

**SYNTHESE UND UMLAGERUNG
VON BICYCLOBUTYL-1-OLEN UND SPIRO[3.4]OCTAN-5-OLEN:
EIN NEUER ZUGANG ZU (\pm)-*endo*-CAPNELLEN**

DISSERTATION

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

vorgelegt von
Klaus Mandelt
aus Göttingen

Göttingen 2000

D7

Referent: Prof. Dr. L. Fitjer

Korreferent: Prof. Dr. A. de Meijere

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2000

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. L. Fitjer in der Zeit von Juli 1997 bis September 2000 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.

Meiner Familie

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
EINLEITUNG	1
ALLGEMEINER TEIL	9
1 Synthese und Umlagerung substituierter Bicyclobutyl-1-ole	9
1.1 Synthese von 2-Methyl-, 1,2-Dimethyl- und 1,2,2- Trimethyl-cyclobutylchlorid 82a,b , 86a,b und 97	10
1.2 Generierung und Carboxylierung der Grignard-Reagenzien 21a,b , 22a,b und 23 : 2-Methyl- (81a,b), 1,2-Dimethyl- (86a,b) und 1,2,2- Trimethyl-cyclobutancarbonsäure (100)	13
1.3 Versuche zur Addition der Grignard-Reagenzien 8 , 21a,b , 22a,b und 23 an Cyclobutanone: 2,1'-Dimethyl- (104b), 2,2,1'-Trimethyl- (105), 2'-Methyl- (106a,b) und 1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (107a,b)	16
1.4 Stereochemische Zuordnung der Cyclobutancarbonsäuren 81a,b und 98a,b , der Cyclobutylchloride 82a,b und 86a,b sowie der Bicyclo- butyl-1-ole 106a,b und 107a,b	19
1.5 Umlagerung der Bicyclobutyl-1-ole 104b , 105 , 106a , 106b , 107a und 107b zu mono- (108), di- (109) und trimethylierten Bicyclo- [3.3.0]octenen (118 , 120)	20
2 Synthese und Umlagerung potentieller Vorläufer von (\pm)- <i>endo</i> -Capnellen (44) mit Bicyclobutyl-Teilstruktur: 1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)- bicyclo-[3.2.0]heptan-6-ole	24
2.1 Darstellung der 1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo- [3.2.0]heptan-6-ole 46 , 47 , 48 und 49	26

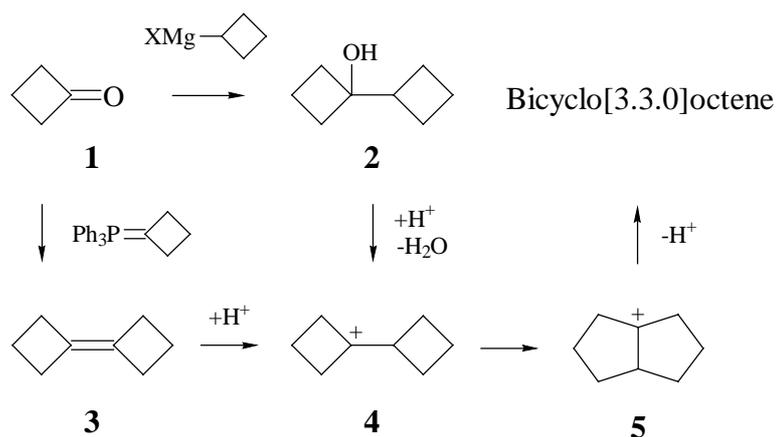
2.2	Säurekatalysierte Umlagerung von 46 und 49 : Bicyclo[3.2.0]hept-6-yl-Cycloheptenyl-Umlagerung unter Bildung von Dienen	27
2.3	Umsetzung von 46 und 49 mit Thionylchlorid in Pyridin: Bildung von Cyclobutyl-cyclobutenen und Bicyclobutylidenen	30
3	Synthese und Umlagerung potentieller Vorläufer von (\pm)- <i>endo</i> -Capnellen (44) mit Spirooctyl-Teilstruktur: (1R*,5R*,6R*,2'R*,3'R*)- (60), (1R*,5R*,6R*, 2'S*,3'R*)- (64) und (1R*,5R*,6R*,2'R*,3'S*)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo-[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (66)	33
3.1	Synthese von (1R*,5R*,6R*)-1,4,4-Trimethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (57)	34
3.2	Methylierung und Reduktion von 57 zu den Spirooctanolen 60 , 64 und 66	37
3.3	Röntgenstrukturanalysen von 60 und 66	39
3.4	Säurekatalysierte Umlagerung der Spirooctanole 60 und 66 zu den Tetramethyl- octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalenen 67-70 und (\pm)- <i>endo</i> -Capnellen (44)	41
3.4.1	Produkte und zeitlicher Verlauf der säurekatalysierten Umlagerung von 60	42
3.4.2	Produkte und zeitlicher Verlauf der säurekatalysierten Umlagerung von 66	45
3.4.3	Der Mechanismus der Umlagerungen von 60 und 66	47
	ZUSAMMENFASSUNG	50
	EXPERIMENTELLER TEIL	53
	Allgemeine Angaben	53
	Arbeitsvorschriften	54

SPEKTRENANHANG	91
IR-Spektren	91
¹ H-NMR-Spektren	102
¹³ C-NMR-Spektren	121
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	168
LITERATURVERZEICHNIS	177

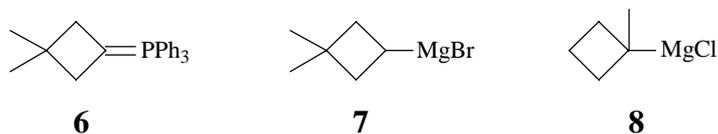
EINLEITUNG

Die säurekatalysierte Umlagerung von Bicyclobutyl-1-olen und Bicyclobutylidenen [2(3)-4-5] ist eine potentiell wertvolle Methode zum Aufbau von Bicyclo[3.3.0]octenen¹ (Schema 1). Nachteilig ist, dass substituierte Vertreter aufgrund der Bildungsweise der benötigten Edukte [1-2(3)] nur über substituierte Cyclobutanone und / oder substituierte Wittig- bzw. Grignard-Reagenzien zugänglich sind. Substituierte Cyclobutanone sind in großer Zahl verfügbar², auf substituierten Cyclobutanen basierende Grignard- und Wittig-Reagenzien dagegen rar. In der Abteilung wurde deshalb damit begonnen diesem Mangel abzuhelpfen.

Schema 1



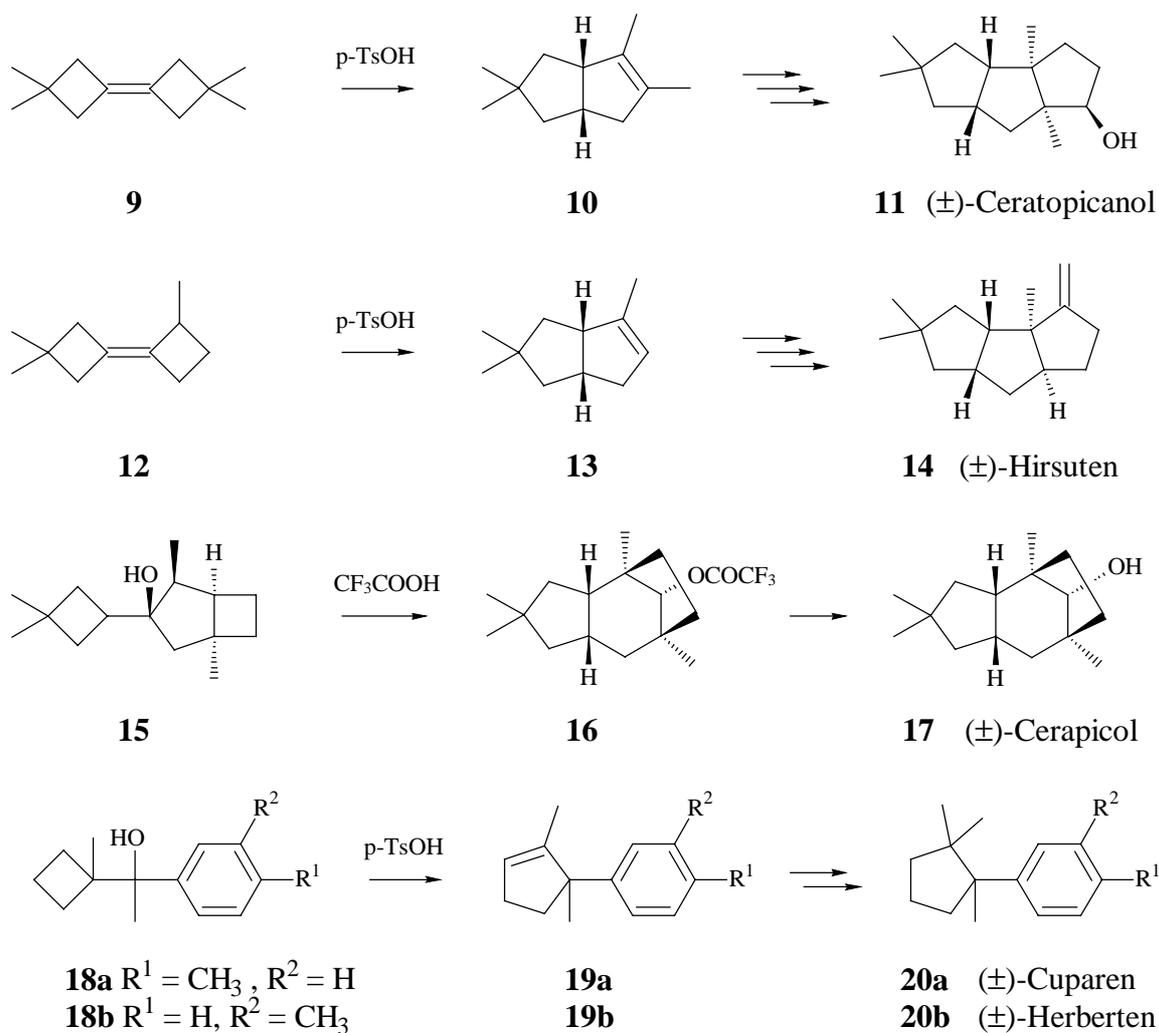
Schema 2



Bei den ersten auf substituierten Cyclobutanen basierenden Wittig- bzw. Grignard-Reagenzien handelte es sich um **6**³, **7**⁴ und **8**⁵ (Schema 2). Sämtliche Reagenzien wurden zu Naturstoffsynthesen genutzt (Schema 3). Das Wittig-Reagenz **6** diente zur Synthese der Bicyclobutylidene **9** und **12** sowie nach Umlagerung zu den Bicyclooctenen **10** bzw. **13** zur Synthese der Sesquiterpene (\pm)-Ceratopicanol (**11**)⁶ und (\pm)-Hirsuten (**14**)⁶. Die Grignard-

Reagenzien **7** und **8** dienen zur Darstellung der Cyclobutylcarbinole **15** bzw. **18a,b** sowie nach Umlagerung zu **16** bzw. **19a,b** zur Synthese der Sesquiterpene (\pm)-Cerapicol (**17**)⁴ bzw. (\pm)-Cuparen (**20a**)⁵ und (\pm)-Herberten (**20b**)⁵.

Schema 3

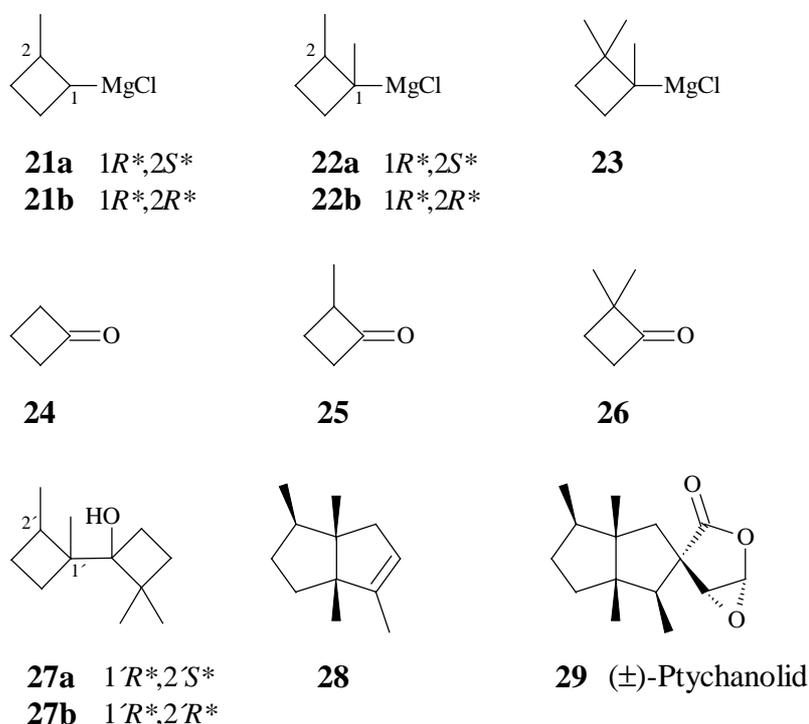


Es lag auf der Hand, dass mit den aufgeführten Beispielen das Synthesepotential säurekatalysierter Umlagerungen von Bicyclobutylidenen und Bicyclobutyl-1-olen keineswegs ausgeschöpft war. Es war vielmehr zu erwarten, dass sich für die vorhandenen wie für neu darzustellende Reagenzien weitere Anwendungsmöglichkeiten ergeben würden. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollten die hierzu notwendigen Beurteilungskriterien erarbeitet werden.

Hierzu war geplant, mit **21a,b**, **22a,b** und **23** drei weitere auf substituierten Cyclobutanen basierende Grignard-Reagenzien darzustellen, durch Carboxylierung zu

charakterisieren und zusammen mit **8** bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber den Cyclobutanonen **24-26** zu testen (Schema 4). Gebildete Additionsprodukte sollten umgelagert und auf diese Weise die über Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerungen zugänglichen Substitutionsmuster von Bicyclooctenen eingegrenzt werden. Besonders interessiert waren wir an **27a,b** als erhoffte Produkte einer Addition von **22a,b** an **26**, deren Umlagerung bei günstigem Verlauf zu **28** als potentiellm Vorläufer des Sesquiterpens (\pm)-Ptychanolid (**29**)⁷ hätte führen können. Für dieses Sesquiterpen gibt es bis heute keine Synthese⁸.

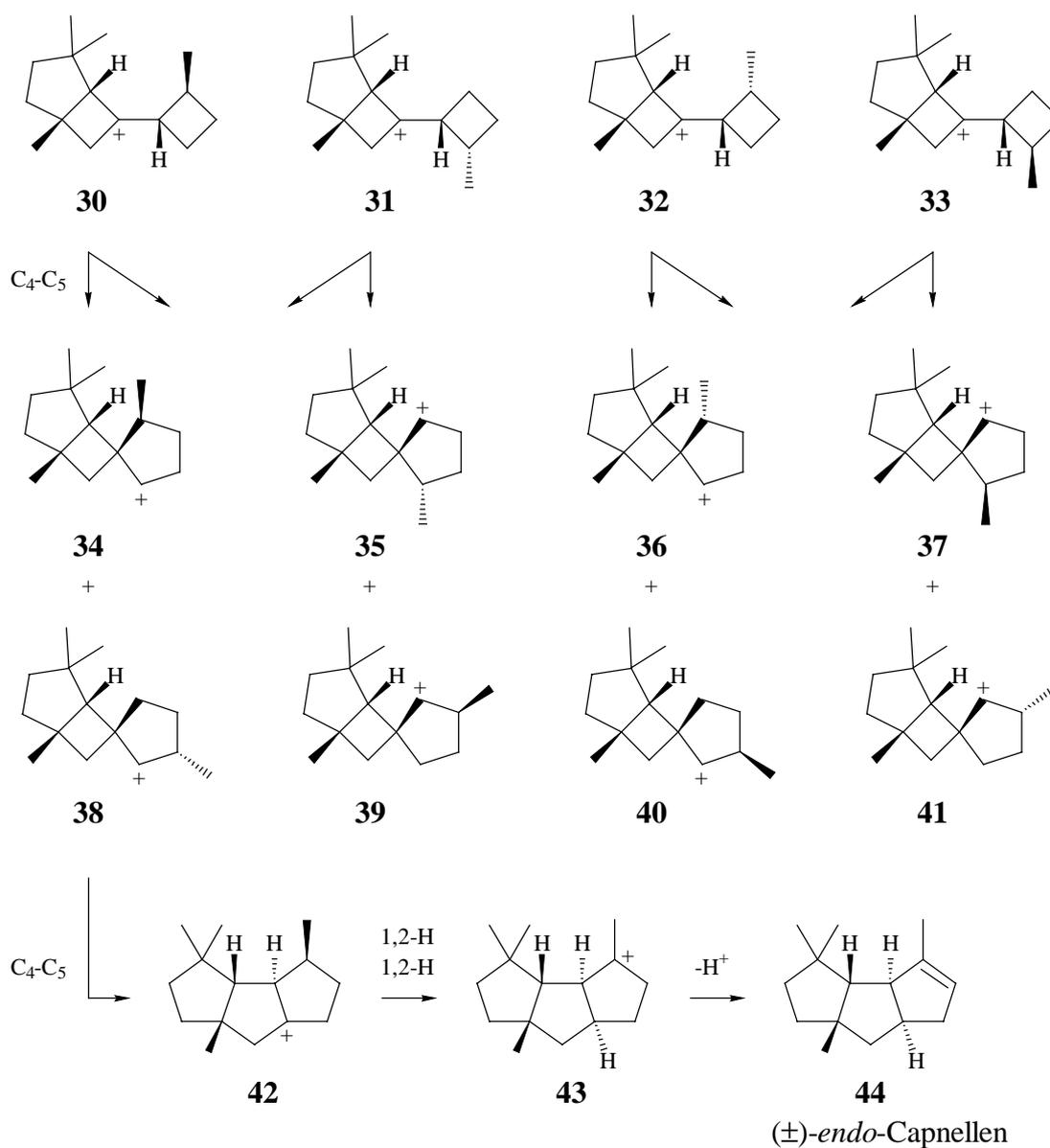
Schema 4



Nach Eingrenzung der Möglichkeiten zur Synthese mono- bis tetramethylierter Bicyclooctene durch Synthese und Umlagerung von Bicyclobutyl-1-olen sollten im zweiten Teil der Arbeit gezielt solche Edukte synthetisiert und umgelagert werden, die direkt zu Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen führen konnten. Hierzu kamen insbesondere solche Verbindungen in Frage, die nach einer mit dem Retrosyntheseprogramm CARESY⁹ in Verbindung mit dem Programm HUNTER¹⁰ durchgeführten Analyse säurekatalysiert zu dem Sesquiterpen (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**)¹¹ umlagern sollten. Hierdurch sollte gleichzeitig der prognostische Wert von a priori-Analysen kationischer Umlagerungen für Naturstoffsynthesen überprüft werden.

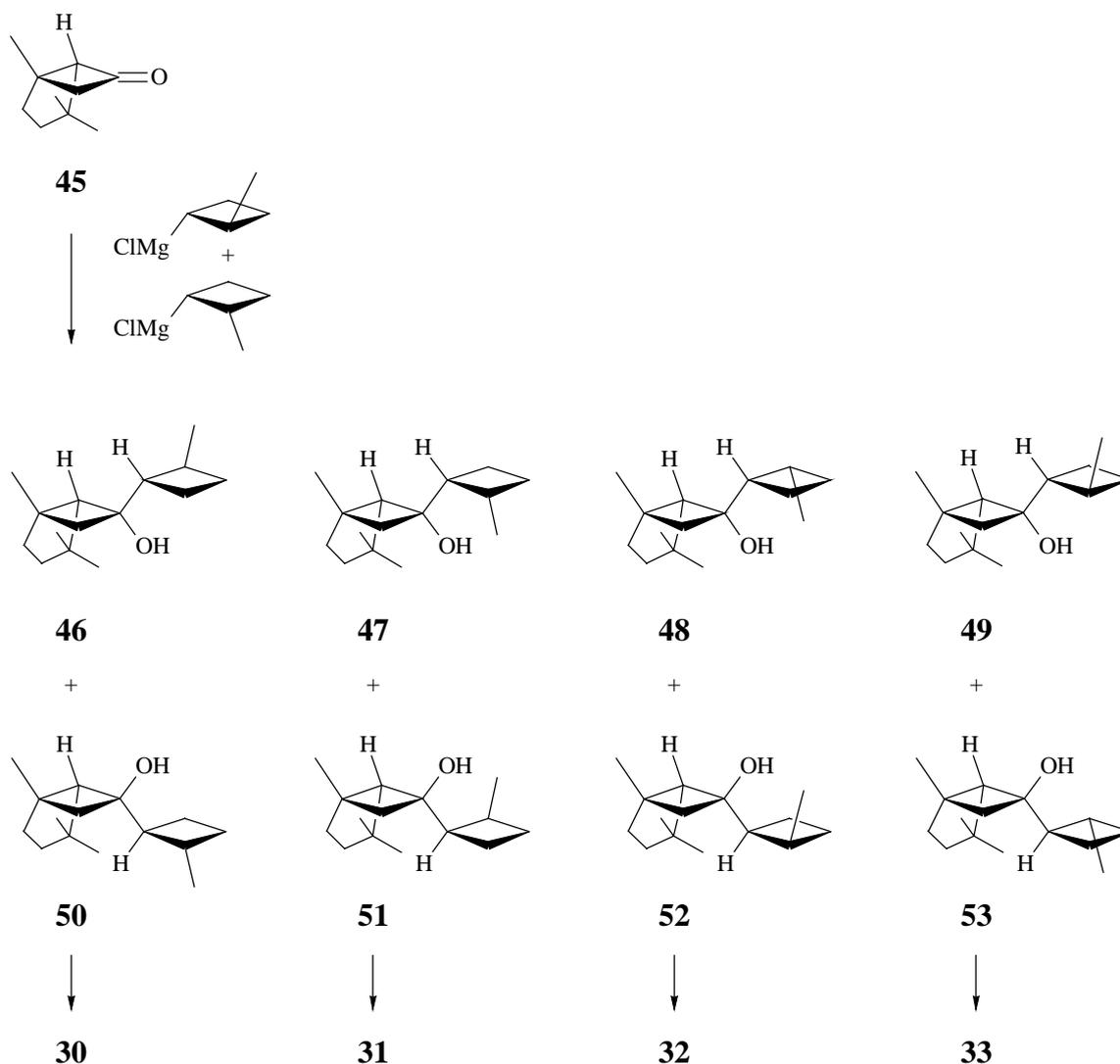
Nach CARESY ist das Bicyclobutyl-Kation **30** ein direkter Vorläufer von (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**) (**30-38-42-43-44**) (Schema 5). Es schien allerdings keineswegs unwahrscheinlich, dass auch bei Isomeren von **30** (**31-33**) sowie bei Isomeren von **38** (**34-37**, **39-41**) auf der Stufe zu **42** analoger tricyclopentanoider Kationen über Eliminierungs- und Reprotonierungsreaktionen die für **44** charakteristische *cis-anti-cis*-Stereochemie etabliert werden würde. Schwieriger zu beurteilen war die Frage nach der Regiochemie. Gleichwohl sollte versucht werden, Vorläufer von **30-33** sowie von **34-41** in Form von Alkoholen darzustellen und säurekatalysiert umzulagern.

Schema 5



Zur Darstellung von Vorläufern der Bicyclobutyl-Kationen **30-33** sollten die Grignard-Reagenzien **21a,b** an das in einer früheren Arbeit¹² dargestellte bicyclische Keton **45** addiert werden. Bei einem konkurrierenden *exo/endo*-Angriff konnten hierbei mit **46-53** bis zu acht diastereomere Alkohole entstehen, die jedoch unter ionisierenden Bedingungen paarweise zu den erwünschten Bicyclobutyl-Kationen **30-33** kollabieren mussten (Schema 6).

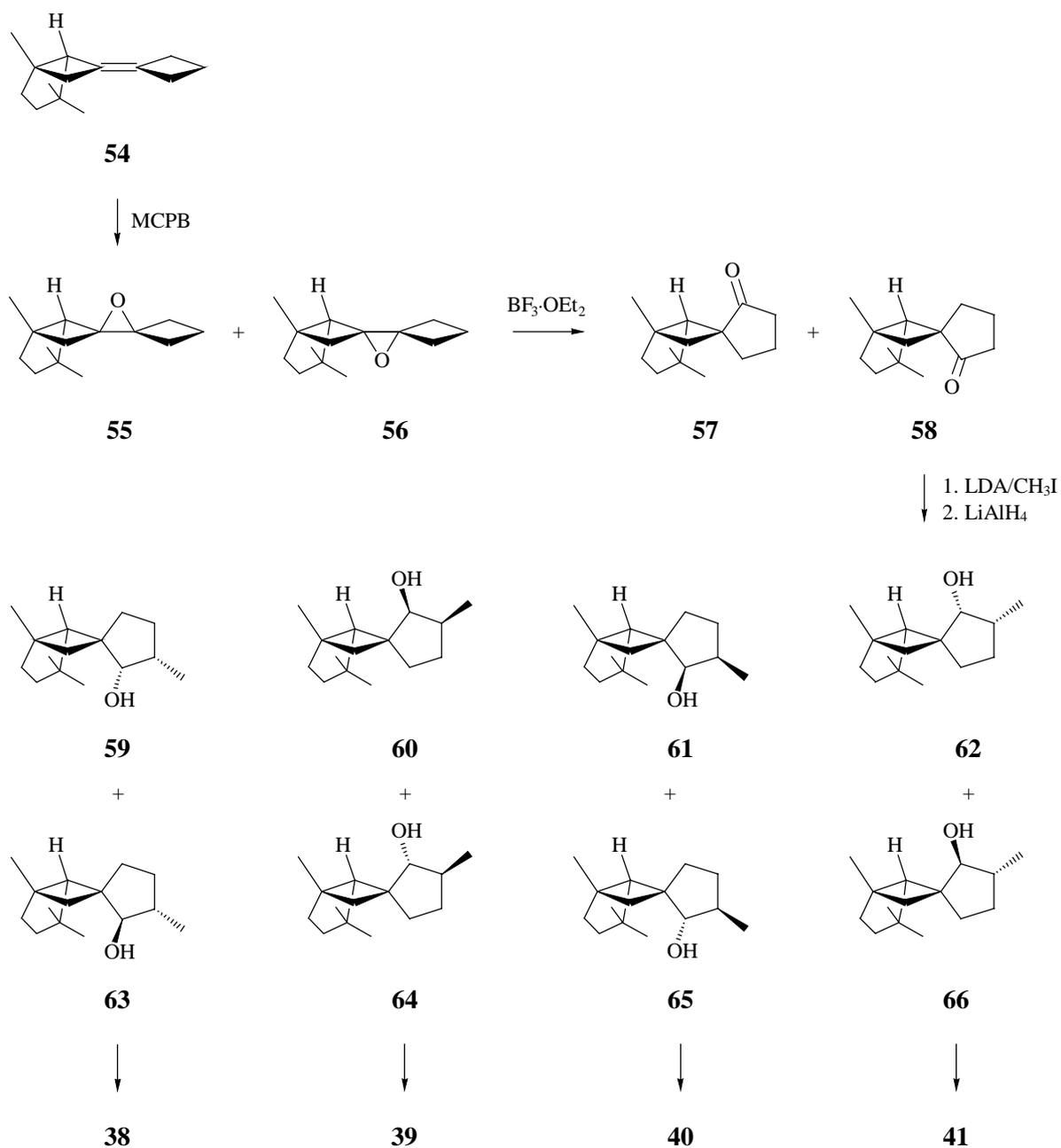
Schema 6



Von den Spirooctyl-Kationen **34-41** schienen lediglich Vorläufer von **38-41** zugänglich. Zu ihrer Darstellung sollte das Bicyclobutyliden **54** epoxidiert und anschließend einer Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung¹³ unterworfen werden [**54-55(56)-57(58)**]. Hier rechneten wir aufgrund früherer Erfahrungen¹⁴ mit ähnlichen Systemen mit einer regioselektiven Ringerweiterung des peripheren Cyclobutanrings unter Bildung der

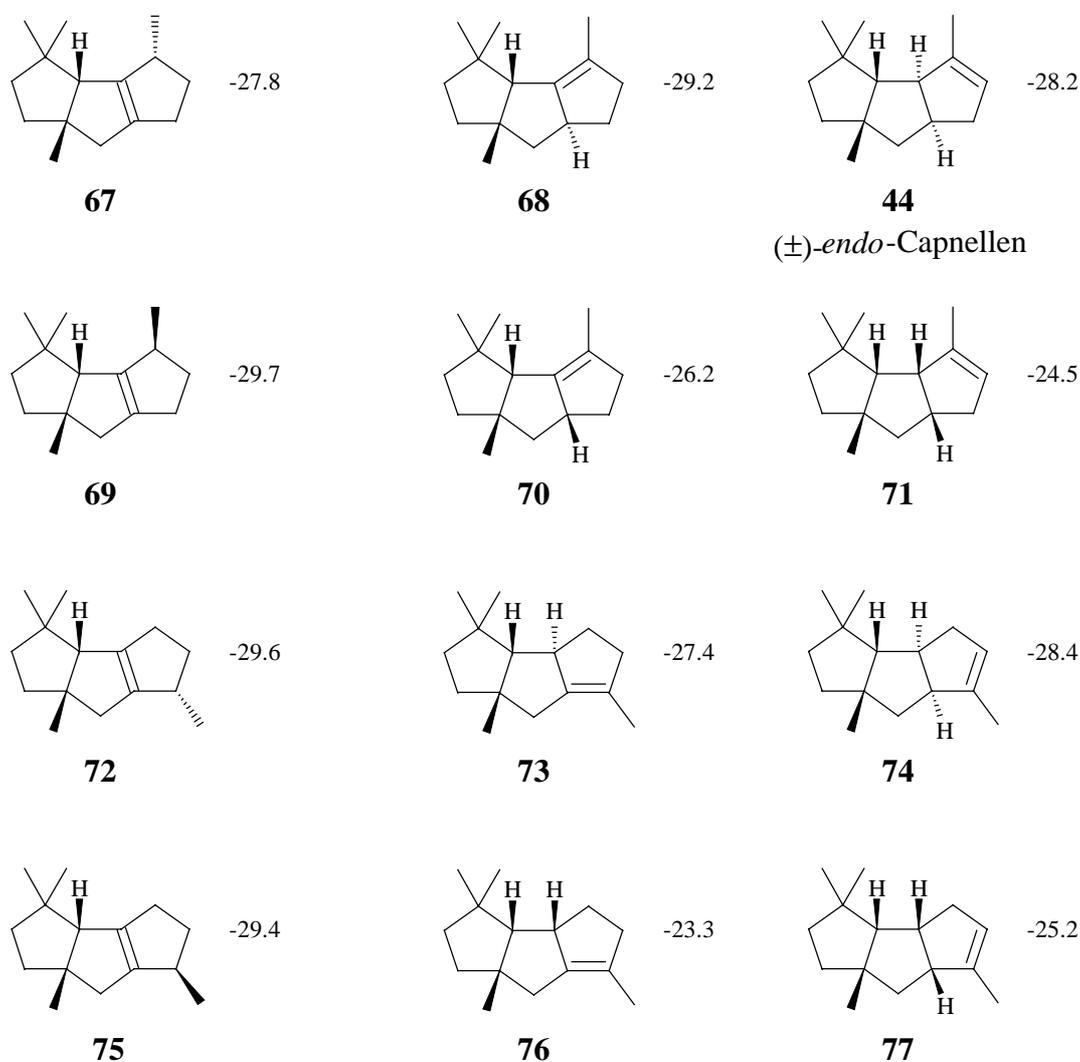
Spirooctanone 57 und 58. Die folgenden Schritte einer Monomethylierung und Reduktion konnten bei nicht stereospezifischem Verlauf mit 59-66 wiederum bis zu acht diastereomere Alkohole liefern, die jedoch unter ionisierenden Bedingungen, ähnlich wie 46-53, paarweise die erwünschten Spirooctyl-Kationen 38-41 liefern mussten (Schema 7).

Schema 7



Natürlich hatten wir die Erwartung, dass es bei der Mehrzahl der mit **45** und **54** durchzuführenden Reaktionen nicht zu einer statistischen Produktverteilung kommen würde. So rechneten wir bei der Addition von **21a,b** an **45** wie bei der Epoxidierung von **54** mit einer ausgeprägten *exo*-Selektivität und bei der Umlagerung von **55** mit einer Begünstigung von **57**. Bei den Folgereaktionen hielten wir die stereodifferenzierenden Faktoren im Zuge der Monomethylierung für schwach, im Zuge der nachfolgenden Reduktion dagegen für stark. Als Hauptprodukte erwarteten wir daher bei **45** die Bicyclobutyl-1-ole **46-49** und bei **54** die Spirooctanole **60** und **62**. In jedem Fall war klar, dass die durchzuführenden Reaktionen von einer sorgfältigen Klärung der Regio- und Stereochemie begleitet sein mussten.

Schema 8



Bezüglich der Struktur der zu erwartenden Umlagerungsprodukte schien bedeutsam, dass von den jeweils sechs isomeren linearen Triquinanen einheitlicher Regiochemie (**44**, **67-71** bzw. **72-77**) ein Auftreten der *cis-syn-cis*-konfigurierten Vertreter **70** und **71** bzw. **76** und **77** nach Rechnungen mit HUNTER¹⁰ in Verbindung mit MMP2¹⁵ zumindest unter äquilibrierenden Bedingungen wenig wahrscheinlich war (Schema 8). Von den verbleibenden jeweils vier Isomeren waren die ¹H- und ¹³C- Daten von **44**¹¹ bekannt. Eine Unterscheidung der restlichen Isomeren schien möglich.

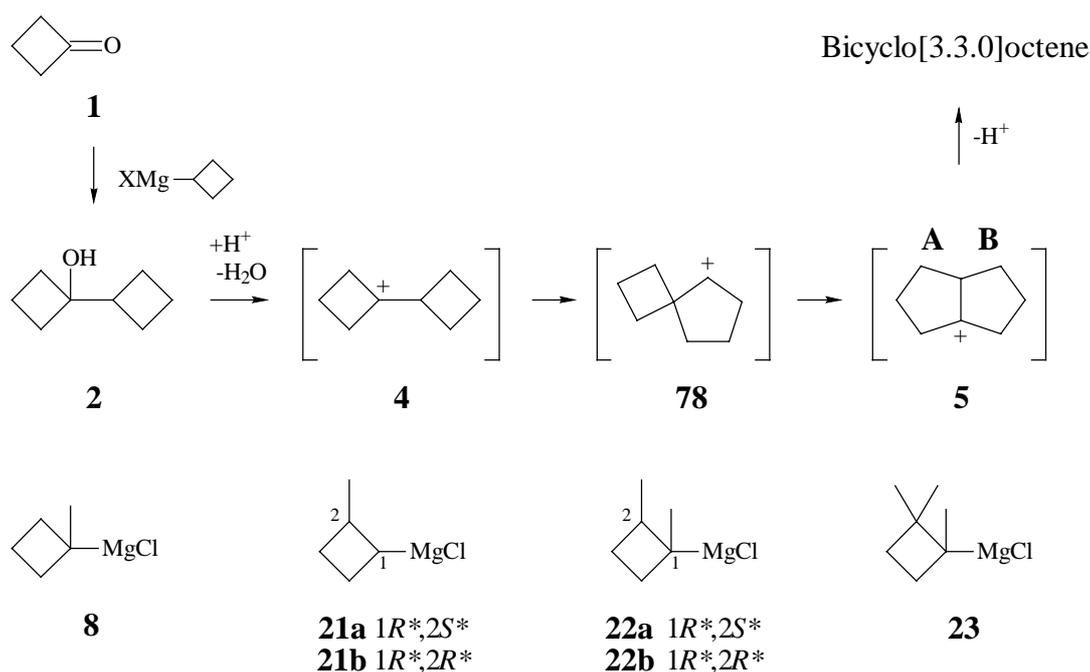
Mit der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Anwendungsbreite der Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerung durch Entwicklung und Einsatz neuer Reagenzien zum Aufbau entsprechender Edukte zu erweitern. Sie beschreibt im ersten Teil die Darstellung neuer, auf substituierten Cyclobutanen basierender Grignard-Reagenzien (**21a,b**, **22a,b**, **23**), deren Addition an Cyclobutanone (**24**, **25**, **26**) sowie die Umlagerung der gebildeten Produkte, im zweiten Teil die Synthese und Umlagerung von **45** abgeleiteter Bicyclobutyl-1-ole, und im dritten Teil die Synthese und Umlagerung von **54** abgeleiteter Spirooctanole. Die Versuche lieferten variabel substituierte Bicyclooctene, neue Cycloheptadiene und öffneten einen neuen Zugang zu (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**).

ALLGEMEINER TEIL

1 Synthese und Umlagerung substituierter Bicyclobutyl-1-ole

Die Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerung ist eine potentiell wertvolle Methode zum Aufbau von Bicyclo[3.3.0]octenen¹. Sie besitzt ein hohes thermodynamisches Gefälle und kann unter anderem durch saure Dehydratisierung von Bicyclobutyl-1-olen ausgelöst werden (2-4-78-5). Bicyclobutyl-1-ole wiederum können durch Umsetzung von Cyclobutanonen mit Cyclobutyl-Grignard-Reagenzien dargestellt werden (1-2)^{4,5}. Nach Umlagerung befinden sich Substituenten des Cyclobutanons in Ring **A** und Substituenten des Cyclobutyl-Grignard-Reagenzes in Ring **B** (Schema 9).

Schema 9



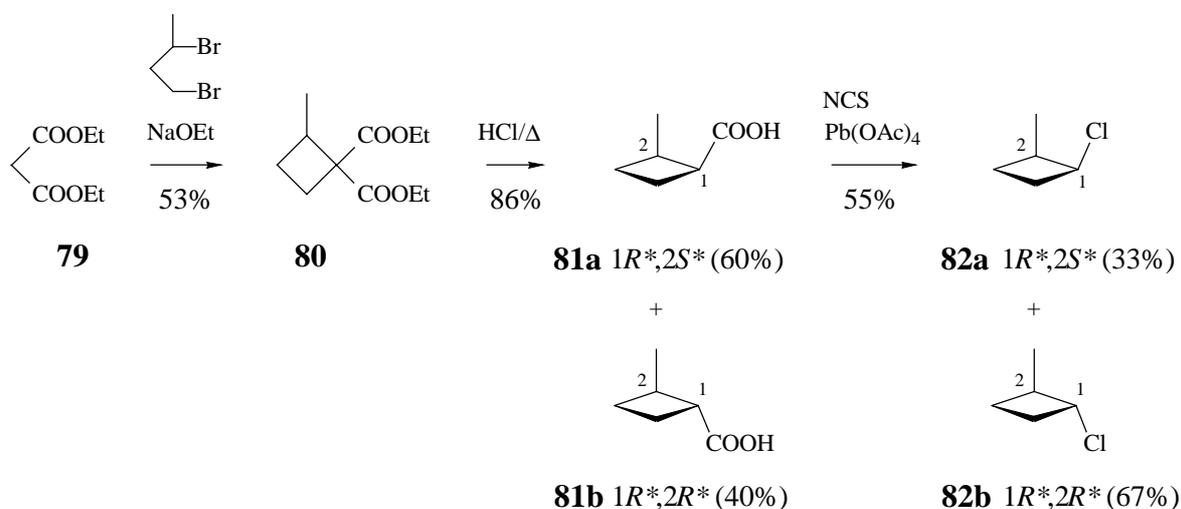
Im Gegensatz zu substituierten Cyclobutanonen² sind substituierte Cyclobutyl-Grignard-Reagenzien rar^{4,5}. Um den Anwendungsbereich der Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerung zu erweitern, sollten daher mit **21a,b**, **22a,b** und **23** drei bisher unbekannte Vertreter dargestellt und zusammen mit dem bereits früher beschriebenen **8**⁵ zur Synthese unterschiedlich substituierter Bicyclobutyl-1-ole eingesetzt werden. Sämtliche Bicyclobutyl-

1-ole sollten anschließend dehydratisiert und die zu erwartenden Bicyclooctene bezüglich ihrer Struktur charakterisiert werden.

1.1 Synthese von 2-Methyl-, 1,2-Dimethyl- und 1,2,2-Trimethyl-cyclobutylchlorid **82a,b**, **86a,b** und **97**

Eine unerwünschte Nebenreaktion bei der Generierung von Grignard-Reagenzien ist die Grignard-Kupplung. Insbesondere sekundäre und tertiäre Bromide und Iodide neigen dazu¹⁶. Wir haben daher von vornherein versucht, die erwünschten Cyclobutyl-Grignard-Verbindungen **21a,b**, **22a,b** und **23** aus den entsprechenden Chloriden **82a,b**, **86a,b** und **97** zu generieren. Von diesen Verbindungen waren **82a,b**¹⁷ und **86a,b**¹⁸ bekannt. Allerdings fehlten bei **82a,b** eine überzeugende stereochemische Zuordnung und bei **86a,b** präparative Details.

Schema 10

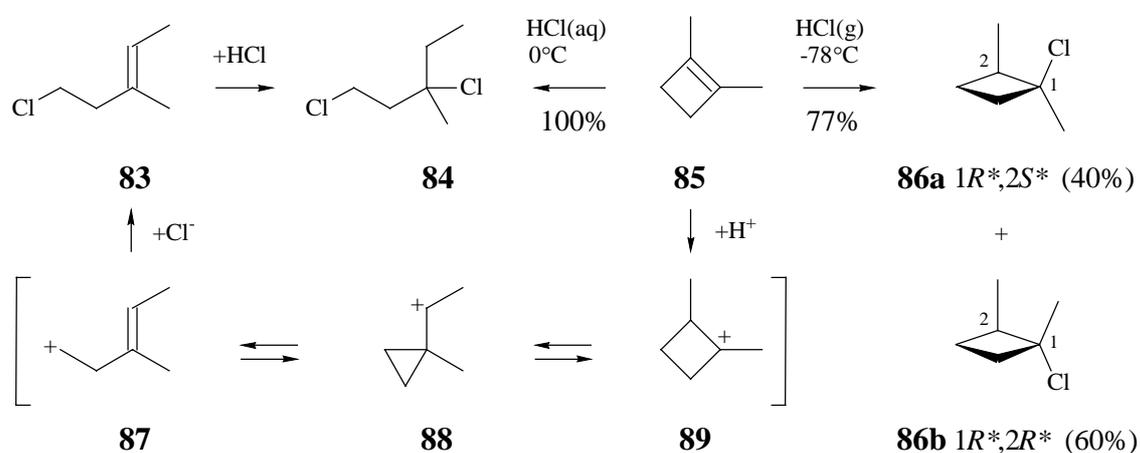


Zur Darstellung der Cyclobutylchloride **82a,b** folgten wir zunächst der Vorschrift von Cason und Allen¹⁹ zur Darstellung von Cyclobutancarbonsäure und unterwarfen das 60:40-Gemisch der gebildeten 2-Methyl-cyclobutancarbonsäuren²⁰⁻²³ **81a** und **81b** anschließend nach Sorensen¹⁷ einem Hunsdiecker-Abbau in der Variante von Grob²⁴ (**79-80-81a,b-82a,b**). Dabei erhielten wir unter teilweiser Umkehr der Stereochemie ein 33:67-Gemisch der 2-Methyl-cyclobutylchloride **82a** und **82b** (Schema 10). Von allen Stereoisomeren wurden

analytisch reine Proben präparativ gaschromatographisch isoliert. Die stereochemische Zuordnung ist unter 1.4 beschrieben.

Zur Darstellung der Cyclobutylchloride **86a,b** haben wir das durch photochemische Cyclisierung von käuflichem 2,3-Dimethyl-butadien-1,3 leicht zugängliche 1,2-Dimethylcyclobuten²⁵ **85** eingesetzt (Schema 11). Behandelte man **85** in Analogie zur Darstellung des **8** zugrunde liegenden Chlorids²⁶ bei 0°C mit konzentrierter Salzsäure, so bildete sich unter Cyclobutyl-Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung und zweifacher Addition von Chlorwasserstoff das bekannte 1,3-Dichlor-3-methylpentan²⁷ (**84**) (**85-89-88-87-83-84**). Die Ringöffnung ließ sich durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine auf -78°C gekühlte Lösung von **85** in Pentan vermeiden. Auf diese Weise erhielten wir nach fraktionierter Destillation in 77% Ausbeute ein 40:60-Gemisch der beiden erwünschten Cyclobutylchloride **86a** und **86b**. Auch hier wurden zur stereochemischen Zuordnung (vgl. 1.4) gaschromatographisch reine Proben abgetrennt. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten stimmten mit Literaturdaten¹⁸ überein.

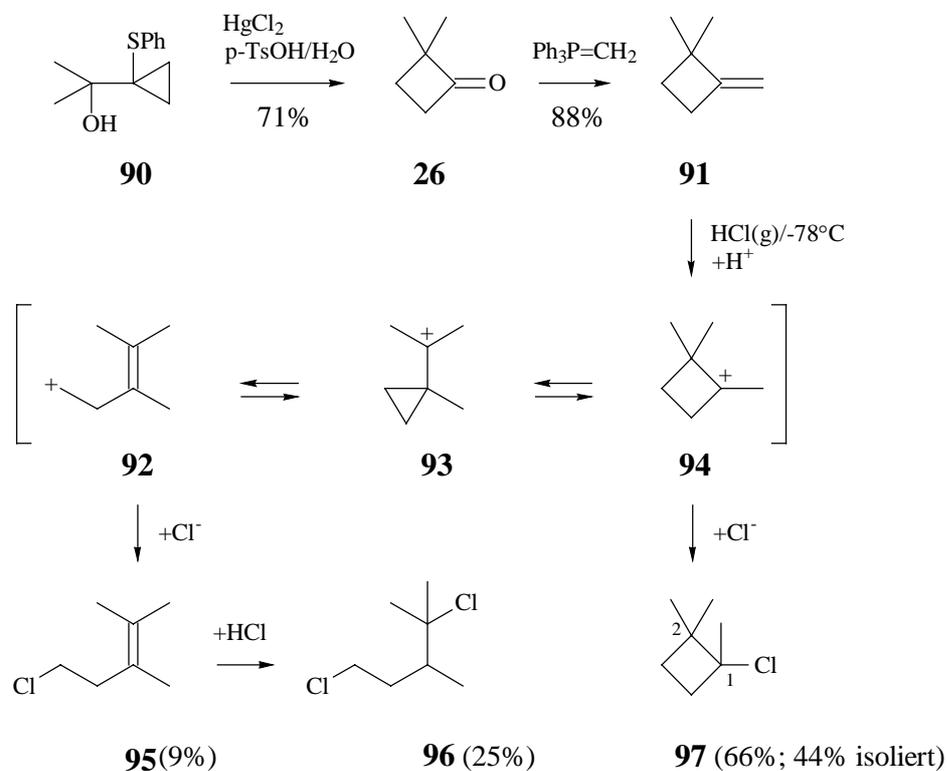
Schema 11



Nach den Erfahrungen mit **85** sollte die Darstellung des bisher unbekanntes Cyclobutylchlorids **97** von vornherein durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine auf -78°C gekühlte Lösung eines geeigneten Olefins in Pentan erfolgen. Als Olefin wählten wir 1,1-Dimethyl-2-methylencyclobutan²⁸ (**91**). Zu seiner Synthese wurde das bekannte β-

Hydroxysulfid²⁹ **90** nach einer Methode von Trost³⁰ säurekatalysiert in 2,2-Dimethylcyclobutanon³¹⁻³⁴ (**26**) umgelagert und anschließend methyleniert (Schema 12).

Schema 12



Behandelte man **91** unter den angegebenen Bedingungen mit Chlorwasserstoff, so bildete sich ein 66:25:9-Gemisch aus drei Verbindungen. Das Hauptprodukt ließ sich in 44% isolierter Ausbeute destillativ abtrennen und erwies sich als das erwünschte 1,2,2-Trimethylcyclobutylchlorid (**97**). Sein ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 28) zeigt die erwarteten Singulets für die Methylprotonen bei $\delta = 0.99$, 1.24 und 1.61 (je 3H) und die zu erwartenden Dubletts von Dubletts für die Methylenprotonen bei $\delta = 1.60$ ($J = 10.5, 10.5, 9$ Hz, 1H), 1.73 ($J = 10.5, 10.5, 3$ Hz, 1H), 2.08 ($J = 12, 9, 3$ Hz, 1H) und 2.44 ($J = 12, 10.5, 10.5$ Hz, 1H). Im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 68) finden sich die zu fordernden sieben Resonanzen für drei primäre, zwei sekundäre und zwei quartäre Kohlenstoffe, darunter die Resonanz des Chlorcarbinyl-Kohlenstoffs bei $\delta = 72.99$ ppm. Aus dem Destillationsrückstand ließen sich präparativ gaschromatographisch reine Proben eines Mono- und eines Dichlorids gewinnen.

