 2.02 (m, 4H), 2.24 (m_c, 2H), 2.48 (m_c, 1H), 2.58 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 13.67 ppm, 13.95, 17.47, 17.60, 23.95, 24.01 (C_{prim}), 26.81 (C_{sek}), 27.19 (Koinzidenz zweier Signale) (C_{prim}), 28.11, 28.72, 29.50, 31.64, 33.42, 33.68, 33.80 (C_{sek}), 37.43, 37.55 (C_{tert}), 37.65, 38.03 (C_{sek}), 38.46, 38.69, 42.09, 44.71 (C_{tert}), 54.43, 45.94, 50.66, 51.26, 83.74, 83.83 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 222 (M⁺, 73), 189 (100).

Allgemeine Vorschrift zur Umlagerung der Spiro[3.4]octan-5-ole 21, 22a,b, 23a,b und 24

Zu einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (1.0 mmol, 13.5 ml / 1.0 mmol Spiro[3.5]octan-5-ol) in Benzol tropfte man unter Stickstoff und Rühren bei 60 °C eine 0.5 M Lösung des entsprechenden Spiro[3.4]octan-5-ols in wasserfreiem Benzol (1.0 mmol, 1.5 ml / 1.0 mmol Spiro[3.5]octan-5-ol) und hielt 3 h am Rückfluß. Die Reaktionsmischung wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3.5 ml / 1.0 mmol Spiro[3.5]octan-5-ol) hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde anschließend mit Pentan extrahiert (2 x 3.0 ml / 1.0 mmol Spiro[3.5]octan-5-ol), die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen (2 x 1.5 ml / 1.0 mmol Spiro[3.5]octan-5-ol) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen entfernt. Analytische Proben der farblosen Flüssigkeiten wurden durch präparative Gaschromatographie [3.3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 68/80 mesh] erhalten.

3a-Methyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (56) und 6a-Methyl-hexahydro-pentalen-3a-ol (57): Eingesetzt: 0.42 g, 3 mmol **21**; Retentionszeiten (min): 2.42 (**56**), 4.72 (**57**) (120 °C). Die ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Daten von **56** und **57** entsprachen den Literaturdaten⁵.

(3aR*,6aR*)-6-Methyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (58): Eingesetzt: 0.14 g, 1.0 mmol **22a,b** im Verhältnis 44 : 56; Retentionszeit (min): 2.85 (**58**) (120 °C). Die ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Daten von **58** entsprachen den Literaturdaten²⁸⁻³².

(3aR*,6aR*)-3a,6-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (59): Eingesetzt: 0.23 g, 1.5 mmol **23a,b** im Verhältnis 25 : 75; Retentionszeit (min): 2.81 (**59**) (120 °C). Die ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Daten von **59** entsprachen den Literaturdaten³³⁻³⁶.

(3aR*,6aR*)-6,6a-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (60): Eingesetzt: 0.23 g, 1.5 mmol **24**; Retentionszeit (min): 1.60 (**60**) (150 °C).

C₁₀H₁₆

Ber. C 88.16 H 11.84

Gef. C 88.18 H 11.65

IR (KBr): 2940 cm⁻¹ (CH), 1620 (C=C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.05 ppm (s, 3H), 1.18 - 1.55 (m, 5H), 1.57 (m_c, 3H), 1.74 - 1.88 (m, 2H), 2.12 (m_c, 1H), 2.52 (m_c, 1H), 2.12 (br s, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 12.69 ppm, 25.84 (C_{prim}), 26.00, 36.05, 37.98, 38.51 (C_{sek}), 49.11 (C_{tert}), 58.18 (C_{quart}), 122.30 (C_{tert}), 145.33 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 136 (M⁺, 26), 107 (100).

6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-on (50)

Zu einer Lösung von Diisopropylamin (8.1 g, 80 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (160 ml) tropfte man unter Stickstoff und Rühren bei 5 - 10 °C eine 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (50 ml, 80 mmol). Anschließend fügte man **14** (9.9 g, 80 mmol) zu, ließ auf Raumtemperatur erwärmen, hielt 0.5 h bei dieser Temperatur, kühlte auf - 78 °C ab und tropfte Methyljodid (56.8 g, 400 mmol) zu. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf - 25 °C erwärmt und 2.5 h bei dieser Temperatur gehalten, bis gaschromatographische Analyse [3.3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 68/80 mesh, 130 °C; Retentionszeiten (min): 9.19 (**14**) (8%), 11.94 (**50**) (89%), 12.93 (**51**) (3%)] keinen weiteren Umsatz mehr zeigte. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen, hydrolysierte mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (20 ml), dekantierte ab, extrahierte den Rückstand mit Pentan (3 x 75 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und engte über eine 30 cm Vigreux-Kolonne ein. Der Rückstand wurde mit Pentan (20 ml) versetzt und mit 1 N Salzsäure (10 ml) extrahiert. Danach wurde die organische Phase mit Wasser (2 x 10 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließende fraktionierte Destillation ergab 8.8 g (80%) **50** (Sdp.: 85 - 87 °C/30 Torr).

6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-on (50)**C₉H₁₄O**

Ber. C 78.21 H 10.21

Gef. C 78.44 H 10.48

IR (KBr): 2940 cm⁻¹ (CH), 1730 (C=O).**¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.06 ppm (d, J = 6 Hz, 3H), 1.32 (m_c, 1H), 1.76 (m_c, 3H), 1.92 (m_c, 2H), 2.08 (m_c, 4H), 2.30 (m_c, 1H).**¹³C-NMR** (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 15.27 ppm (C_{prim}), 15.78, 27.97, 28.66, 32.11, 35.04 (C_{sek}), 42.93 (C_{tert}), 50.70, 222.98 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 138 (M^+ , 61), 67 (100).

Allgemeine Vorschrift zur Cyclobutylidenierung der Ketone **29**, **40** und **91**

Zu einer Suspension von 4-Brombutyltriphenylphosphoniumbromid (0.52 g, 1.1 mmol / 1.0 mmol Keton) in trockenem Benzol (2 ml / 1.0 mmol Keton) gab man in drei Portionen Kalium-*tert*-butylat (0.25 g, 2.2 mmol / 1.0 mmol Keton) und erhitzte auf 50 °C. Nach drei Stunden kühlte man auf 40 °C ab, tropfte das entsprechende Keton zu und erhitzte auf 70 °C, bis gaschromatographische Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh], quantitativen Umsatz anzeigte. Es wurde mit Wasser (0.1 ml / 1.0 mmol Keton) hydrolysiert und abdekantiert. Der Rückstand wurde mit Pentan (3 x 1 ml / 1.0 mmol Keton) extrahiert. Die Lösungsmittel wurden über eine 20 cm Vigreux-Kolonne bis zu einer Badtemperatur von 120 °C abdestilliert. Der Rückstand wurde nach Abkühlen in Pentan (5 ml / 1.0 mmol Keton) aufgenommen, das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abfiltriert und die Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde nochmals in Pentan (2.5 ml / 1.0 mmol Keton) aufgenommen und das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand chromatographiert und lieferte die reinen Olefine als farblose Flüssigkeiten.

2,2-Dimethylbicyclobutyliden (26), **3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (62)** und **3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (63)**: Eingesetzt: 1.96 g, 20 mmol **29**; Ausbeute: 0.54 g (20%) **26**, farblose Flüssigkeit, 0.48 g (13%) **62** und 0.38 g (11%) **63** als gelbe Flüssigkeiten; Reaktionsdauer: 3 h; Retentionszeiten (min): 2.87 (**29**), 7.33 (**26**), 9.19 (**62**), 11.76 (**63**) (Temperaturprogramm: 80 °C, 10 °C/min, auf 220 °C); Chromatographie an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) in Pentan; R_f -Werte: 0.74 (**26**), 0.02, (**62**), 0.01 (**63**).

2,2-Dimethylbicyclobutyliden (26)

C₁₀H₁₆

Ber. C 88.16 H 11.84

Gef. C 87.96 H 11.62

IR (KBr): 2960 cm^{-1} (CH), 1660 (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 1.16 ppm (s, 6H), 1.66 (t, J = 8 Hz, 2H), 1.94 (q, J = 9 Hz, 2H), 2.36 (m_c , 2H), 2.54 (m_c , 2H), 2.64 (m_c , 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 18.11 ppm, 22.80 (C_{sek}), 26.79 (C_{prim}), 28.91, 29.37, 32.20 (C_{sek}), 43.44, 128.19, 137.37 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 136 (M^+ , 18), 93 (100).

3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (62)

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$

Ber. 178.1358

Gef. 178. 1358 HRMS

IR (KBr): 2960 cm^{-1} (CH), 1745 (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 1.18 ppm (s, 6H), 1.30 (s, 6H), 1.86 (t, J = 8 Hz, 2H), 2.20 (t, J = 4 Hz, 2H), 2.56 (m_c , 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 22.53 ppm (C_{prim}), 24.02 (C_{sek}), 26.36 (C_{prim}), 31.36, 35.36 (C_{sek}), 46.46, 54.69, 133.74, 162.52, 203.39 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 178 (M^+ , 70), 66 (100).

3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (63)

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$

Ber. 178.1358

Gef. 178. 1358 HRMS

IR (KBr): 2960 cm^{-1} (CH), 1750 (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 1.16 ppm, (s, 6H), 1.20 (s, 6H), 1.84 (t, J = 8 Hz, 2H), 2.30, (t, J = 4 Hz, 2H), 2.86 (m_c , 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 22.72 ppm, 26.03 (C_{prim}), 27.79, 32.56, 35.92 (C_{sek}), 45.59, 57.30, 134.70, 160.32, 206.35 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 178 (M^+ , 100).

(1R*,2S*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan (40) und **(1R*,2R*5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan (91)**: Eingesetzt: 2.46 g, 20 mmol **(1R*,4S*,5S*)-4-Methylbicyclo[3.2.0]heptan-6-on (43)** und **(1R*,4R*,5S*)-4-Methylbicyclo[3.2.0]heptan-6-on (90)** im Verhältnis 84 : 16; Ausbeute: 2.15 g (67%) **40** und 0.37 g (12%) **91**; Reaktionszeit: 15 min; Retentionszeiten (min): 4.90 (**43/90**), 7.75 (**91**), 8.33 (**40**) (Temperaturprogramm: 120 °C, 10 °C/min, auf 220 °C); Chromatographie an mit 10% Silbernitrat dotiertem Kieselgel (0.040 - 0.063 mm) in Pentan; R_f -Werte: 0.52 (**40**) und 0.19 (**91**).

(1R*,2S*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan (40)

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$

Ber. 162.1409

Gef. 162.1408 HRMS

IR (KBr): 2955 cm^{-1} (CH), 1730 (C=C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.96 ppm (d, J = 6 Hz, 3H), 1.36 - 1.72 (m, 4H), 1.80 - 1.94 (m, 4H), 2.38 - 2.72 (m, 6H), 3.08 (br. s, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 16.15 ppm (C_{prim}), 17.26, 29.44, 30.37, 32.71, 32.74, 33.21 (C_{sek}), 35.25, 39.87, 50.85 (C_{tert}), 127.97, 132.10 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 162 (M⁺, 32), 91 (100).

(1R*,2R*5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan (91)

C₁₂H₁₈

Ber. 162.1409

Gef. 162.1408 HRMS

IR (KBr): 2960 cm⁻¹ (CH), 1640 (C=C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.76 ppm (d, J = 6 Hz, 3H), 1.34 - 1.48 (m, 2H), 1.70 (m_c, 1H), 1.82 - 2.10 (m, 5H), 2.42 - 2.58 (m, 4H), 2.60 - 2.74 (m, 2H). 2.80 (br. s, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 17.45 ppm (C_{sek}), 18.81 (C_{prim}), 29.13, 29.23, 30.36, 31.94, 32.18 (C_{sek}), 34.13, 37.92, 53.50 (C_{tert}), 130.60, 130.95 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 162 (M⁺, 21), 91 (100).

Allgemeine Vorschrift zur Epoxidierung der Olefine 26 und 40

Eine Lösung des entsprechenden Olefins in Dichlormethan (2.5 ml / 1.0 mmol Olefin) wurde bei Raumtemperatur portionsweise mit m-Chlorperbenzoesäure (0.22 g, 70 - 75 %ig, ca. 1.25 mmol / 1.0 mmol Olefin) versetzt. Nach 15 min zeigte gaschromatographische Kontrolle [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh] vollständi-

gen Umsatz an. Es wurde 1 N Natronlauge (1.25 ml / 1.0 mmol Olefin) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde anschließend mit Dichlormethan (3 x 2.5 ml / 1.0 mmol Olefin) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Molekularsieb (3 Å) getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen (Bad 60 °C) lieferte abschließende Chromatographie an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) die reinen Epoxide als farblose Flüssigkeiten.

1,1-Dimethyl-9-oxa-dispiro[3.0.3.1]nonan (64): Eingesetzt: 0.54 g, 4.0 mmol **26**; Ausbeute: 0.53 g (86%); Retentionszeiten (min): 3.64 (**26**), 4.76 (**64**) (140 °C); R_f-Wert in Pentan/Ether 95 : 5: 0.35.

C₁₀H₁₆O

Ber. C 78.89 H 10.59

Gef. C 78.99 H 10.31

IR (KBr): 2960 cm⁻¹ (CH), 825 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.06 ppm (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.52 - 1.96 (m, 4H), 2.02 - 2.26 (m, 4H), 2.40 (m_c, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 12.84 ppm (C_{sek}), 23.81, 24.44 (C_{prim}), 24.51, 28.83, 29.82, 30.14 (C_{sek}), 42.34, 67.77, 71.61 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 152 (M⁺, 2), 137 (100).

2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,4S*,5R*,6S*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (92) und 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,4S*,5R*,6R*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (89): Eingesetzt: 3.00 g, 18.6 mmol **40**; Ausbeute: **0.40 g (12%) 92 und 2.48 g (75%) 89**; Retentionszeiten: 8.33 (**40**), 8.65 (**92**) und 9.33 (**89**) (Temperaturprogramm: 120 °C, 10 °C/min, auf 220 °C); R_f-Werte in Pentan/Ether 95 : 5: 0.64 (**92**) und 0.29 (**89**).

2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,4S*,5R*,6S*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (92)

C₁₂H₁₈O

Ber. 178.1358

Gef. 178.1357 HRMS

IR (KBr): 2940 cm⁻¹ (CH), 1280 (C-O-C), 820 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.02 ppm (d, J = 6 Hz, 3H), 1.58 - 2.00 (m, 8H), 2.02 - 2.18 (m, 2H), 2.20 - 2.40 (m, 3H), 2.44 (m_c, 1H), 2.70 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 11.91 ppm (C_{sek}), 14.78 (C_{prim}), 28.35, 28.51 (C_{sek}), 31.22 (C_{tert}), 32.87, 33.09, 33.40 (C_{sek}), 39.18, 47.58 (C_{tert}), 64.91, 65.75 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 178 (M⁺, 6), 83 (100).

2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,4S*,5R*,6R*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (89)

C₁₂H₁₈O

Ber. 178.1358

Gef. 178.1357 HRMS

IR (KBr): 2940 cm⁻¹ (CH), 1240 (C-O-C), 810 (C-O-C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.08 ppm (d, J = 6 Hz, 3H), 1.46 - 2.20 (m, 11H), 2.32 - 2.48 (m, 2H), 2.72 - 2.92 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 12.93$ ppm (C_{sek}), 17.46 (C_{prim}), 30.29, 31.73, 31.96 (C_{sek}), 33.59 (C_{tert}), 33.76, 34.63 (C_{sek}), 37.53, 53.23 (C_{tert}), 67.43, 69.66 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 178 (M^+ , 5), 93 (100).

Allgemeine Vorschrift zur Umlagerung der Epoxide **64**, **88** und **92**

Eine Lösung des entsprechenden Epoxids in wasserfreiem Dichlormethan (1.5 ml / 1.00 mmol Epoxid) wurde mit Bortrifluoridetheratlösung (7 μl , ca. 48% ig, ca. 0.06 mmol / 1.00 mmol Epoxid) versetzt. Nach 15 min zeigte gaschromatographische Kontrolle [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh] vollständigen Umsatz an. Daraufhin wurde 1 N Natronlauge (2.5 ml / 1.00 mmol Epoxid) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (2 x 2.5 ml / 1.00 mmol Epoxid) extrahiert und die vereinigten organische Phasen über Molekularsieb (3 Å) getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel über eine 20 cm Vigreux-Kolonne (Bad 60 °C) lieferte abschließende Chromatographie an Kieselgel (0.02 - 0.50 mm) die gewünschten Ketone als farblose Flüssigkeiten.

1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (27) und 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (67):

Eingesetzt: 0.53 g; 0.65 mmol **64**; Ausbeute: 90 mg (17%) **27**, 33 mg (6%) **67**, 42 mg (8%) **63** : **36** Gemisch aus **27** und **67**; Retentionszeiten (min): 2.93 (**64**), 6.42 (**27**) und 7.81 (**67**) (140 °C); R_f -Werte in Pentan/Ether 95 : 5: 0.11 (**27**) und 0.10 (**67**).

1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (27)

C₁₀H₁₆O

Ber. 152.1201

Gef. 152.1201 HRMS

IR (KBr): 2930 cm^{-1} (CH), 1725 (C=O).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.92 ppm (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.44 - 2.22 (m, 10H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 19.37 ppm, 20.37 (C_{sek}), 25.37, 25.47 (C_{prim}), 30.57, 32.56, 37.98 (C_{sek}), 40.96, 56.75, 222.06 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 152 (M⁺, 34), 97 (100).

8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (67)

C₁₀H₁₆O

Ber. 152.1201

Gef. 152.1201 HRMS

IR (KBr): 2960 cm⁻¹ (CH), 1735 (C=O).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.90 ppm (s, 6H), 1.58 (t, J = 6 Hz, 2H), 1.68 (m_c, 1H), 1.92 (m_c, 5H), 2.22 (t, J = 6 Hz, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 14.36 ppm (C_{sek}), 22.94 C_{prim}, 23.89, 32.31, 33.33 (C_{sek}), 39.39, 58.84, 221.12 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 152 (M⁺, 38), 137 (100).

(**1R*,4S*,5R*,6S***)-4-Methyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**87**), (**1R*, 2R*,5R*,6S***)-2-Methyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**93**) und (**1R*,4S*,5R*,6R***)-4-Methyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**88**): Eingesetzt: 2.43 g, 13.60 mmol **92** und **89** im Verhältnis 10 : 90; Ausbeute: 0.87 g (40%) **87** und **93** im Verhältnis 41 : 59 (¹H-NMR-spektroskopische Analyse), 0.14 g (7%) **88**, 1.04 g (48%) 38:62 Gemisch aus **87,93** und **88**; Retentionszeiten (min): 8.65 (**92**), 9.33

(**89**), 10.58 (**87**, **93** und **88**) (Temperaturprogramm: 120 °C, 10 °C/min, auf 220 °C); R_f-Werte in Pentan/Ether 98 : 2: 0.12 (**87** und **93**) und 0.11 (**88**), Identifizierung erfolgte gaschromatographisch: [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh; 200 °C; Retentionszeiten (min): 5.63 (**88**) und 6.25 (**87** und **93**).

(1R*,4S*,5R*,6S*)-4-Methyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**87**)
 und **(1R*, 2R*,5R*,6S*)-2-Methyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on}**
 (**93**)

C₁₂H₁₈O

Ber. 178.1358

Gef. 178.1357 HRMS

IR (KBr): 2940 cm⁻¹ (CH), 1720 (C=O).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.86 ppm (d, 6 Hz, 3H), 1.10 (d, 6 Hz, 3H), 1.18 - 2.34 (m, 27H), 2.48 (m_c, 1H), 2.64 (m_c, 1H), 2.78 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 15.49 ppm (C_{prim}), 18.04, 18.87 (C_{sek}), 20.87 (C_{prim}), 21.40, 23.82, 24.35, 28.17 (C_{sek}), 29.32 (C_{tert}), 32.79 (C_{sek}), 33.05 (C_{tert}), 33.55, 34.84, 35.50, 36.20, 37.28 (C_{sek}), 37.78, 39.44, 43.60, 44.40 (C_{tert}), 51.52, 58.70, 221.44, 221.83 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 178 (M⁺, 6), 81 (100).

(1R*,4S*,5R*,6R*)-4-Methyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**88**)

C₁₂H₁₈O

Ber. 178.1358

Gef. 178.1357 HRMS

IR (KBr): 2940 cm^{-1} (CH), 1725 (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 0.84 ppm (d, J = 6 Hz, 3H), 1.26 - 2.00 (m, 11H), 2.16 (m_c , 2H), 2.54 - 2.68 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 13.09 ppm (C_{prim}), 18.65, 26.73, 27.29, 31.48, 33.08, 36.47 (C_{sek}), 36.90, 37.60, 42.71 (C_{tert}), 49.62, 222.76 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 178 (M^+ , 6), 81 (100).

1,1-Bis(phenylseleno)-2,2-Dimethylcyclobutan (48)

Eine Suspension von Zinkchlorid (1.39 g, 10.20 mmol) in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff (5 ml) wurde auf 0 °C gekühlt und langsam mit einer Lösung von 2,2-Dimethylcyclobutanon (**29**) (2.00 g, 20.38 mmol) und Phenylselenol (6.33 g, 40.61 mmol) in trockenem Tetrachlorkohlenstoff (6 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach fügte man Ether (40 ml) zu und extrahierte die organische Phase zuerst mit 5%iger Salzsäure (2 x 12 ml), danach mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x 12 ml) und dann mit Wasser (2 x 12 ml) und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 50 °C/20 Torr) lieferte Säulenfiltration an Kieselgel (0.02 - 0.50 mm) in Pentan/Ether 98 : 2, 6.85 g eines orangenen Öls, das später auskristallisierte. Das so erhaltene Rohprodukt wurde in trockenem Ether (12 ml) gelöst und langsam zu einer Suspension aus Lithiumalanat (0.38 g, 10.01 mmol) in trockenem Ether (35 ml) gegeben. Nach beendeter Zugabe erhitzte man 30 min unter Rückfluß und hydrolysierte mit 50%iger Kaliumhydroxidlösung (11 ml). Anschließend trennte man die Phasen, filtrierte die organische Phase über Cellite, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20 °C/20 Torr). Man erhielt so 6.23 g (78%) **48** als orange-gelbe Kristalle (Smp.: 68 °C).

1,1-Bis(phenylseleno)-2,2-Dimethylcyclobutan (48)**C₁₈H₂₀Se₂**

Ber. 395.9890

Gef. 395.9895 HRMS

IR (KBr): 3060 cm⁻¹ (CH), 1575 (C-C).**¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.24 ppm (s, 6H), 1.92 (t, J = 6 Hz, 2H), 2.20 (t, J = 6 Hz, 2H), 7.22 - 7.38 (m, 6H), 7.56 - 7.62 (m, 4H).**¹³C-NMR** (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 27.48 ppm (C_{prim}), 31.99, 32.03 (C_{sek}), 49.02, 63.90 (C_{quart}), 128.14, 128.17, 128.29, 128.51 (C_{tert}), 130.83 (C_{quart}), 136.64, 136.67 (C_{tert}).**MS** (DCI): m/z (%) = 412 ([M⁺ + 18]⁺, 6), 429 ([M⁺ + 18 + 17]⁺, 13), 806 ([2M⁺ + 18]⁺, 19), 239 (100).**Allgemeine Vorschrift zur Methylierung der Ketone 94 und 95**

Zu einer Suspension von Triphenylmethylenphosphoniumbromid (1.48 g, 4 mmol / 1 mmol Keton) in wasserfreiem Benzol (15 ml / 1 mmol Keton) gab man unter Stickstoff und Rühren Kalium-tert-butylat (0.45 g, 4 mmol) und erhitze eine Stunde auf 60 °C. Danach wurde das entsprechende Keton zugetropft. Nach 15 min wurde der Hauptteil des Lösungsmittels bis zu einer Badtemperatur von 110 °C abdestilliert. Nach drei Stunden bei dieser Temperatur zeigte gaschromatographische Kontrolle [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh] quantitativen Umsatz an. Man hydrolysierte mit Wasser (0.4 ml / 1 mmol Keton), dekantierte ab, extrahierte den Rückstand mit Pentan (3 x 15 ml / 1 mmol Keton), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Molekularsieb (3 Å) und entfernte die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20 °C/20 Torr). Abschließende Chromatographie an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) ergab die reinen Olefine als farblose Flüssigkeiten.

(1R*,4S*,5R*,6R*)-2'-Methylen-4,3',3'-trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan} (**104**): Eingesetzt: 0.06 g, 0.29 mmol **95**; Ausbeute: 0.08 g (67%) **104**; Retentionszeiten (min): 9.72 (**104**), 10.81 (**95**) (Temperaturprogramm: 120 °C, 10 °C/min, auf 220 °C); R_f-Wert in Pentan: 0.71.

C₁₅H₂₄

Ber. 204.1878

Gef. 204.1878 HRMS

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.88 ppm (d, 6 Hz, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.28 - 1.88 (m, 11H), 2.48 (m_c, 1H), 2.58 (m_c, 1H), 4.74 (s, 1H), 5.02 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 13.50 ppm (C_{prim}), 27.66 (C_{sek}), 30.22, 30.47 (C_{prim}), 31.79, 32.94, 33.26 (C_{sek}), 37.09, 37.93 (C_{tert}), 38.27 (C_{sek}), 42.29, 48.04 (C_{quart}), 48.45 (C_{tert}), 99.91 (C_{sek}), 172.99 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 204 (M⁺, 6), 107 (100).

(1R*,4S*,5R*,6S*)-2'-Methylen-4,3',3'-trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan} (**103**): Eingesetzt: 0.06 g, 0.29 mmol **94**; Ausbeute: 0.10 g (84%); Retentionszeiten (min): 9.94 (**103**), 10.82 (**94**) (Temperaturprogramm: 120 °C, 10 °C/min, auf 220 °C); R_f-Wert in Pentan: 0.69.

C₁₅H₂₄

Ber. 204.1878

Gef. 204.1878 HRMS

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.98 ppm (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.14 (d, J = 6 Hz, 3H), 1.28 - 2.04 (m, 11H), 2.52 - 2.70 (m, 2H), 4.74 (s, 1H), 5.04 (s, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 15.60$ ppm, 30.36, 31.08 (C_{prim}), 32.82 (C_{sek}), 33.13 (C_{tert}), 33.56, 34.89, 38.39 (C_{sek}), 40.38 (C_{tert}), 41.53 (C_{quart}), 42.08 (C_{sek}), 49.88 (C_{tert}), 50.24 (C_{quart}), 99.83 (C_{sek}), 173.47 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 204 (M^+ , 5), 189 (100).

1-[(1'-Phenylseleno)cyclobutyl]-2,2-dimethylcyclobutan-1-ol (76)

Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlten Lösung von 1,1-Bis(phenylseleno)cyclobutan (**75**) (5.88 g, 15.24 mmol) in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren und Argon eine 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (9.5 ml, 15.24 mmol). Nach einer Stunde ließ man auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmen und gab eine Lösung von **29** (0.98 g, 10 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (10 ml) zu. Nach 5.5 h ließ man auf Raumtemperatur erwärmen, hydrolysierte mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (10 ml), wusch die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x 10 ml), extrahierte die vereinigten wässrigen Phasen mit Ether (2 x 10 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und entfernte die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemperatur $50\text{ }^\circ\text{C}/20$ Torr). Chromatographie des Rohproduktes (7.49 g) an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) in Pentan/Ether 95 : 5 [Säule 57 x 3 cm, DC-Kontrolle, R_f -Wert: 0.22 (**76**)] lieferte 1.47 g (48%) **76** als gelbe Flüssigkeit.

1-[(1'-Phenylseleno)cyclobutyl]-2,2-dimethylcyclobutan-1-ol (76)

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{OSe}$

Ber. 310.0830

Ber. 310.0535 HRMS

IR (KBr): 3580 cm^{-1} (OH), 3560 - 3300 (OH_{ass}), 2940 (CH).

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ int.): $\delta = 1.10$ ppm (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.32 (m_c , 1H), 1.40 (m_c , 1H), 1.88 (m_c , 4H), 2.10 - 2.34 (m, 4H), 2.60 (m_c , 1H), 6.96 (m_c , 3H), 7.68 (m_c , 2H).

^{13}C -NMR (50 MHz, C_6D_6 , C_6D_6 int.): δ = 16.95 ppm (C_{sek}), 25.17, 25.35 (C_{prim}), 26.65, 29.93, 30.75, 35.90 (C_{sek}), 44.19, 62.75, 83.09 (C_{quart}), 128.75 (C_{tert}), 128.98 (C_{quart}), 129.06, 138.22 (C_{tert}).

MS (DCI): m/z (%) = 328 ($[\text{M}^+ + 18]^+$, 90), 345 ($[\text{M}^+ + 18 + 17]^+$, 49), 638 ($[2\text{M}^+ + 18]^+$, 5), 293 (100).

1-[(1'-Phenylseleno)-2',2'-dimethylcyclobutyl]cyclobutan-1-ol (49)

Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlten Lösung von 1,1-Bis(phenylseleno)-2,2-Dimethylcyclobutan (**48**) (6.01 g, 15.24 mmol) in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren und Argon eine 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (9.5 ml, 15.24 mmol). Nach einer Stunde ließ man auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmen und gab eine Lösung von Cyclobutanon (**1**) (0.70 g, 10 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (10 ml) zu. Nach 5.5 h ließ man auf Raumtemperatur erwärmen, hydrolysierte mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (10 ml), wusch die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x 10 ml), extrahierte die vereinigten wässrigen Phasen mit Ether (2 x 10 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und entfernte die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemperatur $50\text{ }^\circ\text{C}$ /20 Torr). Chromatographie des hellgelben, öligen Rohproduktes (7.49 g) an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) in Pentan/Ether 95 : 5 [Säule 57 x 3 cm, DC-Kontrolle, R_f -Wert: 0.17 (**49**)] lieferte 0.87 g (29%) **49** als gelbe Flüssigkeit.

1-[(1'-Phenylseleno)-2',2'-dimethylcyclobutyl]cyclobutan-1-ol (49)

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{OSe}$

Ber. 310.0830

Gef. 310.0835 HRMS

IR (KBr): 3605 cm^{-1} (OH), $3600 - 3300$ (OH_{ass}), 2940 (CH).

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ int.): δ = 1.18 ppm (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.48 (m_c , 1H), 1.72 - 2.14 (m, 8H), 2.34 (s, 1H), 2.42 (m_c , 1H), 6.98 (m_c , 3H), 7.60 (m_c , 2H).

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , C_6D_6 int.): $\delta = 15.15$ ppm (C_{sek}), 25.98 (C_{prim}), 26.36 (C_{sek}), 30.88 (C_{prim}), 32.06, 33.81, 36.41 (C_{sek}), 45.70, 71.55, 83.70 (C_{quart}), 128.79 (C_{tert}), 129.28 (C_{quart}), 138.81 (C_{tert}).

MS (DCI): m/z (%) = 310 (M^+ , 9), 328 ($[\text{M}^+ + 18]^+$, 34), 638 ($[2\text{M}^+ + 18]^+$, 2), 293 (100).

2,2-Dimethyl-bicyclobutyl-1'-en-1-ol (78)

Zu einer auf 0 °C vorgekühlten Suspension von m-Chlorperbenzoesäure (1.20 g, 70 - 75%ig, ca. 7 mmol) in Methylenchlorid (15 ml) gab man unter Rühren **76** (1.24 g, 4 mmol) und rührte 1 h, bis dünnschichtchromatographische Kontrolle [Laufmittel Pentan/Ether 9 : 1; R_f -Werte: 0.37 (**76**), 0.16 (**78**)] vollständigen Umsatz anzeigte. Daraufhin ließ man auf Raumtemperatur erwärmen, wusch die organische Phase mit 1 M Natriumhydroxidlösung (2 x 14 ml), extrahierte die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 25 ml) und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20 °C/20 Torr) lieferte abschließende Chromatographie an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) in Pentan/Ether 9 : 1 [Säule 57 x 3 cm; R_f -Werte: 0.37 (**76**), 0.16 (**78**)] 0.35 g (58%) **78** als eine farblose Flüssigkeit.

2,2-Dimethyl-bicyclobutyl-1'-en-1-ol (78)

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$

Ber. 152.1201

Gef. 152.1201 HRMS

IR (KBr): 3600 cm^{-1} (OH), 3580 - 3100 (OH_{ass}), 2950 (CH).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 0.98$ ppm (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.40 (m_c , 1H), 1.54 (ddd, $J = 12, 9, 3$ Hz, 1H), 1.74 (br s, 1H), 1.92 (m_c , 1H), 2.22 (m_c , 1H), 2.36 (m_c , 2H), 2.56 (m_c , 2H), 5.90 (s, 1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 23.11$ ppm, 25.02 (C_{prim}), 25.56, 28.08, 29.59, 30.03 (C_{sek}), 43.90, 76,54 (C_{quart}), 127.50 (C_{tert}), 151.86 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 152 (M^+ , 5), 95 (100).

Allgemeine Vorschrift zur Umlagerung der β -Hydroxyselenide **49** und **76**

Zu einer auf 0 °C vorgekühlten Suspension von m-Chlorperbenzoesäure (1.21 g, 70 - 75%ig, ca. 7.0 mmol / 1.0 mmol β -Hydroxyselenid) in Methylenchlorid (4 ml / 1.0 mmol β -Hydroxyselenid) gab man unter Rühren eine Lösung des entsprechenden β -Hydroxyselenids in Dichlormethan (0.25 ml / 1.0 mmol β -Hydroxyselenid) und rührte bis dünnschichtchromatographische vollständigen Umsatz anzeigte. Daraufhin ließ man auf Raumtemperatur erwärmen, wusch die organische Phase mit 1 M Natriumhydroxidlösung (2 x 4 ml / 1.0 mmol β -Hydroxyselenid), extrahierte die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 6 ml / 1.0 mmol β -Hydroxyselenid) und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20 °C/20 Torr) lieferte abschließende Chromatographie an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) die reinen Ketone als farblose Flüssigkeiten

6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (57) und **8.8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (67)**: Eingesetzt: 1.24 g, 4.0 mmol **76**; Ausbeute: 0.06 g (10%) **51** und 0.30 g (50%) **67**; Reaktionsdauer: 40 min; R_f -Werte in Pentan/Ether 9 : 1: 0.37 (**76**), 0.55 (**51**) und 0.33 (**67**). Die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Daten stimmten mit denen authentischer Proben überein.

1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (27): Eingesetzt: 0.50 g, 1.6 mmol **49**; Ausbeute: 0.11 g (45%) **27**; Reaktionsdauer: 40 min; R_f -Werte in Pentan/Ether 95 : 5: 0.17 (**49**) und 0.28 (**27**). Die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Daten stimmten mit denen einer authentischen Probe überein.

Allgemeine Vorschrift zur Umlagerung der Ketone **51** und **67**

Zu einer Suspension aus Nafion R Sac-13⁴³ (200 mg / 1.0 mmol Keton) in wasserfreiem Benzol (3 ml / 1.0 mmol Keton) gab man unter Rühren und Argon das entsprechende Keton und erhitze auf 70 °C bis gaschromatographische Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh] vollständigen Umsatz anzeigte. Man ließ auf

Raumtemperatur abkühlen, verdünnte mit Ether (10 ml / 1.0 mmol Keton) und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreux-Kolonne (Badtemperatur 90 °C) ein. Analytische Proben des farblosen Feststoffes (Smp.: 96 °C) wurden durch präparative Gaschromatographie erhalten.

Eingesetzt: 75 mg, 0.49 mmol **51**; Reaktionsdauer: 45 h; Retentionszeiten (min): 4.00 (**51**) und 8.97 (**30**) (140 °C).

Eingesetzt: 75 mg, 0.49 mmol **67**; Reaktionsdauer: 24 h; Retentionszeiten (min): 7.69 (**67**) und 8.97 (**30**) (140 °C).

3a,6a-Dimethylhexahydro-pentalen-1-on (30)

C₁₀H₁₆O

Ber. 152.1201

Gef. 152.1201 HRMS

IR (KBr): 2960 cm⁻¹ (CH), 1735 (C=O).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 0.88 ppm (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.48 (m_c, 2H), 1.54 - 1.70 (m, 4H), 1.80 (m_c, 1H), 1.98 (m_c, 1H), 2.30 (m_c, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 17.33 ppm, 22.52 (C_{prim}), 22.73, 31.92, 35.61, 37.05, 39.82 (C_{sek}), 49.63, 58.69, 224.96 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 152 (M⁺, 38), 95 (100).

116, 117, (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (118), (3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetramethyl-2,3,3a,b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (119), (3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (120), (3R*,3bR*,6aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (108/109), (3R*,3bS*,6aS*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (108/109), (3aR*,3bS*,6aR*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (110), (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,4,-6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta-[a]pentalen (111), (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (112)

Man gab bei 70 °C Alkohol **44, 45**, bzw. ein 50 : 50 Gemisch der beiden Stereoisomeren Alkohole **41,42** (10 mg, 0.045 mmol) zu einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (0.61 ml, 0.045 mmol) in Benzol und untersuchte den Verlauf der Umlagerungen sowie deren Zusammensetzung durch Entnahme von Probehydrolysaten gaschromatographisch [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, Temperaturprogramm: 8 min bei 150 °C, 20 °C/min auf 220 °C; Retentionszeiten (min): 3.21 (**108/109**), 5.30 (**110**), 5.90 (**116/117**), 6.68 (**111**), 7.29 (**112**), 7.99 (**118**), 8.73 (**119**), 9.33 (**120**), 14.72 (**41/42**) 15.39 (**45**) und 16.11 (**44**)]. Aufgrund der so erhaltenen Ergebnisse [s. S. 42 Tab. 1, S. 48 Tab. 3 und 4] wurden entsprechende präparative Ansätze zur Identifikation der Produkte durchgeführt:

116, 117, (3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (119) und (3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (120)

Man gab bei 70 °C Alkohol **44** (40 mg, 0.18 mmol) zu einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (2.44 ml, 0.18 mmol) in Benzol und untersuchte den Verlauf der Umlagerung [s. S. 48, Tab. 3] sowie die Zusammensetzung durch Entnahme von Probehydrolysaten gaschromatographisch [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, Temperaturprogramm: 8 min bei 150 °C, 20 °C/min auf 220 °C; Retentionszeiten (min): 5.90 (**116** und **117**) (9%), 8.73 (**119**) (30%), 9.33 (**120**) (30%)]. Nach 60 min verdünnte man mit Pentan (4 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 4 ml), extrahierte die wässrige Phase mit Pentan, trocknete die vereinigten

organischen Phasen über Molekularsieb (3 Å) und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreux-Kolonnen ein (Badtemperatur 90 °C). Präparative Gaschromatographie lieferte **116**, **117**, **119** und **120** als farblose Flüssigkeiten.

116/117

C₁₅H₂₄

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.88 ppm (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.08 (d, J = 6 Hz, 3H), 1.32 – 1.46 (m, 2H), 1.48 (m_c, 3H), 1.63 (m_c, 3H), 1.65 – 2.50 (m, 19H), 2.64 (m_c, 1H), 2.86 (m_c, 1H), 5.32 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (150 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 16.80 ppm, 16.93, 21.02, 23.24, 23.27, 24.85, 26.62, 26.65 (C_{prim}), 29.09, 29.18, 30.94, 33.33, 35.94, (C_{sek}), 37.24 (C_{tert}), 37.90 (C_{sek}), 37.93 (C_{tert}), 39.24, 39.30 (C_{quart}), 40.65, 41.47 (C_{sek}), 42.63, 43.22 (C_{quart}), 45.10 (C_{tert}), 47.01 (C_{quart}), 53.29 (C_{tert}), 63.05 (C_{quart}), 123.80, 129.68 (C_{tert}), 142.86, 152.02 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 204 (M⁺, 100).

(3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (119)

C₁₅H₂₄

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.84 ppm (s, 3H), 0.90 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.02 (m_c, 1H), 1.14 (m_c, 1H), 1.30 (m_c, 1H), 1.50 - 1.62 (m, 1H), 1.68 (br s, 3H), 1.90 - 2.20 (m, 4H), 2.56 - 2.68 (m, 1H), 2.76 (m_c, 2H), 5.18 (br s, 1H).

¹³C-NMR (75, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 15.49 ppm (C_{prim}), 22.51, 23.36, 26.17 (C_{prim}), 31.08, 39.26, 41.78 (C_{sek}), 42.36 (C_{tert}), 45.23 (C_{sek}) [Koinzidenz mit (C_{quart})], 51.95 (C_{tert}), 57.22 (C_{quart}), 64.63, 123.55 (C_{tert}), 143.28 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 204 (M⁺, 100).

(3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (120)

C₁₅H₂₄

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.86 ppm (s, 3H), 0.88 (s, 3H), 0.90 (s, 3H), 1.10 - 1.22 (m, 1H), 1.30 - 1.56 (m, 4H), 1.60 (br s, 3H), 1.64 - 1.80 (m, 1H), 1.88 - 2.12 (m, 2H), 2.52 (m_c, 1H), 2.80 (m_c, 1H), 3.10 (m_c, 1H), 5.24 (br s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 16.47 ppm, 18.81 (C_{prim}), 22.51 (C_{sek}), 23.58, 26.82 (C_{prim}), 38.59, 40.40 (C_{sek}), 41.87 (C_{tert}), 43.43 (C_{quart}), 43.78 (C_{sek}), 50.82, 58.35 (C_{tert}), 59.88 (C_{quart}), 124.62 (C_{tert}), 141.04 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 204 (M⁺, 53), 94 (100).

(3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (118)

Man gab bei 70 °C Alkohol **44** (40 mg, 0.18 mmol) zu einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (2.44 ml, 0.18 mmol) in Benzol und untersuchte den Verlauf der Umlagerung [s. S. 48, Tab. 3] sowie die Zusammensetzung durch Entnahme von Probehydrolysaten gaschromatographisch [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, Temperaturprogramm: 8 min bei 150 °C, 20 °C/min auf 220 °C; Retentionszeiten (min): 5.90 (**116/117**) (43%), 7.99 (**118**) (12%), 9.33 (**120**) (34%)]. Nach 5 min verdünnte man mit Pentan (4 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 4 ml), extrahierte die wässrige Phase mit Pentan, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Molekularsieb (3 Å) und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreux-Kolonnen ein (Badtemperatur 90 °C). Präparative Gaschromatographie lieferte **116**, **117**, **118** und **120** als farblose Flüssigkeiten.

(3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (118)**C₁₅H₂₄**

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.96 ppm (s, 3H); 0.98 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.14 (d, J = 6 Hz, 3H), 1.16 - 1.32 (m, 3H), 1.40 (m_c, 1H), 1.50 (m_c, 2H), 1.86 (m_c, 1H), 2.12 (m_c, 1H), 2.66 (m_c, 1H), 2.74 (m_c, 1H), 2.94 (m_c, 1H), 5.21 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (150 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 16.08 ppm, 21.28, 23.99, 26.93 (C_{prim}), 32.76, 34.43, 37.84 (C_{sek}), 38.09 (C_{tert}), 42.87 (C_{quart}), 43.29, 48.82 (C_{tert}), 51.86 (C_{sek}), 62.11 (C_{quart}), 115.48 (C_{tert}), 158.73 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 204 (M⁺, 27), 198 (100).

116, 117, (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (118), (3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (119) und (3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (120)

Man gab bei 70 °C Alkohol **45** (20 mg, 0.09 mmol) zu einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (1.22 ml, 0.09 mmol) in Benzol und untersuchte den Verlauf der Umlagerung [s. S. 48, Tab. 4] sowie die Zusammensetzung durch Entnahme von Probehydrolysaten gaschromatographisch [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, Temperaturprogramm: 8 min bei 150 °C, 20 °C/min auf 220 °C; Retentionszeiten (min): 5.90 (**116/117**) (11%), 8.73 (**119**) (16%), 9.33 (**120**) (60%)] Nach 60 min verdünnte man mit Pentan (2 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 2 ml), extrahierte die wässrige Phase mit Pentan, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Molekularsieb (3 Å) und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreux-Kolonnen ein (Badtemperatur 90 °C). Präparative Gaschromatographie lieferte **116, 117, 119** und **120** als farblose Flüssigkeiten. Die ¹H-NMR-Daten entsprachen denen authentischer Proben.

(3R*,3bR*,6aR*)-3,6,6,6a,-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (108/109), (3R*,3bS*,6aS*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (108/109) (3aR*,3bS*,6aR*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetra-methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (110), (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (111), (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (112)

Man gab bei 70 °C ein 50 : 50 Gemisch der beiden stereoisomeren Alkohole **41** und **42** (40 mg, 0.18 mmol) zu einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (2.44 ml, 0.18 mmol) in Benzol und untersuchte den Verlauf der Umlagerung [s. S. 42, Tab. 1] sowie die Zusammensetzung durch Entnahme von Probehydrolysaten gaschromatographisch [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, Temperaturprogramm: 8 min bei 150 °C, 20 °C/min auf 220 °C; Retentionszeiten (min): 3.21 (**108/109**) (23%), 5.30 (**110**) (19%), 6.68 (**111**) (18%), 7.29 (**112**) (9%)]. Nach 4 h verdünnte man mit Pentan (4 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 4 ml), extrahierte die wässrige Phase mit Pentan, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Molekularsieb (3 Å) und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreux-Kolonnen ein. Präparative Gaschromatographie lieferte **108**, **109**, **110**, **111** und **112** als farblose Flüssigkeiten.

(3R*,3bR*,6aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (108/109) und (3R*,3bS*,6aS*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (108/109)

C₁₅H₂₄

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.92 ppm (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.99 (d; J = 6 Hz, 3H), 1.01 (d, J = 6 Hz, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.36 - 1.76 (m, 11H), 1.88 (m_c, 1H), 2.02 (m_c, 3H), 2.08 - 2.32 (m, 5H), 2.38 (m_c, 2H), 2.56 (m_c, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 19.90 ppm, 20.42, 25.36, 25.66 (C_{prim}), 29.63, 29.65 (C_{sek}), 30.10, 30.13, 30.95, 31.02 (C_{prim}), 36.43, 37.03 (C_{tert}), 37.49, 37.69, 40.02,

40.13, 42.12, 42.13 (C_{sek}), 42.48, 42.70 (C_{quart}), 44.65, 44.91, (C_{sek}), 57.18, 57.22 (C_{quart}), 66.74, 67.06 (C_{tert}), 144.19, 144.32, 149.86, 149.98 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 204 (M^+ , 42), 135 (100).

(3aR*,3bS*,6aR*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (110)

C₁₅H₂₄

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.96 ppm (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.34 - 1.64 (m, 6H), 1.68 (br s, 3H), 1.74 (m_c, 1H), 2.08 (m_c, 1H), 2.48 (m_c, 1H), 2.57 (m_c, 1H), 2.86 (m_c, 1H), 5.22 (br s, 1H).

¹³C-NMR (150 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 15.15 ppm, 25.45, 30.57, 31.58 (C_{prim}), 40.73, 40.78, 41.14 (C_{sek}), 41.81 (C_{quart}), 45.37 (C_{sek}), 45.85 (C_{tert}), 52.40 (C_{quart}), 56.32, 71.67, 123.63 (C_{tert}), 143.45 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 204 (M^+ , 10), 133 (100).

(3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (111)

C₁₅H₂₄

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.76 ppm (s, 3H), 0.80 (d, J = 6 Hz, 3H), 0.86 (s, 3H), 1.02 - 1.40 (m, 3H), 1.54 (m_c, 3H), 1.60 (br s, 3H), 1.62 - 1.68 (m, 1H), 1.72 (m_c, 1H), 2.02 (m_c, 1H), 2.18 - 2.32 (m, 2H), 4.96 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (150 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 13.93 ppm, 15.98, 19.78, 26.17 (C_{prim}), 28.25, 33.30 (C_{sek}), 37.71 (C_{tert}), 39.05, 41.26 (C_{sek}), 48.48, 55.37 (C_{tert}), 56.15, 59.93 (C_{quart}), 120.80 (C_{tert}), 147.42 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 204 (M⁺, 47), 108 (100).

(3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (112)

C₁₅H₂₄

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.94 ppm (d, J = 6 Hz, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.24 - 1.34 (m, 1H), 1.36 (d, J = 9 Hz, 2H), 1.50 - 1.54 (m, 2H), 1.58 (m_c, 3H), 1.68 (m_c, 1H), 1.88 - 2.04 (m, 2H), 2.06 - 2.22 (m, 1H), 2.28 (m_c, 2H), 5.18 (br s, 1H).

¹³C-NMR (150 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 15.10 ppm, 17.02, 23.16, 25.21 (C_{prim}), 27.07, 32.13 (C_{sek}), 36.04 (C_{tert}), 42.57, 47.88 (C_{sek}), 48.90 (C_{tert}), 52.07 (C_{quart}), 56.52 (C_{tert}), 62.63 (C_{quart}), 122.50 (C_{tert}), 145.10 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 204 (M⁺, 26), 108 (100).

116, 117, (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (118), (3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (119), (3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (120), (3R*,3bR*,6aR*)-3,6,6,6a,-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (108/109), (3R*,3bS*,6aS*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (108/109), (3aR*,3bS*,6aR*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (110), (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (111), (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (112)

Man gab bei 25 °C Olefin **103** bzw. **104** (10 mg, 0.049 mmol) zu einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (0.66 ml, 0.049 mmol) in Benzol und untersuchte den Verlauf der Umlagerungen sowie die Zusammensetzung durch Entnahme von Probehydrolysaten gaschromatographisch [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, Temperaturprogramm: 8 min bei 150 °C, 20 °C/min auf 220 °C; Retentionszeiten (min): 3.21 (**108/109**), 5.30 (**110**), 5.90 (**116/117**), 6.48 (**104**), 6.57 (**103**), 6.68 (**111**), 7.29 (**112**), 8.73 (**119**) und 9.33 (**120**)]. Die so erhaltenen Olefine [s. S. 42 Tab. 2 und S. 49 Tab.5] entsprachen laut ¹H-NMR-spektroskopischer Analyse denen der Umlagerungen der entsprechenden Alkohole **41**, **42**, **44** und **45**.

Spektrenanhang

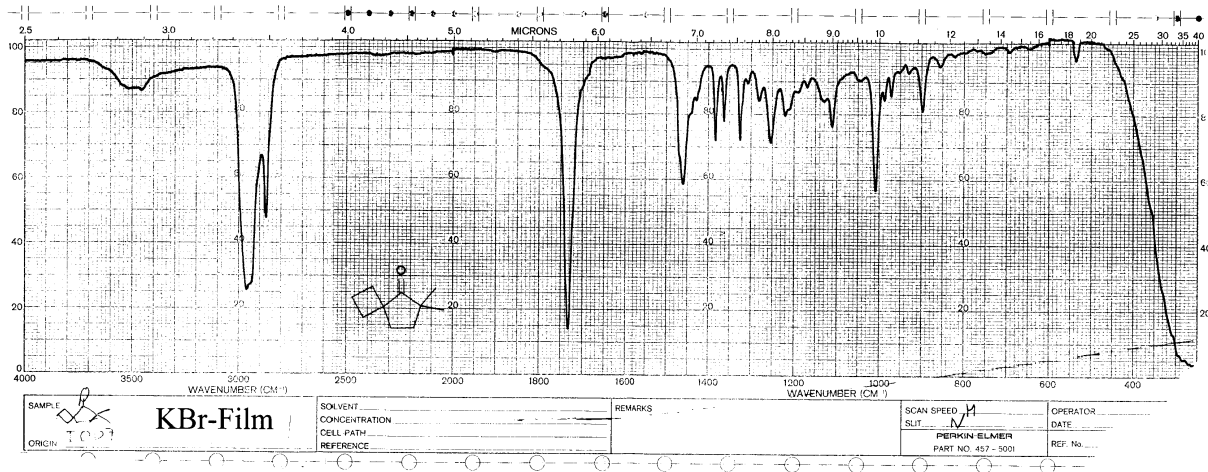


Abb. 1: IR-Spektrum von 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (51)

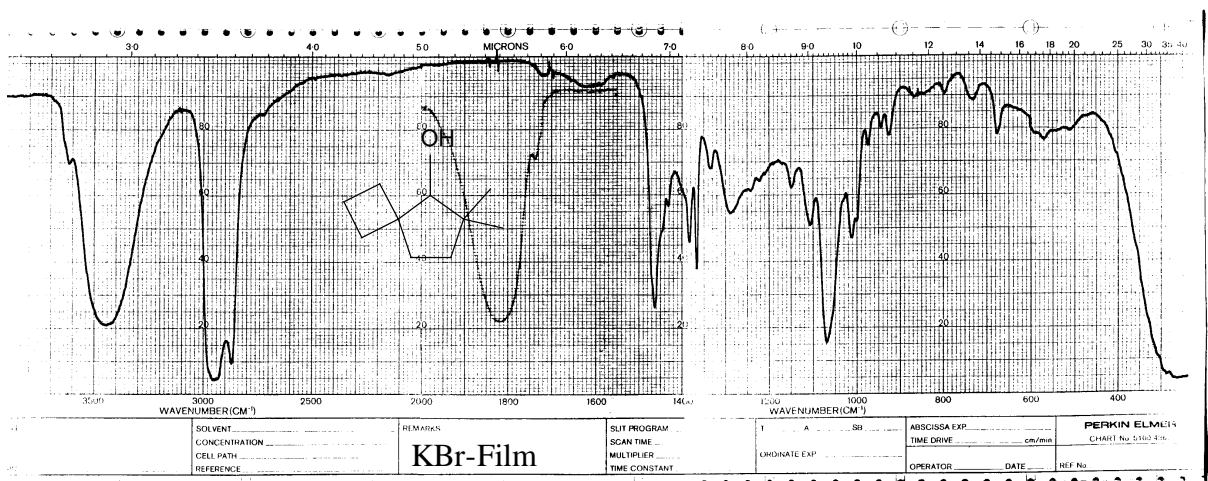


Abb.2: IR-Spektrum von 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (24)

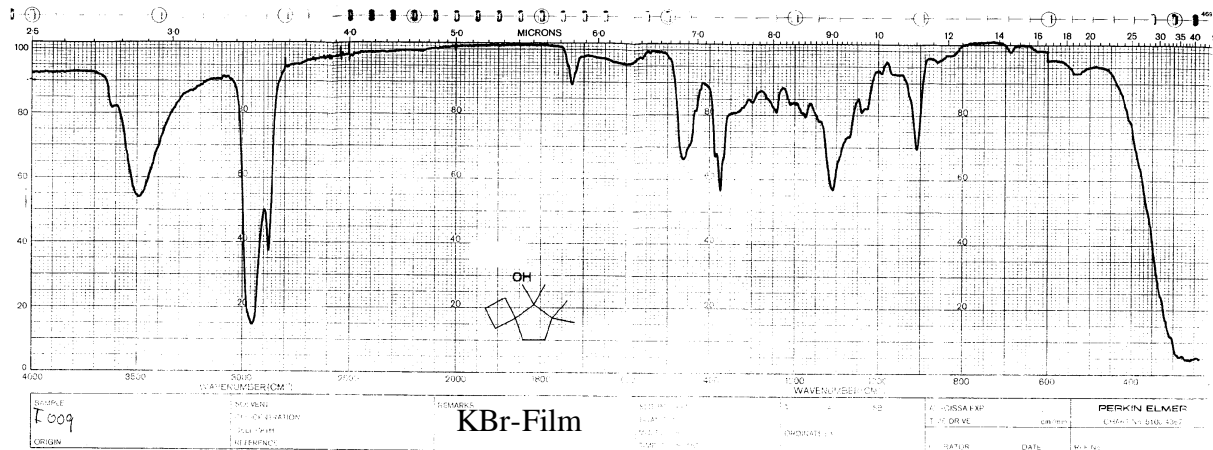


Abb. 3: IR-Spektrum von 5,6,6-Trimethylspiro[3.4]octan-5-ol (25)

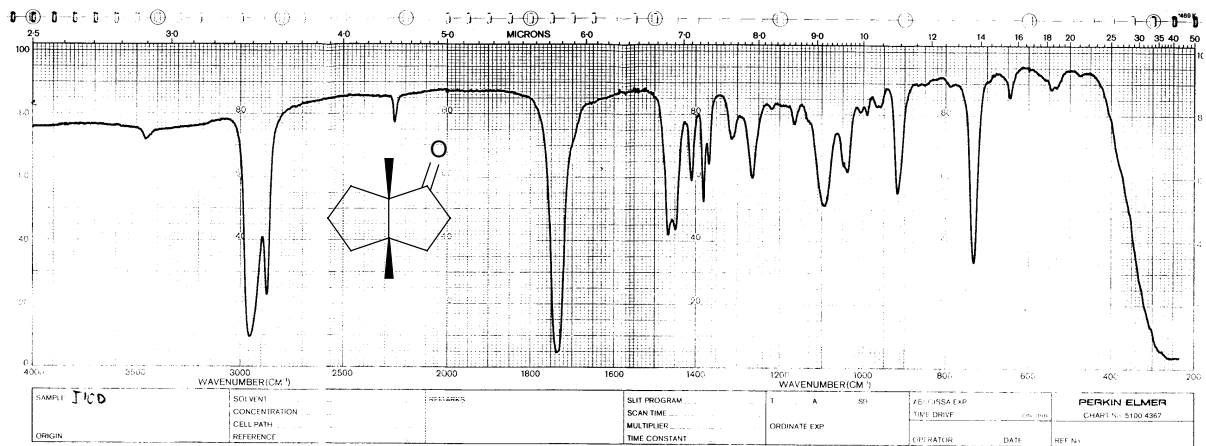


Abb. 4: IR-Spektrum von 3a,6a-Dimethylhexahydro-pentalen-1-on (30)

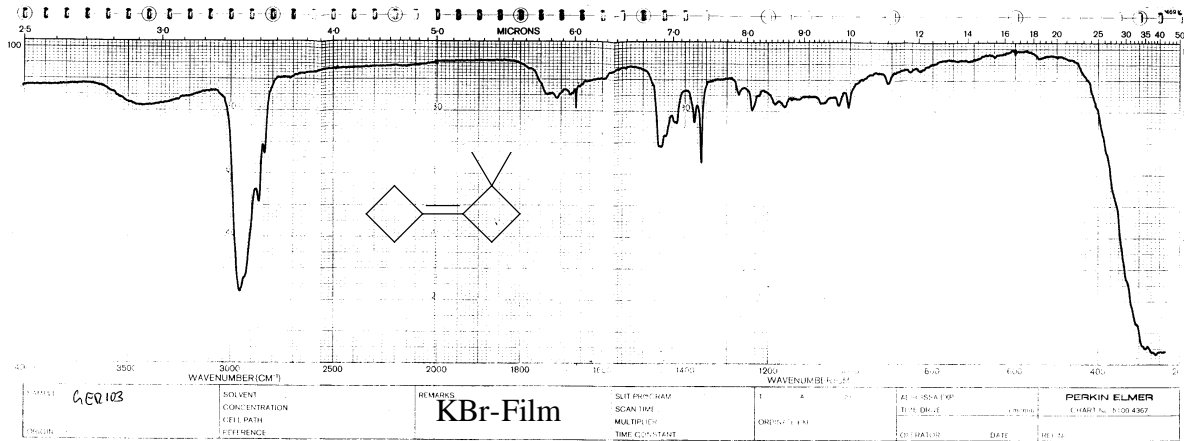


Abb. 5: IR-Spektrum von 2,2-Dimethylbicyclobutyliden (26)

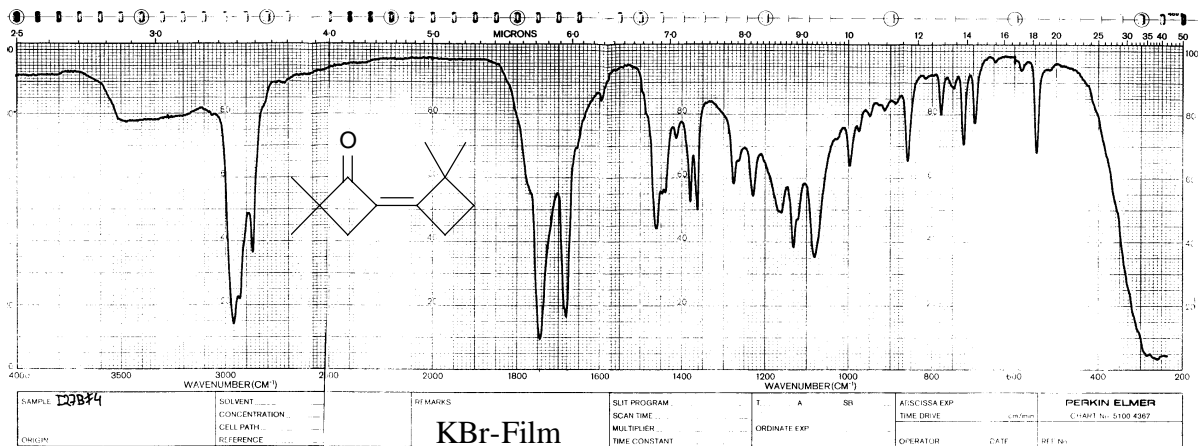


Abb. 6: IR-Spektrum von 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (62)