Bei dem Monochlorid handelte es sich nach Ausweis seiner spektroskopischen Daten um das bereits in einer früheren Arbeit³⁵ aufgetretene und durch Cyclobutyl-Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung entstanden zu denkende 5-Chlor-2,3-dimethyl-pent-2-en (**95**) (**94-93-92-95**). Bei dem Dichlorid handelte es sich um das ebenfalls bekannte³⁶ 1,4-Dichlor-3,4-dimethyl-pentan (**96**). Seine Bildung bedingt eine Addition von Chlorwasserstoff an **95**.

1.2 Generierung und Carboxylierung der Grignard-Reagenzien **21a,b**, **22a,b** und **23**: **2-Methyl-** (**81a,b**), **1,2-Dimethyl-** (**86a,b**) und **1,2,2-Trimethyl-cyclobutancarbonsäure** (**100**)

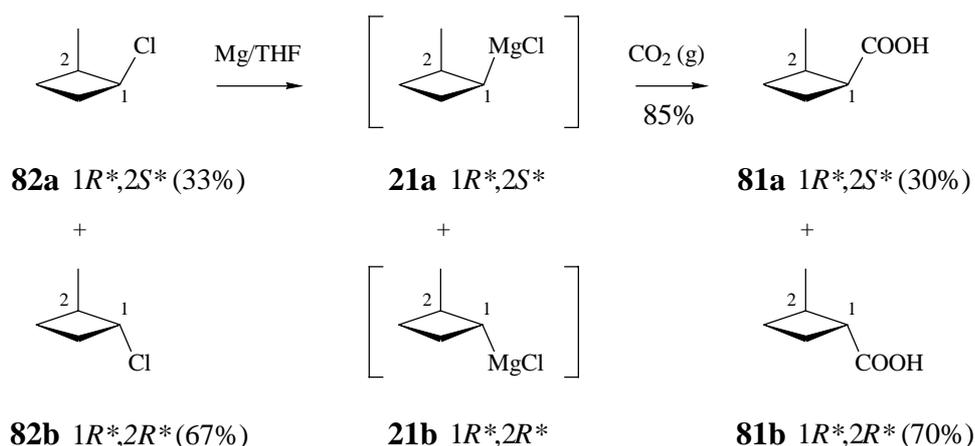
Nachdem die Cyclobutylchloride **82a,b**, **86a,b** und **97** in ausreichender Menge zur Verfügung standen, sollten sie zu den Grignard-Reagenzien **21a,b**, **22a,b** bzw. **23** umgesetzt und diese wiederum durch Carboxylierung charakterisiert werden. Bei den zu erwartenden Cyclobutancarbonsäuren interessierten sowohl die Ausbeuten als Maß für die Konzentration der Grignard-Reagenzien als auch die stereochemische Zusammensetzung als Indiz für eine eventuelle Stereoselektion.

Zur Generierung der Grignard-Reagenzien versetzte man eine Suspension von mit Iod aktiviertem Magnesium in wasserfreiem Ether (**82a,b** THF) unter Argon mit einer Lösung des (der) entsprechenden Chlorids (Chloride) (**82a,b**, **86a,b**, **97**) in wasserfreiem Ether (**82a,b** THF) und erhitze nach Zugabe eines Tropfens Brom das Reaktionsgemisch solange zum Sieden, bis eine begleitende gaschromatographische Kontrolle den vollständigen Verbrauch des (der) Chlorids (Chloride) anzeigte. In die so erhaltenen Grignard-Lösungen wurde anschließend bei 0°C trockenes Kohlendioxid eingeleitet. Nach 2 h wurde sauer aufgearbeitet und nach Extraktion die Gesamtausbeute an Cyclobutancarbonsäure (n) bestimmt. Analytisch reine Proben erhielt man durch präparative Gaschromatographie.

Aus dem 33:67-Gemisch der Cyclobutylchloride **82a** und **82b** erhielt man so in 85% isolierter Ausbeute ein 30:70-Gemisch der unter 1.1 beschriebenen Cyclobutancarbonsäuren **81a** und **81b** (Schema 13). Die erwünschten Grignard-Reagenzien **21a** und **21b** wurden demnach in hoher Ausbeute gebildet und übertrugen die Stereochemie der Chloride nahezu unverändert auf die Säuren. Wir vermuten, dass dies nicht auf eine konfigurative Stabilität der

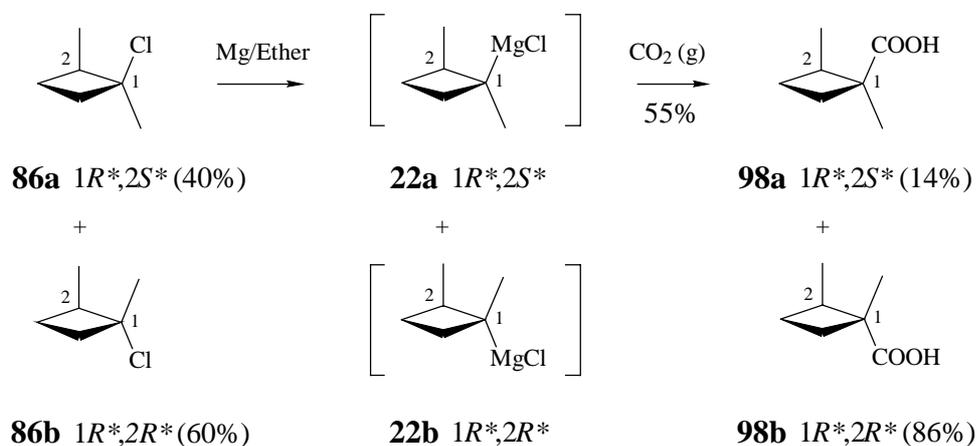
Grignard-Reagenzien zurückzuführen ist. Wahrscheinlicher ist ein Gleichgewicht³⁷ zwischen **21a** und **21b** und eine stereochemische Diskriminierung im Zuge der Addition. Leider konnte keines der beiden stereoisomeren Chloride rein eingesetzt werden, um diese Frage zu klären.

Schema 13



Auch die beiden stereoisomeren Cyclobutylchloride **86a** und **86b** lieferten nach Generierung der zugehörigen Grignard-Reagenzien durch Carboxylierung ein Gemisch stereoisomerer Säuren (Schema 14). Diesmal war die Ausbeute mit 55% niedriger, die Stereodifferenzierung zwischen **98a** und **98b** mit 14:86 dagegen höher. Auch hier vermuten wir ein Gleichgewicht zwischen **22a** und **22b** und eine Stereodifferenzierung im Zuge der Addition.

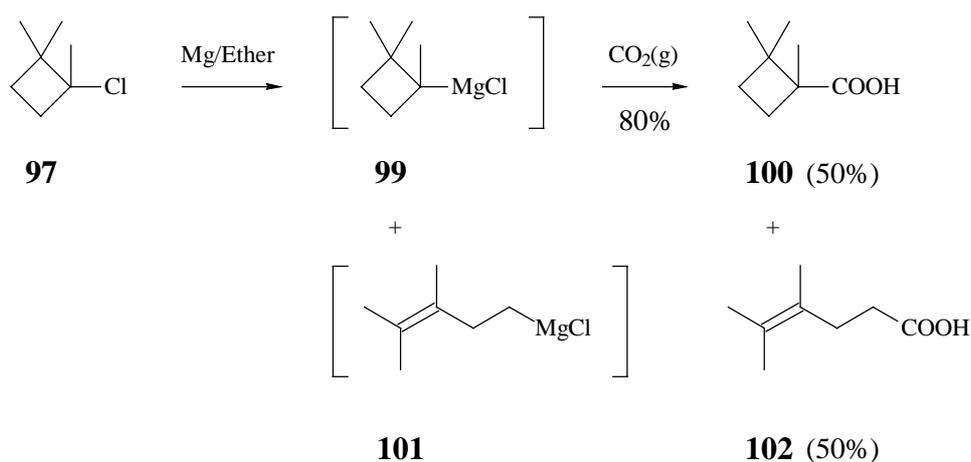
Schema 14



Im Gegensatz zu den 2-Methyl-cyclobutancarbonsäuren **81a** und **81b** waren die 1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäuren **98a** und **98b** unbekannt. Ihre Strukturen ergaben sich jedoch zweifelsfrei aus ihren spektroskopischen Daten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 29, 30) zeigten beide Verbindungen u.a. jeweils ein Singulett und ein Dublett für die Protonen der Methylgruppen [**98a**: 1.38 (s, 3H), 1.06 (d, 3H); **98b**: 1.27 (s, 3H), 0.97 (d, 3H)], und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 69, 70) die zu fordernden sieben Resonanzen zutreffender Multiplizität einschließlich der Resonanz für das Carbonylkohlenstoffatom (**98a**: 182.66; **98b**: 184.49). Zur stereochemischen Zuordnung vgl. 1.4.

Das verbliebene Chlorid **97** lieferte nach Umsetzung mit Magnesium in Ether und Carboxylierung in 80% Ausbeute ein 1:1-Gemisch einer kristallinen, gesättigten und einer flüssigen, ungesättigten Monocarbonsäure (Schema 15). Bei der gesättigten Säure handelte es sich nach Ausweis ihrer spektroskopischen Daten um die erwartete 1,2,2-Trimethyl-cyclobutancarbonsäure **100**. So zeigte ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 31) u.a. drei Singulett für die Protonen der Methylgruppen ($\delta = 1.03, 1.12, 1.33$, je 3H), und ihr $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 71) drei Resonanzen für Methylgruppen ($\delta = 19.90, 23.85, 25.53$), zwei Resonanzen für Methylengruppen ($\delta = 25.40, 30.07$) und drei Resonanzen für quartäre Kohlenstoffatome [$\delta = 40.51, 48.58, 182.83$ (C=O)].

Schema 15



Bei der ungesättigten Säure handelte es sich nach Ausweis ihrer spektroskopischen Daten um die bekannte^{39,40} 4,5-Dimethyl-hex-4-ensäure (**102**). Ihre Bildung kann nur über eine anionische Ringöffnung auf der Stufe von **99** erklärt werden. Umlagerungen tertiärer zu primären Grignard-Verbindungen sind bekannt⁴¹.

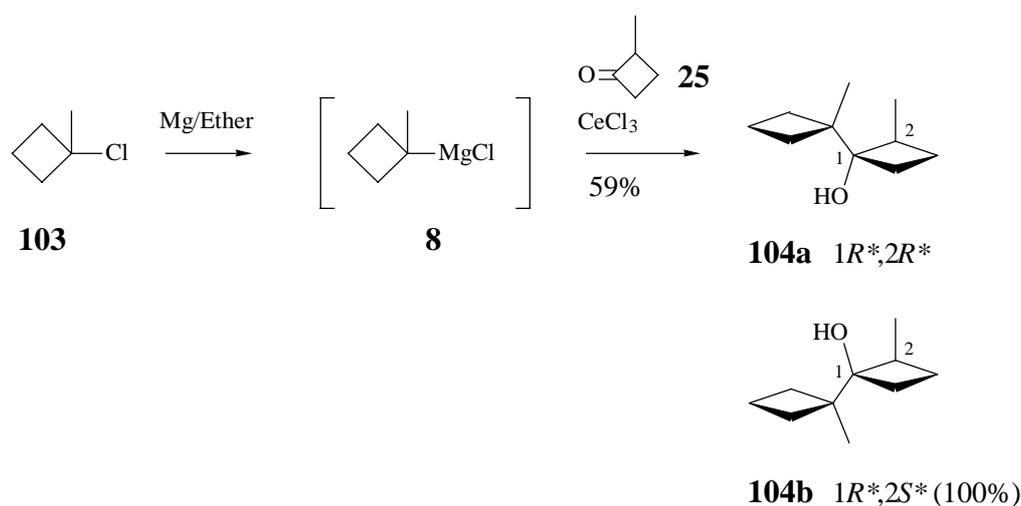
1.3 Versuche zur Addition der Grignard-Reagenzien 8, 21a,b, 22a,b und 23 an Cyclobutanone: 2,1'-Dimethyl- (104b), 2,2,1'-Trimethyl- (105), 2'-Methyl- (106a,b) und 1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (107a,b)

Nach der erfolgreichen Generierung und Charakterisierung der neuen, auf substituierten Cyclobutanen basierenden Grignard-Reagenzien **21a,b**, **22a,b** und **23** sollten diese, zusammen mit dem bereits früher beschriebenen Grignard-Reagenz **8**, zur Synthese unterschiedlich substituierter Bicyclobutyl-1-ole genutzt werden. Da wir **8** in einer früheren Arbeit⁵ bereits an einige unsubstituierte Ketone einschließlich Cyclobutanon addiert hatten, sollte zuerst seine Reaktivität gegenüber substituierten Cyclobutanonen untersucht werden. Anschließend sollten **21a,b**, **22a,b** und **23** an unsubstituiertes Cyclobutanon addiert werden. Ziel war eine Umlagerung der zu erwartenden Bicyclobutyl-1-ole und damit eine Eingrenzung über Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerungen zugänglicher Substitutionsmuster von Bicyclooctenen.

Bei den Versuchen zur Addition der Grignard-Reagenzien **8**, **21a,b**, **22a,b** und **23** an die Cyclobutanone **24**, **25** und **26** bedienten wir uns unserer publizierten Vorschrift⁵ zur Addition von **8** an Ketone. Hierbei handelt es sich um eine für leicht enolisierbare Ketone empfohlene Methode⁴², bei der die Enolisierung durch Einwirkung von wasserfreiem Certrichlorid weitgehend unterdrückt wird. Zur experimentellen Realisierung wurden die Cyclobutanone mit zwei Moläquivalenten Certrichlorid in Tetrahydrofuran komplexiert und anschließend bei -78°C mit dem entsprechenden Grignard-Reagenz umgesetzt. Nach 15 min bei -78°C und 4 h bei Raumtemperatur lieferten Aufarbeitung und Chromatographie die zugehörigen Bicyclobutyl-1-ole.

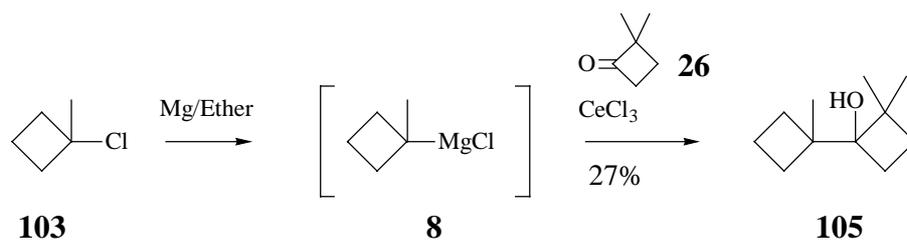
Die Addition von aus **103** generiertem **8** an 2-Methyl-cyclobutanon⁶ (**25**) lieferte in 59% Ausbeute ein einziges Produkt. Dass es sich hierbei um eines von zwei denkbaren 2,1'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-olen **104** handelte, machte bereits das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 42) mit Resonanzen für insgesamt 18 Protonen deutlich. Darunter befanden sich das zu fordernde Singulett ($\delta = 1.07$, 3H) und Dublett ($\delta = 1.00$, $J = 7$ Hz, 3H) für die Protonen der Methylgruppen. Auch das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 82) zeigte die nach Anzahl, Lage und Multiplizität zu fordernden zehn Signale, darunter eine charakteristische Resonanz für das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom ($\delta = 80.99$). Bezüglich der Stereochemie nehmen wir an, dass durch selektiven Angriff von **8** auf die der Methylgruppe von **25** abgewandten Seite **104b** entsteht (Schema 16).

Schema 16



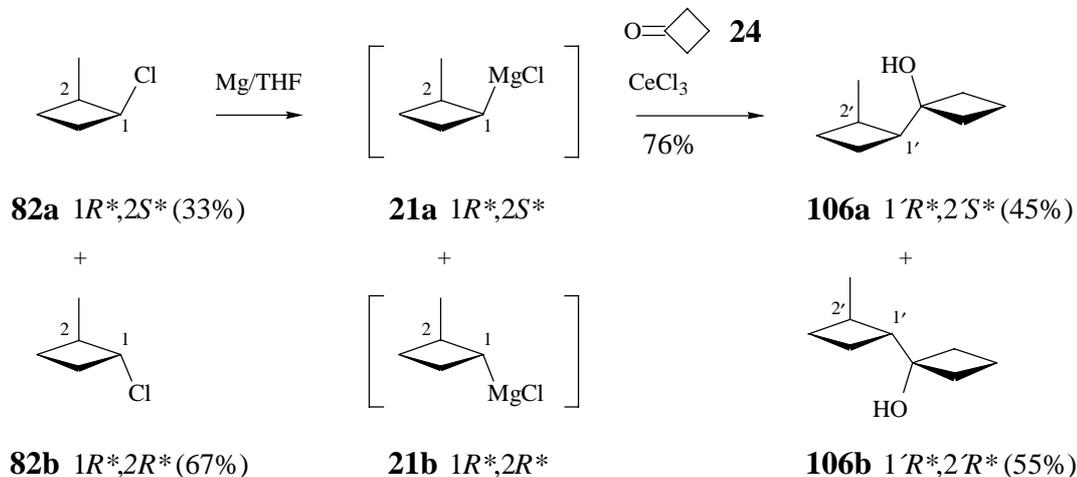
Bei der Addition von **8** an 2,2-Dimethyl-cyclobutanon (**26**) bildete sich das erwartete 2,2,1'-Trimethyl-bicyclobutyl-1-ol (**105**) in einer Ausbeute von nurmehr 27% (Schema 17). Signifikant für die Struktur waren im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 43) drei Singulett für die Methylgruppen ($\delta = 0.92$, 1.02, 1.19, je 3H), und im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 83) die Resonanz für das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom ($\delta = 82.96$). Bedenkt man, dass **8** an unsubstituiertes Cyclobutanon (**24**) in 87% Ausbeute addiert, so wird der starke Einfluss sterischer Faktoren bei der Addition an 2-Methyl-cyclobutanon (**25**) und 2,2-Dimethyl-cyclobutanon (**26**) deutlich.

Schema 17



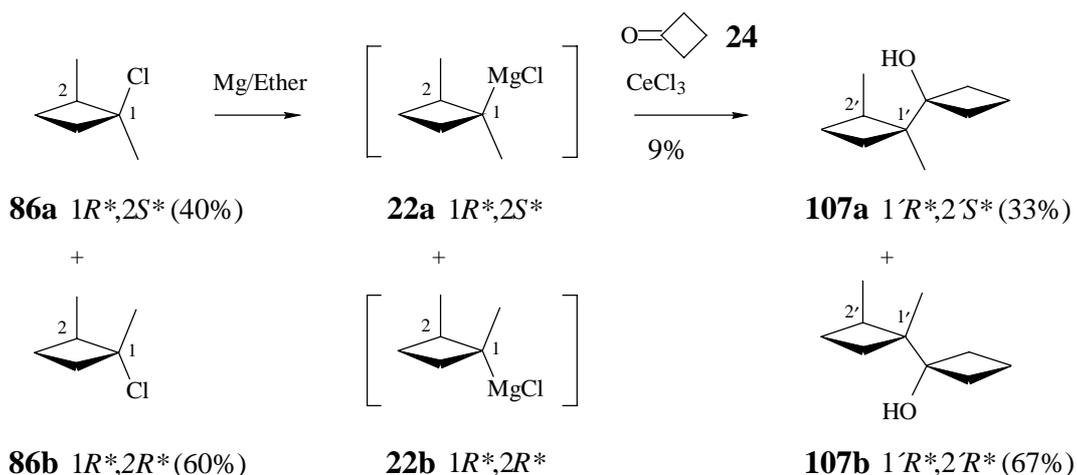
Die Umsetzung von **21a,b** mit Cyclobutanon (**24**) lieferte in 76% Ausbeute ein 45:55-Gemisch der 2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ole **106a** und **106b** (Schema 18). Beide Diastereomere zeigten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 44, 45) u.a. ein Dublett für eine gekoppelte Methylgruppe [**106a**: 1.07, $J = 7$ Hz, 3H); **106b**: 1.07, $J = 7$ Hz, 3H)] und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 84, 85) die nach Anzahl und Lage zu erwartenden neun Resonanzen für ein primäres, fünf sekundäre, zwei tertiäre und ein quartäres Kohlenstoffatom. Die stereochemischen Zuordnung erfolgte wie in den übrigen Fällen über den γ -gauche-Effekt und ist unter 1.4 erläutert.

Schema 18



Die bei der Addition von **21a,b** an Cyclobutanon (**24**) beobachtete Ausbeute wurde mit **22a,b** nicht mehr erreicht. Hier bildeten sich nur noch 9% eines 33:67-Gemisches der 1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ole **107a** und **107b** (Schema 19). Der Versuch einer Addition von **23** an **24** schlug sogar gänzlich fehl. Dies zeigt, dass die Addition von Cyclobutyl-Grignard-Verbindungen an Cyclobutanone nicht nur durch α -Substituenten im Keton, sondern auch durch α -Substituenten im Grignard-Reagenz verhindert werden kann.

Schema 19

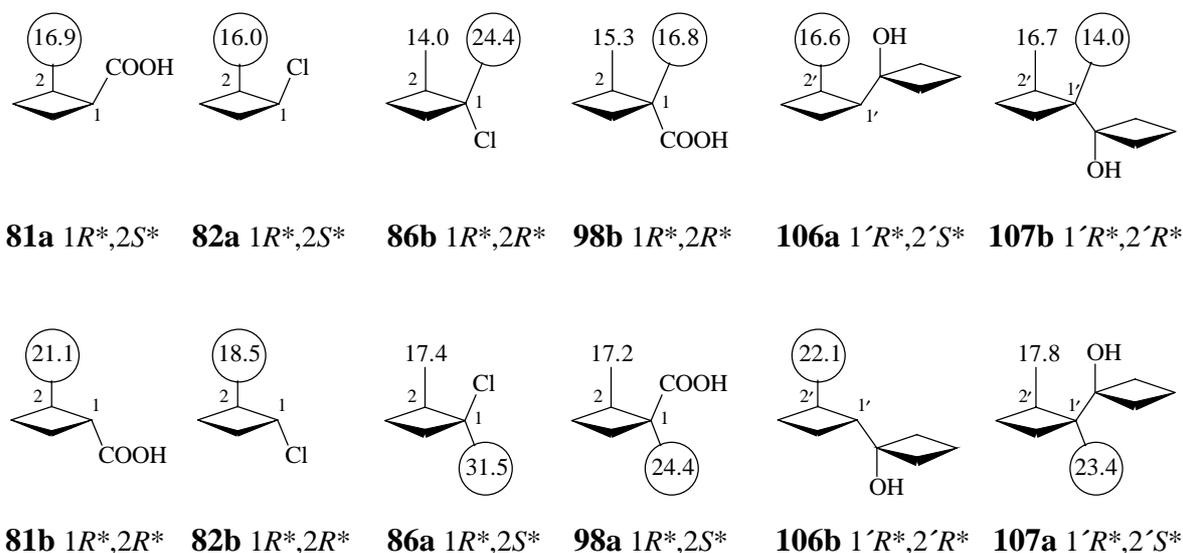


Insgesamt ist festzustellen, dass von den getesteten Cyclobutyl-Grignard-Reagenzien **8**, **21a,b**, **22a,b** und **23** nur **8** und **21a,b** in brauchbaren Ausbeuten an Cyclobutanone zu addieren sind.

1.4 Stereochemische Zuordnung der Cyclobutancarbonsäuren **81a,b** und **98a,b**, der Cyclobutylchloride **82a,b** und **86a,b** sowie der Bicyclobutyl-1-ole **106a,b** und **107a,b**

Obwohl die 2-Methyl-cyclobutancarbonsäuren **81a,b** bereits mehrmals synthetisiert worden sind²⁰⁻²³, herrscht bezüglich ihrer Stereochemie erhebliche Verwirrung. Wir erhielten diese Säuren analog einer Vorschrift¹⁹ für unsubstituierte Cyclobutancarbonsäure als 60:40-Gemisch des *cis*- ($1R^*,2S^*$) (**81a**) und des *trans*-Isomers ($1R^*,2R^*$) (**81b**) (vgl. 1.1). Da sich die in der Literatur angegebenen $^1\text{H-NMR}$ -Daten^{22,23} widersprachen und die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten²³ mit unseren unvereinbar waren, haben wir den bekannten^{8,43} γ -Effekt, d.h. den Hochfeldshift der ^{13}C -Resonanzen 1,2-*cis*-orientierter Substituenten zur stereochemischen Zuordnung herangezogen. Dieser Effekt war bereits früher zur stereochemischen Zuordnung der 1,2-Dimethyl-cyclobutylchloride **86a,b** verwendet worden⁸. Er diene uns nicht nur zur stereochemischen Zuordnung der Cyclobutancarbonsäuren **81a,b**, sondern auch der Cyclobutylchloride **82a,b** sowie der Bicyclobutyl-1-ole **106a,b** und **107a,b** (Schema 20).

Schema 20



Zur Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren wurden die Methylgruppen zunächst über ^{13}C - ^1H -Korrelationsspektren als an tertiäre oder quartäre Kohlenstoffatome gebunden identifiziert. Anschließend wurden die ^{13}C -chemischen Verschiebungen derjenigen Methylgruppen, die reine 1,2-*cis*- oder 1,2-*trans*-Beziehungen zu anderen Atomen (Cl) oder Atomgruppen (CH_3 , COOH , *c*- $\text{C}_4\text{H}_6\text{OH}$) aufwiesen, als stereochemische Indikatoren (eingekreist) verwendet. In allen Fällen und unabhängig von einem eventuell vorhandenen geminalen Substituenten war die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den Stereoisomeren groß genug (2.5 - 7.6 ppm) um eine eindeutige Zuordnung zu treffen. Im Fall der 2-Methyl-cyclobutylchloride **82a,b** stimmte die Zuordnung mit einer früheren, auf ^1H -NMR-Daten basierenden Zuordnung überein⁸.

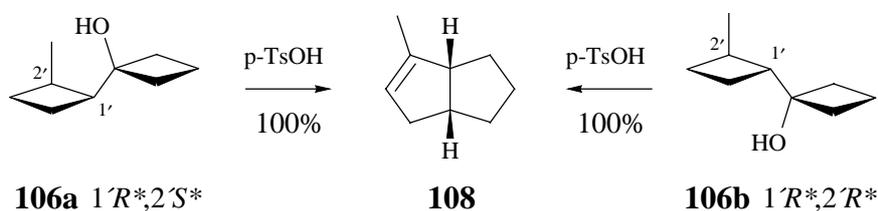
1.5 Umlagerung der Bicyclobutyl-1-ole **104b**, **105**, **106a**, **106b**, **107a** und **107b** zu mono- (**108**), di- (**109**) und trimethylierten Bicyclo[3.3.0]octenen (**118**, **120**)

Die durch Addition der Grignard-Reagenzien **8**, **21a,b** und **22a,b** an Cyclobutanone erhaltenen Bicyclobutyl-1-ole **104b**, **105**, **106a**, **106b**, **107a** und **107b** sollten abschließend einer durch Säure ausgelösten Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerung¹ unterworfen werden. Als Produkte erwarteten wir mono- bis trimethylierte Bicyclooctene.

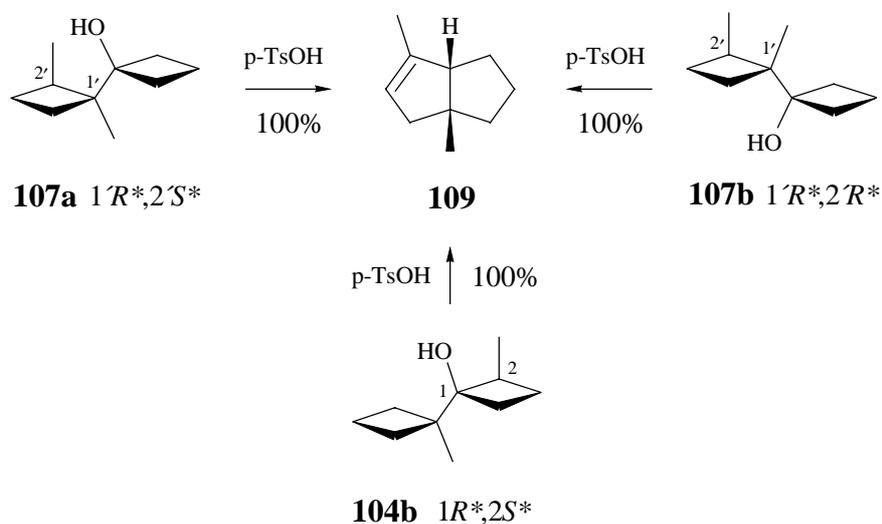
Zur experimentellen Realisierung wurden die Alkohole mit jeweils einem Moläquivalent einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure in Benzol versetzt und 3 h bei 70°C gehalten. Dabei bildete sich in allen Fällen jeweils ein einziges Produkt, das gaschromatographisch isoliert und spektroskopisch identifiziert wurde. Das trimethylierte Bicyclobutyl-1-ol **105** behandelten wir auch mit Thionylchlorid in Pyridin. Unter diesen Bedingungen ist eine Reprotonierung gebildeter Olefine unmöglich, so dass hier eher von Kationen im Frühstadium der Umlagerung abgeleitete Produkte zu erwarten waren.

Die beiden diastereomeren 2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ole **106a** und **106b** lieferten mit p-Toluolsulfonsäure in jeweils quantitativer Ausbeute das Bicycloocten **108**⁴⁴⁻⁴⁸ (Schema 21), die beiden diastereomeren 1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ole **107a** und **107b** sowie das 2,1'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol **104b** in jeweils quantitativer Ausbeute das Bicycloocten **109**⁴⁹⁻⁵² (Schema 22). Beide Produkte wurden anhand ihrer bekannten ¹H- und / oder ¹³C-NMR-Daten identifiziert.

Schema 21



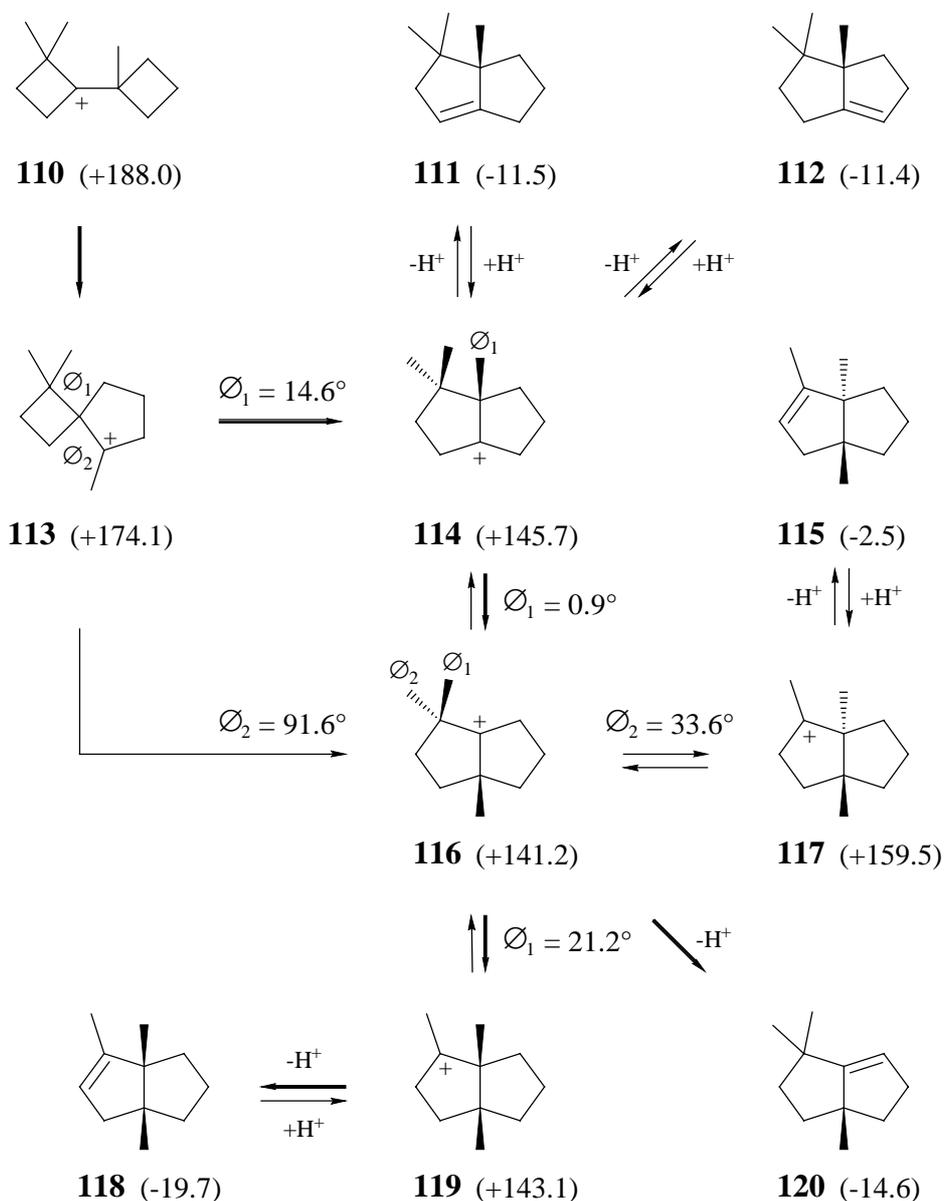
Schema 22



Bezüglich der Produktbildung liegt auf der Hand, dass sie in allen Fällen thermodynamisch kontrolliert erfolgt sein muss. Über die tatsächlich beschrittenen Wege kann allerdings erst dann Auskunft gegeben werden, wenn die zu durchlaufenden Kationen samt zugehöriger Neutralkörper analysiert sind.

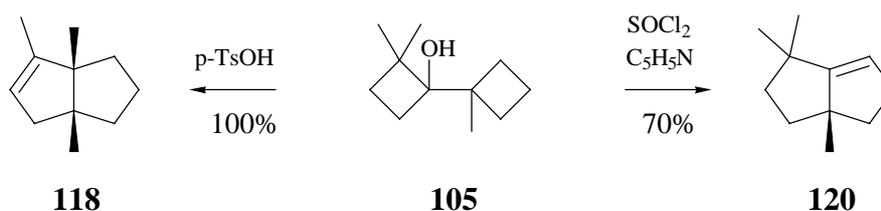
Eine derartige Analyse wurde für das von 2,2,1'-Trimethyl-bicyclobutyl-1-ol (**105**) abgeleitete Primärkation **110** durchgeführt. Dabei beschränkten wir uns auf tertiäre Kationen und davon abgeleitete Neutralkörper und analysierten potentielle Umlagerungswege mit unseren Programmen CARESY⁹ und HUNTER¹⁰ in Verbindung mit MMP2¹⁵ (Schema 23).

Schema 23



Nach den für Kationen und abgeleitete Olefine berechneten Standardbildungsenthalpien (kcal/mol) sowie den Diederwinkeln (\varnothing) zwischen leerem Orbital und zu verschiebender Bindung war zu erwarten, dass **105** nach Protonierung und Abspaltung der Hydroxylgruppe zu **110** über **113**, **114**, **116** und **119** in **118** als thermodynamisch stabilstem Bicycloocten umlagern würde. Die bei Einwirkung von Thionylchlorid in Pyridin zu erwartenden Produkte waren weniger klar. Hierbei konnte es sich um die von **114** abgeleiteten Olefine **111** und / oder **112**, und / oder um das von **116** abgeleitete Olefin **120** handeln. Ein Auftreten des *trans*-verknüpften Bicyclooctens **115** (**116-117-115**) schlossen wir aufgrund eines ungünstigen Diederwinkels in **116** sowie ungünstiger Bildungsenthalpien von **117** und **115** aus.

Schema 24



Wie die Umlagerungsversuche zeigten, lieferte **105** mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol in quantitativer Ausbeute das Bicycloocten **118** und mit Thionylchlorid in Pyridin in 70% Ausbeute das Bicycloocten **120** (Schema 24). Das Bicycloocten **118** gab sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 52) bereits dadurch zu erkennen, dass sich unter den Resonanzen für insgesamt 18 Protonen neben einem breiten Singulett für ein vinylnisches Proton ($\delta = 5.13$, 1H) auch ein breites Singulett für eine vinylnisch gebundene Methylgruppe befand ($\delta = 1.56$, 3H). Ein solches Strukturelement findet sich, außer bei **115**, als thermodynamisch ungünstigstem Bicycloocten überhaupt, nur bei **118**. Die Struktur von **120** war weniger leicht zu klären. Hier ergaben sich eindeutige Unterscheidungsmerkmale zu **111** und **112** erst durch $^1\text{J}_{\text{CH}}$ - (HMQC) (Abb. 103) $^2,3\text{J}_{\text{HH}}$ - (COSY) (Abb. 104) und $^2,3\text{J}_{\text{CH}}$ -Korrelationspektren (HMBC) (Abb. 105).

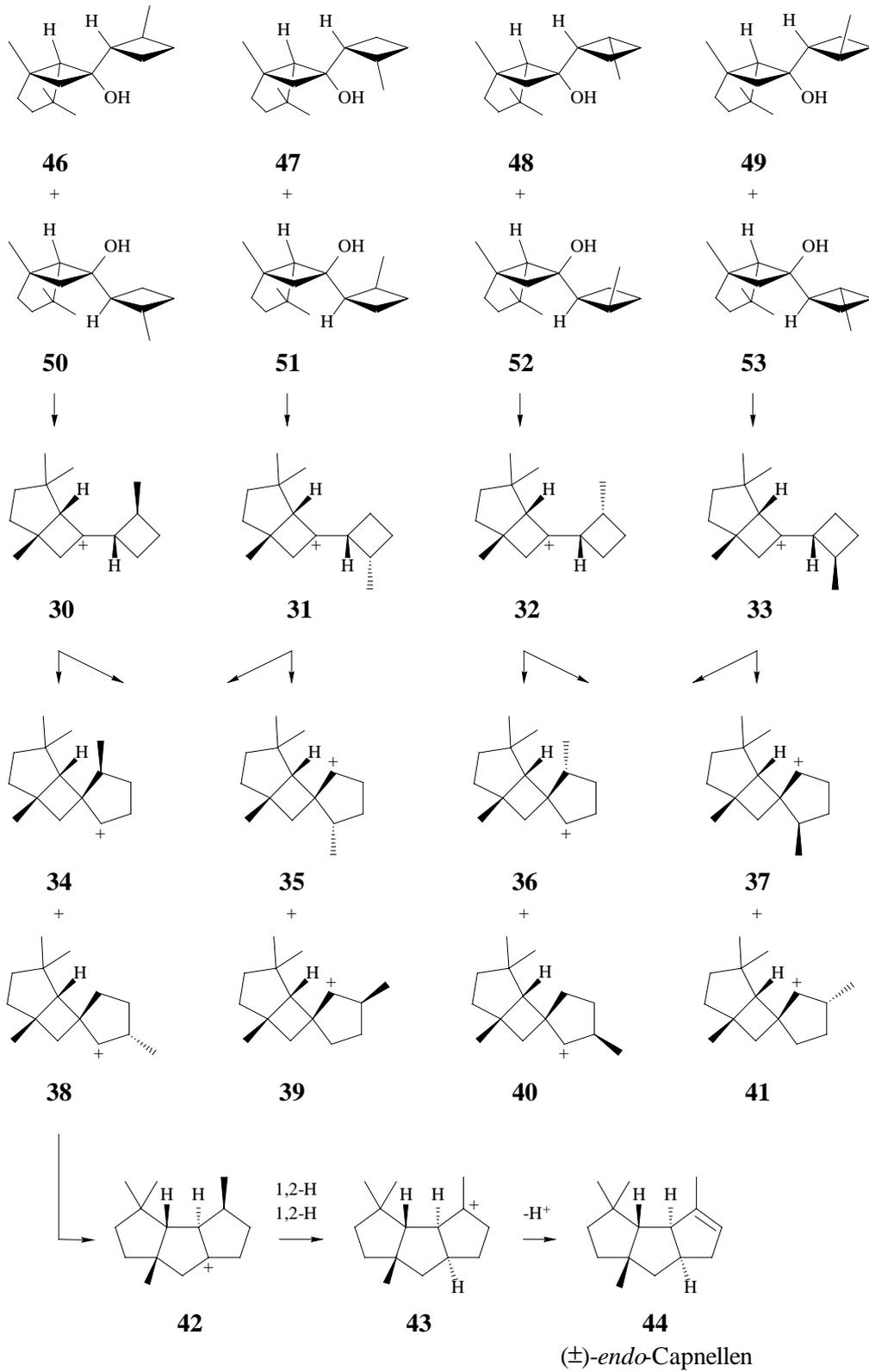
Insgesamt haben die Versuche zur Synthese und Umlagerung von Bicyclobutyl-1-olen gezeigt, dass das größte Problem in einer mit dem Substitutionsgrad steigenden sterischen Hinderung bei der Synthese der Edukte liegt. So erwiesen sich von den in

Additionsreaktionen an Cyclobutanone getesteten Cyclobutyl-Grignard-Reagenzien lediglich die monomethylierten Reagenzien **8** und **21a,b**, nicht jedoch die di- bzw. trimethylierten Reagenzien **22a,b** und **23** als brauchbar. Letztere reagierten selbst mit unsubstituiertem Cyclobutanon nicht (**23**) oder nur schleppend (**22a,b**). Dagegen verliefen die Umlagerungen der synthetisierten Bicyclobutyl-1-ole **104b**, **105**, **106a,b** und **107a,b** sehr effektiv und lieferten unter thermodynamischer Kontrolle jeweils ein einziges Produkt. Insbesondere die Umlagerungen **106a,b-108** und **104b-109** scheinen auch unter präparativen Gesichtspunkten brauchbar.

2 **Synthese und Umlagerung potentieller Vorläufer von (\pm)-endo-Capnellen (**44**) mit Bicyclobutyl-Teilstruktur: 1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo-[3.2.0]heptan-6-ole**

Nachdem die Cyclobutyl-Grignard-Reagenzien **8**, **21a,b**, **22a,b** und **23** bezüglich ihrer Eignung zum Aufbau methylierter Bicyclobutyl-1-ole getestet waren (vgl. 1.3), sollten im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit gezielt solche Vertreter synthetisiert und umgelagert werden, die nach einer mit unserem Retrosyntheseprogramm CARESY⁹ in Verbindung mit dem Programm HUNTER¹⁰ durchgeführten Analyse direkt zu dem Sesquiterpen (\pm)-endo-Capnellen¹¹ (**44**) führen konnten. Hierbei handelte es sich um die Bicyclobutyl-1-ole **46** und **50**, die nach Ionisierung über eine regio- und stereospezifische Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerung mit anschließender doppelter 1,2-Hydridverschiebung direkt das *cis-anti-cis*-konfigurierte **44** liefern sollten [**46(50)-30-38-42-43-44**]. Es schien allerdings keineswegs ausgeschlossen, dass auch bei Isomeren von **46** (**47-49**) und **50** (**51-53**) nach Ionisierung und Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerung auf der Stufe zu **42** analoger tricyclopentanoider Kationen über Eliminierungs- und Reprotonierungsreaktionen die für **44** charakteristische *cis-anti-cis*-Konfiguration etabliert werden würde. Auch **47-49** und / oder **51-53** waren daher als potentielle Edukte einer Umlagerung zu **44** willkommen (Schema 25).

Schema 25

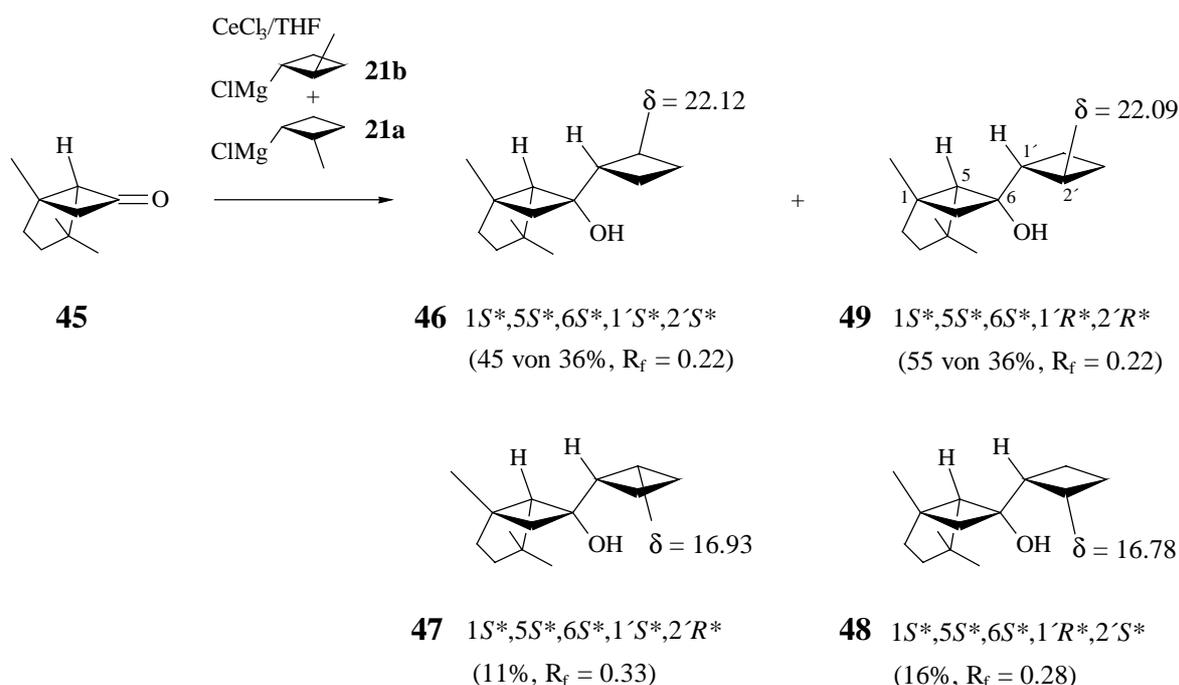


2.1 Darstellung der 1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ole 46, 47, 48 und 49

Zur Darstellung der angestrebten 1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ole bot sich an, das in einer früheren Arbeit¹² dargestellte bicyclische Keton **45** nach Komplexierung mit Certrichlorid mit den unter 1.2 beschriebenen diastereomeren Grignard-Reagenzien **21a,b** umzusetzen. Ein konkurrierender *exo* / *endo*-Angriff vorausgesetzt, konnten dabei mit **46-53** bis zu acht diastereomere Alkohole entstehen.

Zur experimentellen Realisierung verfahren wir wie für die Darstellung der Bicyclobutyl-1-ole **106a,b** beschrieben (vgl. 1.3) und erhielten nach Aufarbeitung ein Gemisch aus vier Alkoholen. Chromatographie an Kieselgel in Pentan/Ether (99:1) lieferte zwei der vier Alkohole in Ausbeuten von 11 bzw. 16% rein, die beiden anderen in einer Ausbeute von 36% als 45:55-Gemisch. Alle Alkohole zeigten in ihren ¹H-NMR- (Abb. 48, 49, 50) und ¹³C-NMR-Spektren (Abb. 88, 89, 90) die für 1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ole zu erwartenden Resonanzen. Da lediglich vier von acht denkbaren Alkoholen gebildet worden waren, gingen wir davon aus, dass es sich hierbei um die aus einem *exo*-Angriff von **21a,b** auf **45** resultierenden Diastereomeren **46-49** handelte (Schema 26).

Schema 26



Zur stereochemischen Zuordnung verwendeten wir, wie schon bei den Bicyclobutyl-1-olen **106a,b** und **107a,b** (vgl. 1.4), den γ -gauche-Effekt⁴³, d.h. die Hochfeldverschiebung der ¹³C-Resonanzen der aus den Grignard-Reagenzien stammenden Methylgruppen durch *cis*-ständige Substituenten⁴³. Hierzu wurden die fraglichen Methylgruppen zunächst über ¹J_{CH}-Korrelationsspektren identifiziert und anschließend als stereochemische Indikatoren benutzt. Dabei zeigte sich, dass die beiden rein isolierten Alkohole [δ (CH₃) = 16.93 (**47**) bzw. 16.78 (**48**)] im Cyclobutylrest *cis*-, die beiden Alkohole des 45:55-Gemisches [δ (CH₃) = 22.12 (**46**) bzw. 22.09 (**49**)] dagegen *trans*-konfiguriert sind. Ob die Zuordnung innerhalb der Paare **47/48** und **46/49** richtig ist, wissen wir nicht. Sie ist willkürlich und könnte vertauscht sein.

2.2 Säurekatalysierte Umlagerung von **46** und **49**: Bicyclo[3.2.0]hept-6-yl-Cycloheptenyl-Umlagerung unter Bildung von Dienen

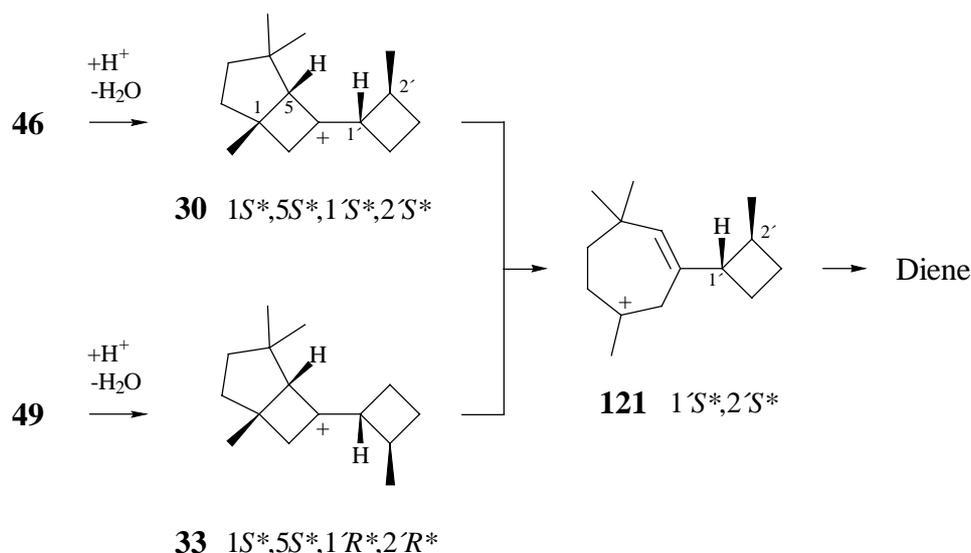
Nach der erfolgreichen Synthese der 1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ole **46-49** sollte geprüft werden, ob sie säurekatalysiert zu (\pm)-*endo*-Capnellen¹¹ (**44**) umlagern. Da **46** als direkter Vorläufer des Kations **30** anzusehen war, und dieses von CARESY als aussichtsreicher Kandidat einer Umlagerung zu **44** ausgewiesen war, verwendeten wir für die Umlagerungsversuche das 45:55-Gemisch von **46** und **49**.

Zur säurekatalysierten Umlagerung wurde das Gemisch aus **46** und **49** mit Nafion NR 50⁵³ in siedendem Ether behandelt und die Reaktion gaschromatographisch überwacht. Nach 23 h waren die Edukte verbraucht und vier Hauptprodukte in Anteilen von 9%, 34%, 20% und 12% entstanden. Präparative Gaschromatographie lieferte alle Produkte rein.

Nach ihren hochaufgelösten Massen besaßen alle Verbindungen die Summenformel C₁₅H₂₄ und nach in ihren ¹³C-NMR-Spektren handelte es sich bei allen um Diene. Damit war klar, dass es sich nicht um tricyclische, sondern um bicyclische Systeme handelte. Die naheliegendste Hypothese war, dass die von **46** bzw. **49** abgeleiteten Primärkationen **30** und **33** nicht die erwünschte Cyclobutylmethyl-Cyclopentyl-Umlagerung¹, sondern eine Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerung⁵⁴ eingegangen waren und dass es sich bei den Produkten um von **121** abgeleitete Diene handelte (Schema 27). Diese Hypothese wurde durch eingehende Strukturuntersuchungen bestätigt. Diese umfassten die Auswertung der ¹H- (Abb.

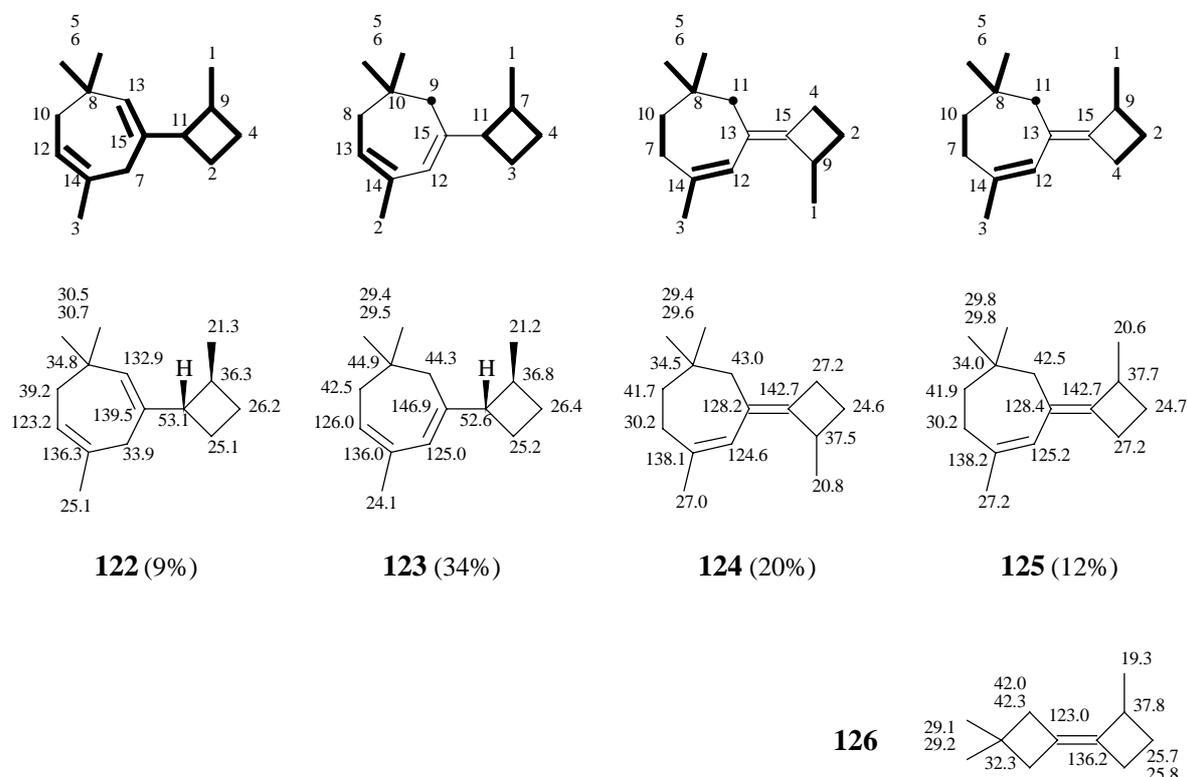
54, 55, 56, 57) und ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 93, 94, 95, 96), die Auswertung von $^1\text{J}_{\text{CH}}$ - (HMQC) (Abb. 106, 108, 111, 113) und $^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$ -Korrelationsspektren (COSY) (Abb. 107, 109, 112, 114) sowie bei der in 34% Ausbeute entstandenen Komponente auch die Auswertung eines $^{2,3}\text{J}_{\text{CH}}$ -Korrelationsspektrums (HMBC) (Abb. 110).

Schema 27



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 der in 34% Ausbeute gebildeten Komponente auch über eine $^{2,3}\text{J}_{\text{CH}}$ -Korrelation) zu größeren Fragmenten (fett gezeichnet) zusammengefügt und mit den verbliebenen Einzelfragmenten zu den angegebenen Gesamtstrukturen ergänzt. Hierbei gingen wir davon aus, dass die Abfolge der Kohlenstoffatome im ursprünglichen Fünfring durch die Umlagerung nicht verändert wird. Es resultierten zwei (2-Methyl-cyclobutyl)-cycloheptadiene (**122**, **123**) und zwei (2-Methyl-cyclobutyliden)-cycloheptene (**124**, **125**) (Schema 28).

Schema 28

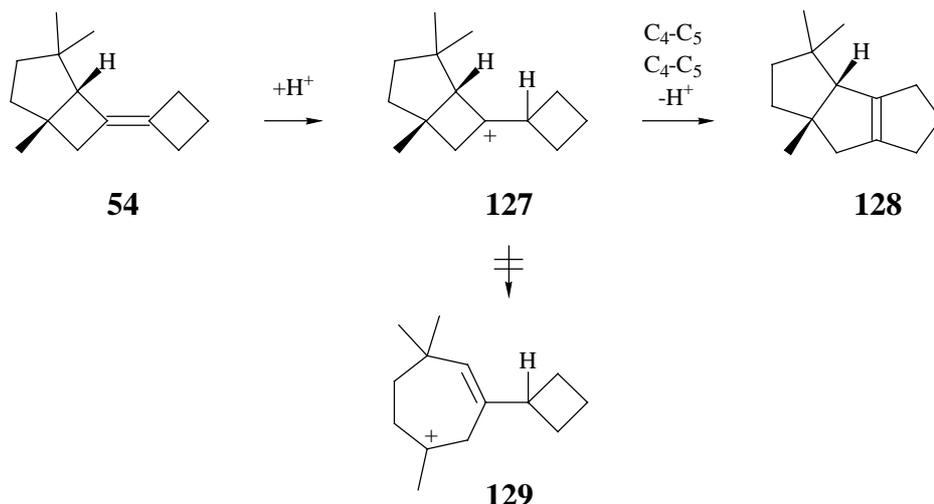


Aufgrund der Lage der ^{13}C -Resonanzen der Methylgruppen in den Cyclobutanringen von **122** ($\delta = 21.3$) und **123** ($\delta = 21.2$) ist sicher, dass die Methylgruppen und die Cycloheptadienylreste in beiden Fällen *trans*-ständig sind (vgl. hierzu auch die Zuordnungen in 1.4 und 2.1). Willkürlich ist dagegen die stereochemische Zuordnung in den (2-Methylcyclobutyliden)-cycloheptenen **124** und **125** als *cis* bzw. *trans*. Hier sind die Unterschiede in den ^{13}C -chemischen Verschiebungen so gering ($\Delta\delta \leq 0.6$ ppm), dass keine Argumente für eine stereochemische Differenzierung resultieren. Wie ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von **124** und **125** mit denen des Bicyclobutylidens **126** zeigt⁶, sind nur die Globalstrukturen sicher. Die stereochemische Zuordnung könnte vertauscht sein.

Bezüglich der Produktbildung ist festzustellen, dass mit einer Umlagerung der Bicyclobutyl-1-ole **46** und **49** zu den Dienen **122-125** nicht unbedingt zu rechnen war. So hatte das in einer früheren Arbeit¹² untersuchte Bicyclobutyliden **54** nach Protonierung zu **127** durch zweifache Cyclobutylmethyl-Cyclopentyl-Umlagerung glatt das erwünschte

tricyclische Olefin **128**, und nicht etwa durch Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerung von **129** abgeleitete bicyclische Diene geliefert (Schema 29). Gleichwohl ist die bei **46** und **49** beobachtete Öffnung eines Bicyclo[3.2.0]hept-6-yl-Kations zu einem Cycloheptenyl-Kation nicht ohne Beispiel. Insbesondere für Systeme mit *endo*-ständiger Abgangsgruppe sind mehrere Fälle bekannt^{55,56}.

Schema 29



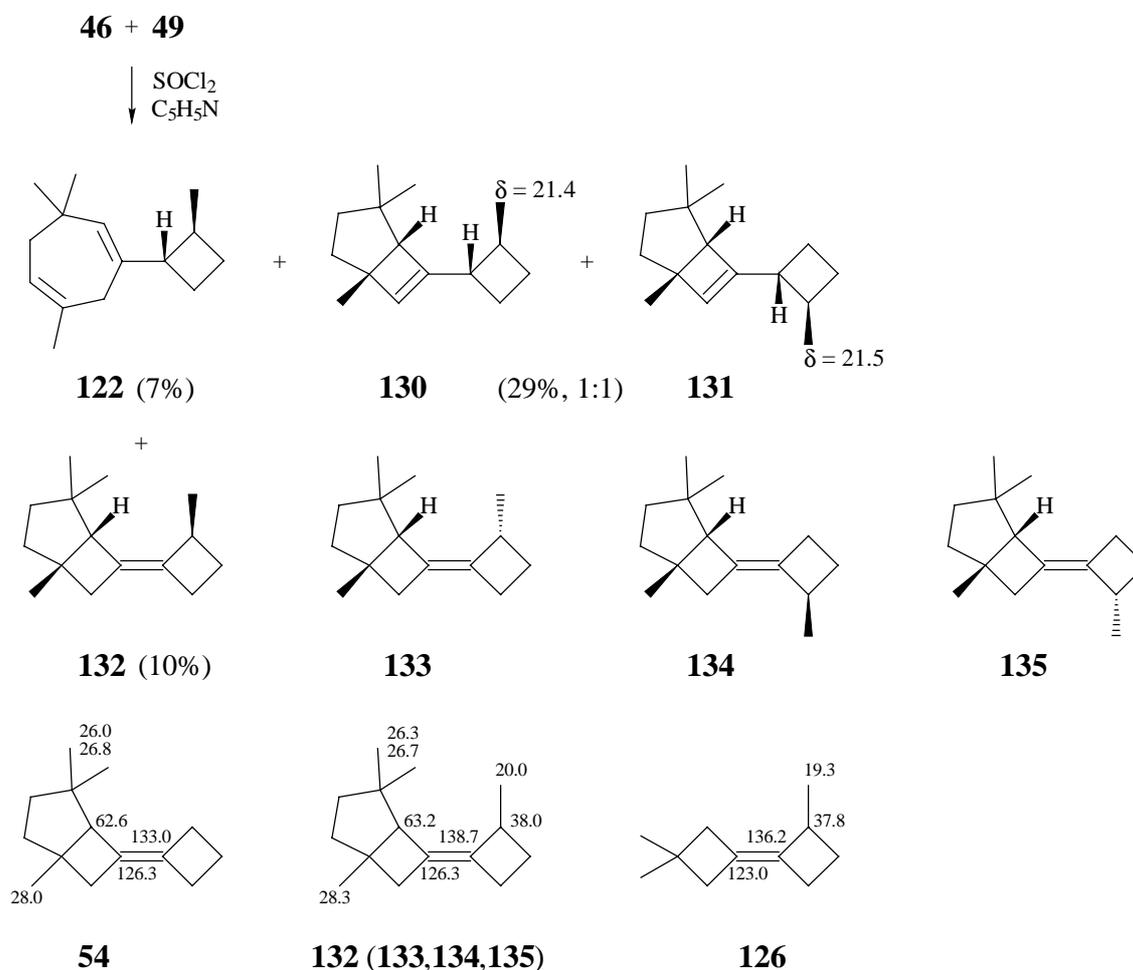
2.3 Umsetzung von **46** und **49** mit Thionylchlorid in Pyridin: Bildung von Cyclobutyl-cyclobutenen und Bicyclobutylidenen

In Anbetracht der unterschiedlichen Reaktionsweisen der Bicyclobutyl-1-ole **46** und **49** sowie des Bicyclobutylidens **54** (vgl. 2.2) schien es sinnvoll zu versuchen, **46** und **49** durch Umsetzung mit Thionylchlorid in Pyridin in Cyclobutyl-cyclobutene und / oder Bicyclobutylidene zu überführen, um diese dann säurekatalysiert umzulagern. Bei einer zu **54** analogen Reaktionsweise hätten die erwünschten tricyclischen Olefine, darunter auch (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**), doch noch entstehen können.

Zur experimentellen Realisierung wurde eine Lösung von **46** und **49** in Pyridin mit zwei Moläquivalenten Thionylchlorid 3 h bei 0°C gehalten. Laut gaschromatographischer Analyse enthielt das Reaktionsgemisch nach dieser Zeit vier Hauptkomponenten in Anteilen von 37, 29, 10 und 7%. Leider erwies sich der 37%-Anteil als Gemisch mehrerer Olefine, das nicht aufgetrennt und auch nicht als solches analysiert werden konnte. Von den verbliebenen

Komponenten erwies sich die in 7% gebildete Komponente als das bereits bekannte **122** (vgl. 2.2). Die in 29% bzw. 10% gebildeten Komponenten waren neu (Schema 30).

Schema 30



Bei der in 29% Ausbeute gebildeten Komponente handelte es sich um ein 1:1-Gemisch zweier Monoolefine mit einer Summenformel C₁₅H₂₄ (MS). Dies bedeutete, dass es sich um tricyclische Systeme handeln musste. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 58) zeigte Resonanzen für jeweils 24 Protonen, darunter Singulets für jeweils drei ungekoppelte Methylgruppen [$\delta = 0.88, 0.89, 1.02, 1.03$ (je 3H), 1.33 (6H)], Dubletts für jeweils eine gekoppelte Methylgruppe ($\delta = 1.04, 1.08, J = 6.8$ Hz, je 3H), sowie ein breites Singulett für insgesamt zwei olefinische Protonen ($\delta = 5.66$). Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 97) zeigte einen doppelten Satz von Resonanzen identischer Multiplizitäten und nahezu identischer chemischer Verschiebungen, so dass die Vermutung eines Vorliegens von Diastereomeren nahelag. Insbesondere die ¹³C-

chemischen Verschiebungen der gekoppelten Methylgruppen ($\delta = 21.4$ und 21.5) machten deutlich, dass die *trans*-Verknüpfung der Substituenten im Cyclobutanring der Edukte erhalten geblieben war (vgl. auch die Zuordnungen unter 1.4, 2.1 und 2.2). Wir glauben daher, dass es sich bei den fraglichen Verbindungen um die Cyclobutyl-cyclobutene **130** und **131** handelt, ohne aufgrund der spektroskopischen Daten zwischen den beiden Diastereomeren differenzieren zu können. Analoge Eliminierungen sind bei der Umsetzung von Bicyclobutyl-1-olen mit Thionylchlorid in Pyridin bereits mehrfach beobachtet worden^{57,58}.

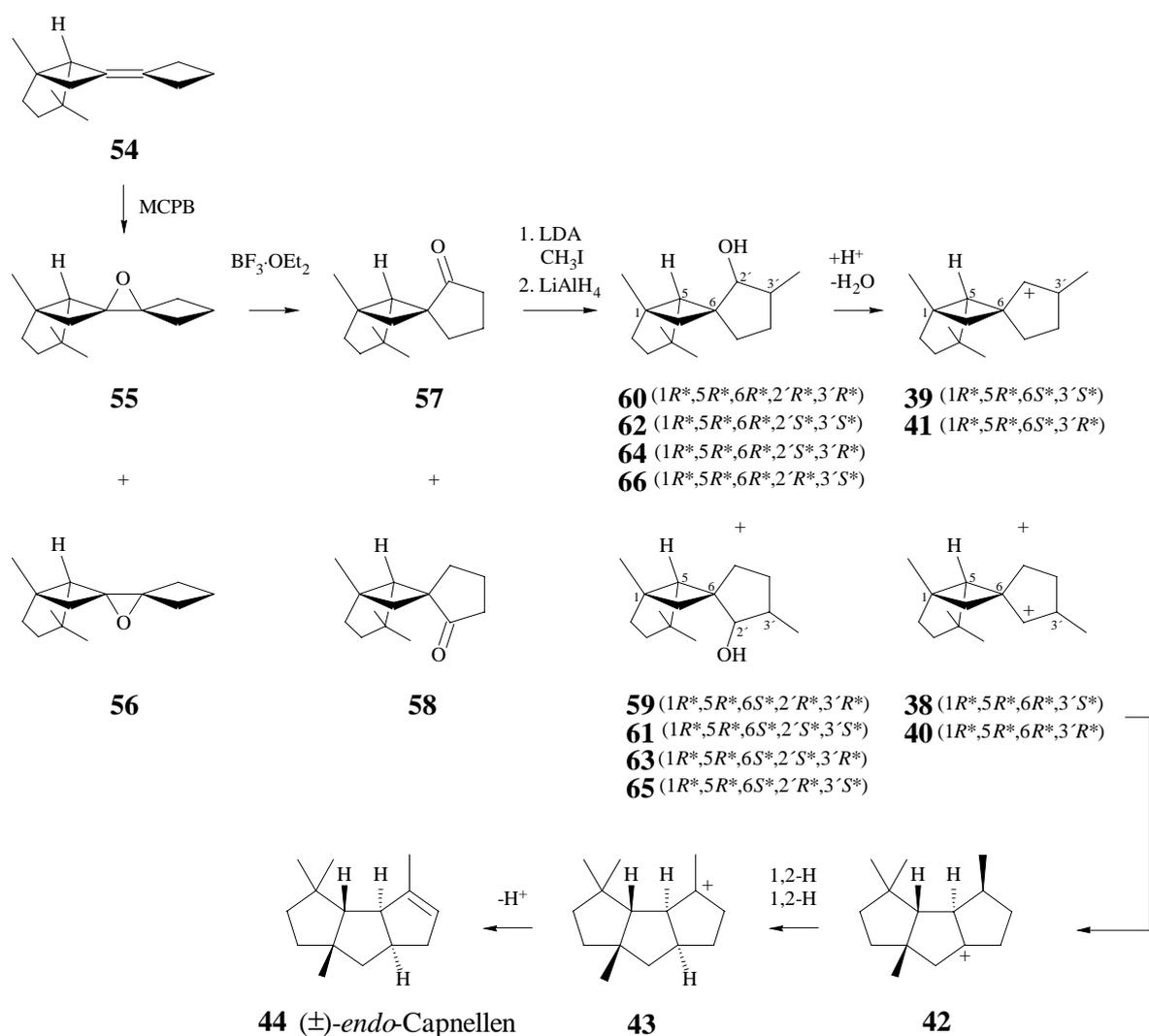
Auch bei der in 10% Ausbeute gebildeten Komponente handelte es sich um ein Monoolefin mit einer Summenformel $C_{15}H_{24}$ (MS) und damit um ein tricyclisches System. Dieses Olefin war tetrasubstituiert und wurde über sein 1H - (Abb. 59) und ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 98) sowie über ein $^1J_{CH}$ (HMQC) (Abb. 115) und $^{2,3}J_{HH}$ -Korrelationsspektrum (COSY) (Abb. 116) als eines von vier diastereomeren Bicyclobutylidenen **132-135** identifiziert. Die Übereinstimmung der ^{13}C -Resonanzen primärer, tertiärer und quartärer Kohlenstoffatome mit den entsprechenden Resonanzen im Bicycloheptyliden- bzw. 2-Methyl-cyclobutyliden-Teil von **54**¹² und **126**⁶ kann als zusätzlicher Nachweis gelten. Um welches Diastereomer es sich tatsächlich handelt, wissen wir nicht.

Insgesamt ist festzustellen, dass **46** und **49** bei der Umsetzung mit Thionylchlorid in Pyridin in nur untergeordnetem Maße Ringöffnung zu **122** erleiden. Hauptprodukte sind die Cyclobutyl-cyclobutene **130** und **131** sowie das Bicyclobutyliden **132** (**133,134,135**). Allerdings war ihr Anteil mit insgesamt 39% zu gering, um sie im Gemisch mit 7% **122** und 37% unaufgeklärter Produkte in Versuche einer säurekatalysierten Umlagerung zu (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**) einzusetzen. Wir haben daher nach anderen Wegen gesucht, die von CARESY prognostizierten Umlagerungen zu realisieren.

3 **Synthese und Umlagerung potentieller Vorläufer von (\pm)-endo-Capnellen (44) mit Spirooctyl-Teilstruktur: ($1R^*,5R^*,6R^*,2'R^*,3'R^*$)- (60), ($1R^*,5R^*,6R^*,2'S^*,3'R^*$)- (64) und ($1R^*,5R^*,6R^*,2'R^*,3'S^*$)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (66)**

Nachdem die Versuche zur Synthese von (\pm)-endo-Capnellen (44) über eine Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerung von 46 und 49 nicht zum erwünschten Ergebnis geführt hatten (vgl. 2.2), sollte versucht werden, die im Erstschrift der Umlagerung erwarteten, aber nicht gebildeten Spirooctyl-Kationen 38 und 41 und / oder ihre Diastereomere 39 und 40 direkt zu erzeugen. Hierzu mußten die zugehörigen Alkohole dargestellt werden (Schema 31).

Schema 31



Wie bereits bemerkt, sollte hierzu das Bicyclobutyliden **54** epoxidiert und anschließend einer Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung¹³ unterworfen werden [**54-55(56)-57(58)**]. Hierbei rechneten wir aufgrund früherer Erfahrungen¹⁴ mit ähnlichen Systemen mit einer Ringerweiterung des peripheren Cyclobutanringes und damit einer Bildung der Spirooctanone **57** und **58**. Die Folgeschritte einer Methylierung und Reduktion konnten bei mangelnder Selektivität mit **59-66** bis zu acht diastereomere Alkohole liefern, die jedoch unter ionisierenden Bedingungen paarweise in die erwünschten Spirooctyl-Kationen **38-41** übergehen mussten. Wir hatten allerdings die Hoffnung, dass zumindest die Reduktion der monomethylierten Ketone stereoselektiv ablaufen würde⁵⁹.

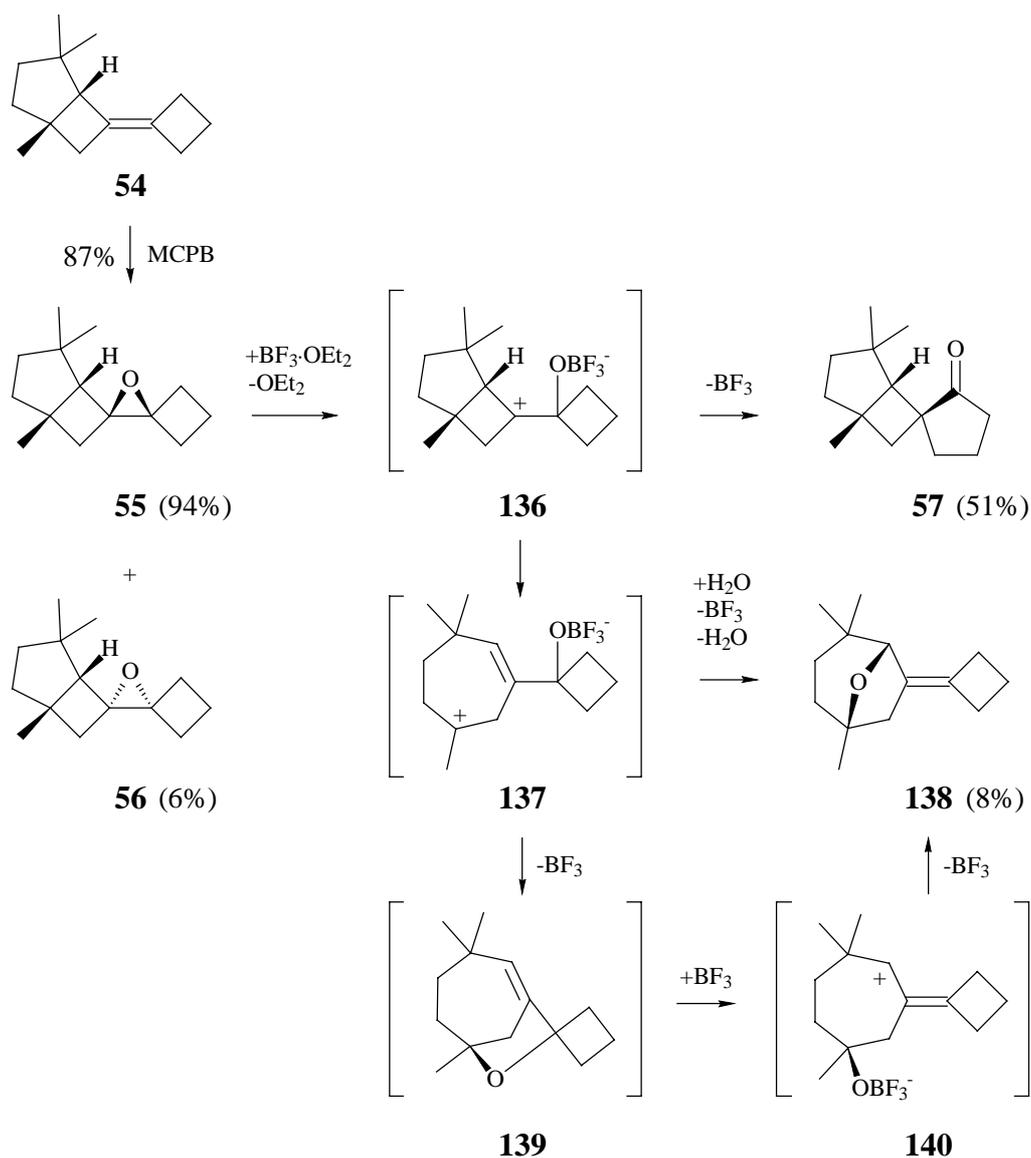
Von den Spirooctyl-Kationen **38-41** war **38** durch CARESY als potentieller Vorläufer von (\pm)-endo-Capnellen (**44**) ausgewiesen (**38-42-43-44**)⁹. Allerdings konnte auch jedes andere Diastereomer nach selektiver 1,2-Verschiebung der höher substituierten Cyclobutanbindung über De- und Reprotonierungsreaktionen in das *cis-anti-cis*-verknüpfte (\pm)-endo-Capnellen (**44**) übergehen. Wie wir nachfolgend zeigen werden, traten derartige Umlagerungen tatsächlich ein.

3.1 Synthese von (1*R**,5*R**,6*R**)-1,4,4-Trimethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**57**)

Zur Synthese der für Methylierungsversuche benötigten Spirooctanone **57** und **58** wurde das Bicyclobutyliden **54** zunächst epoxidiert. Diese Reaktion war bei Verwendung von 1.3 Moläquivalenten *m*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan innerhalb von 15 min bei 0°C komplett und lieferte nach Chromatographie in 83 bzw. 5% isolierter Ausbeute die beiden diastereomeren Epoxide **55** und **56** als farblose Öle. Beide Verbindungen zeigten im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 33, 34) Resonanzen für insgesamt 22 Protonen, darunter drei Singulets für die Methylgruppen [δ = 0.89, 1.12, 1.35 (**55**); 0.84, 1.00, 1.26 (**56**)]. Auch die ¹³C-NMR-Spektren (Abb. 73, 74) entsprachen der Erwartung. Sie enthielten jeweils 14 Resonanzen zutreffender Lage und Multiplizität, darunter charakteristische Resonanzen für die periphere Methylengruppe des spiroanellierten Cyclobutans [δ = 12.94 (**55**); 11.93 (**56**)] sowie für die Kohlenstoffatome des Oxirans [δ = 66.20, 68.56 (**55**); 63.81, 65.06 (**56**)]. Bezüglich der Stereochemie nehmen wir an, dass es sich bei der Majoritätskomponente um

das aus einem *exo*-Angriff der Persäure auf **54** resultierende Epoxid **55** handelt. Dieses wurde für die nachfolgende Umlagerung rein eingesetzt (Schema 32).

Schema 32



Zur Umlagerung versetzte man eine auf 0°C gekühlte Lösung von **55** in trockenem Dichlormethan mit 0.025 Moläquivalenten Bortrifluorid-Etherat. Nach 15 min lieferten Aufarbeitung und Chromatographie in 51 bzw. 8% isolierter Ausbeute ein Keton und einen Ether mit einer Molmasse von jeweils 206. Arbeitete man bei Raumtemperatur und

verwendete nicht getrocknetes Dichlormethan und 0.050 Moläquivalente Bortrifluorid-Etherat, so lag die isolierte Ausbeute des Ketons bei 41% und die des Ethers bei 45%.

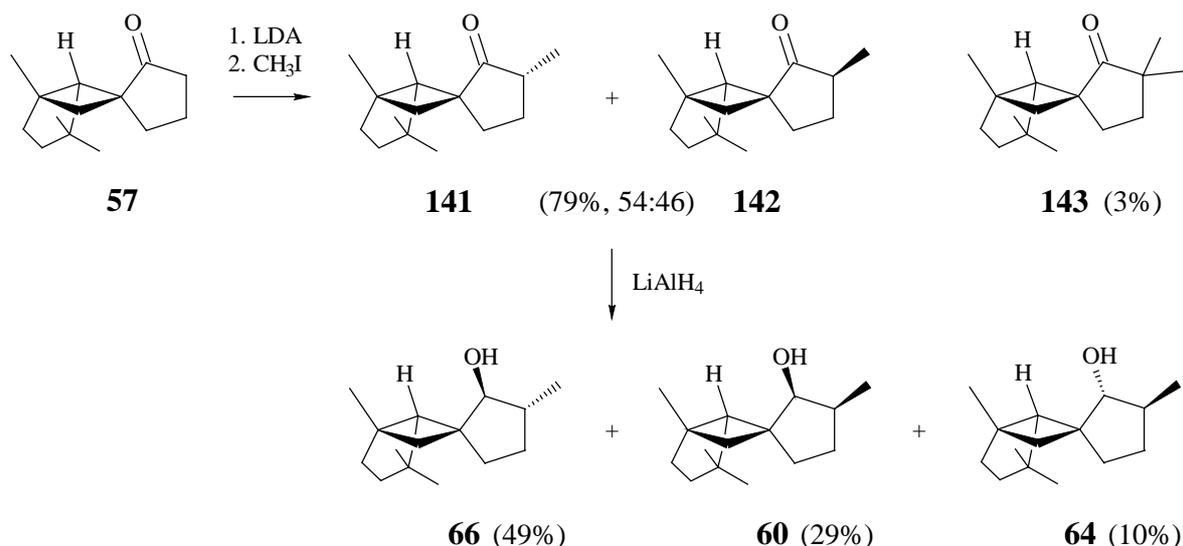
Das ^1H -NMR-Spektrum des Ethers (Abb. 36) zeigte Resonanzen für insgesamt 22 Protonen, darunter drei Singulets für an gesättigte Kohlenstoffatome gebundene Methylgruppen ($\delta = 0.75, 1.05, 1.30$) sowie ein breites Singulett für das Proton einer Methingruppe in Nachbarstellung zu Sauerstoff ($\delta = 3.87$). Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 76) enthielt die zu erwartenden 14 Resonanzen, darunter Resonanzen für einen Ether [$\delta = 79.90$ (C_{quart}), 85.35 (C_{tert})] und ein tetrasubstituiertes Olefin [$\delta = 131.03$ (C_{quart}), 131.14 (C_{quart})] mit der Partialstruktur eines Cyclobutylidens [$\delta = 17.39$ (C_{sek})]. Gleichwohl mussten zur endgültigen Klärung der Struktur $^1\text{J}_{\text{CH}}$ - (HMOC) (Abb. 117), $^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$ - (COSY) (Abb. 118) und $^{2,3}\text{J}_{\text{CH}}$ -Korrelationsspektren (HMBC) (Abb. 119) herangezogen werden. Hieraus folgte zweifelsfrei, dass es sich bei dem fraglichen Ether um **138** handelte. Seine Bildung erklären wir durch eine Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerung von **136** zu **137** mit nachfolgender Transposition des Sauerstoffs über **139** als Zwischenprodukt (**136-137-139-140-138**). Alternativ könnte **137** auch zu einem Diol hydratisiert und anschließend unter Allylumkehr dehydratisiert worden sein (Schema 32).

Bei dem als Hauptprodukt isolierten Keton konnte es sich nach Ausweis seiner spektroskopischen Daten um das Spirooctanon **57** oder **58** handeln. So zeigte sein IR-Spektrum (Abb. 9) eine für Fünfringketone charakteristische C=O-Valenzschwingung⁶⁰ bei 1732 cm^{-1} , und sein ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 75) unter den 14 Resonanzen zutreffender Multiplizität eine Resonanz für ein Carbonyl-Kohlenstoffatom [$\delta = 221.05$ (C_{quart})]. Mechanistisch war eine Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung unter Inversion der Konfiguration am Endpunkt der Umlagerung und damit eine Bildung von **57** am wahrscheinlichsten⁶¹. Gleichwohl war ein Entscheid auf der Basis der spektroskopischen Daten nicht zu treffen. Er ergab sich erst durch Kristallstrukturanalysen auf der Stufe der Alkohole (vgl. 3.3). Danach handelte es sich bei dem durch Oxaspiropentan-Cyclopentanon-Umlagerung von **55** gebildeten Keton tatsächlich um **57**.

3.2 Methylierung und Reduktion von **57** zu den Spirooctanolen **60**, **64** und **66**

Nachdem das Spirooctanon **57** in ausreichender Menge zur Verfügung stand, haben wir es in Methylierungsversuche eingesetzt. Dabei erwies sich als vorteilhaft, zur Generierung des Lithiumenolats lediglich ein Moläquivalent Lithiumdiisopropylamid (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 **57** sowie fünf Moläquivalenten Methyljodid lieferte innerhalb 2 h bei -78°C nach Aufarbeitung und Chromatographie 79% eines 54:46-Gemisches der monomethylierten Ketone **141** und **142**, 3% dimethyliertes Keton **143** sowie 13% unumgesetztes **57** (Schema 33).

Schema 33

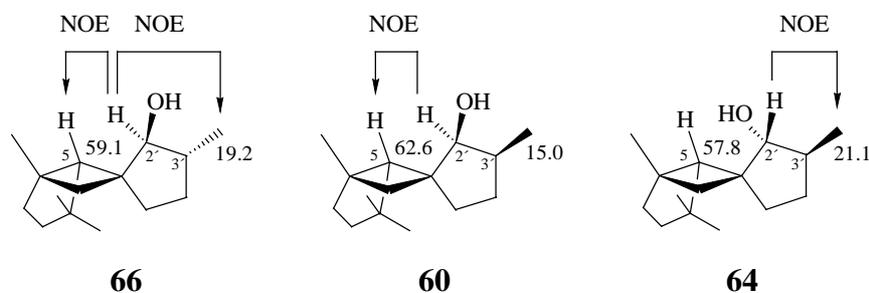


Dass es sich bei dem in 79% Ausbeute isolierten 54:46-Gemisch um monomethylierte Produkte handelte, machte bereits das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 37) deutlich. Es enthält neben je drei Singulets für ungekoppelte Methylgruppen [$\delta = 0.83, 1.04, 1.23$ (**141**); $0.82, 1.06, 1.24$ (**142**)] je ein Dublett für eine gekoppelte Methylgruppe [$\delta = 1.13, J = 7.0$ Hz (**141**); $1.03, J = 7.5$ Hz (**142**)]. Das ^1H -NMR-Spektrum des dimethylierten **143** (Abb. 38) war eindeutig. Es zeigte fünf Singulets für fünf ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 0.83, 0.93, 1.06, 1.09, 1.23$). Natürlich war die Stereochemie von **141** und **142** aus den angegebenen ^1H -

NMR-Daten nicht abzulesen. Sie ergab sich erst aus einer spektroskopischen und kristallographischen Untersuchung der von **141** und **142** abgeleiteten Alkohole.

Zu deren Darstellung wurde das 54:46-Gemisch der beiden monomethylierten Ketone mit zwei Moläquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in Ether solange unter Rückfluss erhitzt, bis eine dünnschichtchromatographische Kontrolle vollständigen Umsatz anzeigte (40 min). Aufarbeitung und Chromatographie lieferte drei Alkohole in isolierten Ausbeuten von 49, 29 und 10%. Bei den Majoritätsalkoholen handelte es sich um farblose Feststoffe [Schmp. 78-80°C (**66**), 94-95°C (**60**)], der Minoritätsalkohol war ein Öl.

Schema 34



Zur Festlegung der Stereochemie haben wir von allen Alkoholen neben einem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum auch ein $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Korrelationspektrum (HMQC) und ein NOESY-Spektrum aufgenommen. Alle Alkohole zeigten im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 39, 40, 41) neben drei Singulets für ungekoppelte Methylgruppen [$\delta = 0.80, 1.05, 1.21$ (**66**), $0.78, 1.07, 1.22$ (**60**), $0.83, 1.05, 1.23$ (**64**)] und einem Dublett für eine gekoppelte Methylgruppe [$\delta = 1.03, J = 6.0$ Hz (**66**); $1.00, J = 7.0$ Hz (**60**); $1.07, J = 7.5$ Hz (**64**)] ein Dublett für das Proton H-2' [$\delta = 3.17, J = 7.9$ Hz (**66**); $3.50, J = 4.1$ Hz (**60**), $3.43, J = 7.5$ Hz (**64**)]. Da die Kopplung von H-2' zu H-3' trotz charakteristischer Unterschiede aufgrund der konformativen Beweglichkeit des Fünfringes als stereochemischer Indikator ausfiel, haben wir hierzu die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Methylgruppen an C-3' herangezogen [$\delta = 15.0$ (**60**), 21.1 (**64**), 19.2 (**66**)] und unter Berücksichtigung des γ -Effektes, d.h. einer durch *cis*-ständige Substituenten bewirkten Hochfeldverschiebung interpretiert. Danach waren die Hydroxyl- und Methylgruppen in **60** *cis*-, in **64** und **66** dagegen *trans*-konfiguriert. Leider waren die durch γ -Effekte bewirkten Unterschiede in den ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Brückenkopf-

atome C-5 weniger ausgeprägt [$\delta = 62.6$ (**60**), 57.8 (**64**), 59.1 (**66**)]. Sie hätten sonst zur Festlegung der gesamten Stereochemie dienen können. Glücklicherweise waren die NOESY-Spektren ergiebiger. Sie zeigten bei **66** (Abb. 122) eine starke Kopplung zwischen H-2' und H-5 sowie der Methylgruppe an C-3', bei **60** (Abb. 120) eine starke Kopplung zwischen H-2' und H-5, nicht jedoch zwischen H-2' und der Methylgruppe an C-3', sowie bei **64** (Abb. 121) eine Kopplung zwischen H-2' und der Methylgruppe an C-3', nicht jedoch zu H-5 (Schema 34). Die aus den ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Methylgruppen abgeleitete relative Konfiguration der Hydroxyl- und Methylgruppen war damit bestätigt und die Gesamtkonfiguration jedes der drei Alkohole festgelegt.

3.3 Röntgenstrukturanalysen von **60** und **66**

Um letzte Zweifel an der Struktur und Stereochemie der Spirooctanole **60**, **64** und **66** zu beseitigen und damit die Stereochemie der zu ihrer Darstellung eingesetzten Ketone festlegen zu können, wurden die als Feststoffe angefallenen Majoritätsalkohole aus Pentan (**60**) bzw. einem 9:1-Gemisch aus Pentan und Ether (**66**) kristallisiert und anschließend einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen. Dabei erwies sich die aus spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur und Stereochemie beider Alkohole als korrekt. Daraus folgt, dass es sich bei dem zur Methylierung eingesetzten Keton um **57** und bei den dabei erhaltenen Produkten aufgrund der Produktverteilung bei der nachfolgenden Reduktion um **141** (Majorität) bzw. **142** (Minorität) handelt.

Mechanistisch war eine Synchronumlagerung des Oxaspiropentans **55** unter Bildung von **57** zu erwarten⁶¹. Gleiches gilt für die mangelnde Stereoselektivität bei dessen Methylierung zu **141** und **142**. Die bei der anschließenden Reduktion beobachtete Produktverteilung allerdings überrascht. Hier hätten wir erwartet, dass der Einfluss der Methylgruppe gegenüber jedem anderen Einfluss überwiegt und damit aus beiden Edukten bezüglich der Hydroxyl- und Methylgruppe *cis*-konfigurierte Produkte entstehen⁵⁹. Dies ist jedoch bei **141** nicht der Fall. Der Grund dafür ist unklar.

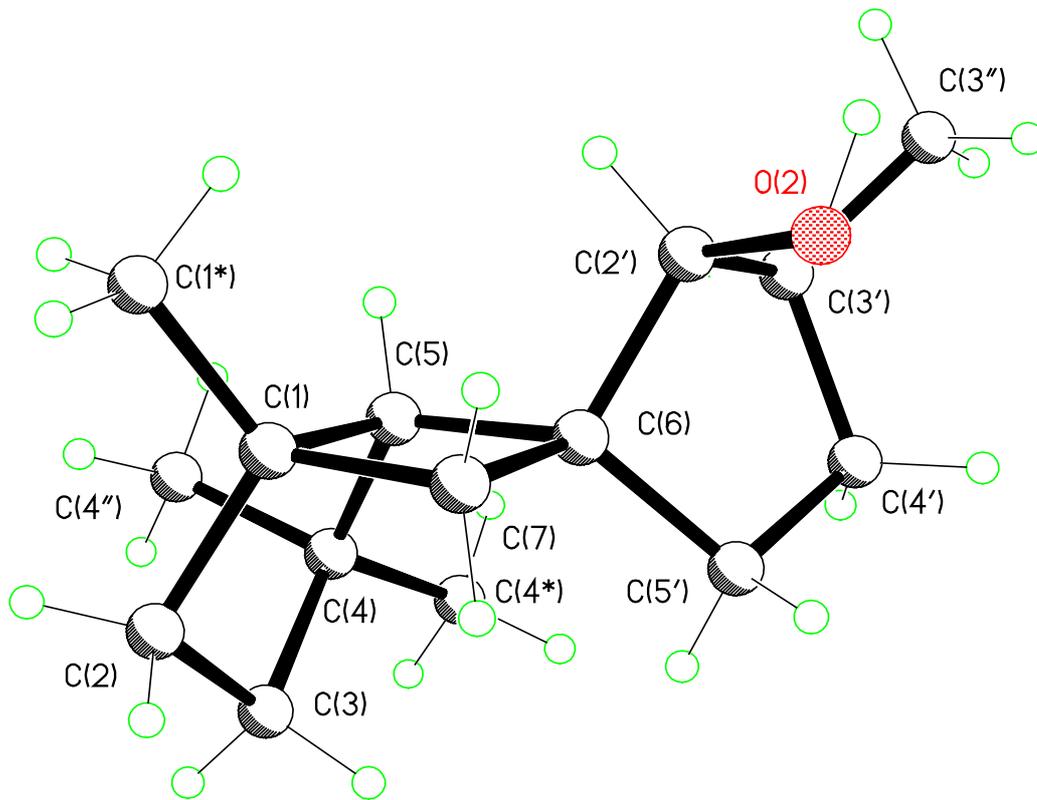


Abb.1 Kristallstruktur von **60**.

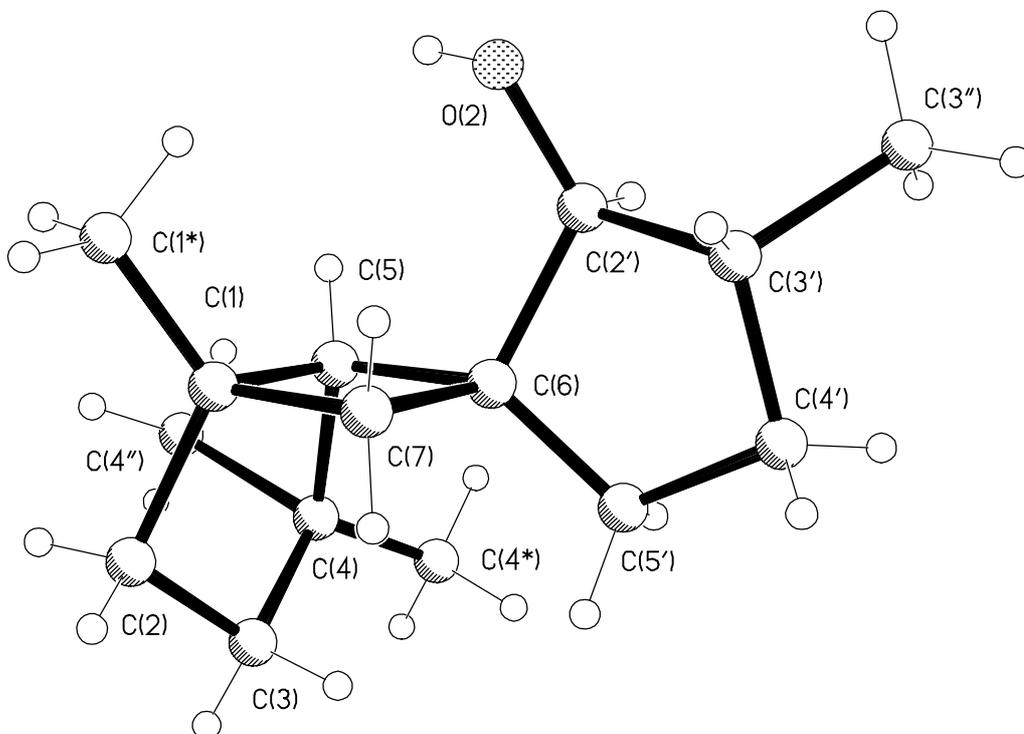
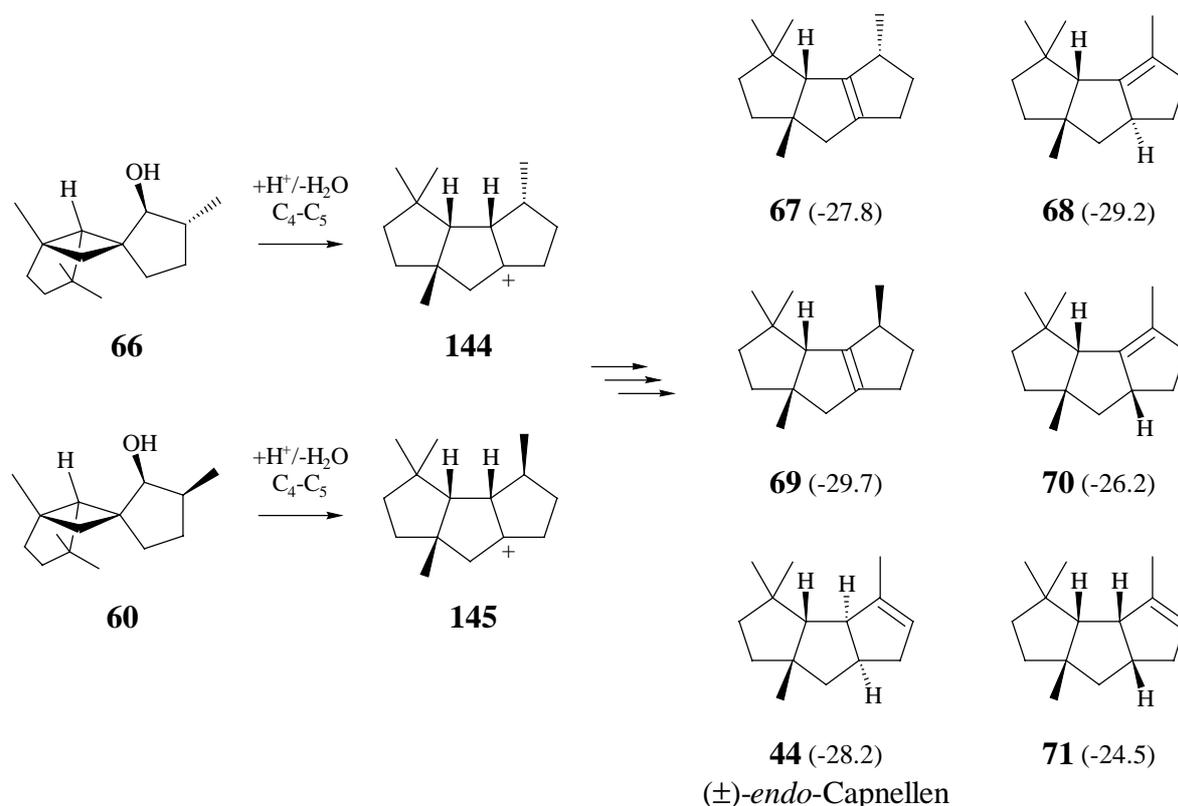


Abb.2 Kristallstruktur von **66**.