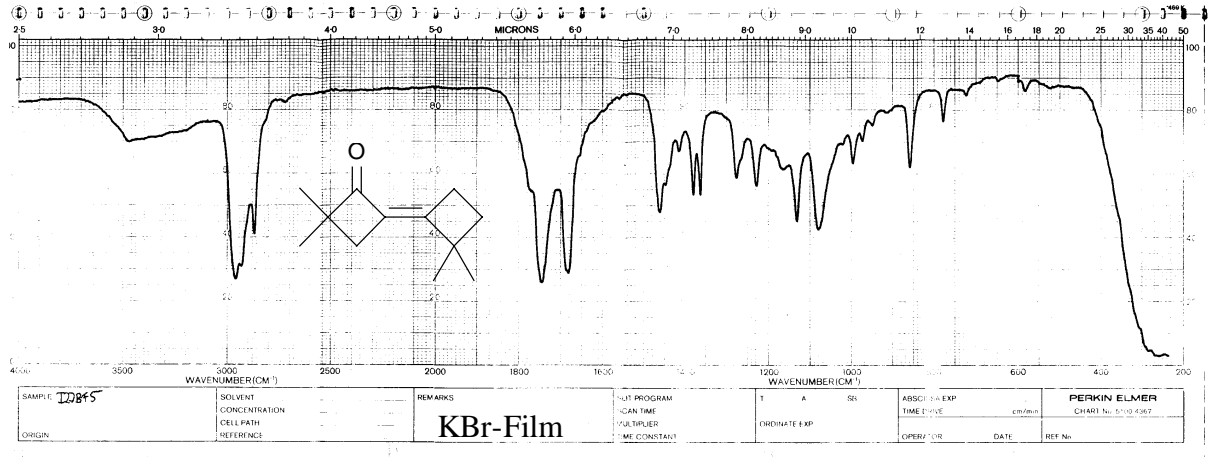


Abb. 7: IR-Spektrum von 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (**63**)

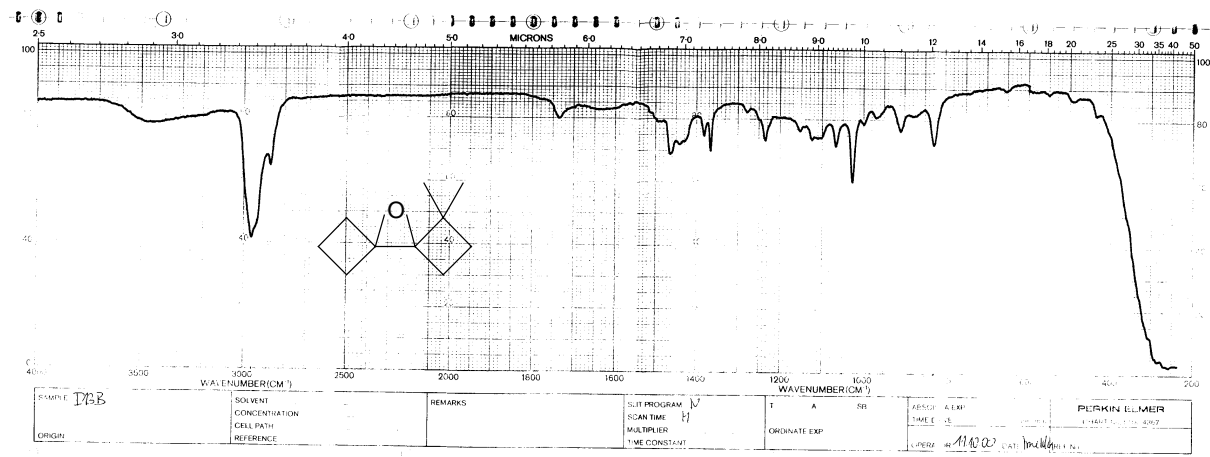


Abb. 8: IR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-9-oxa-dispiro[3.0.3.1]nonan (**64**)

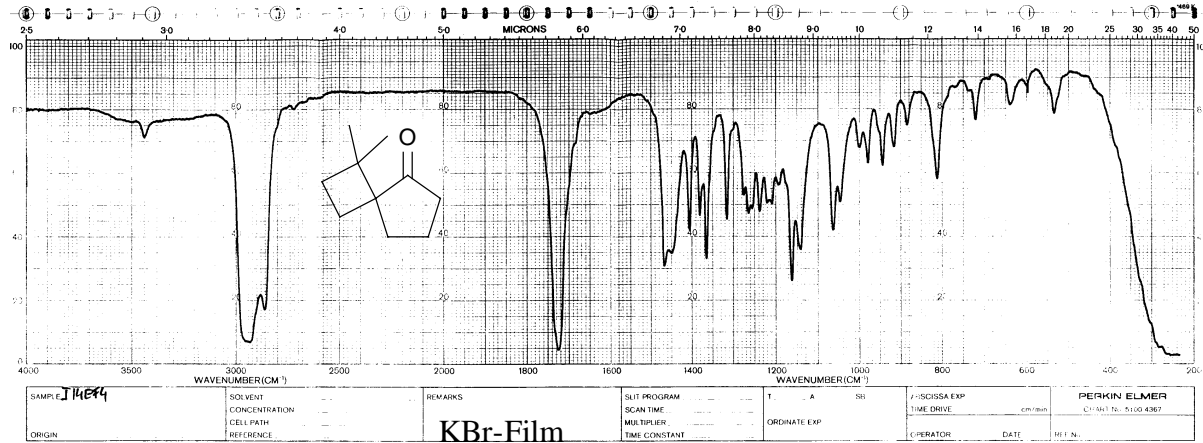


Abb. 9: IR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**27**)

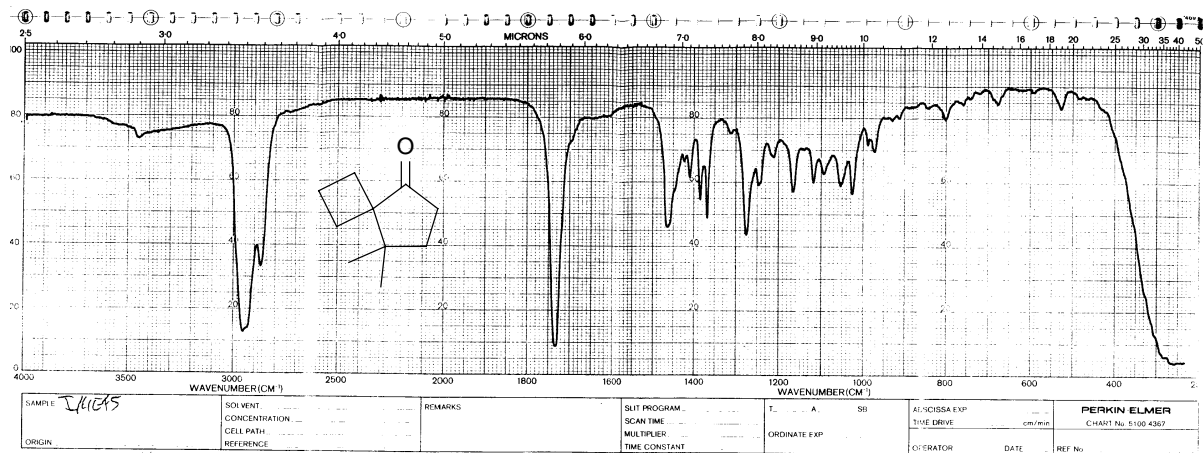


Abb. 10: IR-Spektrum von 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**67**)

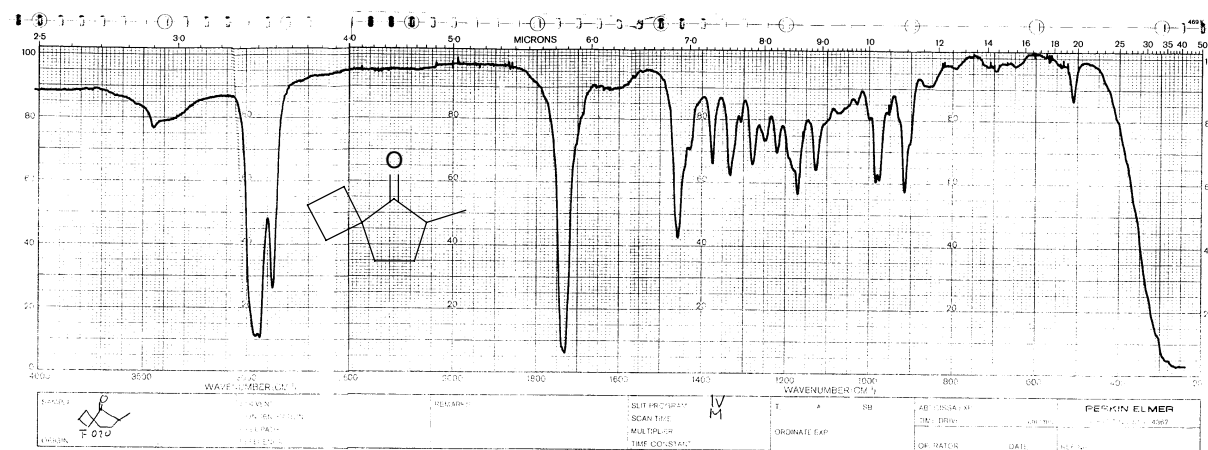


Abb. 11: IR-Spektrum von 6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-on (50)

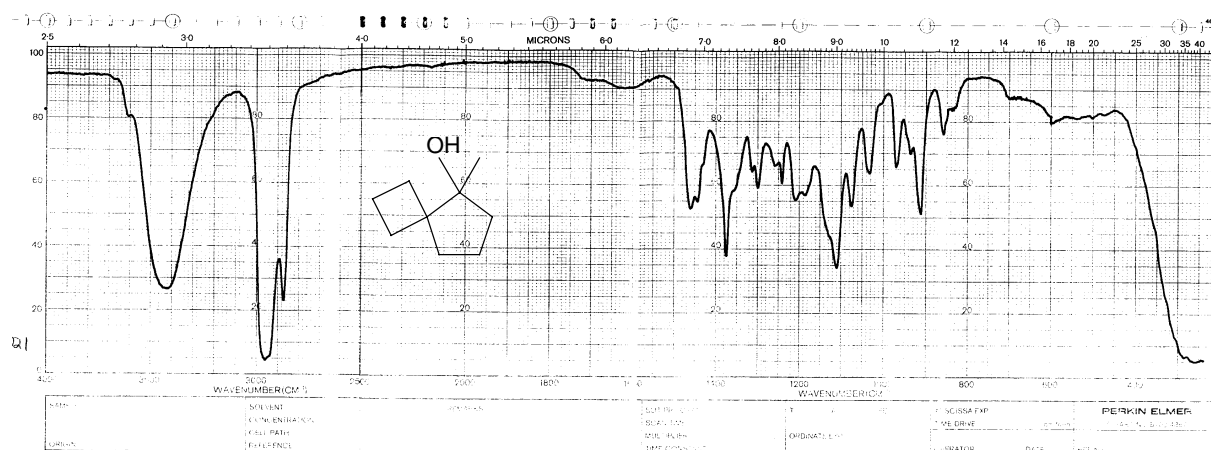


Abb. 12: IR-Spektrum von 5-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (21)

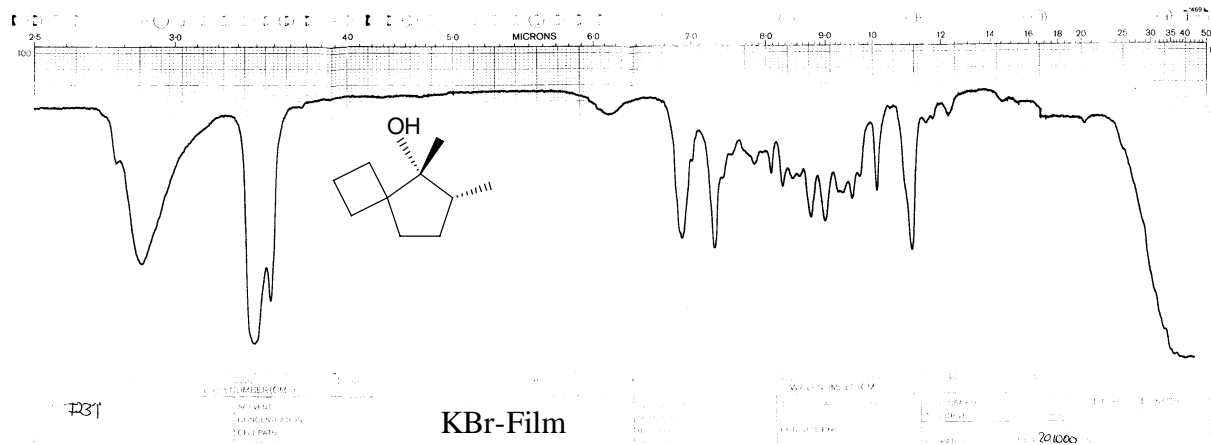


Abb. 13: IR-Spektrum von (5R*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**23a**)

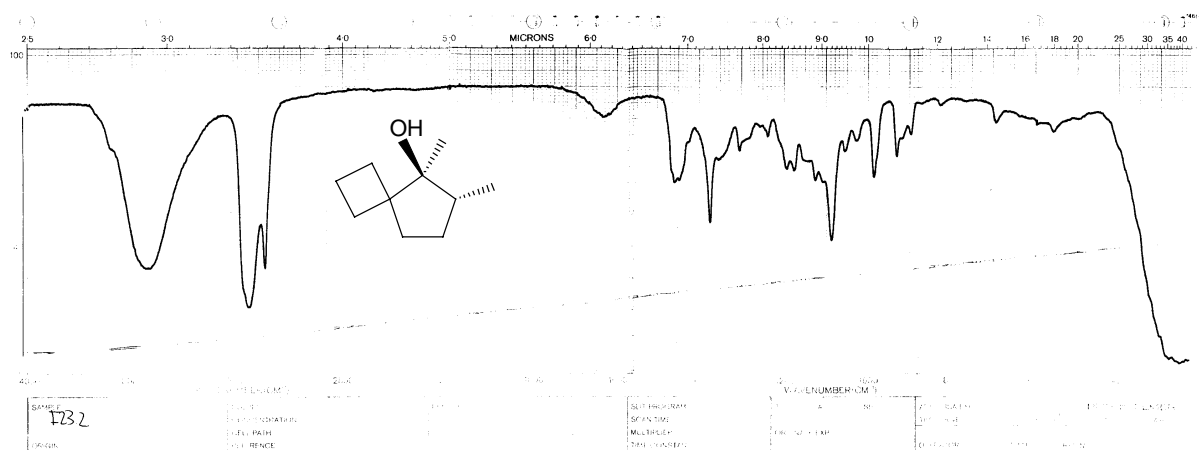


Abb. 14: IR-Spektrum von (5S*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**23b**)

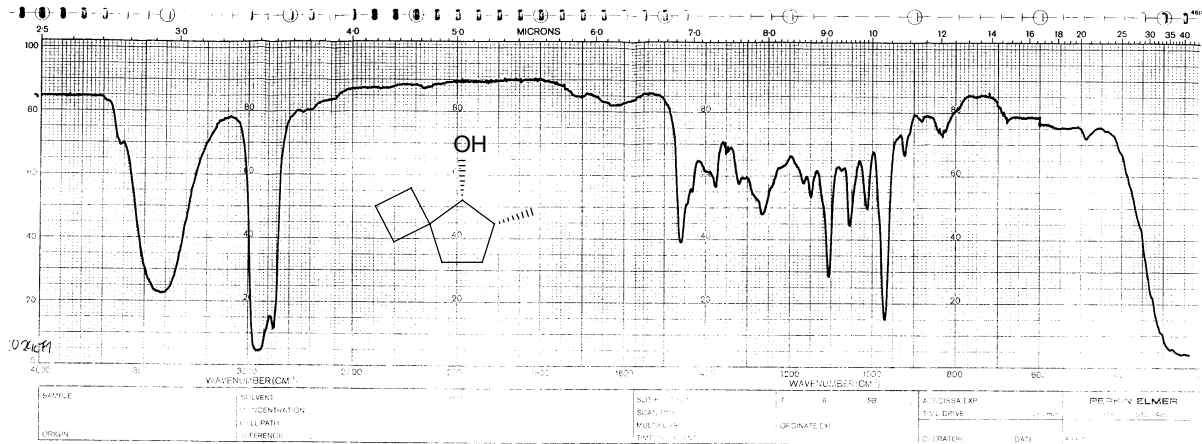


Abb. 15: IR-Spektrum von (5R*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (22a)

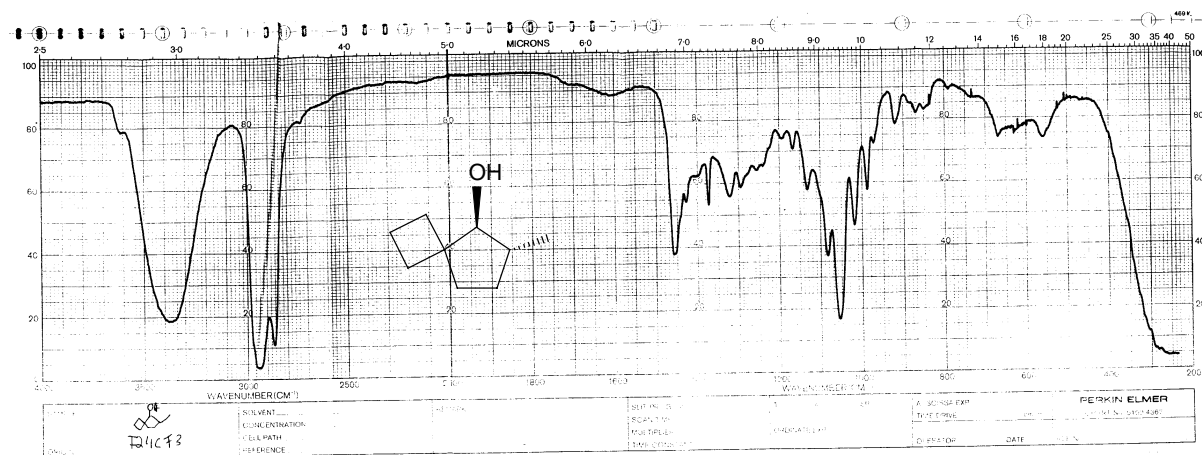


Abb. 16: IR-Spektrum von (5S*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (22b)

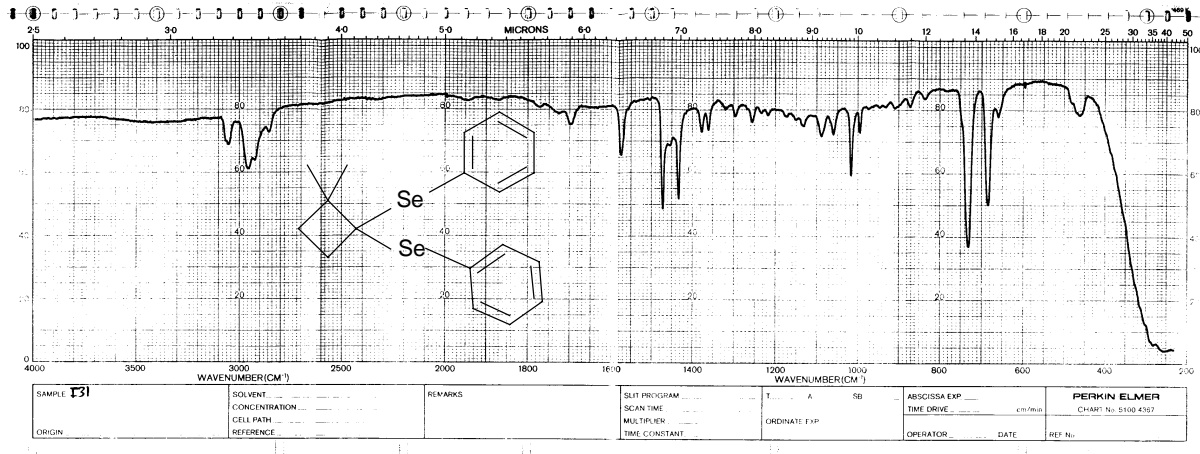


Abb. 17: IR-Spektrum von 1,1-Bis(phenylseleno)-2,2-Dimethylcyclobutan (**48**)

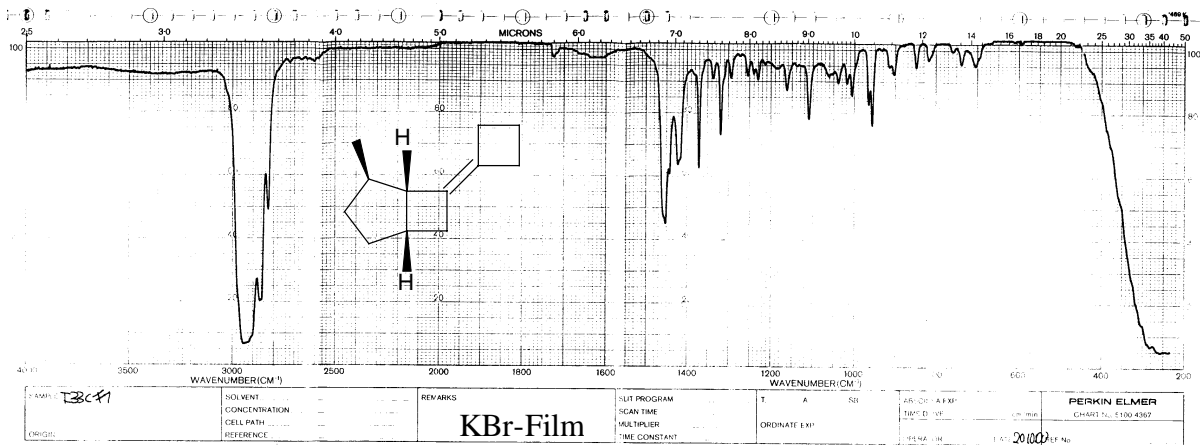


Abb. 18: IR-Spektrum von (1R*,2S*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]-heptan (**40**)

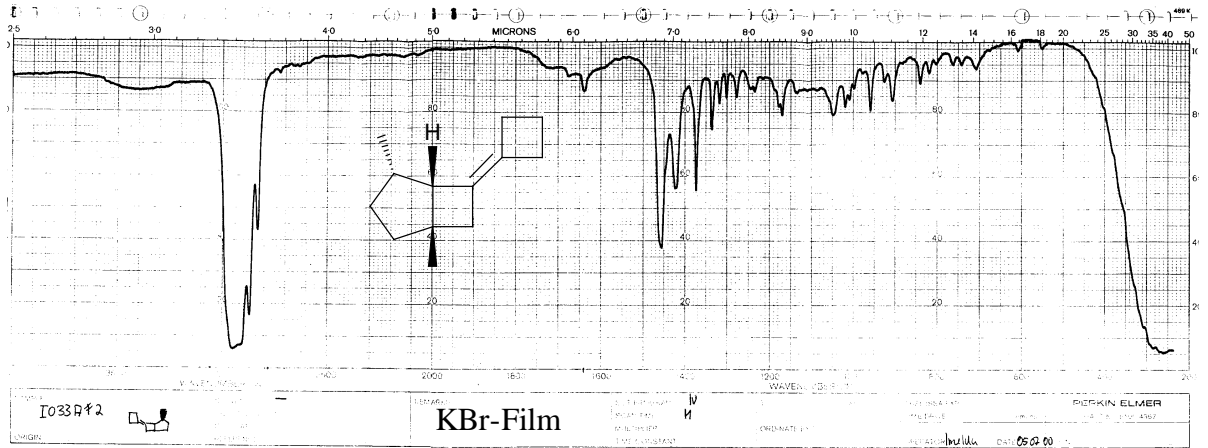


Abb. 19: IR-Spektrum von (1R*,2R*5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]-heptan (**91**)

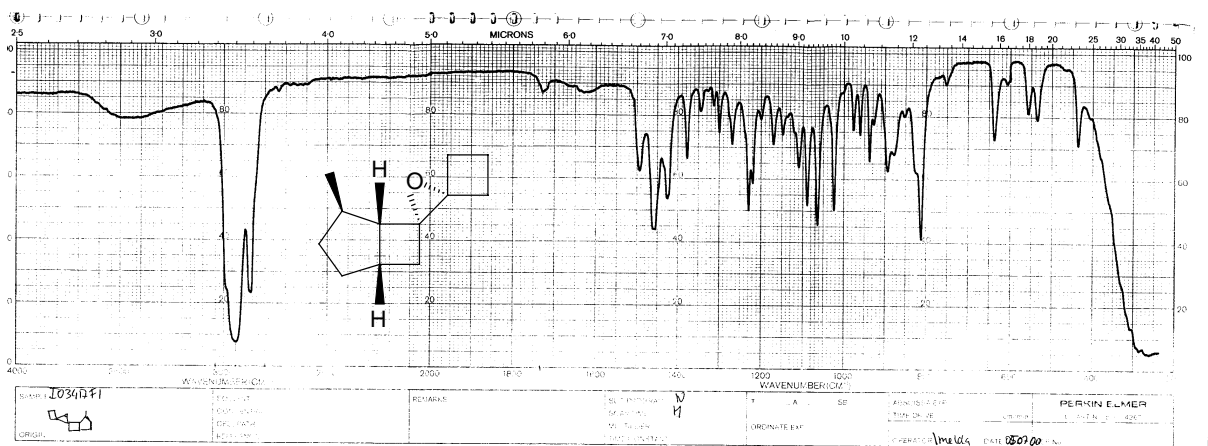


Abb. 20: IR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,4S*,5R*,6S*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (**92**)

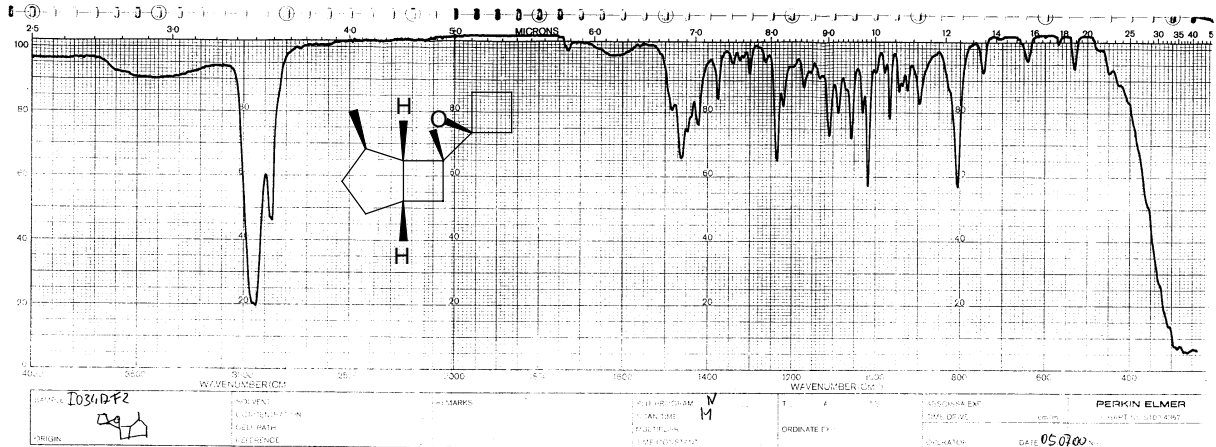


Abb. 21: IR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,4S*,5R*,6R*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (**89**)

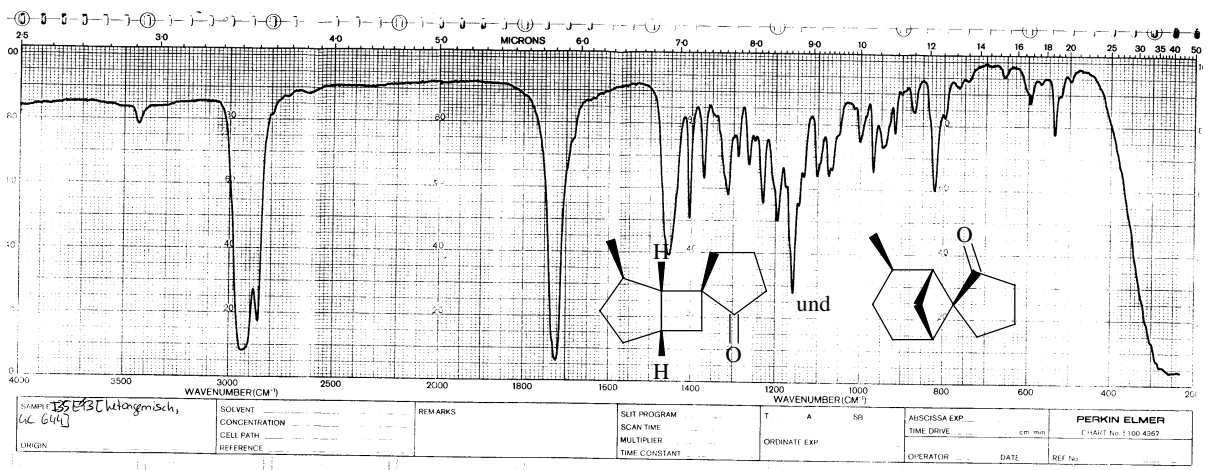


Abb. 22: IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4-Methyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**87**) und (1R*,2R*,5R*,6S*)-2-Methyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**93**)

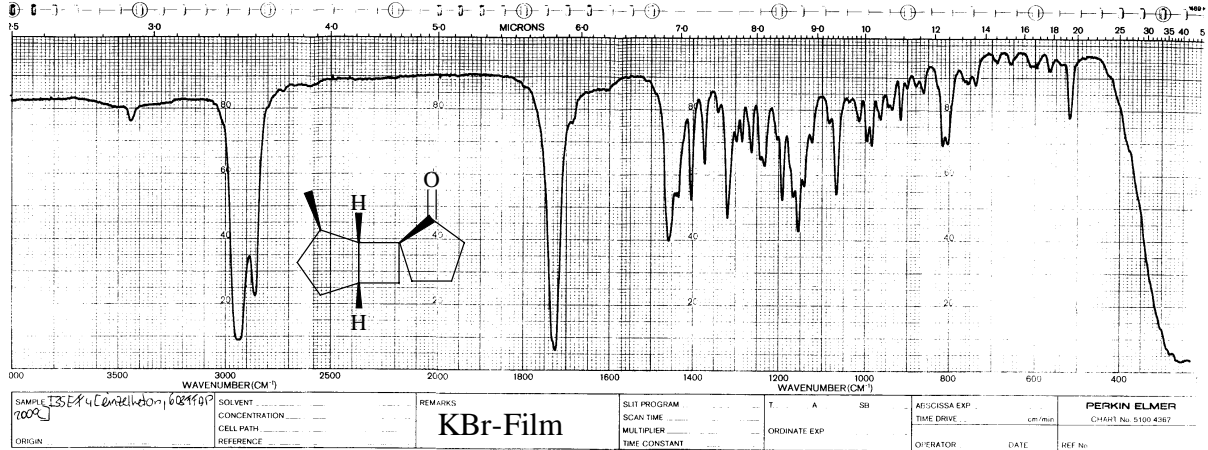


Abb. 23: IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4-Methyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**88**)

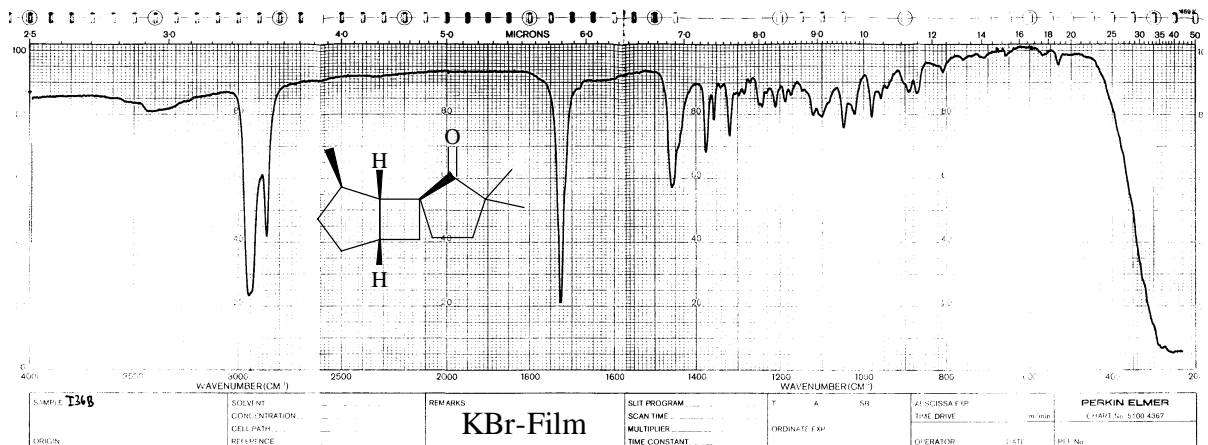


Abb. 24: IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4,3,3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**95**)

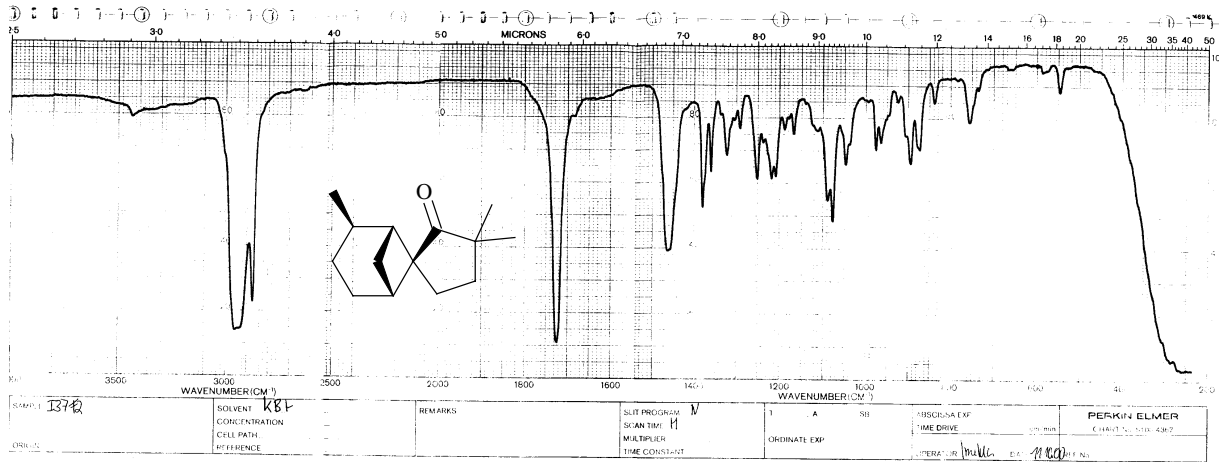


Abb. 25: IR-Spektrum von (1R*,2R*,5R*,6S*)-2,3,3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (96)

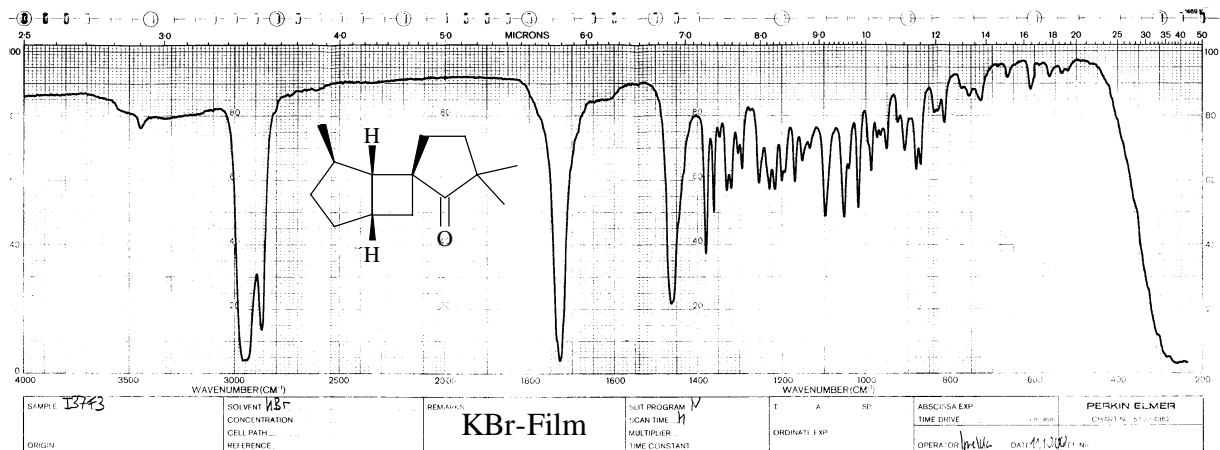


Abb. 26: (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3,3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (94)

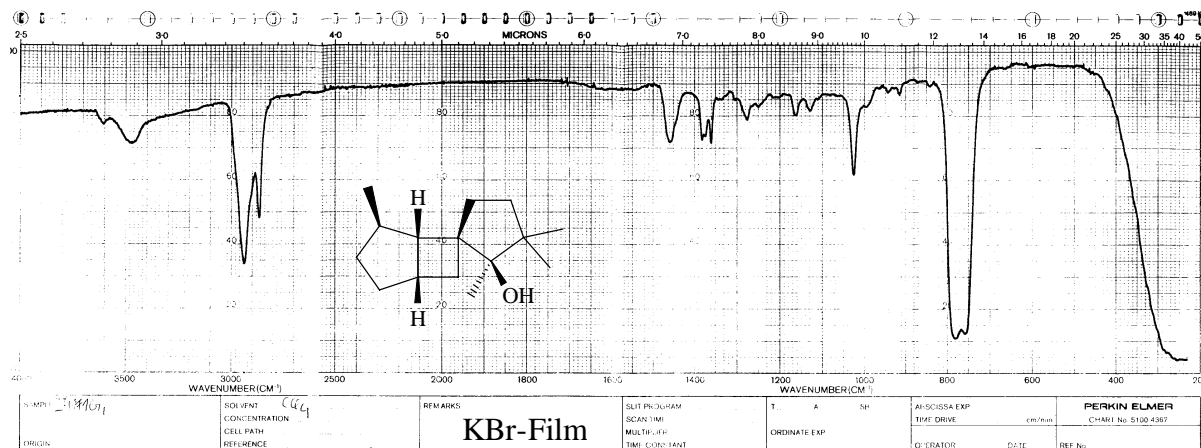


Abb. 27: IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro-
{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (45)

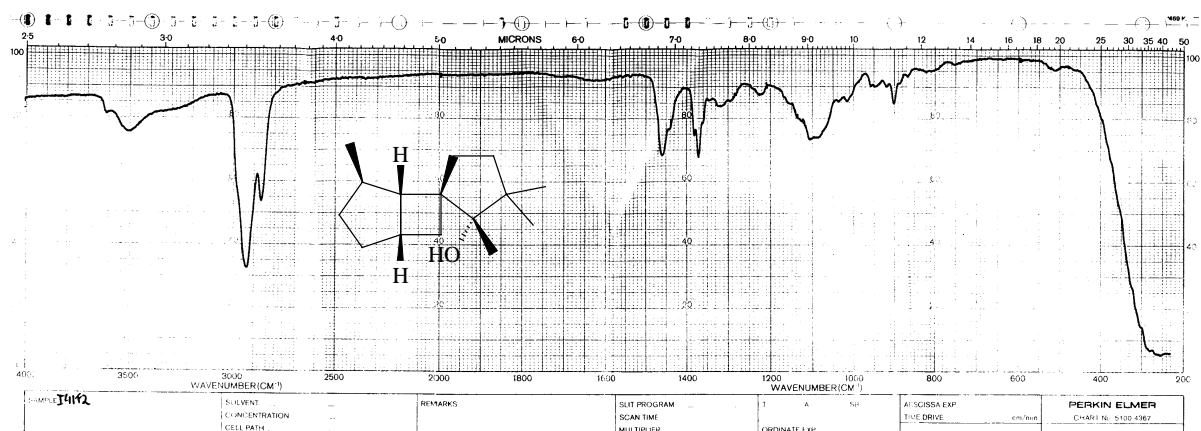


Abb. 28: IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*,2'R*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro-
{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (44)

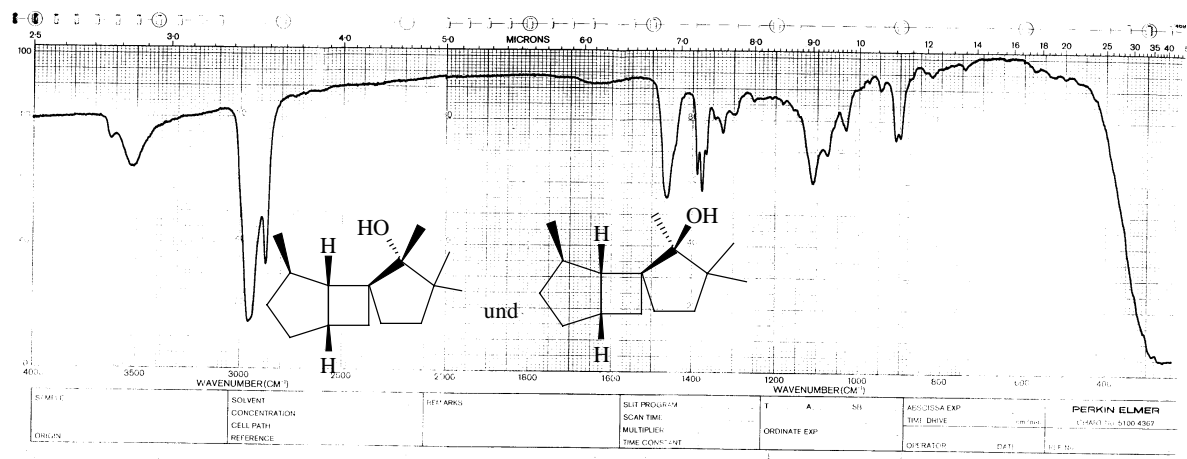


Abb. 29: IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*,2'R*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**41**) und (1R*,4S*,5R*,6R*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**42**)

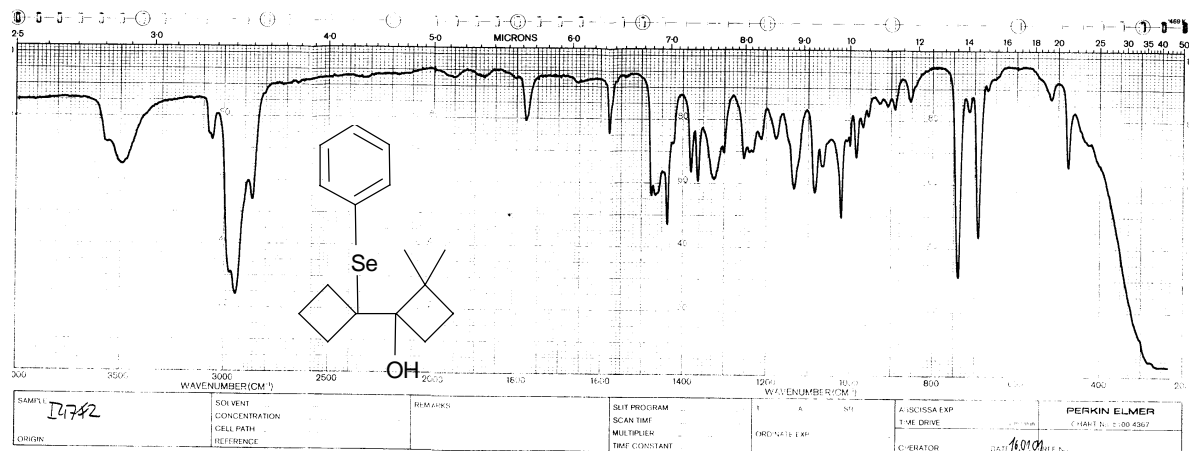


Abb. 30: IR-Spektrum von 1-[(1-Phenylseleno)cyclobutyl]-2,2-dimethylcyclobutan-1-ol (**76**)

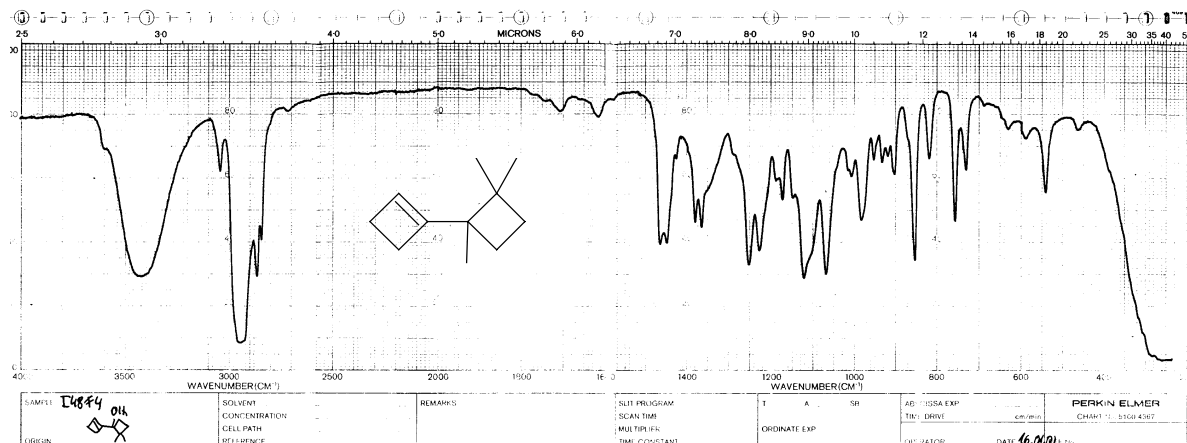


Abb. 31: IR-Spektrum von 2,2-Dimethyl-bicyclobutyl-1'-en-1-ol (78)

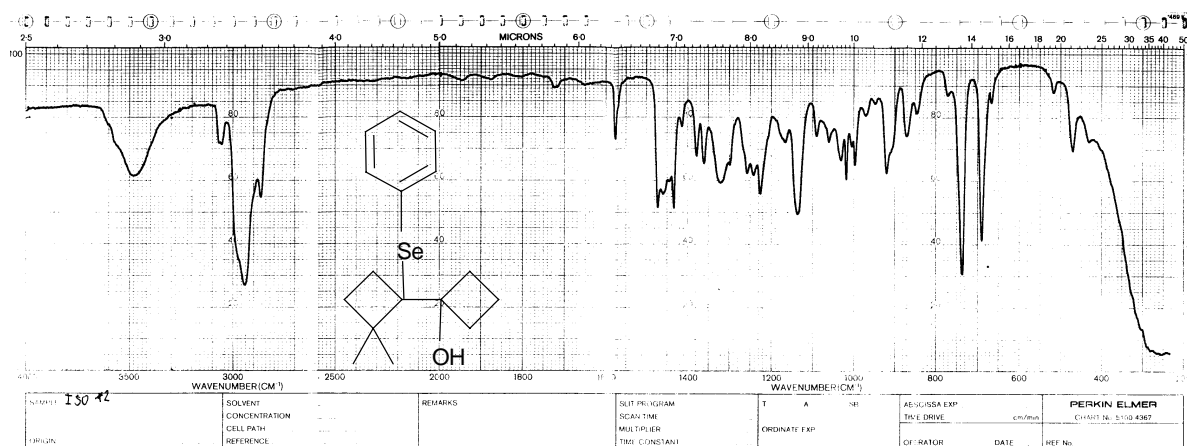


Abb. 32: IR-Spektrum von 1-[(1'-Phenylseleno)-2',2'-dimethylcyclobutyl]cyclobutan-1-ol (49)

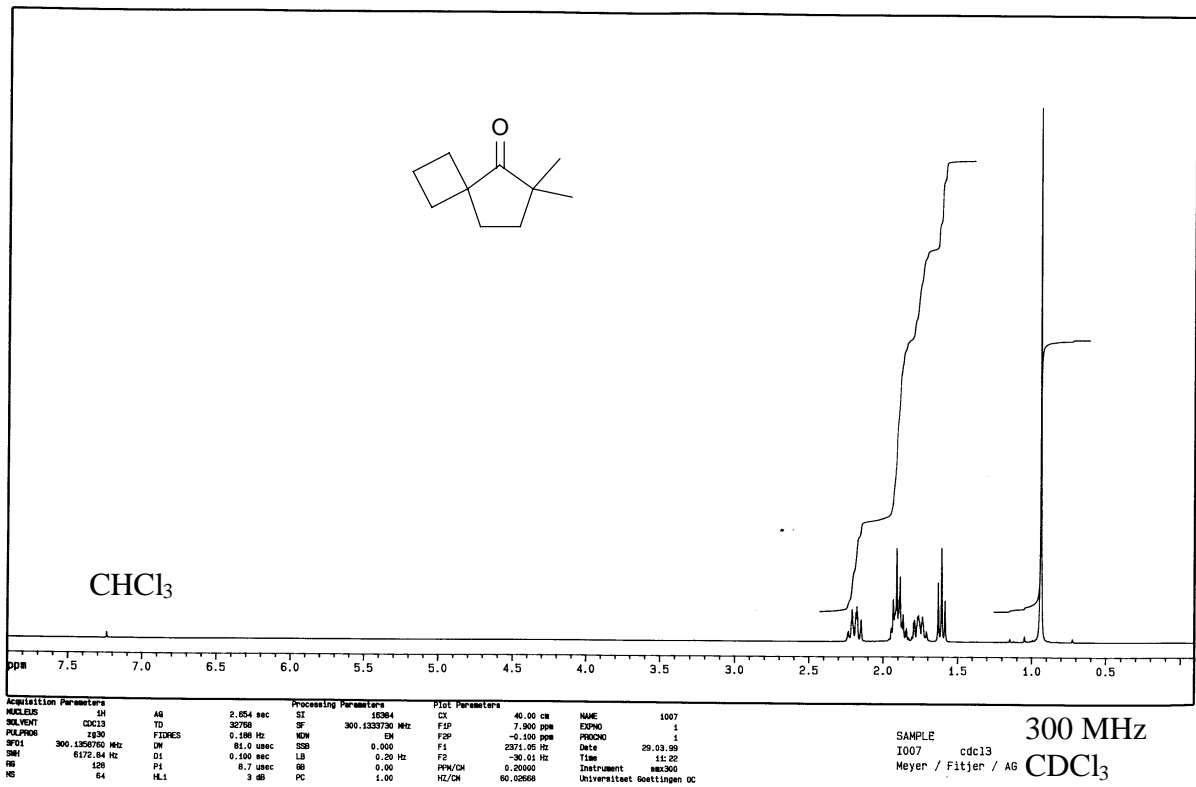


Abb. 33: ¹H-NMR-Spektrum von 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**51**)

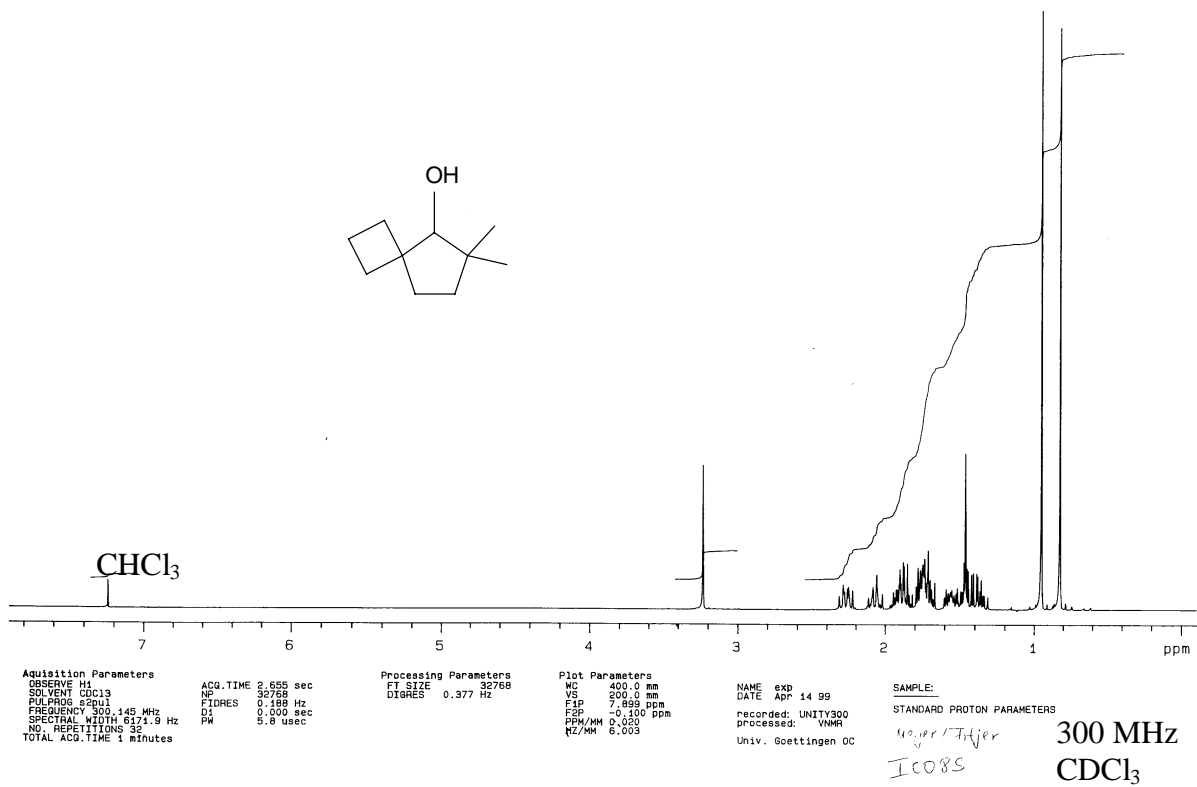


Abb. 34: ¹H-NMR-Spektrum von 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**24**)

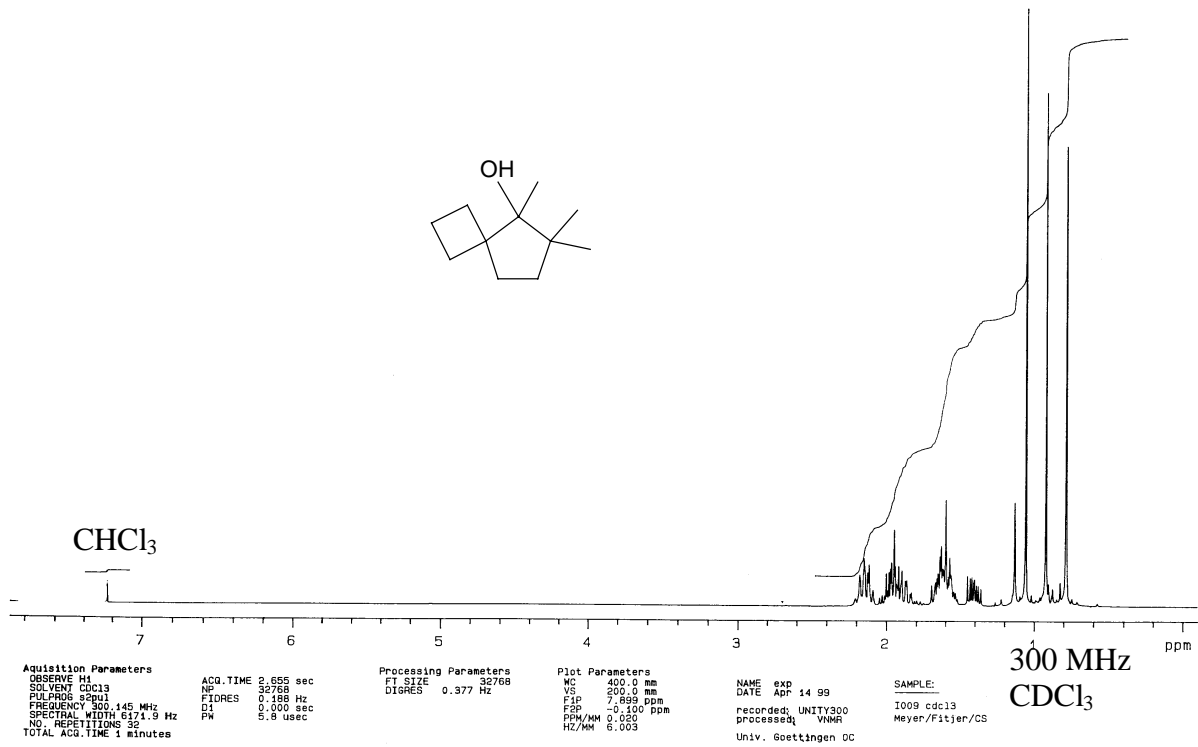


Abb. 35: ¹H-NMR-Spektrum von 5,6,6-Trimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**25**)

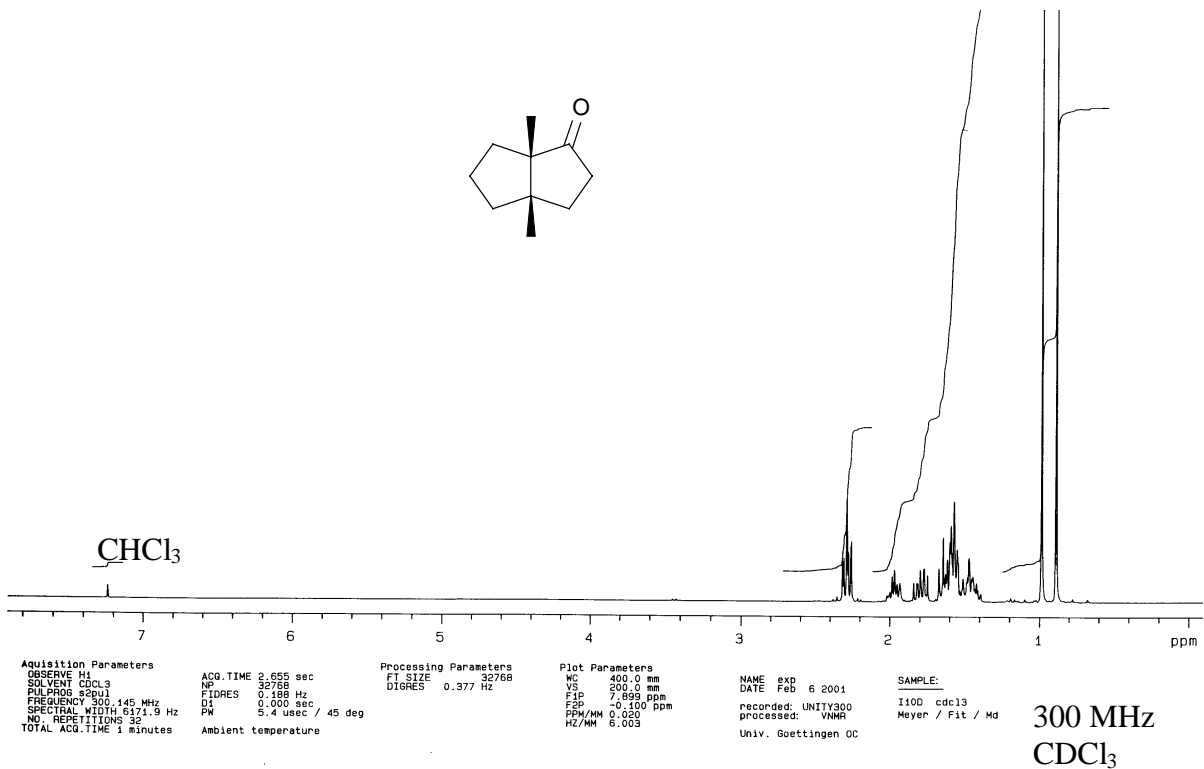


Abb. 36: ¹H-NMR-Spektrum von 3a,6a-Dimethylhexahydro-pentalen-1-on (**30**)

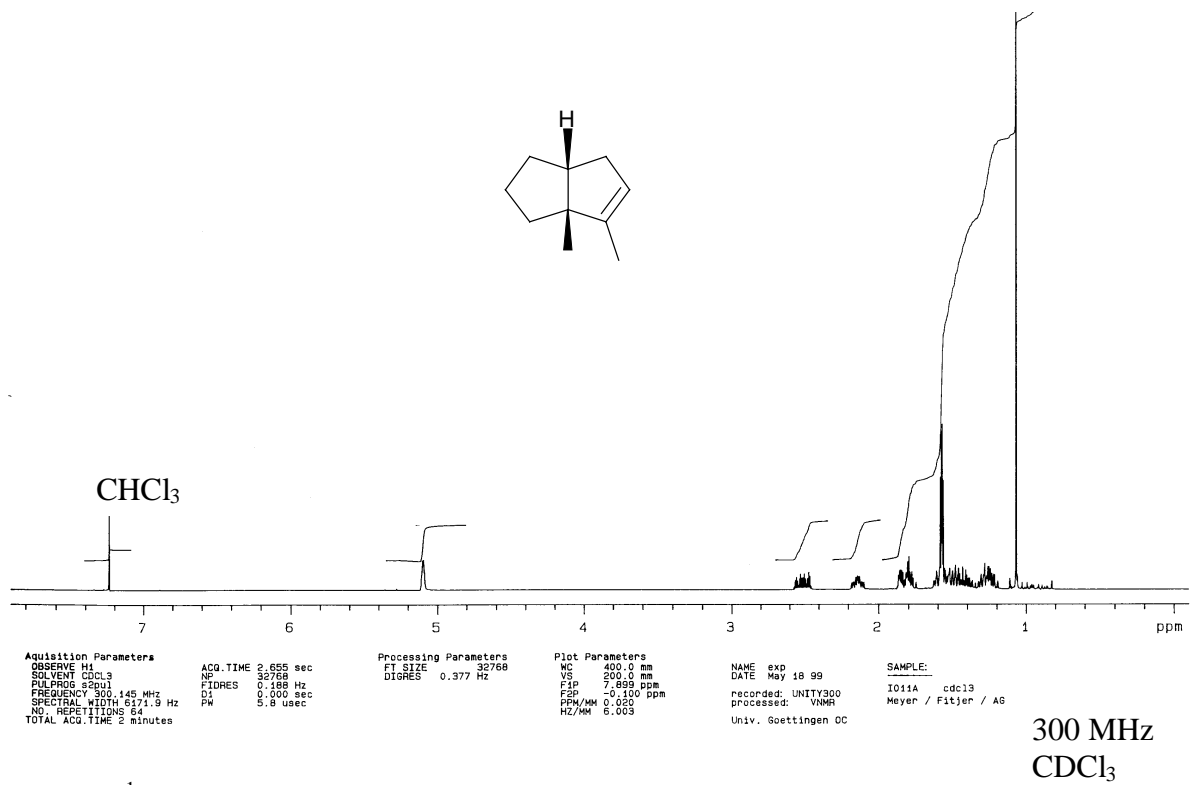


Abb. 37: ¹H-NMR-Spektrum von 6,6a-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (**60**)

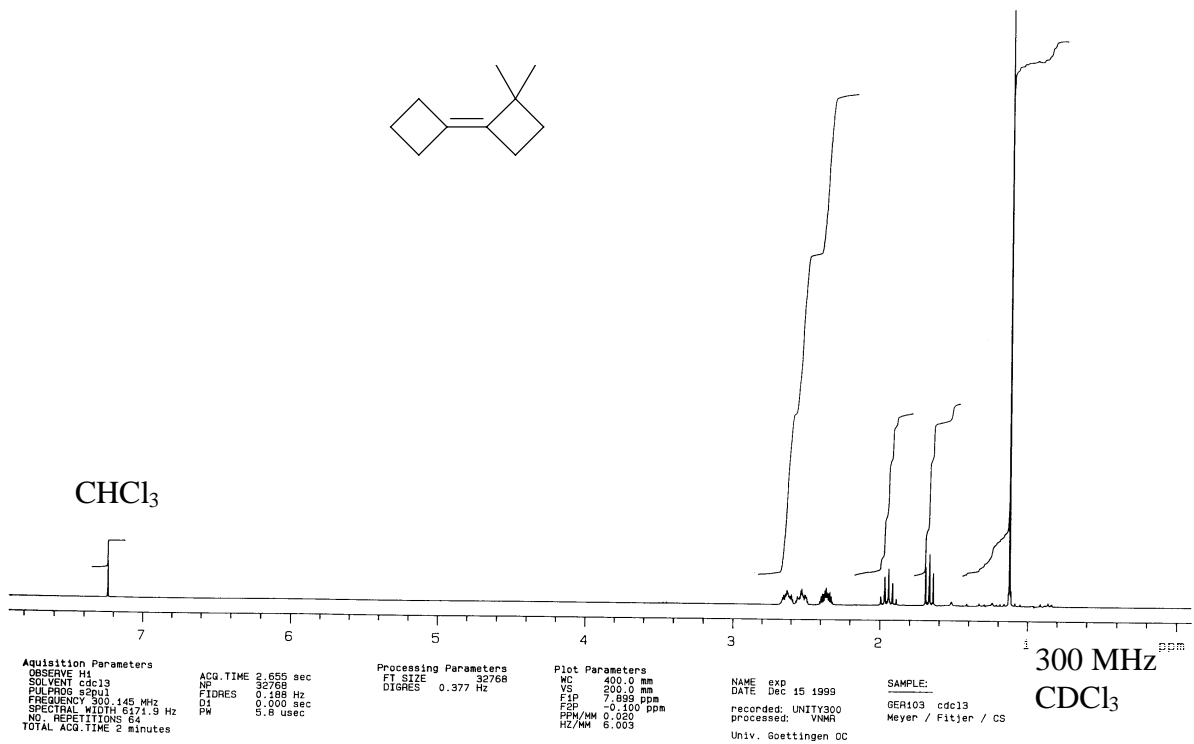


Abb. 38: ¹H-NMR-Spektrum von 2,2-Dimethylbicyclobutyliden (**26**)

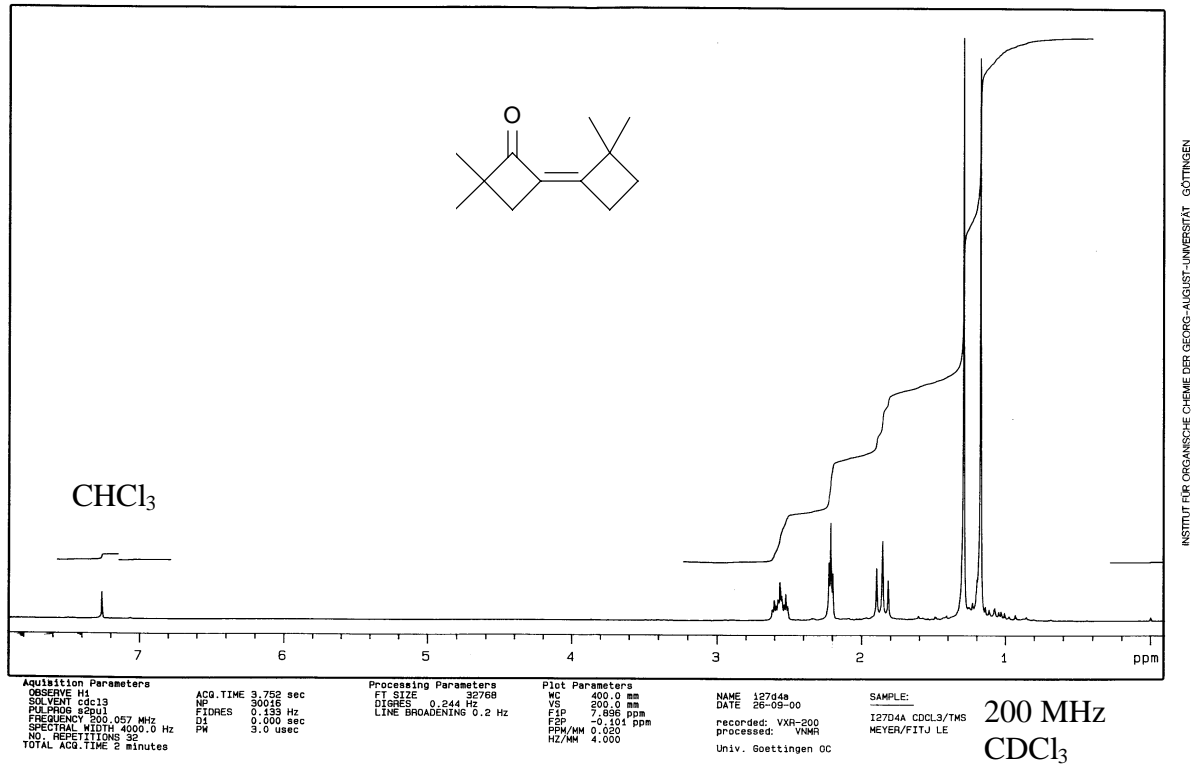


Abb. 39: ¹H-NMR-Spektrum von 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (62)

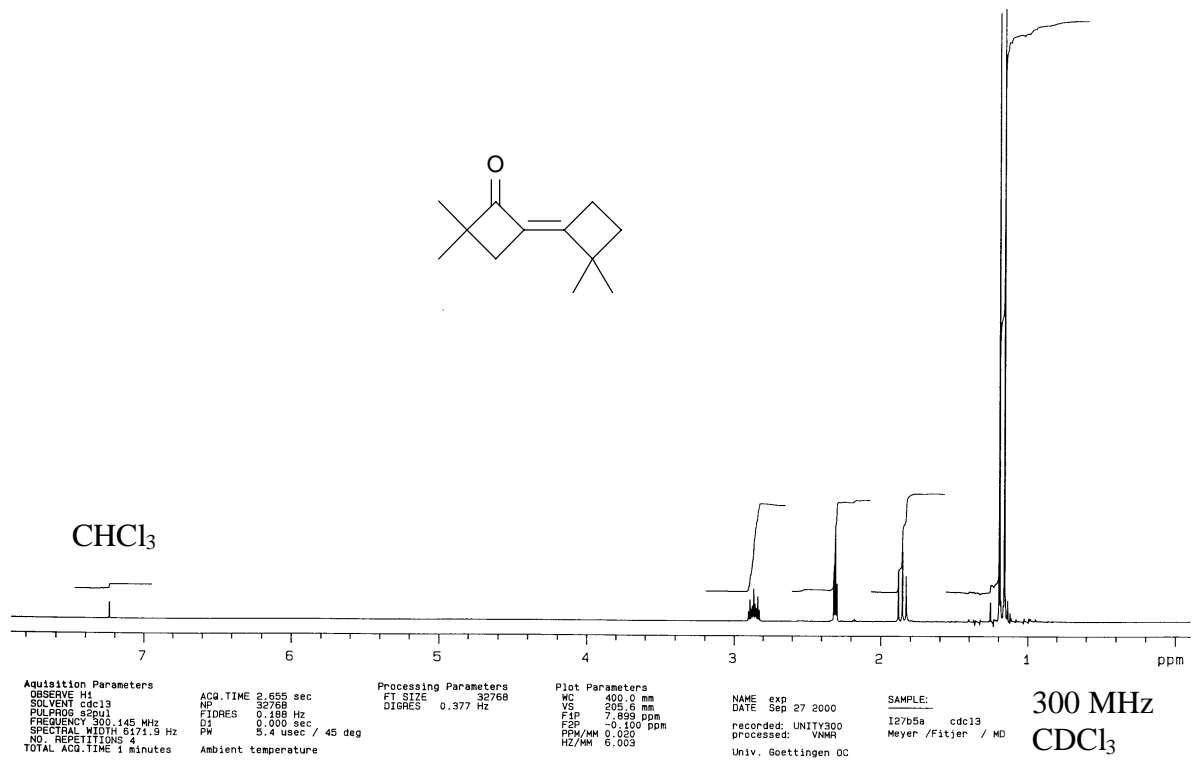


Abb. 40: ¹H-NMR-Spektrum von 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (63)

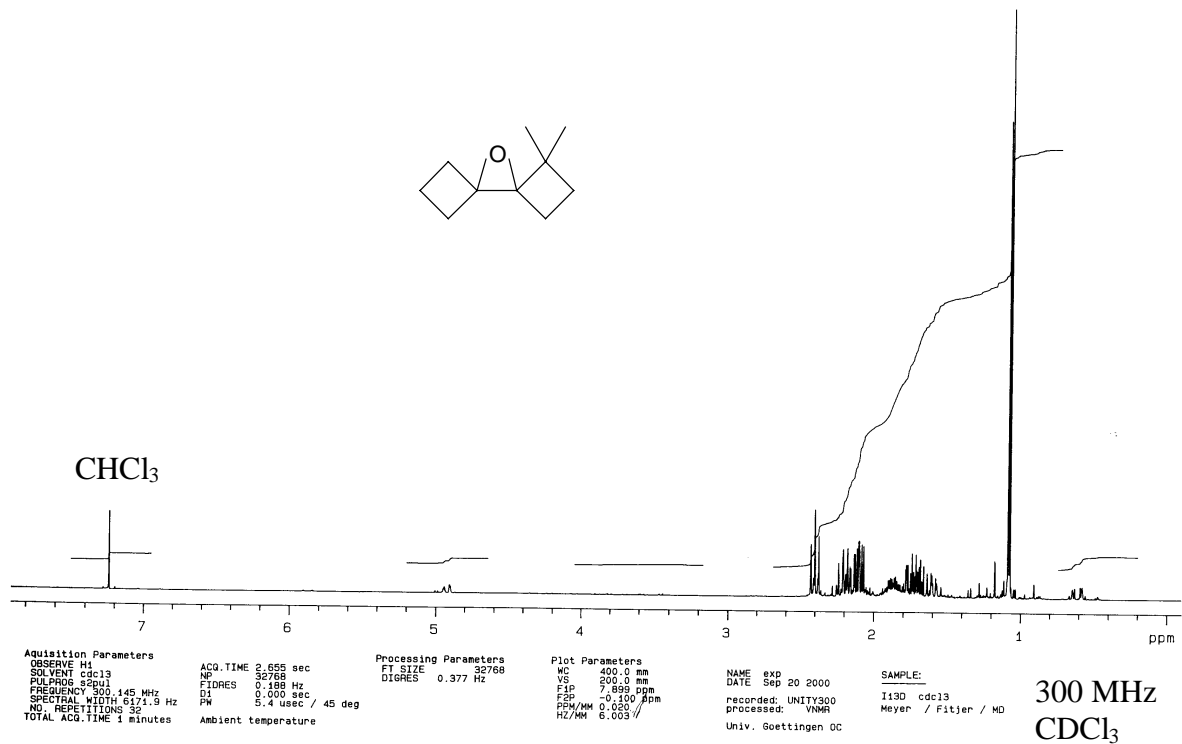


Abb. 41: ¹H-NMR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-9-oxa-dispiro[3.0.3.1]nonan (**64**)

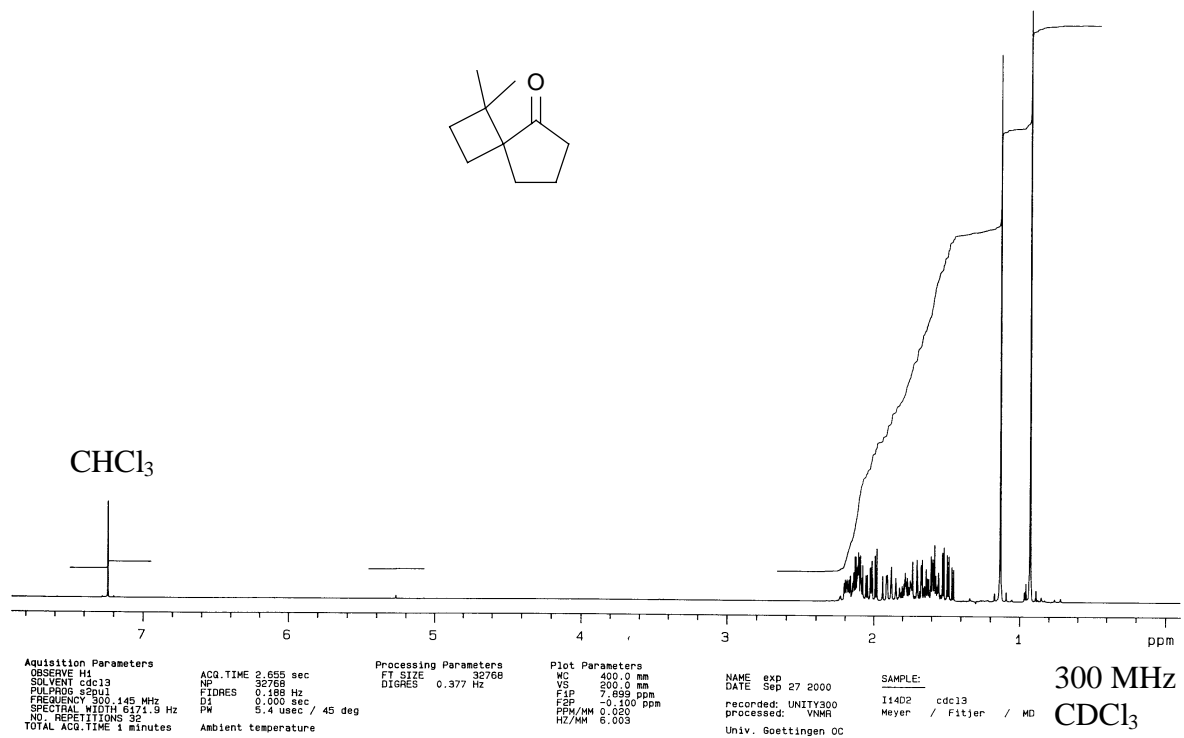


Abb. 42: ¹H-NMR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**27**)

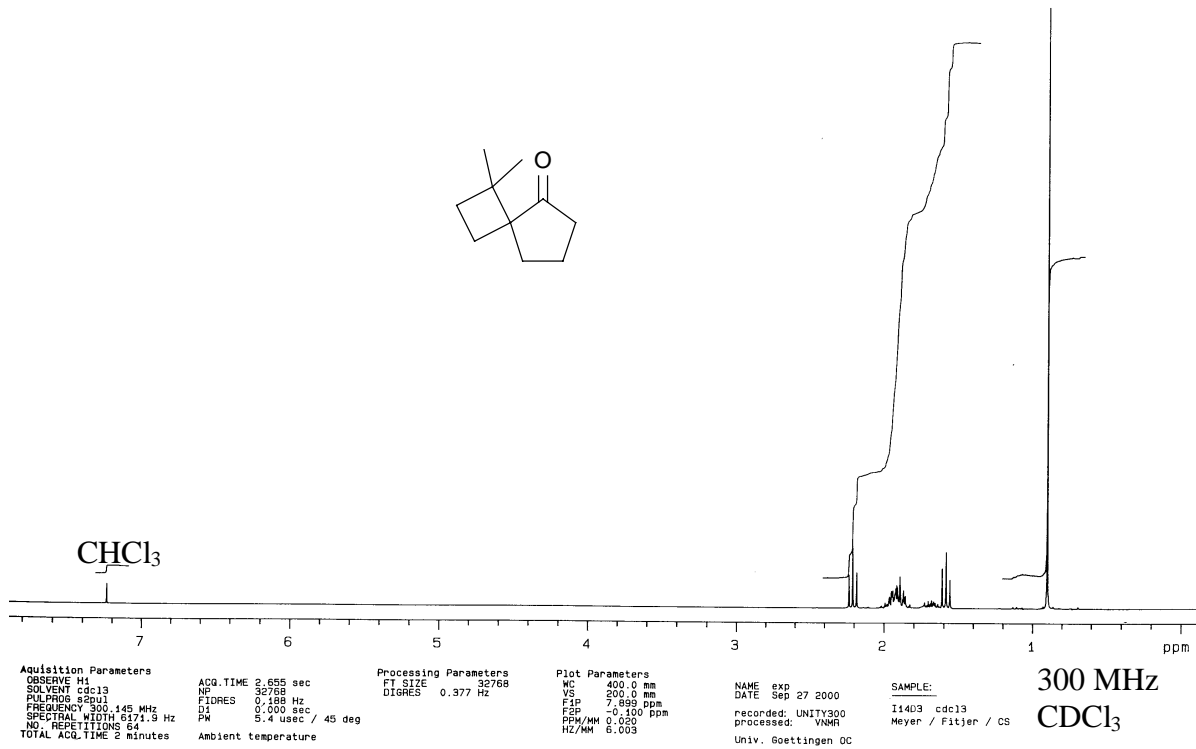


Abb. 43: ¹H-NMR-Spektrum von 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**67**)

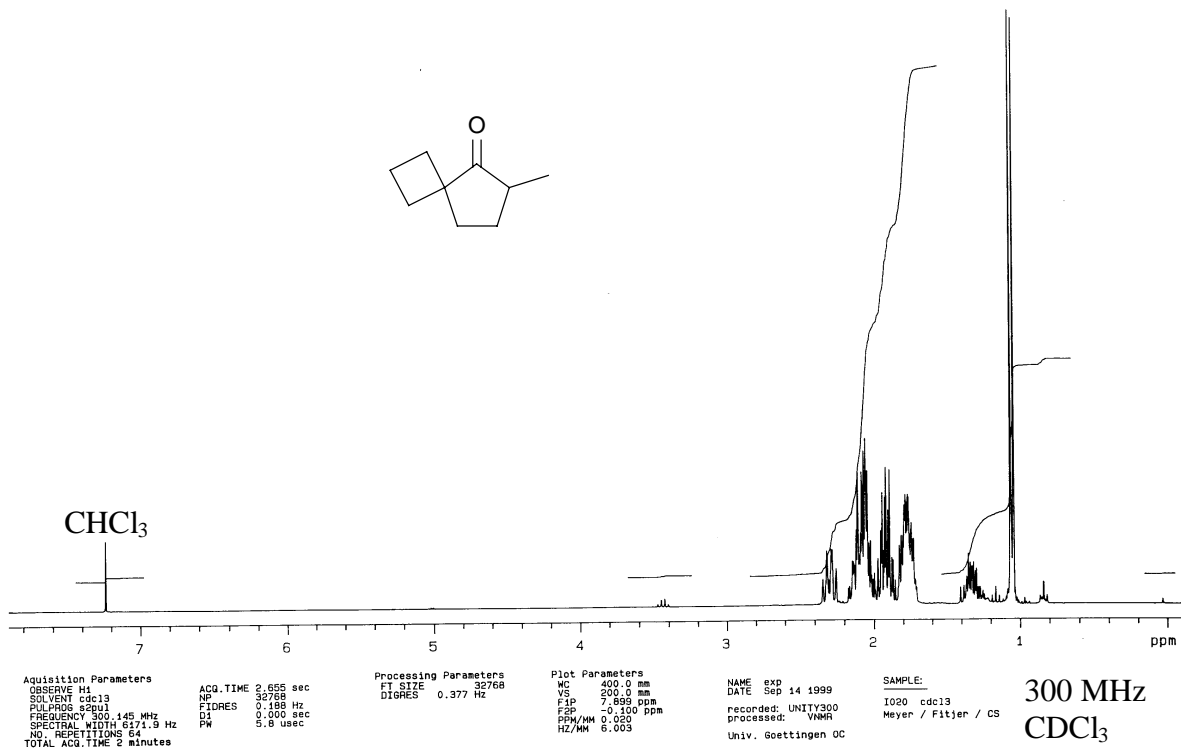
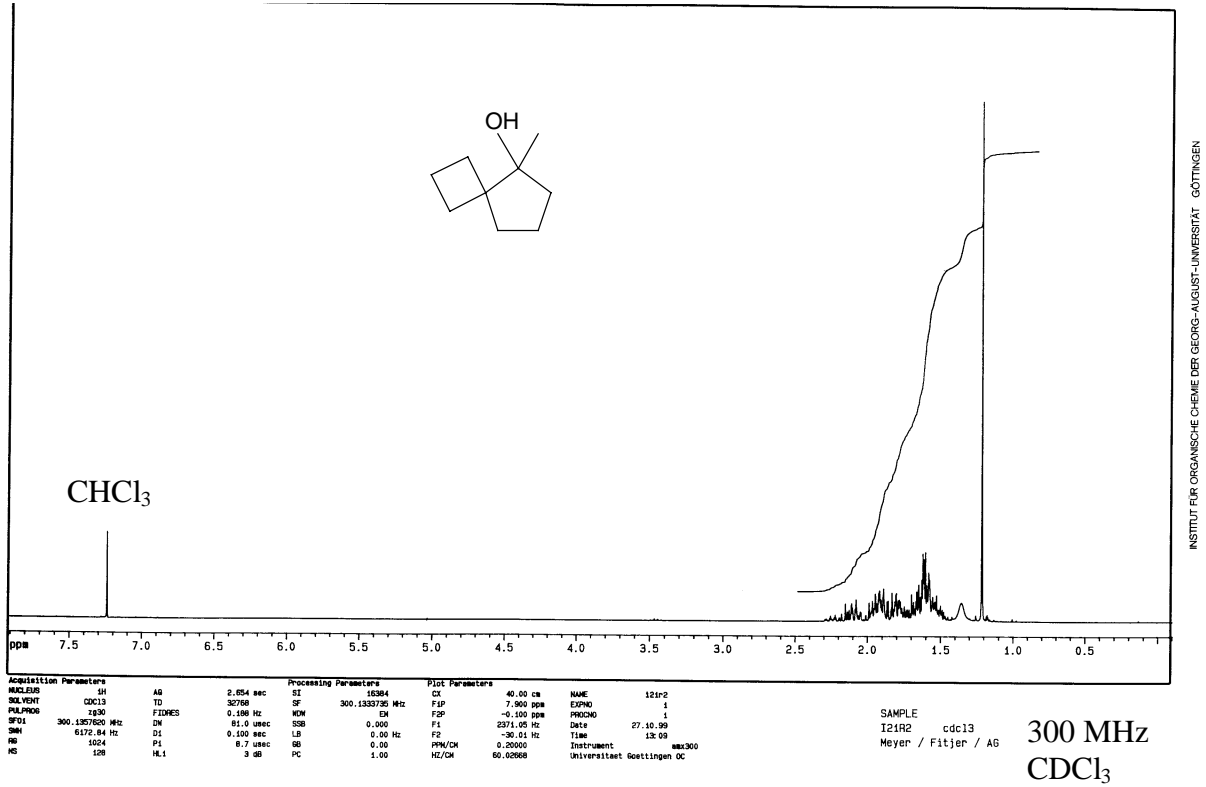


Abb. 44: ¹H-NMR-Spektrum von 6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-on (**50**)



INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Abb. 45: ¹H-NMR-Spektrum von 5-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**21**)

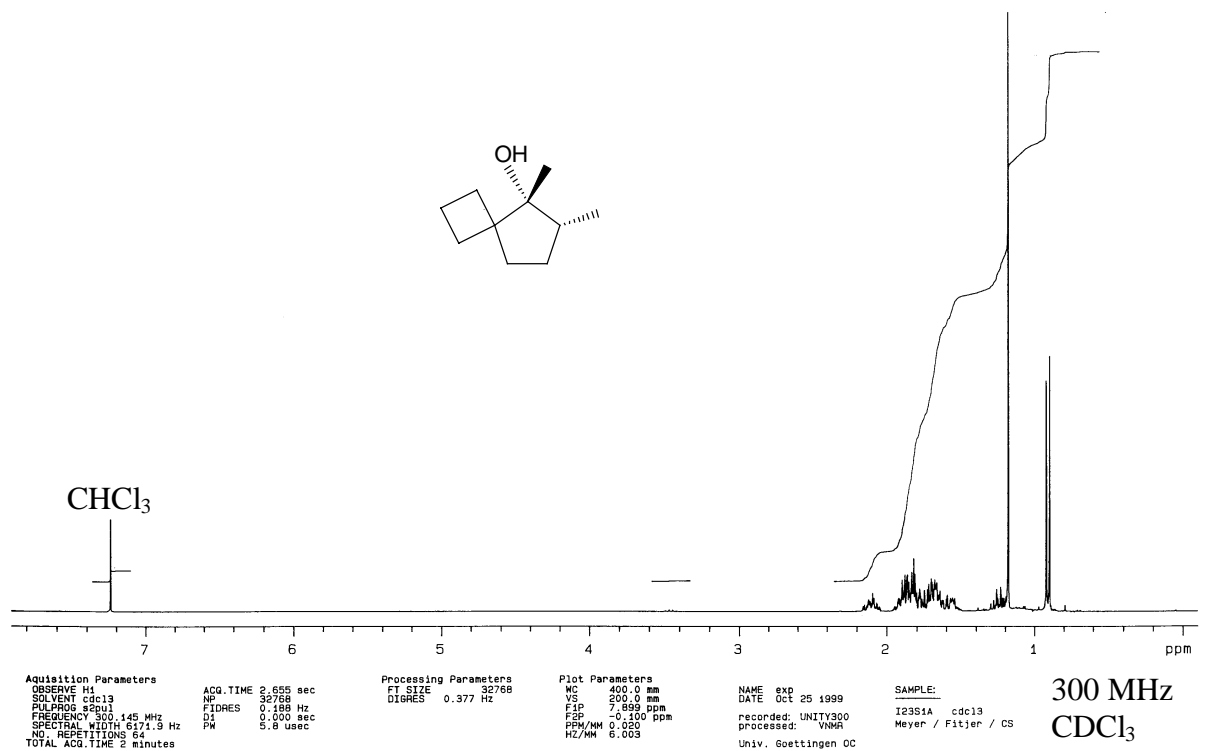


Abb. 46: ¹H-NMR-Spektrum von (5R*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**23a**)

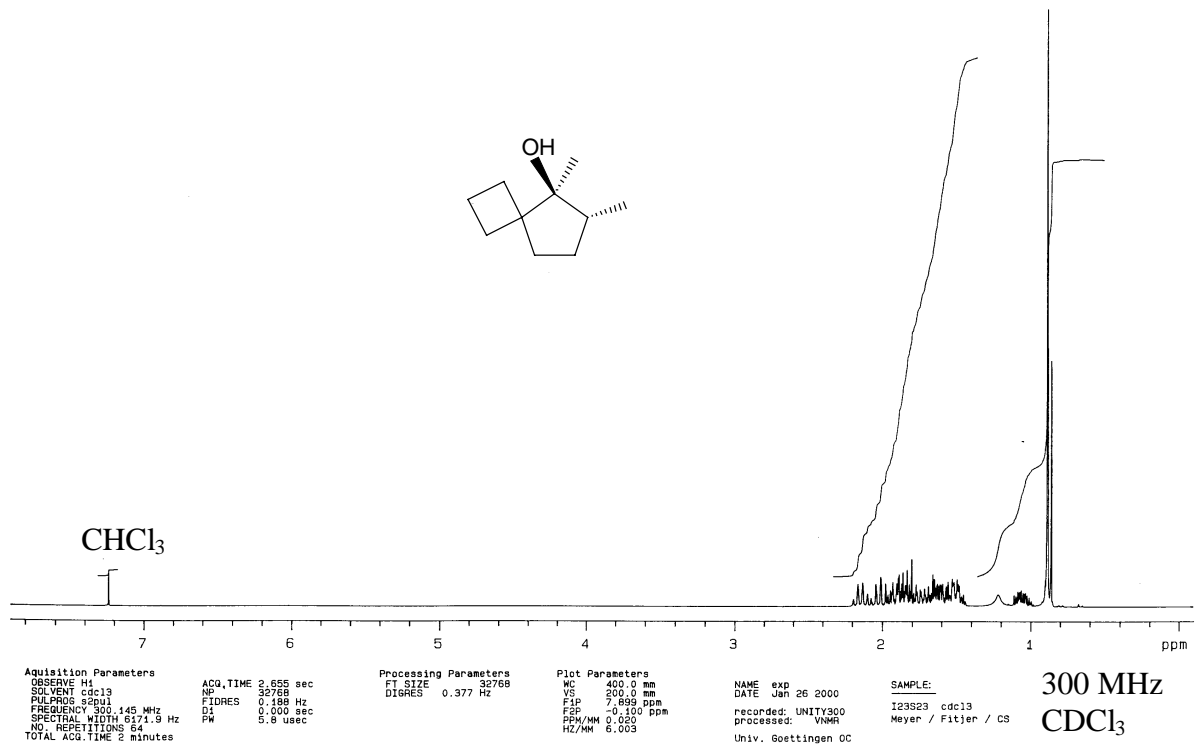


Abb. 47: ¹H-NMR-Spektrum von (5S*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**23b**)

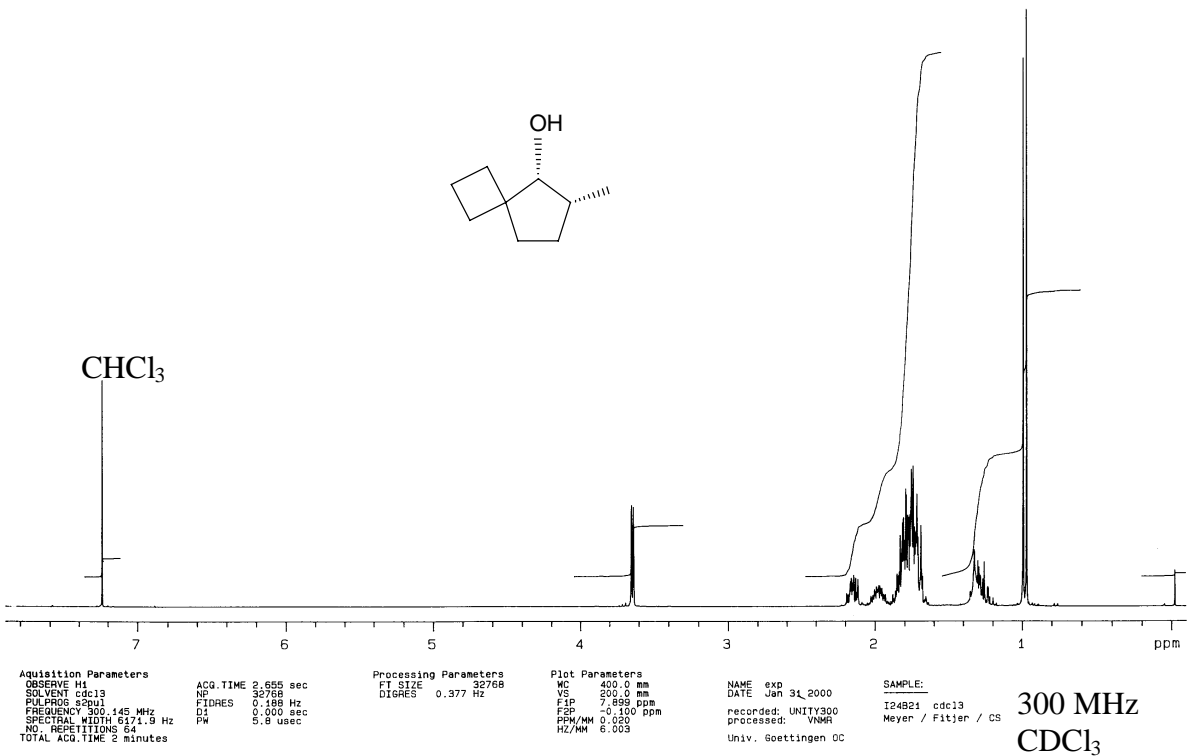


Abb. 48: ¹H-NMR-Spektrum von (5R*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**22a**)

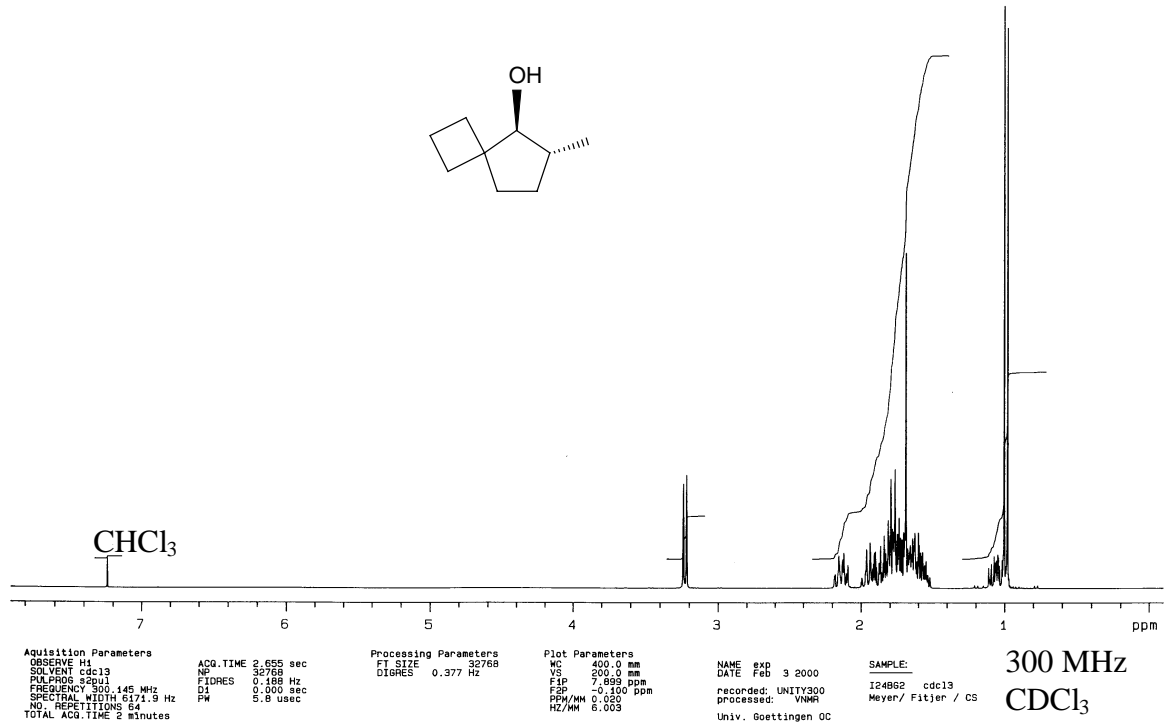


Abb. 49: ¹H-NMR-Spektrum von (5S*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**22b**)

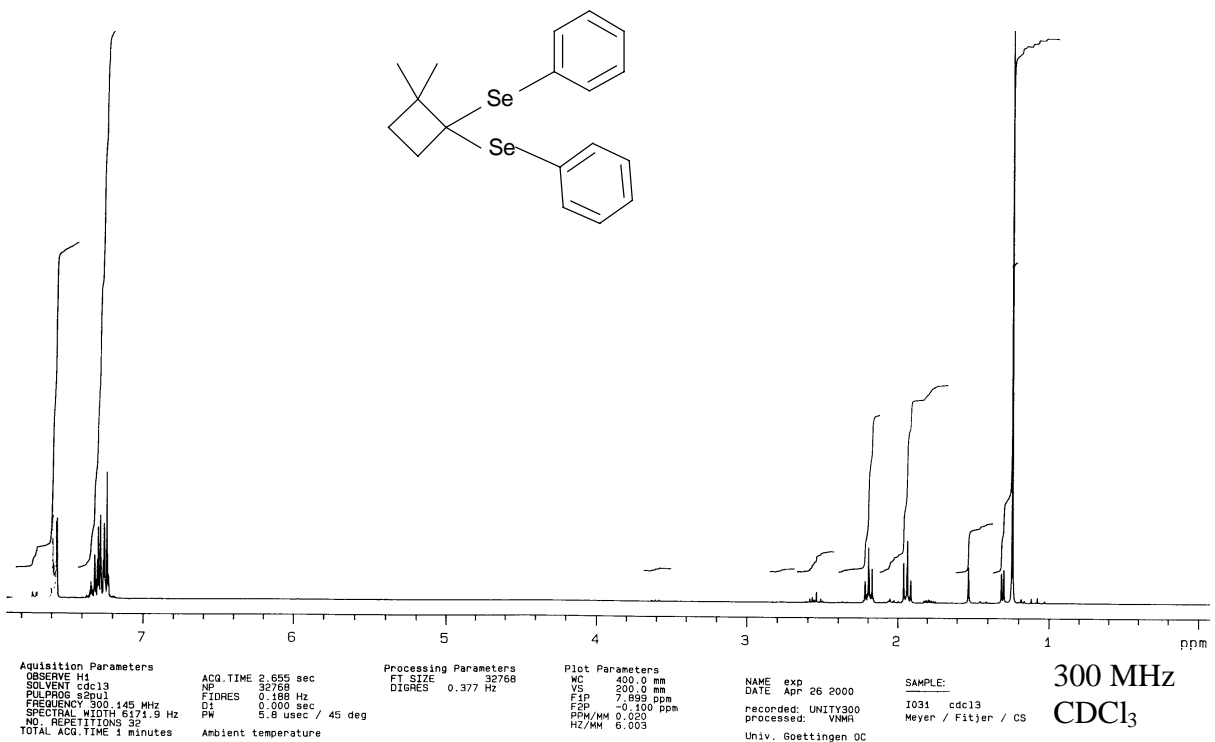


Abb. 50: ¹H-NMR-Spektrum von 1,1-Bis(phenylseleno)-2,2-Dimethylcyclobutan (**48**)

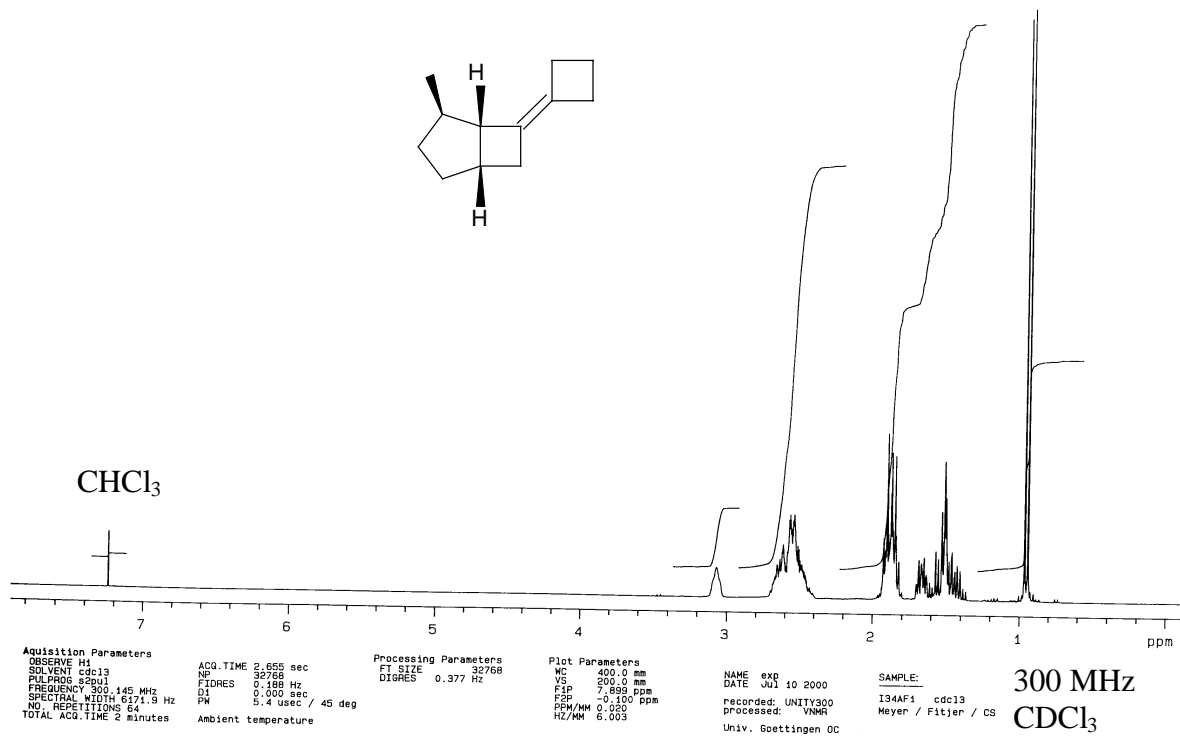


Abb. 51: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,2S*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]-heptan (**40**)

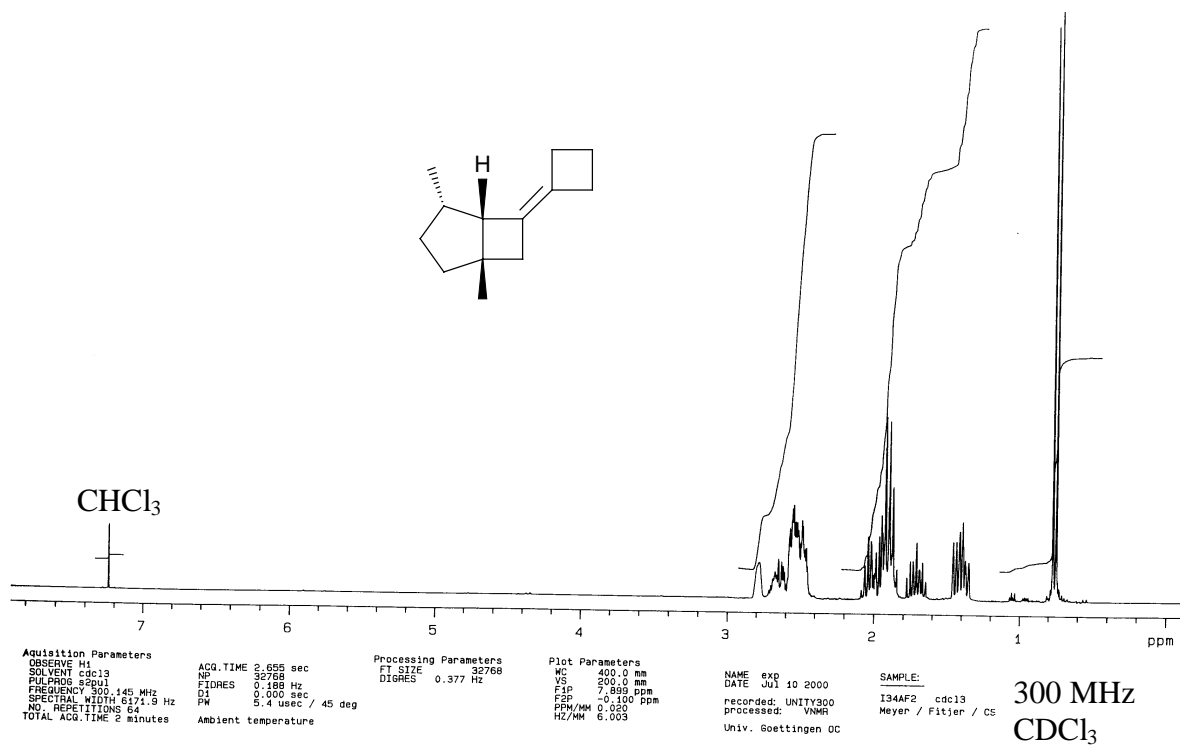


Abb. 52: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,2R*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]-heptan (**91**)

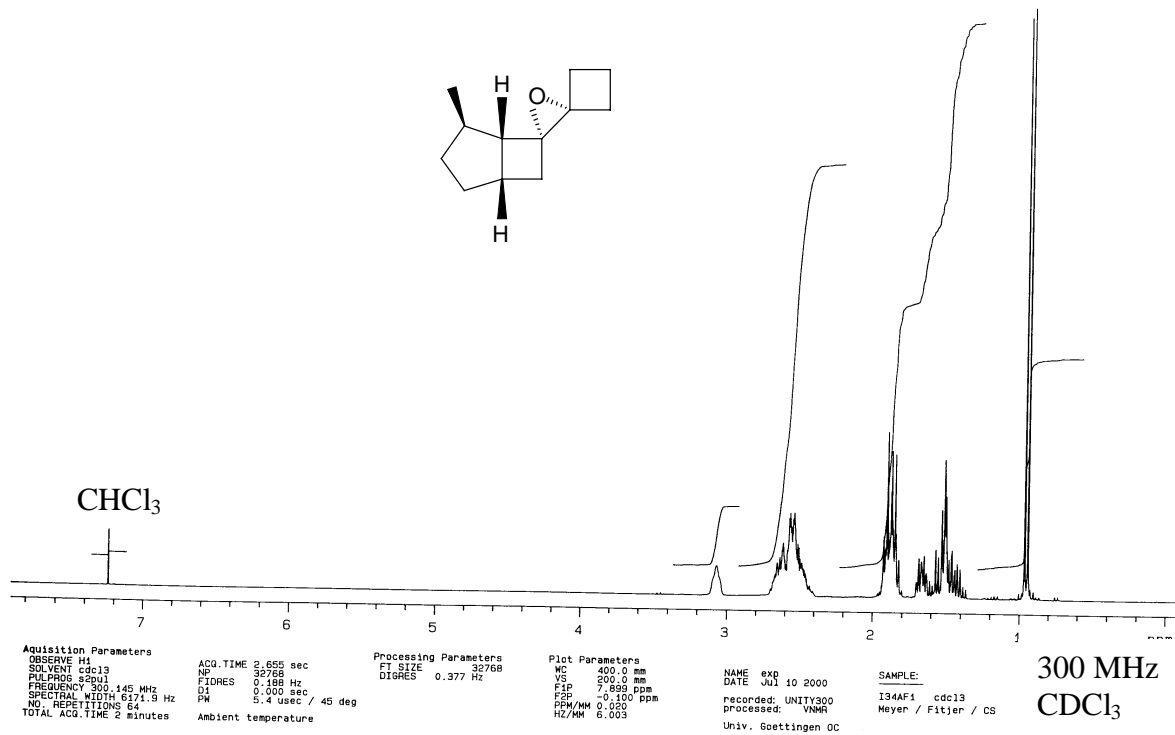


Abb. 53: ¹H-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,4S*,5R*,6S*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (**92**)

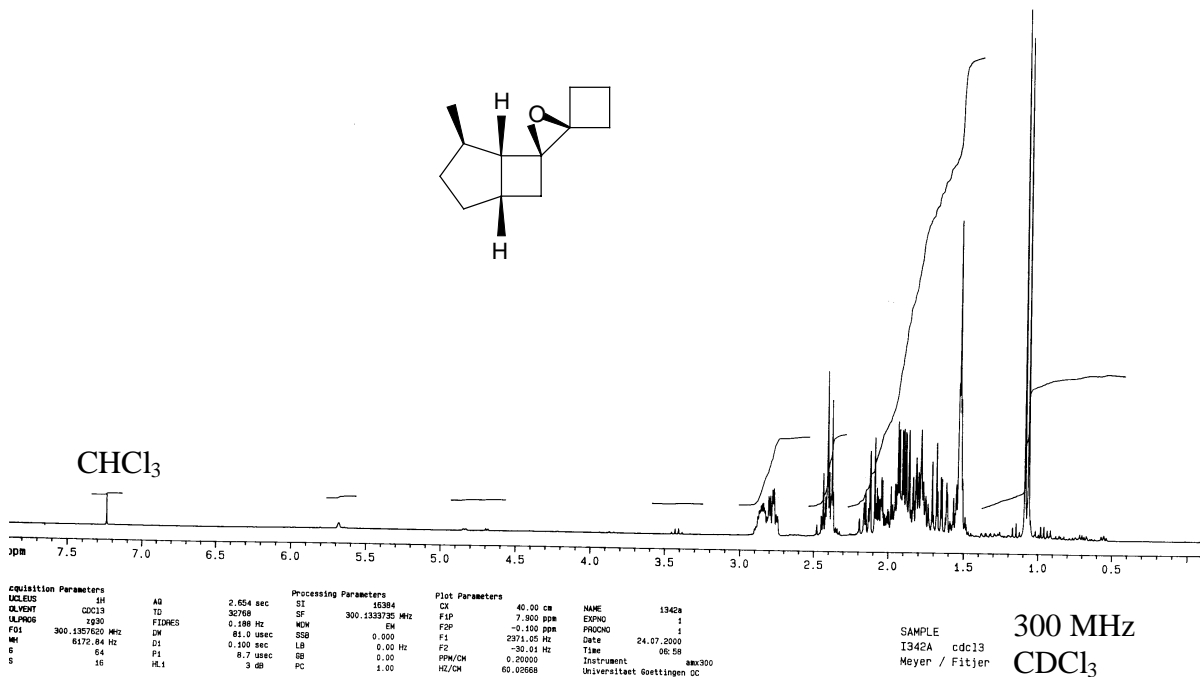


Abb. 54: ¹H-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,4S*,5R*,6R*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (**89**)

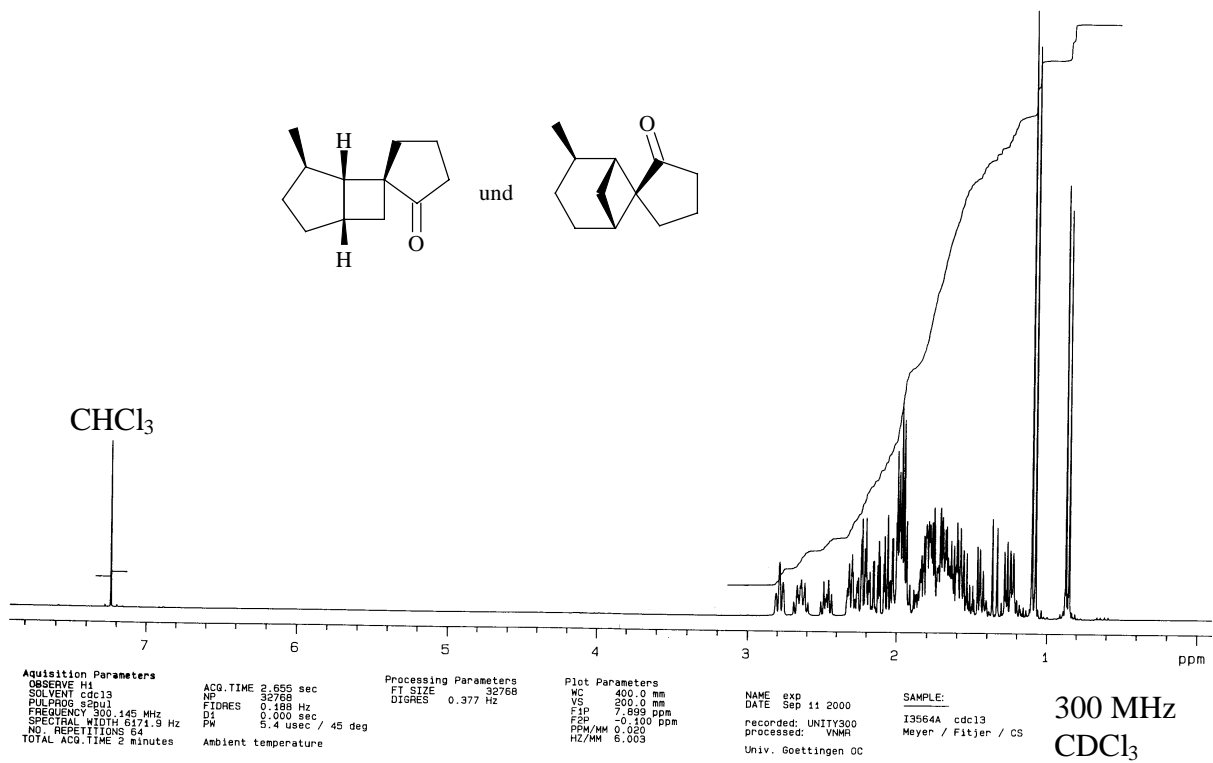


Abb. 55: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4-Methyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**87**) und (1R*,2R*,5R*,6S*)-2-Methyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**93**)

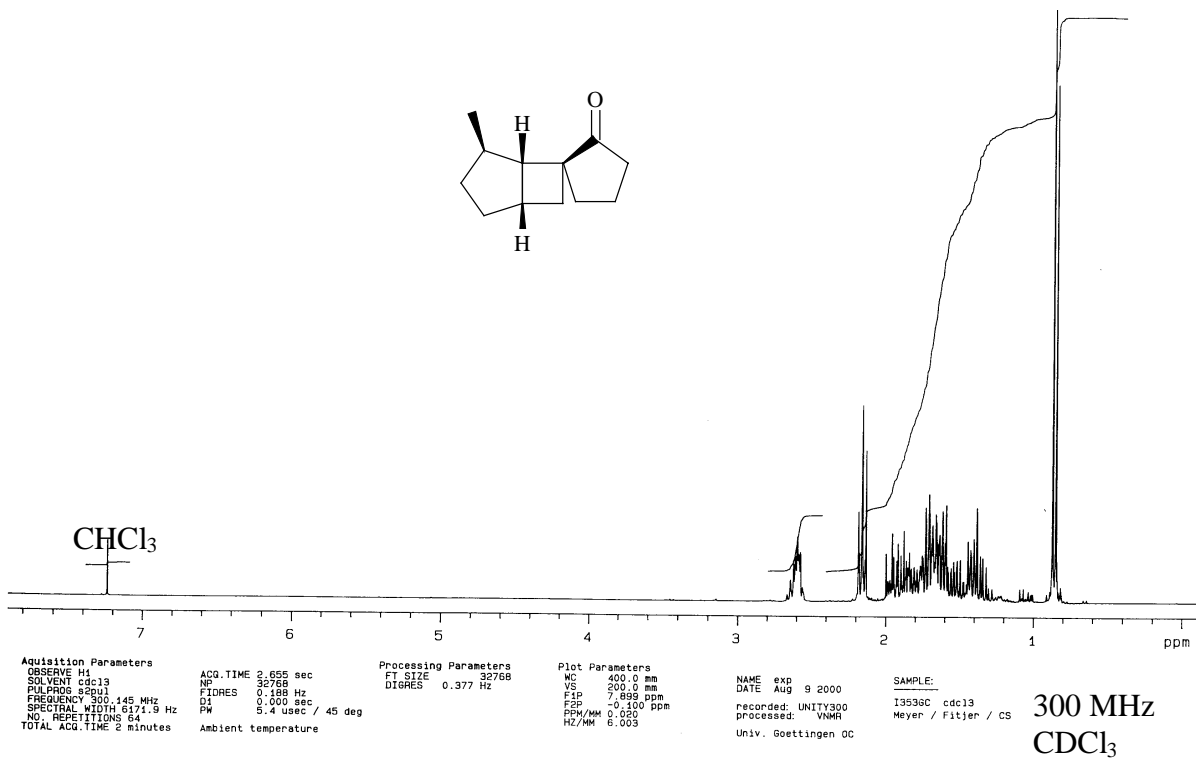


Abb. 56: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4-Methyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**88**)

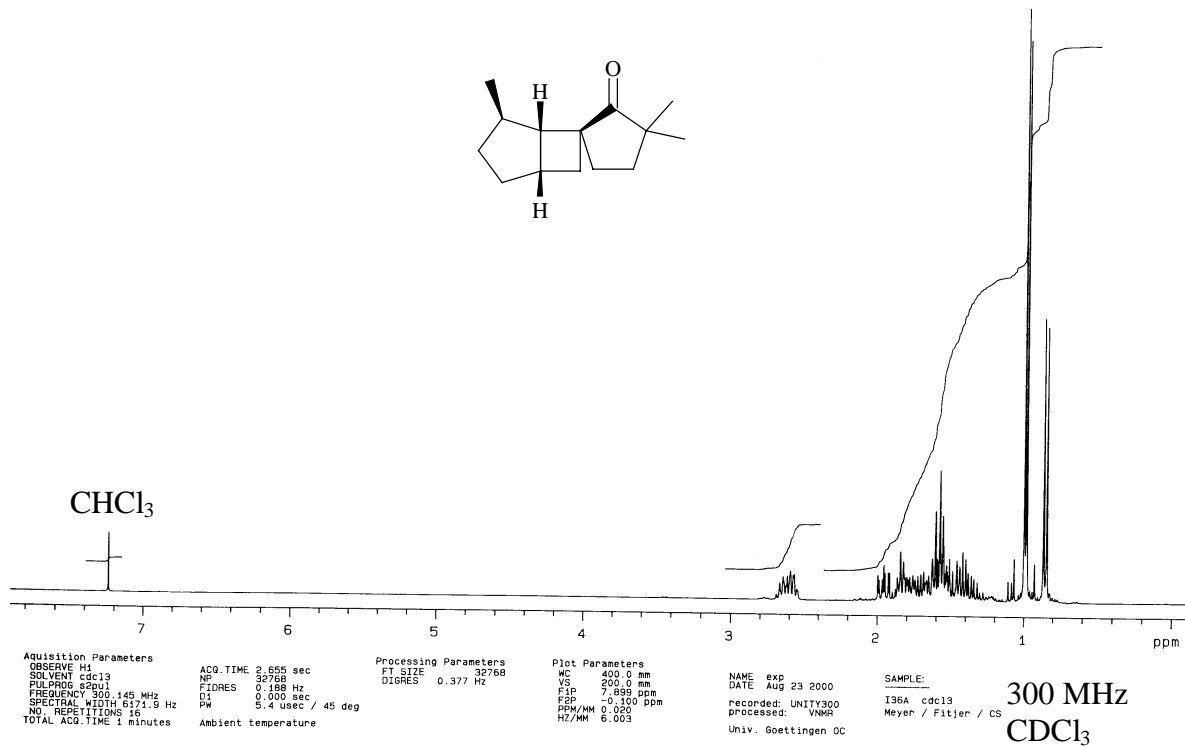


Abb. 57: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]-heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**95**)