3.4 Säurekatalysierte Umlagerung der Spirooctanole **60** und **66** zu den Tetramethyloctahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]pentalenen **67-70** und (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**)

Nachdem die Synthese von Spirooctanolen gelungen war und mit **60** und **66** zwei Vertreter mit kristallographisch gesicherter Struktur zur Verfügung standen, sollte geprüft werden, in welche Produkte sie bei Einwirkung von Säure übergehen. Dabei sollten beide Alkohole getrennt eingesetzt und der Fortgang der Umlagerungen zeitaufgelöst gaschromatographisch dokumentiert werden. Wesentlich für den Erfolg der angestrebten Synthese von (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**)¹¹ war, ob im Erstschrift der Umlagerung eine hierzu notwendige selektive 1,2-Verschiebung der höher substituierten Cyclobutanbindung eintreten würde. Da 1,2-Verschiebungen in der Regel unter Inversion der Konfiguration am Endpunkt der Umlagerung ablaufen, schien die Stellung der Hydroxylgruppe in **60** wie **66** für den gewünschten Verlauf günstig.

Schema 35



Eine 1,2-Verschiebung der höher substituierten Cyclobutanbindung vorausgesetzt, war unter äquilibrierenden Bedingungen nach Kraftfeldrechnungen mit HUNTER¹⁰ in Verbindung

mit MMP2¹⁵ mit einer Bildung von maximal sechs Olefinen zu rechnen (Schema 35). Von diesen schienen **67**, **68**, **69** und (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**) aufgrund der berechneten Standardbildungsenthalpien (in kcal/mol) gegenüber **70** und **71** begünstigt.

Zur Realisierung der Umlagerungen wurden die Alkohole zu jeweils einem Moläquivalent einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure in Benzol gegeben und 45 h bei 25°C bzw. 6 h bei 70°C gerührt. Dabei wurde der Fortgang der Umlagerungen gaschromatographisch überwacht. Analytisch reine Proben der gebildeten Produkte isolierte man präparativ gaschromatographisch. Die Strukturaufklärung erfolgte durch Auswertung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in Verbindung mit ¹J_{CH}- (HMQC) und ^{2,3}J_{HH}-Korrelationsspektren (COSY). Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**) waren bekannt¹¹.

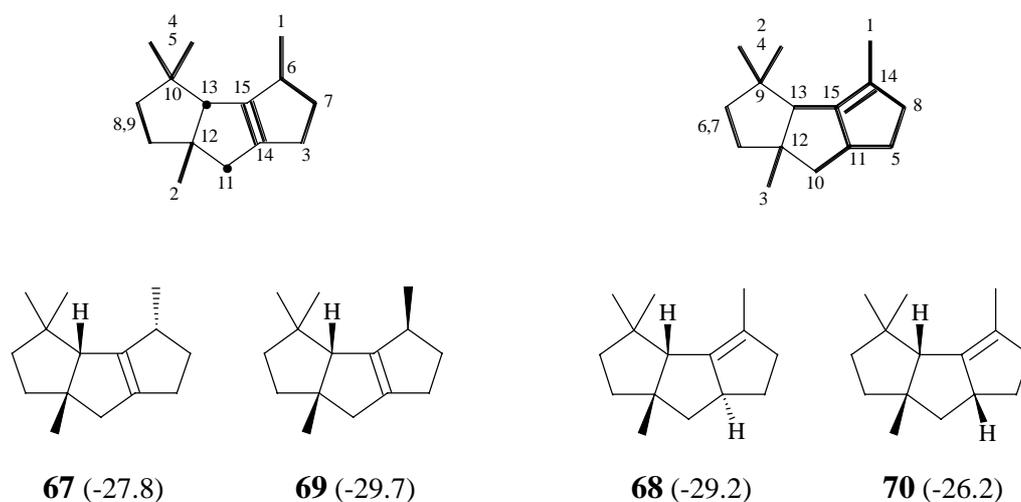
3.4.1 Produkte und zeitlicher Verlauf der säurekatalysierten Umlagerung von **60**

Lagerte man **60** bei 25°C um, so bildete sich anfänglich ein einziges Produkt. Dieses Produkt erreichte nach 45 h bei 97% Umsatz einen Anteil von 95% und war auch bei 70°C anfänglich dominant. Allerdings bildeten sich bei dieser Temperatur im weiteren Verlauf zwei neue Produkte, darunter das erwünschte (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**), das anhand seiner bekannten spektroskopischen Daten¹¹ leicht identifiziert werden konnte. Nach 6 h bei 70°C war das Gleichgewicht erreicht. Zu diesem Zeitpunkt enthielt das Reaktionsgemisch 42% (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**) sowie 32% des zuerst und 26% des später mit **44** gebildeten Produktes. Weiteres Erhitzen änderte die Zusammensetzung nicht mehr. Um sicherzustellen, dass es sich um ein echtes Gleichgewicht handelte, wurden die beiden unbekannt Produkte abgetrennt und als Gemisch äquilibriert. Dabei bildeten sich bei 70°C ebenso wie aus reinem **60** 42% **44**. Damit war klar, dass **60** unter selektiver 1,2-Verschiebung der höher substituierten Cyclobutanbindung umgelagert hatte und dass die neuen Produkte die aus dem spiroanellierten Cyclopentanring von **60** stammende Methylgruppe in derselben Position wie in **44** gebunden enthielten.

Wie bereits bemerkt, wurden zur Strukturaufklärung die ¹H- (Abb. 61, 62) und ¹³C-NMR-Spektren (Abb. 100, 101) in Verbindung mit ¹J_{CH}- (HMQC) (Abb. 123, 125) und ^{2,3}J_{HH}-

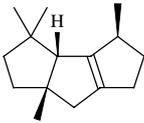
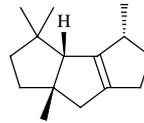
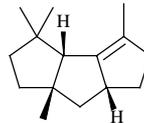
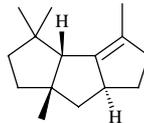
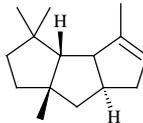
Korrelationsspektren (COSY) (Abb. 124, 126) herangezogen. Bei dem zuerst gebildeten Produkt handelte es sich laut ^{13}C -NMR-Spektrum um ein tetrasubstituiertes Olefin [$\delta = 143.30$ (C_{quart}), 150.14 (C_{quart})], das laut ^1H -NMR-Spektrum drei Methylgruppen an gesättigten quartären ($\delta = 0.82, 1.01, 1.14$, s, je 3H), und eine an einem gesättigten tertiären Kohlenstoffatom gebunden enthielt ($\delta = 0.95$, d, $J = 6.8$ Hz, 3H). Auch bei dem später gebildeten Produkt handelte es sich um ein tetrasubstituiertes Olefin [$\delta = 127.90$ (C_{quart}), 147.60 (C_{quart})], das drei Methylgruppen an gesättigten quartären ($\delta = 0.79, 1.07, 1.15$, s, je 3H), die vierte jedoch an ein vinylisches Kohlenstoffatom gebunden enthielt ($\delta = 1.59$, br s, 3H). Damit war klar, dass es sich bei dem zuerst gebildeten Produkt um **67** oder **69**, und bei dem später gebildeten Produkt um **68** oder **70** handeln musste. Dieses Ergebnis wurde durch die Auswertung der Korrelationsspektren gestützt. Sie ergab die in Schema 36 fett gezeichneten Fragmente.

Schema 36

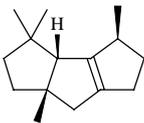
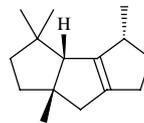
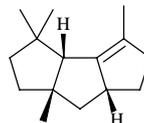
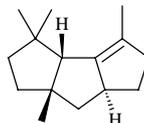
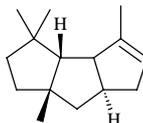


Der Entscheid zugunsten von **69** als Primärprodukt und **68** als Folgeprodukt ergab sich aus der Überlegung, dass (a) die Stereochemie der Methylgruppe von **60** im Erstschrift der Umlagerung erhalten bleibt, (b) das Primärprodukt thermodynamisch mit den später gebildeten Produkten konkurrieren kann, und (c) im weiteren Verlauf der Umlagerung das jeweils stabilere von zwei denkbaren Stereoisomeren gebildet werden sollte. Einzelheiten zum Verlauf der Umlagerung von **60** finden sich in den Tabellen 1 und 2. Der Mechanismus der Umlagerung wird zusammen mit dem von **66** unter 3.4.3 diskutiert.

Tab.1: Produkte und zeitlicher Verlauf der säurekatalysierten Umlagerung von **60** bei 25°C

1 Moläquivalent 0.074 M p-TsOH in Benzol, 25°C		 69	 67	 70	 68	 44
Zeit	Umsatz					
20 min	9%	100%	-	-	-	-
60 min	18%	100%	-	-	-	-
3 h	40%	100%	-	-	-	-
4 h	61%	98%	-	-	-	-
20h	94%	96%	-	-	1%	1%
45h	97%	95%	-	-	2%	2%

Tab.2: Produkte und zeitlicher Verlauf der säurekatalysierten Umlagerung von **60** bei 70°C

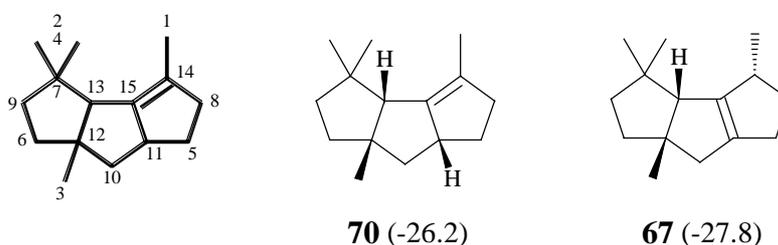
1 Moläquivalent 0.074 M p-TsOH in Benzol, 70°C		 69	 67	 70	 68	 44
Zeit	Umsatz					
10 min	100%	95%	-	-	1%	4%
20 min	100%	91%	-	-	3%	5%
40 min	100%	88%	-	-	5%	7%
60 min	100%	81%	-	-	8%	11%
2 h	100%	62%	-	-	15%	23%
4 h	100%	36%	-	-	24%	39%
6 h	100%	32%	-	-	26%	42%

3.4.2 Produkte und zeitlicher Verlauf der säurekatalysierten Umlagerung von **66**

Lagerte man **66** bei 25°C um, so betrug der Umsatz nach 45 h erst 78%. Zu diesem Zeitpunkt enthielt das Gemisch 8% **69**, 9% (±)-endo-Capnellen (**44**), 46% eines 65:35-Gemisches aus einem unbekanntem Olefin und **68**, sowie 24% eines weiteren unbekanntem Olefins. Arbeitete man bei 70°C, so enthielt das Gemisch nach 6 h 25% **68**, 33% **69** und 42% (±)-endo-Capnellen (**44**), und damit dieselben Komponenten in derselben Zusammensetzung wie bei der Umlagerung von **60** (Tab.2). Alle bekannten Umlagerungsprodukte wurden durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten mit denen authentischer Proben identifiziert.

Das nach 45 h bei 25°C in 24% Ausbeute isolierte unbekannte Olefin war nach Ausweis seines ¹³C-NMR-Spektrums (Abb. 102) tetrasubstituiert [$\delta = 126.33$ (C_{quart}), 146.14 (C_{quart})] und enthielt laut ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 63) wie **68** neben drei an gesättigte Kohlenstoffatome gebundene Methylgruppen ($\delta = 0.85, 1.11, 1.16$, s, je 3H) eine vinylic gebundene Methylgruppe ($\delta = 1.67$, m, 3H). Die naheliegende Vermutung, es könnte sich bei dem fraglichen Olefin um ein Stereoisomer von **68** handeln, wurde durch Auswertung der ¹J_{CH}- (HMQC) (Abb. 127), ^{2,3}J_{HH}- (COSY) (Abb. 128) und ^{2,3}J_{CH}-Korrelationspektren (HMBC) (Abb. 129) bestätigt. Dabei ergab sich ein mit **68** identisches Gerüst und damit die Stereochemie von **70** zwangsläufig (Schema 37).

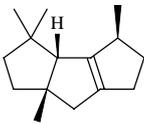
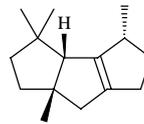
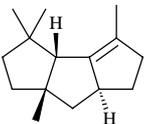
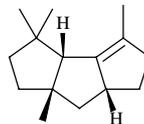
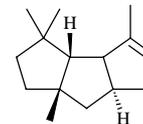
Schema 37



Das im Gemisch mit **68** angefallene unbekannte Olefin war nach Ausweis seines ^{13}C -NMR-Spektrums (Abb. 99) ebenfalls tetrasubstituiert [$\delta = 121.98$ (C_{quart}), 143.10 (C_{quart})] und enthielt laut ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 60) wie **69** drei ungekoppelte ($\delta = 0.77, 1.05, 1.07$, je 3H) und eine gekoppelte Methylgruppe ($\delta = 1.07$, d, $J = 6.8$ Hz, 3H). In diesem Fall konnten keine Korrelationsspektren zur Strukturaufklärung herangezogen werden. Berücksichtigt man, dass es sich bei dem fraglichen Olefin um ein Primärprodukt handelt, und bedenkt man, dass auch im Erstschrift der Umlagerung von **66** die Stereochemie der Methylgruppe erhalten bleibt, so erscheint ein Auftreten von **67** als Stereoisomer von **69** im Frühstadium der Umlagerung zwingend.

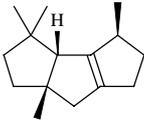
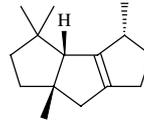
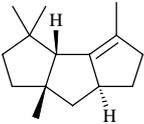
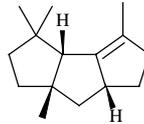
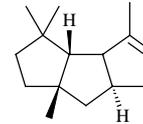
Auch bei **66** wurde der Verlauf der Umlagerung gaschromatographisch verfolgt. Einen Überblick geben die Tabellen 3 und 4.

Tab.3: Produkte und zeitlicher Verlauf der säurekatalysierten Umlagerung von **66** bei 25°C

1 Moläquivalent 0.074 M p-TsOH in Benzol, 25°C		 69	 67	+	 68	 70	 44	nicht identifiziertes Produkt
Zeit	Umsatz							
10 min	6%	-	44% ^{a)}			22%	-	33% ^{b)}
60 min	24%	-	53% ^{a)}			26%	-	21% ^{b)}
2 h	38%	-	52% ^{a)}			27%	3%	18% ^{b)}
4 h	58%	-	52% ^{a)}			27%	5%	16% ^{b)}
20 h	63%	8%	48% ^{a)}			26%	9%	8%
45 h	78%	8%	46% ^{a)}			24%	14%	8%

(a) Gemisch aus **67** und **68**, das nach 45 h aus 65% **67** und 35% **68** bestand. (b) Gemisch eines nicht identifizierten Produktes mit **69**, dessen Komponenten anfänglich wegen mangelnder Trennschärfe nicht quantifiziert werden konnten.

Tab.4: Produkte und zeitlicher Verlauf der säurekatalysierten Umlagerung von **66** bei 70°C

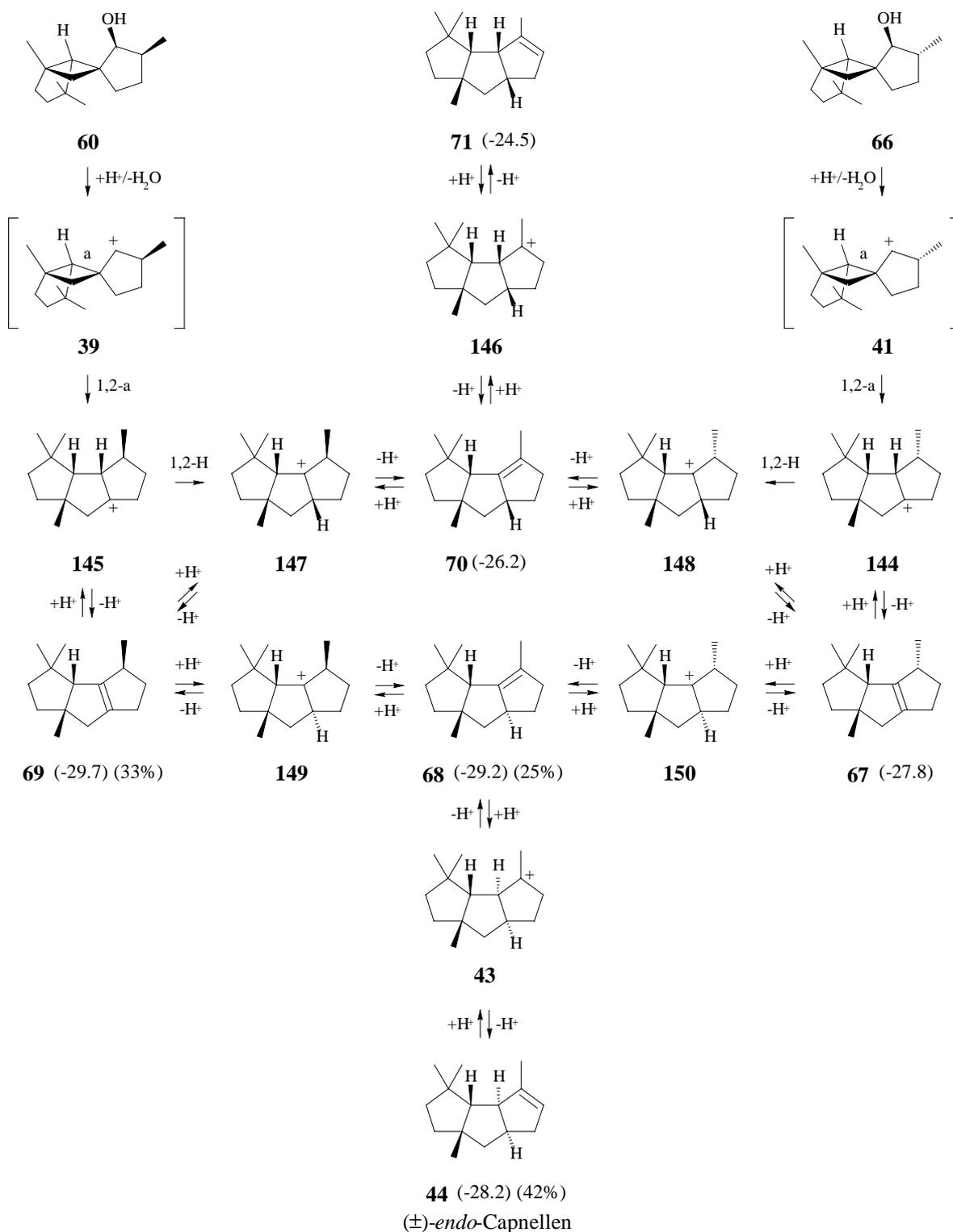
1 Moläquivalent 0.074 M p-TsOH in Benzol, 70°C		 69	 +  67 + 68	 70	 44	nicht identifiziertes Produkt
Zeit	Umsatz					
10 min	99%	5%	49% ^{a)}	30%	9%	5%
20 min	100%	12%	38% ^{a)}	22%	23%	5%
40 min	100%	21%	29% ^{a)}	11%	36%	3%
60 min	100%	28%	27% ^{a)}	5%	40%	-
2 h	100%	32%	26% ^{a)}	-	42%	-
4 h	100%	33%	25% ^{a)}	-	42%	-
6 h	100%	33%	25%	-	42%	-

(a) Vermutlich ein Gemisch (vgl. hierzu die Ergebnisse der Umlagerung bei 25° in Tab.3). Nach 6 h reines **68**.

3.4.3 Der Mechanismus der Umlagerungen von **60** und **66**

Wichtigstes Ergebnis der säurekatalysierten Umlagerungen von **60** und **66** ist, dass in beiden Fällen im Erstschrift der Umlagerung eine selektive 1,2-Verschiebung der höher substituierten Cyclobutanbindung beobachtet wird (**69-145** bzw. **66-144**). Ob dies auf einer Synchronumlagerung beruht oder ob die Regiochemie erst nach Ionisierung auf der Stufe der freien Kationen **39** bzw. **41** entschieden wird, wissen wir nicht. Diese Frage ließe sich durch Umlagerung von **64** klären. Treten dabei Regioisomere von **67-71** auf, so handelt es sich um eine Synchronumlagerung. Ist das Gegenteil der Fall, werden freie Kationen durchlaufen.

Schema 38



Unabhängig vom Mechanismus der Ringerweiterung leiten sich von den dabei gebildeten Kationen **145** und **144** mit **69** bzw. **67** die ersten Produkte ab. **69** kann unter kinetischer Kontrolle sogar als alleiniges Produkt erhalten werden, während **67** von Anfang

an mit **70** vergesellschaftet ist. In der dann folgenden Phase der Äquilibrierung isomerisieren das aus **60** gebildete **69** sowie die aus **66** gebildeten **67** und **70** zu identischen Gemischen aus 33% **69**, 25% **68** und 42% (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**). Dies geschieht über Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen (Schema 38).

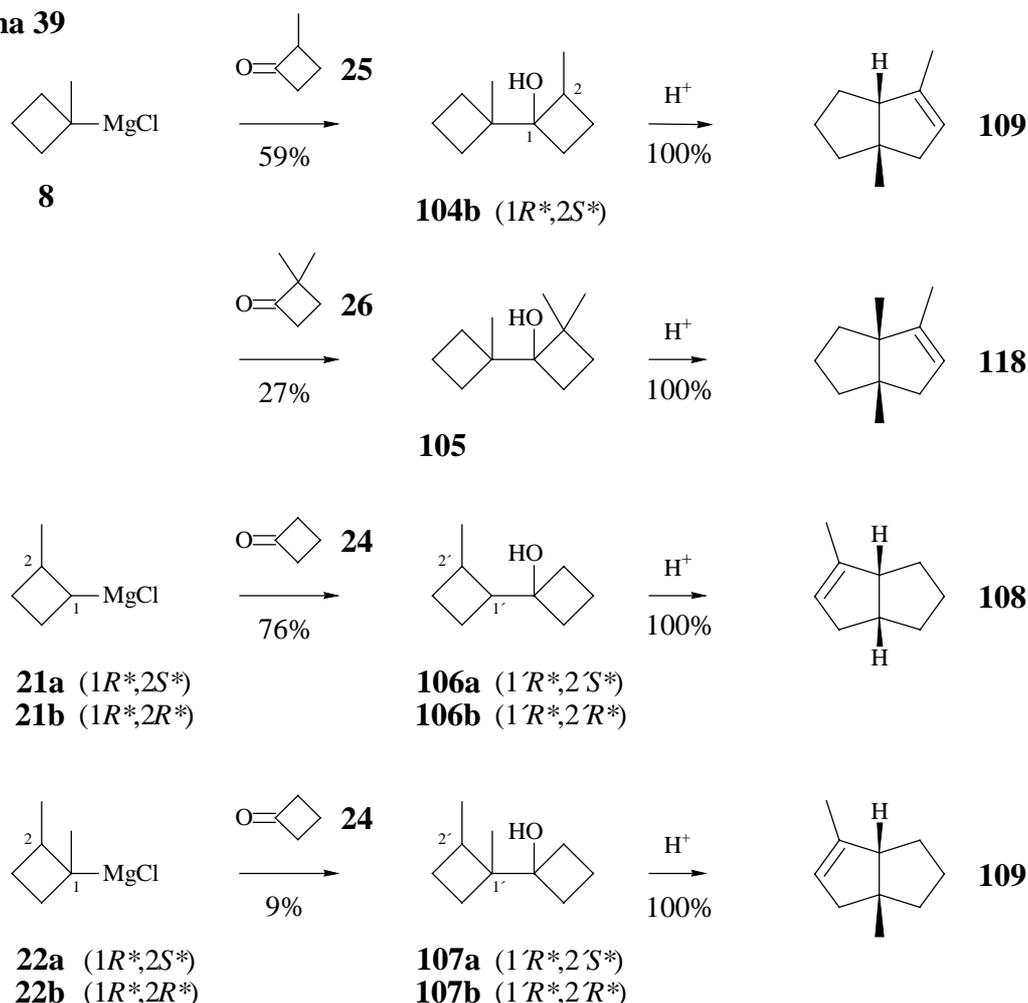
Interessant ist, dass nach mit MMP2 berechneten Standardbildungsenthalpien (in kcal/mol) **69** (-29.7) mit **68** (-29.2) und (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**) (-28.2) konkurrieren kann, **67** (-27.8) und **70** (-26.2) dagegen nicht. Folgerichtig bleibt ein Teil von **69** im Verlauf der Äquilibrierung erhalten, während **67** und **70** verschwinden, und **71** (-24.5) gar nicht erst auftritt. Dies zeigt, dass Kraftfeldrechnungen insbesondere für thermodynamisch kontrollierte Reaktionen einen hohen prognostischen Wert besitzen.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit der vorliegenden Arbeit sollte das Synthesepotential von Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerungen zum Aufbau unterschiedlich substituierter di- und tricyclopentanoider Systeme ausgelotet werden. Hierzu sollten neue Cyclobutyl-Grignard-Reagenzien dargestellt, an Cyclobutanone addiert und die gebildeten Bicyclobutyl-1-ole säurekatalysiert umgelagert werden. Alternativ sollten die im Erstschrift gebildeten Spirooctyl-Kationen direkt aus entsprechenden Vorläufern generiert werden. Eines der Syntheseeziele war (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**).

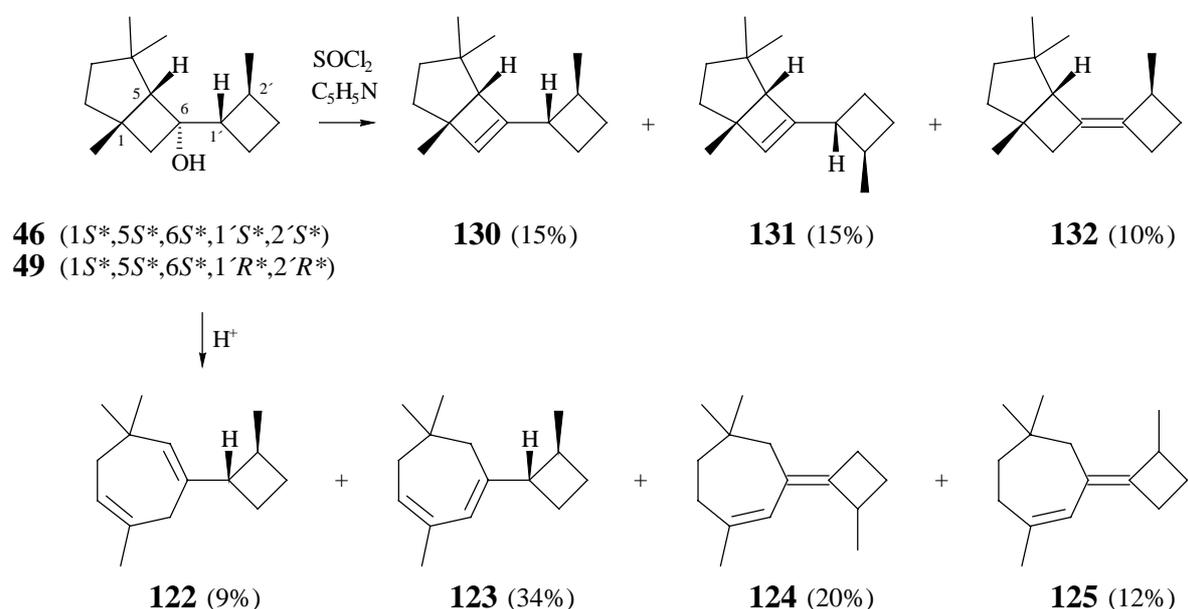
Die außer **8** erstmals dargestellten Grignard-Reagenzien, **21a,b**, **22a,b** und **23** erwiesen sich als sterisch anspruchsvoll. So reagierte **8** mit **25** und **26**, **21a,b** und **22a,b** nur noch mit **24**, und **23** reagierte nicht. Die erhaltenen mono- (**106a,b**), di- (**104b**, **107a b**) und trimethylierten Bicyclobutyl-1-ole (**105**) lieferten säurekatalysiert in jeweils quantitativer Ausbeute die zugehörigen mono- (**108**), di- (**109**) bzw. trimethylierten Bicyclooctene (**118**).

Schema 39



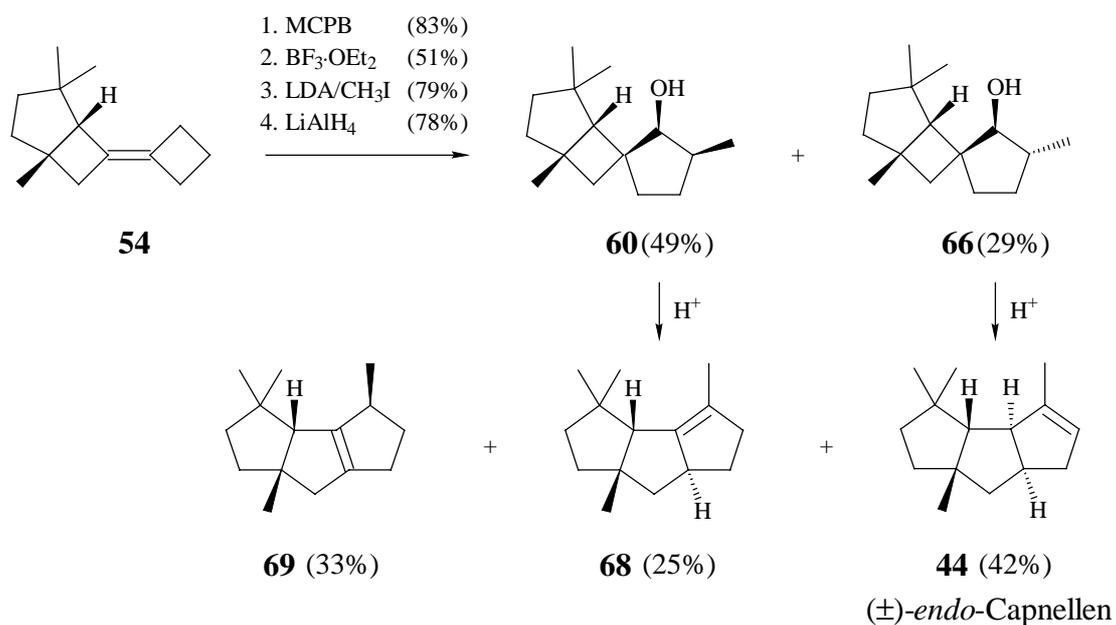
Die mit dem Ziel einer Umlagerung zu (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**) synthetisierten Bicyclobutyl-1-ole **46** und **49** gingen bei Einwirkung von Säure nicht die erwartete Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-, sondern eine Bicycloheptyl-Cycloheptenyl-Umlagerung ein und lieferten ein Gemisch der Cyclobutyl-cycloheptadiene bzw. Cyclobutyliden-cycloheptene **122-125**. Mit Thionylchlorid in Pyridin bildeten sich die Cyclobutyl-cyclobutene bzw. Bicyclobutylidene **130-132**. In diesem Fall waren die Ausbeuten für eine nachgeschaltete säurekatalysierte Umlagerung zu gering.

Schema 40



Die Versuche zur Synthese von (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**) durch Umlagerung von Spirooctanolen waren erfolgreich. Ausgehend von dem Bicyclobutyliden **54** gelang die Synthese der benötigten Edukte über eine Sequenz aus Epoxidierung, Oxaspiropentan-Cyclopentanon-Umlagerung, Monomethylierung und Reduktion. Die Struktur und Stereochemie der dabei als Hauptprodukte gebildeten Spirooctanole **60** und **66** wurde kristallographisch gesichert. Unter der Einwirkung von Säure lieferten beide Alkohole identische Gemische der linearen Triquinane **44**, **68** und **69**, mit dem gewünschten (\pm)-*endo*-Capnellen (**44**) als Hauptprodukt.

Schema 41



Insgesamt hat die vorliegende Arbeit gezeigt, dass Bicyclobutyl-Bicyclooctyl- und Spirooctyl-Bicyclooctyl-Umlagerungen bei geeigneter Wahl der Edukte zu einem gezielten Aufbau bi- und tricyclischer Systeme genutzt werden können. Begleitende Kraftfeldrechnungen können hierzu Leitlinien liefern.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Angaben

IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Modell 2000 FT-IR der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät XL 200, VXR 300 oder VXR 500 der Firma Varian bzw. einem Gerät AMX 300 der Firma Bruker registriert. Chemische Verschiebungen sind als 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: $\delta_{\text{H}}(\text{CHCl}_3) = 7.24$, $\delta_{\text{C}}(\text{CDCl}_3) = 77.00$, $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.15$ und $\delta_{\text{C}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.00$ ppm. Multiplizitäten wurden mit den in der Literatur⁶³ angegebenen Methoden bestimmt. Massenspektren wurden mit einem Spektrometer Modell MAT 311 A oder MAT 731 der Firma Varian, bzw. einem Spektrometer Modell MAT 95 der Firma Finnigan aufgenommen.

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 proz. ethanolischer Molybdätophosphorsäure (Merck) und anschließendem Erwärmen sichtbar gemacht. Mit Silbernitrat dotierte DC-Plastikfolien wurden durch Eintauchen (5 min) in eine 10 proz. 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/20 Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Angaben über die zur Trennung verwendeten Materialien sowie über die Säulenabmessungen finden sich in den jeweiligen Versuchsbeschreibungen.

Für gaschromatographische Arbeiten standen ein Modell IGC 121 MLR der Firma Delsi Instruments und ein Modell GC 6000 Vega Series 2 der Firma Carlo Erba mit Leitfähigkeitsdetektoren zur Verfügung. Als Trägergas diente Wasserstoff. Der

Wasserstoffstrom betrug jeweils 40-80 ml/min. Angaben über Art und Abmessungen der Säulen, Trägermaterial, Art der stationären Phasen, Belegung in Prozent und Säulentemperatur finden sich in den jeweiligen Versuchsbeschreibungen. Integrationen wurde mit einem Gerät D 2000 der Firma Merck - Hitachi oder einem Gerät SP 4270 der Firma Carlo Erba durchgeführt. Kapillargaschromatographische Trennungen erfolgten auf einem Modell GC 6000 Vega Series 2 der Firma Carlo Erba mit Flammenionisationsdetektor FID 40 und Split/Splitless-Injektor. Als Trägergas verwendeten wir Wasserstoff (2 ml/min). Die Injektor- und Detektortemperatur betrug 250°C.

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

Die Elementaranalysen wurden von Herrn Hambloch von der Mikroanalytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

2. Arbeitsvorschriften

(1R*,2S*)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (81a) und (1R*,2R*)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (81b): Für die Darstellung von **81a** und **81b** wurde die Arbeitsvorschrift für die Synthese von Cyclobutancarbonsäuren von Casen und Allen¹⁹ verwendet und zuerst hergestellter 2-Methyl-cyclobutancarbonsäurediethylester (**80**) (201 g, Ausbeute 53%, Sdp. 95 - 98°C/8 Torr, Lit.²⁰ Sdp. 85 - 87°C/2.8 Torr) nach saurer Hydrolyse decarboxyliert. Dies lieferte ein 60:40 Gemisch von **81a** und **81b** (92 g, Ausbeute 86%, Sdp. 98°C/10 Torr, Lit.²¹ Sdp.105°C/16 Torr). Proben der reinen Stereoisomere wurden durch präparative gaschromatographische Trennung erhalten [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 160°C; Retentionszeiten (min): 4.90 (**81a**) und 5.70 (**81b**)].

(1R*,2S*)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (81a)

¹H-NMR (Abb. 26) (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.12 ppm (d, J = 7 Hz, 3H), 1.65 (m_c, 1H), 1.95 - 2.21 (m, 2H), 2.27 - 2.40 (m, 1H), 2.80 (m_c, 1H), 3.25 (m_c, 1H), 9 - 10 (br s, 1H, OH).

¹³C-NMR (Abb. 64) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 16.91 ppm (C_{prim}), 19.91, 26.22 (C_{sek}), 32.77, 41.69 (C_{tert}), 180.48 (C_{quart}).

(1R*,2R*)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (81b)

¹H-NMR (Abb. 27) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.14 ppm (d, J = 7 Hz, 3H), 1.56 (dddd, J = 9.5, 9.5, 9.5, 9.0 Hz, 1H), 1.96 - 2.20 (m, 3H), 2.53 - 2.69 (m, 1H), 2.69 (ddd, J = 9.5, 9.5, 9.0 Hz, 1H), 10 - 11 (br s, 1H, OH).

¹³C-NMR (Abb. 65) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 21.04 ppm (C_{sek}), 21.09 (C_{prim}), 26.31 (C_{sek}), 35.22, 45.48 (C_{tert}), 181.35 (C_{quart}).

(1R*,2S*)-2-Methyl-cyclobutylchlorid (82a) und (1R*,2R*)-2-Methyl-cyclobutylchlorid (82b): Ein 60:40 Gemisch aus **81a** und **81b** (28.6 g, 0.25 mol) und N-Chlorsuccinimid (184 g, 1.38 mol) wurden in einem 5:1 (v/v) Gemisch (200 ml) aus Dimethylformamid und Eisessig gelöst. Die Lösung wurde entgast und wasserfreies Bleitetraacetat (107 g, 0.24 mol) hinzugegeben, worauf man nochmals entgaste. Durch *vorsichtiges* Erwärmen auf 50°C trat die exotherme Kohlendioxidentwicklung ein. Unter gelegentlichem Kühlen auf 65°C, war die Reaktion nach 1.5 h beendet. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit Pentan (5 x 100 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 20%iger Perchlorsäure (2 x 250 ml), 10%iger Natriumcarbonatlösung (2 x 250 ml) und Wasser (100 ml) gewaschen. Nach dem

Trocknen über Magnesiumsulfat wurde fraktioniert. Man erhielt so 10.3 g (40%) eines 33:67 Gemisches aus **82a** und **82b** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 85 - 93°C, 760 Torr. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten entsprachen denen in der Literatur¹⁷ gegebenen Daten.

(1R*,2S*)-1,2-Dimethyl-cyclobutylchlorid (86a) und (1R*,2R*)-1,2-Dimethyl-cyclobutylchlorid (86b): In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1,2-Dimethyl-cyclobut-1-en (**85**)²⁵ (5.88 g, 71.6 mmol) in abs. Pentan (2 ml) wurde langsam unter Rühren trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 1.5 h zeigte gaschromatographische Kontrolle [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh; Temperaturprogramm: 7 min bei 50°C, 20°/min auf 140°C; Retentionszeiten (min): 2.69 (**85**), 8.21 (**86b**), 8.53 (**86a**)] vollständige Addition an. Die Lösung wurde mit Pentan (20 ml) und Wasser (20 ml) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die organische mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x 25 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Pentan (3 x 20 ml) extrahiert und anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 35 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die Lösung fraktioniert. Man erhielt so 5.91 g (77%) eines 40:60 Gemisches von **86a** und **86b** als farblose Flüssigkeit (Sdp.: 73 - 76°C, 140 Torr). Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen in der Literatur¹⁸ überein.

2,2-Dimethyl-cyclobutanon (26): Zu einer Lösung von (1'-Phenylthiocyclopropyl-1'-yl)propan-2-ol²⁹ (**90**) (24.80 g, 120 mmol) in Tetralin (40 ml) wurden Quecksilberdichlorid (19.01 g, 0.07 mol), p-Toluolsulfonsäuremonohydrat (2.51 g, 0.01 mol) und Wasser (2.48 g, 0.14 mol) gegeben und 2 h bei 70°C gerührt. Anschließend wurde auf 140°C geheizt und abdestilliert. Dabei wurde weiteres Wasser (3.5 ml) zugegeben. Dann wurden die Phasen des Destillates getrennt, die wässrige Phase mit Natriumchlorid gesättigt und mit Dichlormethan (2 x 10 ml) extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde über eine 10 cm Vigreuxkolonne fraktioniert. Man erhielt so 8.53 g (72%) **26** (Sdp.: 106 - 110°C, Lit.³³ 113.5 - 114°C, 760 Torr) als farblose Flüssigkeit. Die ¹H³²- und ¹³C-NMR-Daten³⁴ stimmten mit denen in der Literatur überein.

1,1-Dimethyl-2-methylcyclobutan (91): Zu einer Suspension von Triphenylmethylenphosphoniumbromid (37.31 g, 144 mmol) in wasserfreiem Xylol (100 ml) wurde portionsweise Natriumhydrid (2.51 g, 104 mmol) gegeben und 3.5 h bei 90°C bis zur intensiven Gelbfärbung gerührt. Dann ließ man auf 45°C abkühlen und gab 2,2-Dimethyl-cyclobutanon (**26**) (8.5 g, 87 mmol) langsam hinzu. Nach weiteren 3 h Rühren bei 60°C destillierte man direkt über eine 30 cm Vigreuxkolonne und erhielt so 6.66 g (88%) **91** (Sdp.: 83 - 90°C, 760 Torr). Die ¹H-NMR-Daten stimmten mit denen in der Literatur²⁸ überein.

¹³C-NMR (Abb. 66) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 126.62 ppm (C_{sek}), 27.44 (C_{prim}), 31.97 (C_{sek}), 44.20 (C_{quart}), 101.58 (C_{sek}), 160.24 (C_{quart}).

1,2,2-Trimethyl-cyclobutylchlorid (97), 5-Chlor-2,3-dimethyl-pent-2-en (95) und 1,4-Dichlor-3,4-dimethyl-pentan (96): In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 6.66 g (69 mmol) 2,2-Dimethyl-1-methylcyclobutan (**91**) in Pentan (2 ml) wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 3 h zeigte gaschromatographische Kontrolle [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh; Temperaturprogramm: 5 min bei 100°C, 20°/min auf 190°C; Retentionszeiten (min): 1.22 (**91**), 3.38 (**97**) (66%), 5.76 (**95**) (9%), 9.17 (**96**) (25%)] vollständige Addition an. Die Lösung wurde mit Pentan (20 ml) aufgenommen, mit Wasser (2 x 20 ml), sowie mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 20 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat, wurde die Lösung über eine 20 cm Vigreuxkolonne fraktioniert. Man erhielt so 4.03 g (44%) (Sdp.: 95 - 105°C/180 Torr) des Chlorids (**97**) als klare Flüssigkeit, welche beim Kühlen zu einem glasigem Feststoff erstarrte (Schmp.: 27 - 30°C). Präparative gaschromatographische Analyse des Rückstandes lieferte **95** und **96** als klare Flüssigkeiten. Das Monochlorid **95** war aus einer früheren Arbeit³⁵ bekannt und die ¹H-NMR-Daten von **96** entsprachen den Literaturdaten³⁶.

1,4-Dichlor-3,4-dimethyl-pentan (96)

¹³C-NMR (Abb. 67) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 14.50 ppm, 30.04, 30.86 (C_{prim}), 35.11 (C_{sek}), 42.68 (C_{tert}), 43.63 (C_{sek}), 74.48 (C_{quart}).

1,2,2-Trimethyl-cyclobutylchlorid (97)**C₇H₁₃Cl**

Ber. C 63.39 H 9.88

Gef. C 63.15 H 9.84

IR (Abb. 3) (KBr): 820 cm⁻¹ (C-Cl), 2907 (CH₃).**¹H-NMR** (Abb. 28) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.99 ppm (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.60 (ddd, J = 10.5, 10.5, 9 Hz, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.73 (ddd, J = 10.5, 10.5, 3 Hz, 1H), 2.08 (ddd, J = 12, 9, 3 Hz, 1H), 2.44 (ddd, J = 12, 10.5, 10.5 Hz, 1H).**¹³C-NMR** (Abb. 68) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 23.36 ppm, 26.90, 27.38 (C_{prim}), 30.45, 36.25 (C_{sek}), 44.72, 72.99 (C_{quart}).**MS** (70 eV): m/z (%) = 132 (M⁺, 2), 97 (5), 56 (100).

Generierung und Carboxylierung der Grignardreagenzien 21a,b, 22a,b und 23: 2-Methyl- (81a,b), 1,2-Dimethyl- (86a,b) und 1,2,2-Trimethyl-cyclobutancarbonsäure (100): Man überschichtete mit Jod aktivierte Magnesiumspäne (304 mg, 12.5 mmol) mit wasserfreiem Ether (ca. 1.5 ml) (**82a,b**: THF) und tropfte anschließend unter Argon und Rühren eine Lösung des (der) entsprechenden Chlorids (Chloride) (**82a,b**, **86a,b**, **97**) (10 mmol) in wasserfreiem Ether (**82a,b**:THF) (0.5 ml) und einen Tropfen Brom hinzu. Nach dem Erwärmen der Lösung bis zum Einsetzen der exothermen Reaktion (Entfärbung), gab man vorsichtig weitere 10 ml Ether (**82a,b**: THF) hinzu. Nach beendeter Zugabe hielt man noch weitere 2 h unter Rückfluss, bis laut gaschromatographischer Analyse eines Probehydrolysates [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh; Retentionszeiten (min): 2.01 (**82a**), und 2.51 (**82b**) bei 90°C, 2.69 (**86b**) und 2.85 (**86a**) bei 90°C, 3.38 (**97**) bei 100°C] das (die) Chlorid (Chloride) verbraucht waren. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und trockenes Kohlendioxid eingeleitet. Nach 2 h wurde die Reaktionsmischung mit 0.5 N Salzsäure (20 ml) hydrolysiert und

die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit konz. Salzsäure auf pH 1 gebracht und mit Ether (7 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel über eine 20 cm Vigreuxkolonne abdestilliert. Endgültiges Konzentrieren am Rotationsverdampfer (20°C/14 Torr) lieferte die Cyclobutancarbonsäuren. Analytische Proben der Isomere wurden durch präparative Gaschromatographie erhalten [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh].

(1*R,2*S**)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (81a) und (1*R**,2*R**)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (81b)**: 970 mg (85%) eines 30:70 Gemisches von **81a** und **81b**. [160°C; Retentionszeiten (min): 4.90 (**81a**), 5.70 (**81b**)]. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten stimmten mit denen authentischer Proben überein.

(1*R,2*S**)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98a) und (1*R**, 2*R**)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98b)**: 705 mg (55%) eines 14:86 Gemisches von **98a** und **98b**. [175°C; Retentionszeiten (min): 3.08 (**98a**), 3.61 (**98b**)].

(1*R,2*S**)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98a)**

C₇H₁₂O₂

Ber. C 65.60 H 9.44

Gef. C 65.25 H 9.70

IR (Abb. 4) (KBr): 3525 - 2500 cm⁻¹ (COO-H), 1685 (C=O).

¹H-NMR (Abb. 29) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.06 ppm (d, J = 7 Hz, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.50 - 1.72 (m, 2H), 2.00 - 2.15 (m, 1H), 2.20 - 2.37 (m, 1H), 2.45 - 2.58 (m, 1H), OH nicht detektiert.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 69) (75 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 17.15$ ppm (C_{prim}), 23.66 (C_{sek}), 24.39 (C_{prim}), 27.36 (C_{sek}), 40.68 (C_{tert}), 47.55, 182.66 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 128 (M^+ , 8), 97 (59), 87 (100).

(1R*, 2R*)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98b)

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$

Ber. C 65.60 H 9.44

Gef. C 65.56 H 9.62

IR (Abb. 5) (KBr): 3550 - 2200 cm^{-1} (COO-H), 1685 (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 30) (200 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.97$ ppm (d, $J = 7$ Hz, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.45 - 1.70 (m, 2H), 1.85 - 2.05 (m, 1H), 2.24 - 2.45 (m, 1H), 2.72 (m_c , 1H), 10.7 - 11.7 (br s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 70) (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 15.28$ ppm, 16.83 (C_{prim}), 23.92, 28.63 (C_{sek}), 35.86 (C_{tert}), 45.39 (C_{quart}), 184.49 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 128 (M^+ , 7), 87 (100).

1,2,2-Trimethyl-cyclobutancarbonsäure (100) und 4,5-Dimethyl-hex-4-en-säure (102): 1.14 g (80%) eines 51:49 Gemisches von **100** [farbloser Feststoff (Schmp.: 115 - 117°C)] und **102**^{39,40}. [Temperaturprogramm: 6 min bei 180°C, 20°C/min auf 220°C; Retentionszeiten (min): 4.68 (**100**) und 8.85 (**102**)].

1,2,2-Trimethyl-cyclobutancarbonsäure (100)

Ber. C 67.35 H 9.92

Gef. C 67.35 H 9.77

IR (Abb. 6) (KBr): 3550 - 2375 cm^{-1} (COO-H), 1697 (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 31) (200 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 1.03 ppm (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.44 - 1.54 (m, 2H), 1.75 (ddd, J = 10, 10, 9 Hz, 1H), 2.50 (ddd, J = 10, 10, 9 Hz, 1H), OH nicht detektiert.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 71) (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 19.90 ppm, 23.85 (C_{prim}), 25.40 (C_{sek}), 25.53 (C_{prim}), 30.07 (C_{sek}), 40.51, 48.58, 182.83 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 142 (M^+ , 4), 56 (100).

4,5-Dimethylhex-4-en-säure (102)

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 32) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 1.63 ppm (s, 6H), 1.65 (s, 3H), 2.36 (s, 4H), OH nicht detektiert.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 72) (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 17.98 ppm, 20.08, 20.63 (C_{prim}), 29.60, 32.87 (C_{sek}), 125.34, 125.94, 180.14 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 142 (M^+ , 98), 83 (100).

2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1*R,5*R**,6*R**)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (55) und 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1*R**,5*R**,6*S**)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (56):** Eine Lösung des Olefins **54** (1.70 g, 8.9 mmol) in Dichlormethan (30 ml) wurde auf 0°C gekühlt und m-Chlorperbenzoesäure (2.74 g, 70 - 75%ig, ~ 11.3 mmol) portionsweise hinzugegeben und weitere 15 min bei dieser Temperatur gerührt bis dünnschichtchromatographische Kontrolle [Laufmittel Pentan/Ether 95:5; R_f - Werte: 0.95 (**54**), 0.57 (**56**), 0.43 (**55**)] vollständigen Umsatz anzeigte. Daraufhin wurde 1 N Natronlauge (20 ml) hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde anschließend mit Dichlormethan (3 x 30 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (20°C/14 Torr) lieferte abschließende Chromatographie an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) in Pentan/Ether 95:5 (Säule 3.5 x 50 cm) 0.093 g (5%) (**56**) und 1.501 g (82%) (**55**) als farblose Flüssigkeiten.

2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(*R,5*R**,6*R**)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (55)**

C₁₄H₂₂O

Ber. C 81.50 H 10.75

Gef. C 81.59 H 11.01

IR (Abb. 7) (KBr): 2951 cm⁻¹ (CH), 802 (C-O-C).

¹H-NMR (Abb. 33) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.89 ppm (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.46 - 1.59 (m, 4H), 1.60 - 1.91 (m, 3H), 1.96 (d, J = 6 Hz, 1H), 2.01 - 2.13 (m, 1H), 2.15 - 2.27 (m, 2H), 2.33 - 2.54 (m, 2H).

¹³C-NMR (Abb. 73) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 12.94 ppm (C_{sek}), 26.54, 27.16, 29.54 (C_{prim}), 30.38, 31.80, 37.71, 40.21, 41.41 (C_{sek}), 41.76, 42.65 (C_{quart}), 64.82 (C_{tert}), 66.20, 68.56 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 206 (1, M^+), 121 (100), 109 (30).

2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1*R,5*R**,6*S**)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (56)**

C₁₄H₂₂O

Ber. C 81.50 H 10.75

Gef. C 81.48 H 10.45

IR (Abb. 8) (KBr): 2943 cm^{-1} (CH), 806 (C-O-C).

¹H-NMR (Abb. 34) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.84 ppm (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.46 - 1.72 (m, 5H), 1.76 - 1.90 (m, 2H), 1.92 - 2.03 (m, 2H), 2.04 - 2.17 (m, 2H), 2.24 - 2.38 (m, 2H).

¹³C-NMR (Abb. 74) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 11.93 ppm (C_{sek}), 24.51, 26.78 (C_{prim}), 28.47, 28.73 (C_{sek}), 29.43 (C_{prim}), 38.92, 39.11 (C_{sek}), 39.56 (C_{quart}), 40.30 (C_{sek}), 43.00 (C_{quart}), 59.55 (C_{tert}), 63.81, 65.06 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 206 (1, M^+), 121 (100), 109 (90).

(1*R,5*R**,6*R**)-1,4,4-Trimethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (57)**

und 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxa-bicyclo[3.2.1]octan (138): Eine Lösung von **55** (1.41 g, 6.8 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (100 ml) wurde auf 0°C gekühlt und mit Bortrifluoridetheratlösung (40 μl , ~ 48%ig, ~ 0.17 mmol) versetzt. Nach 15 min zeigte dünnschichtchromatographische Kontrolle [Laufmittel Pentan/Ether 9:1; R_f - Werte: 0.63 (**138**), 0.60 (**55**), 0.46 (**57**)] vollständigen Umsatz an. Daraufhin wurde 1 N Natronlauge (50 ml) hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde anschließend mit

Dichlormethan (3 x 40 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (20°C/14 Torr) lieferte abschließende Chromatographie an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) in Pentan/Ether 9:1 (Säule 3.5 x 45 cm) 719 mg (51%) (**57**) und 110 mg (8%) (**138**) als farblose Flüssigkeiten, sowie eine nicht identifizierte Verbindung (490 mg, 35%).

(1*R,5*R**,6*R**)-1,4,4-Trimethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (57)**

C₁₄H₂₂O

Ber. C 81.50 H 10.75

Gef. C 81.30 H 10.91

IR (Abb. 9) (KBr): 2941 cm⁻¹ und 2864 (CH), 1732 (C=O).

¹H-NMR (Abb. 35) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.84 ppm (s, 3H), 1.03 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.38 - 1.70 (m, 5H), 1.72 - 2.03 (m, 6H), 2.19 (br s, 1H), 2.29 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 75) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 18.45 ppm (C_{sek}), 24.99, 26.83, 30.00 (C_{prim}), 34.71, 35.24, 39.61, 40.38 (C_{sek}), 40.56 (C_{quart}), 42.91 (C_{sek}), 43.10, 48.81 (C_{quart}), 55.27 (C_{tert}), 221.05 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 206 (6, M⁺), 109 (100), 95 (70).

6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxa-bicyclo[3.2.1]octan (138)

C₁₄H₂₂O

Ber. C 81.50 H 10.75

Gef. C 81.47 H 10.86

IR (Abb. 10) (KBr): 2927 cm^{-1} (CH), 1032 und 1000 (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 36) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 0.75 ppm (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.14 - 1.34 (m, 2H), 1.30 (s, 3H), 1.41 (ddd, J = 6, 12, 12 Hz, 1H), 1.69 (ddd, J = 6, 12, 12 Hz, 1H), 1.87 - 2.03 (m, 2H), 2.08 (m_c , 2H), 2.43 - 2.73 (m, 4H), 3.87 (br s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 76) (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 17.39 ppm (C_{sek}), 24.18, 26.37, 26.86 (C_{prim}), 30.30, 31.01, 31.77, 34.00 (C_{sek}), 34.66 (C_{quart}), 38.55 (C_{sek}), 79.90 (C_{quart}), 85.35 (C_{tert}), 131.03, 131.14 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 206 (86, M^+), 137 (100).

(1R*,5R*,6R*,3S*)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**141**), **(1R*,5R*,6R*,3R*)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on}** (**142**) und **(1R*,5R*,6R*)-1,4,4,3',3'-Pentamethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on}** (**143**): Zu einer Lösung von Diisopropylamin (505 mg, 705 μl , 5 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (10 ml) wurden bei 5 - 10°C nacheinander n-Butyllithium (3.13 ml einer 1.6 M Lösung in n-Hexan, 5 mmol, 5 - 10 min Zugabedauer) und **57** (1.03 g, 5 mmol) getropft und anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde auf -78°C gekühlt und schnell Iodmethan (3.55 g, 25 mmol, 1.56 ml) hinzugegeben. Nachdem gaschromatographische Kontrolle keine weitere Veränderung des Reaktionsgemisches nach 2 h anzeigte [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 180°C, Retentionszeiten (min): 6.21 (**143**), 7.84 (**141**, **142**), 8.73 (**57**)], ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen und hydrolysierte mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (10 ml). Anschließend trennte man die Phasen, extrahierte die wässrige Phase mit Pentan (3 x 7 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (20°C/14 Torr). Der so erhaltene Rückstand wurde an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) in Pentan/Ether 98:2 [Säule 3.5 x 60 cm, DC-Kontrolle, R_f -Werte: 0.11 (**57**), 0.17 (**143**), 0.22 (**141**, **142**)] chromatographiert. Man erhielt

so 875 mg (79%) (**141**, **142**) als ein laut kapillargaschromatographischer Analyse [30 m x 0.32 mm, 0.25 μm DB-FFAP, Temperaturprogramm: 100°C, 10°C/min auf 220°C, Retentionszeiten (min): 4.72 (46%), 4.83 (54%),] 54:46 Gemisch der beiden Stereoisomeren. Außerdem wurden 35 mg (3%) (**143**), sowie 137 mg (13%) (**57**) als farblose Flüssigkeiten isoliert.

141 und 142

C₁₅H₂₄O

Ber. C 81.76 H 10.98

Gef. C 81.84 H 10.62

IR (Abb. 11) (KBr): 2949 und 2866 cm^{-1} (CH), 1730 (C=O).

¹H-NMR (Abb. 37) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.82 ppm (s, 1.4H), 0.83 (s, 1.6H), 1.03 (d, J = 7.5 Hz, 1.4H), 1.04 (s, 1.6H), 1.06 (s, 1.4H), 1.13 (d, 7 Hz, 1.6H), 1.23 (s, 1.6H), 1.24 (s, 1.4H), 1.38 - 1.63 (m, 4H), 1.67 - 2.07 (m, 6H), 2.09 (br s, 0.4H), 2.12 - 2.33 (m, 1H), 2.20 (br s, 0.6H).

¹³C-NMR (Abb. 77) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 16.14 ppm, 16.45, 24.58, 25.15, 26.78, 26.87 (C_{prim}), 26.95, 27.75 (C_{sek}), 29.97, 30.06 (C_{prim}), 31.86, 33.40 (C_{sek}), 39.44 (C_{tert}), 39.60, 39.68, 40.21, 40.50 (C_{sek}), 40.59, 40.65 (C_{quart}), 42.50 (C_{tert}), 42.85 (C_{sek}), 43.19 (Koinzidenz zweier Signale, (C_{quart})), 43.79 (C_{sek}), 48.65, 48.87 (C_{quart}), 55.70, 56.45 (C_{tert}), 222.98, 223.61 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 220 (8, M⁺), 109 (100).

(1*R,5*R**,6*R**)-1,4,4,3',3'-Pentamethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (143)**

C₁₆H₂₆O

Ber. C 81.99 H 11.18

Gef. C 82.06 H 10.90

IR (Abb. 12) (KBr): 2942 und 2865 cm⁻¹ (CH), 1730 (C=O).

¹H-NMR (Abb. 38) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.83 (s, 3H), 0.93 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.39 - 1.62 (m, 4H), 1.66 (m_c, 2H), 1.74 - 1.92 (m, 3H), 2.08 (ddd, J = 12, 12, 6 Hz, 1H), 2.18 (br s, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 78) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 24.49 ppm, 24.97, 26.56, 26.90, 30.01 (C_{prim}), 31.44, 34.51, 39.71, 40.51 (C_{sek}), 40.71, 43.26, 43.51 (C_{quart}), 44.07 (C_{sek}), 48.99 (C_{quart}), 56.15 (C_{tert}), 224.83 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 234 (7, M⁺), 109 (100).

(1*R,5*R**,6*R**,2'*R**,3'*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (60), (1*R**,5*R**,6*R**,2'*S**,3'*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (64) und (1*R**,5*R**,6*R**,2'*R**,3'*S**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (66):** Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (258 mg, 6.8 mmol) in wasserfreiem Ether (14 ml) gab man ein 54:46 Gemisch von **141:142** (750 mg, 3.4 mmol) so zu, dass die Reaktionsmischung am Sieden gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe erhitze man 40 min unter Rückfluss [DC-Kontrolle, Pentan/Ether 9:1, R_f - Werte: 0.76 (**141**, **142**), 0.25 (**66**), 0.20 (**60**), 0.16 (**64**)] bis der Umsatz vollständig war, kühlte auf 0°C und hydrolysierte vorsichtig nacheinander mit Wasser (244 µl), Natronlauge (15%ig, 244 µl) und Wasser (733 µl). Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und der Rückstand mit Ether (3 x 5ml) gewaschen. Die vereinigten

organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (20°C/14 Torr) entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Kieselgel (0.04 - 0.063 mm) in Pentan/Ether 9:1 chromatographiert (Säule 3.5 x 60 cm). Man erhielt so 369 mg (49%) **66** als farblose Kristalle (Schmp.: 78 - 80°C), 24 mg (3%) einer Mischfraktion aus **66** und **60** (47:53), 217 mg (29%) **60** als farblose Kristalle (Schmp.: 94 - 95°C), sowie 75 mg (10%) **64** als farbloses Öl.

(1*R,5*R**,6*R**,2'*R**,3'*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (60)**

C₁₅H₂₆O

Ber. C 81.02 H 11.78

Gef. C 80.62 H 11.66

IR (Abb. 13) (KBr): 3635 - 3020 cm⁻¹ (OH_{ass.}), 2939 und 2866 (CH).

¹H-NMR (Abb. 39) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.78 (s, 3H), 1.00 (d, J = 7 Hz, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.26 (br s, 1H), 1.38 - 1.56 (m, 6H), 1.64 - 1.77 (m, 2H), 1.84 - 2.11 (m, 4H), 3.50 (d, J = 4.1 Hz, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 79) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 14.98 ppm, 22.91, 28.84 (C_{prim}), 29.47 (C_{sek}), 30.66 (C_{prim}), 31.02 (C_{sek}), 35.07 (C_{tert}), 37.74, 39.57, 39.73 (C_{sek}), 40.19, 42.96, 47.63 (C_{quart}), 62.56, 84.80 (C_{tert}).

MS (70 eV): m/z (%) = 222 (3, M⁺), 95 (100).

(1*R,5*R**,6*R**,2'*S**,3'*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (64)**

C₁₅H₂₆O

Ber. C 81.02 H 11.78

Gef. C 80.65 H 11.60

IR (Abb. 14) (KBr): 3599 cm⁻¹ (OH), 3590 - 3020 (OH_{ass.}), 2943 und 2864 (CH).

¹H-NMR (Abb. 40) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.83 ppm (s, 3H), 0.87 - 1.02 (m, 2H), 1.05 (s, 3H), 1.07 (d, J = 7.5 Hz, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.40 - 1.50 (m, 3H), 1.51 - 1.61 (m, 3H), 1.72 - 1.94 (m, 5H), 3.43 (d, J = 1.5 Hz, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 80) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 21.09 ppm, 24.80, 29.02, 30.29 (C_{prim}), 30.48, 33.44, 39.60, 40.30 (C_{sek}), 40.52 (C_{quart}), 41.19 (C_{tert}), 43.27 (C_{quart}), 43.52 (C_{sek}), 47.23 (C_{quart}), 57.79, 88.23 (C_{tert}).

MS (70 eV): m/z (%) = 222 (2, M⁺), 95 (100).

(1*R,5*R**,6*R**,2'*R**,3'*S**)-1,4,4,3'-Tetramethyl-spiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (66)**

C₁₅H₂₆O

Ber. C 81.02 H 11.78

Gef. C 80.86 H 11.77

IR (Abb. 15) (KBr): 3630 - 3020 cm⁻¹ (OH_{ass.}), 2930 (CH).

¹H-NMR (Abb. 41) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.80 ppm (s, 3H), 0.96 - 1.12 (m, 2H), 1.03 (d, J = 6 Hz, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.30 (dd, J = 1, 12 Hz, 1H), 1.40 - 1.63 (m, 7H), 1.65 - 1.94 (m, 2H), 1.73 (br s, 1H), 3.17 (d, J = 7.9 Hz, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 81) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 19.25 ppm, 24.91, 27.20 (C_{prim}), 27.56 (C_{sek}), 30.07 (C_{prim}), 30.81 (C_{sek}), 36.21 (C_{tert}), 38.72, 39.90 (C_{sek}), 40.11 (C_{quart}), 40.46 (C_{sek}), 43.47, 46.03 (C_{quart}), 59.15, 86.96 (C_{tert}).

MS (70 eV): m/z (%) = 222 (3, M⁺), 95 (100).

Allgemeine Darstellung der Bicyclobutyl-1-ole 104b, 105, 106a,b, 107a,b und der 1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ole 46, 47, 48 und 49: Eine Suspension von fein gemahlenem trockenem Certrichlorid (4.93 g, 20 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (85 ml) wurde unter Argonatmosphäre über Nacht gerührt. Nach Zugabe des entsprechenden Ketons (10 mmol) wurde weitere 2 h gerührt, dann auf -78°C gekühlt und das entsprechende Grignardreagenz (15 mmol) hinzugegeben. Nach 15 min bei -78°C und 4 h bei Raumtemperatur wurde mit 2 N HCl (50 ml) hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde dann mit Ether (4 x 40 ml) extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (60 ml) und gesättigter Natriumchloridlösung (60 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt (Badtemperatur 20°C/14 Torr). In allen Fällen lieferte abschließende Chromatographie an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm bzw. 0.04 - 0.063 mm (**46-49**) in Pentan/Ether 3:1 (**104b**), 5:1 (**105, 106a,b, 107a,b**) oder 99:1 (**46-49**) die reinen Alkohole als klare Flüssigkeiten.

(1R*,2S*)-2,1'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (104b): 841 mg (59%), R_f = 0.24.

C₁₀H₁₈O

Ber. C 77.87 H 11.76

Gef. C 78.15 H 11.81

IR (Abb. 16) (KBr): 3595 cm^{-1} (OH), 3570 - 3100 ($\text{OH}_{\text{ass.}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 42) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 1.00 ppm (d, J = 7 Hz, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.42 (br s, 1H, OH), 1.45 - 1.57 (m, 3H), 1.60 - 2.20 (m, 7H), 2.40 (m_c , 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 82) (75 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 14.09 ppm (C_{sek}), 15.37, 21.36 (C_{prim}), 22.40, 28.27, 28.43, 28.47 (C_{sek}), 33.57 (C_{tert}), 43.76, 80.99 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 154 (M^+ , 60), 137 (100).

2,2,1'-Trimethyl-bicyclobutyl-1-ol (105): 460 mg (27%), R_f = 0.32.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$

Ber. C 78.51 H 11.98

Gef. C 78.77 H 12.01

IR (Abb. 17) (KBr): 3610 cm^{-1} (OH), 3580 - 3250 ($\text{OH}_{\text{ass.}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 43) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 0.98 ppm (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 1.40 (s, 1H, OH), 1.30 - 1.48 (m, 2H), 1.53 - 2.04 (m, 6H), 2.30 (m_c , 1H), 2.40 (m_c , 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 83) (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 15.32 ppm (C_{sek}), 20.82, 24.47, 24.99 (C_{prim}), 27.37, 29.35, 30.00, 31.52 (C_{sek}), 43.00, 44.24, 82.96 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 168 (M^+ , 16), 151 (100).

(1'R*,2'S*)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (106a) und (1'R*,2'R*)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (106b): 237 mg (34%) (**106a**), 297 mg (42%) (**106b**), R_f = 0.23 (**106a**), 0.14 (**106b**).

(1'R*,2'S*)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (106a)**C₉H₁₆O**

Ber. C 77.09 H 11.50

Gef. C 77.05 H 11.29

IR (Abb. 18) (KBr): 3593 cm⁻¹ (OH), 3595 - 3020 (OH_{ass.}).**¹H-NMR** (Abb. 44) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.07 ppm (d, J = 7 Hz, 3H), 1.40 - 1.60 (m, 2H), 1.72 (br s, 1H, OH), 1.70 - 1.85 (m, 1H), 1.85 - 2.06 (m, 6H), 2.06 - 2.18 (m, 1H), 2.46 - 2.52 (m, 2H).**¹³C-NMR** (Abb. 84) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 12.79 ppm (C_{sek}), 16.74 (C_{prim}), 19.84, 26.22 (C_{sek}), 32.07 (C_{tert}), 35.25, 35.46 (C_{sek}), 43.97 (C_{tert}); Koinzidenz eines Signal mit CDCl₃.**¹³C-NMR** (50 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 12.85 ppm (C_{sek}), 17.00 (C_{prim}), 20.04, 26.80 (C_{sek}), 32.63 (C_{tert}), 36.03, 36.41 (C_{sek}), 44.20 (C_{tert}), 76.37 (C_{quart}).**MS** (70 eV): m/z (%) = 140 (93, [M + NH₄ - H₂O]⁺), 123 (100).**(1'R*,2'R*)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (106b)****C₉H₁₆O**

Ber. C 77.09 H 11.50

Gef. C 77.15 H 11.33

IR (Abb. 19) (KBr): 3595 cm⁻¹ (OH), 3595 - 3020 (OH_{ass.}).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 45) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 1.07$ ppm (d, $J = 7$ Hz, 3H), 1.30 - 1.55 (m, 2H), 1.60 (s, 1H, OH), 1.55 - 2.16 (m, 9H), 2.16 - 2.30 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 85) (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 11.96$ ppm, 18.69 (C_{sek}), 22.06 (C_{prim}), 25.74 (C_{sek}), 31.47 (C_{tert}), 33.82, 34.08 (C_{sek}), 50.72 (C_{tert}), 75.87 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 140 (100, $[\text{M} + \text{NH}_4 - \text{H}_2\text{O}]^+$).

(1'R*,2'S*)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (107a) und (1'R*,2'R*)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (107b): 50 mg (3%) (107a), 90 mg (6%) (107b), $R_f = 0.29$ (107a), 0.22 (107b).

(1'R*,2'S*)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (107a)

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$

Ber. 154.1358

Gef. 154.1357 HRMS

IR (Abb. 20) (KBr): 3599 cm^{-1} (OH), 3590 - 3020 ($\text{OH}_{\text{ass.}}$), 2956 (CH).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 46) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 1.03$ ppm (s, 3H), 1.04 (d, $J = 7$ Hz, 3H), 1.30 - 1.45 (m, 1H), 1.50 - 1.85 (m, 5H), 1.90 - 2.20 (m, 5H), 2.55 - 2.67 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 86) (75 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 14.78$ ppm (C_{sek}), 17.77, 23.26 (C_{prim}), 23.62, 27.92, 32.29, 33.52 (C_{sek}), 39.35 (C_{tert}), 45.30, 81.58 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 154 (2, M^+), 84 (100).

(1'R*,2'R*)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (107b)

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$

Ber. 154.1358

Gef. 154.1357 HRMS

IR (Abb. 21) (KBr): 3598 cm^{-1} (OH), 3590 - 3020 (OH_{ass}), 2961 (CH).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 47) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 0.92 (d, J = 7 Hz, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.30 - 1.56 (m, 3H), 1.46 (s, 1H, OH), 1.76 - 1.94 (m, 5H), 2.16 - 2.42 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 87) (75 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 12.37 ppm (C_{sek}), 14.01, 16.67 (C_{prim}), 23.64, 26.28, 31.56, 31.58 (C_{sek}), 31.76 (C_{tert}), 45.14, 80.85 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 154 (1, M^+), 84 (100).

(1*S,5*S**,6*S**,1'*S**,2'*S**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (46)**, **(1*S**,5*S**,6*S**,1'*S**,2'*R**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (47)**, **(1*S**,5*S**,6*S**,1'*R**,2'*S**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (48)** und **(1*S**,5*S**,6*S**,1'*R**,2'*R**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (49)**: 165 mg (11%) (47), 246 mg (16%) (48) und 560 mg (36%) eines Gemisches aus 46/49; R_f = 0.33 (47), 0.28 (48), 0.22 (46/49).

47

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$

Ber. C 81.02 H 11.78

Gef. C 80.85 H 11.75

IR (Abb. 23) (KBr): 3620 cm^{-1} (OH), 3580 - 3020 (OH_{ass}), 2944 (CH).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 49) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 0.77 ppm (s, 3H), 1.07 (d, J = 7 Hz, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 1.34 - 1.62 (m, 5H), 1.38 (br s, 1H, OH), 1.70 - 2.11 (m, 6H), 2.41 (m_c , 1H), 2.56 (m_c , 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 89) (75 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 16.93$ ppm (C_{prim}), 18.79 (C_{sek}), 24.52 (C_{prim}), 26.37 (C_{sek}), 28.05, 30.39 (C_{prim}), 31.89 (C_{tert}), 38.20 (C_{quart}), 40.09, 40.28 (C_{sek}), 43.10 (C_{quart}), 46.51 (C_{sek}), 48.49 (C_{tert}), 64.05 (C_{tert}), 73.91 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 222 (M^+ , 3), 95 (100).

48

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$

Ber. C 81.02 H 11.78

Gef. C 81.10 H 11.86

IR (Abb. 24) (KBr): 3623 cm^{-1} (OH), 3600 - 3050 ($\text{OH}_{\text{ass.}}$), 2943 (CH).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 50) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.79$ ppm (s, 3H), 1.10 (d, $J = 7$ Hz, 3H), 1.16 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.36 - 1.67 (m, 7H), 1.84 - 2.15 (m, 5H), 2.34 - 2.49 (m_c , 1H), 2.49 - 2.61 (m_c , 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 90) (75 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 16.78$ ppm (C_{prim}), 19.80 (C_{sek}), 24.40 (C_{prim}), 25.74 (C_{sek}), 27.53, 30.41 (C_{prim}), 31.89 (C_{tert}), 38.35 (C_{quart}), 40.17, 40.40 (C_{sek}), 43.50 (C_{quart}), 46.27 (C_{sek}), 47.84, 62.09 (C_{tert}), 74.10 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 222 (M^+ , 2), 95 (100).

46/49

C₁₅H₂₆O

Ber. C 81.02 H 11.78

Gef. C 80.91 H 11.66

IR (Abb. 22) (KBr): 3607 cm⁻¹ (OH), 3595 - 3020 (OH_{ass.}), 2945 (CH).**¹H-NMR** (Abb. 48) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.80 ppm (s, 1.4H), 0.81 (s, 1.6H), 1.08 (d, J = 6.5 Hz, 1.4H), 1.10 (d, 6.5 Hz, 1.6H), 1.18 (s, 4.4H), 1.20 (s, 1.6H), 1.29 - 1.49 (m, 3H), 1.50 - 1.70 (m, 5H), 1.71 - 2.31 (m, 6H).**¹³C-NMR** (Abb. 88) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 18.15 ppm, 18.23 (C_{sek}), 22.09, 22.12, 24.25, 24.30 (C_{prim}), 25.33, 25.46 (C_{sek}), 27.76, 27.80 (C_{prim}), 30.22 Koinzidenz zweier Signale (C_{prim}), 30.62, 31.02 (C_{tert}), 37.84, 37.87 (C_{quart}), 40.08, 40.10, 40.50, 40.53 (C_{sek}), 43.10, 43.18 (C_{quart}), 44.98, 45.08 (C_{sek}), 54.74 Koinzidenz zweier Signale, 61.87, 62.20 (C_{tert}), 73.07, 73.18 (C_{quart}).**MS** (70 eV): m/z (%) = 222 (M⁺, 3), 95 (100).

(3aR*,6aS*)-6-Methyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (108), (3aR*,6aS*)-3a,6-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (109) und (3aR*,6aS*)-3a,6,6a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (118): Man erhitzte das entsprechende Bicyclobutyl-1-ol (1.0 mmol) (**104b**, **105**, **106a,b** und **107a,b**) in einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (13.5 ml, 1.0 mmol) in Benzol auf 70 °C. Nach 3 h verdünnte man mit Pentan (5 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 5 ml), extrahierte die vereinigten wässrigen Phasen mit Pentan (5 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Molekularsieb 3 Å und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 100 °C) ein. Gaschromatographische Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, Retentionszeiten (min): 3.09 (**109**),

5.22 (**118**) bei 120°C, 2.81 (**108**) bei 130°C] der Rückstände zeigte für alle Proben das Entstehen nur eines Produktes an (**108** aus **106a,b**; **109** aus **104b** und **107a,b**; **118** aus **105**). Analytische Proben der klaren Flüssigkeiten wurden durch präparative Gaschromatographie erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ ^{46,48} und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten ^{44,48} von (**108**) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten ^{44,51} von **109** entsprachen den Literaturdaten.

(3aR*,6aS*)-3a,6-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (109)

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 51) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 1.12$ ppm (s, 3H), 1.32 - 1.72 (m, 6H), 1.62 (br s, 3H), 2.15 (m_c, 2H), 2.34 (m_c, 1H), 5.10 (br s, 1H).

(3aR*,6aS*)-3a,6,6a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (118)

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$

Ber. C 87.92 H 12.08

Gef. C 88.10 H 12.00

IR (Abb. 25) (KBr): 3050 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 52) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.91$ ppm (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.15 - 1.50 (m, 4H), 1.50 - 1.75 (m, 2H), 1.56 (br s, 3H), 2.11 (m_c, 2H), 5.13 (br s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 91) (75 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 13.03$ ppm, 20.86 (C_{prim}), 23.68 (C_{sek}), 24.80 (C_{prim}), 37.96, 44.05, 47.38 (C_{sek}), 49.57, 58.16 (C_{quart}), 121.81 (C_{tert}), 145.44 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 168 (100, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$).

1,1,3a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (120): Zu einer Lösung des Bicyclobutyl-1-ols **105** (1.0 mmol) in Pyridin (3.0 ml) wurde bei 0°C unter Rühren eine Lösung von Thionylchlorid (236 mg, 2.0 mmol) in Pyridin (1 ml) gegeben. Nach 3 h bei 0°C zeigte eine gaschromatographische Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 120°C, Retentionzeit (min): 6.19 (**120**) (70%)] vollständigen Umsatz an. Man versetzte mit Wasser (5 ml), extrahierte mit Pentan (3 x 5 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (4 x 5 ml), trocknete über Molekularsieb 3 Å, engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 100°C) ein. Präparative Gaschromatographie lieferte reines **120** als farblose Flüssigkeit.

1,1,3a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (120)

C₁₁H₁₈

Ber. 150.1409

Gef. 150.1408 HRMS

¹H-NMR (Abb. 53) (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.05 ppm (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 1.38 (ddd, J = 7, 12, 12 Hz, 1H), 1.52 - 1.81 (m, 4H), 1.99 (ddd, J = 7, 12, 12 Hz, 1H), 2.34 (m_c, 1H), 2.67 (m_c, 1H), 5.12 (br s, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 92) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 22.85 ppm, 30.47, 30.60 (C_{prim}), 35.41 (C_{sek}), 35.84 (C_{quart}), 37.60, 42.13, 44.33 (C_{sek}), 56.43 (C_{quart}), 115.14 (C_{tert}), 167.66 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 150 (29, M⁺), 135 (100).

2,6,6-Trimethyl-4-(2-methylcyclobutyl)-cyclohepta-1,4-dien (122), 3,6,6-Trimethyl-1-(2-methyl-cyclobutyl)-cyclohepta-1,3-dien (123), 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (124) und 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (125): Zu einer Lösung des Alkoholgemisches **46/49** (100 mg, 0.45 mmol) in Ether (7 ml) wurde Nafion NR 50⁵³ (2.5 g, Aldrich, Perlkörner, 10 - 35 mesh) gegeben und 23 h unter Rückfluss gerührt bis eine gaschromatographische Analyse [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): 4.30 (9%) (**122**) 5.73 (34%) (**123**), 8.22 (20%) (**124**), 9.40 (12%) (**125**), 10.79 (**46/49**)] vollständigen Umsatz anzeigte. Danach wurde mit Pentan (10 ml) aufgenommen und abdekantiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (4 x 3 ml) gewaschen und über Molekularsieb 3 Å getrocknet, anschließend engte man die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 60°C) ein. Analytische Proben wurden durch präparative Gaschromatographie erhalten.

2,6,6-Trimethyl-4-(2-methylcyclobutyl)-cyclohepta-1,4-dien (122)

C₁₅H₂₄

Ber. 204.1878

Gef. 204.1878 HRMS

¹H-NMR (Abb. 54) (300 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 1.05 ppm (d, J = 6.5 Hz, 3H), 1.05 (s, 6H), 1.24 - 1.41 (m, 1H), 1.59 - 1.75 (m, 2H), 1.73 (d, J = 0.7 Hz, 3H), 1.84 (m_c, 1H), 2.00 - 2.31 (m, 4H), 2.61 (AB, ΔV_{AB} = 24.5 Hz, J_{AB} = 17 Hz, 2H), 5.18 (d, J = 0.8 Hz, 1H), 5.55 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 93) (75 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 21.27 ppm (C_{prim}), 24.41 (C_{sek}), 25.07 (C_{prim}), 26.15 (C_{sek}), 30.53, 30.67 (C_{prim}), 33.90 (C_{sek}), 34.78 (C_{quart}), 36.28 (C_{tert}), 39.20 (C_{sek}), 53.11 (C_{tert}), 123.23, 132.92 (C_{tert}), 136.26, 145.56 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (12, M^+), 119 (100).

3,6,6-Trimethyl-1-(2-methyl-cyclobutyl)-cyclohepta-1,3-dien (123)

C₁₅H₂₄

Ber. 204.1878

Gef. 204.1878 HRMS

¹H-NMR (Abb. 55) (500 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.96 ppm (s, 3H), 0.97 (s, 3H), 1.06 (d, J = 7 Hz, 3H), 1.35 (m_c, 1H), 1.68 - 1.77 (m, 2H), 1.80 (br s, 3H), 1.81 - 1.89 (m, 5H), 1.94 (m_c, 1H), 2.45 (m_c, 1H), 5.70 (s, 1H), 5.72 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 94) (75 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 21.19, 24.07 (C_{prim}), 25.17, 26.38 (C_{sek}), 29.40, 29.47 (C_{prim}), 36.78 (C_{tert}), 42.45, 44.25 (C_{sek}), 44.92 (C_{quart}), 52.55, 125.01, 125.95 (C_{tert}), 136.01, 146.92 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (40, M^+), 119 (100).

1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (124)

C₁₅H₂₄

Ber. 204.1878

Gef. 204.1878 HRMS

¹H-NMR (Abb. 56) (500 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.96 ppm (s, 6H), 1.25 (d, J = 7 Hz, 3H), 1.36 - 1.49 (m, 2H), 1.56 - 1.63 (m, 1H), 1.72 (br s, 3H), 1.88 - 1.97 (m, 1H), 2.00 - 2.17 (m, 4H), 2.50 - 2.59 (m, 1H), 2.64 - 2.74 (m, 1H), 3.03 - 3.10 (m, 1H), 6.07 (br s, 1H).

^{13}C -NMR (Abb. 95) (75 MHz, C_6D_6 , C_6D_6 int.): $\delta = 20.84$ ppm (C_{prim}), 24.64 (C_{sek}), 27.01 (C_{prim}), 27.17 (C_{sek}), 29.37, 29.59 (C_{prim}), 30.24 (C_{sek}), 34.47 (C_{quart}), 37.48 (C_{tert}), 41.74, 43.04 (C_{sek}), 124.56 (C_{tert}), 128.23, 138.14, 142.68 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (48, M^+), 119 (98), 162 (100).

1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (125)

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$

Ber. 204.1878

Gef. 204.1878 HRMS

^1H -NMR (Abb. 57) (500 MHz, C_6D_6 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ int.): $\delta = 0.97$ ppm (s, 3H), 0.99 (s, 3H), 1.22 (d, $J = 7$ Hz, 3H), 1.39 (m_c , 1H), 1.48 (m_c , 1H), 1.54 - 1.63 (m, 1H), 1.74 (br s, 3H), 1.89 - 2.15 (m, 4H), 2.16 (br s, 1H), 2.59 (m_c , 1H), 2.71 - 2.80 (m, 1H), 2.97 - 3.07 (m, 1H), 5.97 (br s, 1H).

^{13}C -NMR (Abb. 96) (125 MHz, C_6D_6 , C_6D_6 int.): $\delta = 20.60$ ppm (C_{prim}), 24.74 (C_{sek}), 27.16 (C_{prim}), 27.18 (C_{sek}), 29.76, 29.79 (C_{prim}), 30.24 (C_{sek}), 34.04 (C_{quart}), 37.72 (C_{tert}), 41.90, 42.49 (C_{sek}), 125.18 (C_{tert}), 128.40, 138.09, 142.72 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (20, M^+), 119 (100).

2,6,6-Trimethyl-4-(2-methylcyclobutyl)-cyclohepta-1,4-dien (122), 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]hept-6-en (130 und 131), 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyliden)-bicyclo[3.2.0]heptan (132/133/134/135): Zu einer Lösung des Alkoholgemisches **46/49** (1.0 mmol) in Pyridin (3.0 ml) wurde bei 0°C unter Rühren eine Lösung von Thionylchlorid (236 mg, 2.0 mmol) in Pyridin (1 ml) gegeben. Nach 3 h bei 0°C zeigte eine gaschromatographische Analyse [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): 2.50 (29%), 50:50 (**130:131**), 3.26 (10%) (**132/133/134/135**), 4.83 (7%) (**122**) vollständigen Umsatz an. Man versetzte mit Wasser (5 ml), extrahierte mit Pentan (3 x 5 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (4 x 5 ml), trocknete über Molekularsieb 3 Å, engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 100°C) ein. Analytische Proben der farblosen Flüssigkeiten wurden durch präparative Gaschromatographie erhalten. Die spektroskopischen Daten von **122** stimmten mit denen authentischen Materials überein.

1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]hept-6-en (**130** und **131**)

C₁₅H₂₄

Ber. 204.1878

Gef. 204.1878 HRMS

¹H-NMR (Abb. 58) (300 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.88 ppm (s, 1.5H), 0.89 (s, 1.5H), 1.02 (s, 1.5H), 1.03 (s, 1.5H), 1.04 (d, J = 6.8 Hz, 1.5H), 1.08 (d, J = 6.4 Hz, 1.5H), 1.33 (s, 3H), 1.29 - 1.54 (m, 4H), 1.57 - 1.74 (m, 0.5H), 1.75 - 2.04 (m, 4H), 2.12 (br s, 0.5H), 2.15 (br s, 0.5H), 2.24 - 2.50 (m, 1.5H), 5.66 (br s, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 97) (75 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 21.41 ppm, 21.50 (C_{prim}), 23.90 (C_{sek}), 24.21, 24.27 (C_{prim}), 25.76 (C_{sek}), 25.94 (C_{prim}), 26.20 (C_{sek}), 26.53 (C_{prim}), 26.71 (C_{sek}), 27.62, 27.68 (C_{prim}), 32.26, 32.32 (C_{sek}), 36.28, 38.00 (C_{tert}), 38.40 (2 C_{quart}), 39.27, 39.30 (C_{sek}), 43.88, 44.13 (C_{tert}), 50.94, 50.98 (C_{quart}), 63.67, 64.25, 131.14, 131.28 (C_{tert}), 152.38, 152.50 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (20, M⁺), 119 (100).

1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyliden)-bicyclo[3.2.0]heptan (132/133/134/135)**C₁₅H₂₄**

Ber. 204.1878

Gef. 204.1878 HRMS

¹H-NMR (Abb. 59) (300 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.89 ppm (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.15 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.35 - 1.71 (m, 4H), 1.86 (ddd, J = 7, 12, 12 Hz, 1H), 1.98 - 2.11 (m, 1H), 2.25 - 2.38 (m, 3H), 2.44 - 2.71 (m, 2H), 2.87 - 3.03 (m, 1H).

¹³C-NMR (Abb.98) (75 MHz, C₆D₆, C₆D₆ int.): δ = 19.95 ppm (C_{prim}), 25.65 (C_{sek}), 26.30, 26.74 (C_{prim}), 27.15 (C_{sek}), 28.29 (C_{prim}), 37.98 (C_{tert}), 39.03, 39.16, 40.32 (C_{sek}), 43.73, 43.85 (C_{quart}), 63.02 (C_{tert}), 126.29, 138.73 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (20, M⁺), 119 (100).

(3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (44), (3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (67), (3aR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (68), (3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (69) und (3aR*,6aS*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (70): Man gab Alkohol **60**, bzw. **66** (10 mg, 0.045 mmol) zu einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (0.61 ml, 0.045 mmol) in Benzol bei 25°C bzw. 70°C und untersuchte den Verlauf der Umlagerung sowie die Zusammensetzung der Reaktionsmischung 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): 3.10 (**69**), 4.04 (**67**, **68**), 5.29 (**44**), 5.64 (**70**), 15.44 (**66**), 15.97 (**60**)]. Aufgrund der so erhaltenen Ergebnisse [s. S. 44 Tab.1 und Tab.2 (**60**) und S. 46/47 Tab.3 und Tab.4 (**66**)] wurden entsprechende präparative Ansätze zur Identifikation der Produkte durchgeführt:

(3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]-pentalen (69): Man gab den Alkohol **60** (50 mg, 0.22 mmol) zu einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (3.04 ml, 0.22 mmol) in Benzol bei 25°C und untersuchte den Verlauf der Umlagerung [s. S. 44 Tab.1] sowie die Zusammensetzung der Reaktionsmischung 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): 3.10 (**69**) (95%), 4.04 (**68**) (2%), 5.29 (**44**) (2%), 15.97 (**60**)]. Nach 45 h verdünnte man mit Pentan (5 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 5 ml), extrahierte die vereinigten wässrigen Phasen mit Pentan (5 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Molekularsieb 3 Å und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 100 °C) ein. Präparative Gaschromatographie lieferte **69** als klare Flüssigkeit.

(3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]-pentalen (69)

C₁₅H₂₄

Ber. 204.1878

Gef. 204.1878 HRMS

¹H-NMR (Abb. 62) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.82 ppm (s, 3H), 0.95 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 1.01 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.33 - 1.71 (m, 5H), 1.90 (m_c, 1H), 1.97 (m_c, 1H), 2.04 - 2.14 (m, 3H), 2.31 - 2.44 (m, 1H), 2.63 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 101) (125 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 19.77 ppm, 25.28 (C_{prim}), 28.57 (C_{sek}), 30.09, 30.76 (C_{prim}), 36.76 (C_{tert}), 37.24, 39.71, 41.94 (C_{sek}), 42.56 (C_{quart}), 46.60 (C_{sek}), 57.07 (C_{quart}), 64.35 (C_{tert}), 143.30, 150.14 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (40, M⁺), 135 (100).

(3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (44), (3aR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (68) und (3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (69): Man gab den Alkohol **60** (50 mg, 0.22 mmol) zu einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (3.04 ml, 0.22 mmol) in Benzol bei 70°C und untersuchte die Zusammensetzung der Reaktionsmischung 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): 3.10 (**69**) (32%), 4.04 (**68**) (26%), 5.29 (**44**) (42%)]. Nach 6 h verdünnte man mit Pentan (5 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 5 ml), extrahierte die vereinigten wässrigen Phasen mit Pentan (5 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Molekularsieb 3 Å und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 100 °C) ein. Präparative Gaschromatographie lieferte analytische Proben der klaren Flüssigkeiten. Die ¹H-NMR-Daten und ¹³C-NMR-Daten von **44** stimmten mit den in der Literatur¹¹ angegebenen Daten, die von **69** mit denen authentischen Materials, überein.

(3aR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (68)

C₁₅H₂₄

Ber. 204.1878

Gef. 204.1878 HRMS

¹H-NMR (Abb. 61) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.79 ppm (s, 3H), 0.87 (dd, J = 12.1, 12.0 Hz, 1H), 1.07 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.28 (m_c, 1H), 1.38 - 1.64 (m, 4H), 1.59 (br s, 3H), 1.76 (dd, J = 7.5, 12.1 Hz, 1H), 2.01 (dddd, J = 1.1, 7.5, 7.5, 12.1 Hz, 1H), 1.99 (br s, 1H), 2.26 (m_c, 1H), 2.61 (m_c, 1H), 2.93 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 100) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 14.90 ppm, 25.85, 30.65, 31.16 (C_{prim}), 31.80, 40.21, 41.93, 42.05 (C_{sek}), 43.56 (C_{quart}), 49.32 (C_{sek}), 52.02 (C_{tert}), 56.68 (C_{quart}), 59.31 (C_{tert}), 127.90, 147.60 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (24, M⁺), 133 (100).

(3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (67), (3aR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (68) und (3aR*,6aS*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (70): Man gab den Alkohol **66** (50 mg, 0.22 mmol) zu einer 0.074 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (3.04 ml, 0.22 mmol) in Benzol bei 70°C. Nach 10 min verdünnte man mit Pentan (5 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 5 ml), extrahierte die vereinigten wässrigen Phasen mit Pentan (5 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Molekularsieb 3 Å und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 100 °C) ein. Präparative Gaschromatographie [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): 3.10 (**69**) (5%), 4.04 (**67, 68**) (49%), 5.29 (**44**) (9%), 5.64 (**70**) (30%), 15.44 (**66**) (1%)] lieferte analytische Proben der klaren Flüssigkeiten. Die spektroskopischen Daten von **44, 68** und **69** stimmten mit denen authentischen Materials überein.

(3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (67)

C₁₅H₂₄

¹H-NMR (Abb. 60) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.77 ppm (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.07 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 1.07 (s, 3H).

¹³C-NMR (Abb. 99) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 21.51 ppm, 24.41(C_{prim}), 29.12, 29.75, 31.14 (C_{prim}), 37.67 (C_{sek}), 38.23 (C_{tert}), 38.67 (C_{sek}), 41.78 (C_{quart}), 44.08, 46.66 (C_{sek}), 58.31 (C_{quart}), 68.01 (C_{tert}), 145.97, 148.24 (C_{quart}).

(3aR*,6aS*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (70)**C₁₅H₂₄**

Ber. 204.1878

Gef. 204.1878 HRMS

¹H-NMR (Abb. 63) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.85 ppm (s, 3H), 1.04 (dd, J = 12, 12 Hz, 1H), 1.11 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 1.31 (m_c, 1H), 1.41 - 1.46 (m, 1H), 1.53 - 1.69 (m, 4H), 1.65 - 1.68 (m_c, 3H, CH₃), 1.87 (ddd, 6, 6, 11.5 Hz, 1H), 1.99 (m_c, 1H), 2.31 (m_c, 1H), 2.56 (m_c, 1H), 3.08 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 102) (125 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 16.94 ppm, 24.65, 29.88, 31.22 (C_{prim}), 31.14, 39.14 (C_{sek}), 42.21 (C_{quart}), 43.43, 44.64, 46.80 (C_{sek}), 55.70 (C_{tert}), 59.33 (C_{quart}), 60.53 (C_{tert}), 126.33, 146.14 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (50, M⁺), 135 (100).