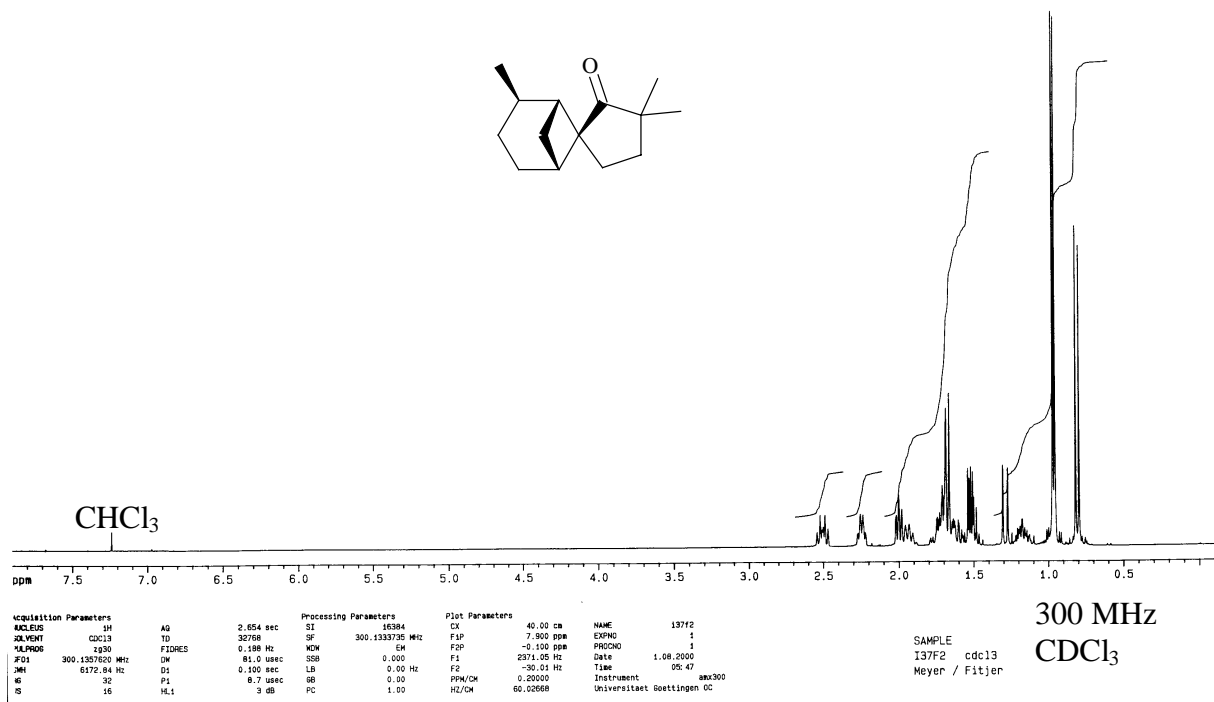


Abb. 58: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,2R*,5R*,6S*)-2,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**96**)

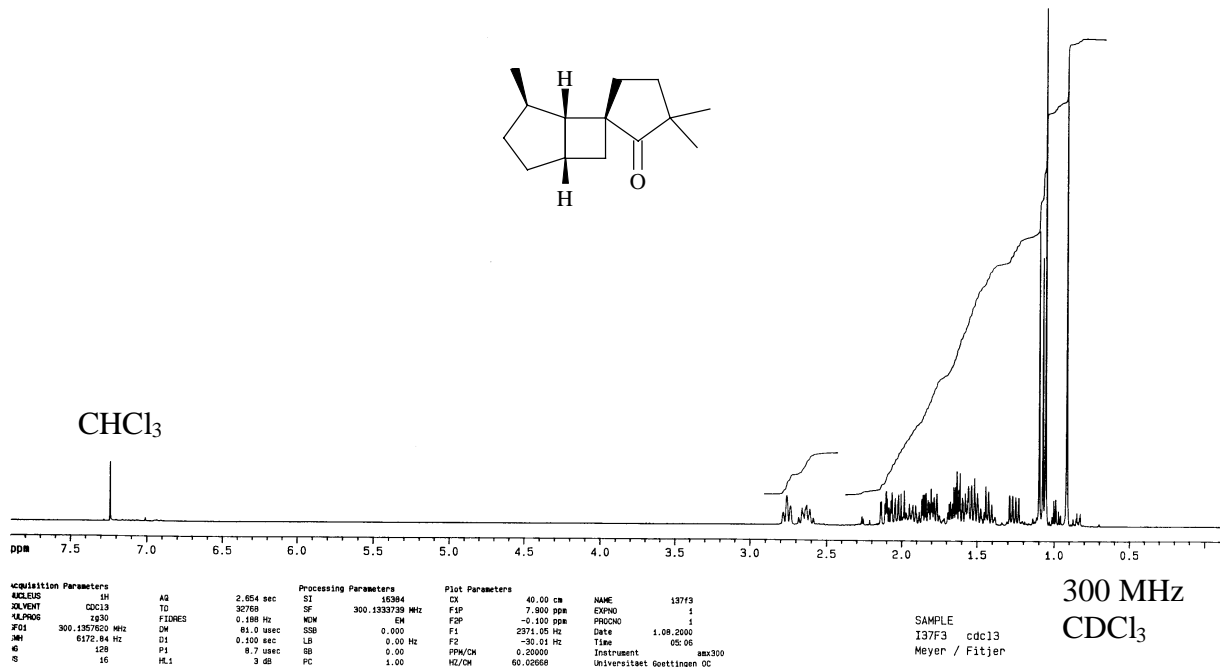


Abb. 59: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]-heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**94**)

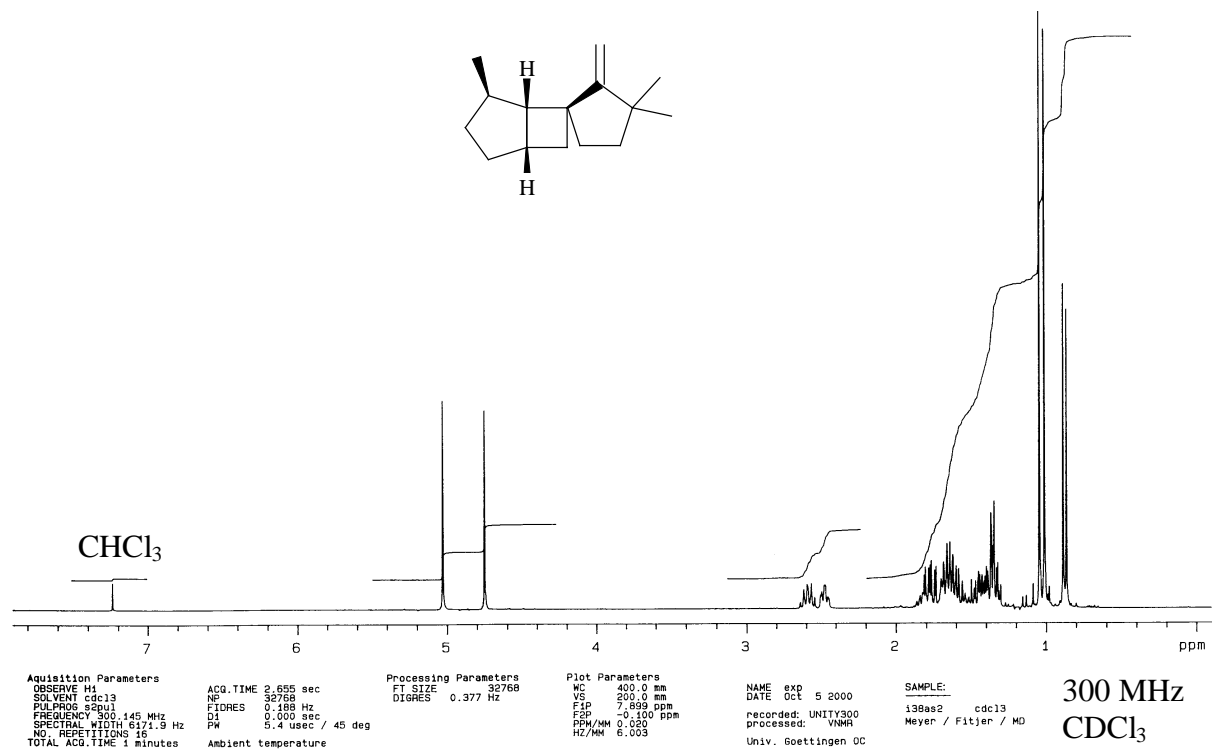


Abb. 60: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-2'-Methylen-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan} (**104**)

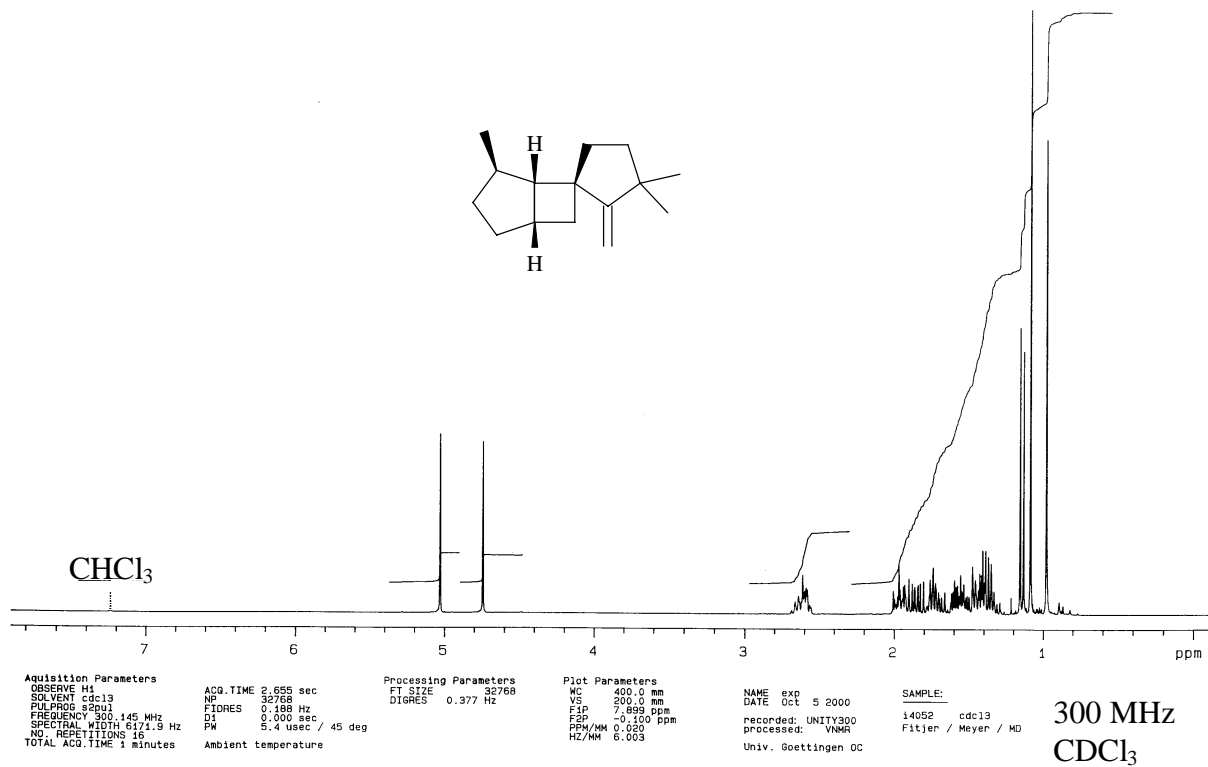


Abb. 61: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-2'-Methylen-4,3',3'-Trimethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan} (**103**)

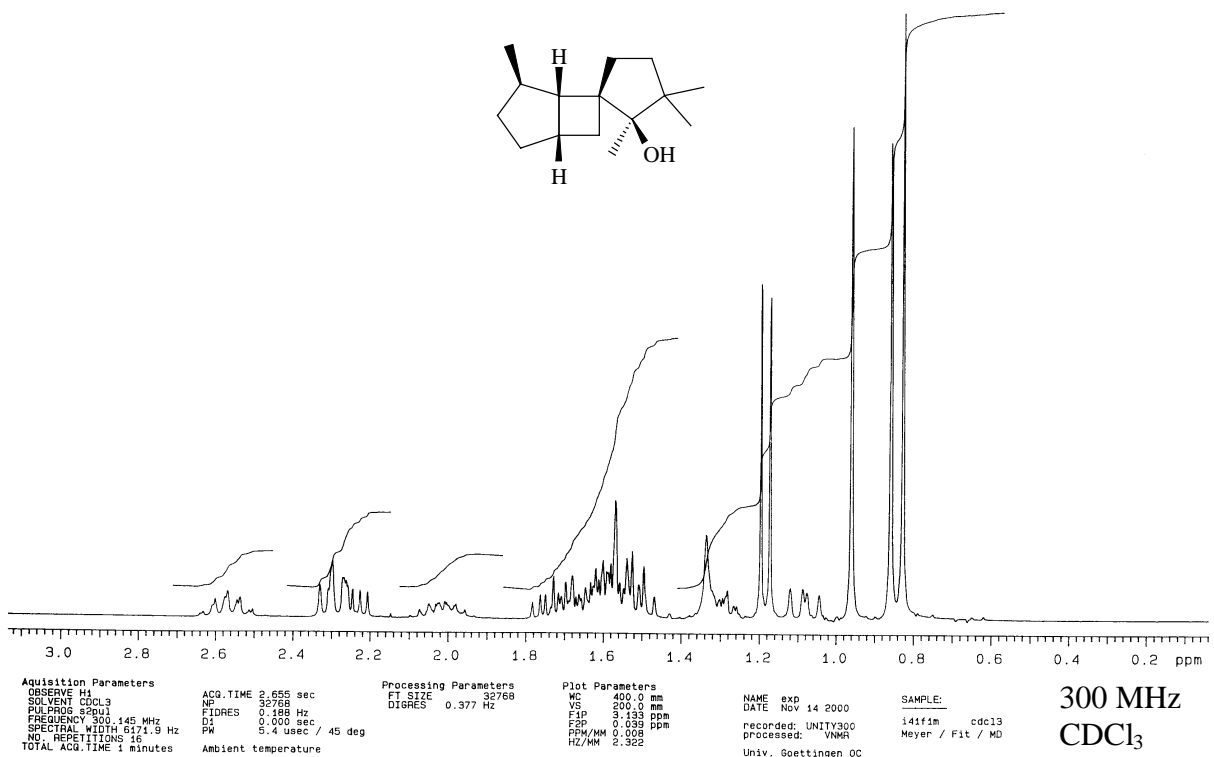


Abb. 62: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**45**)

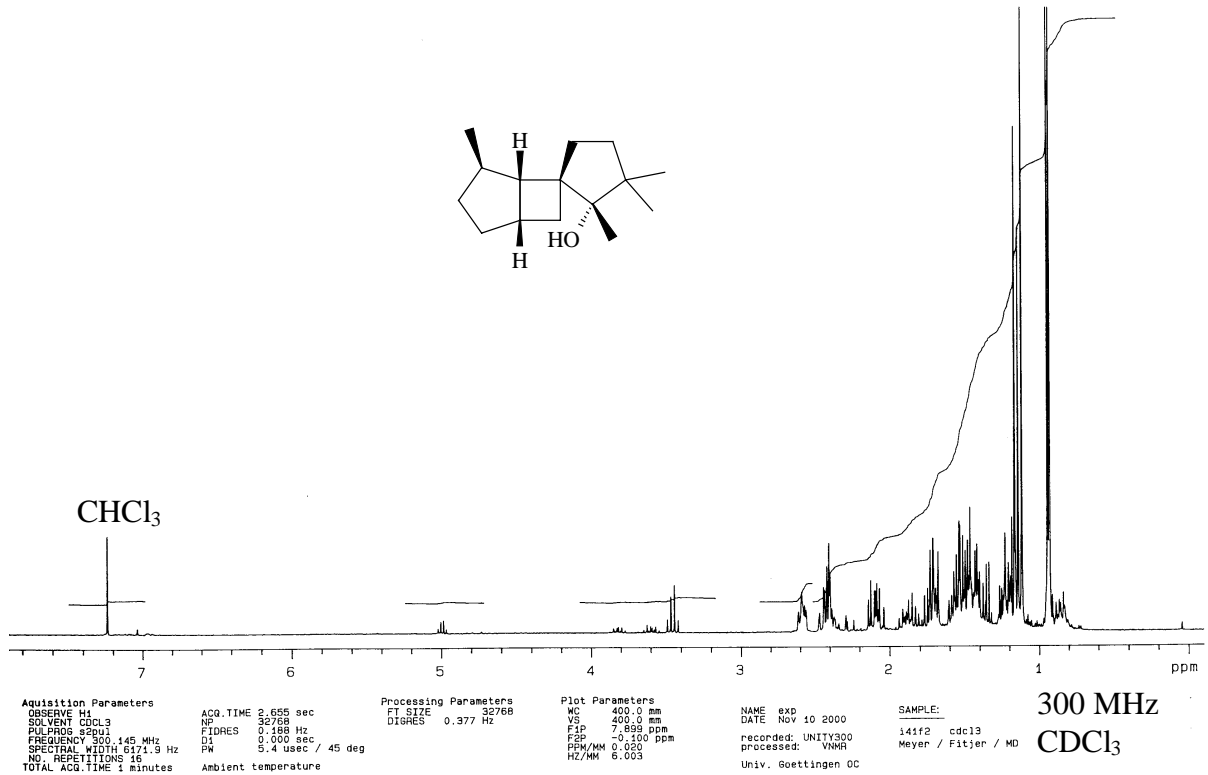


Abb. 63: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*,2R*)-2',3',3',4-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**44**)

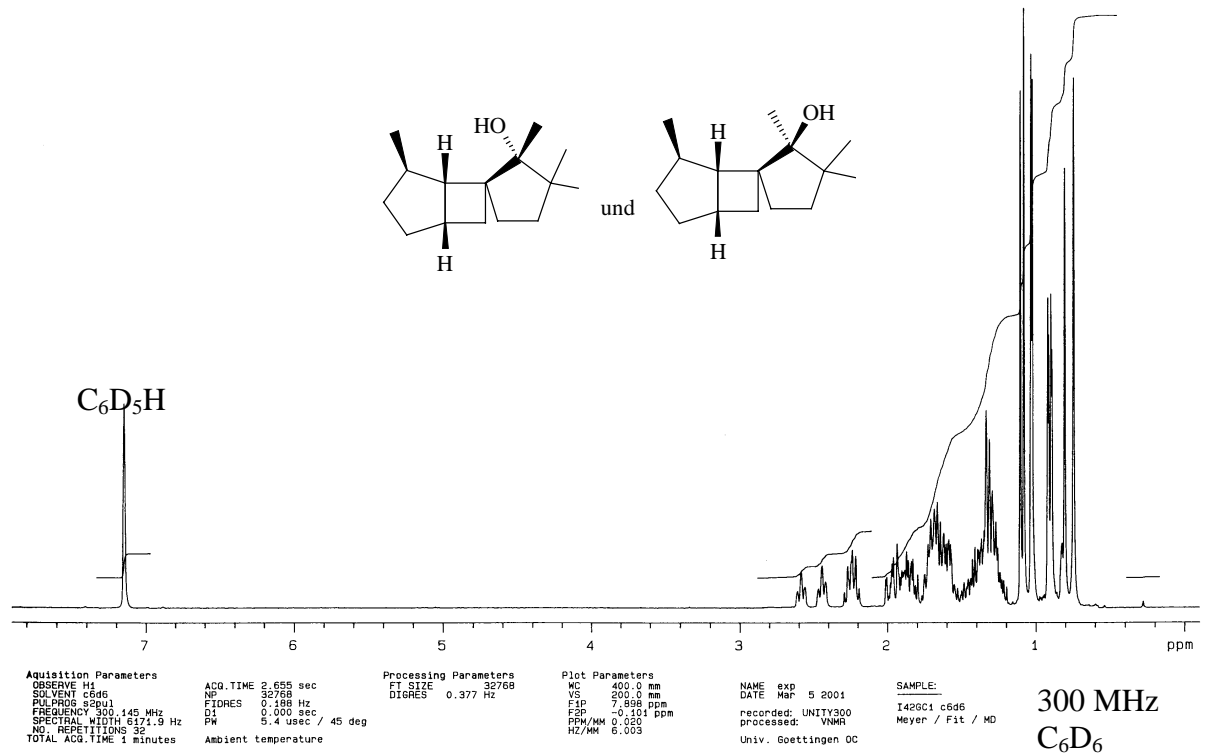


Abb. 64: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*,2R*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**41**) und (1R*,4S*,5R*,6R*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**42**)

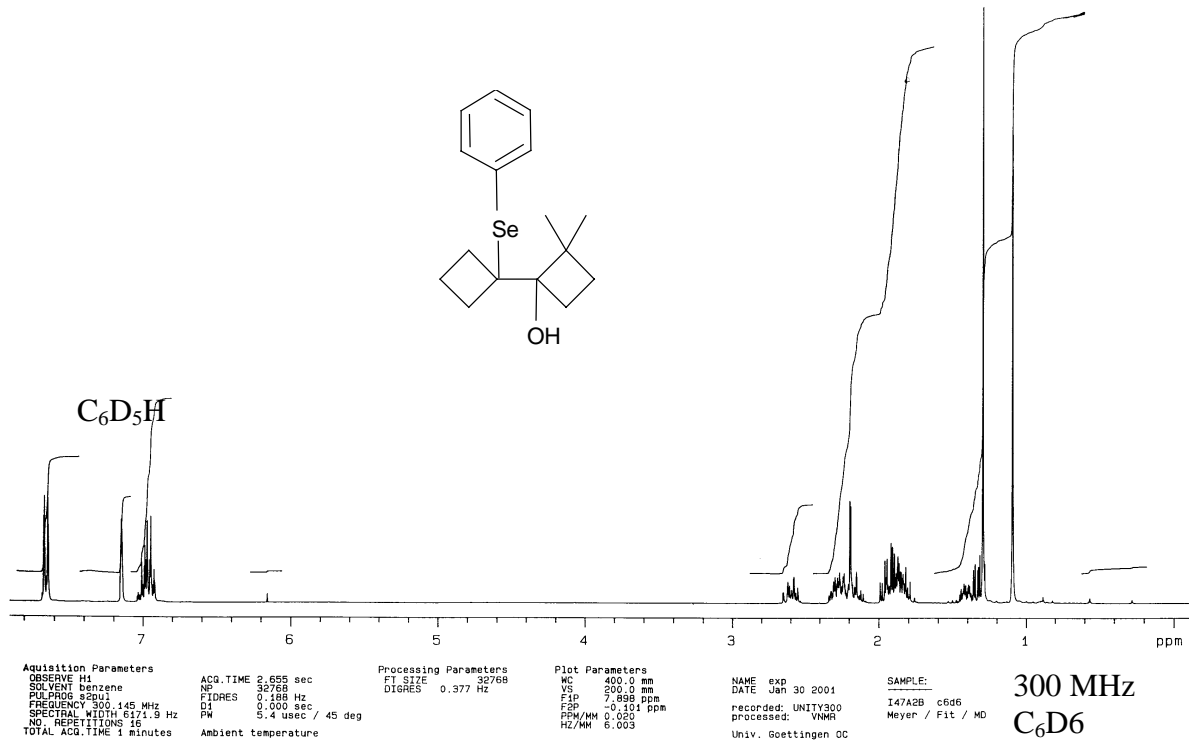


Abb. 65: ¹H-NMR-Spektrum von 1-[(1'-Phenylseleno)cyclobutyl]-2,2-dimethylcyclobutan-1-ol (**76**)

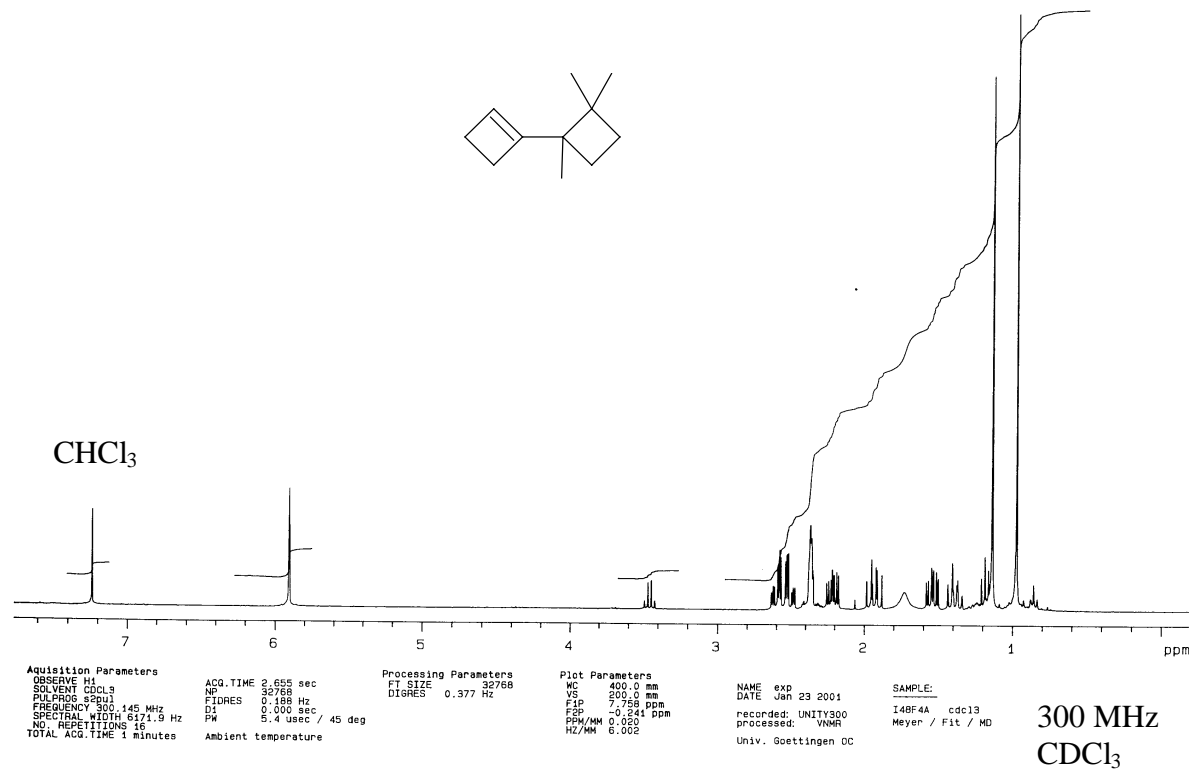


Abb. 66: ¹H-NMR-Spektrum von 2,2-Dimethyl-bicyclobutyl-1'-en-1-ol (**78**)

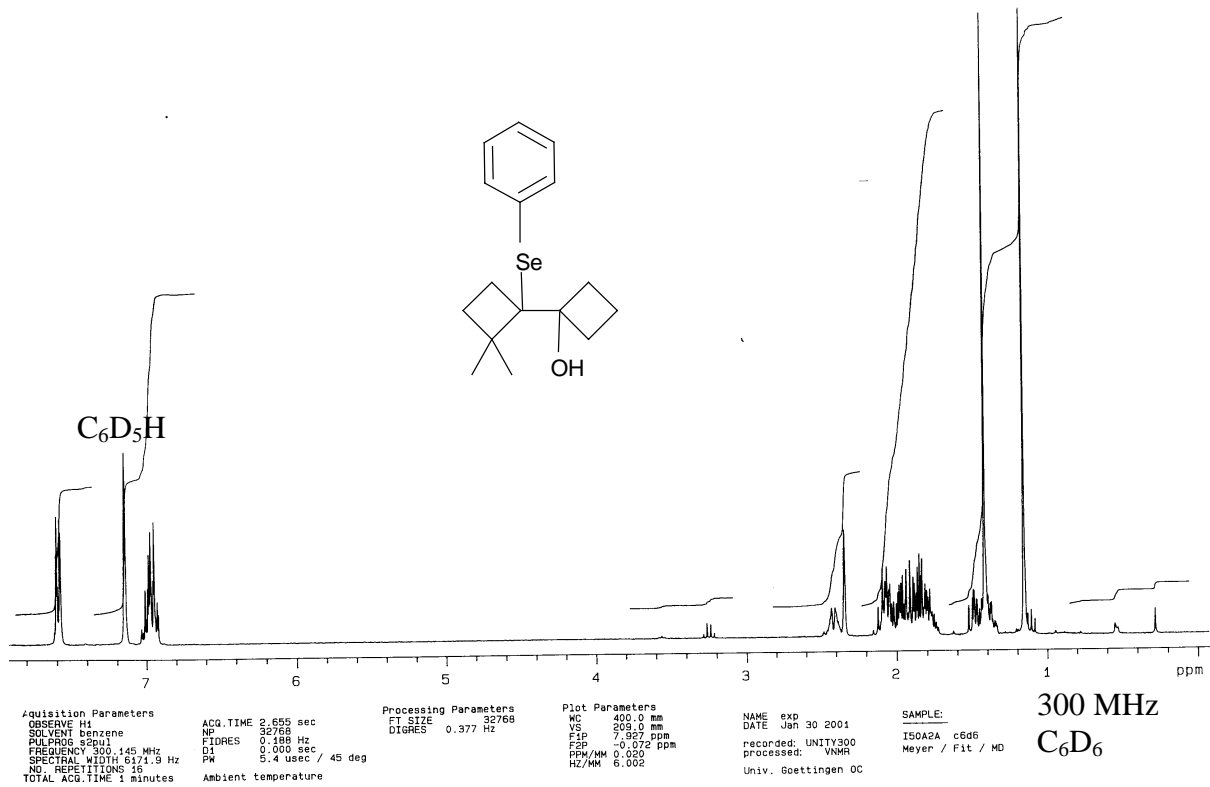


Abb. 67: ¹H-NMR-Spektrum von 1-[(1'-Phenylseleno)-2',2'-dimethylcyclobutyl]cyclobutan-1-ol (49)

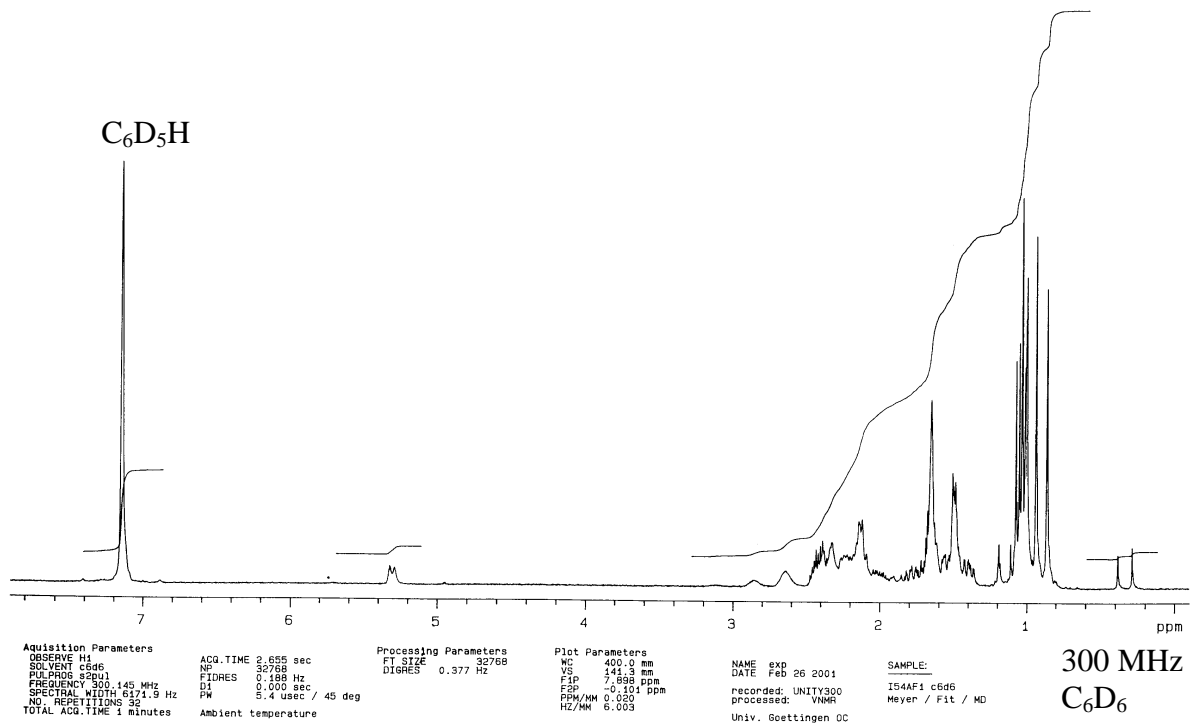


Abb. 68: ¹H-NMR-Spektrum von 116/117

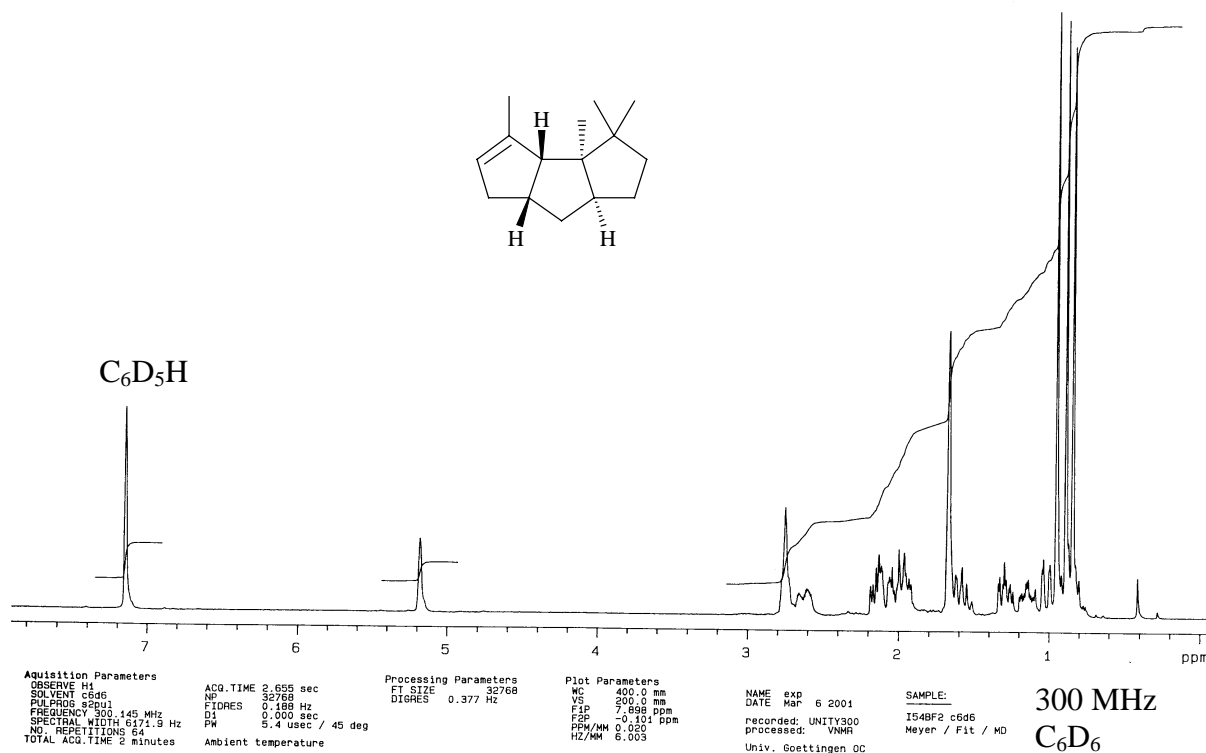


Abb. 69: ¹H-NMR-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**119**)

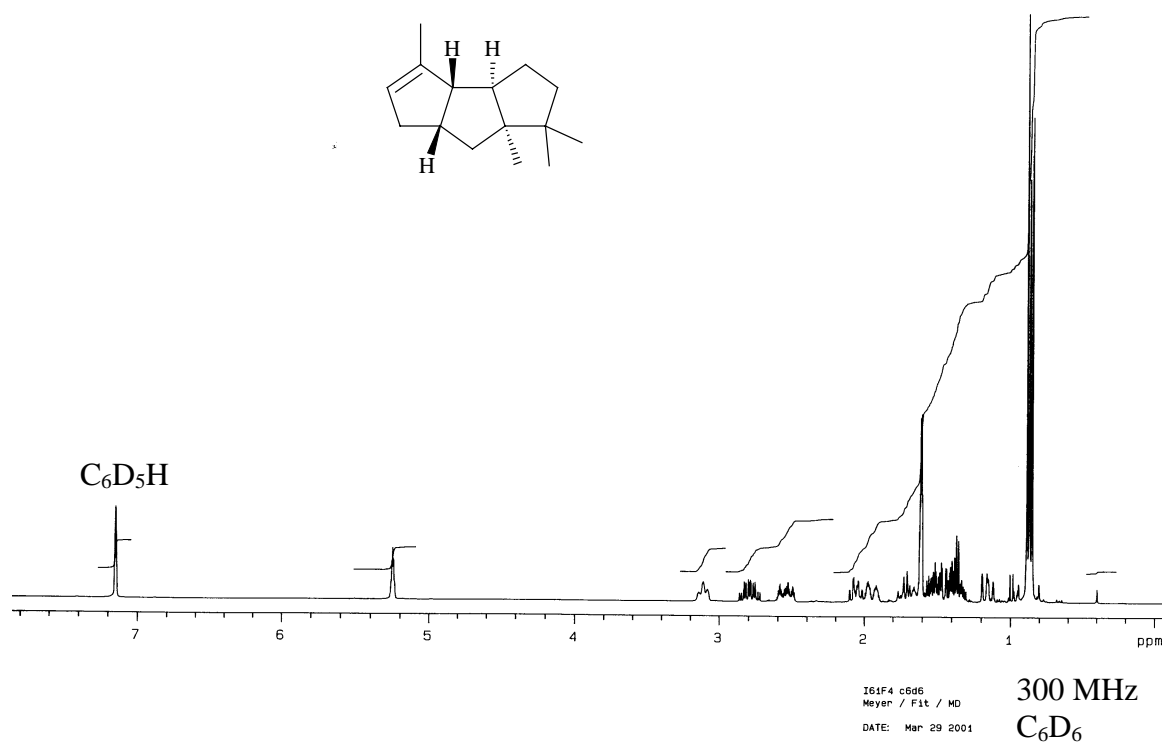


Abb. 70: ¹H-NMR-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**120**)

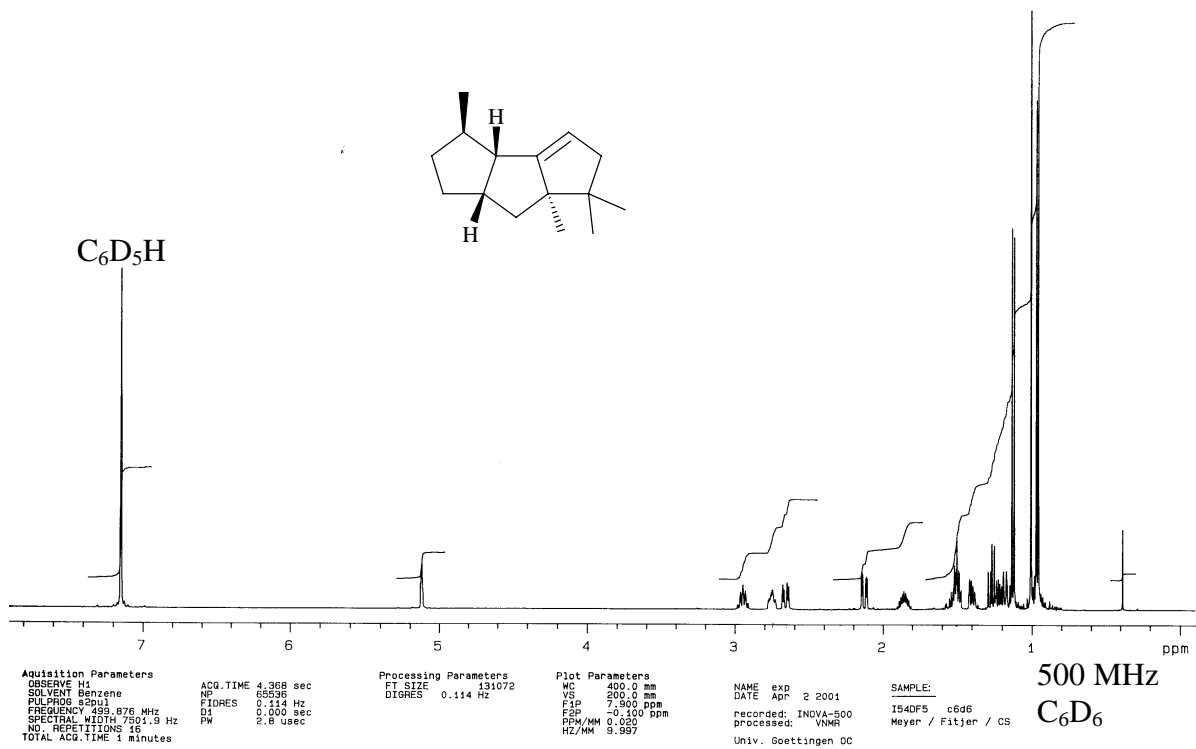


Abb. 71: ¹H-NMR-Spektrum von (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**118**)

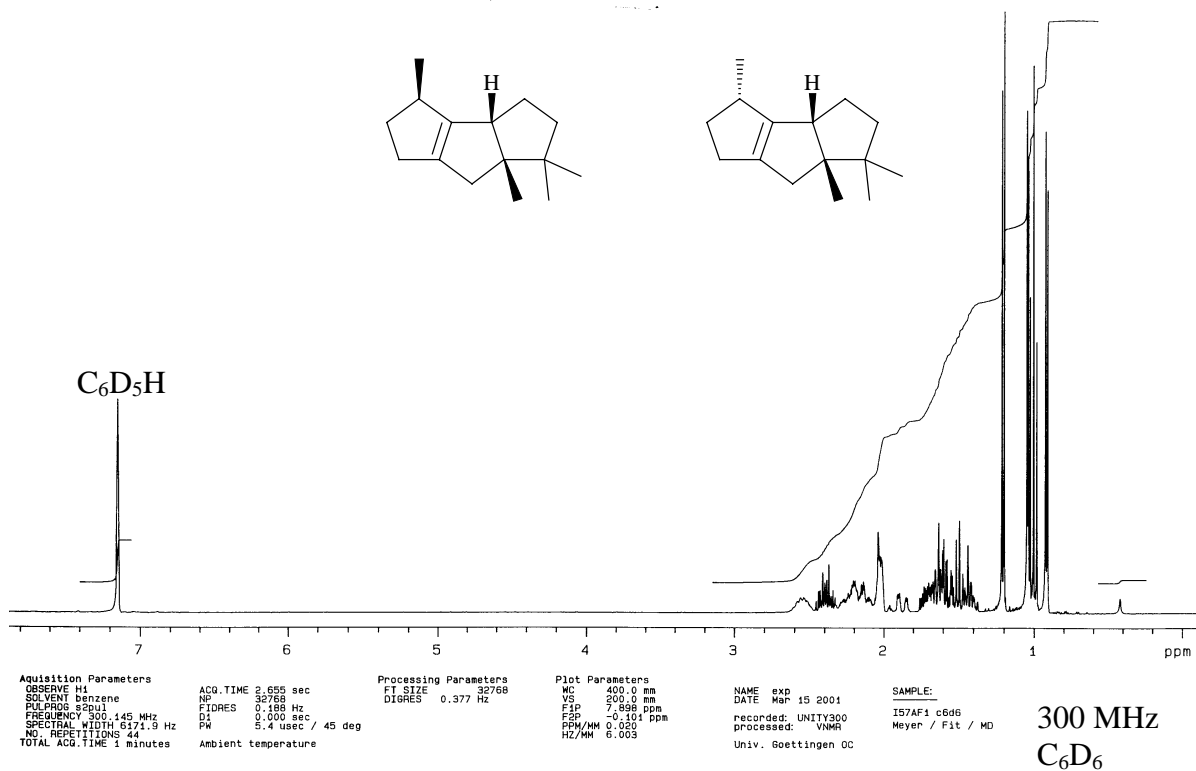


Abb. 72: ¹H-NMR-Spektrum von (3R*,3bS*,6aS*)- und (3R*,3bR*,6aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**108/109**)

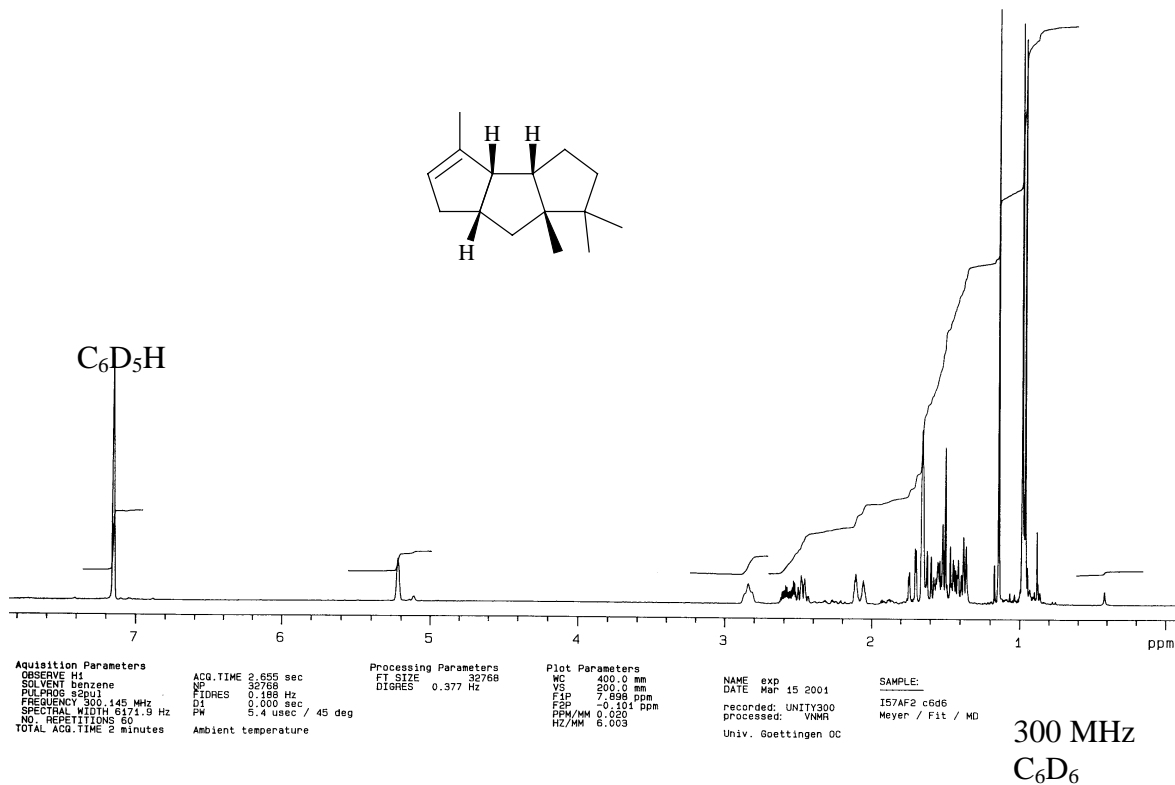


Abb. 73: ¹H-NMR-Spektrum von (3aR*,3bS*,6aR*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**110**)

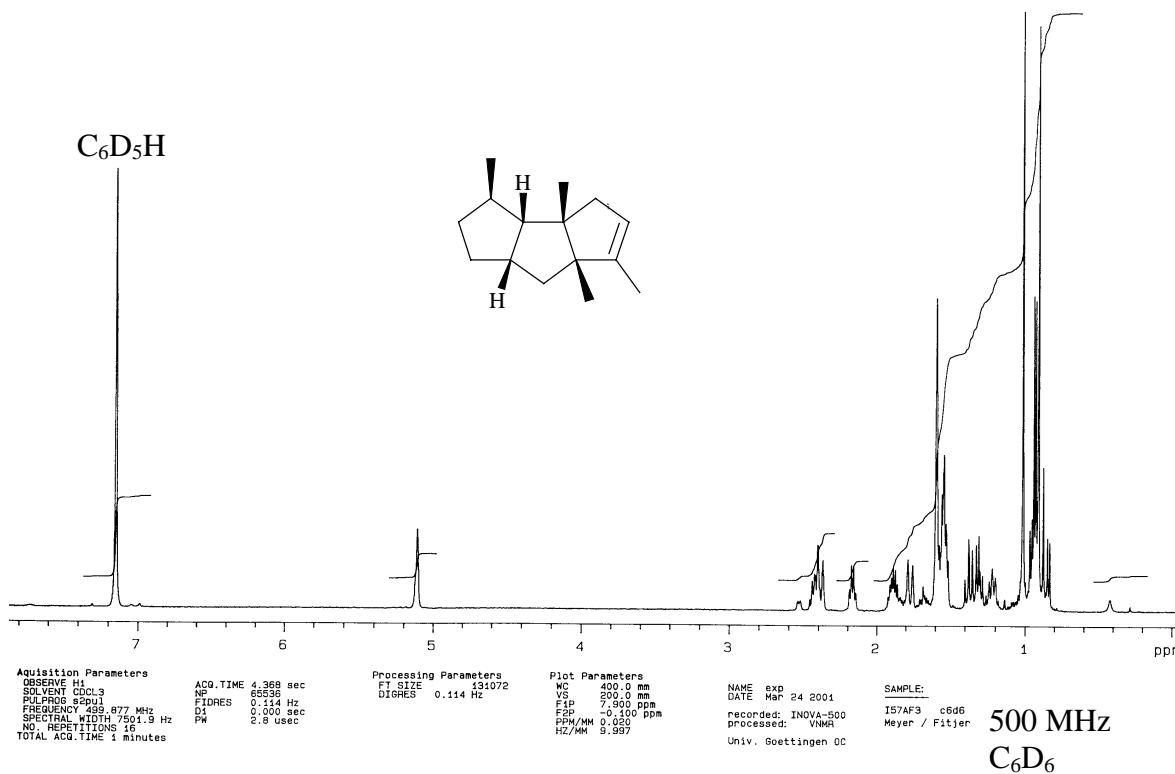


Abb. 74: ¹H-NMR-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**111**)

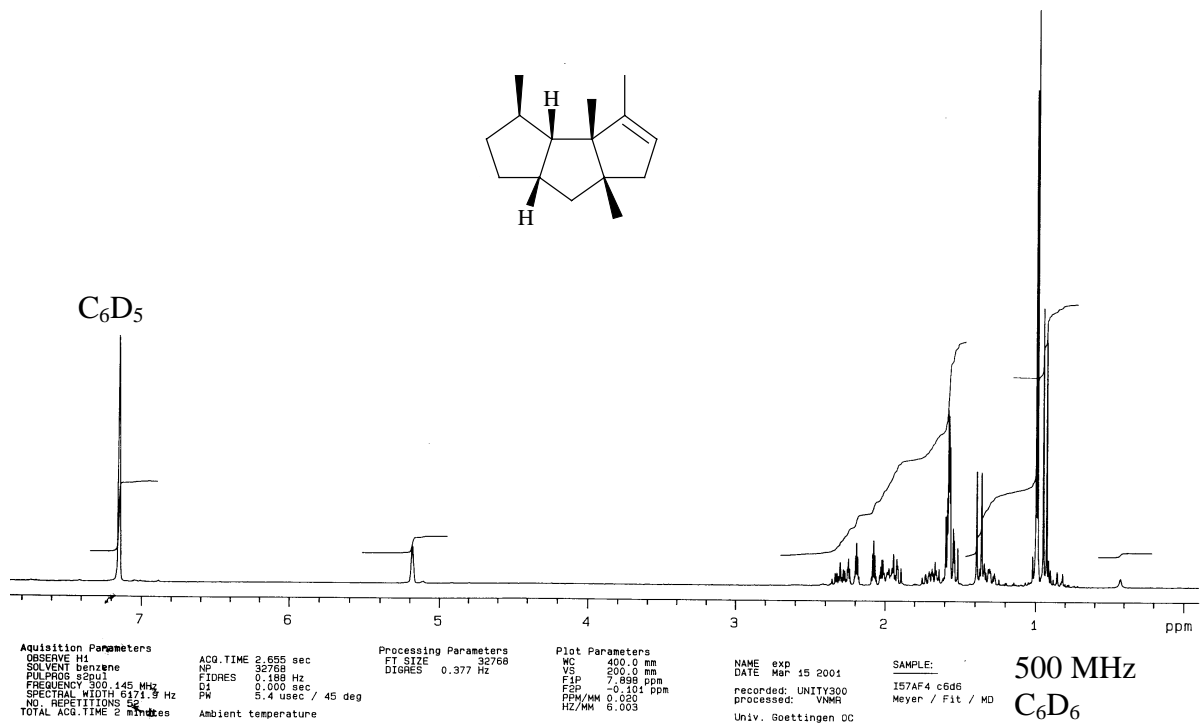


Abb. 75: ¹H-NMR-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**112**)

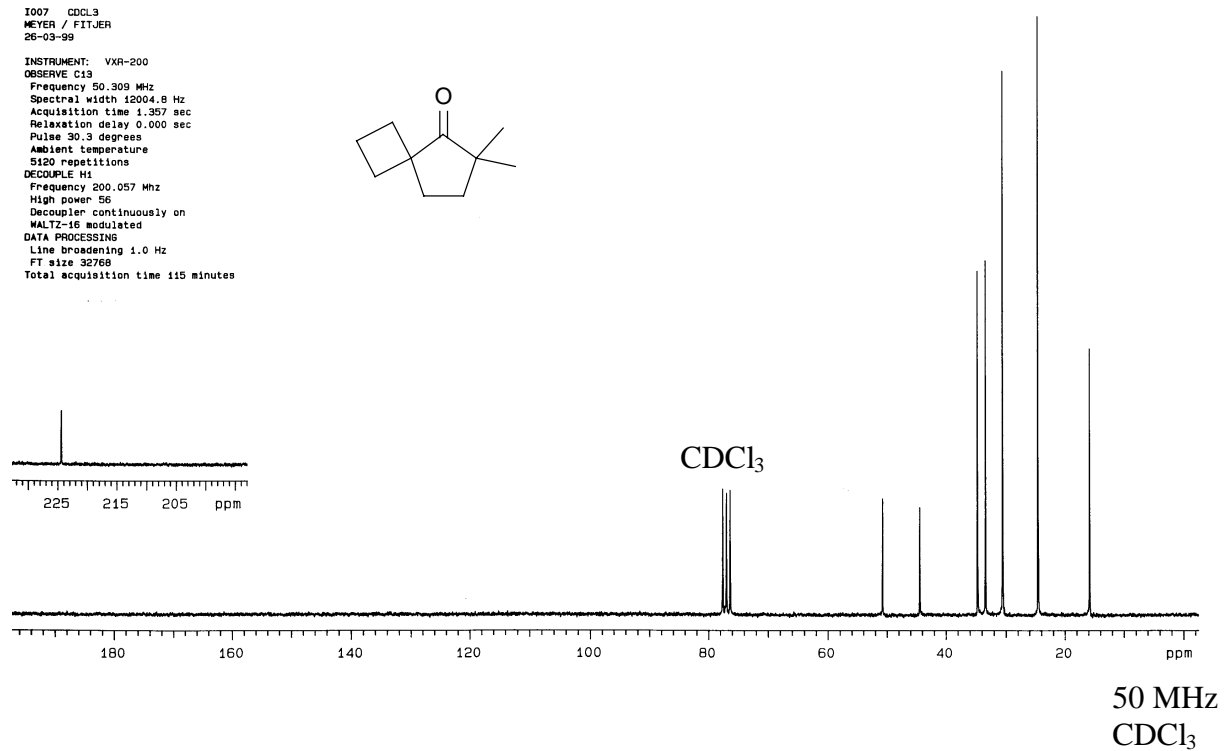


Abb. 76: ¹³C-NMR-Spektrum von 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**51**)

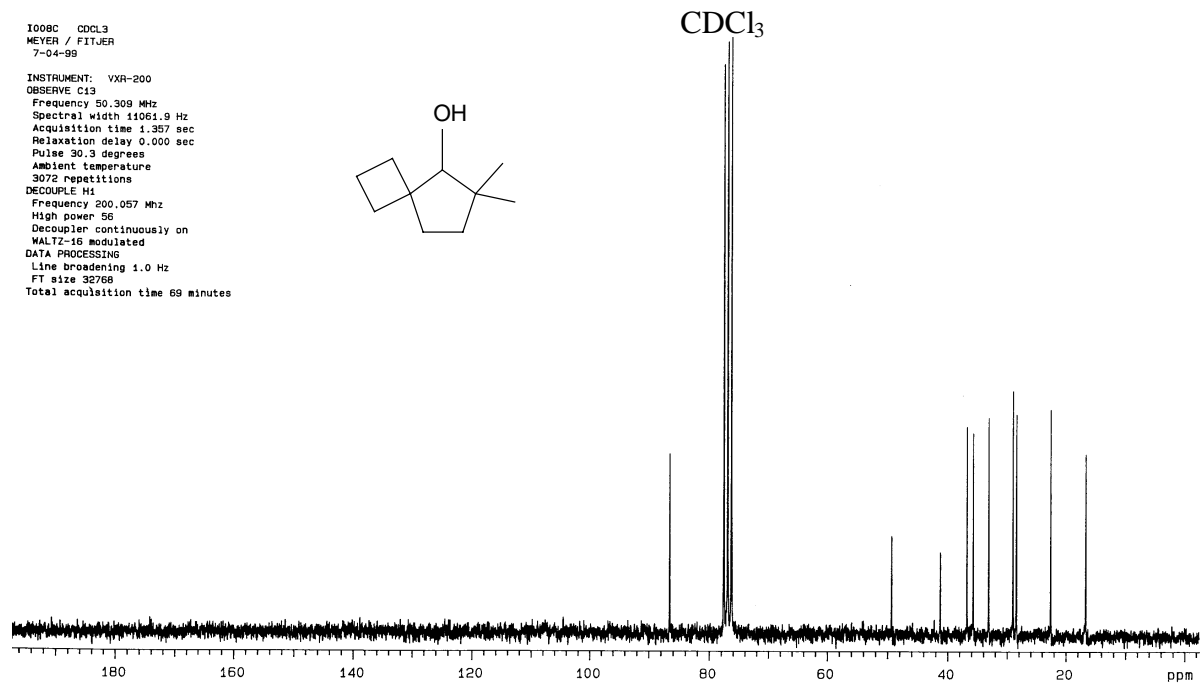


Abb. 77: ¹³C-NMR-Spektrum von 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**24**)

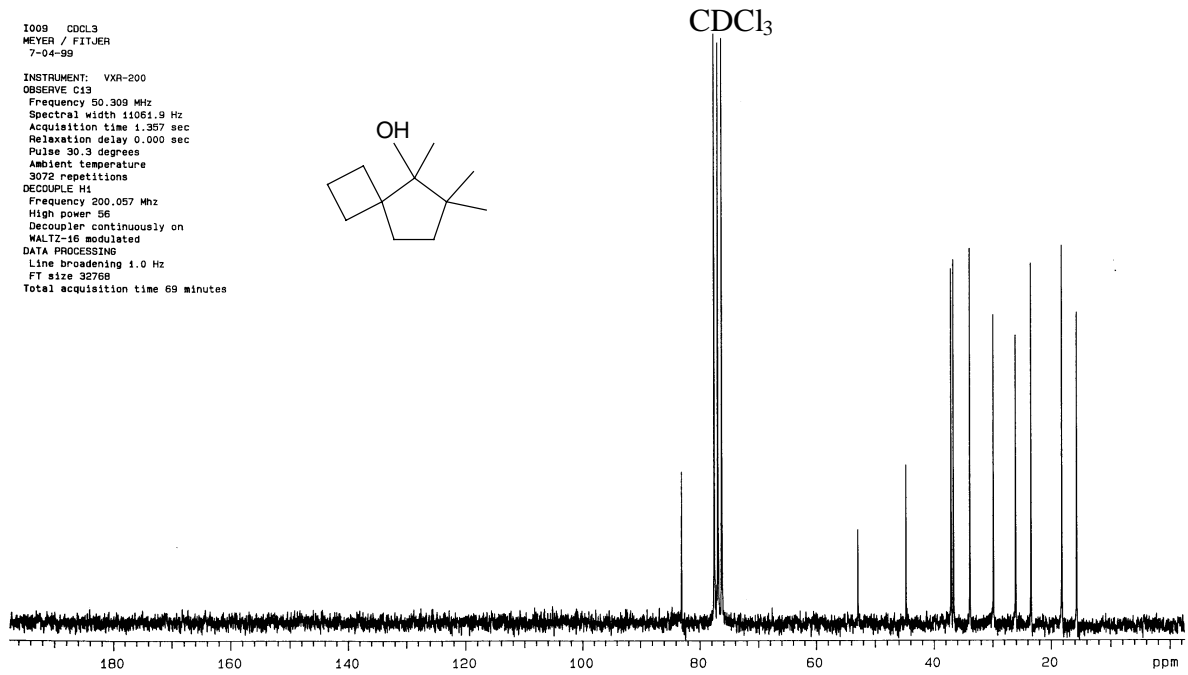


Abb. 78: ¹³C-NMR-Spektrum von 5,6,6-Trimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**25**)