(3aR*,3bR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,3b,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen [(±)-endo-Capnellen (44)]: Zu einer Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (23.1 ml, 0.074 M, 1.71 mmol) in Benzol wurde bei 70°C ein aus der Reduktion von **141** und **142** erhaltenes Alkoholgemisch (381 mg, 1.71 mmol) gegeben. Nach 5.5 h verdünnte man mit Pentan (10 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 10 ml), extrahierte die vereinigten wässrigen Phasen mit Pentan (10 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Molekularsieb 3 Å und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 110 °C) ein. Danach entfernte man die restlichen Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (20°C/14 Torr). Chromatographie des so erhaltenen Rückstandes an mit 10% Silbernitrat dotiertem Kieselgel (0.04 - 0.063 mm) in Pentan [Säule 2 x 50 cm, DC-Kontrolle, R_f-Werte: 0.83 (**69**), 0.80 (**68**), 0.50 (**44**)] lieferte 48 mg (14%) **69**, 85 mg (24%) einer Mischfraktion von **69** (56) und **68**

(44), 44 mg (13%) **68**, sowie 129 mg (37%) (**44**). Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen von authentischem Material, bzw. den Literaturdaten¹¹ überein.

Kristallstrukturdaten

Röntgenstrukturanalyse von **(1*R**,5*R**,6*R**,2'*R**,3'*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol}** (**60**), und **(1*R**,5*R**,6*R**,2'*R**,3'*S**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol}** (**66**): Farblose Blöcke von **60** und **66** (Molekülformel C₁₅H₂₆O, M = 222.37) wurden aus Pentan (**60**), bzw. Pentan/Ether 9:1 (**66**) erhalten und an einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K α -Strahlung, $2\theta = 3.51 - 25.01^\circ$) bei T = 200(2) K vermessen. Für **66** ergaben sich folgende Kristalldaten: Raumgruppe P $\bar{1}$, a = 12.019 Å, b = 12.080 Å, c = 20.751 Å, $\alpha = 87.0^\circ$, $\beta = 86.80^\circ$, $\gamma = 72.57^\circ$ Z = 8. Die vier unabhängigen Moleküle konnten mit direkten Methoden bestimmt werden. Die Qualität der Messdaten reichte für eine Verfeinerung jedoch nicht aus. Nur 3536 der 7139 unabhängigen Reflexe sind signifikant ($F_0 > 4\sigma(F_0)$). Für **60** sind die Kristalldaten in Tabelle 5 und die Atomkoordinaten in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **60**.

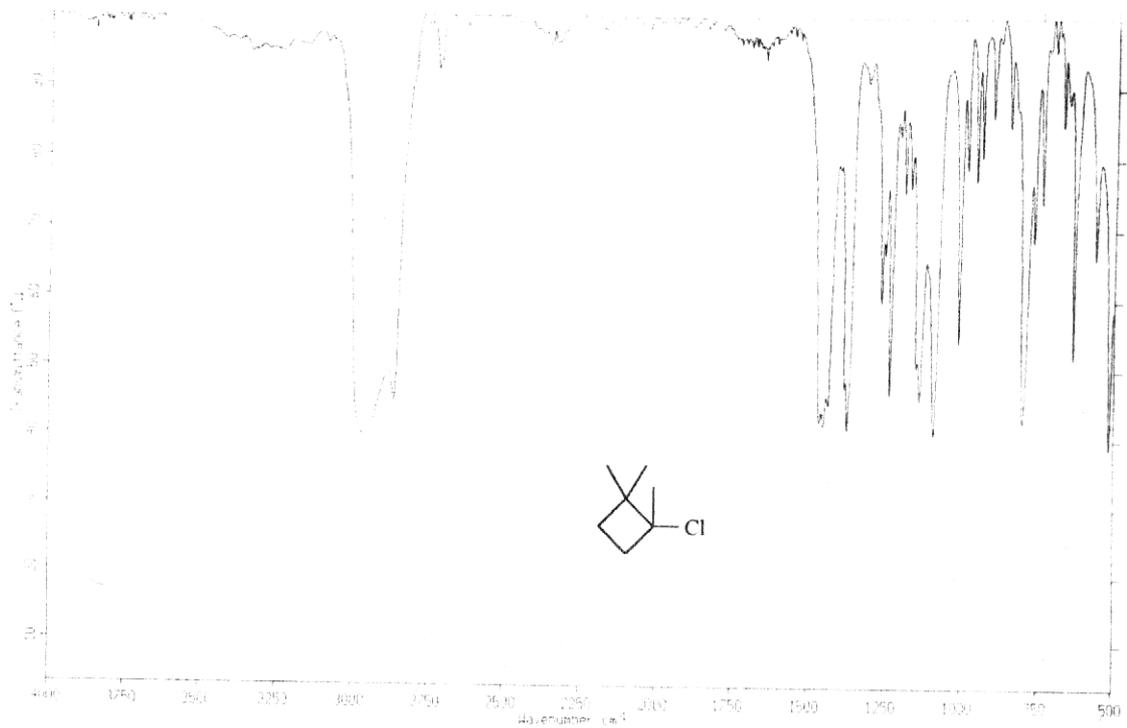
Wellenlänge:	0.71073 Å	
Kristallsystem:	Tetragonal	
Raumgruppe:	I4(1)/a	
Zelldimensionen:	a = 26.691(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 26.691(4) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 7.836(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen:	5582.4(16) Å ³	
Z:	16	
Dichte (berechnet):	1.201 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient:	0.072 mm ⁻¹	
F(000):	2176	
Kristallgröße:	0.60 x 0.60 x 0.20 mm ³	
Index Grenzen:	-31 ≤ h ≤ 31, -31 ≤ k ≤ 31, -4 ≤ l ≤ 9	
Gesammelte Reflexe	4365	
Unabhängige Reflexe	2455 [R(int) = 0.0274]	
Strukturverfeinerung:	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / restraints / Parameter:	2448 / 0 / 149	
Goodness-of-fit an F ²	1.058	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0590, wR2 = 0.1418	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0885, wR2 = 0.1755	
Größtes Maximum und Minimum	0.406 und -0.300 e.Å ⁻³	

Tabelle 6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter

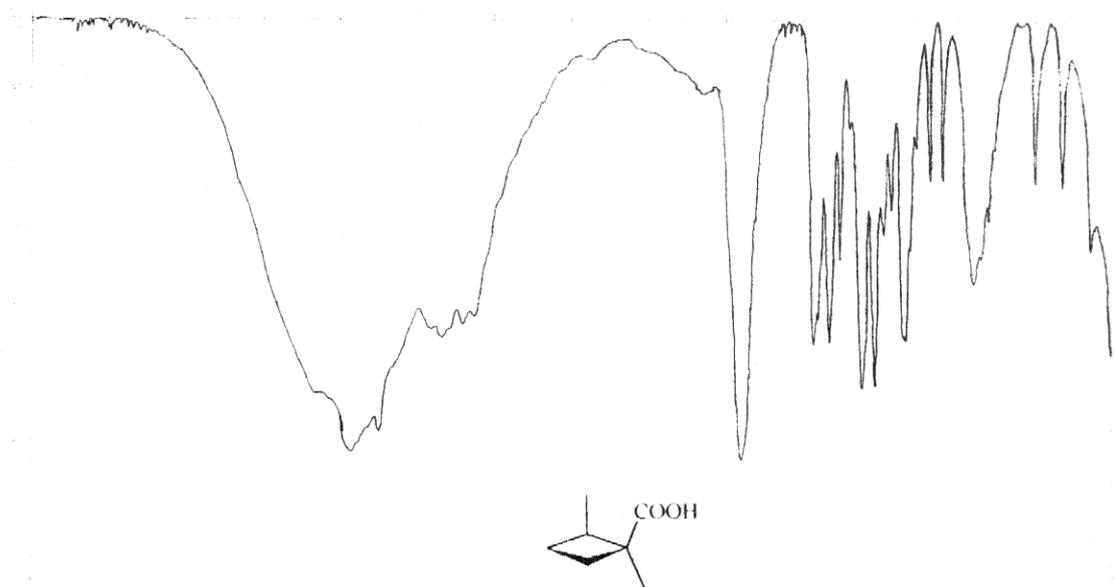
($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für (1*R**,5*R**,6*R**,2'*R**,3'*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro-
 {bicyclo- [3.2.0]heptan-6,1'-cyclo-pentan-2'-ol} (**60**). U(eq) wird
 berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6063(1)	5611(1)	-602(3)	40(1)
C(1*)	6502(1)	5845(1)	-1533(4)	67(1)
O(2)	5391(1)	6872(1)	1181(2)	43(1)
C(2')	5722(1)	6515(1)	1963(3)	33(1)
C(2)	5975(1)	5057(1)	-1041(4)	53(1)
C(3')	5639(1)	6465(1)	3876(3)	42(1)
C(3)	5767(1)	4825(1)	581(4)	46(1)
C(3'')	5637(1)	6958(1)	4855(4)	61(1)
C(4*)	5818(1)	5001(1)	3785(4)	56(1)
C(4)	6046(1)	5093(1)	2031(3)	39(1)
C(4'')	6591(1)	4906(1)	2090(4)	56(1)
C(4')	5151(1)	6162(1)	3995(4)	51(1)
C(5')	5102(1)	5889(1)	2284(3)	39(1)
C(5)	6060(1)	5640(1)	1398(3)	32(1)
C(6)	5587(1)	5993(1)	1303(3)	32(1)
C(7)	5580(1)	5929(1)	-646(3)	41(1)

SPEKTRENANHANG



KBr-Film

Abb. 3: IR-Spektrum von 1,2,2-Trimethyl-cyclobutylchlorid (**97**)

KBr-Film

Abb. 4: IR-Spektrum von (1R*,2S*)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (**98a**)

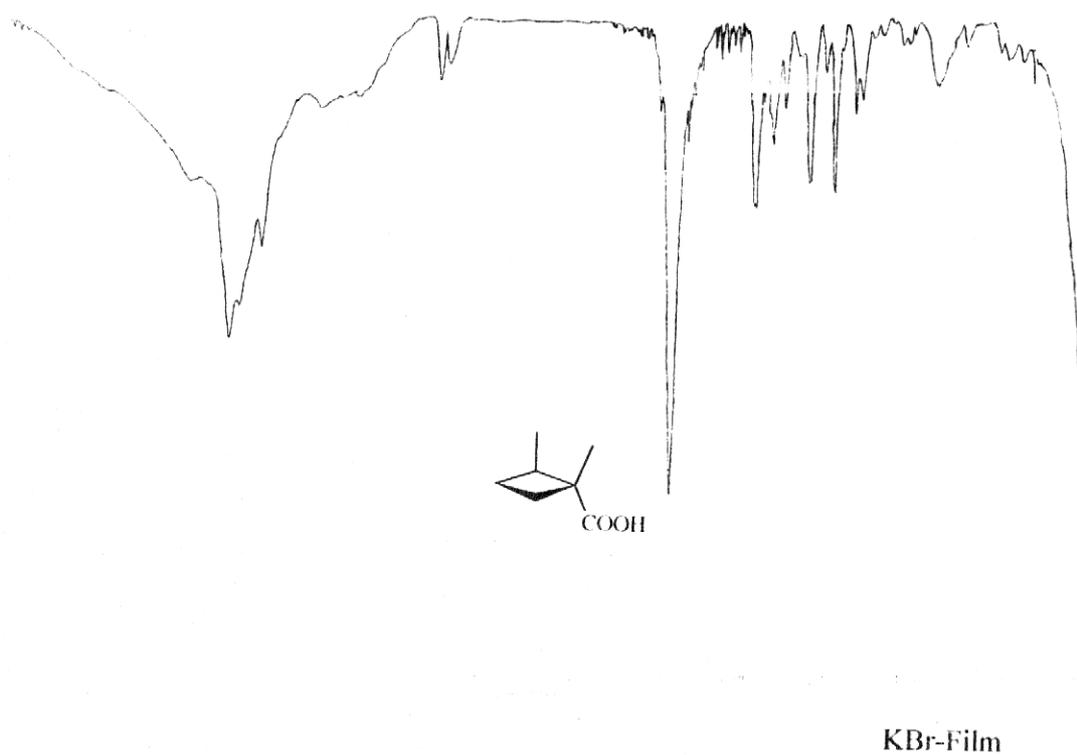


Abb. 5: IR-Spektrum von (1*R**, 2*R**)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98b)

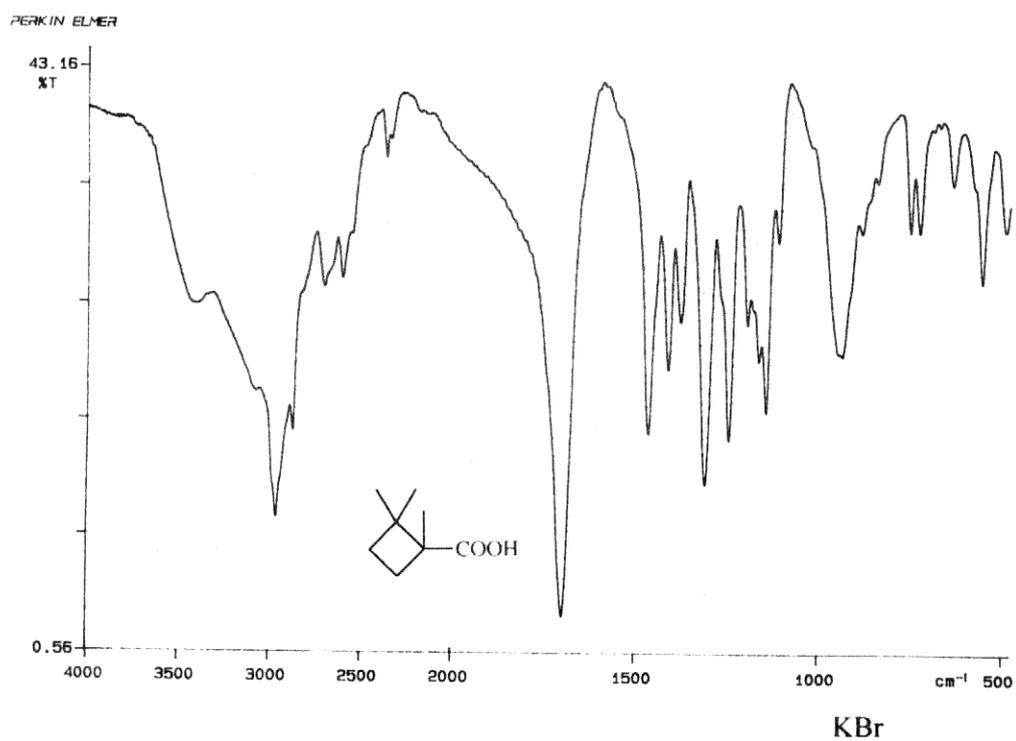


Abb. 6: IR-Spektrum von 1,2,2-Trimethyl-cyclobutancarbonsäure (100)

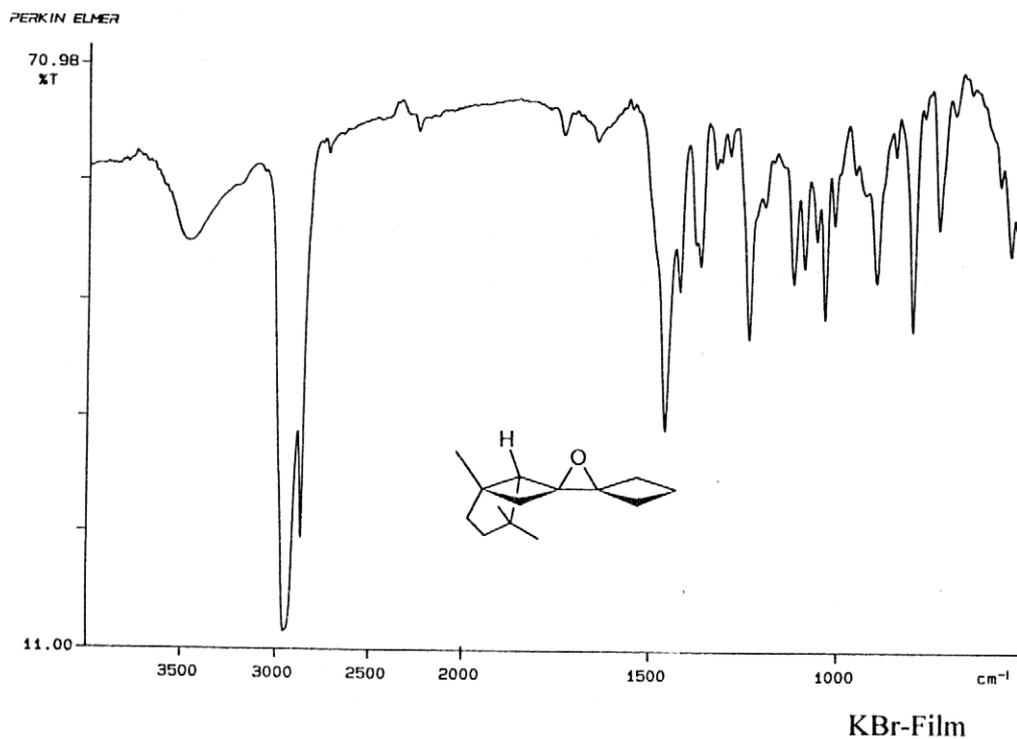


Abb. 7: IR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1*R**,5*R**,6*R**)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (**55**)

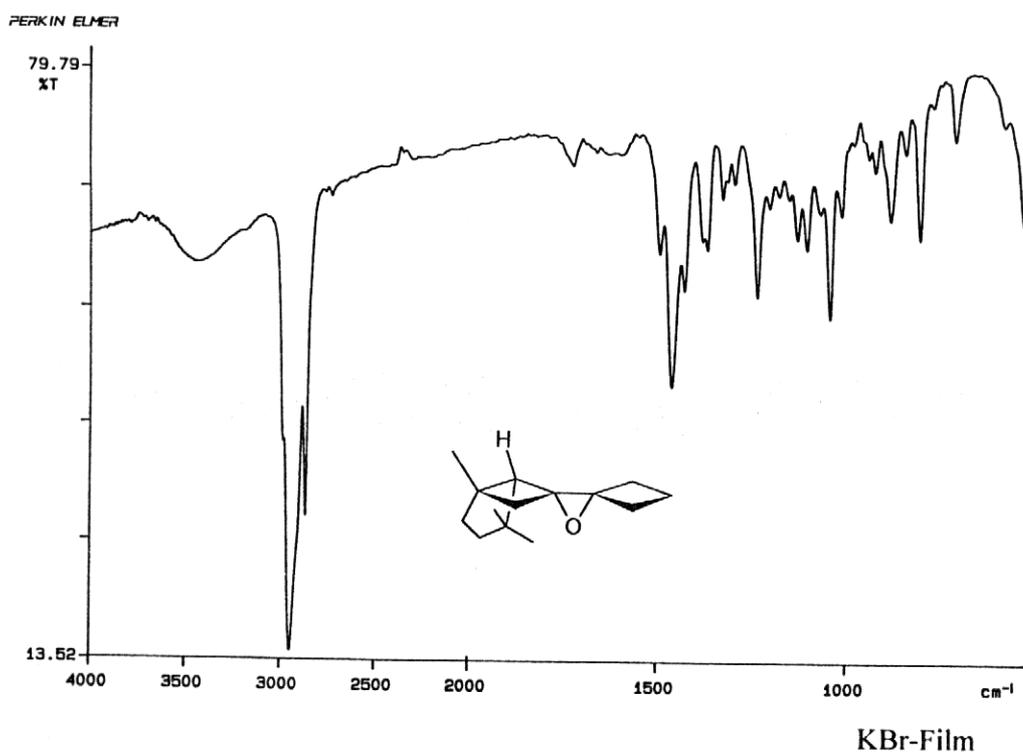


Abb. 8: IR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1*R**,5*R**,6*S**)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (**56**)

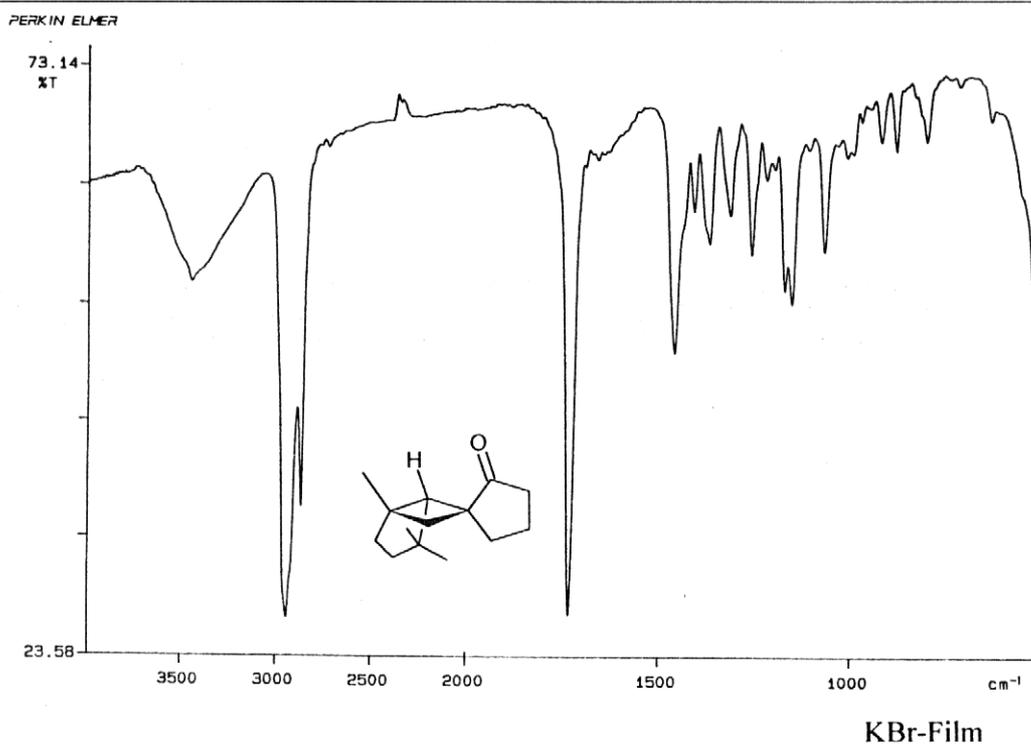


Abb. 9: IR-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**)-1,4,4-Trimethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**57**)

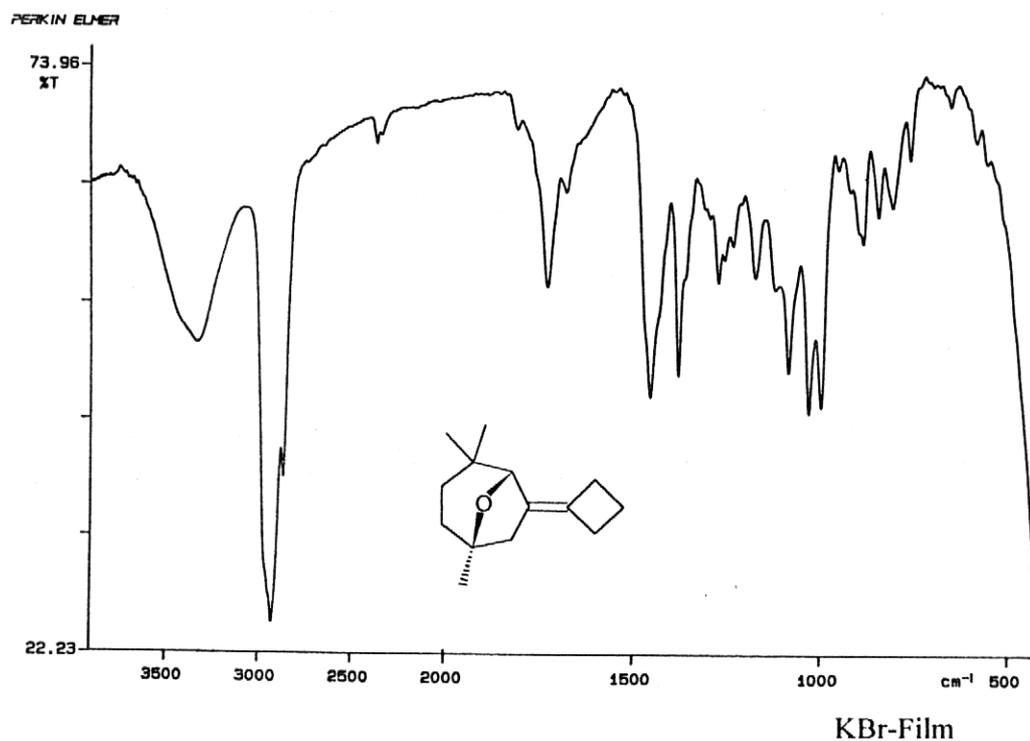


Abb. 10: IR-Spektrum von 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxa-bicyclo[3.2.1]octan (**138**)

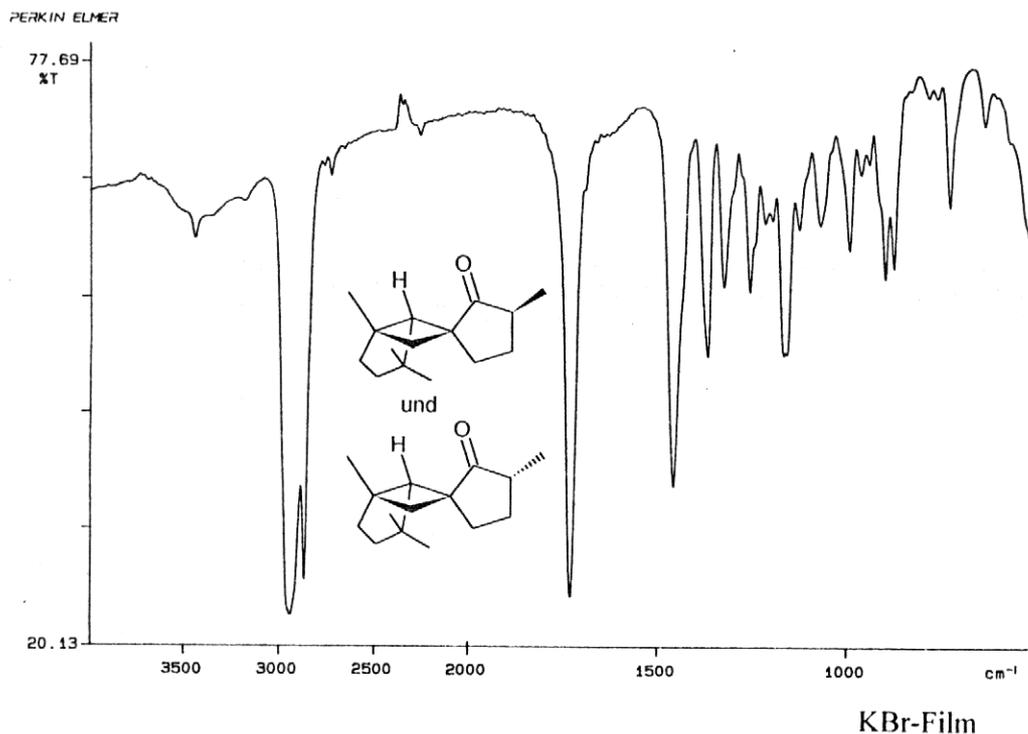


Abb. 11: IR-Spektrum von $(1R^*,5R^*,6R^*,3S^*)$ -1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**141**) und $(1R^*,5R^*,6R^*,3R^*)$ -1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**142**)

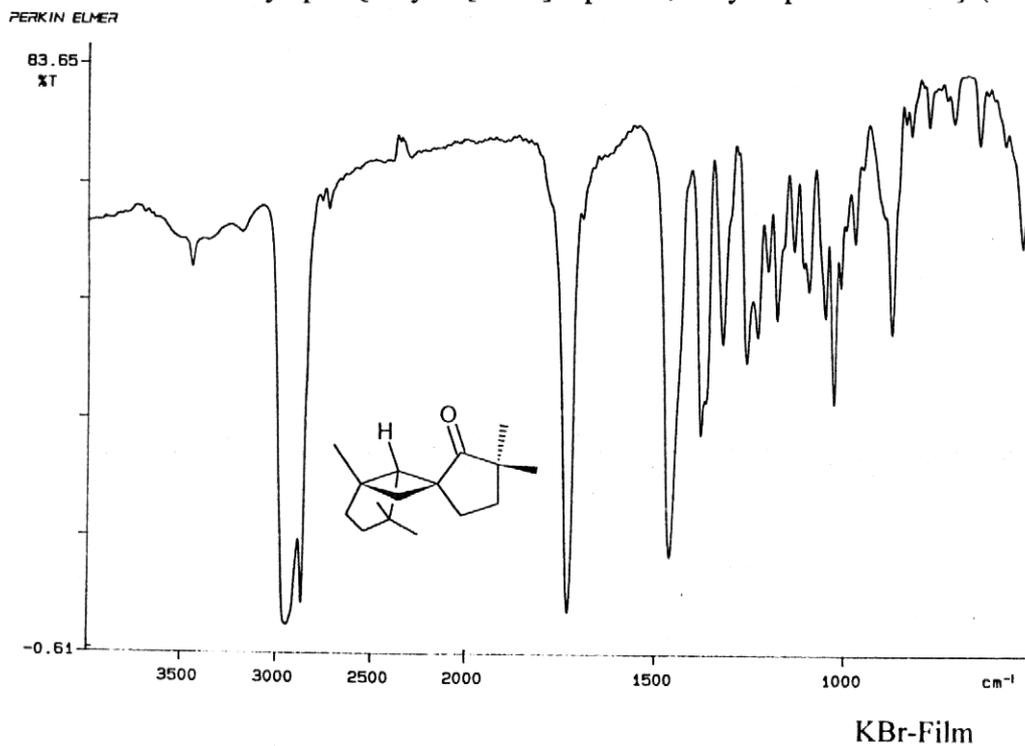


Abb. 12: IR-Spektrum von $(1R^*,5R^*,6R^*)$ -1,4,4,3,3'-Pentamethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**143**)

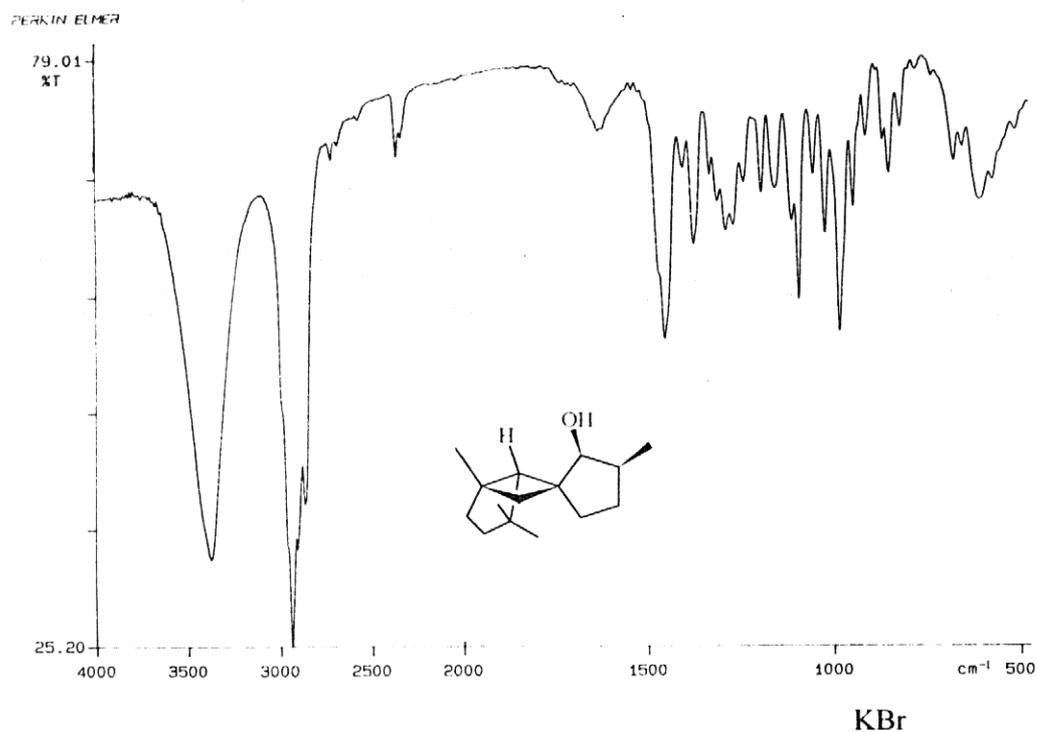


Abb. 13: IR-Spektrum von $(1R^*,5R^*,6R^*,2'R^*,3'R^*)$ -1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo-[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**60**)

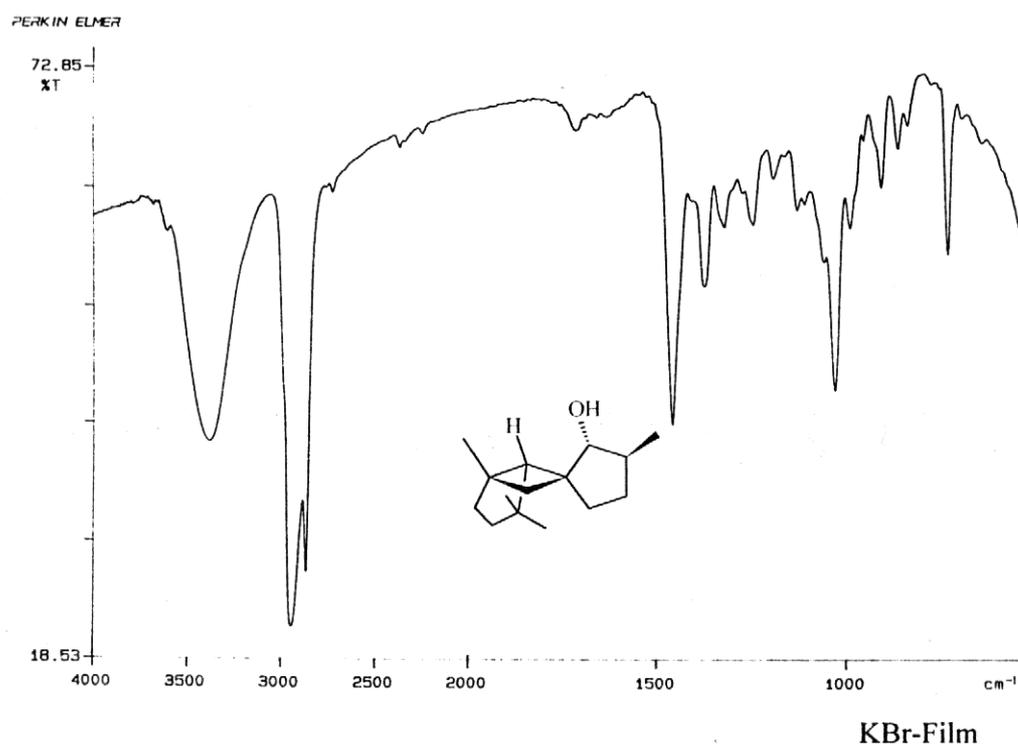


Abb. 14: IR-Spektrum von $(1R^*,5R^*,6R^*,2'S^*,3'R^*)$ -1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo-[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**64**)

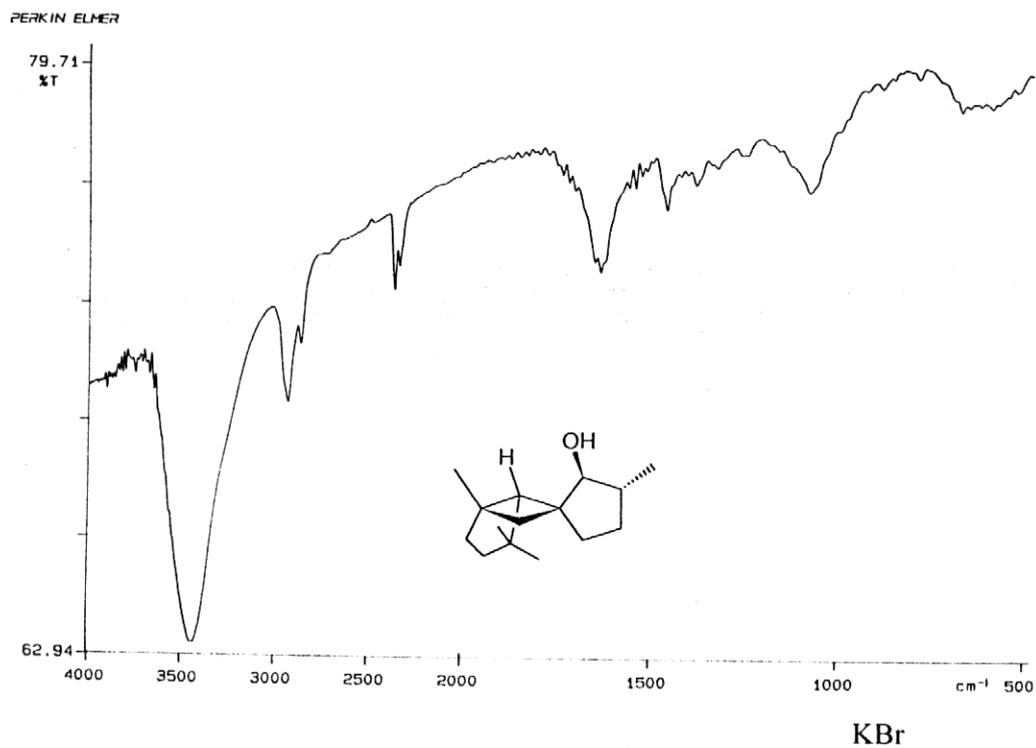


Abb. 15: IR-Spektrum von $(1R^*,5R^*,6R^*,2'R^*,3'S^*)$ -1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo-[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**66**)

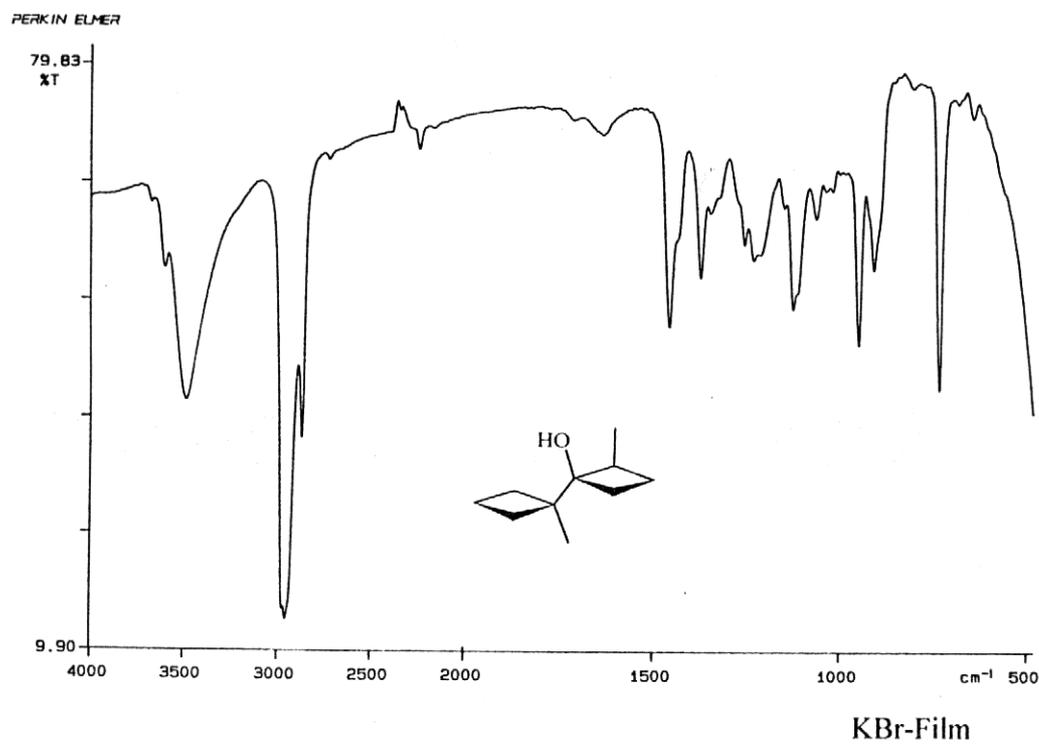
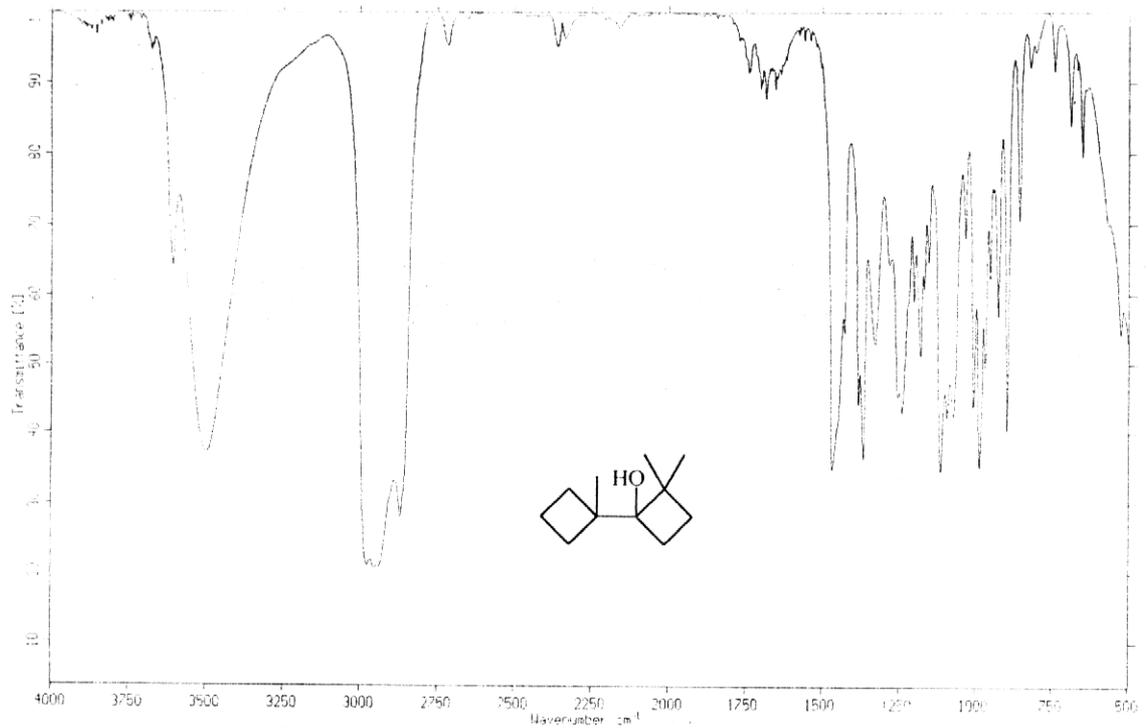
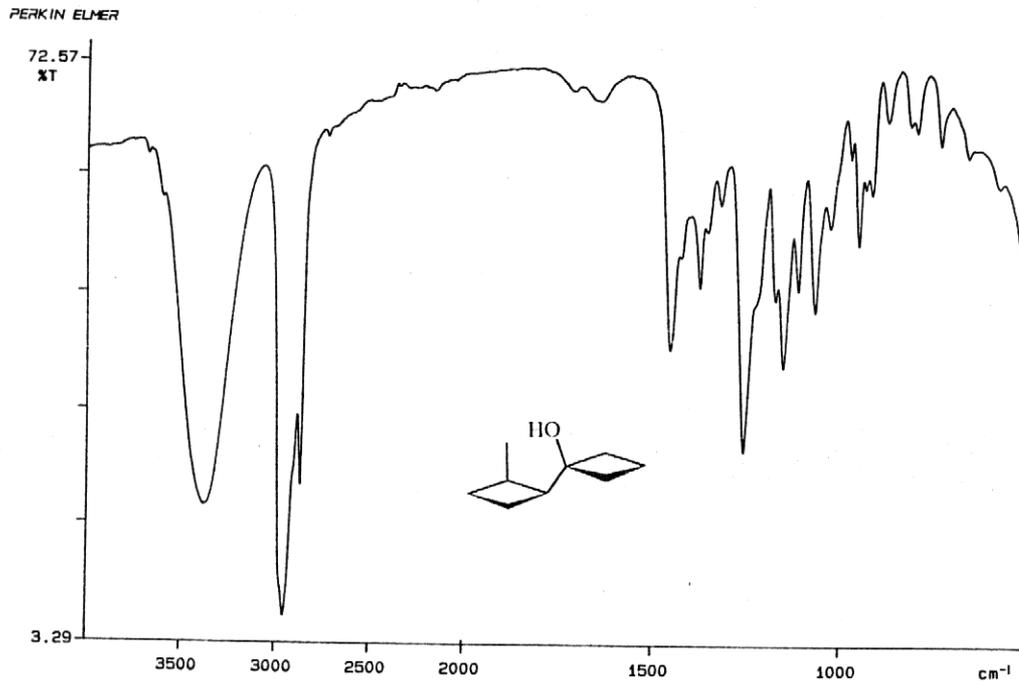


Abb. 16: IR-Spektrum von $(1R^*,2S^*)$ -2,1'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (**104b**)



KBr-Film

Abb. 17: IR-Spektrum von 2,2,1'-Trimethyl-bicyclobutyl-1-ol (105)



KBr-Film

Abb. 18: IR-Spektrum von (1'R*,2'S*)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (106a)

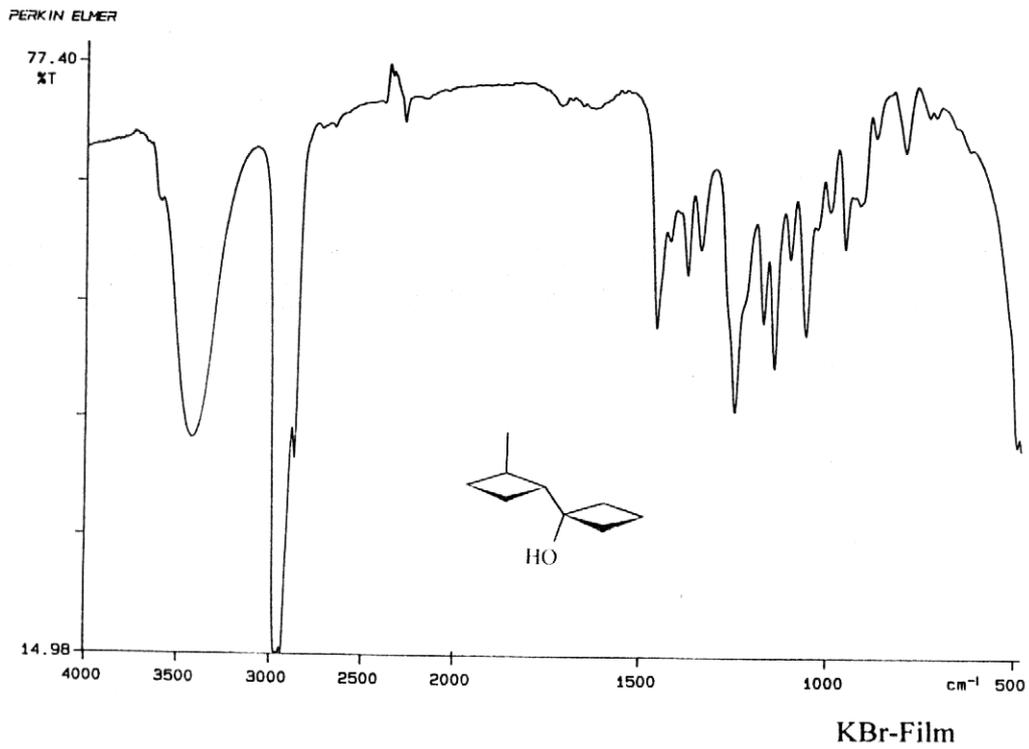


Abb. 19: IR-Spektrum von (1'R*,2'R*)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (**106b**)

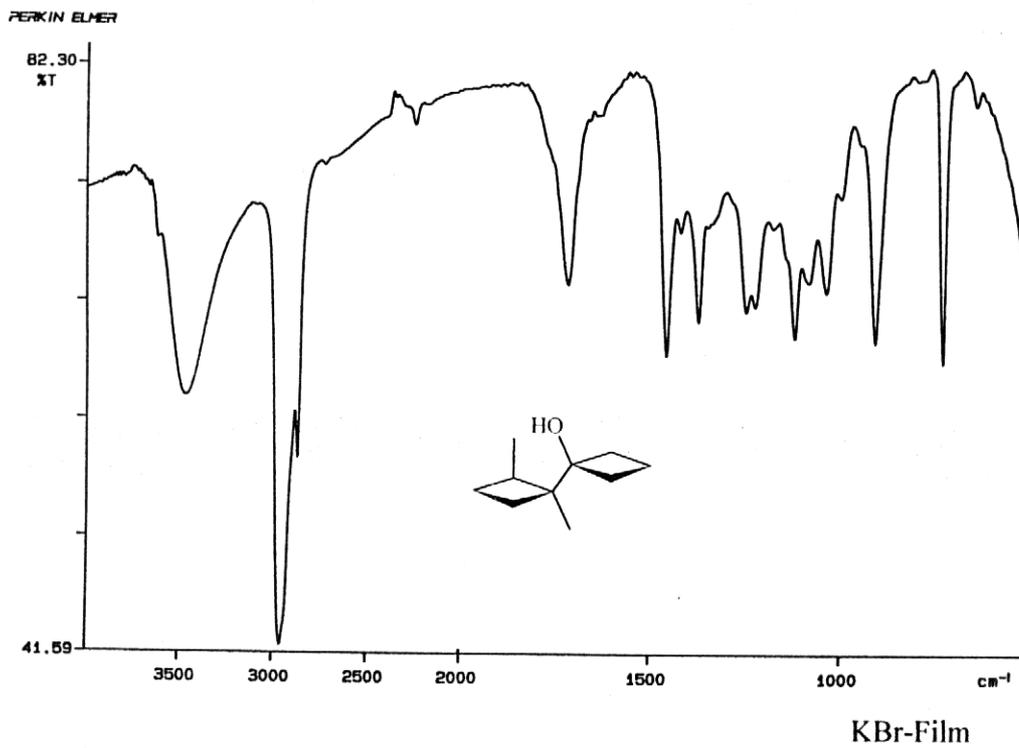


Abb. 20: IR-Spektrum von (1'R*,2'S*)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (**107a**)