50 MHz
CDCl₃

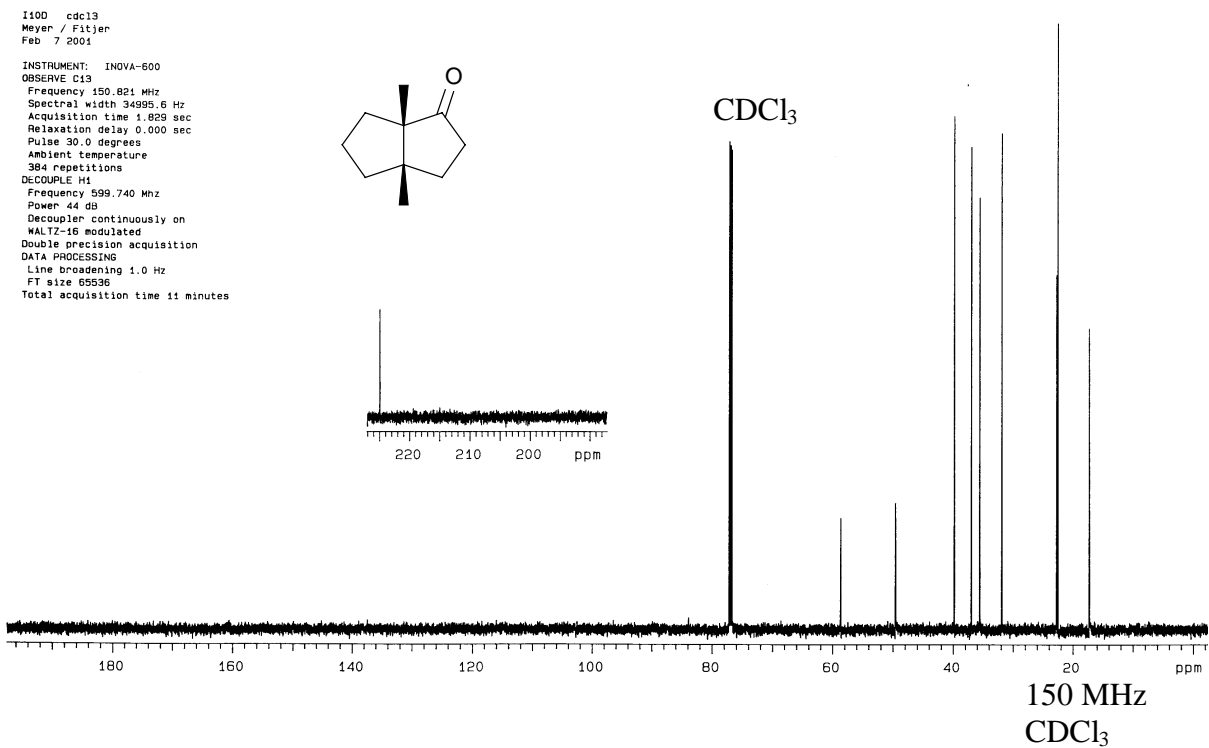


Abb. 79: ¹³C-NMR-Spektrum von 3a,6a-Dimethylhexahydro-pentalen-1-on (**30**)

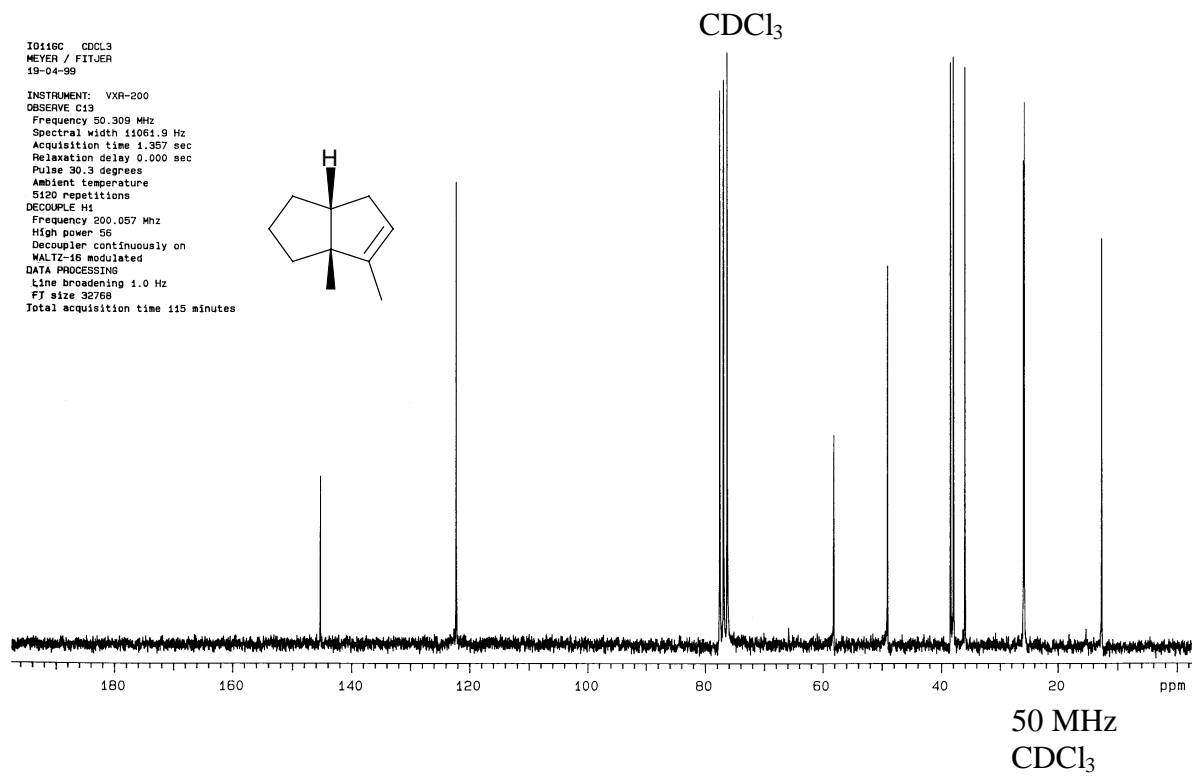


Abb. 80: ¹³C-NMR-Spektrum von 6,6a-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (**60**)

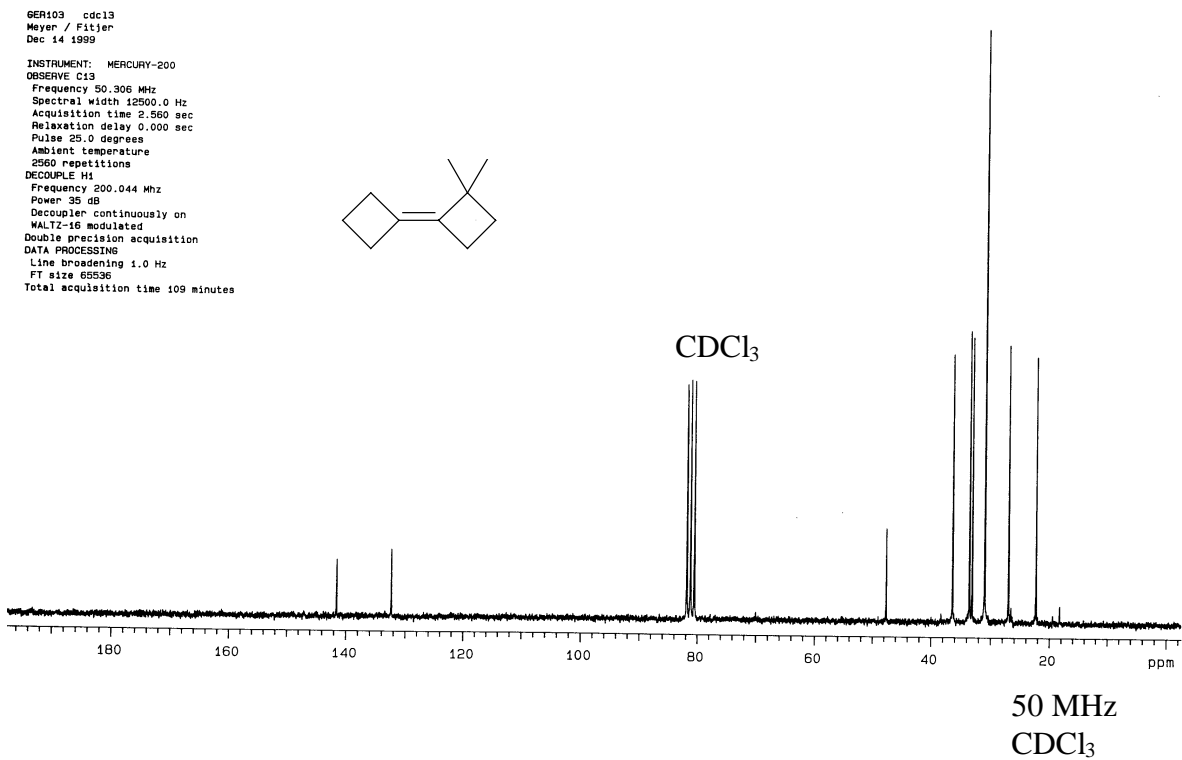


Abb. 81: ¹³C-NMR-Spektrum von 2,2-Dimethylbicyclobutyliden (**26**)

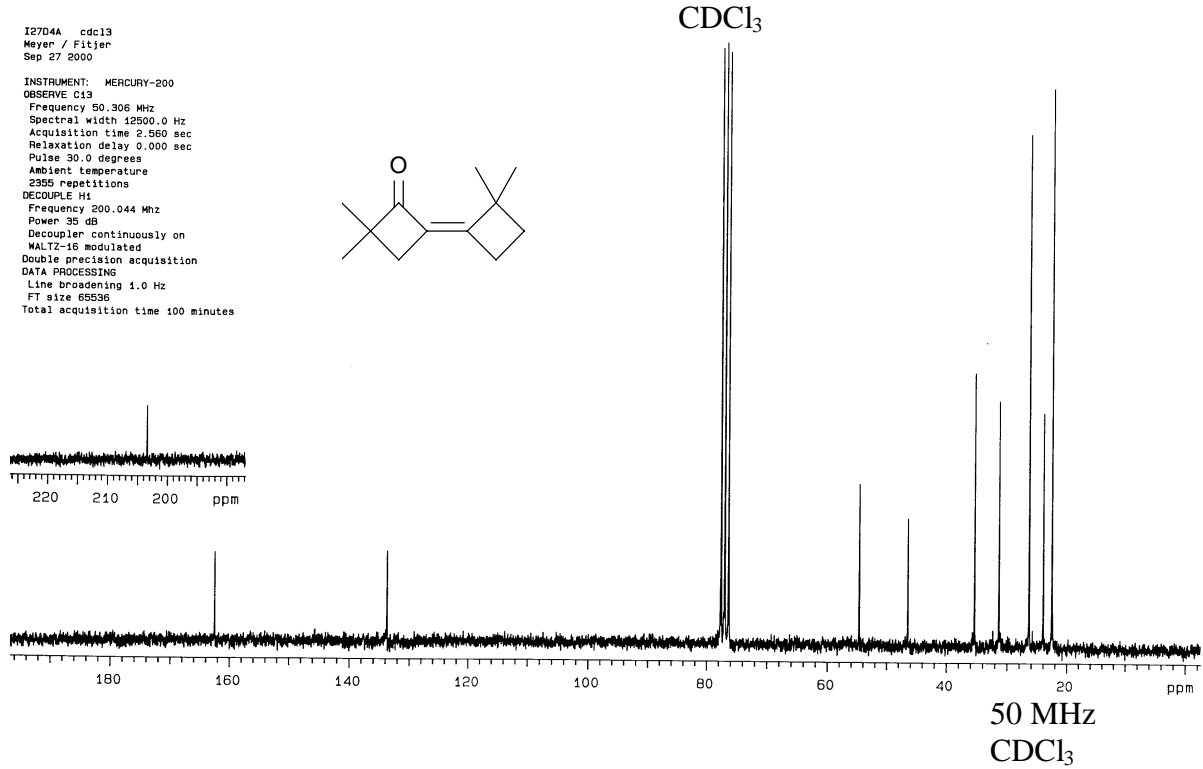


Abb. 82: ¹³C-NMR-Spektrum von 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (**62**)

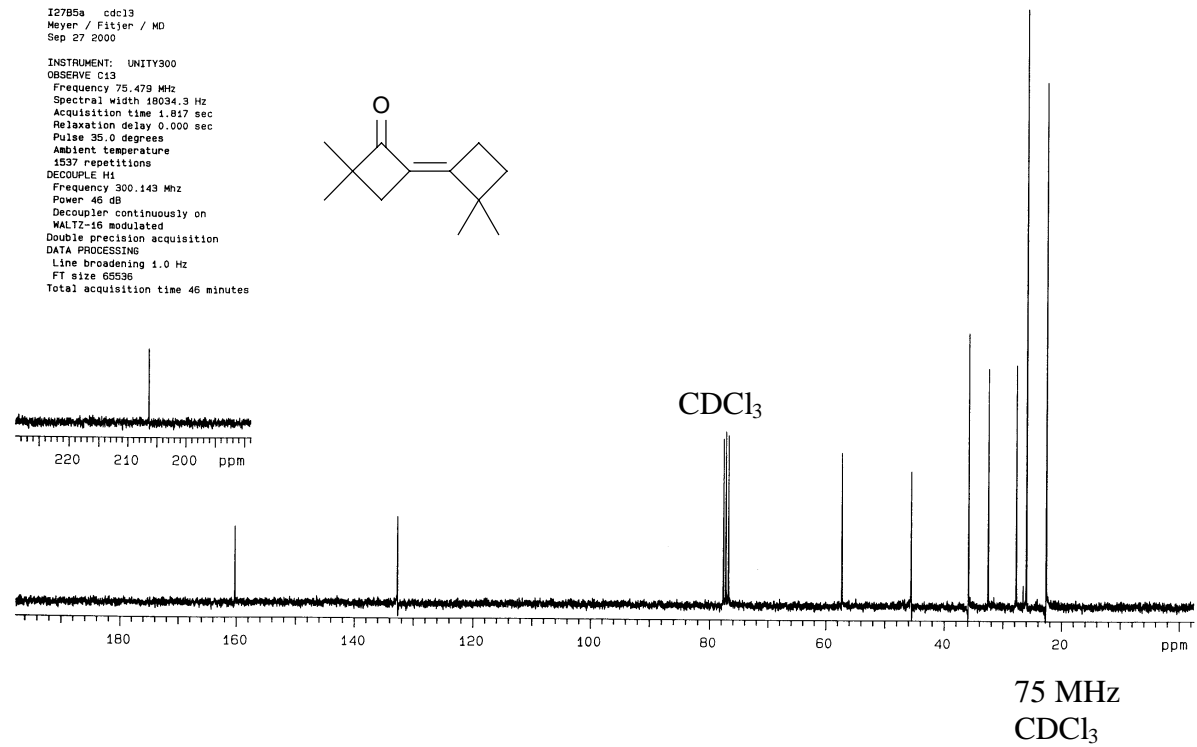


Abb. 83: ¹³C-NMR-Spektrum von 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (**63**)

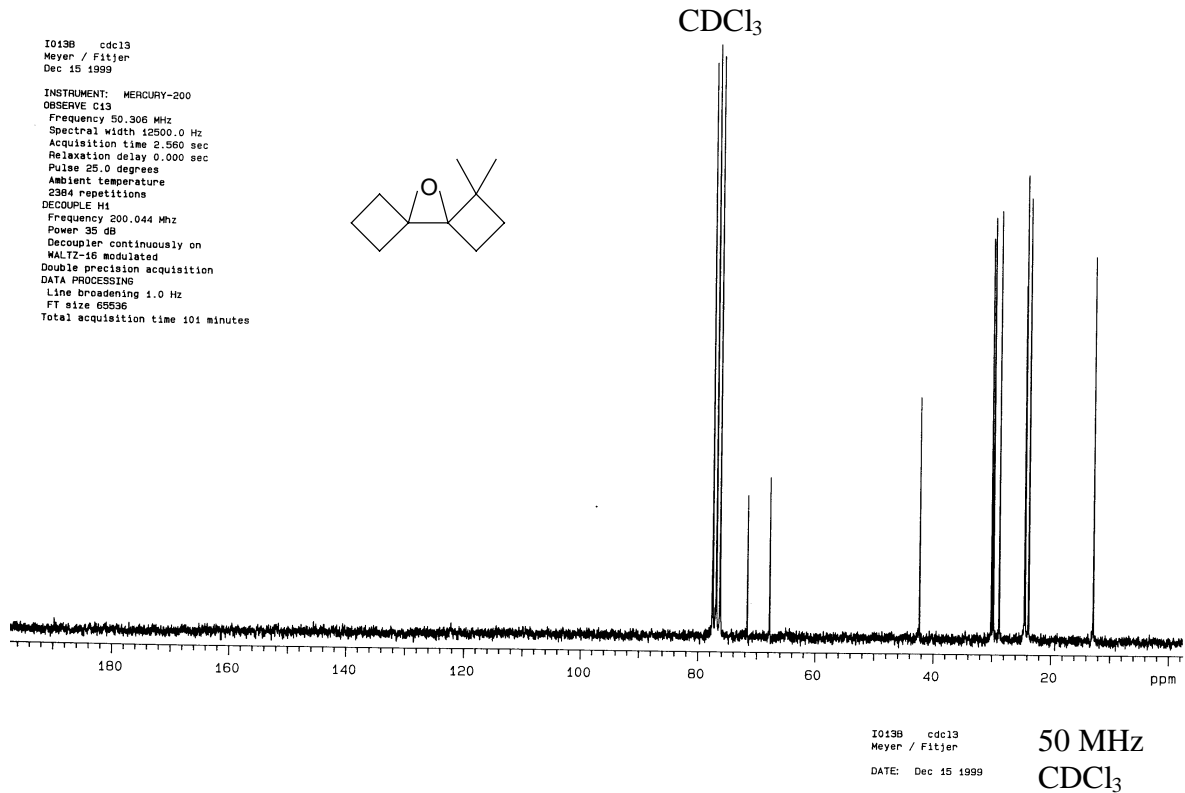


Abb. 84: ¹³C-NMR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-9-oxa-dispiro[3.0.3.1]nonan (**64**)

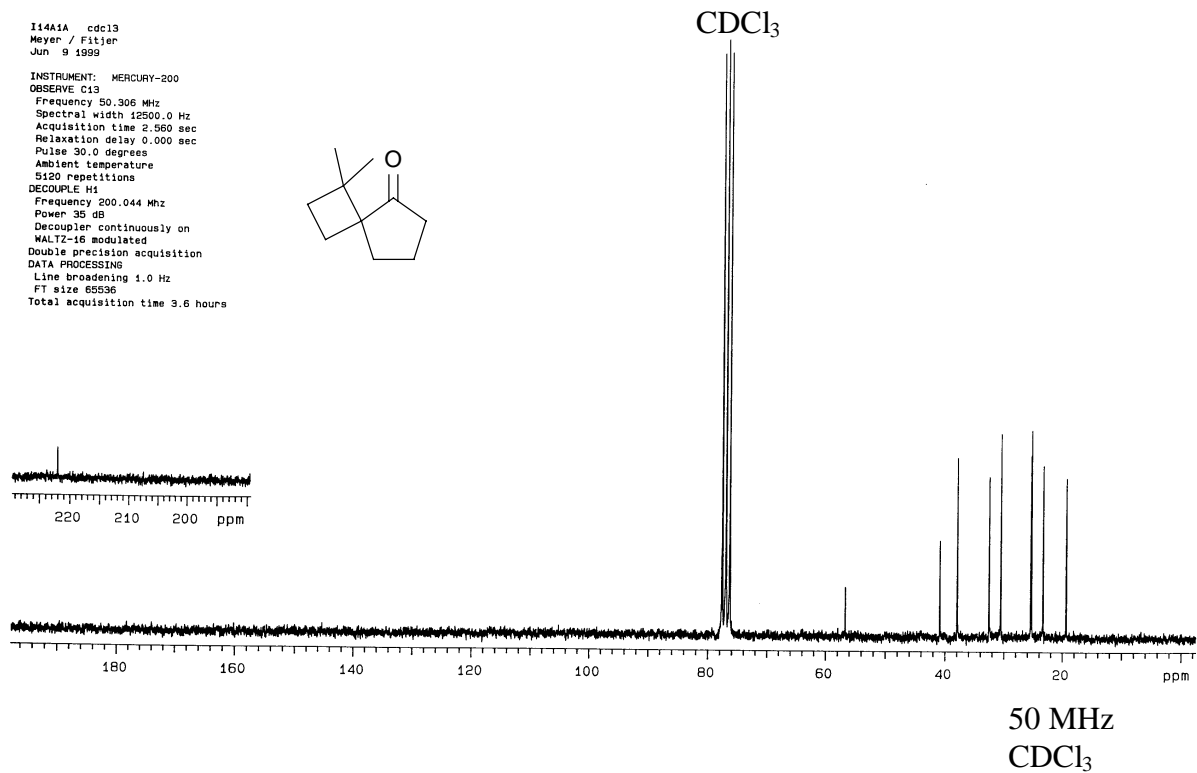


Abb. 85: ¹³C-NMR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**27**)

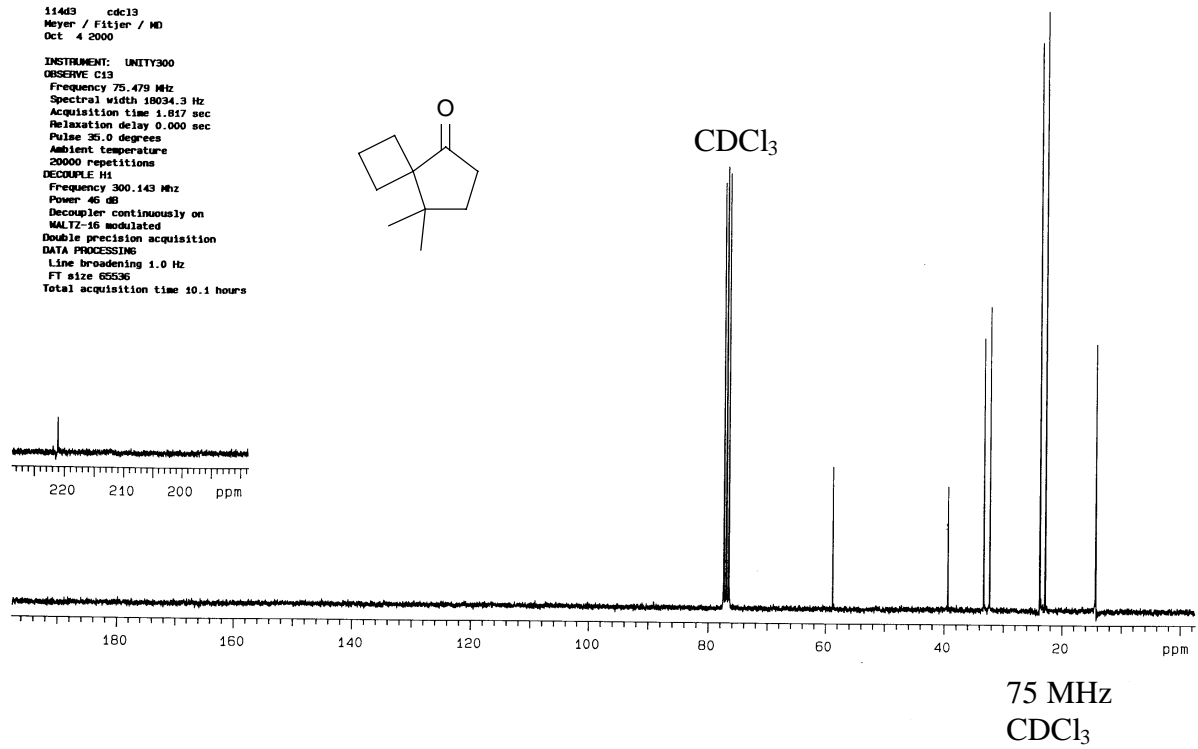


Abb. 86: ¹³C-NMR-Spektrum von 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (**67**)

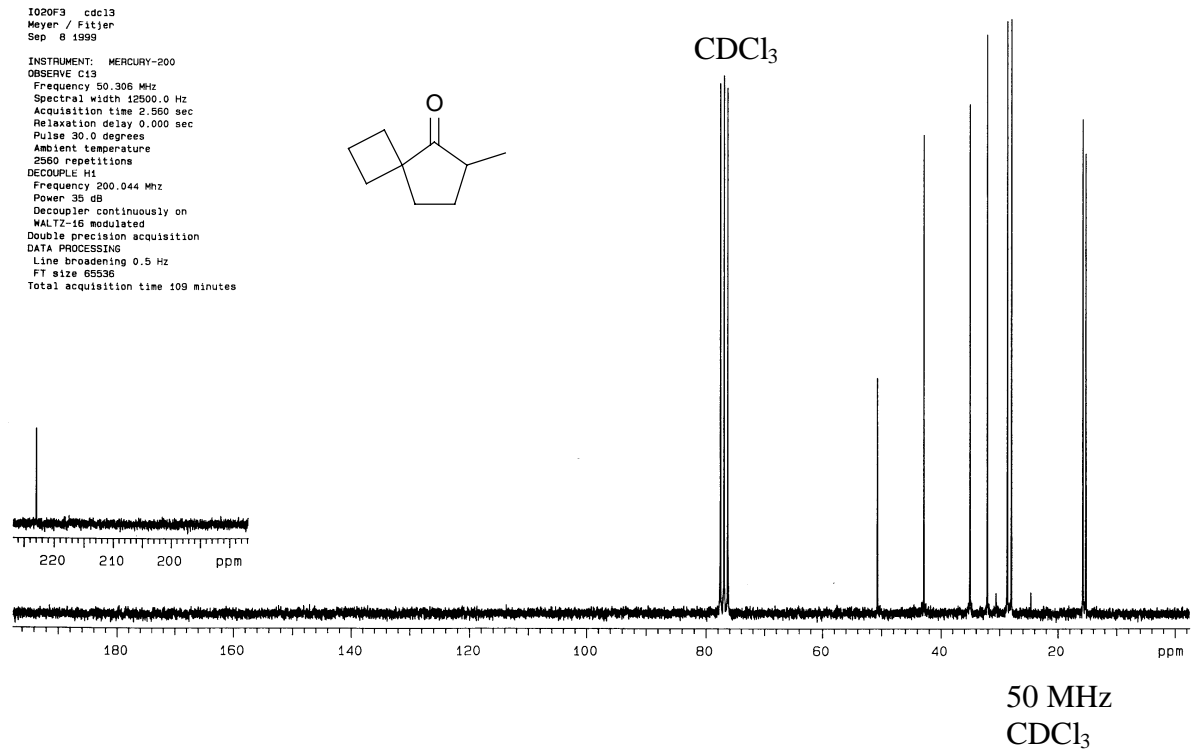


Abb. 87: ¹³C-NMR-Spektrum von 6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-on (**50**)

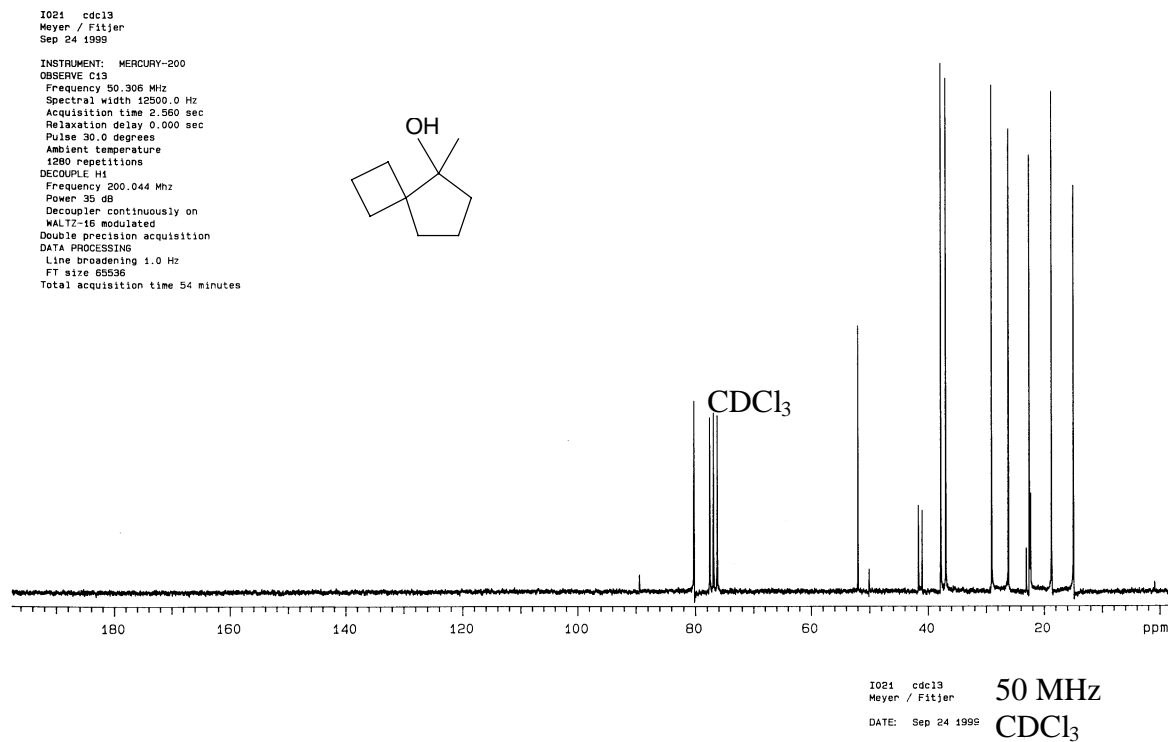


Abb. 88: ¹³C-NMR-Spektrum von 5-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**21**)

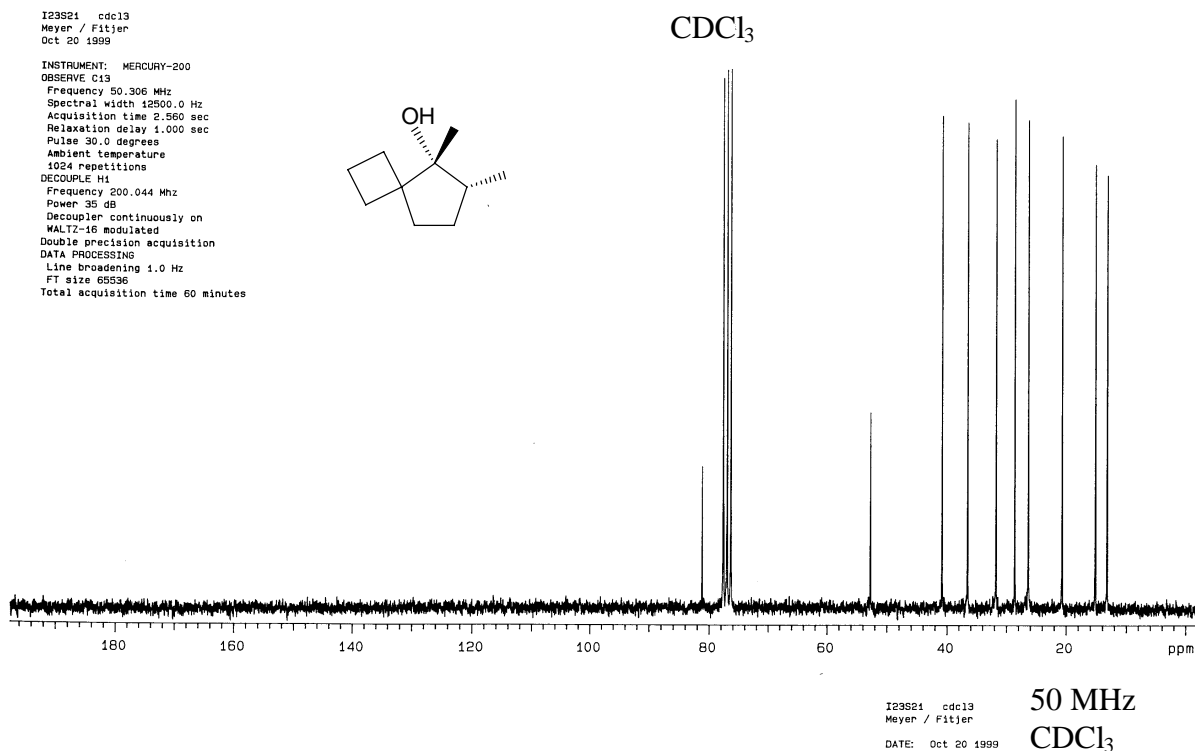


Abb. 89: ¹³C-NMR-Spektrum von (5R*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**23a**)

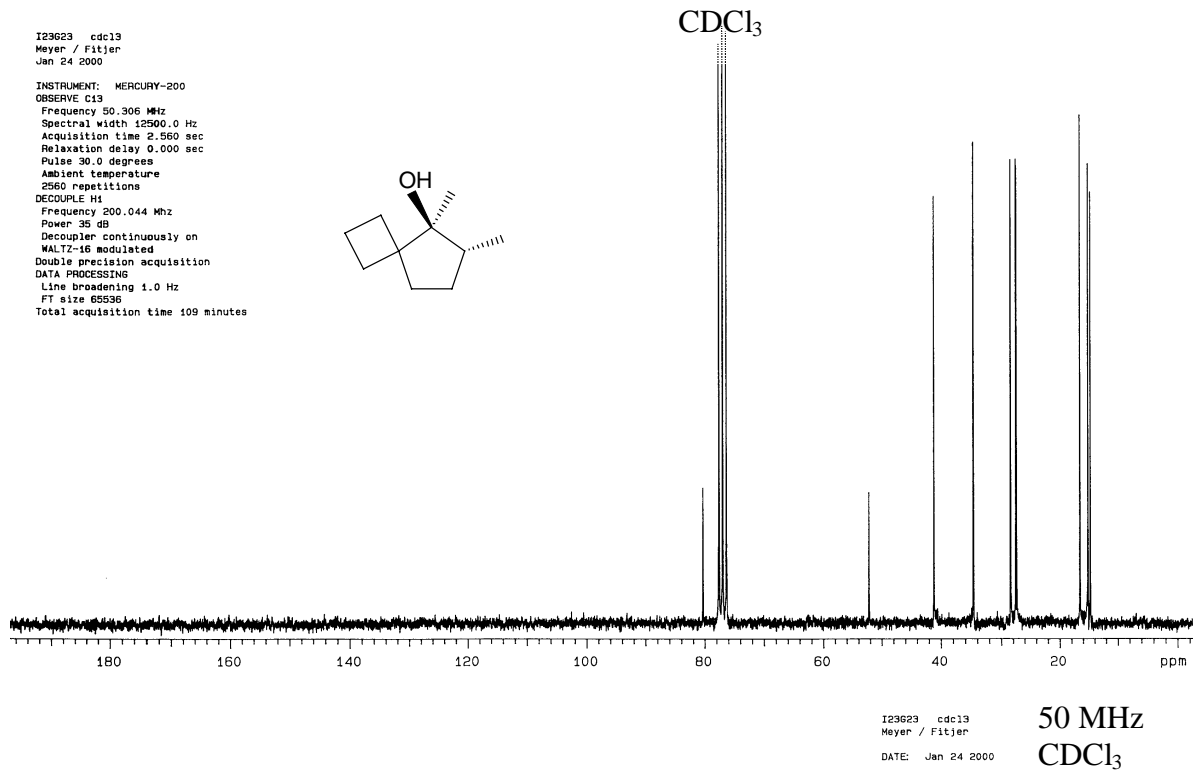


Abb. 90: ¹³C-NMR-Spektrum von (5S*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**23b**)

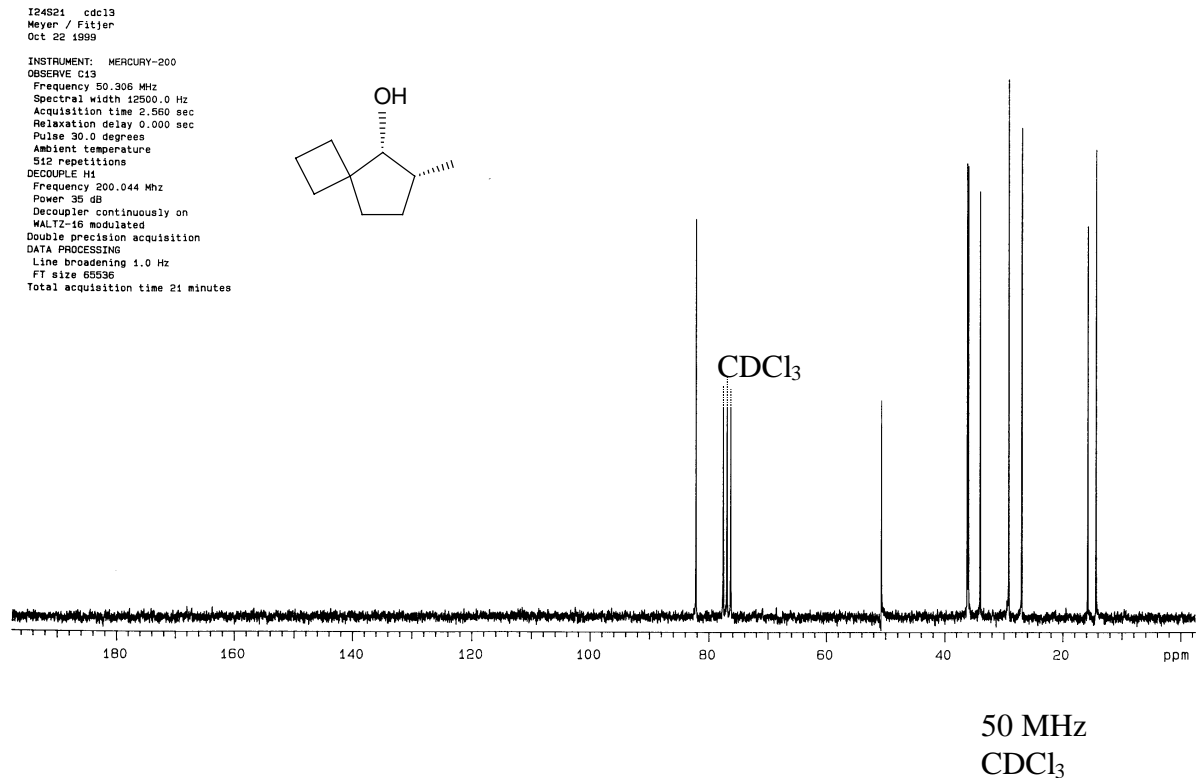


Abb. 91: ¹³C-NMR-Spektrum von (5R*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**22a**)

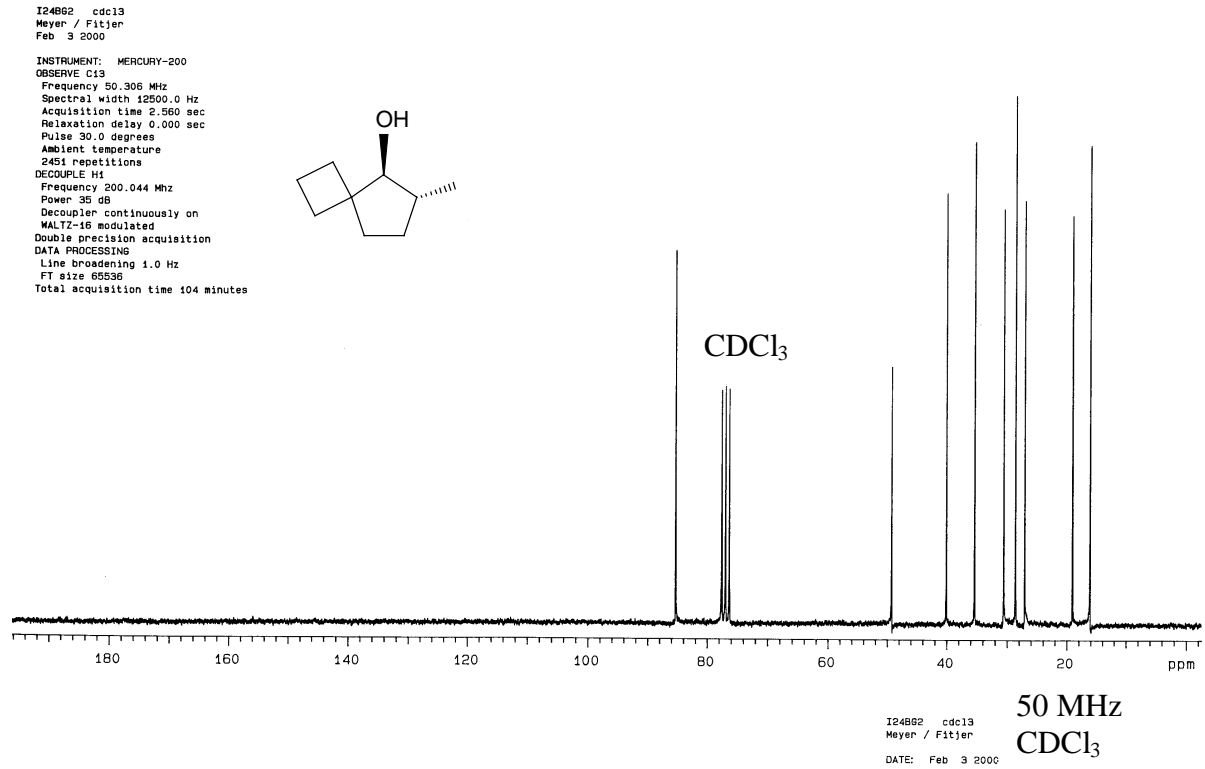


Abb. 92: ¹³C-NMR-Spektrum von (5S*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**22b**)

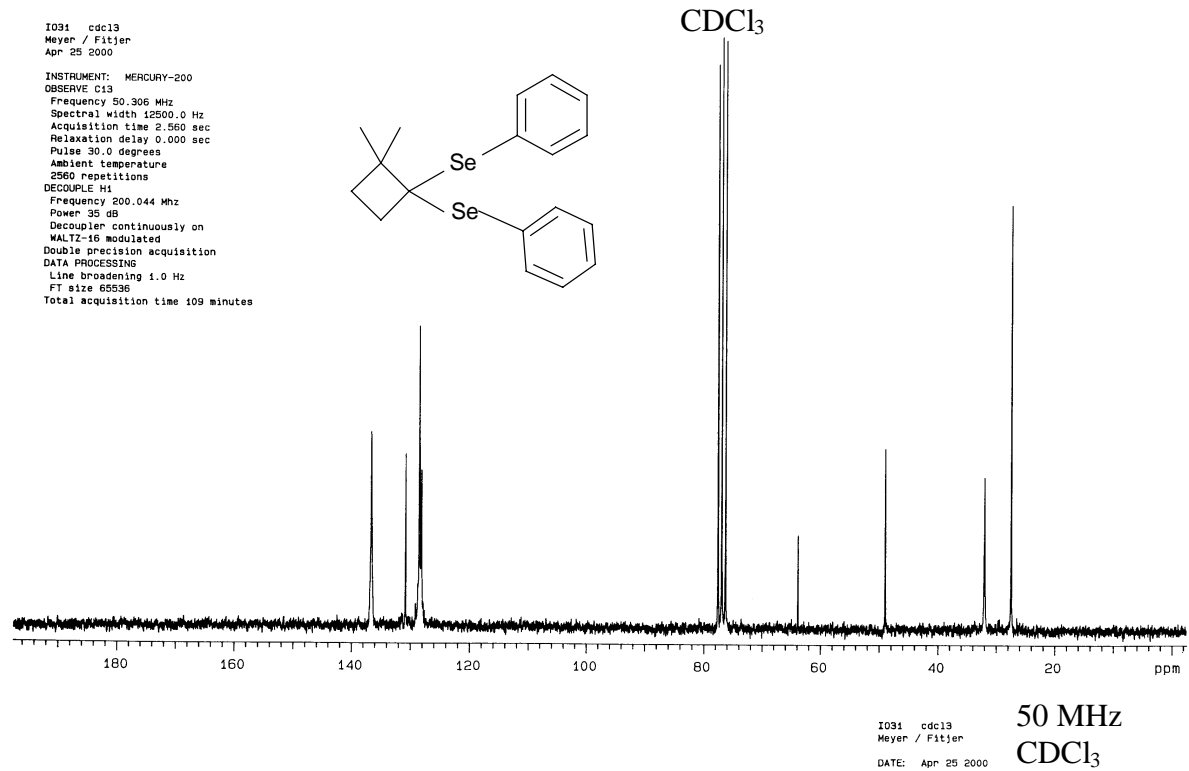


Abb. 93: ¹³C-NMR-Spektrum von 1,1-Bis(phenylseleno)-2,2-Dimethylcyclobutan (**48**)

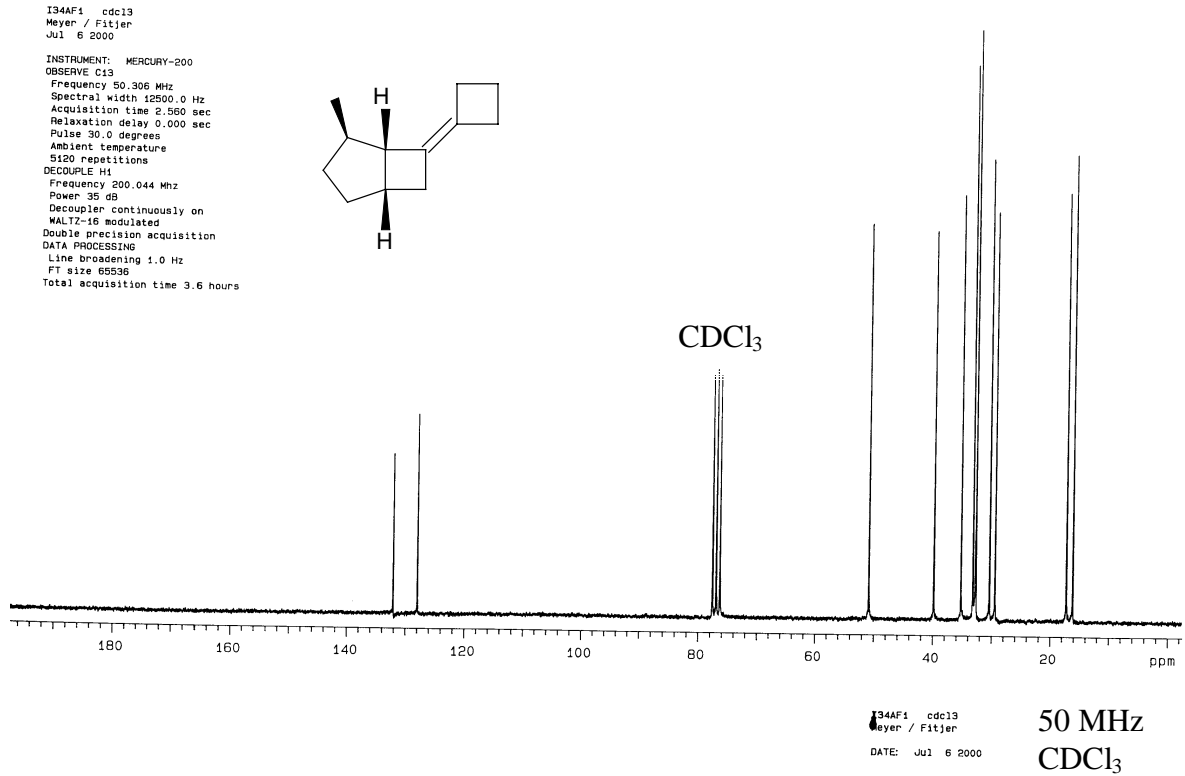


Abb. 94: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,2S*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]-heptan (**40**)

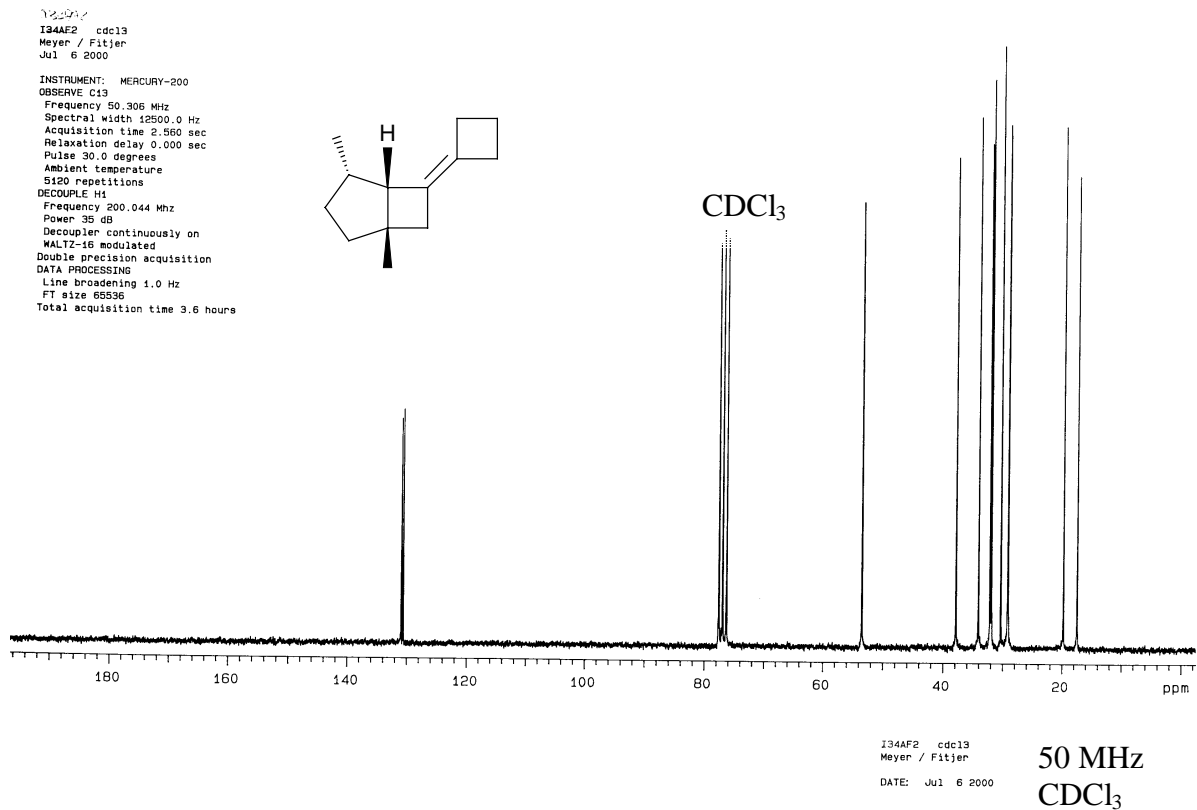


Abb. 95: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,2R*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]-heptan (**91**)

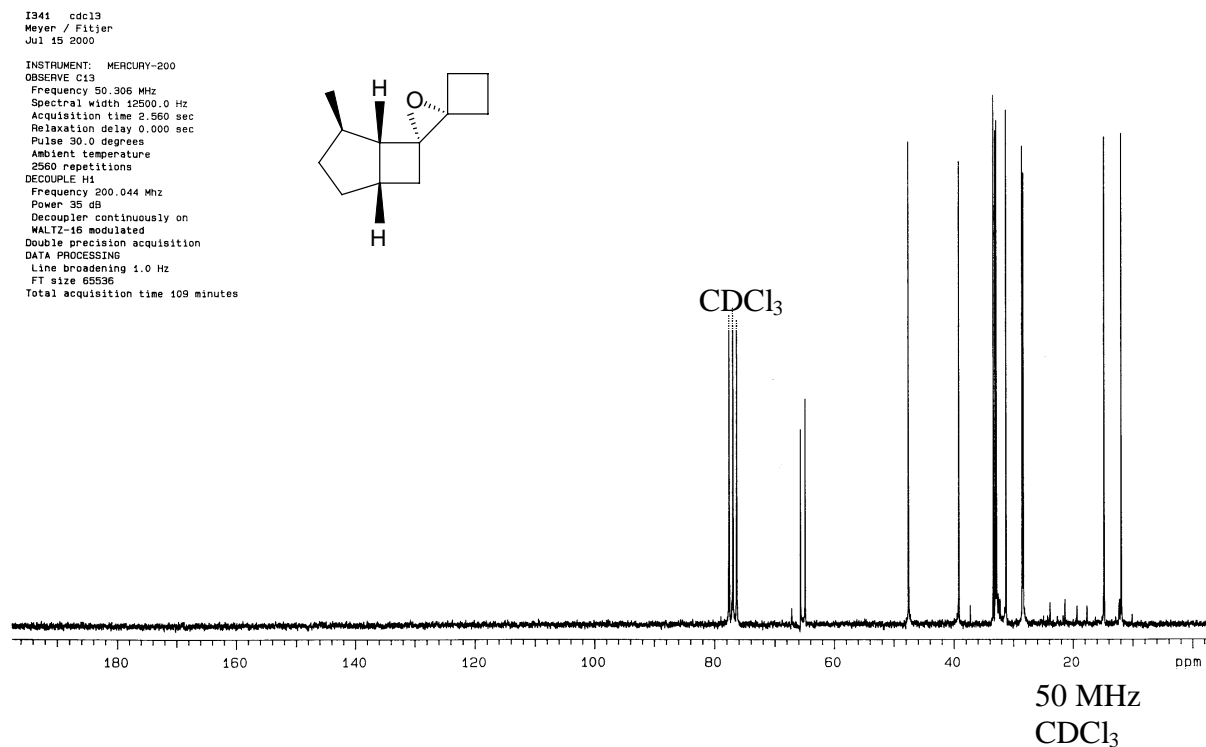


Abb. 96: ¹³C-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,4S*,5R*,6S*)]-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (**92**)

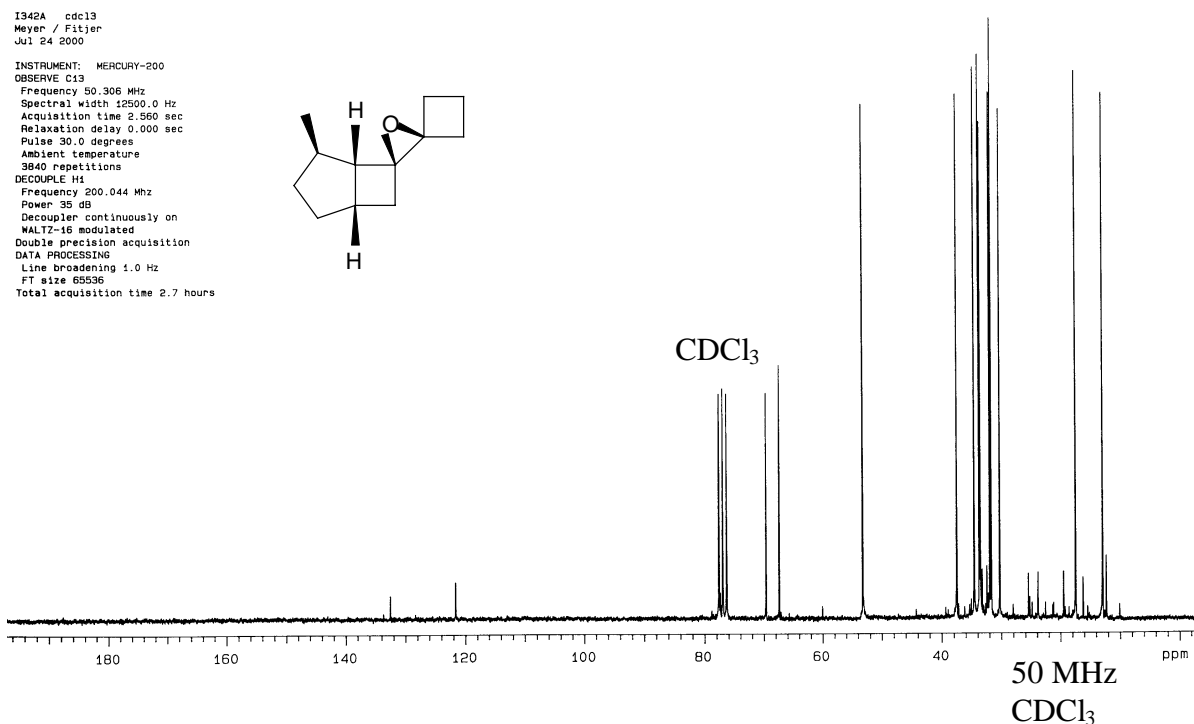


Abb. 97: ¹³C-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,4S*,5R*,6R*)]-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (**99**)

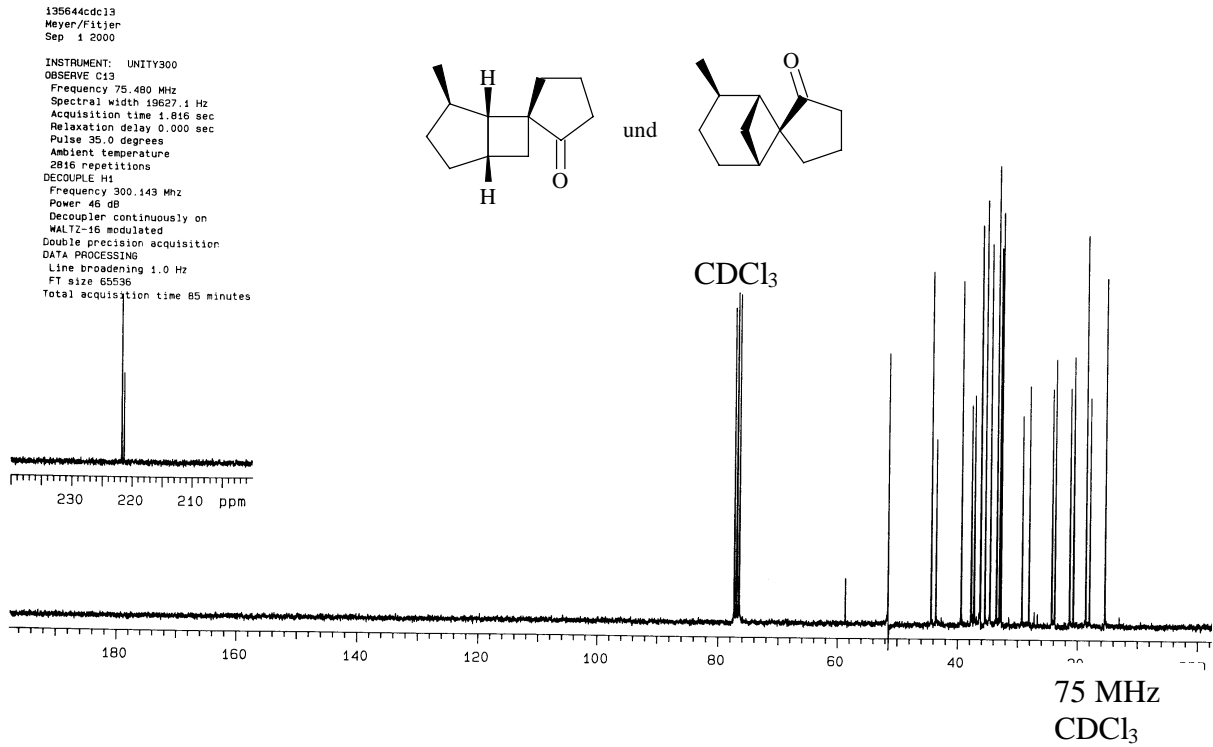


Abb. 98: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4-Methylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**87**) und (1R*,2R*,5R*,6S*)-2-Methylspiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**93**)

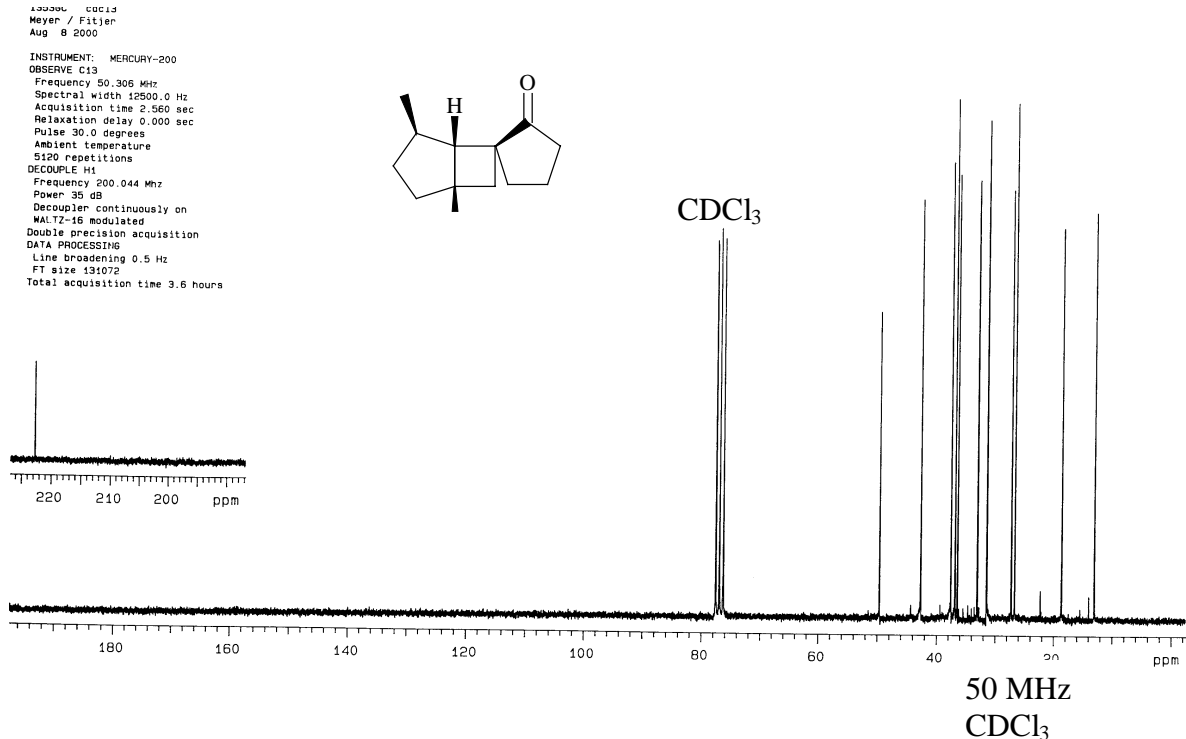


Abb. 99: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4-Methylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**88**)