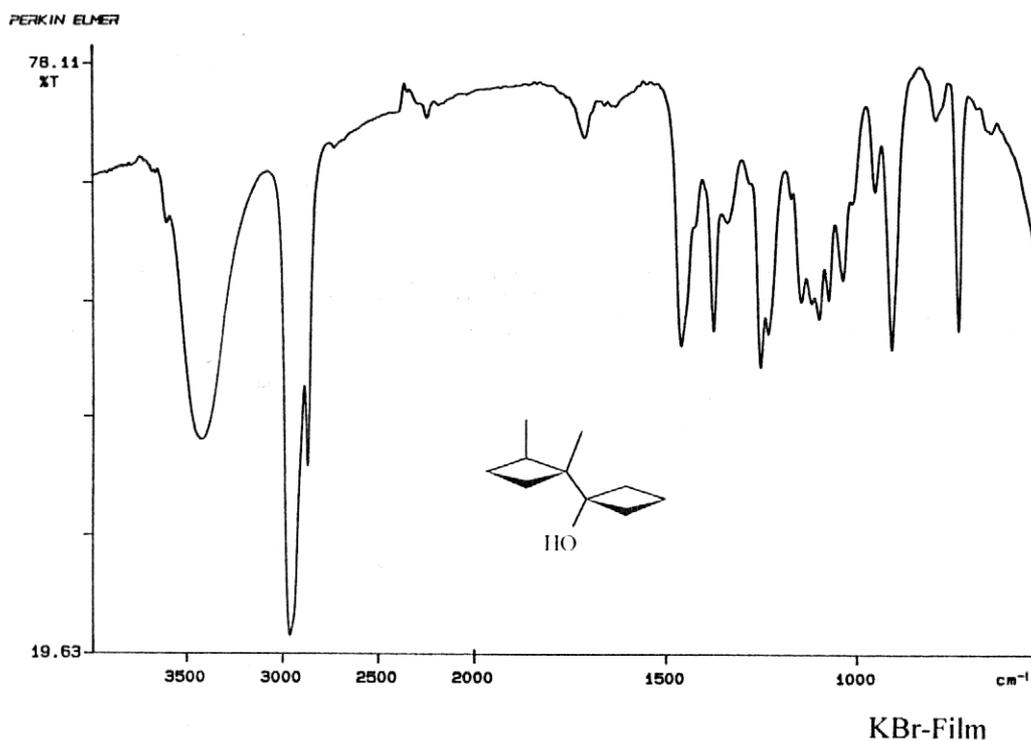


Abb. 21: IR-Spektrum von (1'*R**,2'*R**)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (**107b**)

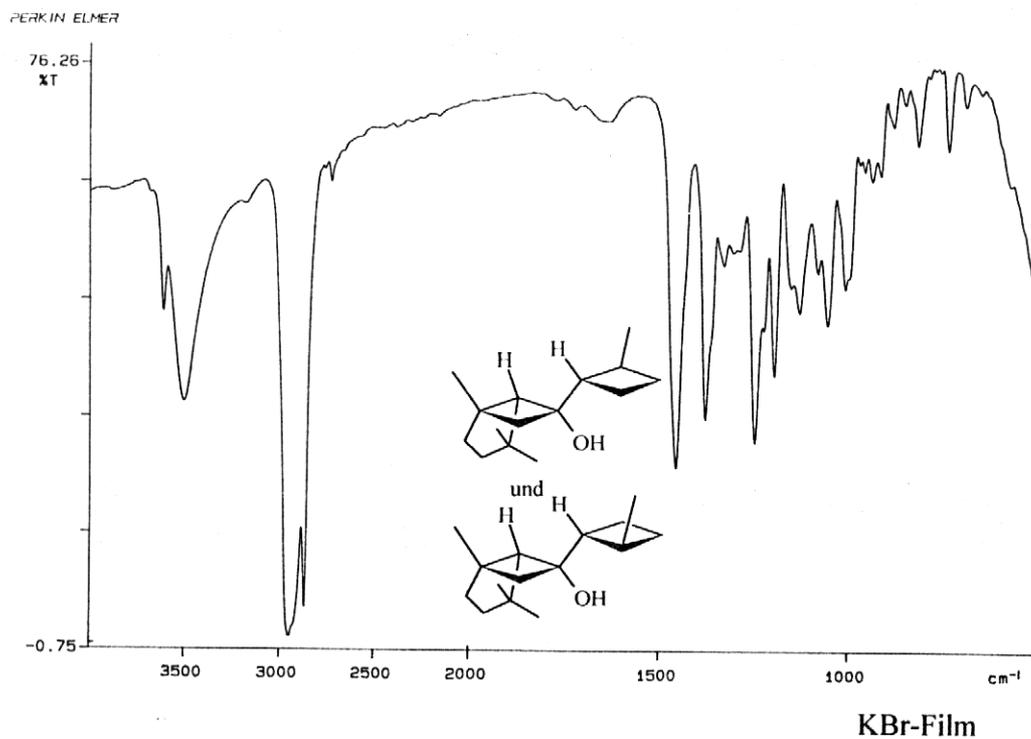


Abb. 22: IR-Spektrum von (1*S**,5*S**,6*S**,1'*S**,2'*S**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**46**) und (1*S**,5*S**,6*S**,1'*R**,2'*R**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**49**)

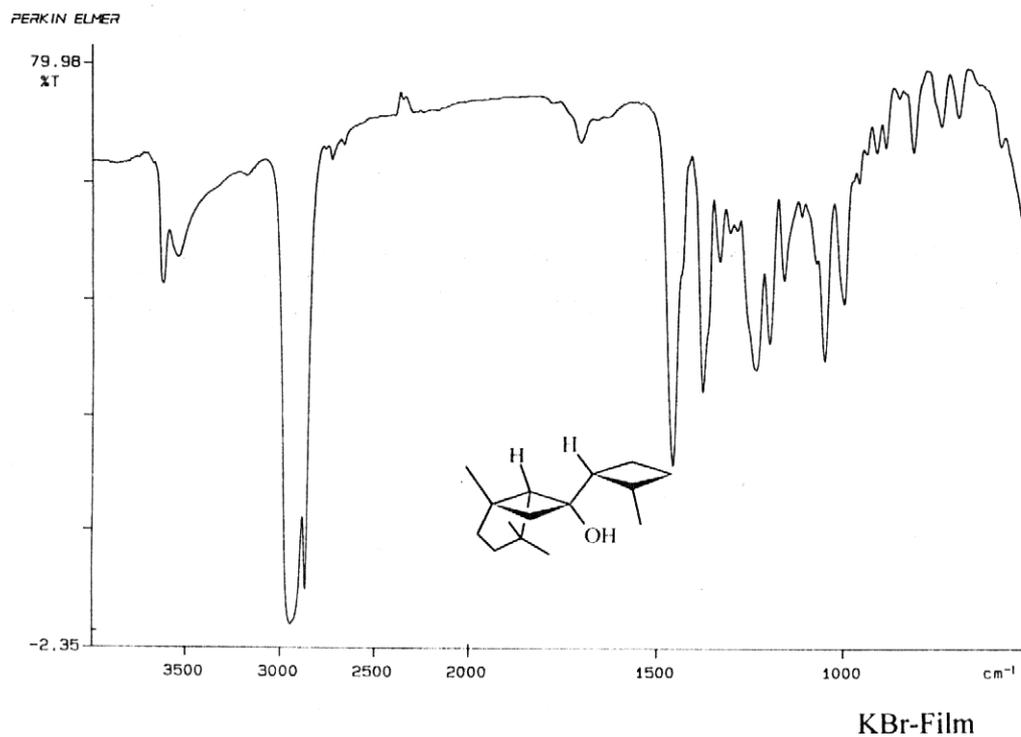


Abb. 23: IR-Spektrum von (1*S**,5*S**,6*S**,1'*S**,2'*R**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**47**)

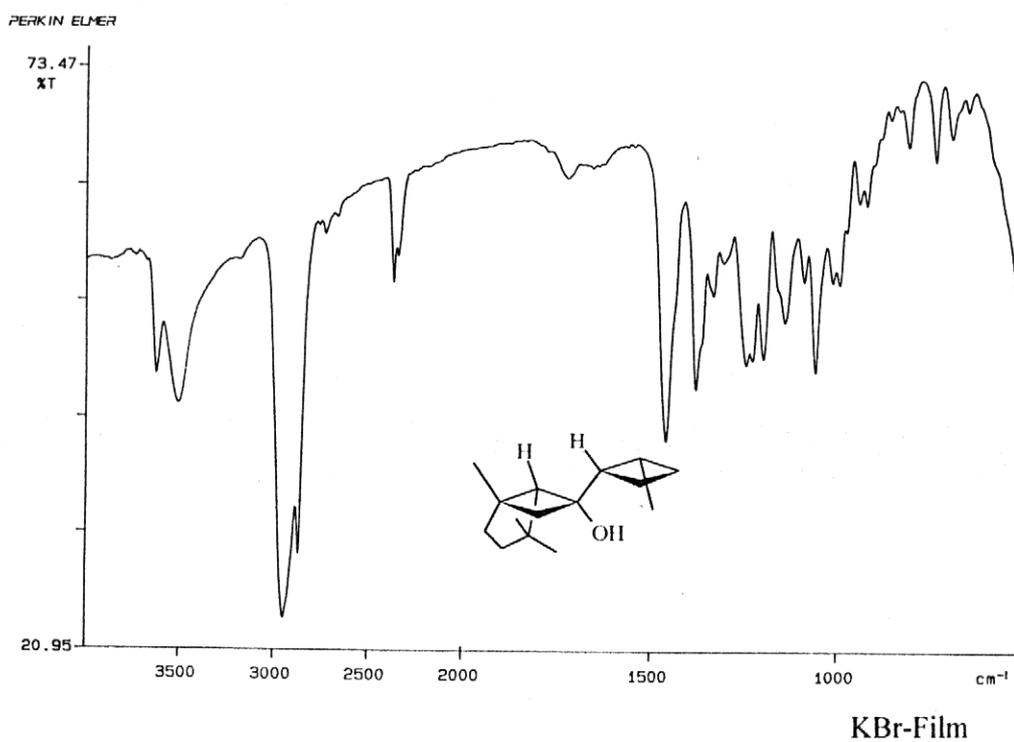
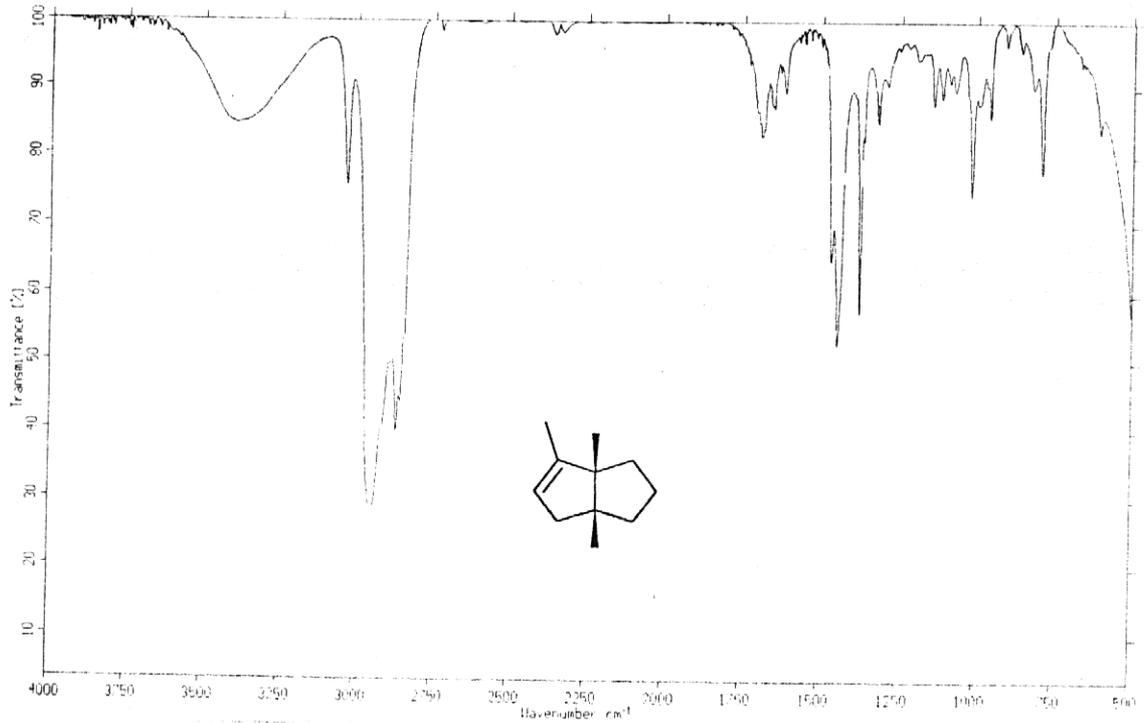


Abb. 24: IR-Spektrum von (1*S**,5*S**,6*S**,1'*R**,2'*S**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**48**)



KBr-Film

Abb. 25: IR-Spektrum von (3aR*,6aS*)-3a,6,6a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (118)

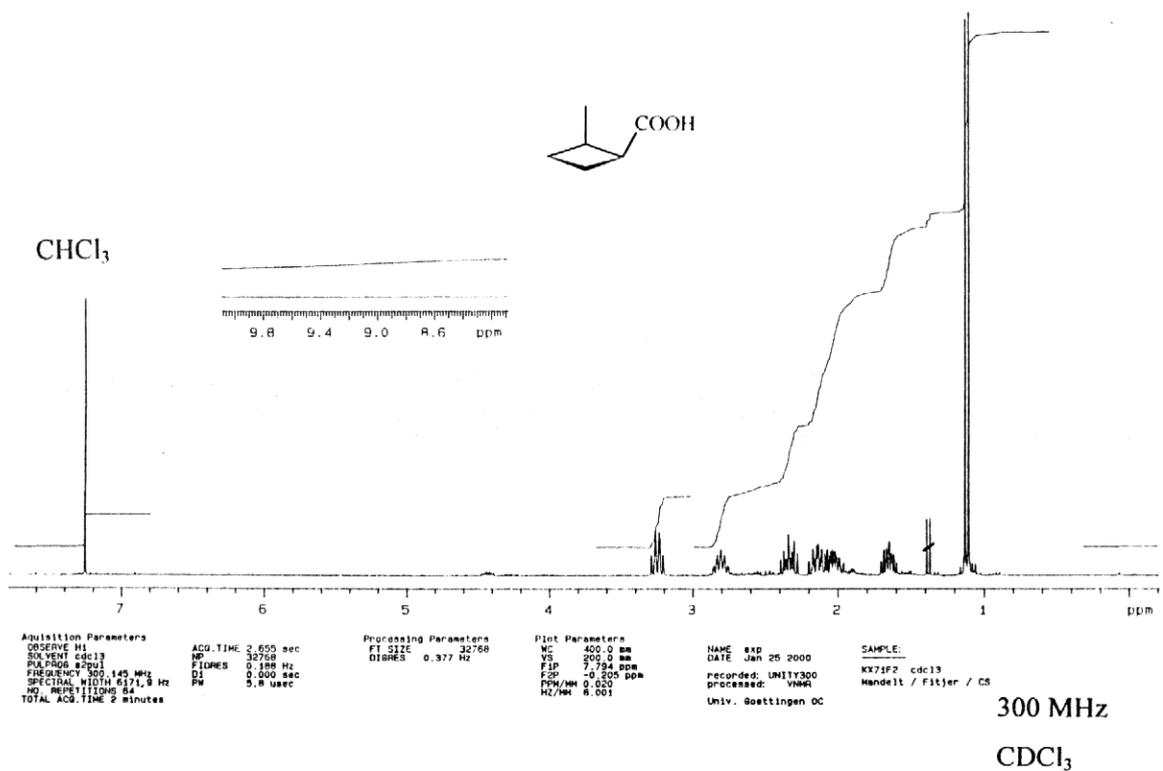


Abb. 26: ¹H-NMR-Spektrum von (1R*,2S*)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (81a)

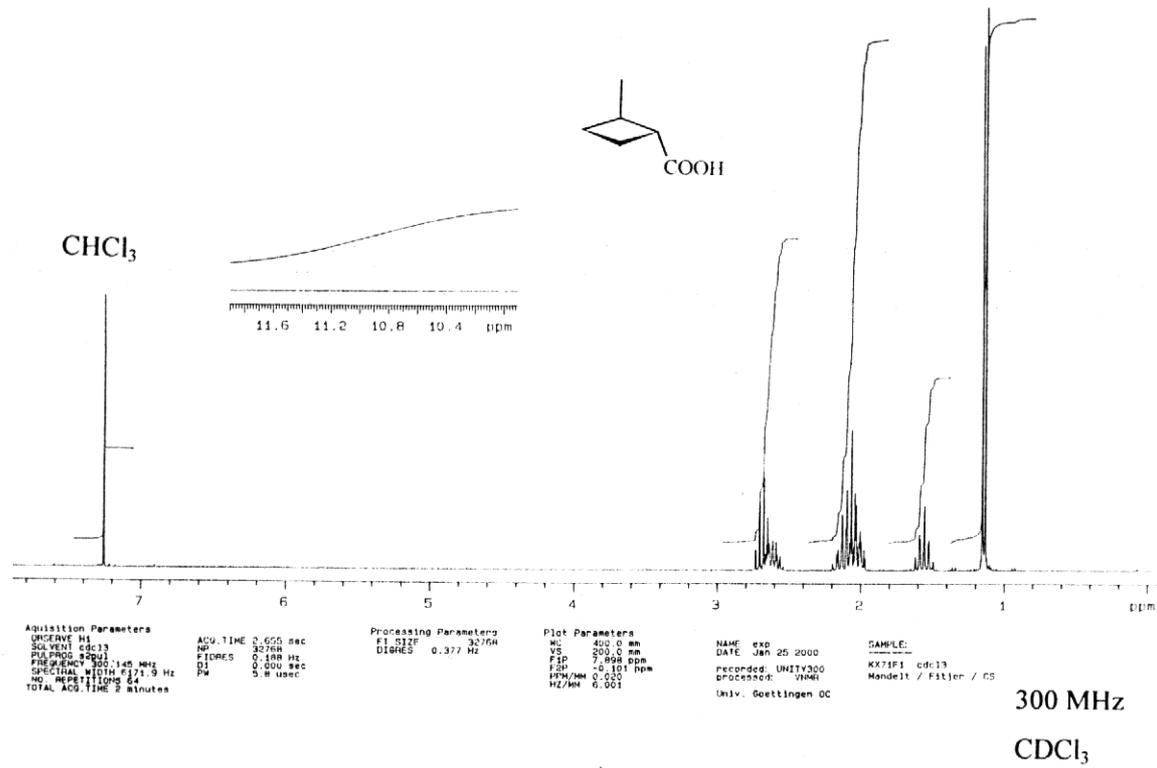


Abb. 27: ¹H-NMR-Spektrum von (1*R**,2*R**)-2-Methyl-cyclobutanecarbonsäure (**81b**)

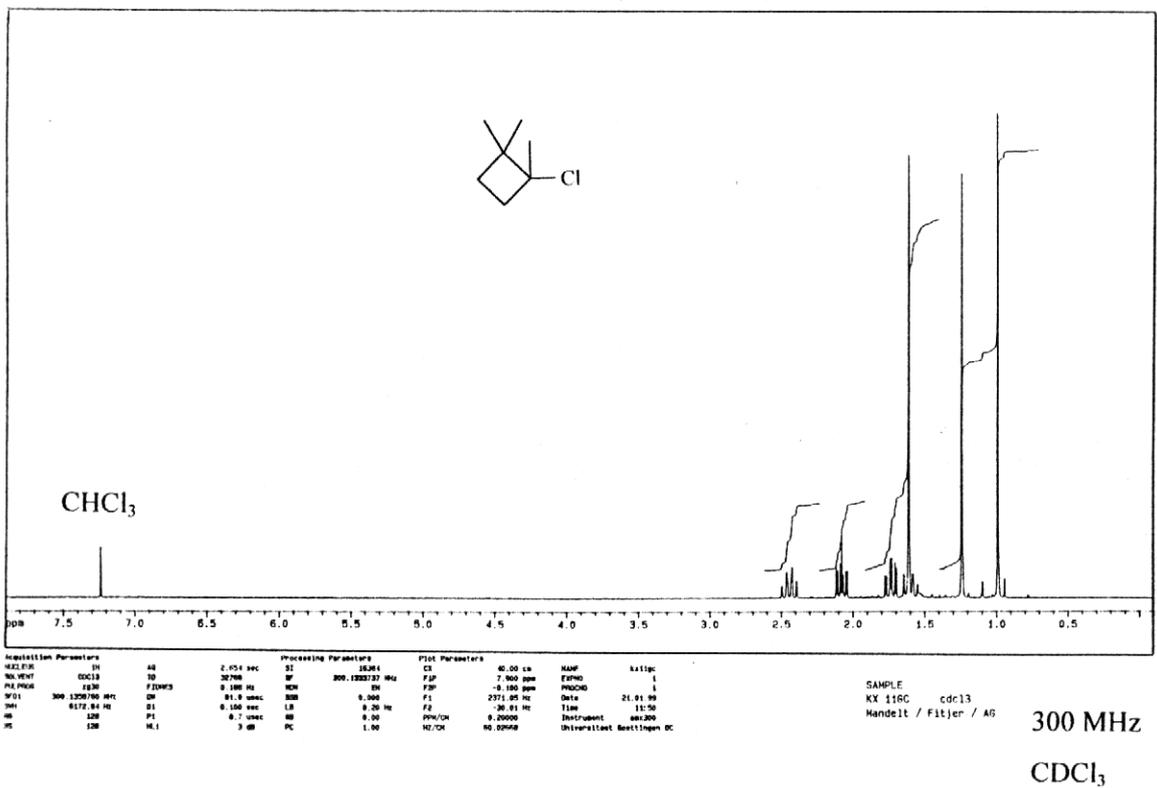


Abb. 28: ¹H-NMR-Spektrum von 1,2,2-Trimethyl-cyclobutylchlorid (**97**)

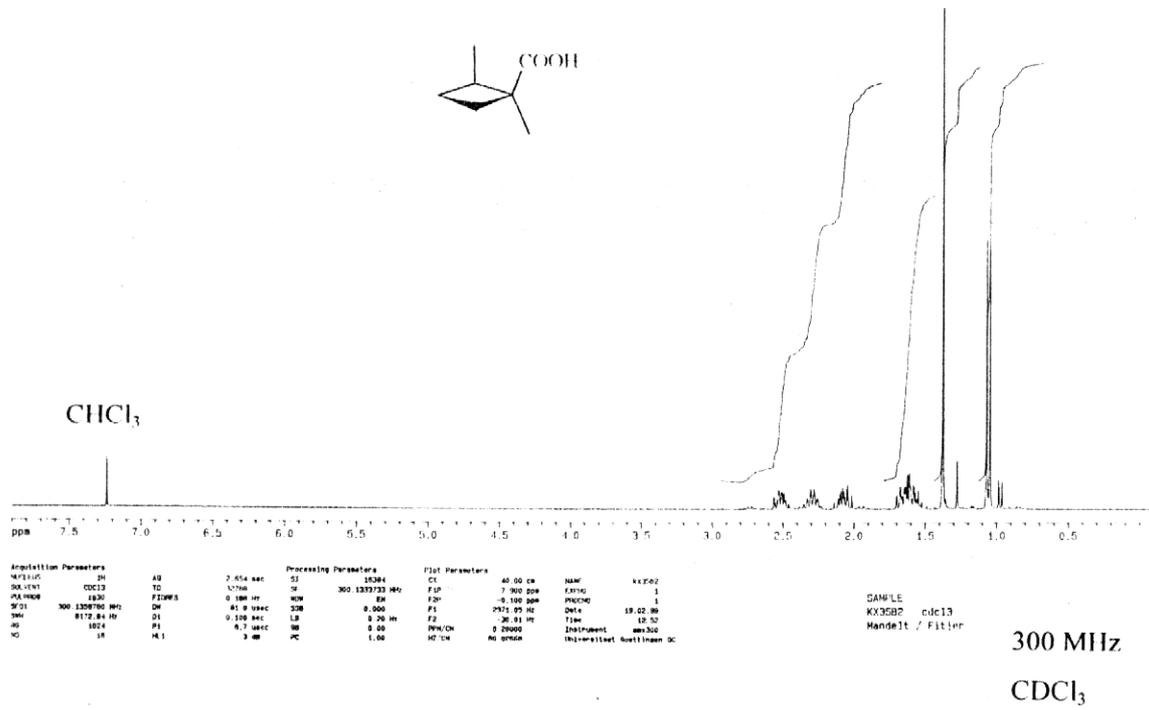


Abb. 29: ¹H-NMR-Spektrum von (1*R**,2*S**)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98a)

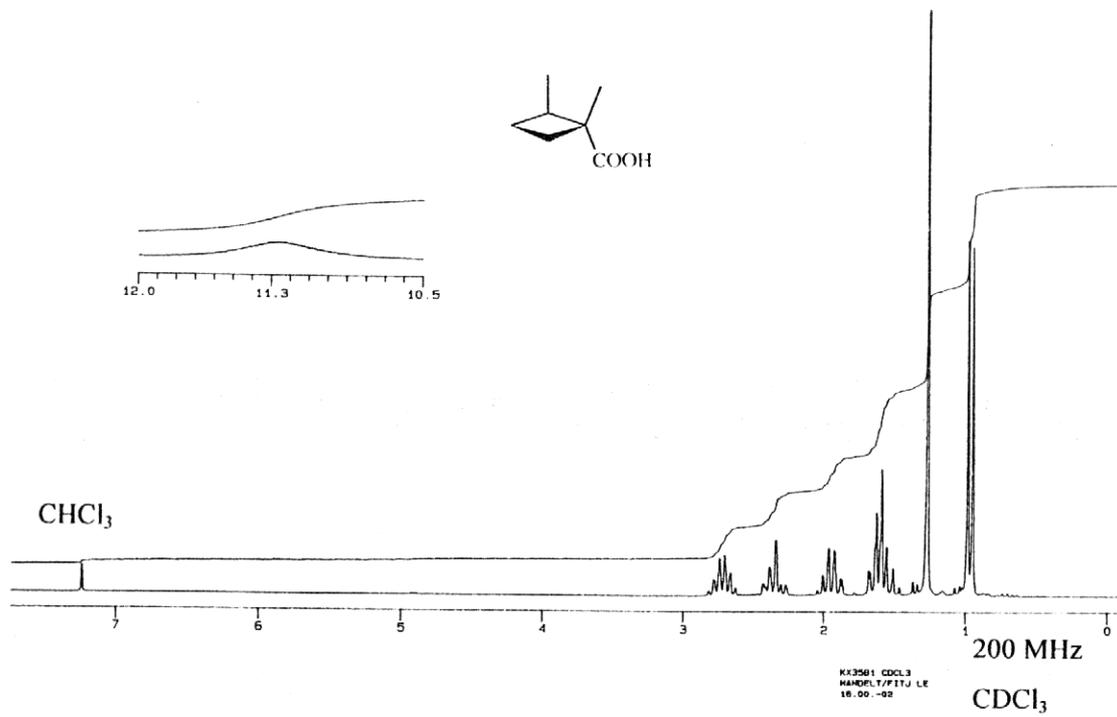
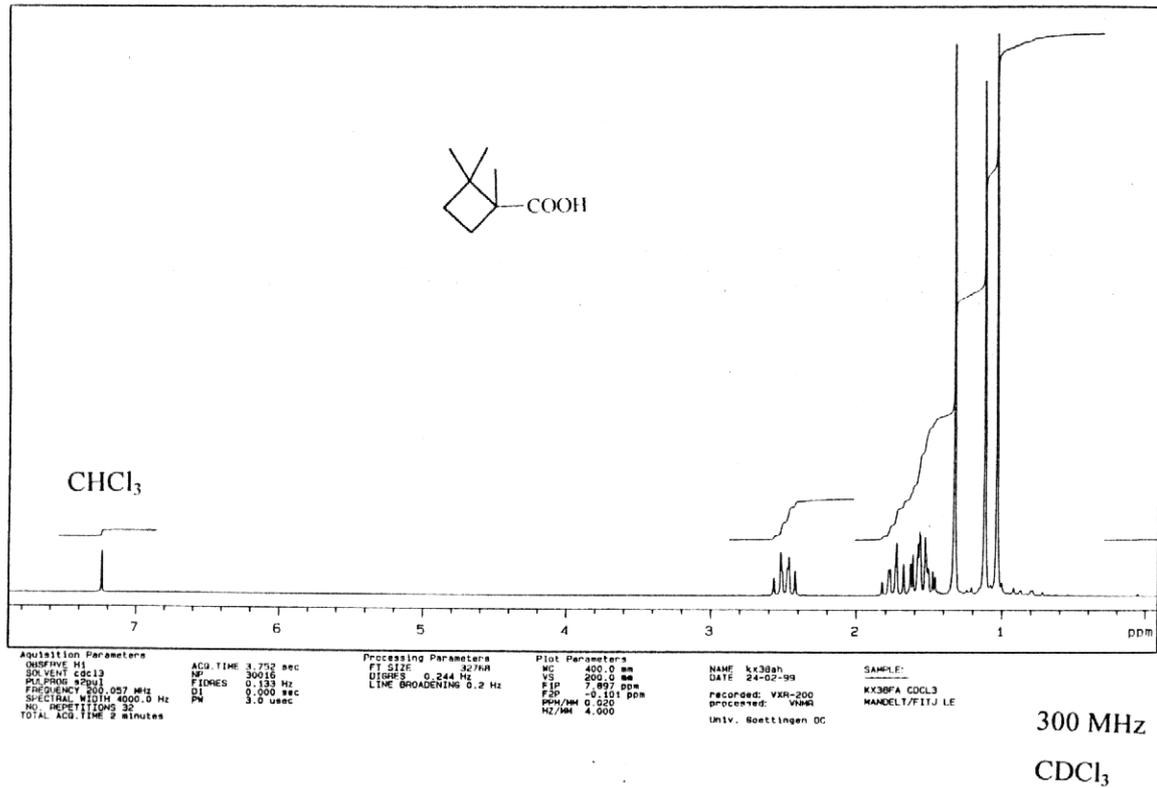
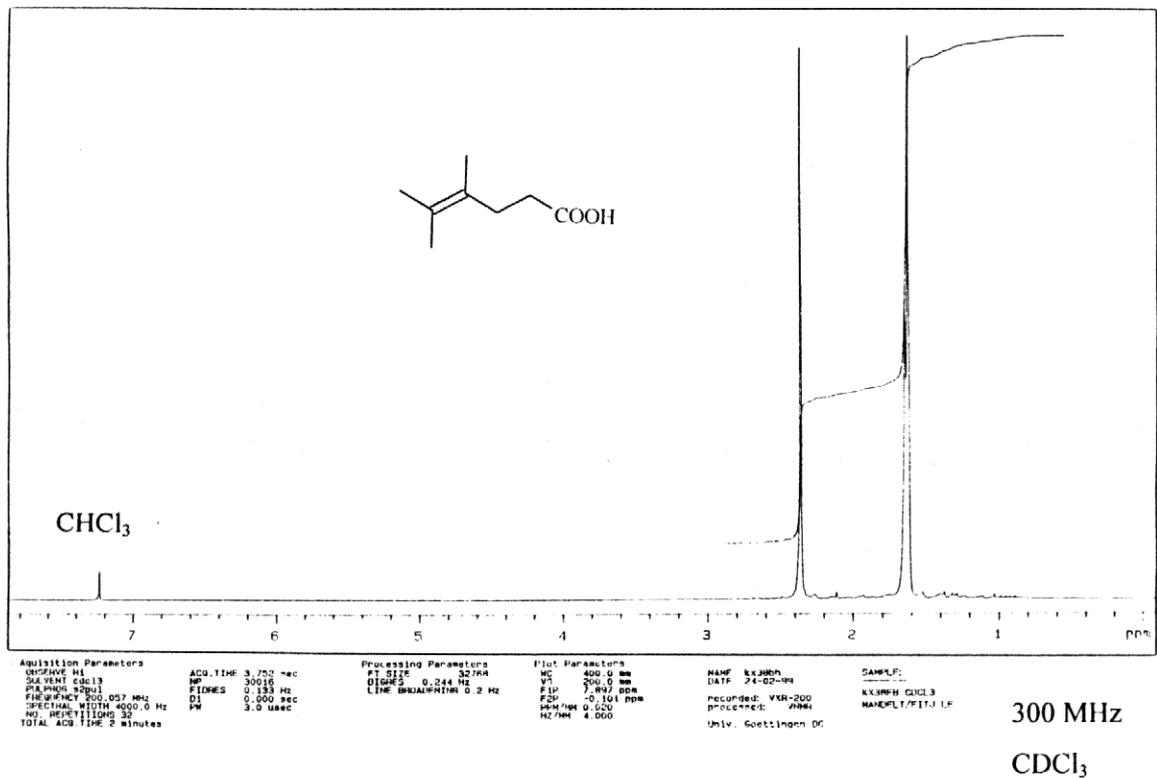


Abb. 30: ¹H-NMR-Spektrum von (1*R**,2*R**)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98b)

Abb. 31: ¹H-NMR-Spektrum von 1,2,2-Trimethyl-cyclobutancarbonsäure (**100**)Abb. 32: ¹H-NMR-Spektrum von 4,5-Dimethyl-hex-4-en-säure (**102**)

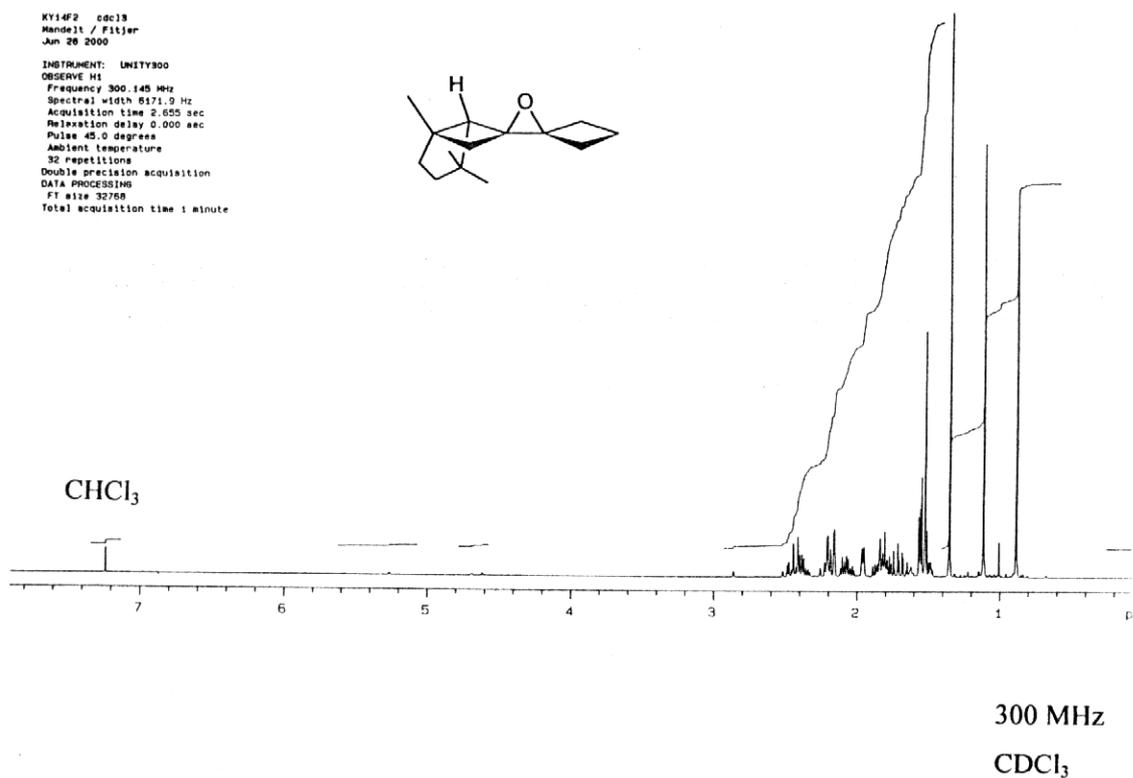


Abb. 33: ¹H-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro[(1R*,5R*,6R*)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (**55**)

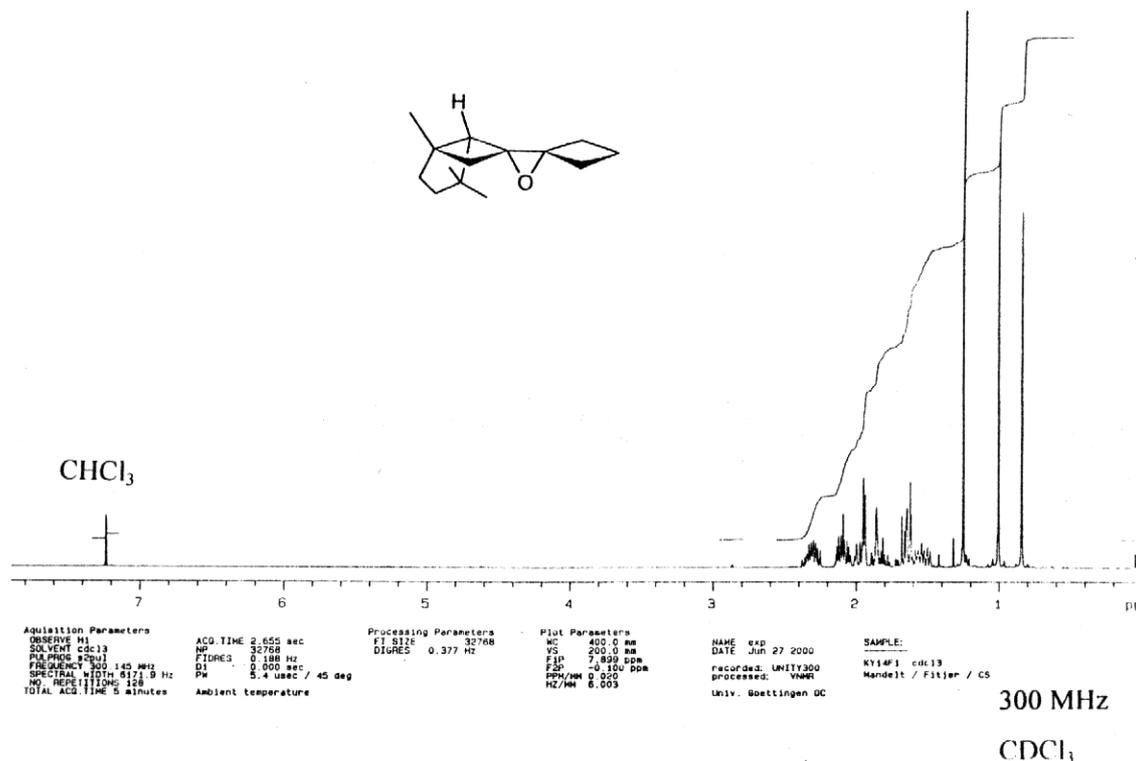


Abb. 34: ¹H-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,5R*,6S*)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (**56**)

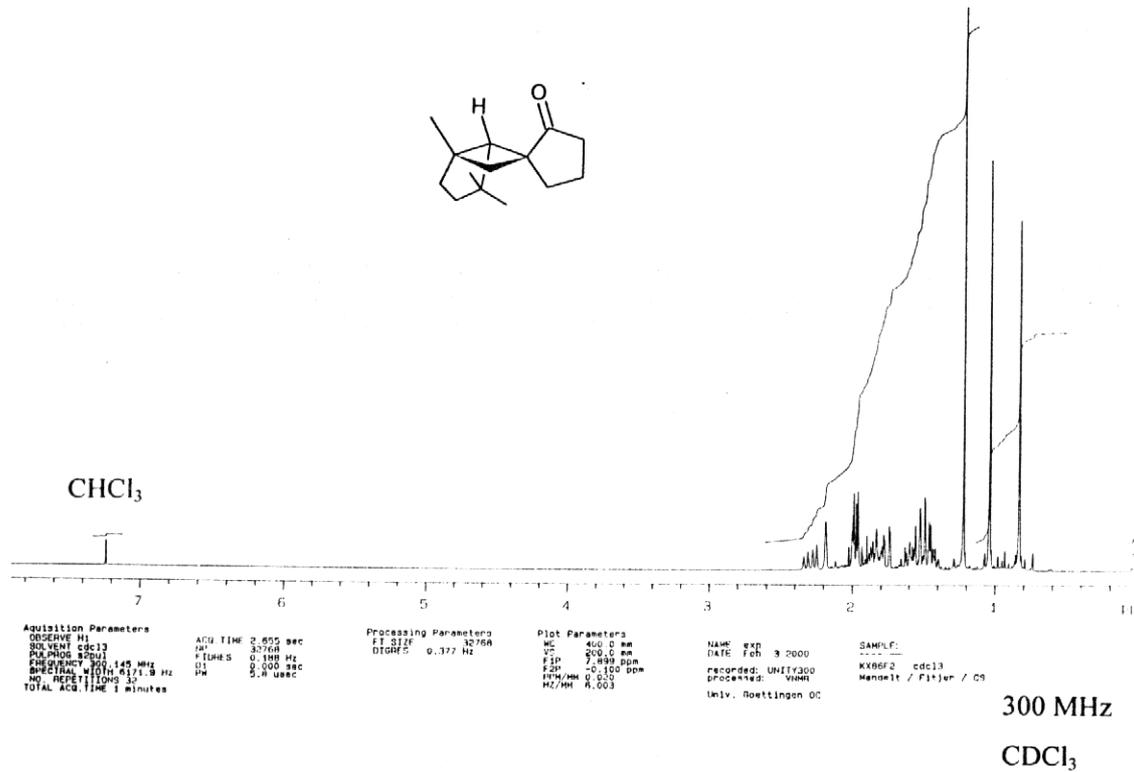


Abb. 35: ¹H-NMR-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**)-1,4,4-Trimethylspiro{bicyclo[3.2.0]-heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (57)

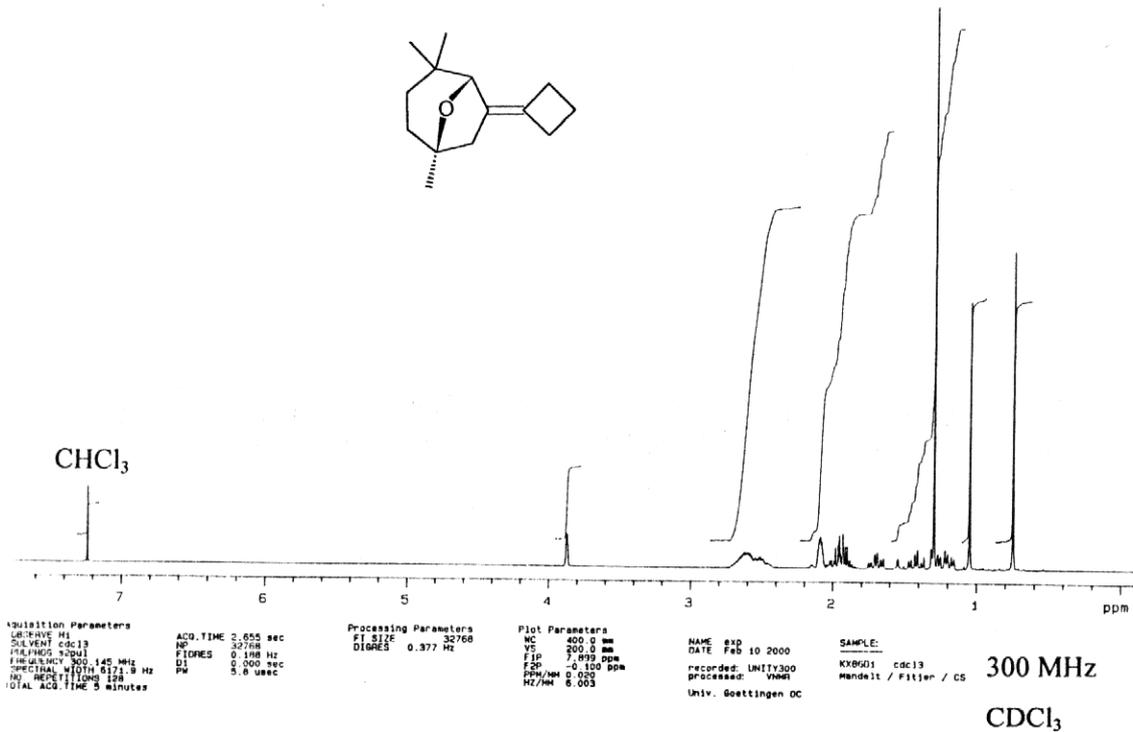


Abb. 36: ¹H-NMR-Spektrum von 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxa-bicyclo[3.2.1]-octan (138)

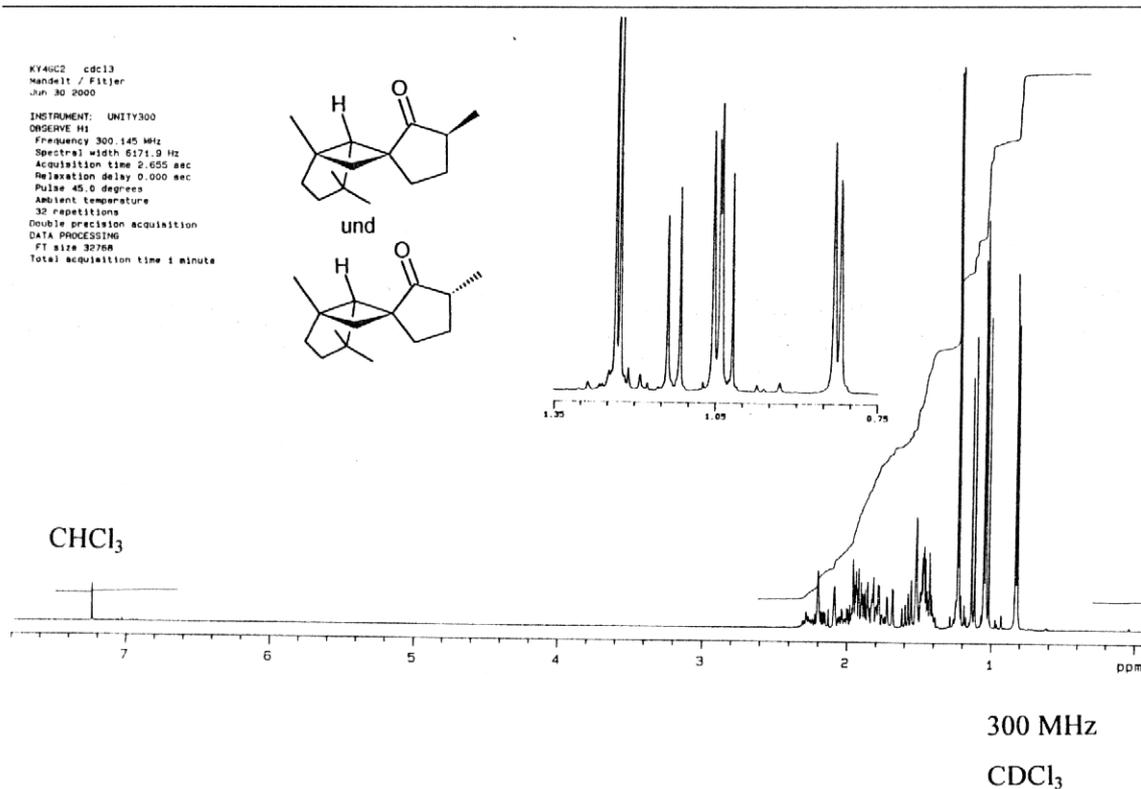


Abb. 37: ¹H-NMR-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**,3*S**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**141**) und (1*R**,5*R**,6*R**,3*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**142**)