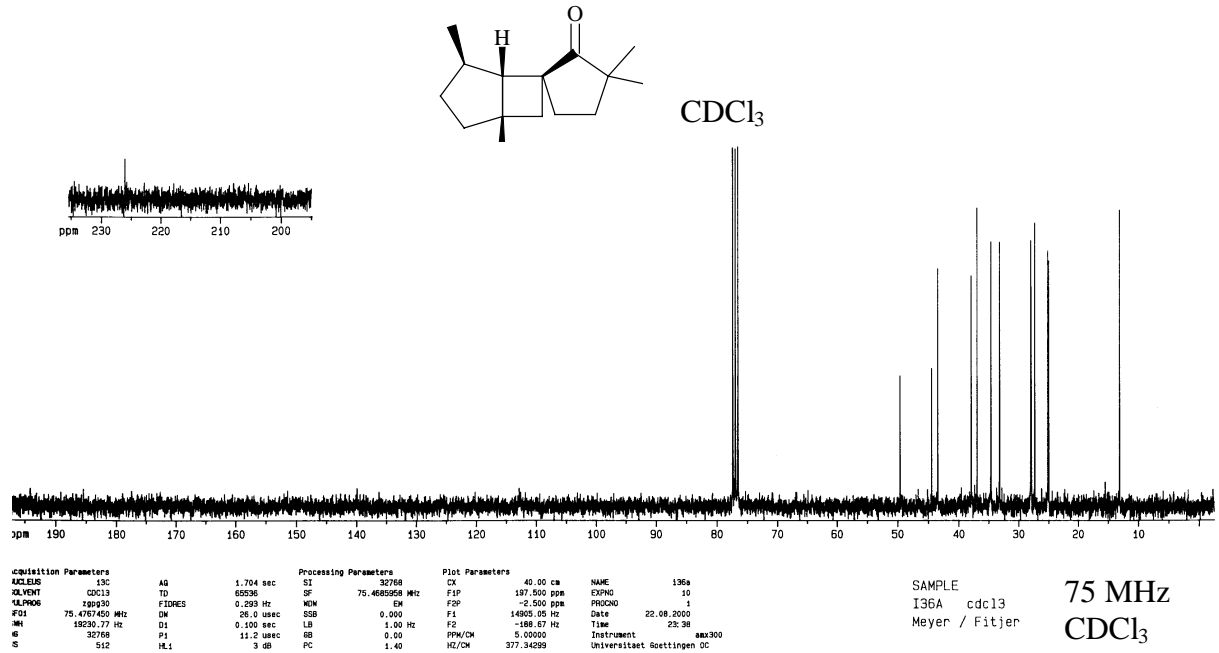


Abb. 100: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (95)

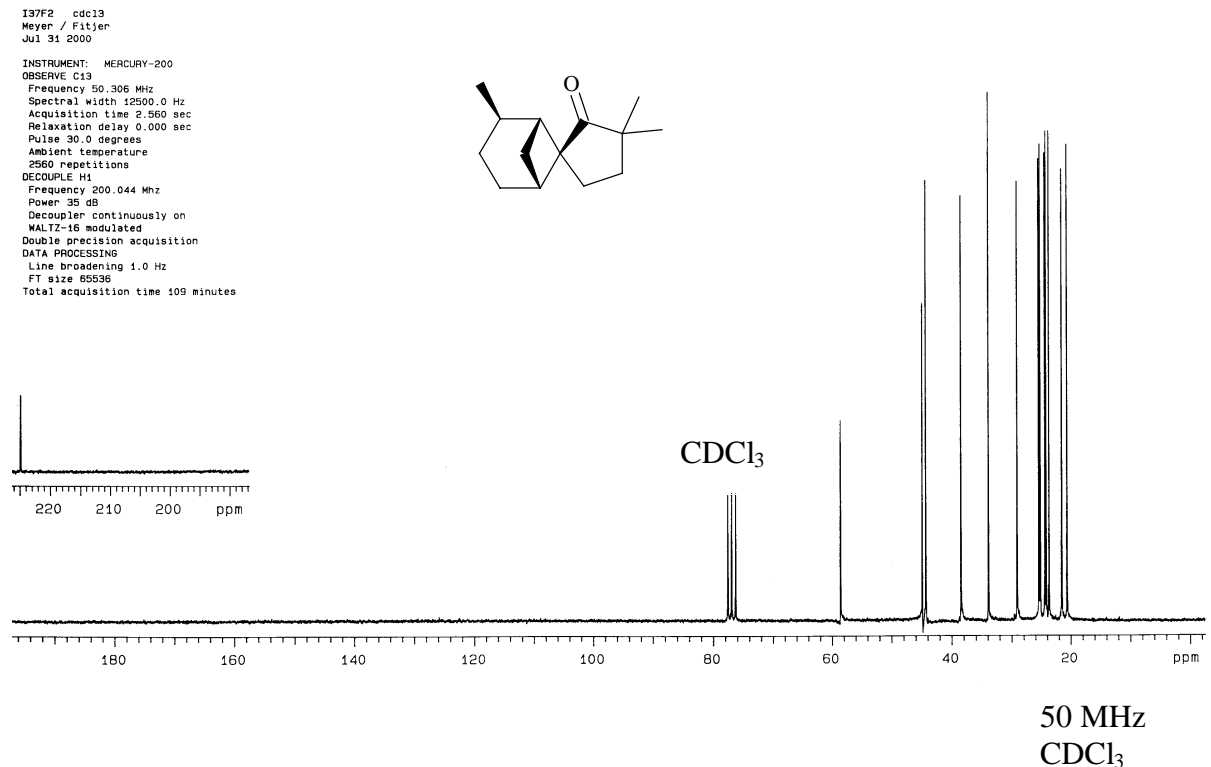


Abb. 101: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,2R*,5R*,6S*)-2,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (96)

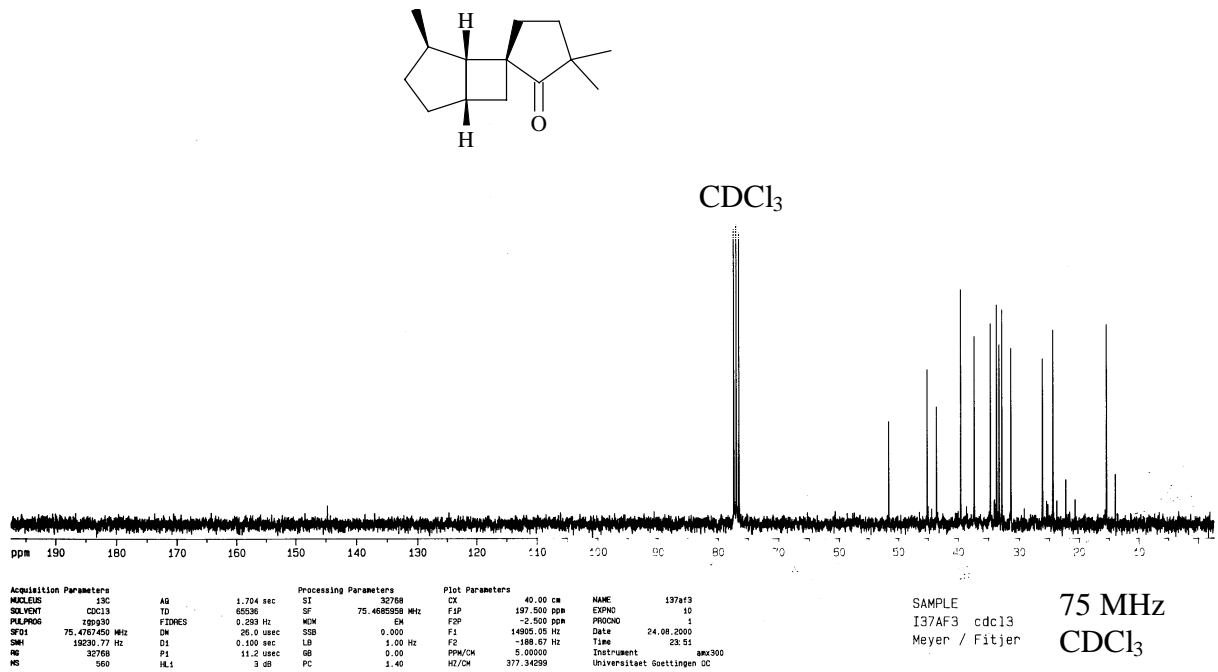


Abb. 102: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (94)

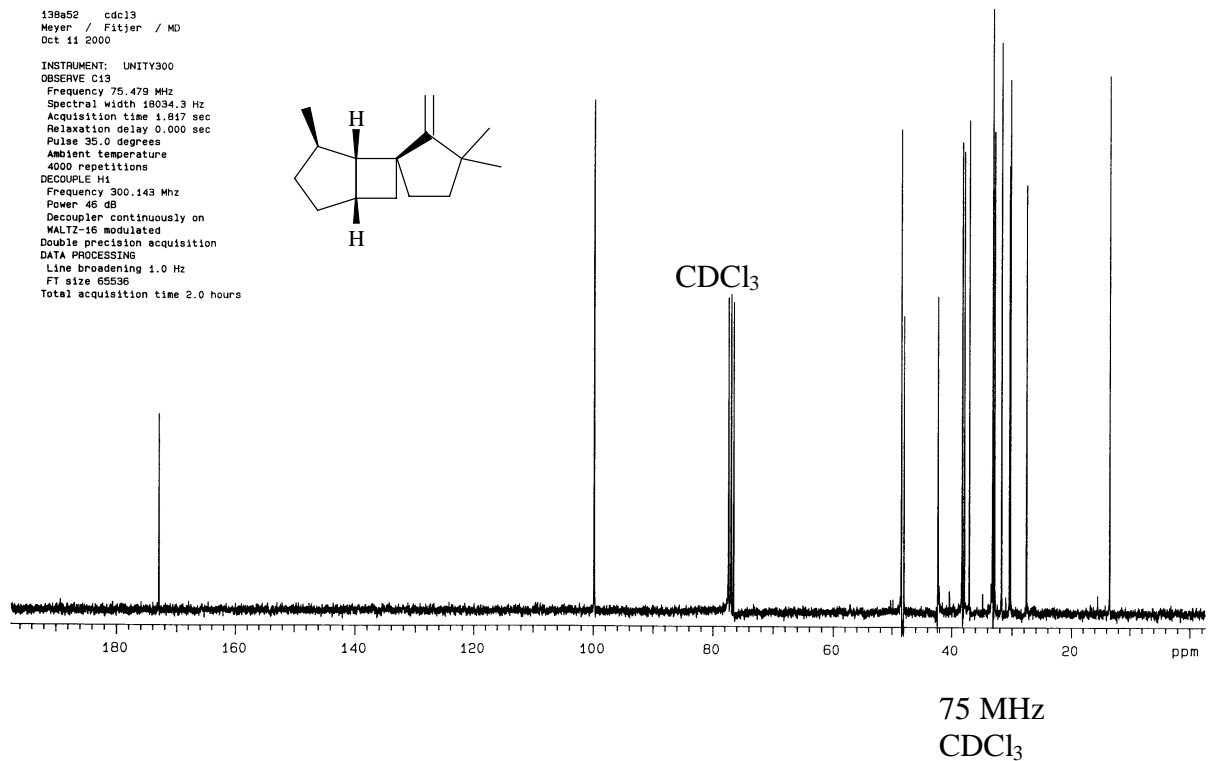


Abb. 103: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-2'-Methylen-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan} (104)

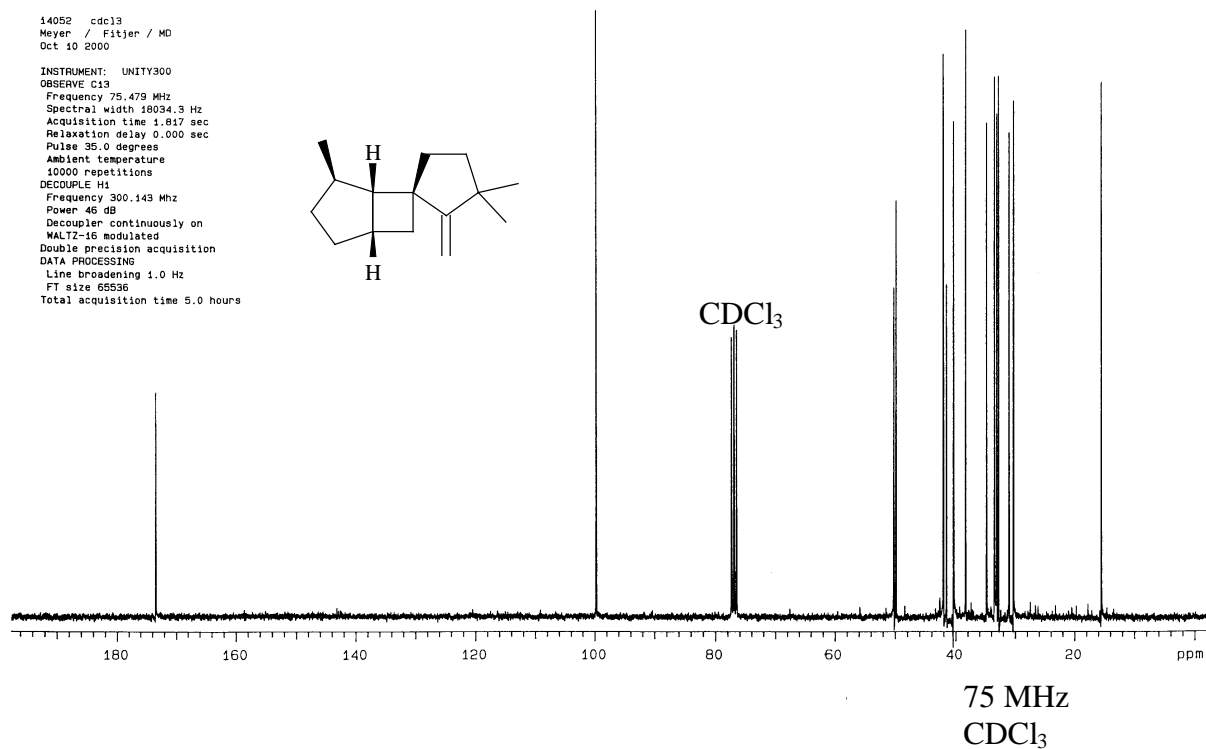


Abb. 104: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-2'-Methylen-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan} (**103**)

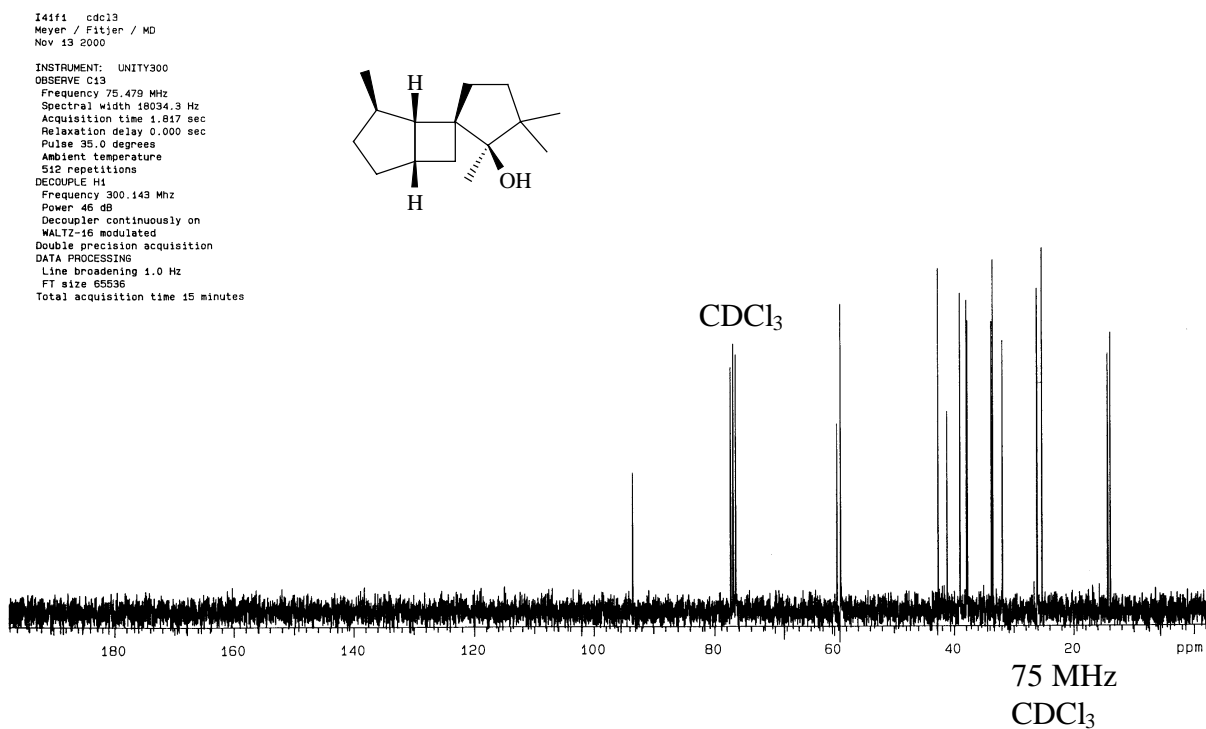


Abb. 105: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*,2'S)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bi-

cyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol}

(45)

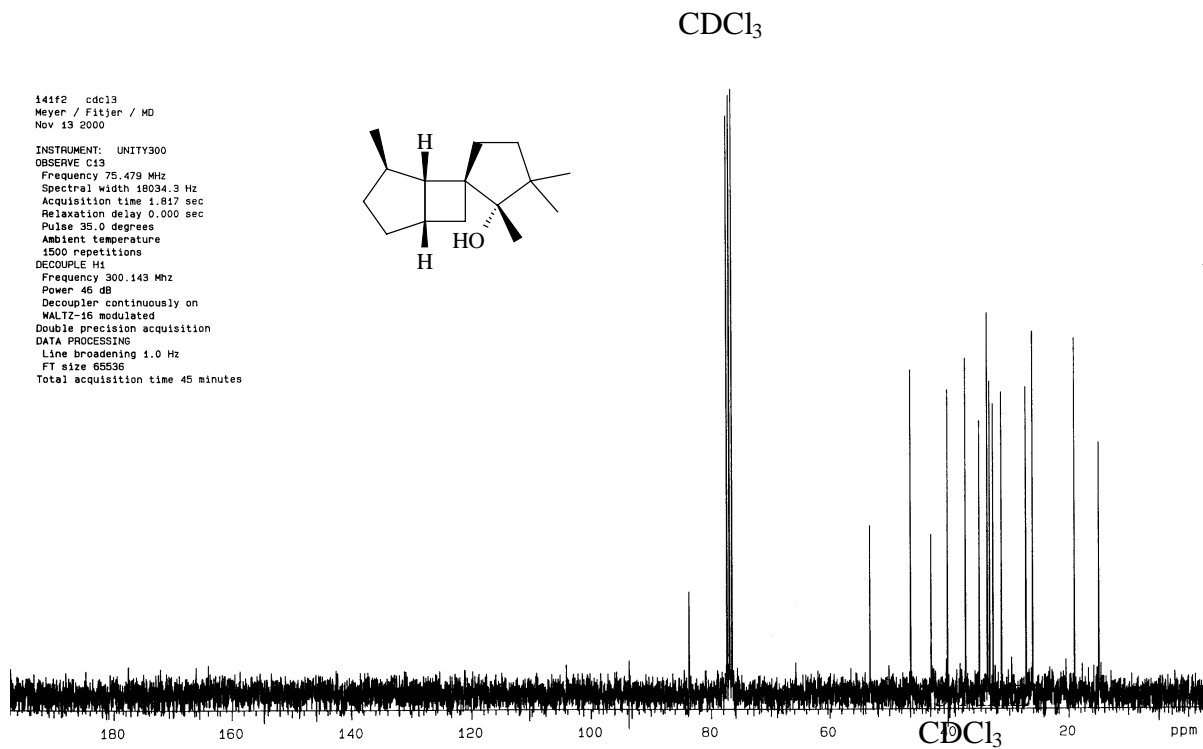


Abb. 106: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*,2'R*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (44)

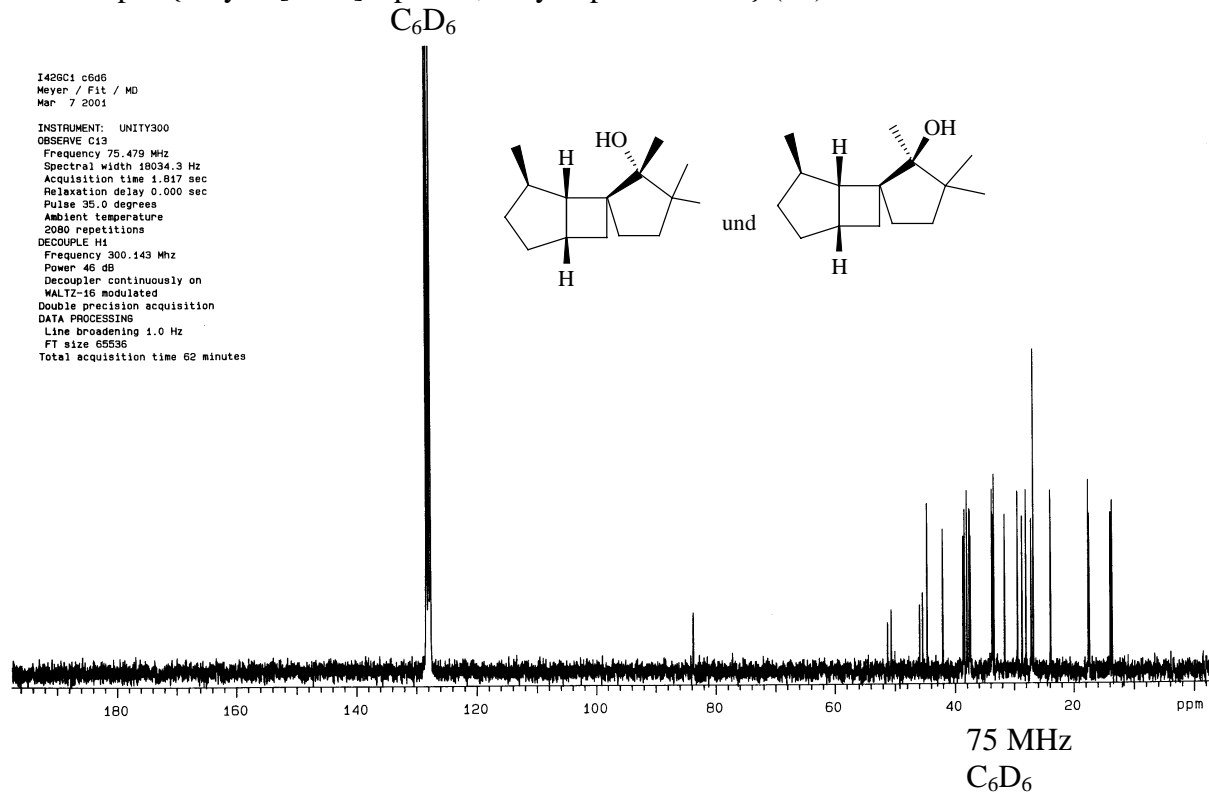


Abb. 107: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*,2'R*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (41) und (1R*,4S*,5R*,6R*,2'S*)-

4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (42)

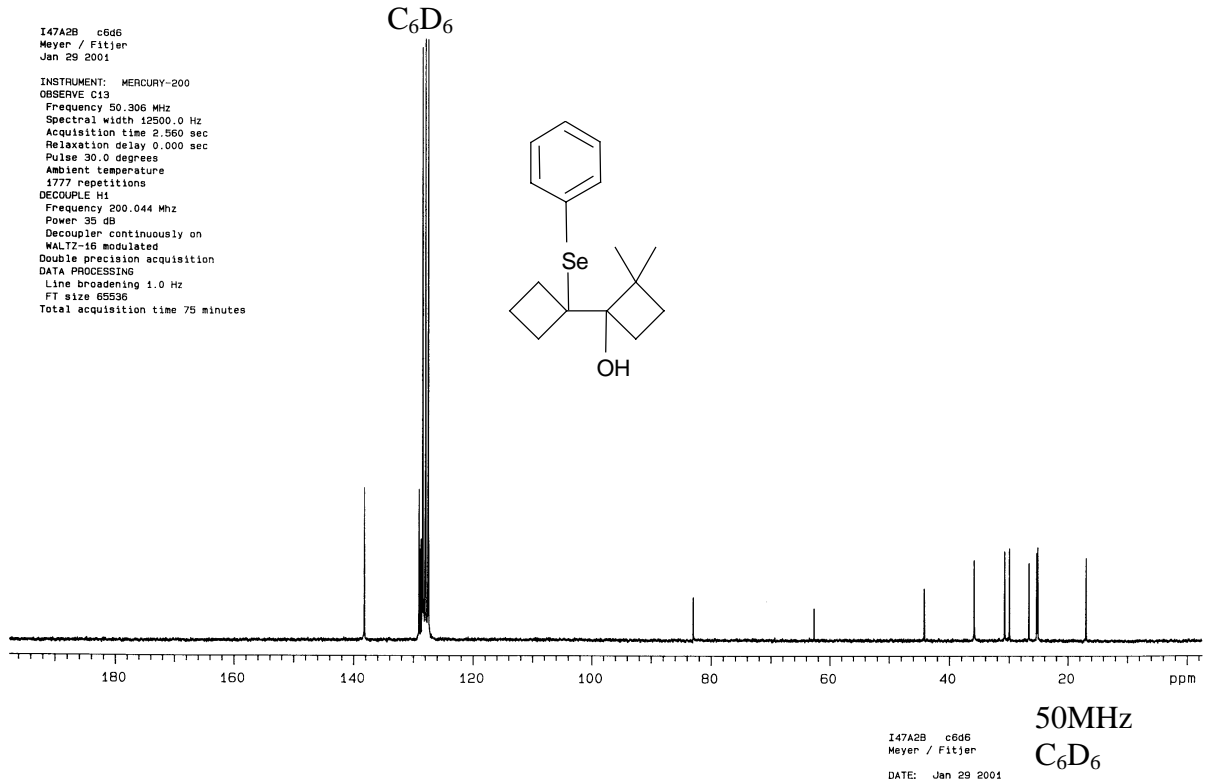


Abb. 108: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1-[(1'-Phenylseleno)cyclobutyl]-2,2-dimethylcyclobutan-1-ol (76)

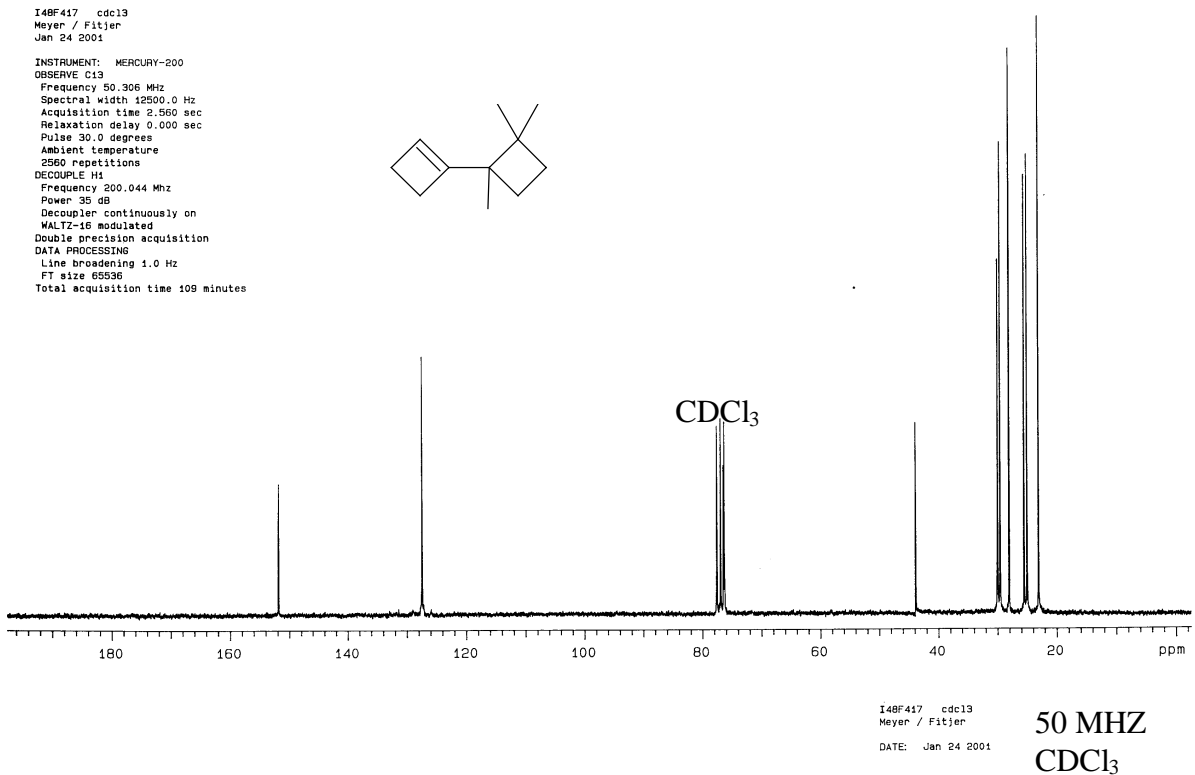


Abb. 109: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,2-Dimethyl-bicyclobutyl-1'-en-1-ol (78)

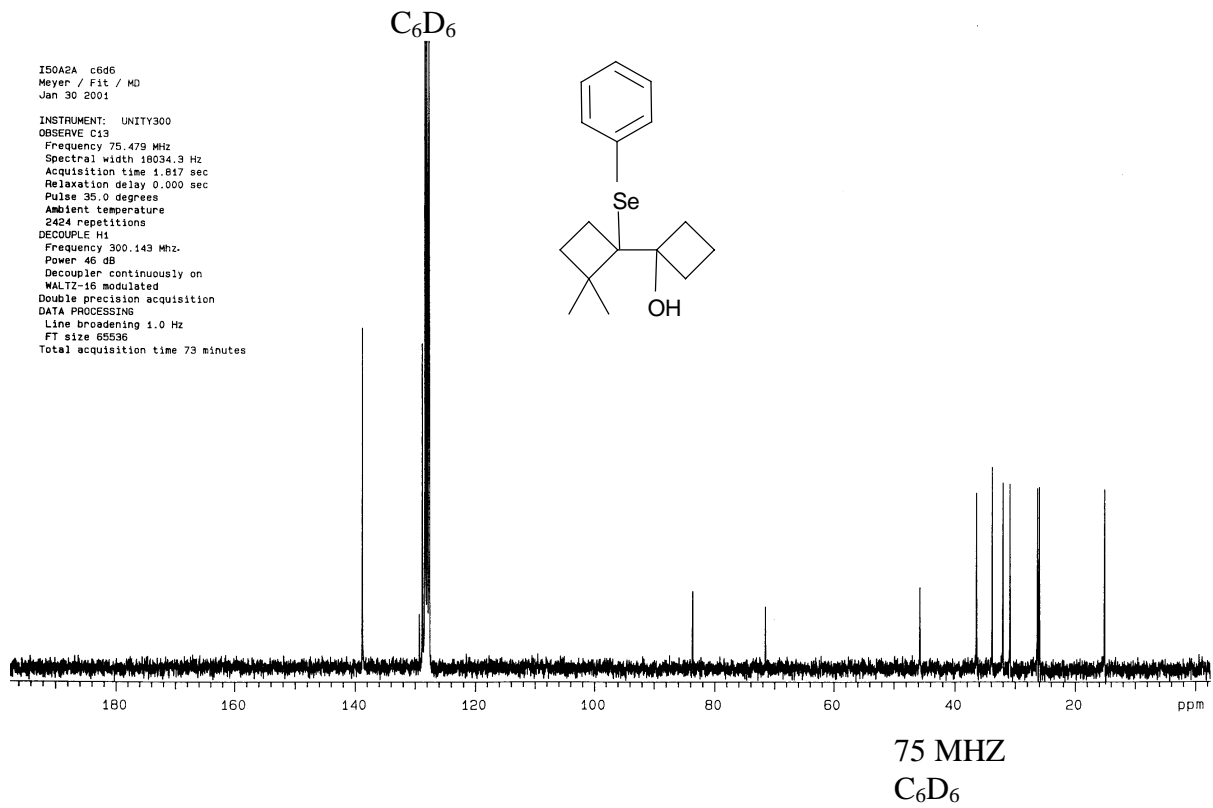


Abb. 110: ¹³C-NMR-Spektrum von 1-[(1'-Phenylseleno)-2',2'-dimethylcyclobutyl]cyclobutan-1-ol (**49**)

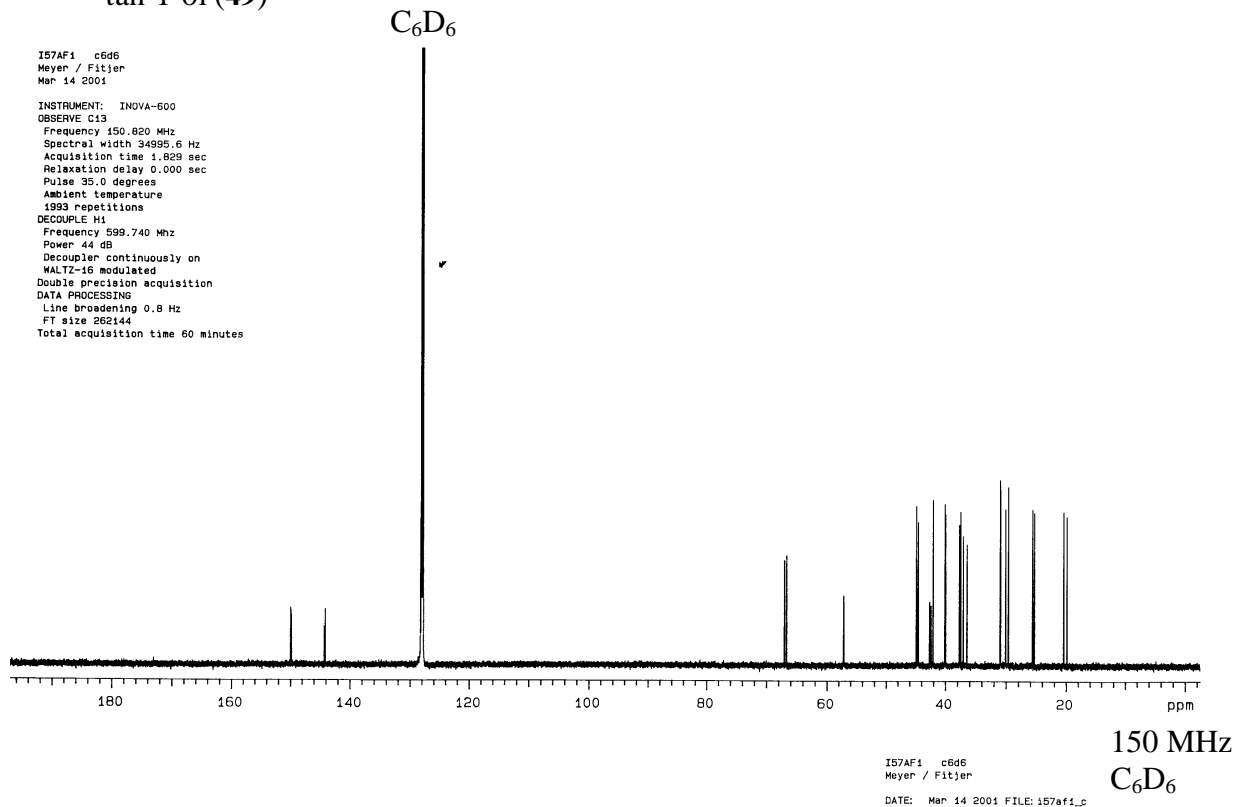


Abb. 110: ¹³C-NMR-Spektrum von **116/117**

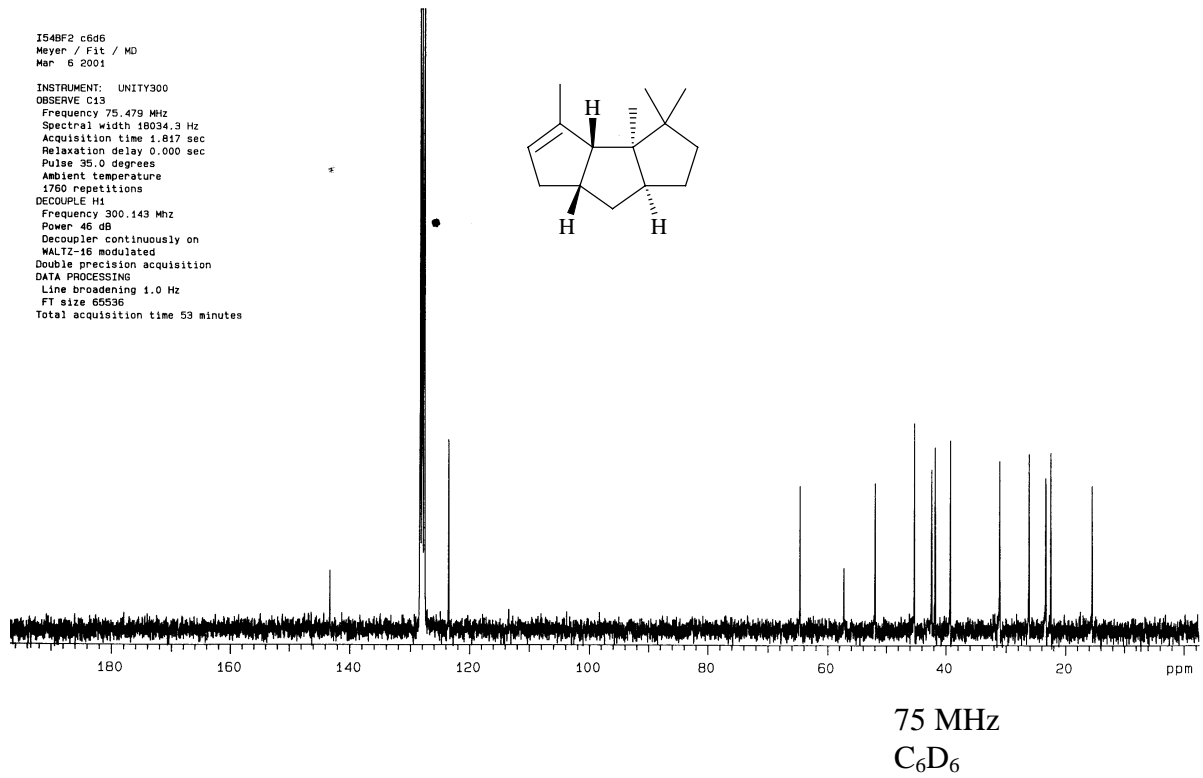


Abb.112: ¹³C-NMR-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**119**)

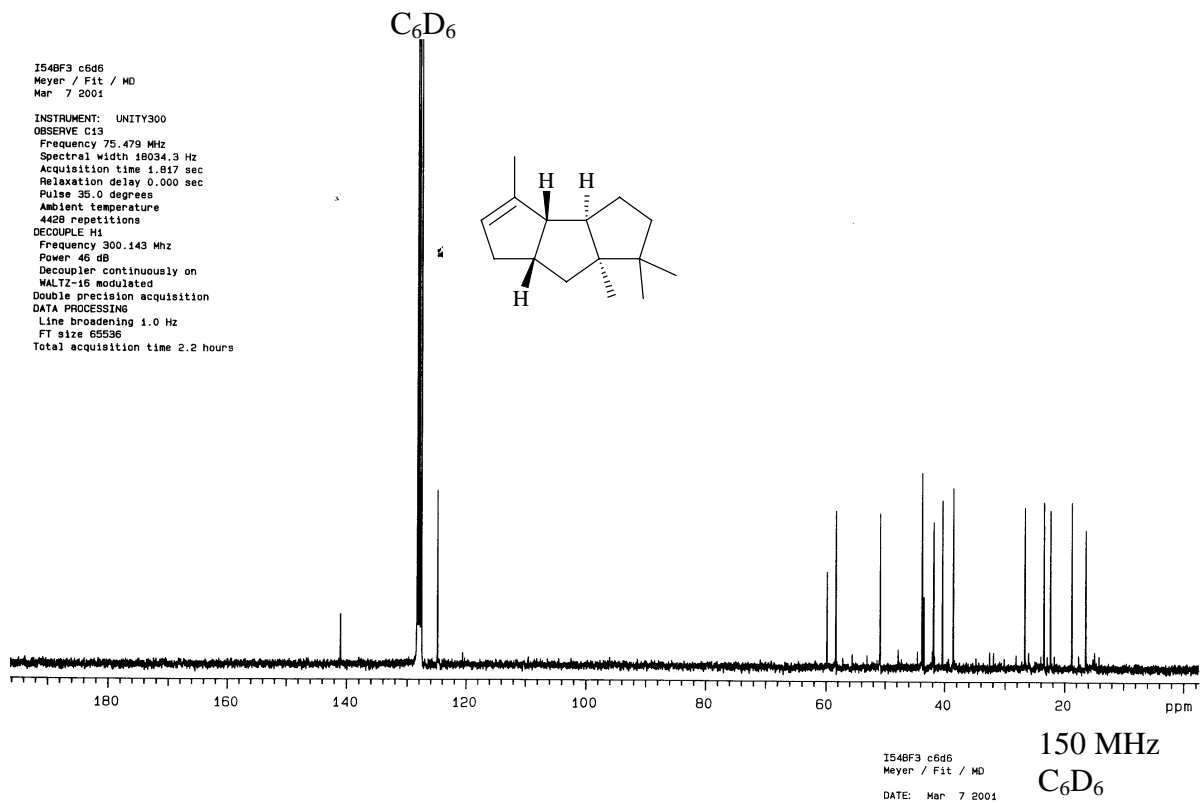


Abb.113: ¹³C-NMR-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**120**)

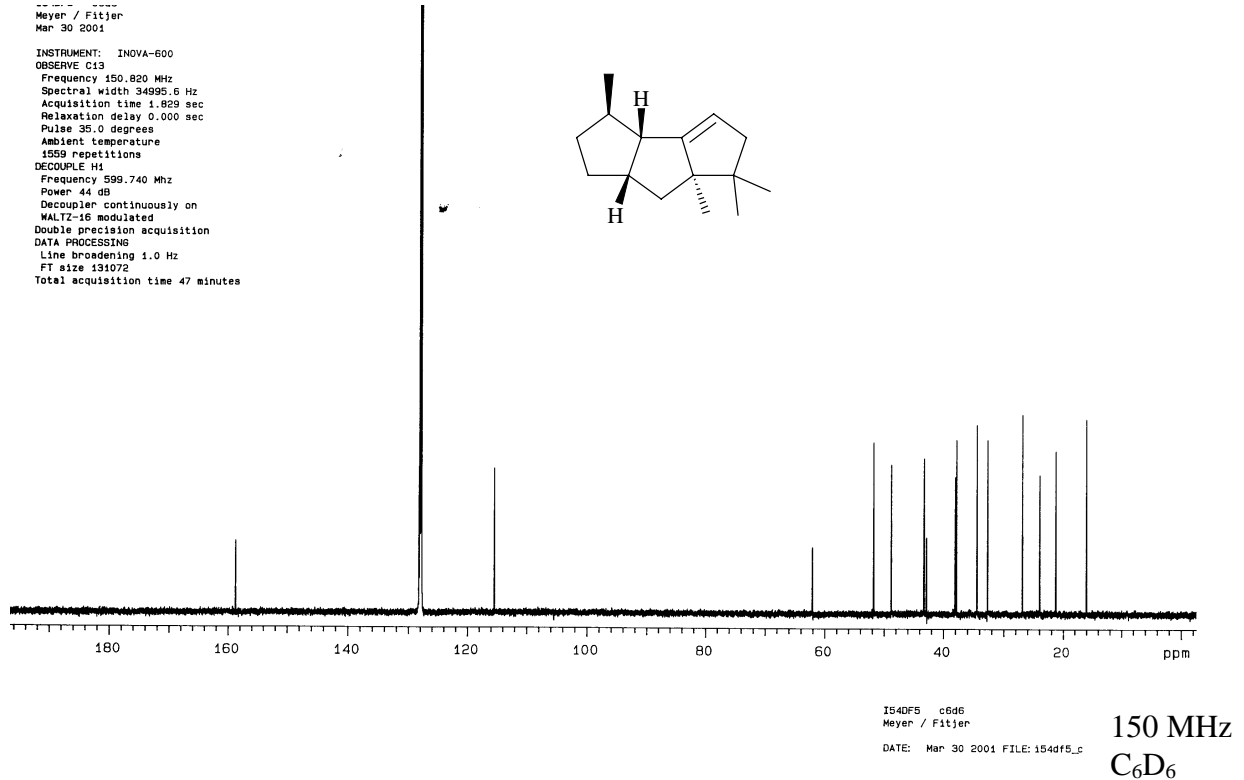


Abb.114: ¹³C-NMR-Spektrum von (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclo-penta[a]pentalen (**118**)

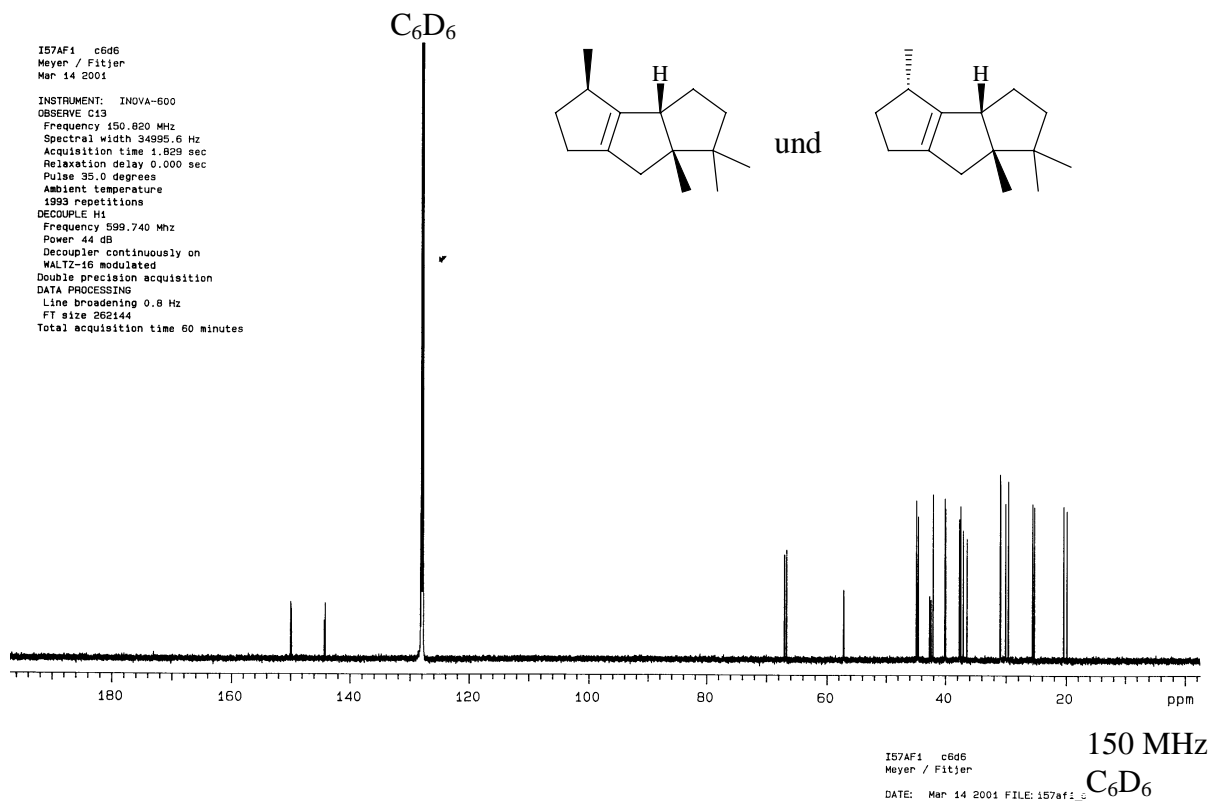


Abb.115: ¹³C-NMR-Spektrum von (3R*,3bS*,6aS*)- und (3R*,3bR*,6aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**108/109**)

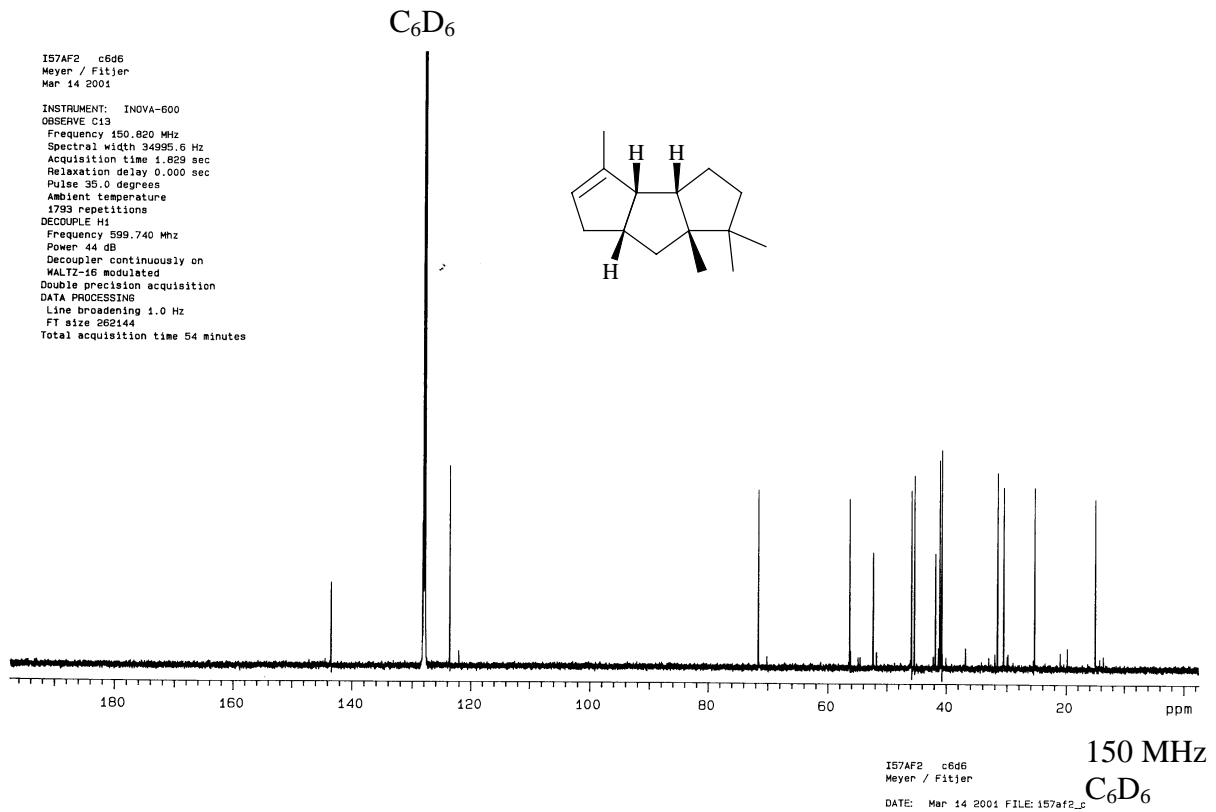


Abb.116: ¹³C-NMR-Spektrum von (3aR*,3bS*,6aR*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**110**)

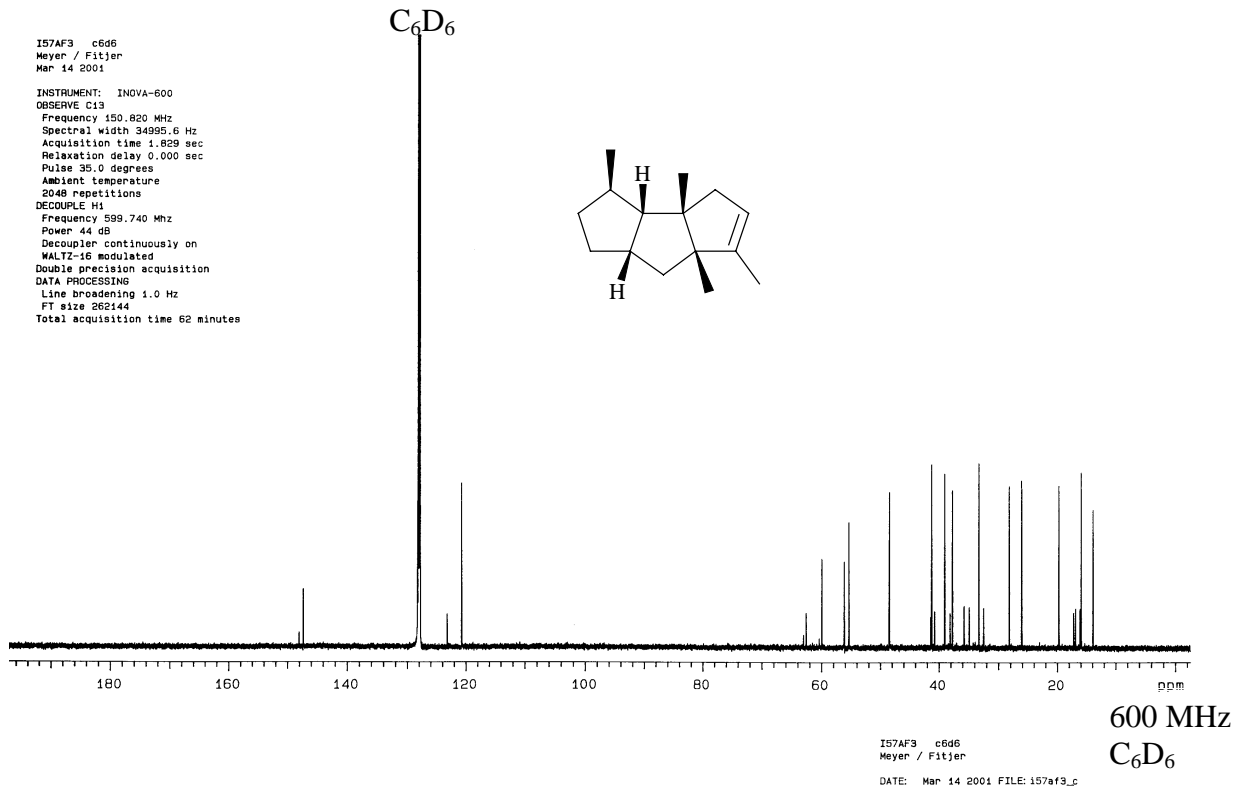


Abb. 117: ¹³C-NMR-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**111**)

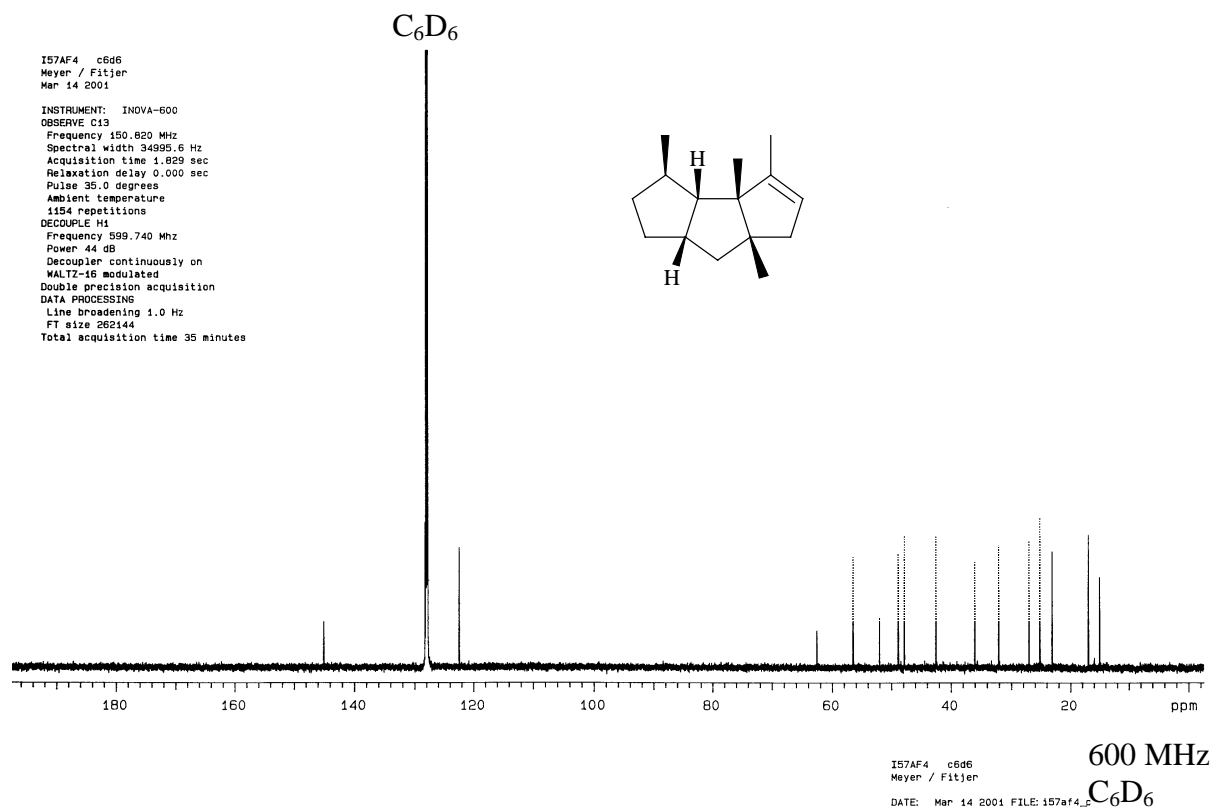
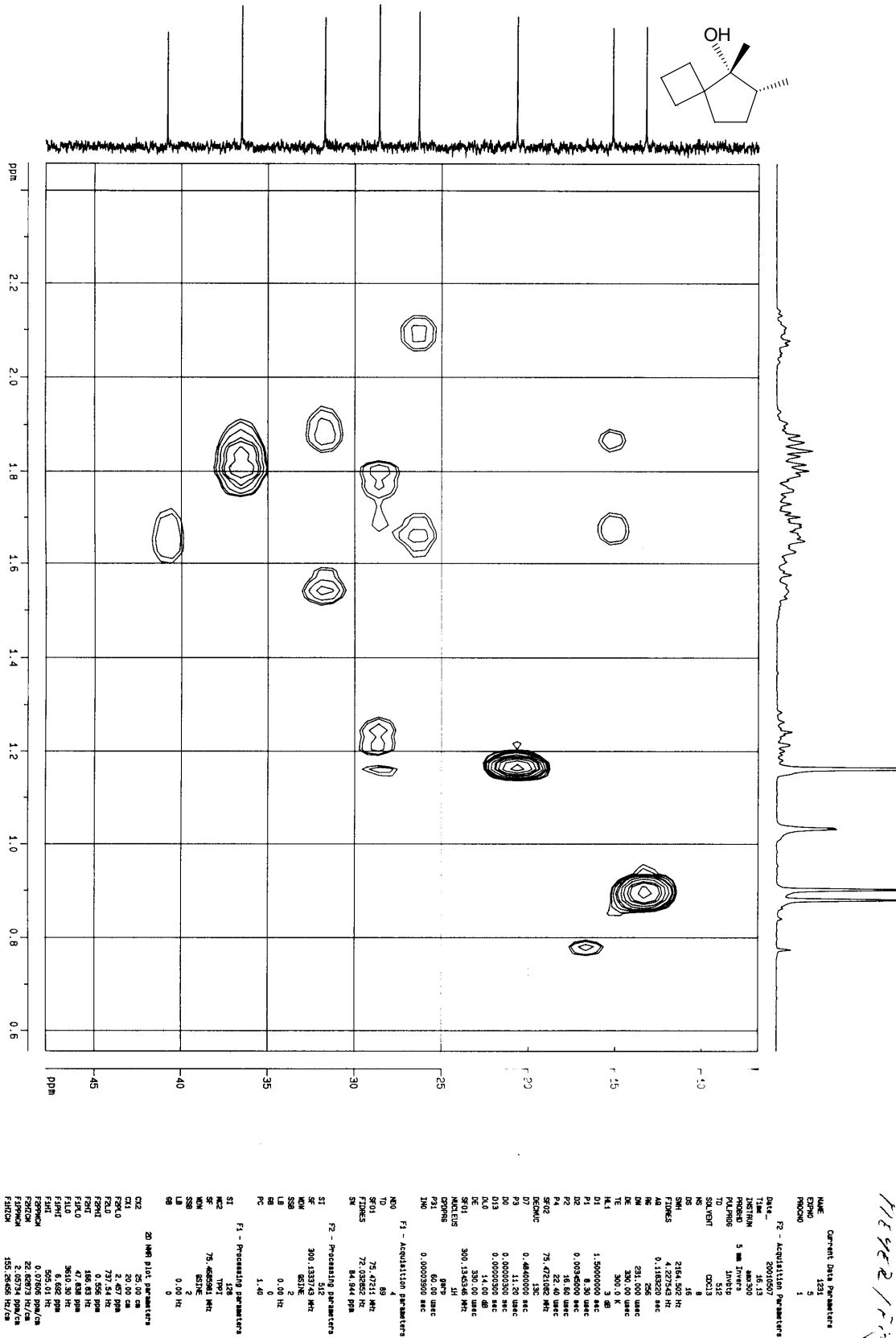


Abb. 120: ¹³C-NMR-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**112**)

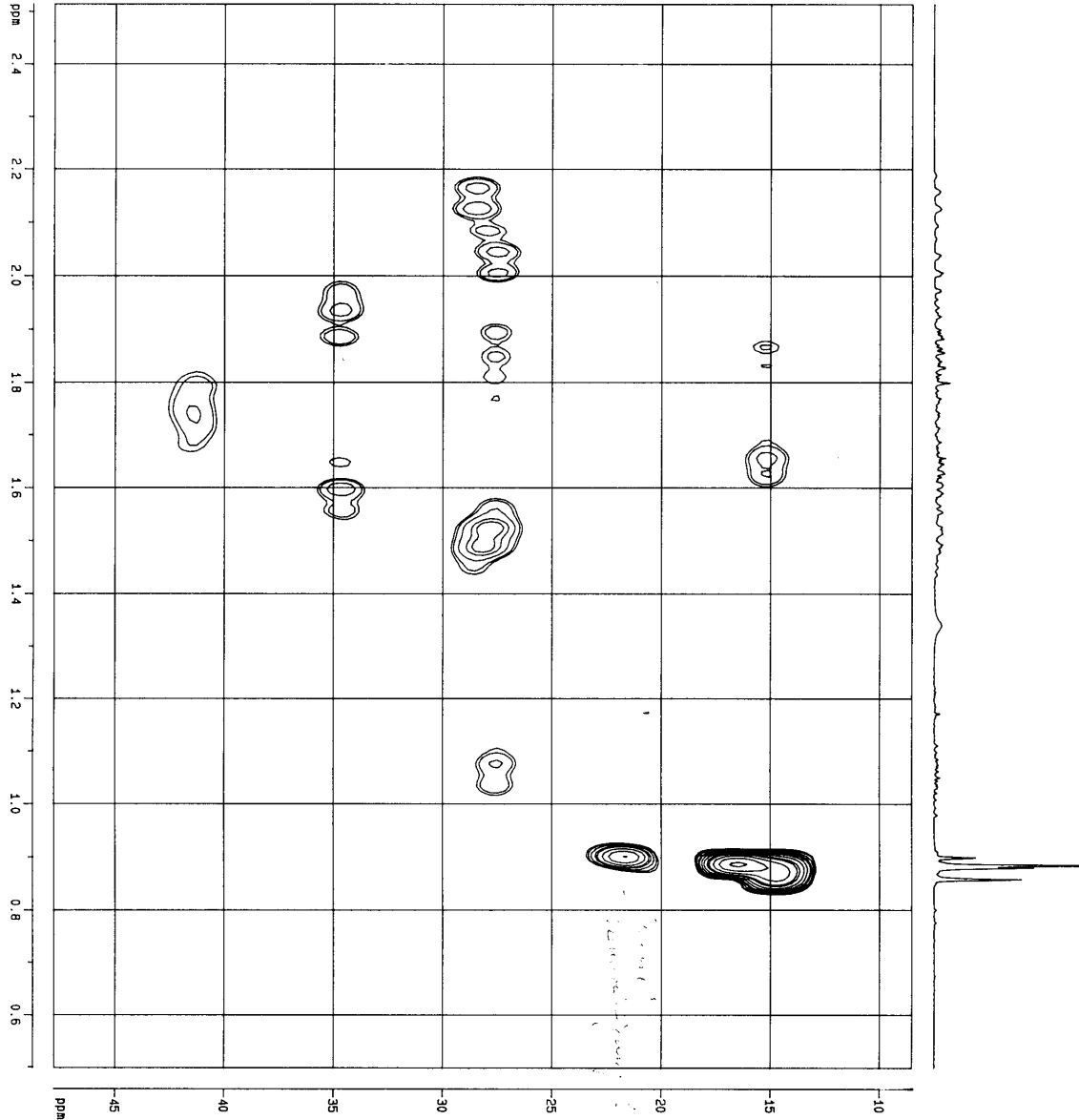
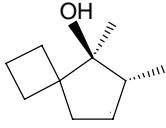


Z 234 CD043
11.1.12 / 1.1.12

H77C

Abb. 119: HMQC-Spektrum von (5R*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (**23a**)

123g23
24.1.2000



SAMPLE I232 cdcl3
Meyer / Filter

Current Data Parameters
NAME I232
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20010707
Time 13:00:00
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Inverse
PULPROG zgpg30
TD 65536
SFO 400
AQ 0.05000000
RG 320
WDW EM
SSB 0
LB 1.8
GB 0
PC 1
SFO1 225.252 MHz
SFO2 400.14199 MHz
F2 153.852 MHz
F1 101.625 MHz
DE 252.000 uarc
DE 317.14 uarc
TE 300.0 K
D1 1.50000000 sec
D2 8.30 uarc
D3 0.00345000 sec
P1 16.60 uarc
P2 75.473749 MHz
SFO3 75.473749 MHz
DECNOC 0.4840000 sec
D7 11.20 uarc
D8 0.00000000 sec
D9 0.00000000 sec
D10 14.00 dB
D11 300.1345045 MHz
SFO1 300.1345045 MHz
SFO2 300.1345045 MHz
PC 1.40
RG 320
WDW EM
SSB 0
LB 1.8
GB 0
PC 1

F1 - Processing parameters
SI 300.1337739 MHz
SF 300.1337739 MHz
WDW EM
SSB 0
GB 0
PC 1.40

F2 - Processing parameters
SI 400.14199 MHz
SF 400.14199 MHz
WDW EM
SSB 0
GB 0
PC 1.40

2D NMR plot parameters
CX2 25.00 cm
CY2 25.00 cm
FZ2 0
F2A0 754.44 Hz
F2PMT 0.489 ppm
F2QT 1.48289 Hz
F2R0 40.780 ppm
F2S0 36.473 Hz
F2T1 639.47 Hz
F2PCPK 0.0084 ppm/cm
F2PCPK 24.13411 Hz/cm
F2PCPK 14.38705 ppm/cm
F2PCPK 140.3282 Hz/cm

Abb. 120: HMQC-Spektrum von (5S*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (23b)

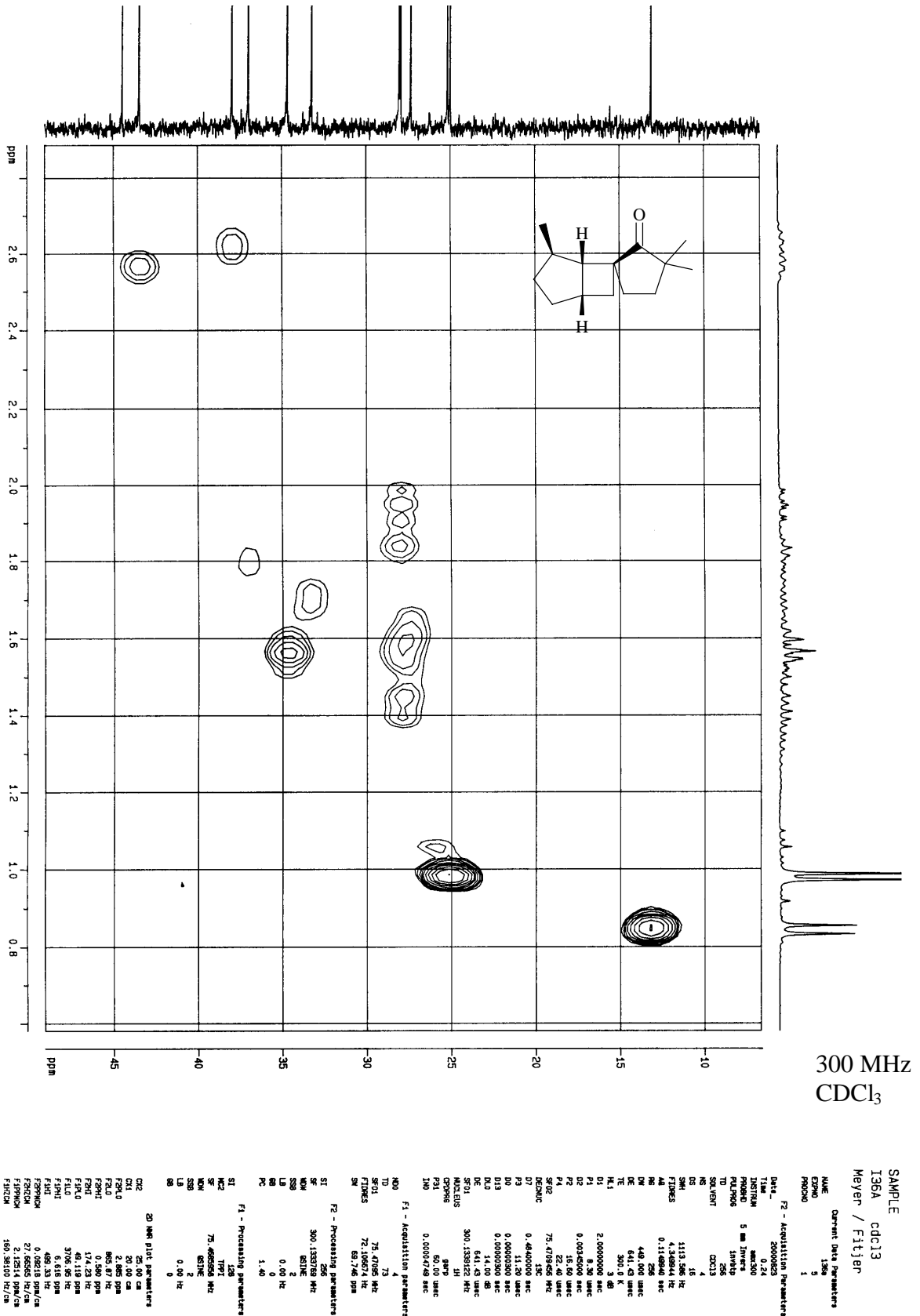


Abb. 121: HMQC-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (95)

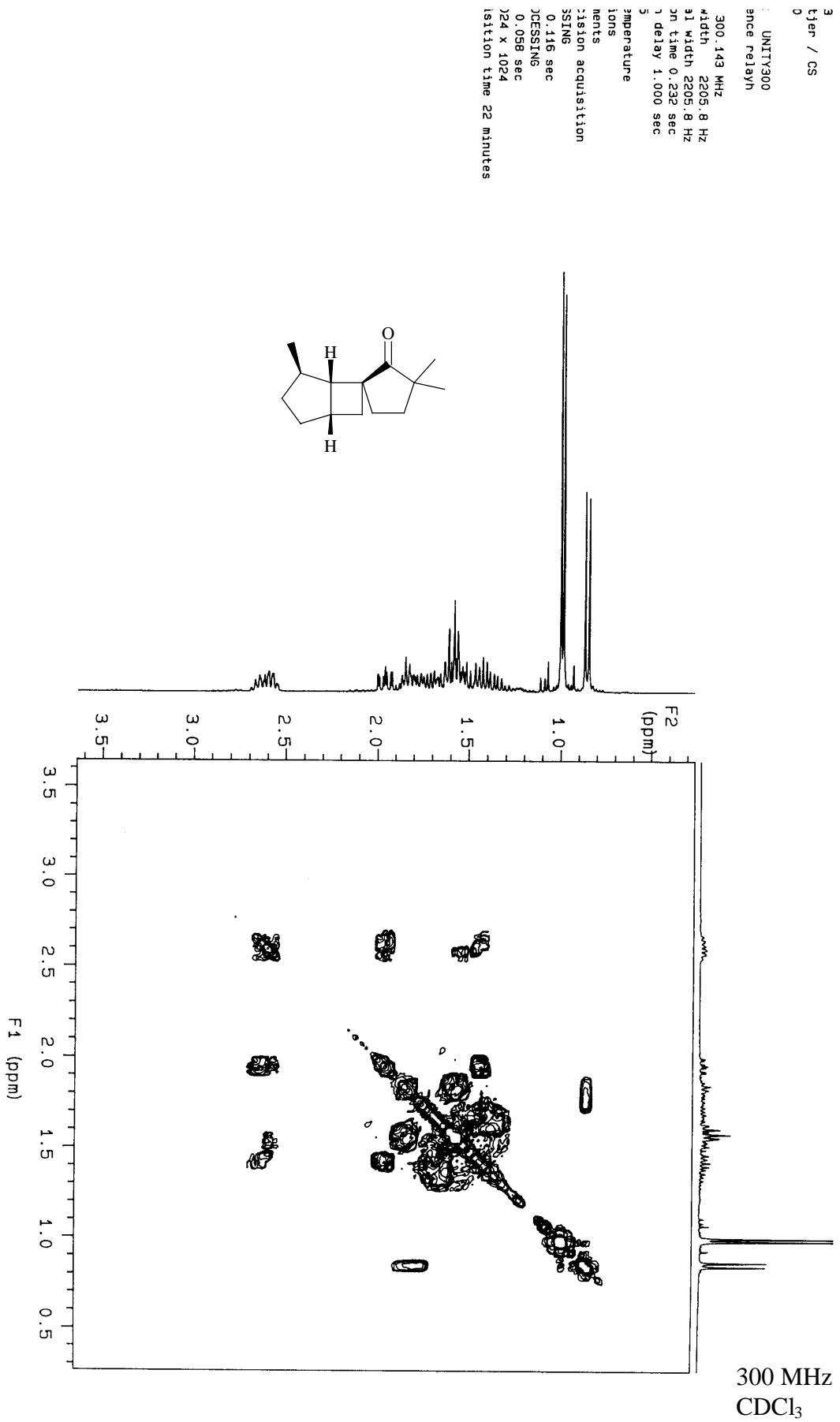
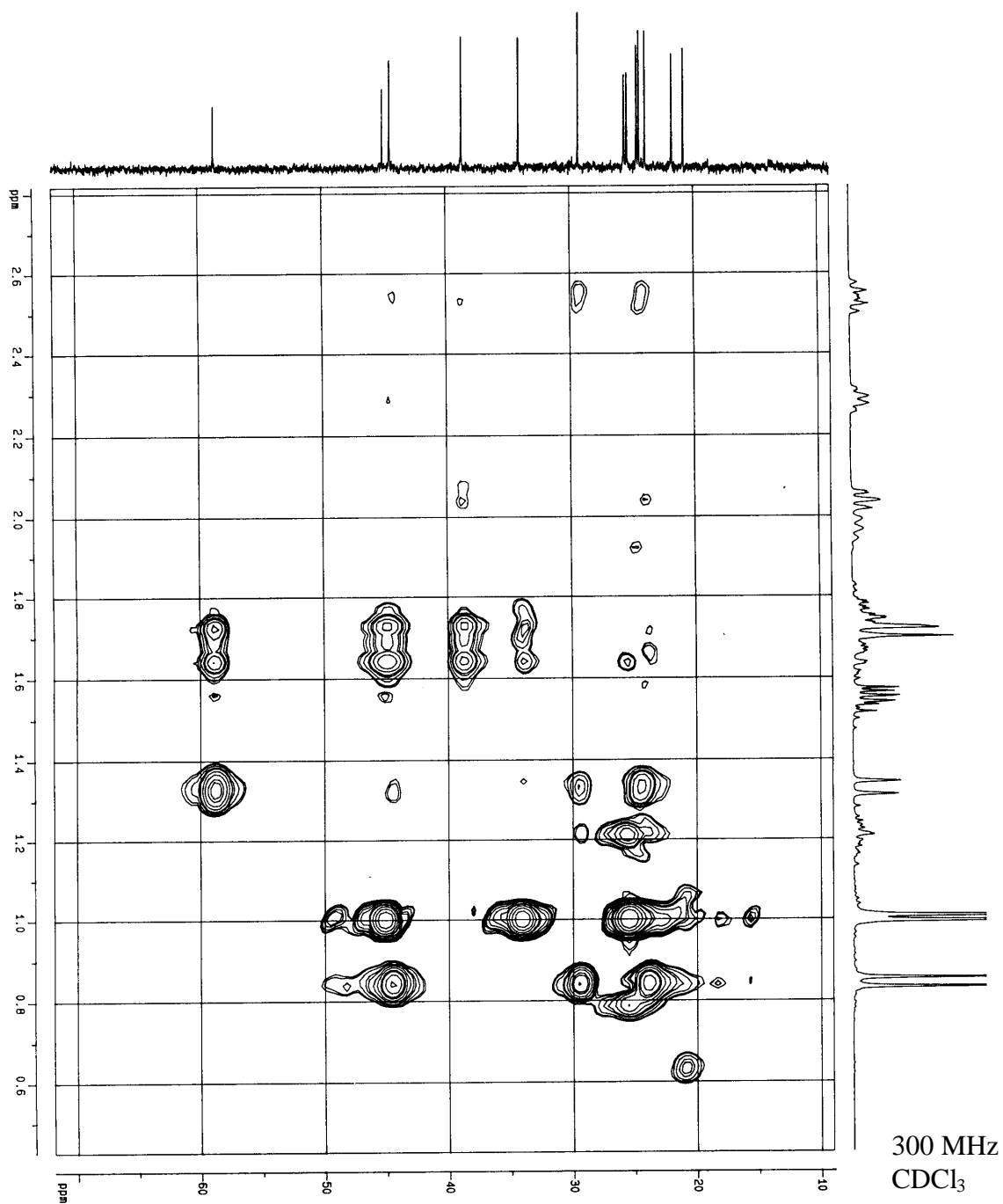


Abb. 122: COSY-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]-heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**95**)



SAMPLE
I37F2B cdc13
Meyer / Fltjer

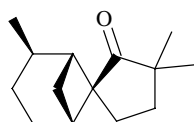


Abb. 123: HMQC-Spektrum von (1R*,2R*,5R*,6S*)-2,3,3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.1.1]-heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**96**)

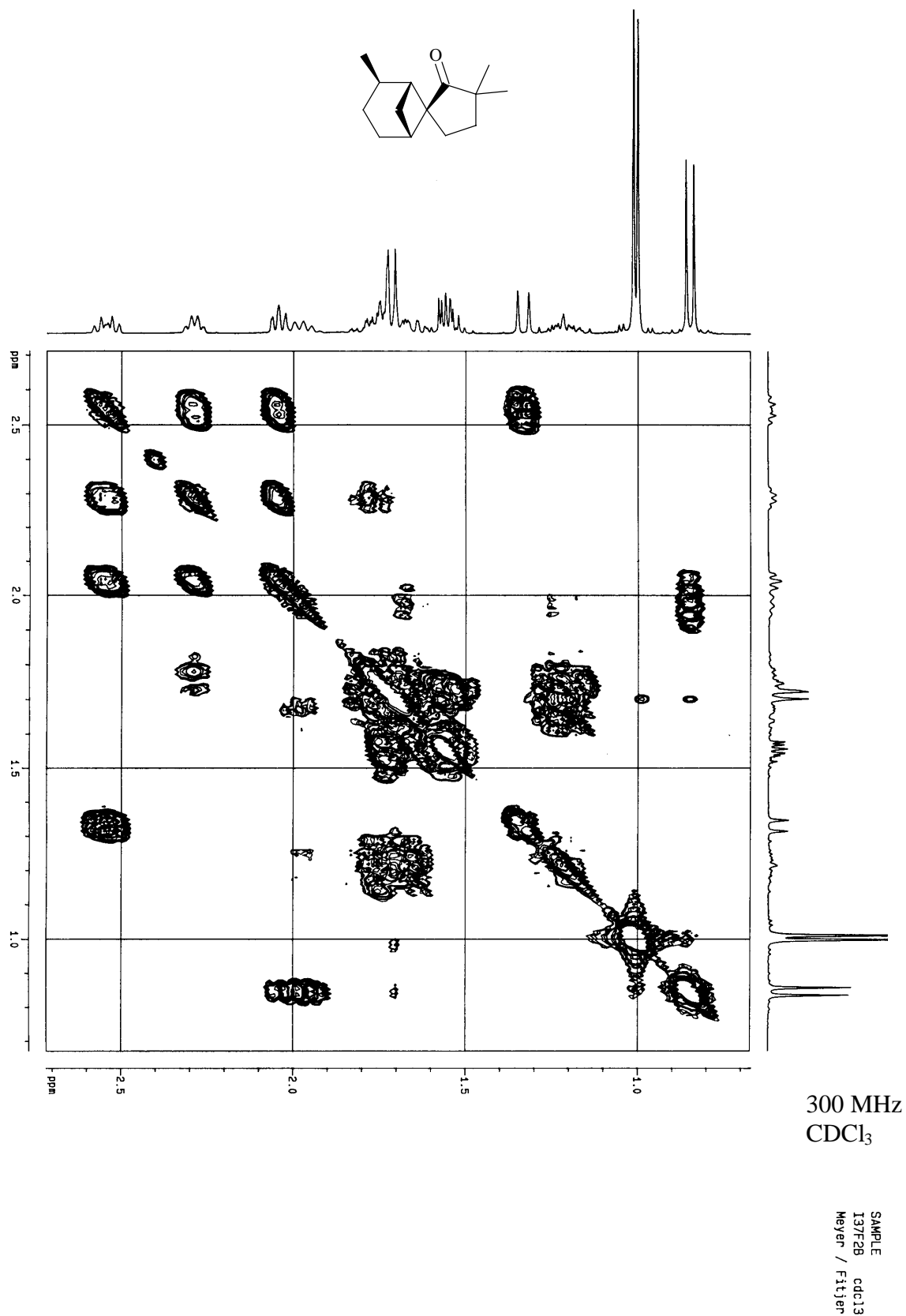


Abb. 124: COSY-Spektrum von (1R*,2R*,5R*,6S*)-2,3,3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.1.1]-heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**96**)

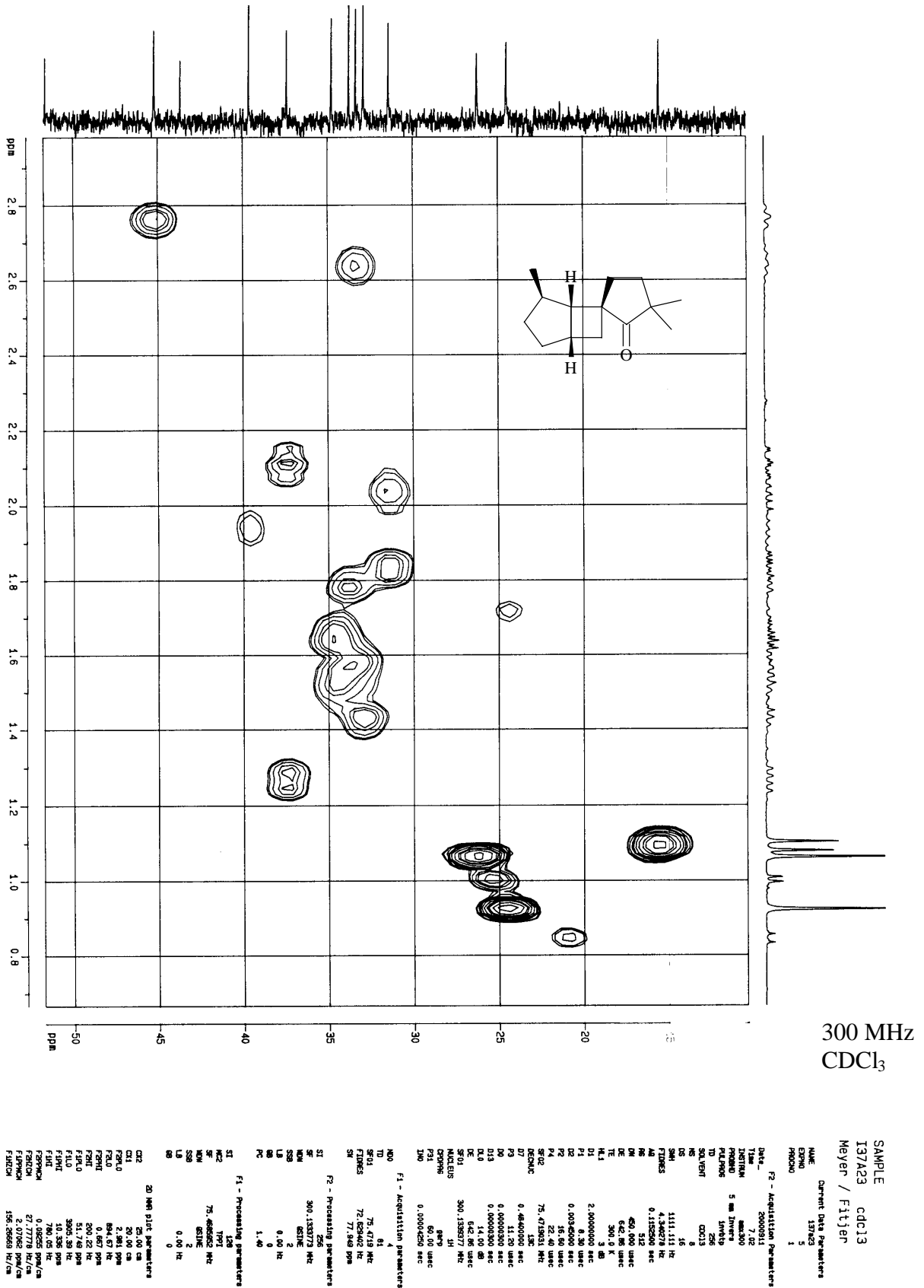


Abb. 125: HMQC-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]-heptan-6,1'-cyclopentan-2on} (94)

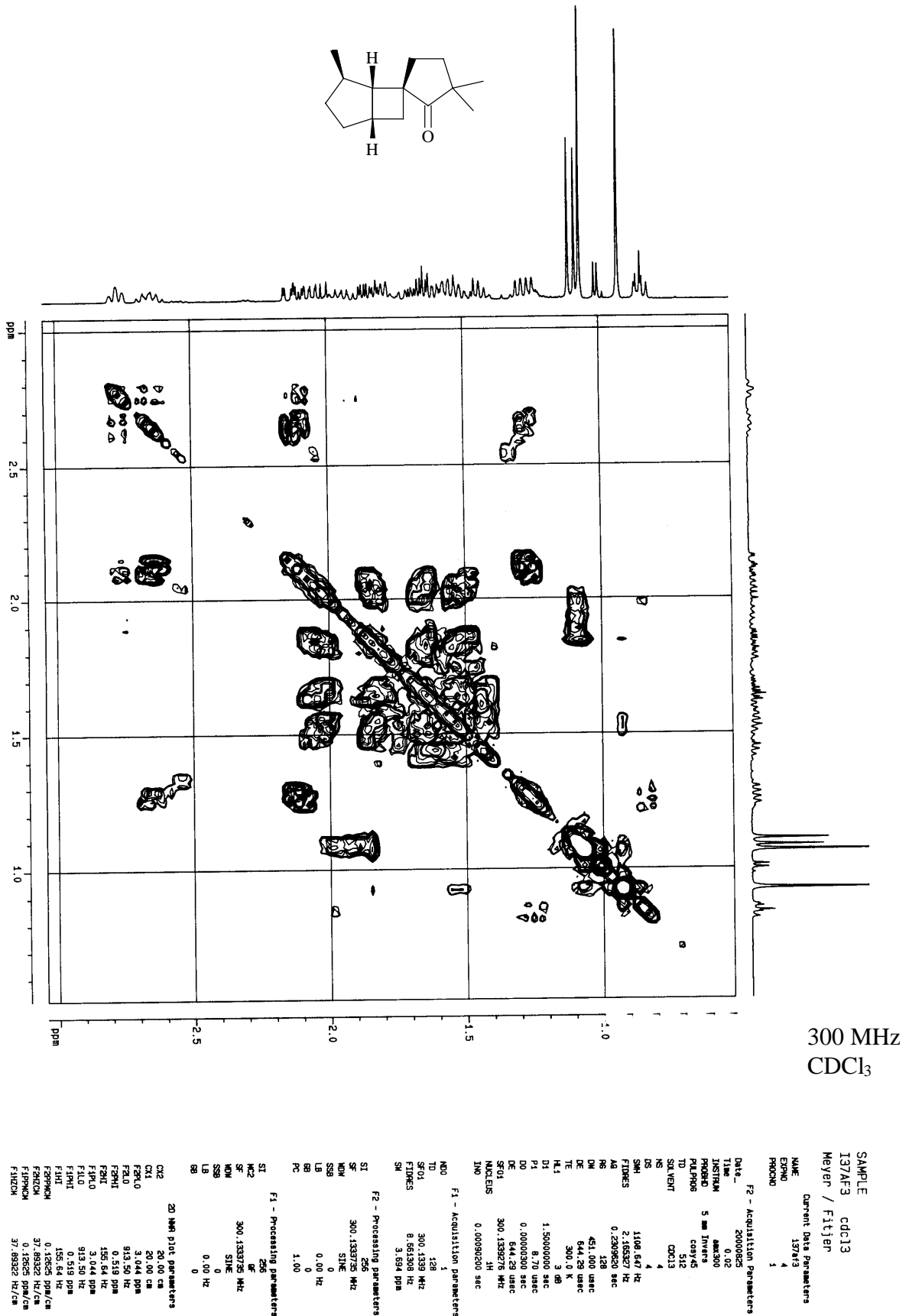
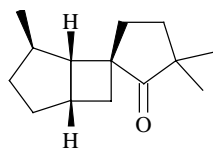
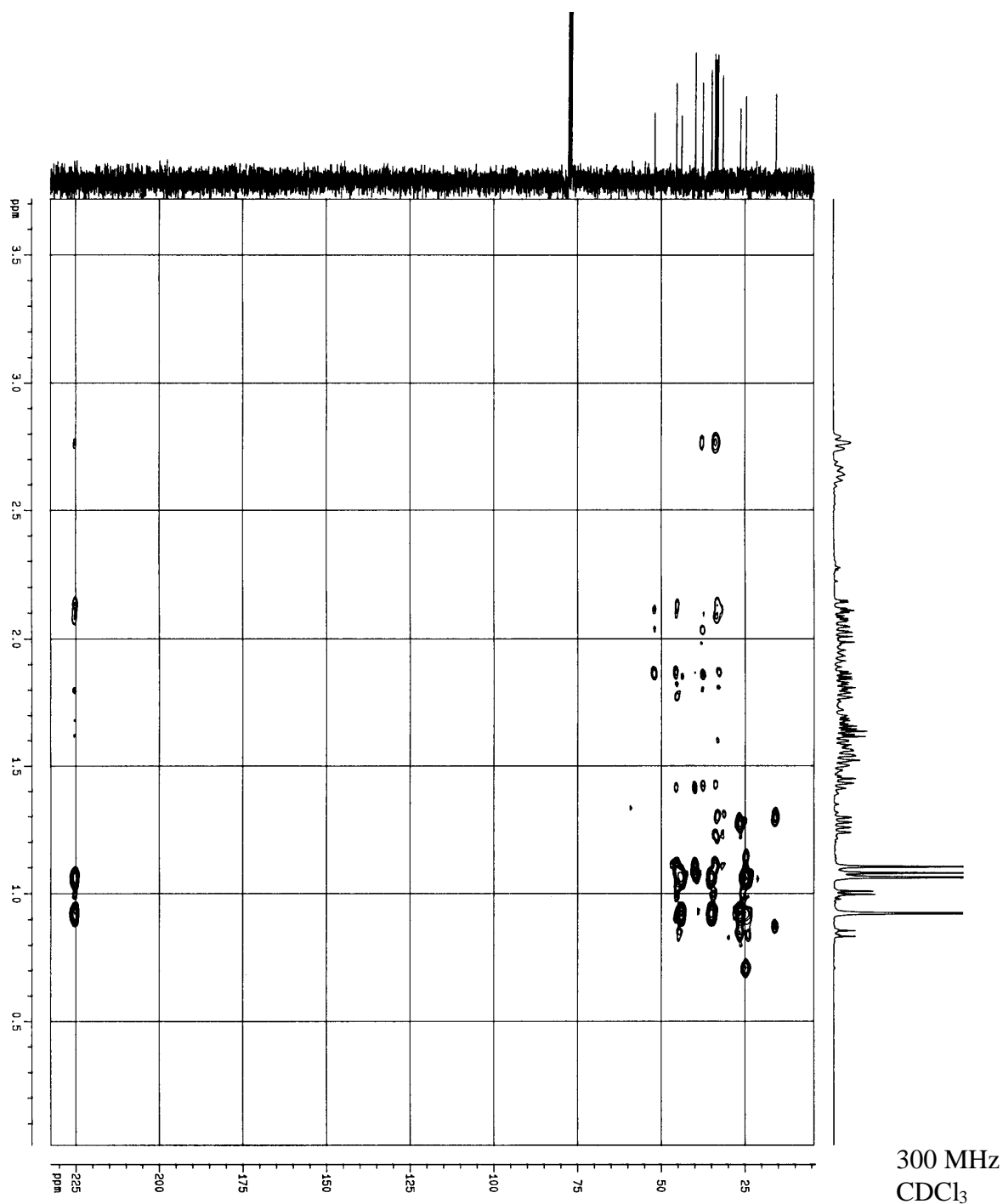


Abb. 126: COSY-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]-heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (94)



SAMPLE
I37A23 cdcl3
Meyer / Filter

Abb. 127: HMBC-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]-heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**94**)

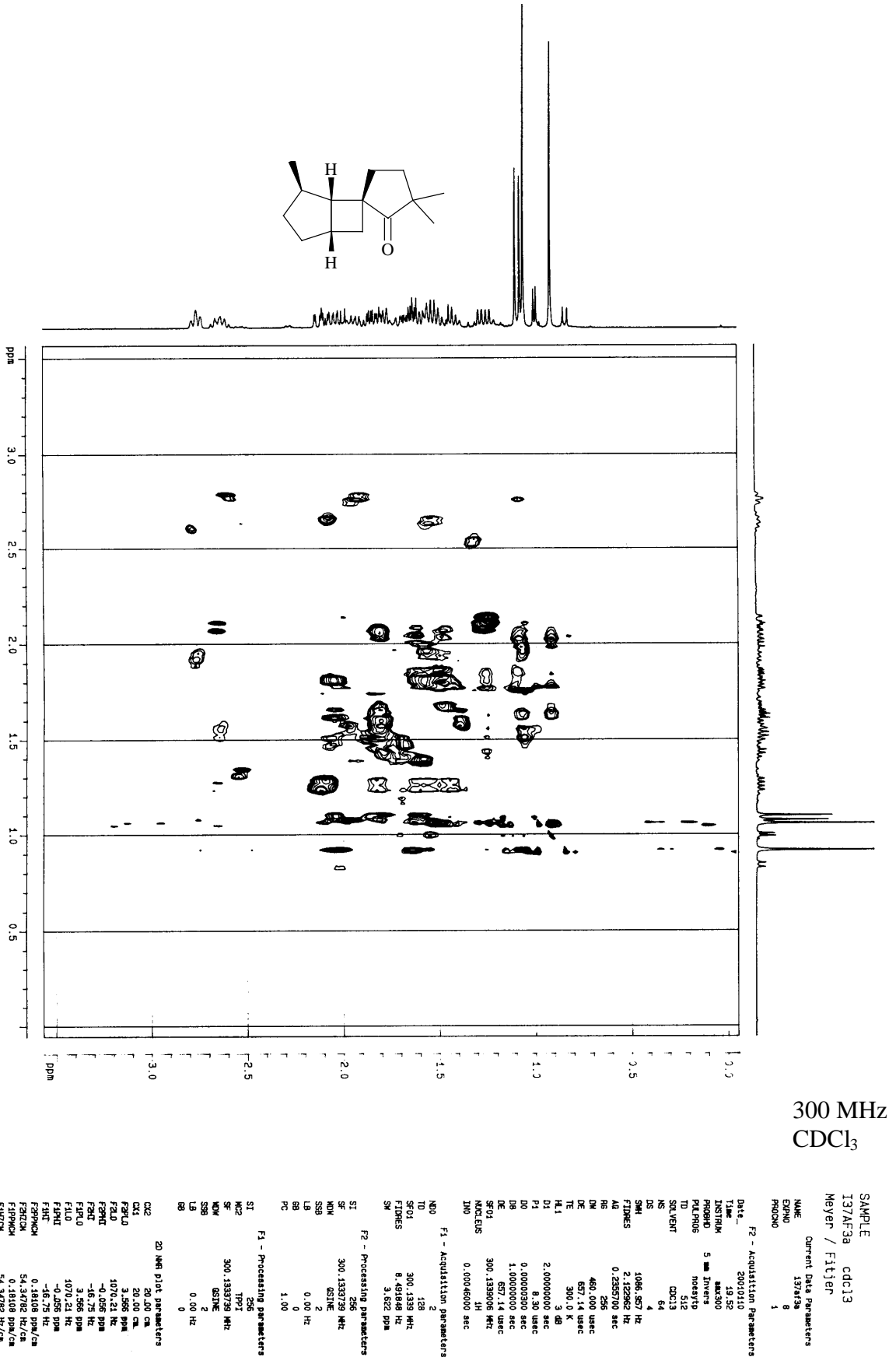


Abb. 128: NOESY-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]-heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on}

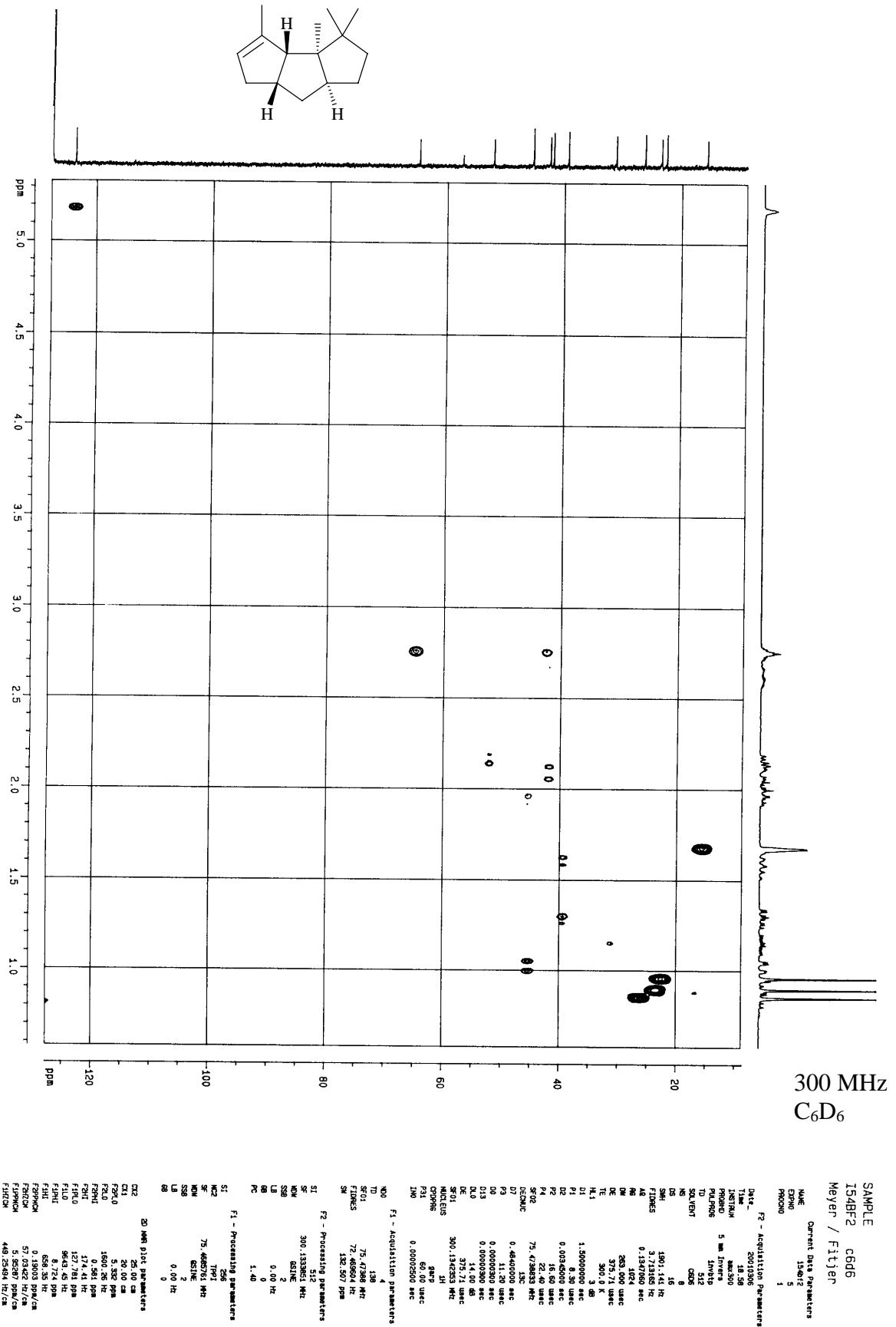


Abb. 129: HMQC-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (119)

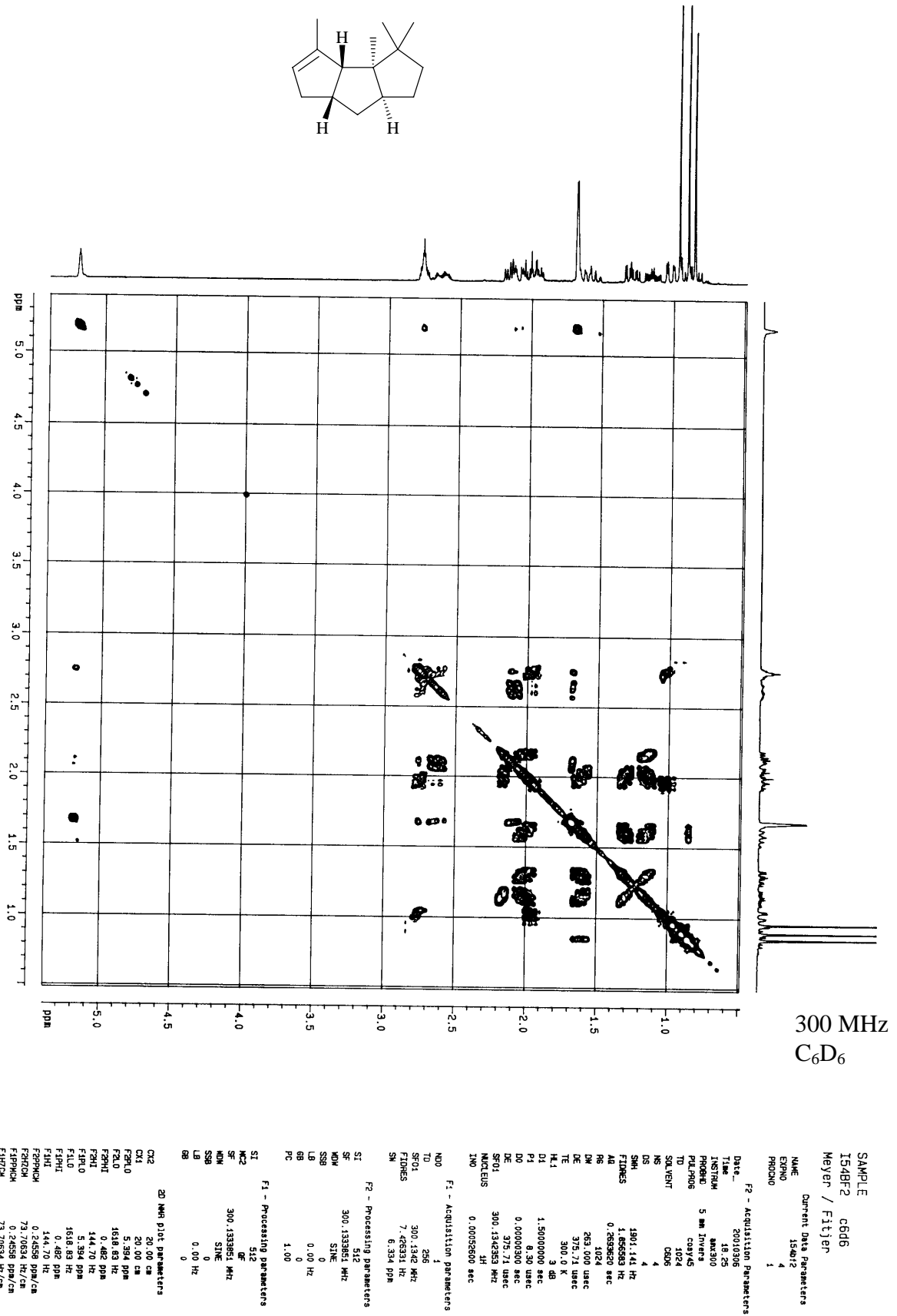


Abb. 130: COSY-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**119**)

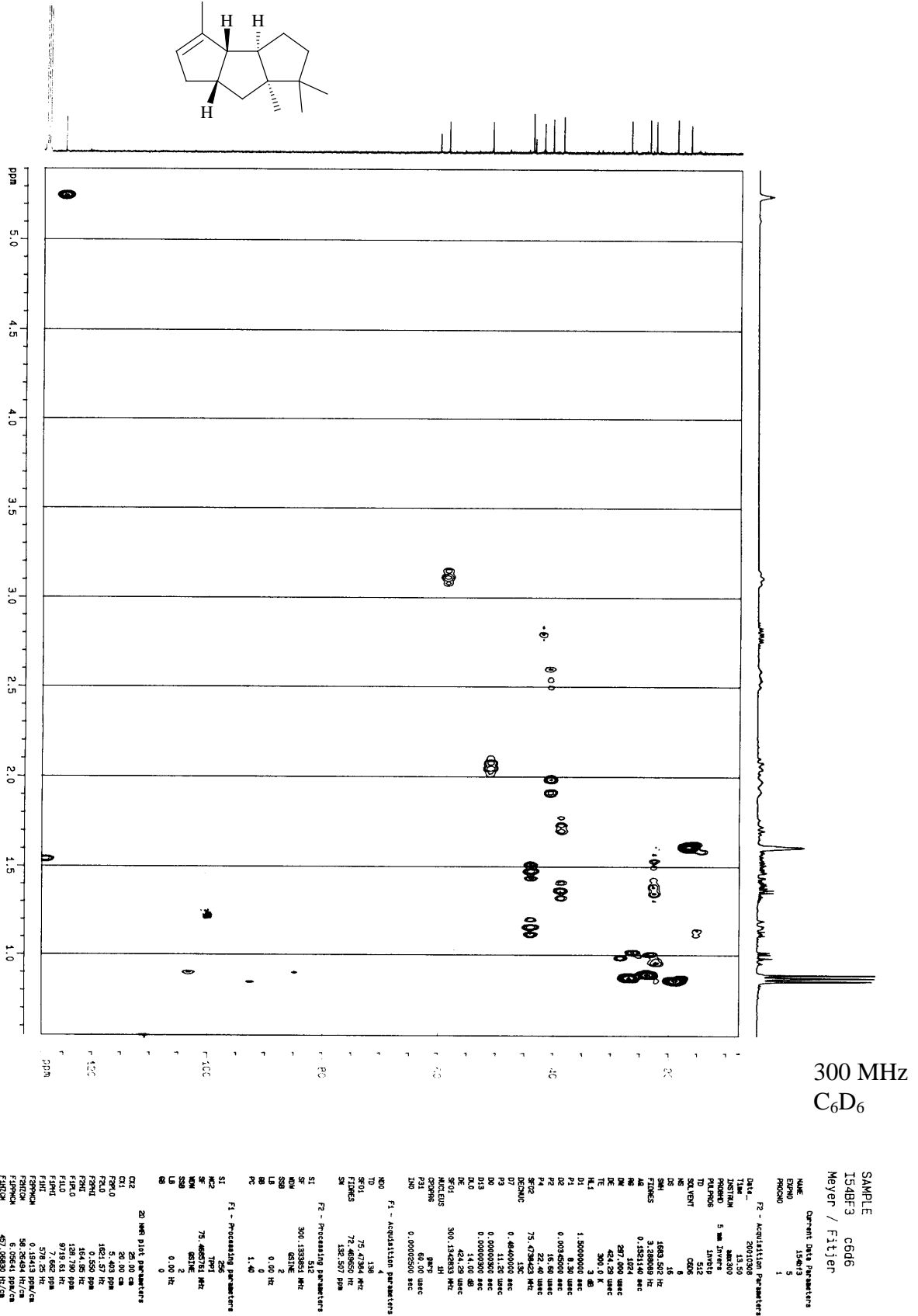


Abb. 131: HMQC-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (120)

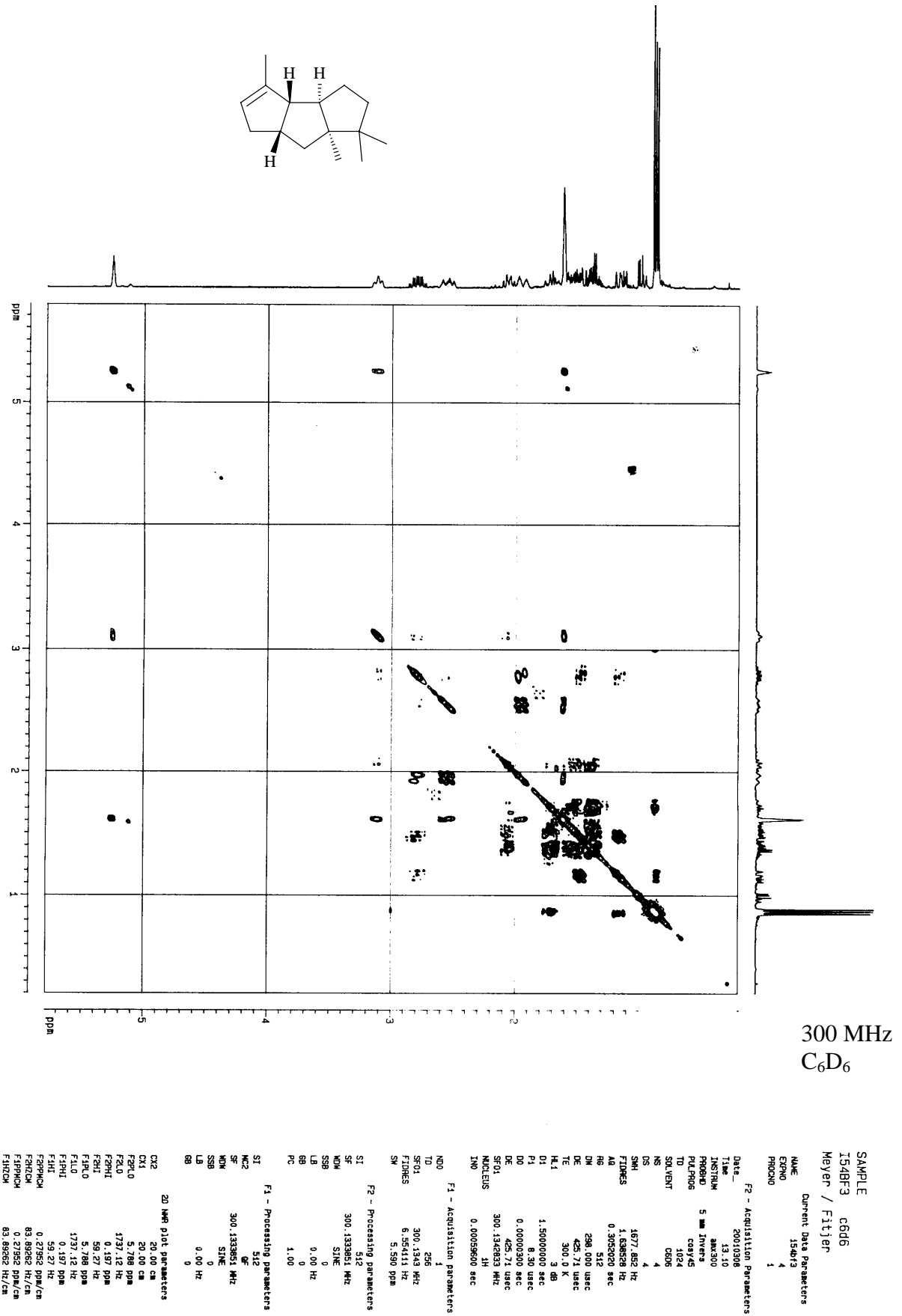


Abb. 132: COSY-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**120**)

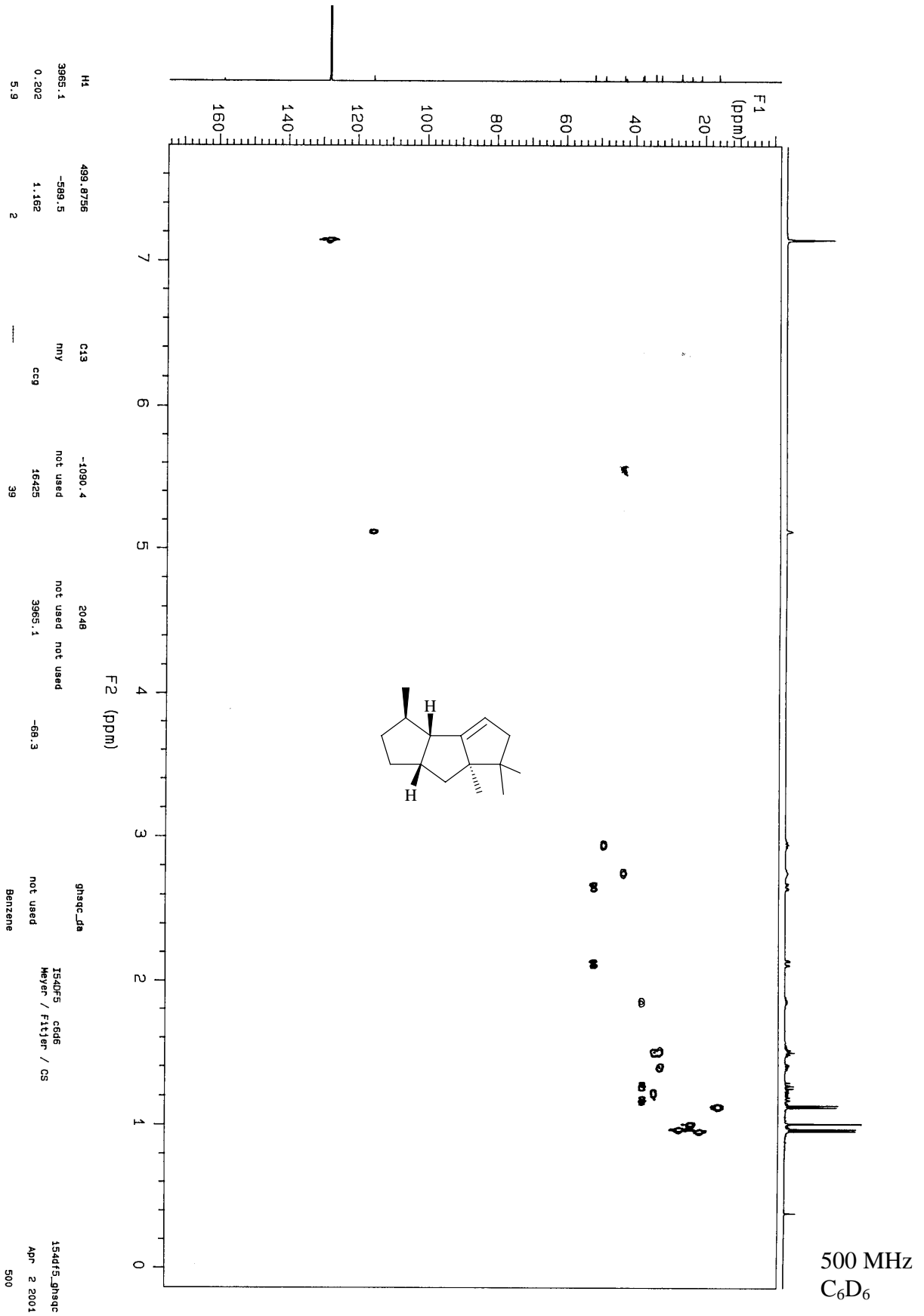


Abb. 133: HMBC-Spektrum von (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclo-penta[a]pentalen (**118**)

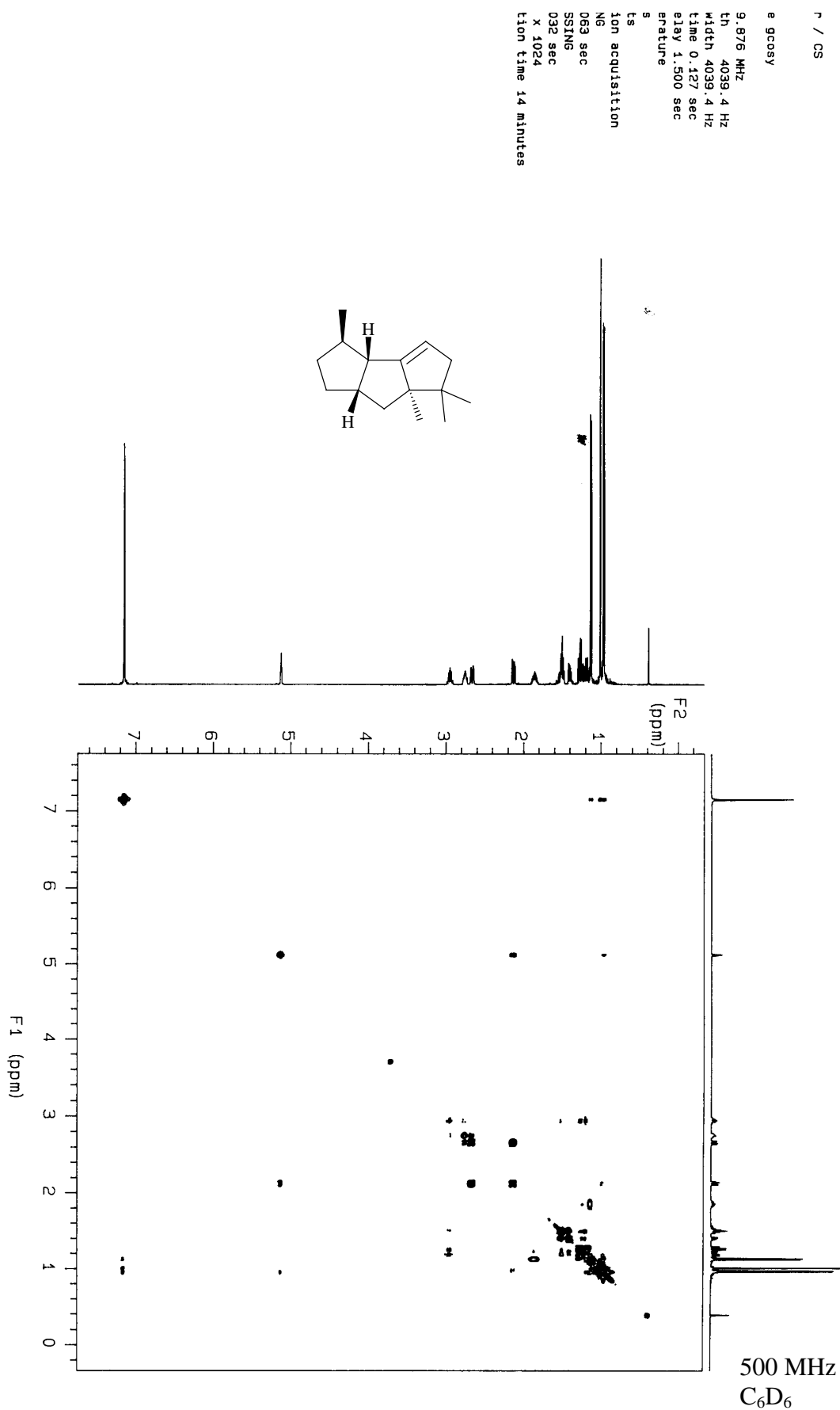


Abb. 134: COSY-Spektrum von (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclo-penta[a]pentalen (**118**)

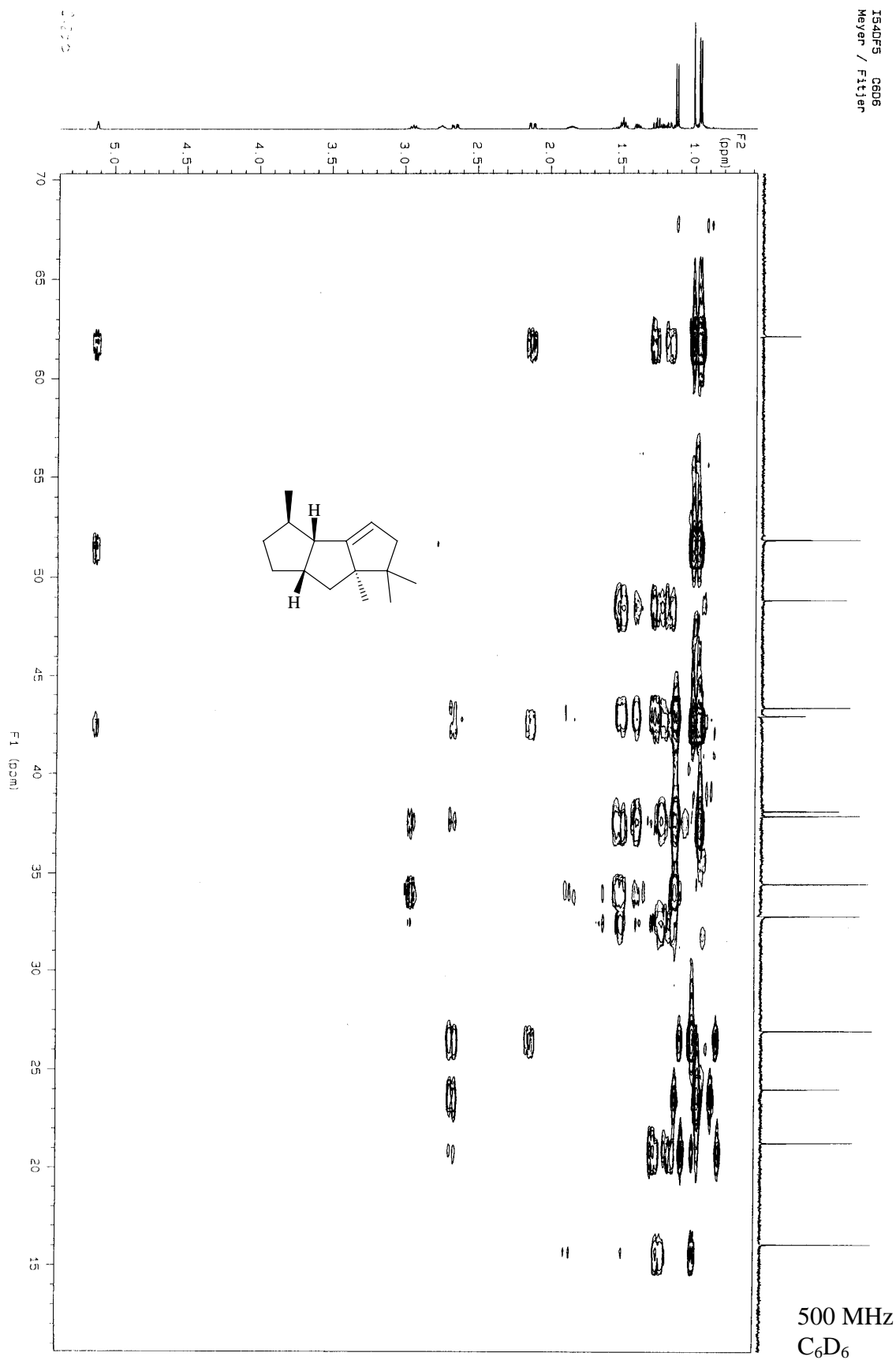


Abb. 135: HMBC-Spektrum von (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclo-penta[a]pentalen (**118**)

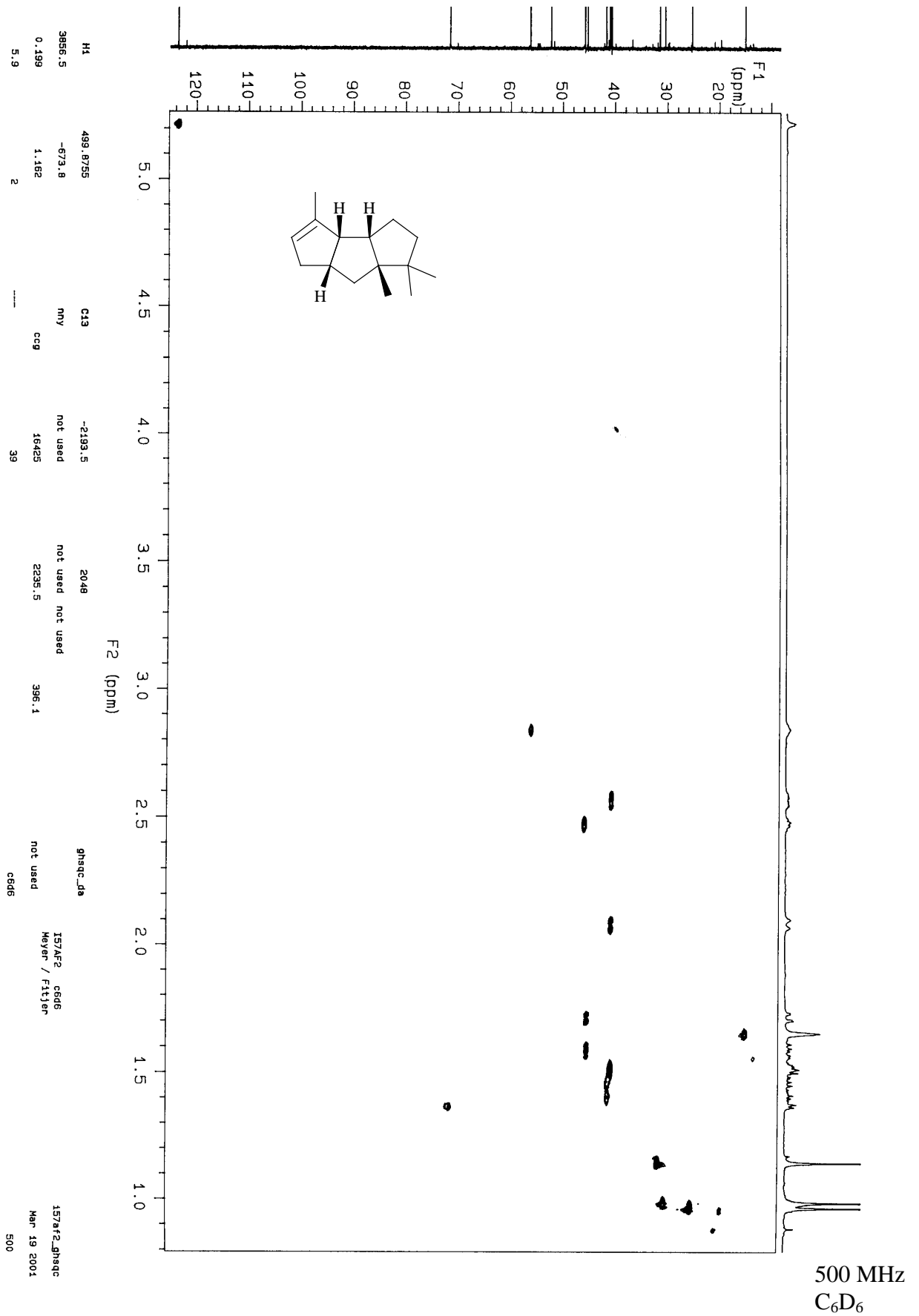


Abb. 136: HMBC-Spektrum von (3aR*,3bS*,6aR*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**110**)

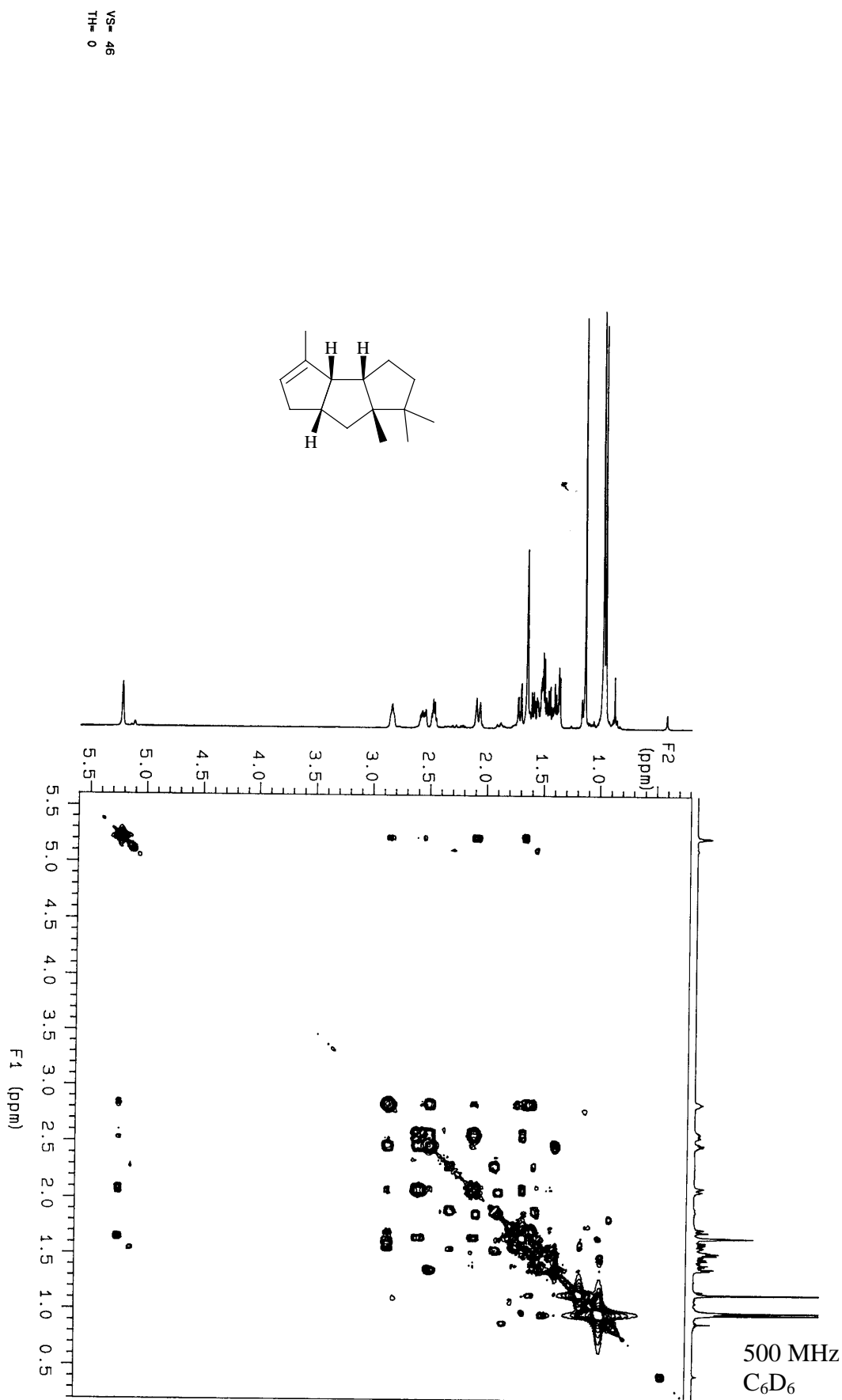


Abb. 137: COSY-Spektrum von (3aR*,3bS*,6aR*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**110**)

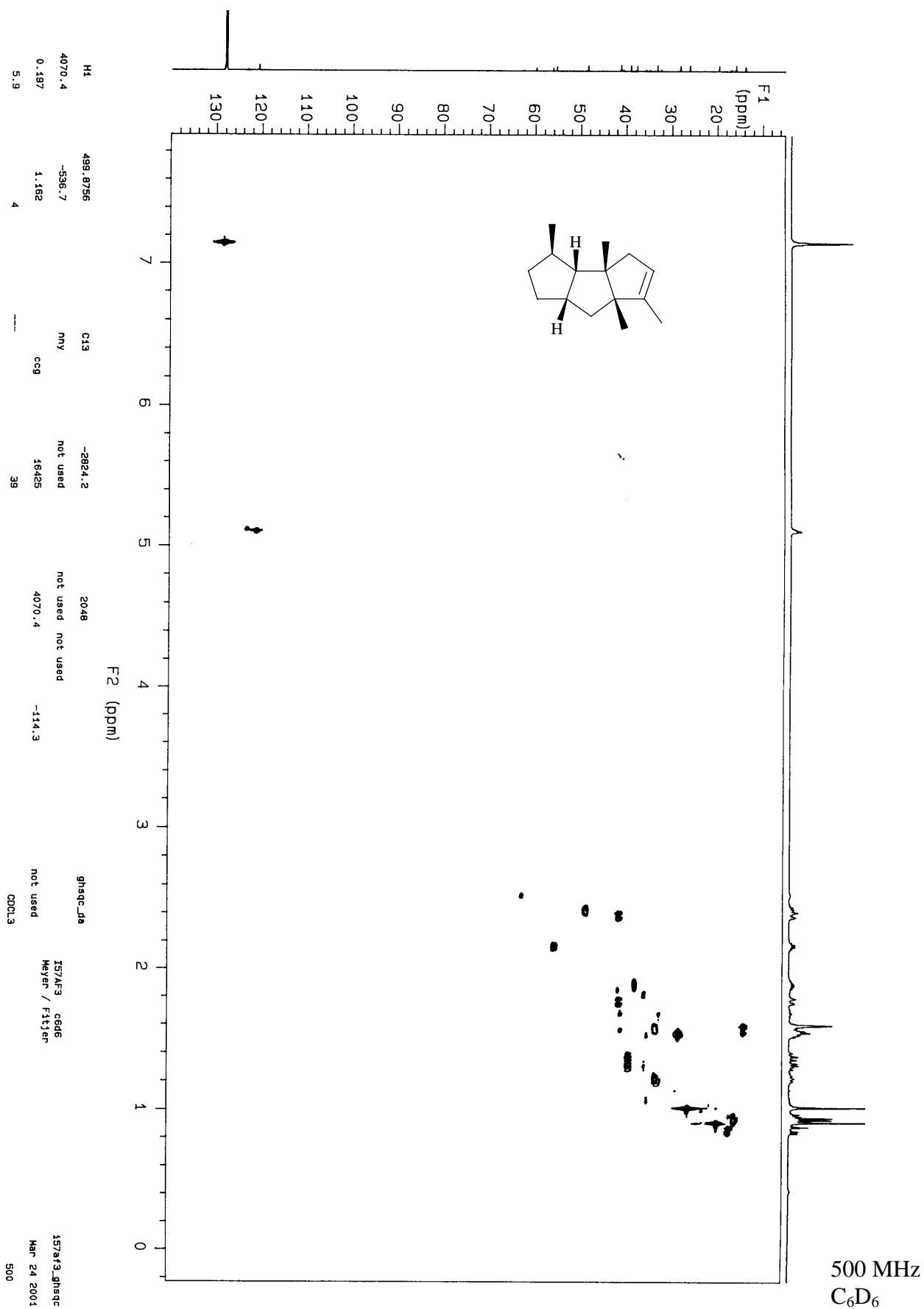


Abb. 138: HMBC-Spektrum von (3R*,3aS*, 3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**111**)

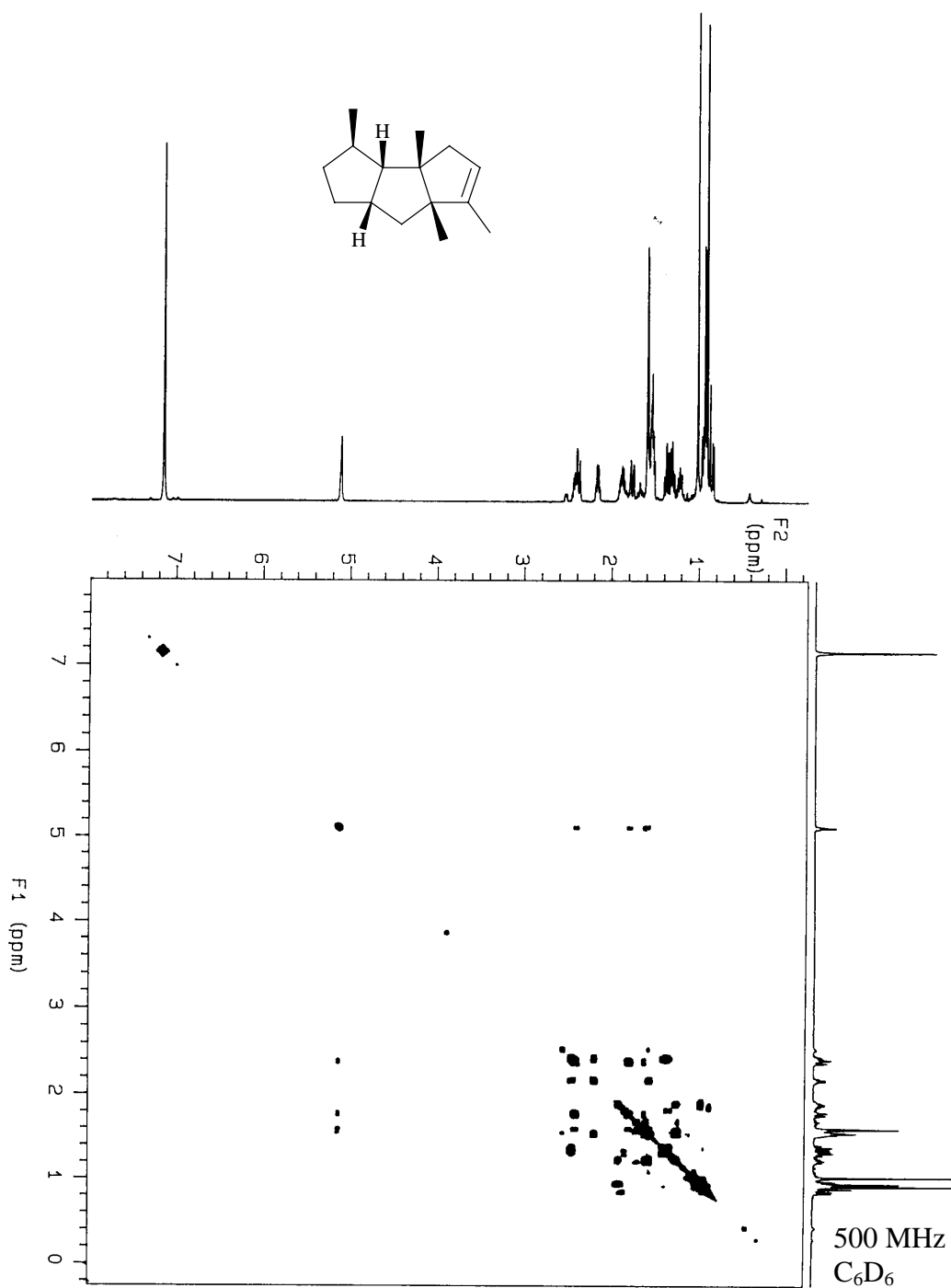


Abb. 139: COSY-Spektrum von (3R*,3aS*, 3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**111**)

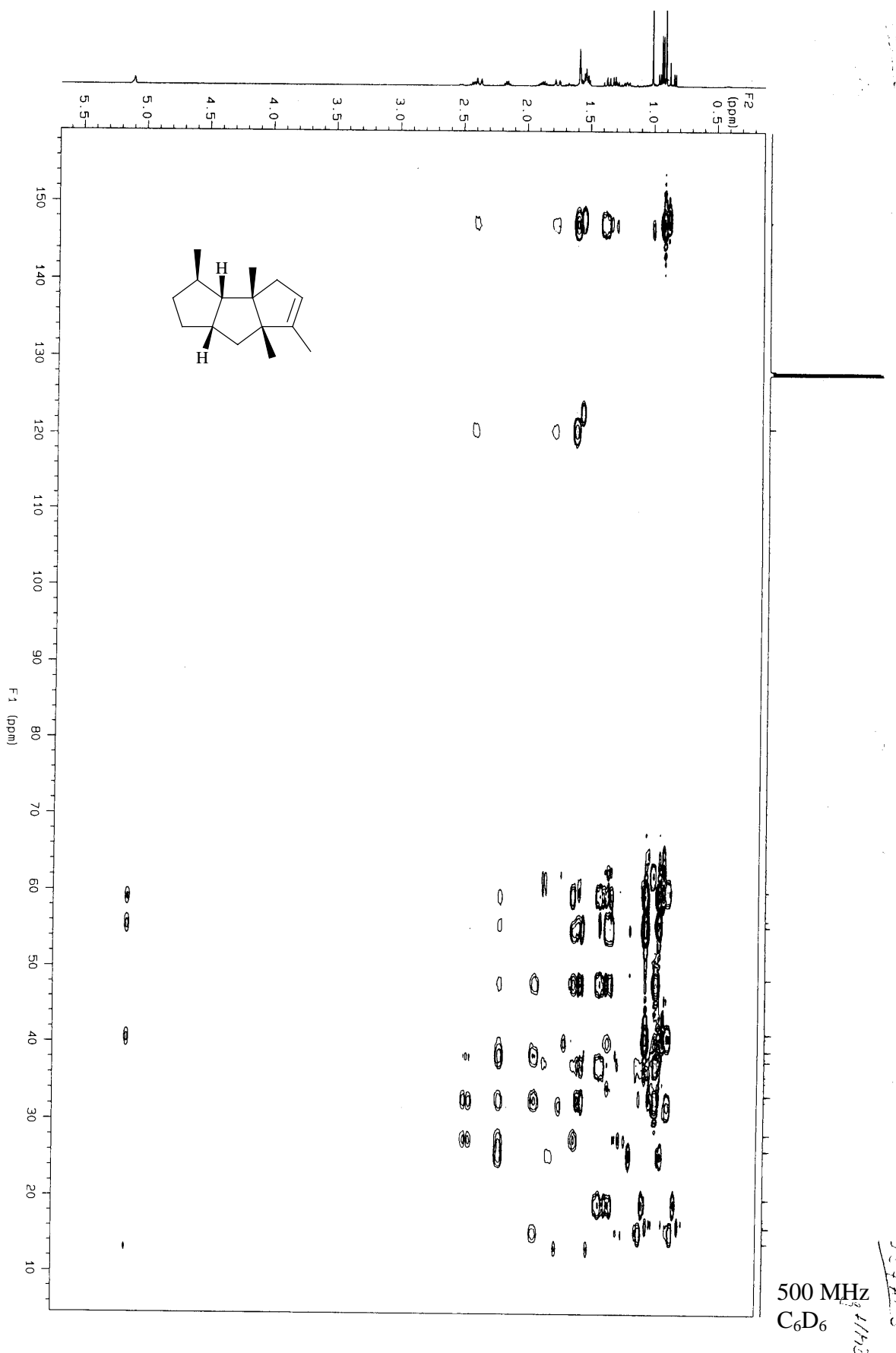


Abb. 140: HMBC-Spektrum von (3R*,3aS*, 3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**111**)

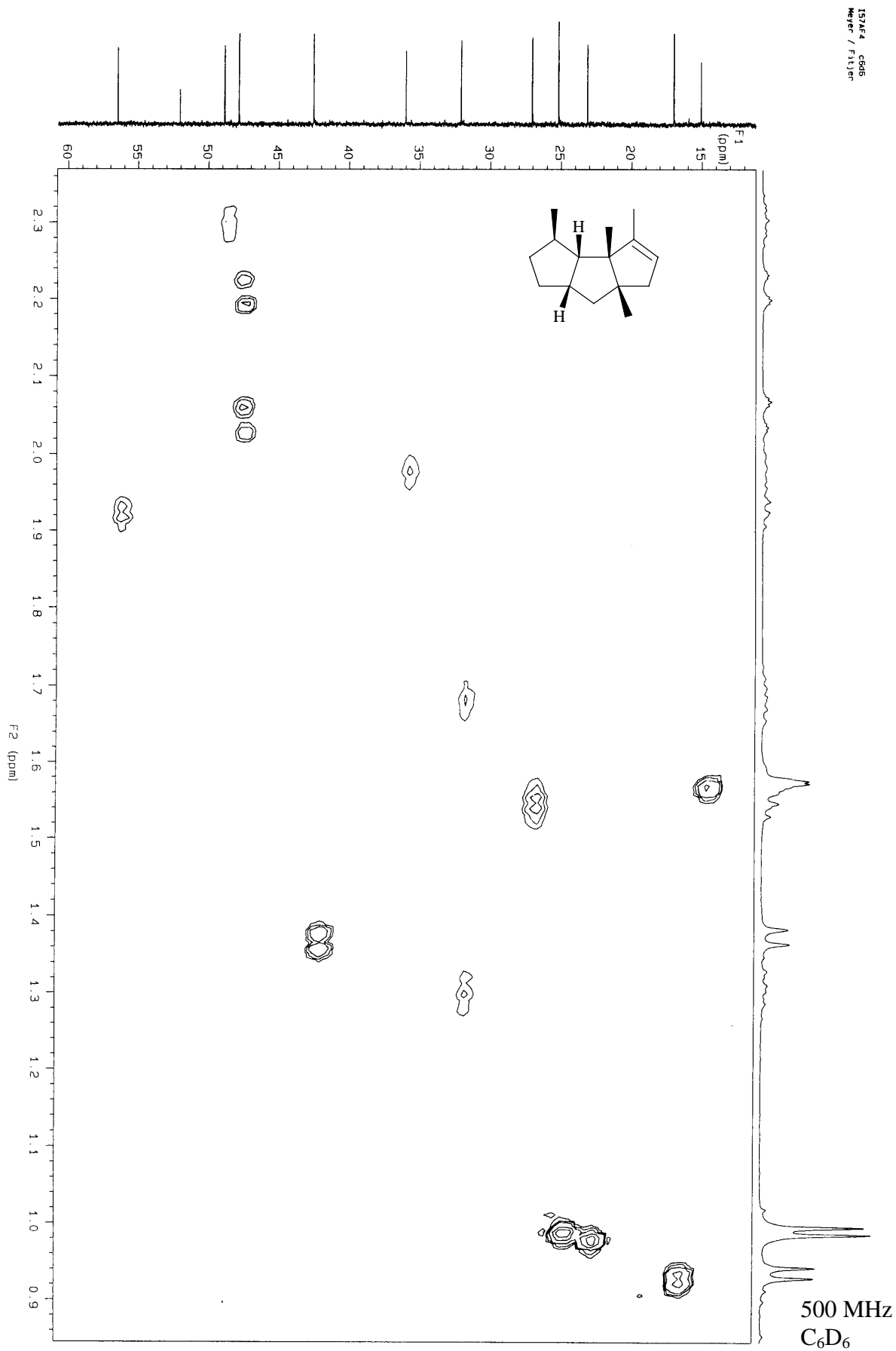


Abb. 141: HMQC-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**112**)

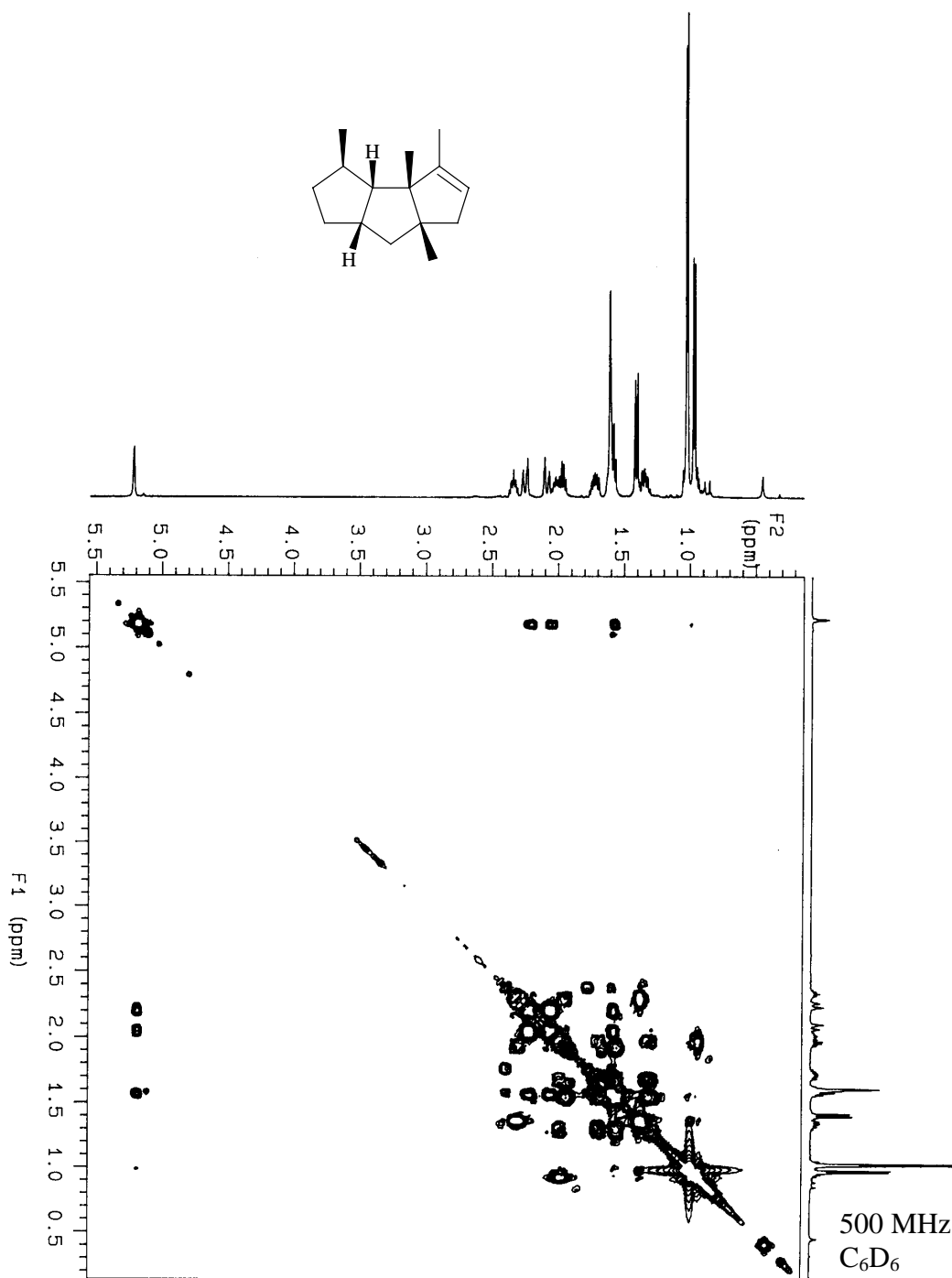


Abb. 142: COSY-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**112**)

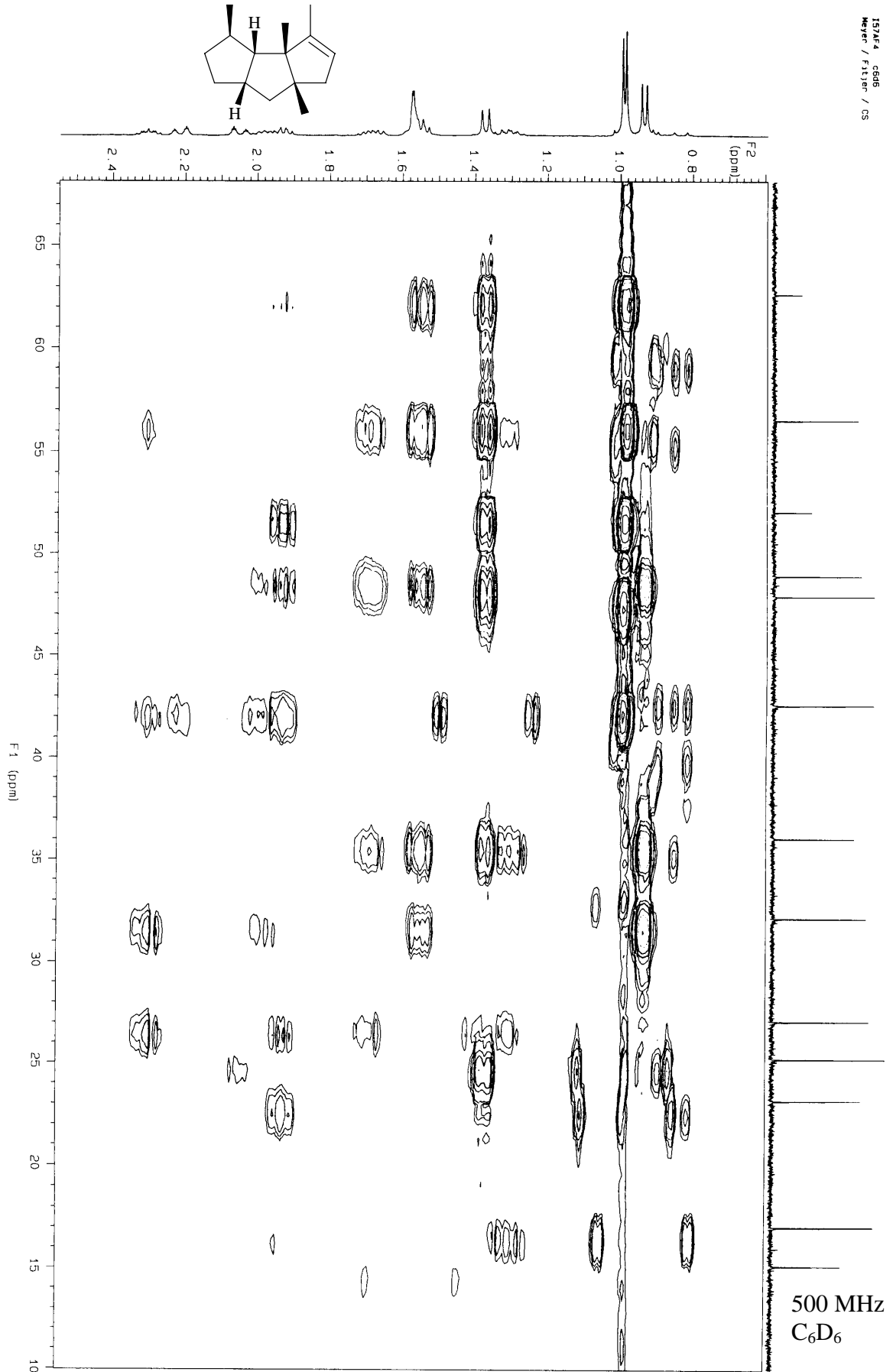


Abb. 143: HMBC-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**112**)

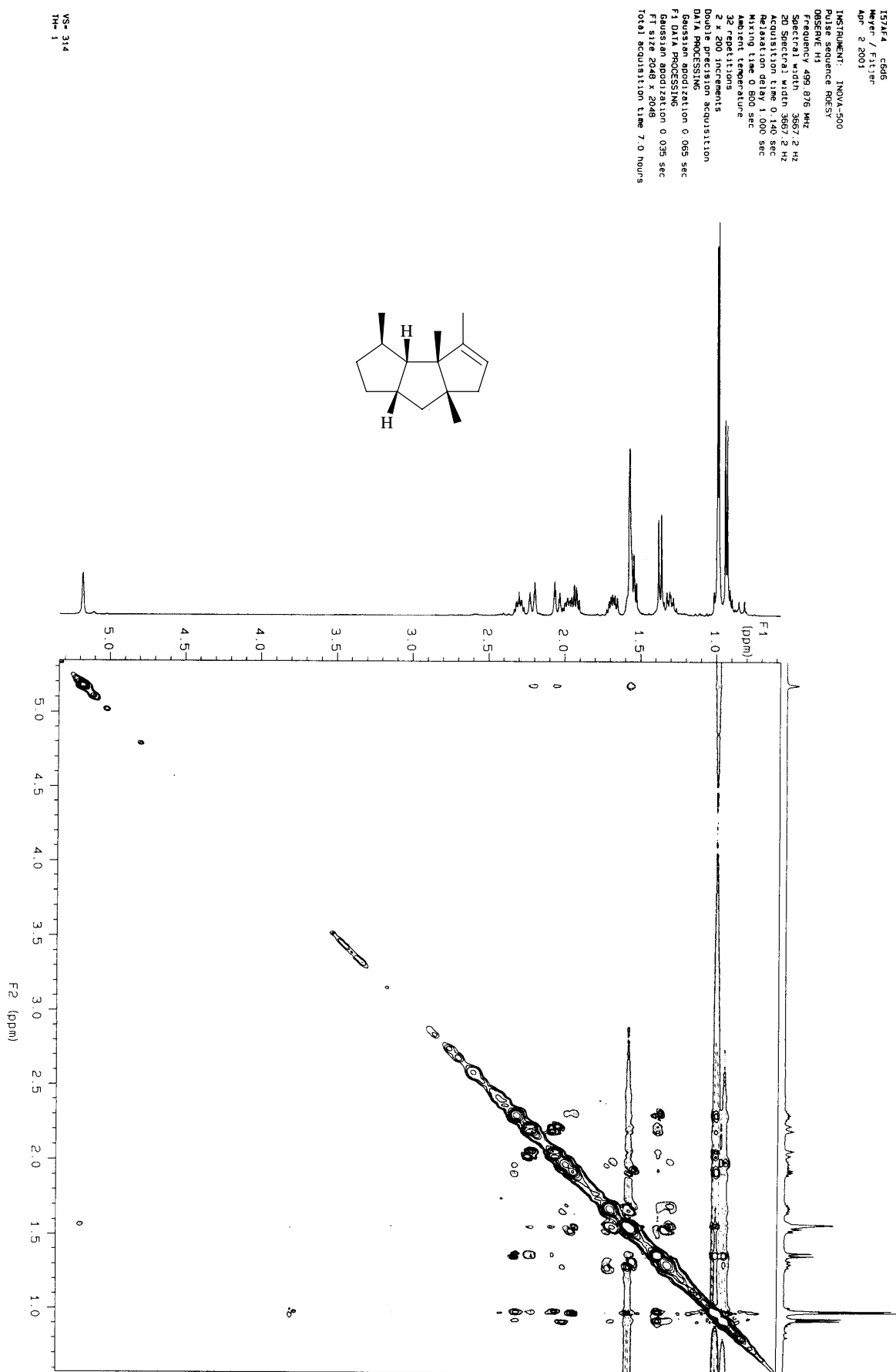


Abb. 144: NOESY-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**112**)

Abbildungsverzeichnis

		Seite
Abb. 1:	IR-Spektrum von 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (51)	96
Abb. 2:	IR-Spektrum von 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (24)	96
Abb. 3:	IR-Spektrum von 5,6,6-Trimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (25)	97
Abb. 4:	IR-Spektrum von (3aR*,6aR*)-3a,6a-Dimethylhexahydro-pentalen-1-on (30)	97
Abb. 5:	IR-Spektrum von 2,2-Dimethylbicyclobutyliden (26)	98
Abb. 6:	IR-Spektrum von 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (62)	98
Abb. 7:	IR-Spektrum von 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (63)	99
Abb. 8:	IR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-9-oxa-dispiro[3.0.3.1]nonan (64)	99
Abb. 9:	IR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (27)	100
Abb. 10:	IR-Spektrum von 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (67)	100
Abb. 11:	IR-Spektrum von 6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-on (50)	101
Abb. 12:	IR-Spektrum von 5-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (21)	101
Abb. 13:	IR-Spektrum von (5R*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (23a)	102
Abb. 14:	IR-Spektrum von (5S*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (23b)	102
Abb. 15:	IR-Spektrum von (5R*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (22a)	103
Abb. 16:	IR-Spektrum von (5S*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (22b)	103
Abb. 17:	IR-Spektrum von 1,1-Bis(phenylseleno)-2,2-Dimethylcyclobutan (48)	104
Abb. 18:	IR-Spektrum von (1R*,2S*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan (40)	104
Abb. 19:	IR-Spektrum von (1R*,2R*5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan (91)	105
Abb. 20:	IR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro[(1R*,4S*,5R*,6S*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (92)	105
Abb. 21:	IR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro[(1R*,4S*,5R*,6R*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (89)	106
Abb. 22:	IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4-Methyl-spiro-{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (87) und (1R*,2R*,5R*,6S*)-2-Methyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (93)	106

Abb. 23:	IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4-Methyl-spiro{ bicyclo- [3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on } (88)	107
Abb. 24:	IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro- { bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on } (95)	107
Abb. 25:	IR-Spektrum von (1R*,2R*,5R*,6S*)-2,3',3'-Trimethyl-spiro { bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on } (96)	108
Abb. 26:	IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro- { bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on } (94)	108
Abb. 27:	IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl- spiro{ bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol } (45)	109
Abb. 28:	IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*,2'R*)-4,2',3',3'-Tetramethyl- spiro{ bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol } (44)	109
Abb. 29:	IR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*,2'R*)-4,2',3',3'- Tetramethyl-spiro{ bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol } (41) und (1R*,4S*,5R*,6R*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{ bicyclo- [3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on } (42)	110
Abb. 30:	IR-Spektrum von 1-[(1'-Phenylseleno)cyclobutyl]-2,2-dimethyl- cyclobutan-1-ol (76)	110
Abb. 31:	IR-Spektrum von 2,2-Dimethyl-bicyclobutyl-1'-en-1-ol (78)	111
Abb. 32:	IR-Spektrum von 1-[(1'-Phenylseleno)-2',2'-dimethylcyclo- butyl]cyclobutan-1-ol (49)	111
Abb. 33:	¹ H-NMR-Spektrum von 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (51)	112
Abb. 34:	¹ H-NMR-Spektrum von 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (24)	112
Abb. 35:	¹ H-NMR-Spektrum von 5,6,6-Trimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (25)	113
Abb. 36:	¹ H-NMR-Spektrum von (3aR*,6aR*)-3a,6a-Dimethylhexahydro- pentalen-1-on (30)	113
Abb. 37:	¹ H-NMR-Spektrum von 6,6a-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro- pentalen (60)	114
Abb. 38:	¹ H-NMR-Spektrum von 2,2-Dimethylbicyclobutyliden (26)	114
Abb. 39:	¹ H-NMR-Spektrum von 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2- on (62)	115
Abb. 40:	¹ H-NMR-Spektrum von 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2- on (63)	115
Abb. 41:	¹ H-NMR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-9-oxa-dispiro[3.0.3.1]nonan (64)	116

Abb. 42:	¹ H-NMR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (27)	116
Abb. 43:	¹ H-NMR-Spektrum von 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (67)	117
Abb. 44:	¹ H-NMR-Spektrum von 6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-on (50)	117
Abb. 45:	¹ H-NMR-Spektrum von 5-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (21)	118
Abb. 46:	¹ H-NMR-Spektrum von (5R*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]- octan-5-ol (23a)	118
Abb. 47:	¹ H-NMR-Spektrum von (5S*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]- octan-5-ol (23b)	119
Abb. 48:	¹ H-NMR-Spektrum von (5R*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (22a)	119
Abb. 49:	¹ H-NMR-Spektrum von (5S*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (22b)	120
Abb. 50:	¹ H-NMR-Spektrum von 1,1-Bis(phenylseleno)-2,2-Dimethylcyclo- butan (48)	120
Abb. 51:	¹ H-NMR-Spektrum von (1R*,2S*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl- bicyclo[3.2.0]heptan (40)	121
Abb. 52:	¹ H-NMR-Spektrum von (1R*,2R*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methyl- bicyclo[3.2.0]heptan (91)	121
Abb. 53:	¹ H-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro- [(1R*,4S*,5R*,6S*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (92)	122
Abb. 54:	¹ H-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro- [(1R*,4S*,5R*,6R*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (89)	122
Abb. 55:	¹ H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4-Methyl-spiro {bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (87) und (1R*,2R*,5R*,6S*)- 2-Methyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (93)	123
Abb. 56:	¹ H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4-Methyl-spiro- {bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (88)	123
Abb. 57:	¹ H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4,3',3'-Trimethyl- spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (95)	124
Abb. 58:	¹ H-NMR-Spektrum von (1R*,2R*,5R*,6S*)-2,3',3'-Trimethyl-spiro {bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (96)	124
Abb. 59:	¹ H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl- spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (94)	125
Abb. 60:	¹ H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-2'-Methylen- 4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan} (104)	125
Abb. 61:	¹ H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-2'-Methylen-	126

	4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan} (103)	
Abb. 62:	¹ H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*,2'S*)-4,2',3',3'- Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (45)	126
Abb. 63:	¹ H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*,2'R*)-4,2',3',3'- Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (44)	127
Abb. 64:	¹ H-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*,2'R*)-4,2',3',3'- Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (41) und (1R*,4S*,5R*,6R*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo- [3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (42)	127
Abb. 65:	¹ H-NMR-Spektrum von 1-[(1'-Phenylseleno)cyclobutyl]-2,2-di- methylcyclobutan-1-ol (76)	128
Abb. 66:	¹ H-NMR-Spektrum von 2,2-Dimethyl-bicyclobutyl-1'-en-1-ol (78)	128
Abb. 67:	¹ H-NMR-Spektrum von 1-[(1'-Phenylseleno)-2',2'-di- methylcyclobutyl]cyclobutan-1-ol (49)	129
Abb. 68:	¹ H-NMR-Spektrum von 116/117	129
Abb. 69:	¹ H-NMR-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (119)	130
Abb. 70:	¹ H-NMR-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (120)	130
Abb. 71:	¹ H-NMR-Spektrum von (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetra- methyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (118)	131
Abb. 72:	¹ H-NMR-Spektrum von (3R*,3bS*,6aS*)- und (3R*,3bR*,6aR*)- 3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta- [a]pentalen (108/109)	131
Abb. 73:	¹ H-NMR-Spektrum von (3aR*,3bS*,6aR*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (110)	132
Abb. 74:	¹ H-NMR-Spektrum von (3R*,3aS*, 3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (111)	132
Abb. 75:	¹ H-NMR-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7, 7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (112)	133
Abb. 76:	¹³ C-NMR-Spektrum von 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (51)	134
Abb. 77:	¹³ C-NMR-Spektrum von 6,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (24)	134
Abb. 78:	¹³ C-NMR-Spektrum von 5,6,6-Trimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (25)	135
Abb. 79:	¹³ C-NMR-Spektrum von (3aR*;6aR*)-3a,6a-Dimethylhexahydro-	135

	pentalen-1-on (30)	
Abb. 80:	¹³ C-NMR-Spektrum von 6,6a-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (60)	136
Abb. 81:	¹³ C-NMR-Spektrum von 2,2-Dimethylbicyclobutyliden (26)	136
Abb. 82:	¹³ C-NMR-Spektrum von 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (62)	137
Abb. 83:	¹³ C-NMR-Spektrum von 3,3,2',2'-Tetramethyl-bicyclobutyliden-2-on (63)	137
Abb. 84:	¹³ C-NMR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-9-oxa-dispiro[3.0.3.1]-nonan (64)	138
Abb. 85:	¹³ C-NMR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (27)	138
Abb. 86:	¹³ C-NMR-Spektrum von 8,8-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-on (67)	139
Abb. 87:	¹³ C-NMR-Spektrum von 6-Methyl-spiro[3.4]octan-5-on (50)	139
Abb. 88:	¹³ C-NMR-Spektrum von 5-Methyl-spiro[3.4]octan-5-ol (21)	140
Abb. 89:	¹³ C-NMR-Spektrum von (5R*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]-octan-5-ol (23a)	140
Abb. 90:	¹³ C-NMR-Spektrum von (5S*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (23b)	141
Abb. 91:	¹³ C-NMR-Spektrum von (5R*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]-octan-5-ol (22a)	141
Abb. 92:	¹³ C-NMR-Spektrum von (5S*,6R*)-6-Methyl-spiro[3.4]-octan-5-ol (22b)	142
Abb. 93:	¹³ C-NMR-Spektrum von 1,1-Bis[phenylseleno]-2,2-Dimethylcyclobutan (48)	142
Abb. 94:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1R*,2S*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methylbicyclo[3.2.0]heptan (40)	143
Abb. 95:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1R*,2R*,5R*)-7-Cyclobutyliden-2-methylbicyclo[3.2.0]heptan (91)	143
Abb. 96:	¹³ C-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,4S*,5R*,6S*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (92)	144
Abb. 97:	¹³ C-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,4S*,5R*,6R*)-2-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (89)	144
Abb. 98:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4-Methyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (87) und	145

	(1R*,2R*,5R*,6S*)-2-Methyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (93)	
Abb. 99:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4-Methyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (88)	145
Abb. 100:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (95)	146
Abb. 101:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1R*,2R*,5R*,6S*)-2,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (96)	146
Abb. 102:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (94)	147
Abb. 103:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-2'-Methylen-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan} (104)	147
Abb. 104:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-2'-Methylen-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan} (103)	148
Abb. 105:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (45)	148
Abb. 106:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*,2'R*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (44)	149
Abb. 107:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*,2'R*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (41) und (1R*,4S*,5R*,6R*,2'S*)-4,2',3',3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (42)	149
Abb. 108:	¹³ C-NMR-Spektrum von 1-[(1'-Phenylseleno)cyclobutyl]-2,2-dimethylcyclobutan-1-ol (76)	150
Abb. 109:	¹³ C-NMR-Spektrum von 2,2-Dimethyl-bicyclobutyl-1'-en-1-ol (78)	150
Abb. 110:	¹³ C-NMR-Spektrum von 1-[(1'-Phenylseleno)-2',2'-dimethylcyclobutyl]cyclobutan-1-ol (49)	151
Abb. 111:	¹³ C-NMR-Spektrum von 116/117	151
Abb. 112:	¹³ C-NMR-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (119)	152
Abb. 113:	¹³ C-NMR-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (120)	152
Abb. 114:	¹³ C-NMR-Spektrum von (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (118)	153

Abb. 115:	^{13}C -NMR-Spektrum von (3R*,3bS*,6aS*)- und (3R*,3bR*,6aR*)-3,6,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (108/109)	153
Abb. 116:	^{13}C -NMR-Spektrum von (3aR*,3bS*,6aR*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (110)	154
Abb. 117:	^{13}C -NMR-Spektrum von (3R*,3aS*, 3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (111)	154
Abb. 118:	^{13}C -NMR-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (112)	155
Abb. 119:	HMQC-Spektrum von (5R*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (23a)	156
Abb. 120:	HMQC-Spektrum von (5S*,6R*)-5,6-Dimethyl-spiro[3.4]octan-5-ol (23b)	157
Abb. 121:	HMQC-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (95)	158
Abb. 122:	COSY-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6R*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (95)	159
Abb. 123:	HMQC-Spektrum von (1R*,2R*,5R*,6S*)-2,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (96)	160
Abb. 124:	COSY-Spektrum von (1R*,2R*,5R*,6S*)-2,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.1.1]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (96)	161
Abb. 125:	HMQC-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (94)	162
Abb. 126:	COSY-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (94)	163
Abb. 127:	HMBC-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (94)	164
Abb. 128:	NOESY-Spektrum von (1R*,4S*,5R*,6S*)-4,3',3'-Trimethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (94)	165
Abb. 129:	HMQC-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (119)	166
Abb. 130:	COSY-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,3a,4-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (119)	167
Abb. 131:	HMQC-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetra-	168

	methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (120)	
Abb. 132:	COSY-Spektrum von (3aR*,3bR*,6aS*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (120)	169
Abb. 133:	HMQC-Spektrum von (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetra- methyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (118)	170
Abb. 134:	COSY-Spektrum von (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetra- methyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (118)	171
Abb. 135:	HMBC-Spektrum von (3R*,3aS*,6aR*,7aR*)-3,6,6,6a-Tetra- methyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (118)	172
Abb. 136:	HMQC-Spektrum von (3aR*,3bS*,6aR*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (110)	173
Abb. 137:	COSY-Spektrum von (3aR*,3bS*,6aR*,7aS*)-1,1,4,7a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (110)	174
Abb. 138:	HMQC-Spektrum von (3R*,3aS*, 3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (111)	175
Abb. 139:	COSY-Spektrum von (3R*,3aS*, 3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (111)	176
Abb. 140:	HMBC-Spektrum von (3R*,3aS*, 3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,6,6a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (111)	177
Abb. 141:	HMQC-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a,-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (112)	178
Abb. 142:	COSY-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (112)	179
Abb. 143:	HMBC-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (112)	180
Abb. 144:	NOESY-Spektrum von (3R*,3aS*,3bS*,6aS*,7aS*)-3,3b,4,6a-Tetra- methyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (112)	181

Literaturverzeichnis

- 1 (a) Whitesell, J. K.; Matthews, R. S.; Helbing, H. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 784 – 786.
(b) Paquette, L. A.; Leone-Bay, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7352 – 7358.
- 2 Wong, H. N. C. In *Methods of Organic Chemistry* (Houben-Weyl); de Meijere, A., Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1997**,; Vol. E 17e, S. 495 ff.
- 3 Fitjer, L.; Gerke, R.; Anger, T. *Synthesis* **1994**, 893 – 894.
- 4 El-Hachach, N.; Fischbach, M.; Gerke, R.; Fitjer, L. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6119 – 6128.
- 5 Mandelt, K.; Fitjer, L. *Synthesis* **1998**, 1523 – 1526.
- 6 Mandelt, K. Dissertation, Universität Göttingen, **2000**.
- 7 Anger, T.; Graalman, O.; Schröder, H.; Gerke, R.; Kaiser, U.; Fitjer, L.; Noltemeyer, M. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10713 - 10720.
- 8 (a) Anderson, W. K.; Veysogen, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2267 - 2268.
(b) Everett, J. W.; Garratt, P. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1972**, 642.
- 9 Fitjer, L.; Kanschik, A.; Majewski, M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5277 - 5280.
- 10 Fitjer, L.; Majewski, M.; Kanschik, A. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1263 - 1264.
- 11 Fitjer, L.; Majewski, M.; Kanschik, A. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5525 - 5528.
- 12 Fitjer, L.; Kanschik, A.; Majewski, M. *NATO Adv. Study Inst. Ser. C* **273**, **1989**, 431 – 437.

-
- 13 Fitjer, L.; Monzó-Oltra, H.; Noltemeyer, M. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1534 – 1536;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1991**, *30*, 1492 – 1494.
- 14 Fitjer, L.; Monzó-Oltra, H. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6171 – 6173.
- 15 Takeda, R.; Naoki, H.; Iwashita, T.; Hirose, Y. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *52*, 5307-
5310.
- 16 Die Synthese eines Stereoisomers ist beschrieben: Solaja, B.; Huguet, J.; Karpf, M.:
Dreiding, A. S. *Tetrahedron* **1987**, *53*, 4875 – 4886.
- 17 (a) Hansen, H. P.; Abraham, W. R.; *Tetrahedron*, **1988**, *44*, 2175 - 2180.
(b) Metha, G.; Rao Karra, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1367 - 1368.
(c) Clieve, D. L. J.; Magnuson, S. R.; Manning, H. W.; Mayhew, D. L. *J. Org. Chem.*
1996, *61*, 2095 - 2108.
- 18 Meyers, A. I.; Bienz, S. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 791 – 798 und dort angegebene
Literatur.
- 19 Weiser, Dissertation, Universität Göttingen **1994**.
- 20 Weiser, J.; Holthausen, M. C.; Fitjer, L. *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 1265 – 1281.
- 21 Quantum Chemistry Programm Exchange (OCPE), University of Indiana,
Bloomington, IN 47405.
- 22 Dowd, P.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, *114*, 10084 - 10085.
Dowd, P.; Zhang, W.; Geib, S. *J. Tetrahedron* 1995, *51*, 3435 - 3454.
- 23 Fitjer L.; Quabeck, U. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 855 - 864.
- 24 Fitjer, L.; Wehle, D.; Scheuermann, H. –*J. Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1162 – 1173.

-
- 26 Fitjer, L.; Quabeck, U. *Synthesis*, **1987**, 299 - 300.
- 26 Mayer, R.; Wenschuh, G.; Töpelmann, W. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1616.
Wilcox, C. F.; Whitney, Jr. G. C. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2933.
- 27 (a) Eliel, E. L.; Pietruiewicz; K. M. *Org. Magn. Res.* **1980**, *13*, 193 – 196.
(b) Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1987**.
- 28 Whitesell, J. K.; Matthews, R. S. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3878 - 3882.
- 29 Brown, H. C.; Hammar, W. J. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3405 - 3411.
- 30 Gassmann, P. G.; Valcho, J. J.; Proehl, G. S.; Cooper, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6519 - 6526.
- 31 Billington, D. C.; Kerr, W. J.; Pauson, P. L.; Farnocchi, C. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, 213 - 219.
- 32 Thiele, S.; Erker, G. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 201 - 207.
- 33 Whitesell, J. K.; Matthews, R. S.; Solomon, P. A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *47*, 1549 – 1552.
- 34 Haufe, G.; Wolf, A.; Schulze, K. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4719 – 4728.
- 35 Mallien, M.; Haupt, E. T. K.; tom Dieck, H. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1091 – 1092.
- 36 Baldenius, K. –U.; tom Dieck, H. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 338 – 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 305 – 307.
- 37 (a) Labar, D.; Krief, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 564 - 566.

- (b) Labar, D.; Laboureur, J. L.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *53*, 983 - 986.
- (c) Krief, A.; Dumont, W.; Laboureur, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3265 – 3268.
- (d) Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2713 - 2716.
- 38 Krief, A.; Clarembeau, M.; Cravador, A.; Dumont, W.; Hevesi, L.; Luchetti, J.; van Ende, D. *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 4793 - 4812.
- 39 Krief, A. *Tetrahedron*, **1980**, *36*, 2531 - 2640.
- 40 Fitjer, L.; Steeneeck, Ch.; Gaini-Rahimi, S.; Schröder, U.; Justus, K.; Puder, P.; Dittmer, M; Haßler, C.; Weiser, J.; Noltemeyer, M.; Teichert, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 317 - 328.
- 41 Dittmer, M. Dissertation, Universität Göttingen, **1990**.
- 42 Fitjer, L.; Kanschik, A.; Majewski, M: *Tetrahedron* **1994**, *50*, 10867 - 10878.
- 43 Olah, G. A.; Pradeep, S. I.; Prakash, G. K. S. *Synthesis*, **1986**, 513 – 531.
- 44 (a) Forsyth, D. A.; Mahmoud, S.; Giessen, B. C. *Org. Magn. Reson.* **1983**, *19*, 36 – 38.
(b) Weigand, E. W.; Schneider, H. –*J. Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 637 - 644.
(c) Holden, C. M.; Whittaker, D. *Org. Magn. Reson.* **1975**, *7*, 125 127.
(d) Lysenkov, V. I.; Pekhk, T. I.; Lippmaa, E. T.; Zheleznyak, T. L. *J. Org. Chem. USSR* **1981**, *17*, 1436 - 1445.
(e) Grover, S. H.; Marr, D. H.; Stothers, J. B.; Tan, C. T. *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1351 1361.
- 45 Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J. Simon, W. Tabellen zur Stukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Auflage, 1989.
- 46 Apt-Pulssequenz: Patt, S. L.; Shoolery, J. J. *Magn. Res.* **1982**, *46*, 535 – 539.

Danksagung

Für die Messungen der NMR-Spektren danke ich Frau Carola Zolke, Herrn Ulrich Leonhardt und Herrn Reinhard Machinek.

Dank an Dr. Frauendorf und Frau Györgi Udvarnoki für die Aufnahme der Massenspektren.

Für die Bearbeitung der Elementaranalysen bedanke ich mich bei Herrn Hambloch.

Für die Bereitstellung von ausgewählten Chemikalien, die allgegenwärtige Unterstützung und die vielen Tassen Kaffee bedanke ich mich bei Herrn Ralf Gerke.

Bei Frau Uta Kaiser bedanke ich mich für die nette Gesellschaft im Labor.

Ich danke allen Mitgliedern der Abteilung Fitjer für ihr unkompliziertes Verhalten im Labor, ihre stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima. Onno Graalman und Klaus Mandelt danke ich für die zahlreichen fördernden Diskussionen. Bei Klaus Mandelt möchte ich mich besonders für seine nette Labornachbarschaft bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank für die angenehme Ablenkung und Zerstreuung außerhalb des Labors Almut, Andi, Barney, Cörnholt, Dirk, Fred, Jochen, Katie, Melli, Sandra, Saturn, Stefan und Winny.

Ich danke Gero für sein Verständnis und die moralische Unterstützung.

Bei Sandra und Klaus möchte ich mich für das unermüdliche Korrekturlesen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir dieses Studium überhaupt erst ermöglicht haben und für ihre Unterstützung während des gesamten Studiums.

Lebenslauf

Am 10.02.1971 wurde ich, Imelda Meyer, in Emstek als Tochter von Marlene Meyer, geborene Wehry, und Clemens Meyer geboren. Von 1977 – 1981 besuchte ich die Grundschule Emstek, von 1981 – 1983 die Orientierungsstufe in Emstek und von 1983 – 1990 das Gymnasium der Liebfrauenschule in Cloppenburg, wo ich 1990 die Allgemeine Hochschulreife erwarb. Im Wintersemester 1990 nahm ich das Chemiestudium und im Wintersemester 1993 das Biologiestudium an der Georg-August-Universität in Göttingen auf. Im Juni 1995 bestand ich dort die Diplomvorprüfung im Fach Chemie, im Oktober 1995 die Diplomvorprüfung im Fach Biologie. Unter der Leitung von Prof. Dr. L. Fitjer begann ich im Dezember 1997 am Organisch Chemischen Institut in Göttingen mit meiner Diplomarbeit über das Thema „Versuche zur Darstellung acyclisch 1,1-verknüpfter Quinquecyclobutane als potentieller Vorläufer von Tetraspiranen mit einer helicalen Primärstruktur“ und legte im Oktober 1998 die Diplomprüfung im Fach Chemie ab. Seit April 1999 arbeite ich im gleichen Arbeitskreis an meiner Dissertation.