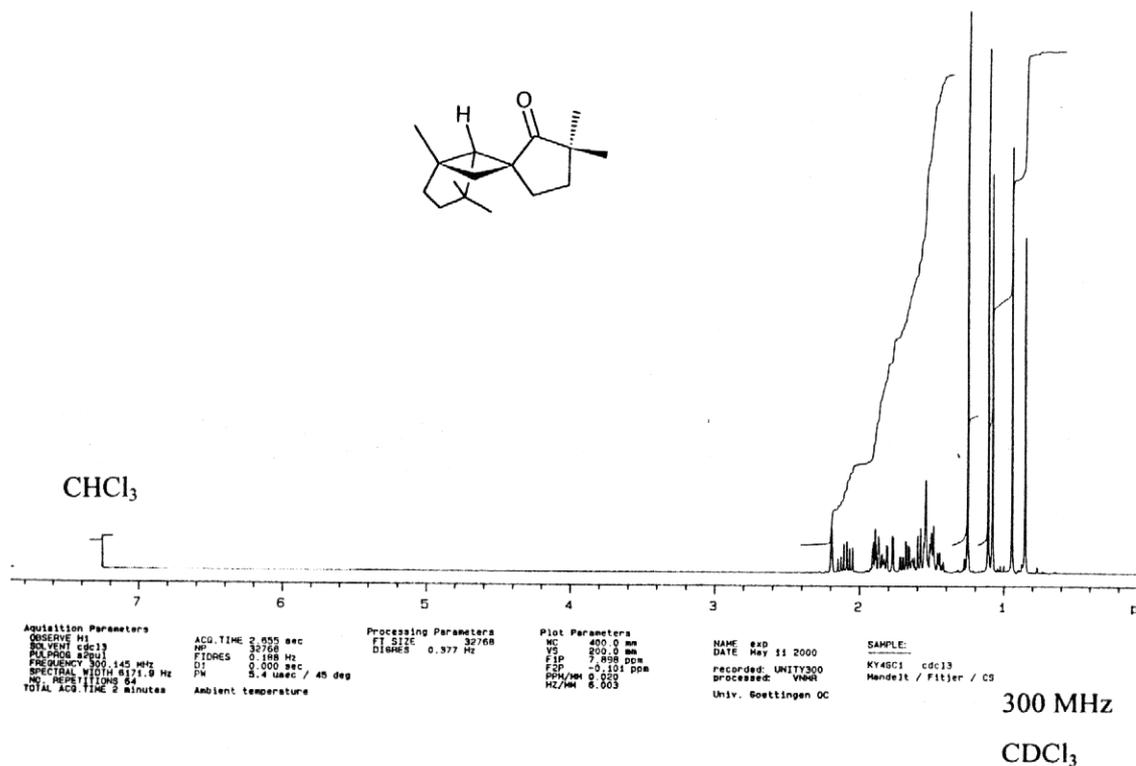


Abb. 38: ¹H-NMR-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**)-1,4,4,3',3'-Pentamethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**143**)

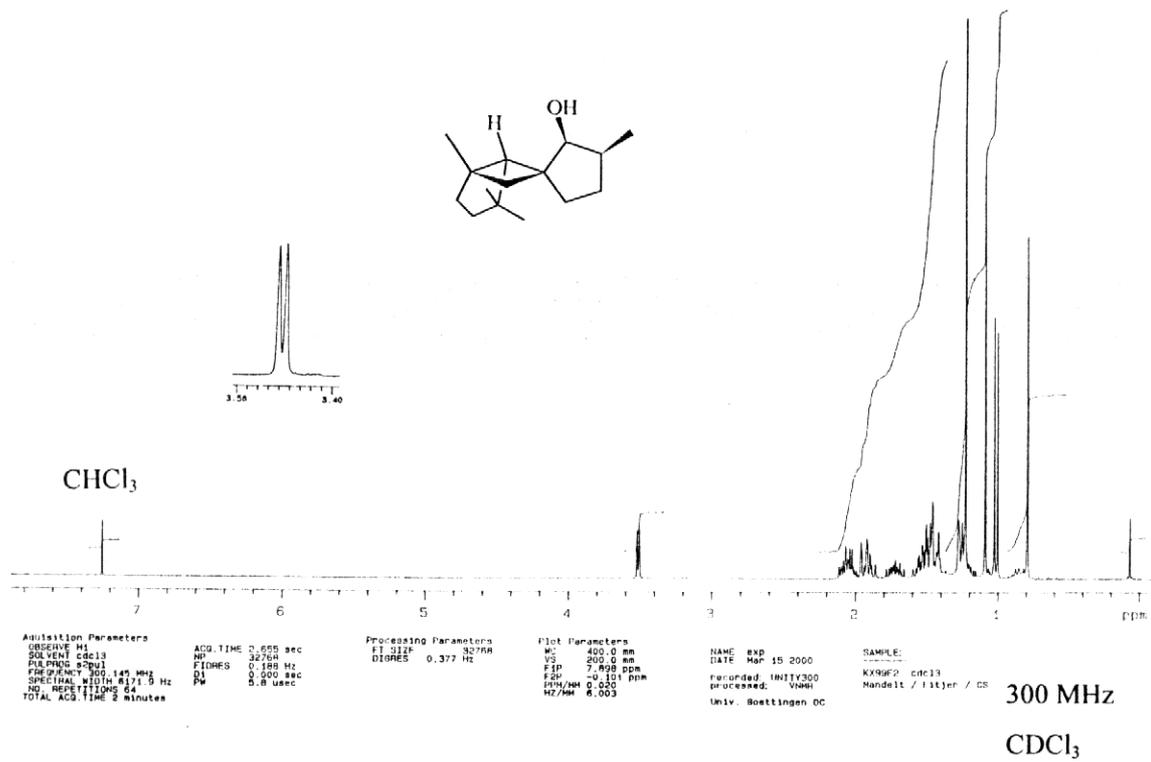


Abb. 39: ¹H-NMR-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**,2'*R**,3'*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro-
{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**60**)

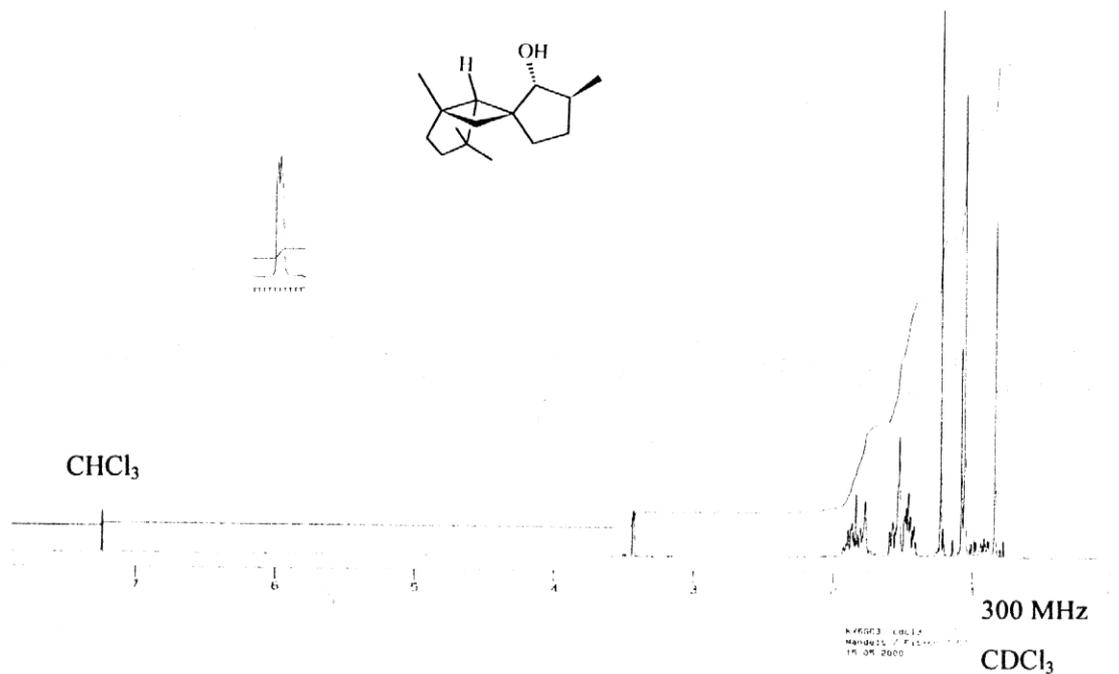


Abb. 40: ¹H-NMR-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**,2'*S**,3'*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro-
{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**64**)

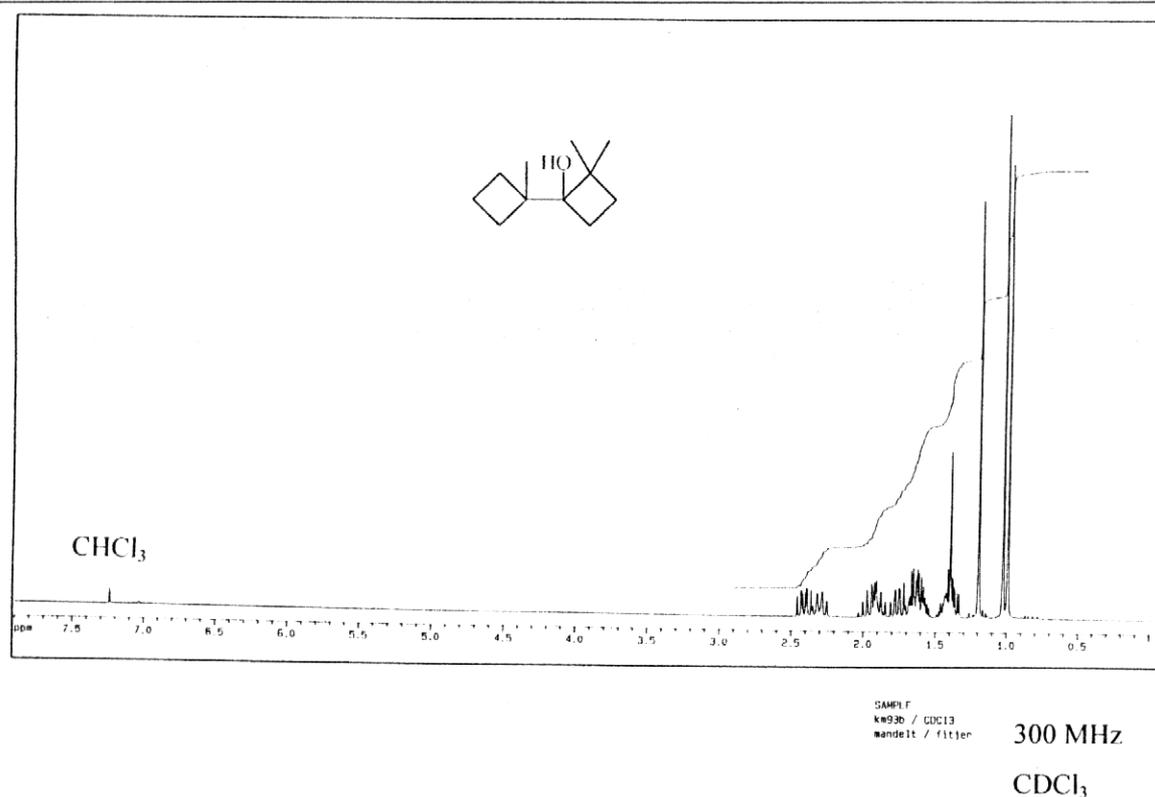


Abb. 43: ¹H-NMR-Spektrum von 2,2,1'-Trimethyl-bicyclobutyl-1-ol (105)

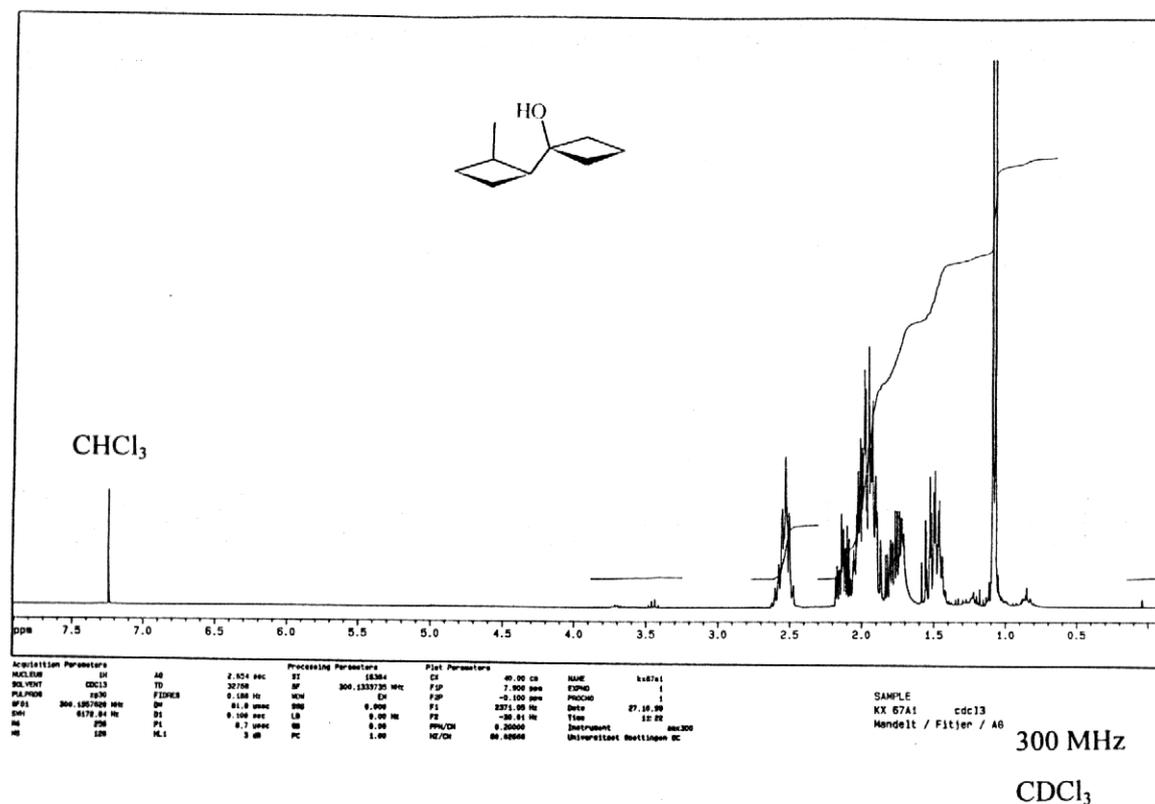


Abb. 44: ¹H-NMR-Spektrum von (1'R*,2'S*)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (106a)

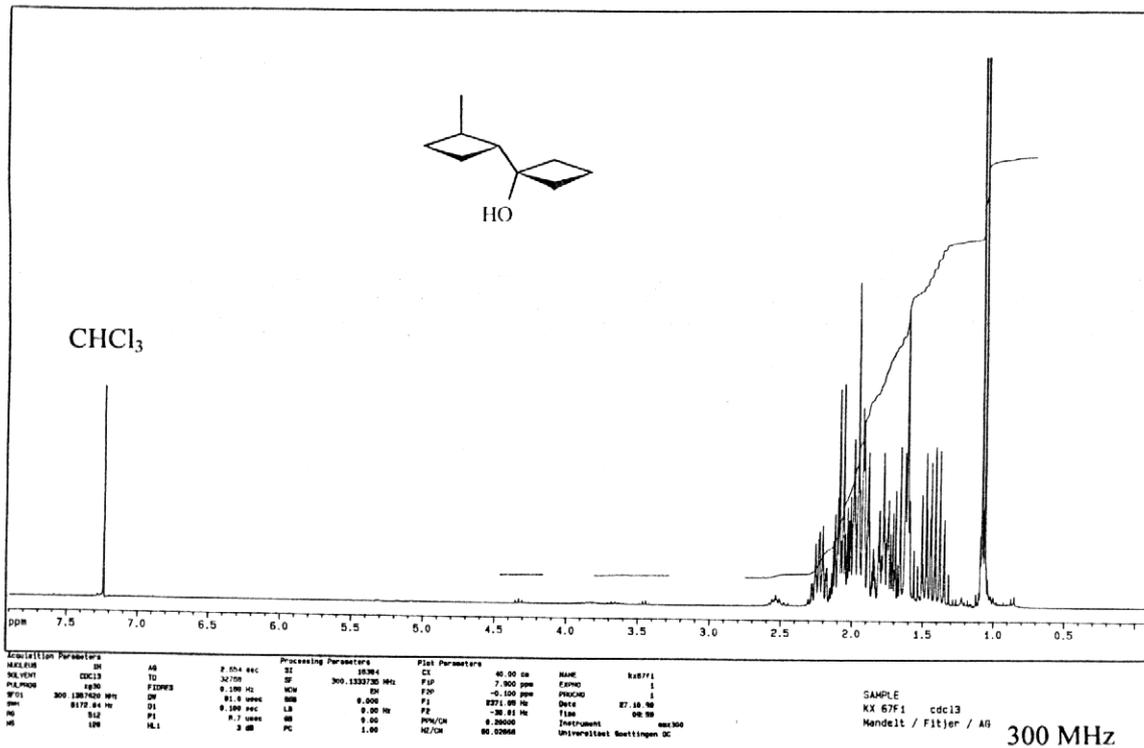


Abb. 45: ¹H-NMR-Spektrum von (1'*R**,2'*R**)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (**106b**)

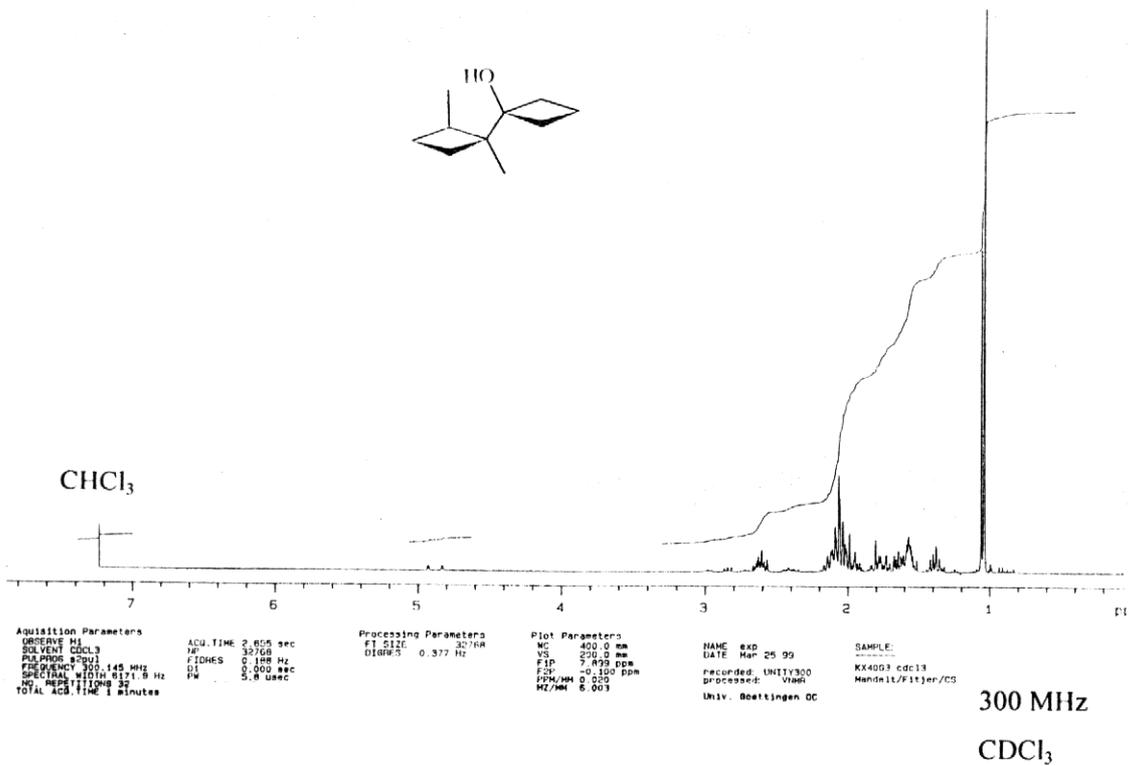
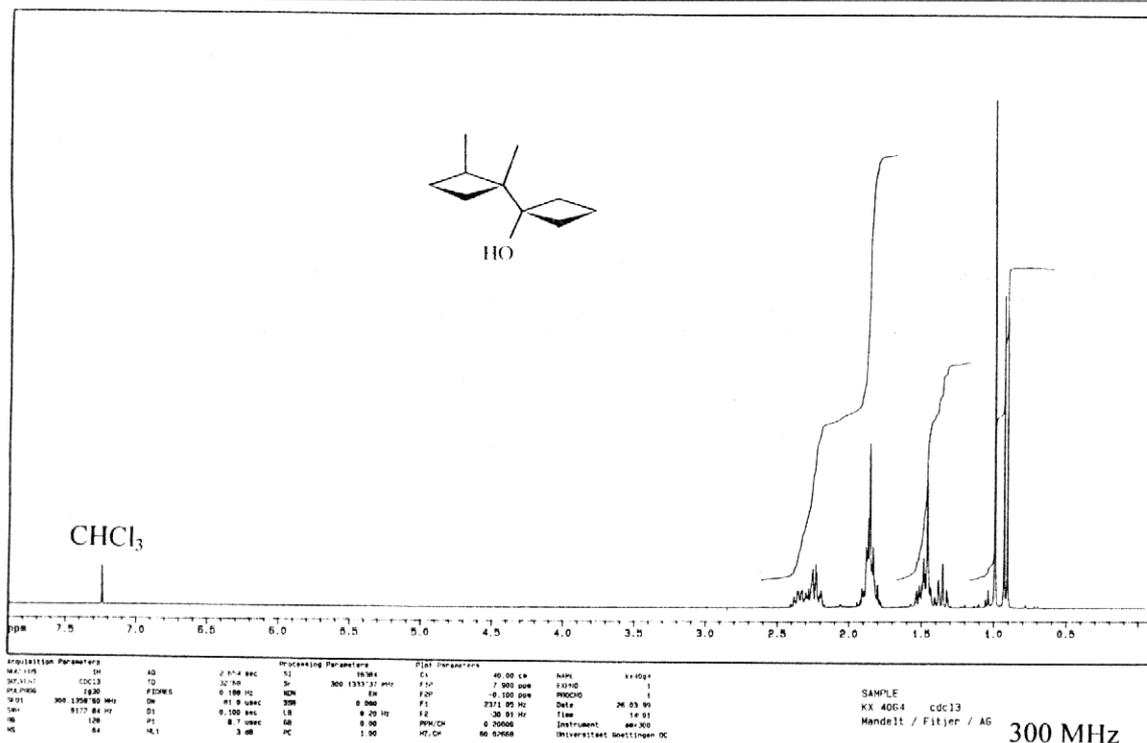
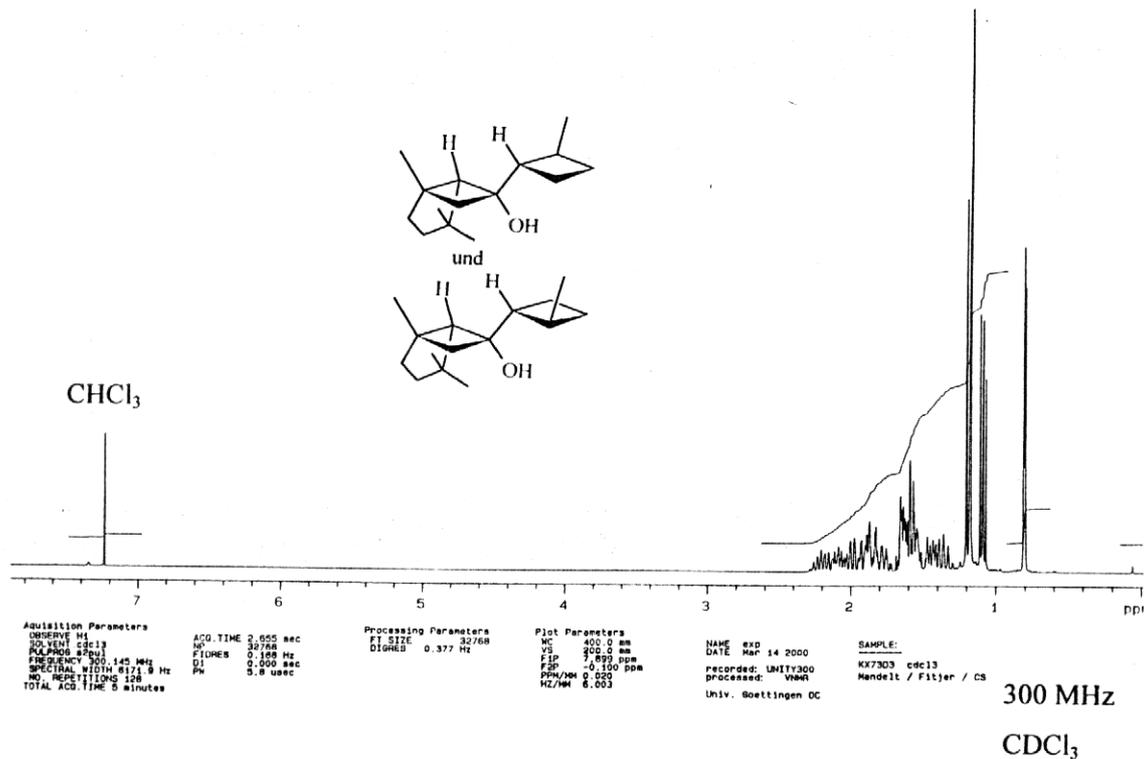


Abb. 46: ¹H-NMR-Spektrum von (1'*R**,2'*S**)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (**107a**)

Abb. 47: ¹H-NMR-Spektrum von (1'*R**,2'*R**)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (**107b**)Abb. 48: ¹H-NMR-Spektrum von (1*S**,5*S**,6*S**,1'*S**,2'*S**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methylcyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**46**) und (1*S**,5*S**,6*S**,1'*R**,2'*R**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methylcyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**49**)

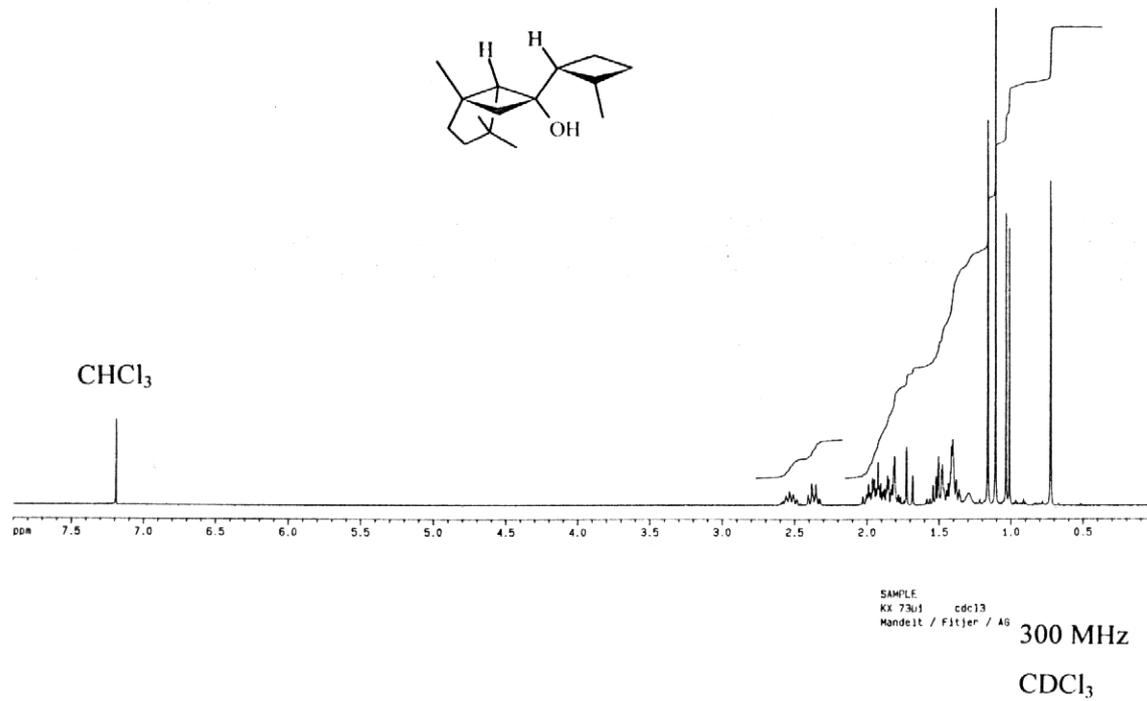


Abb. 49: ¹H-NMR-Spektrum von (1*S**,5*S**,6*S**,1'*S**,2'*R**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methylcyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**47**)

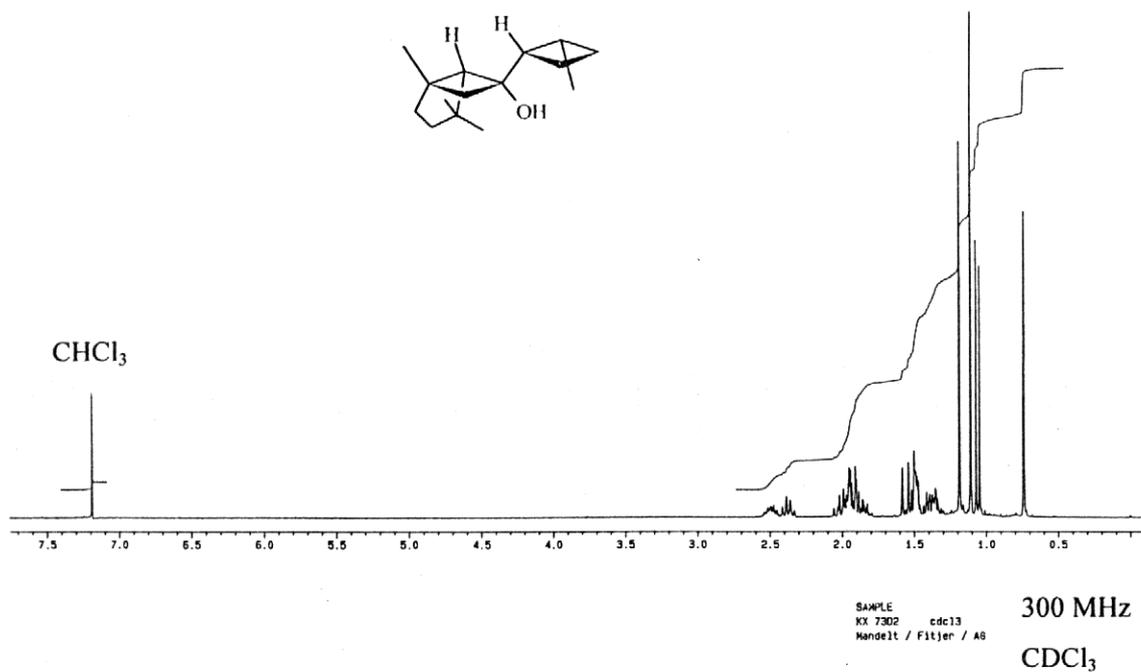


Abb. 50: ¹H-NMR-Spektrum von (1*S**,5*S**,6*S**,1'*R**,2'*S**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methylcyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**48**)

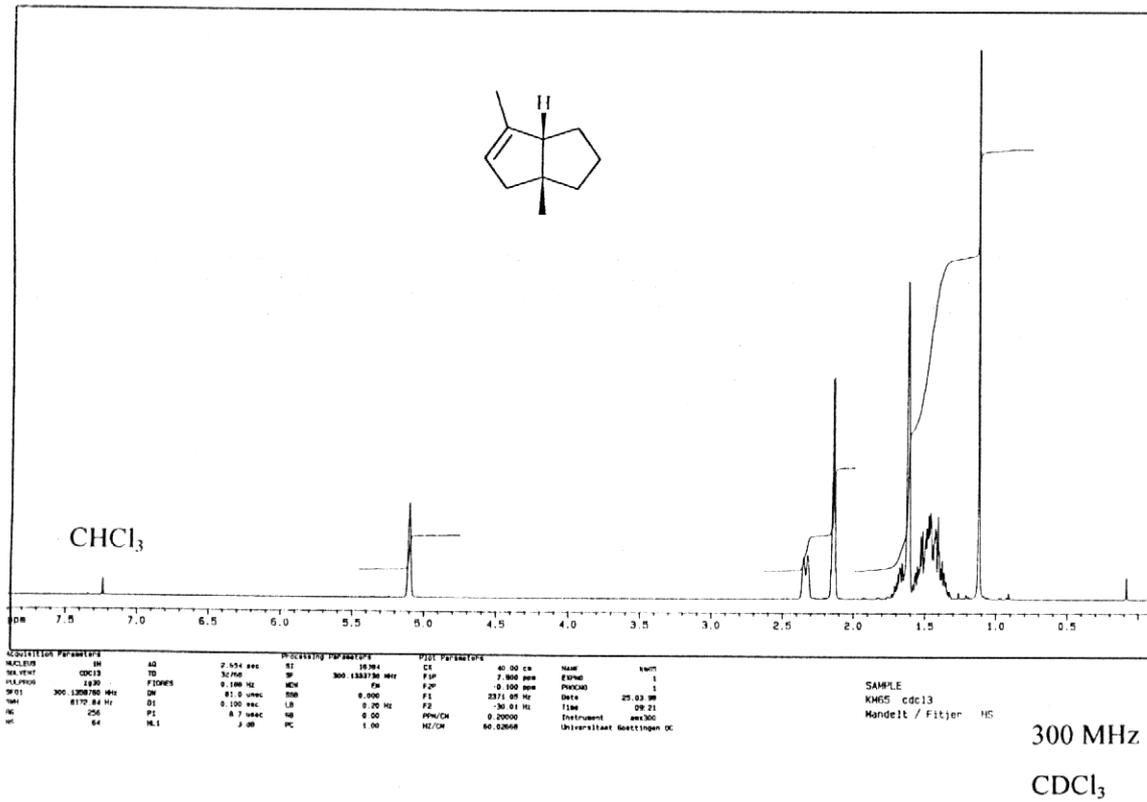


Abb. 51: ¹H-NMR-Spektrum von (3aR*,6aS*)-3a,6-Dimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (**109**)

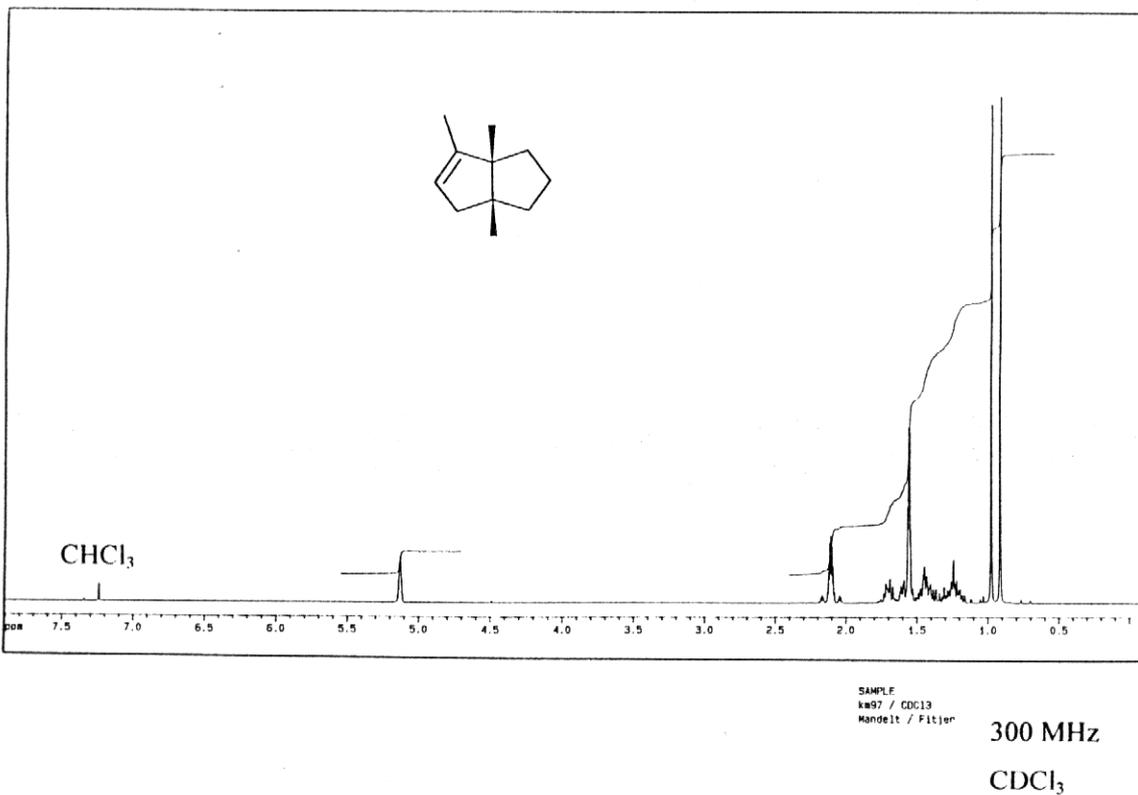


Abb. 52: ¹H-NMR-Spektrum von (3aR*,6aS*)-3a,6,6a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (**118**)

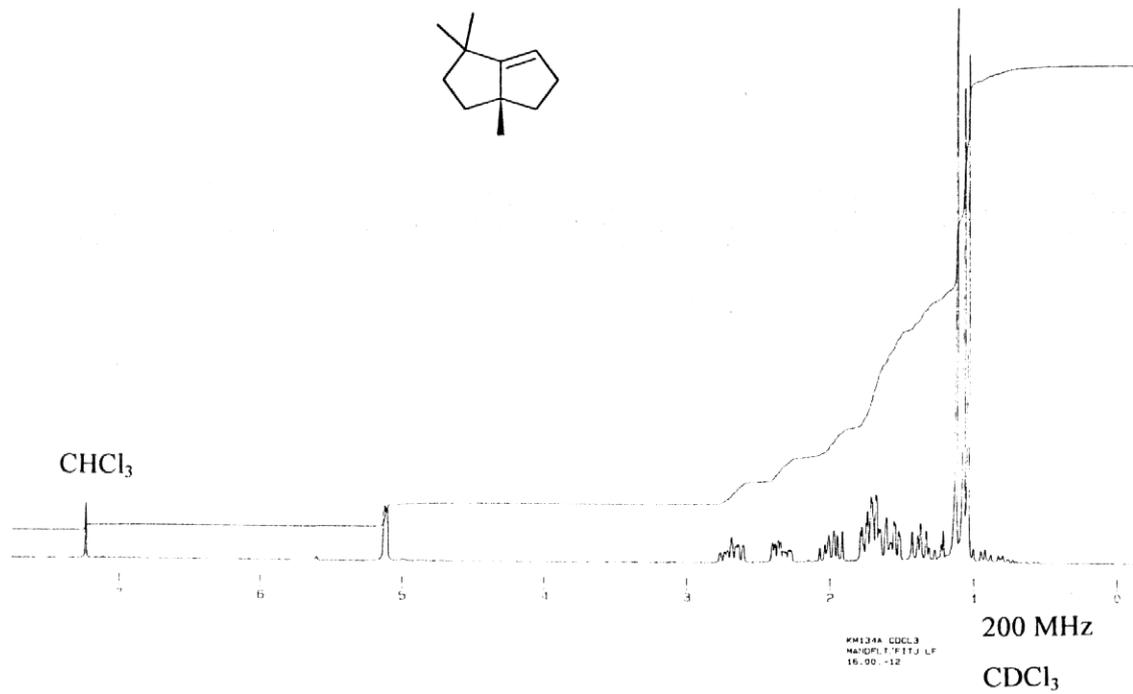


Abb. 53: ¹H-NMR-Spektrum von 1,1,3a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (**120**)

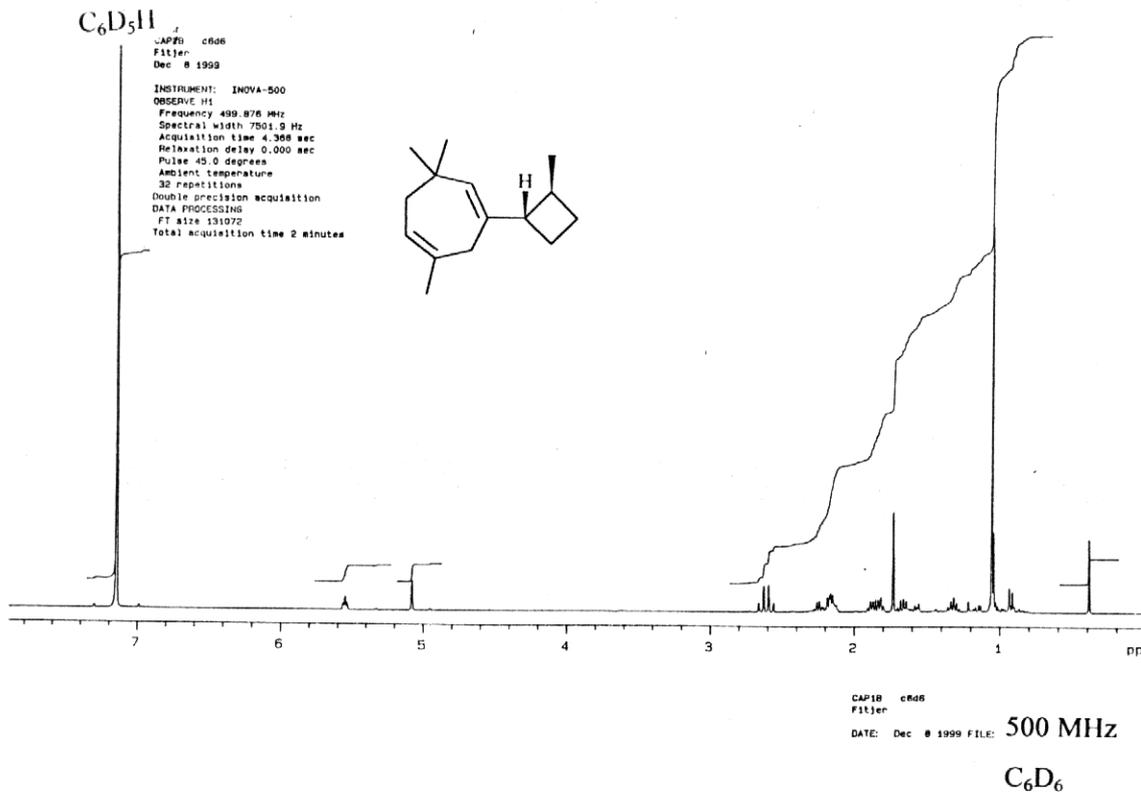


Abb. 54: ¹H-NMR-Spektrum von 2,6,6-Trimethyl-4-(2-methylcyclobutyl)-cyclohepta-1,4-dien (**122**)

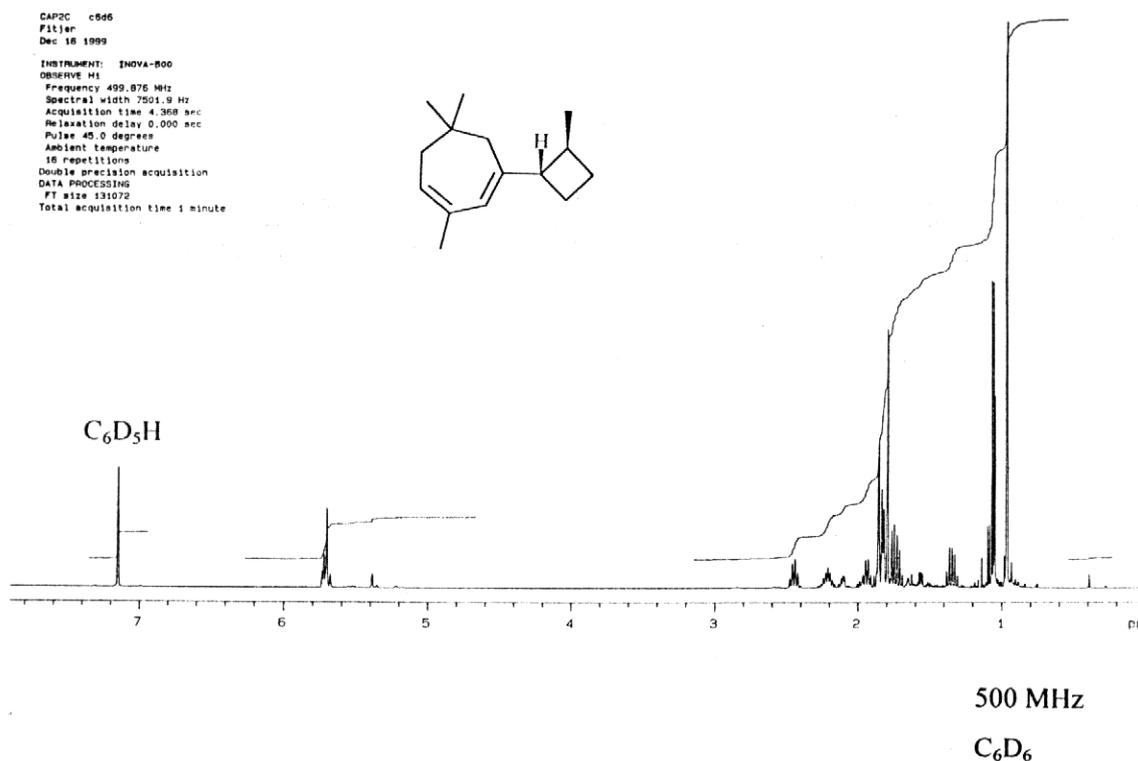


Abb. 55: ¹H-NMR-Spektrum von 3,6,6-Trimethyl-1-(2-methyl-cyclobutyl)-cyclohepta-1,3-dien (123)

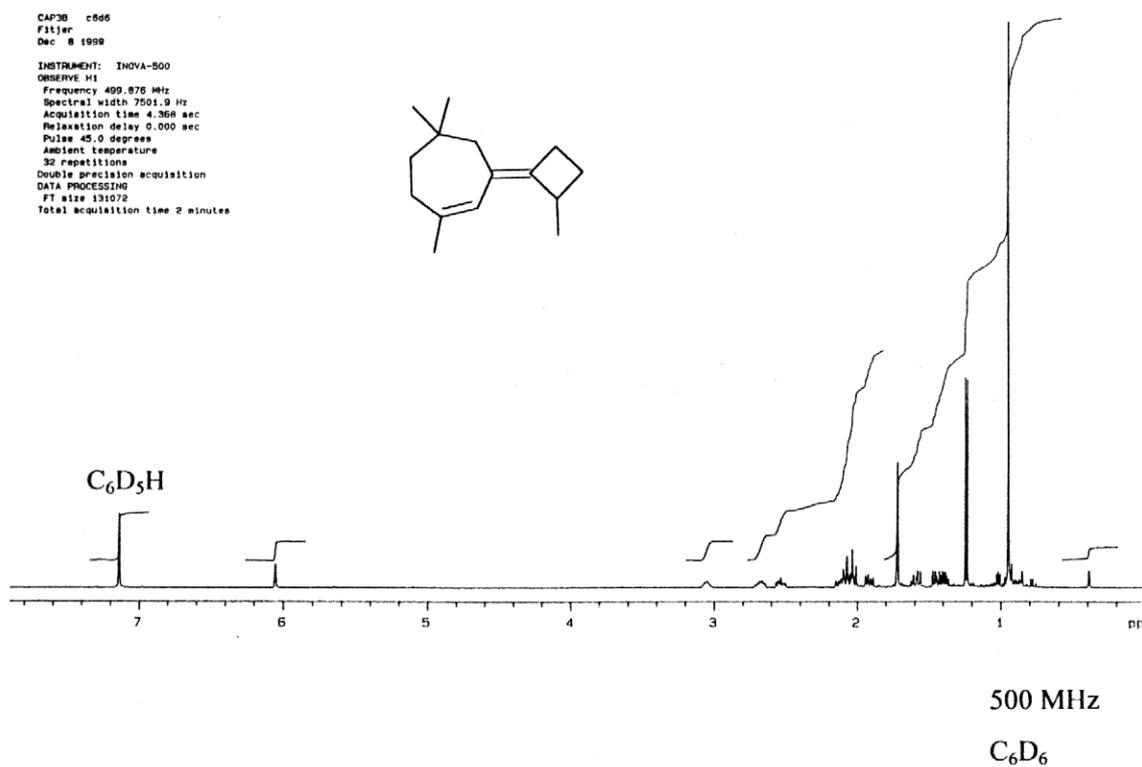


Abb. 56: ¹H-NMR-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (124)

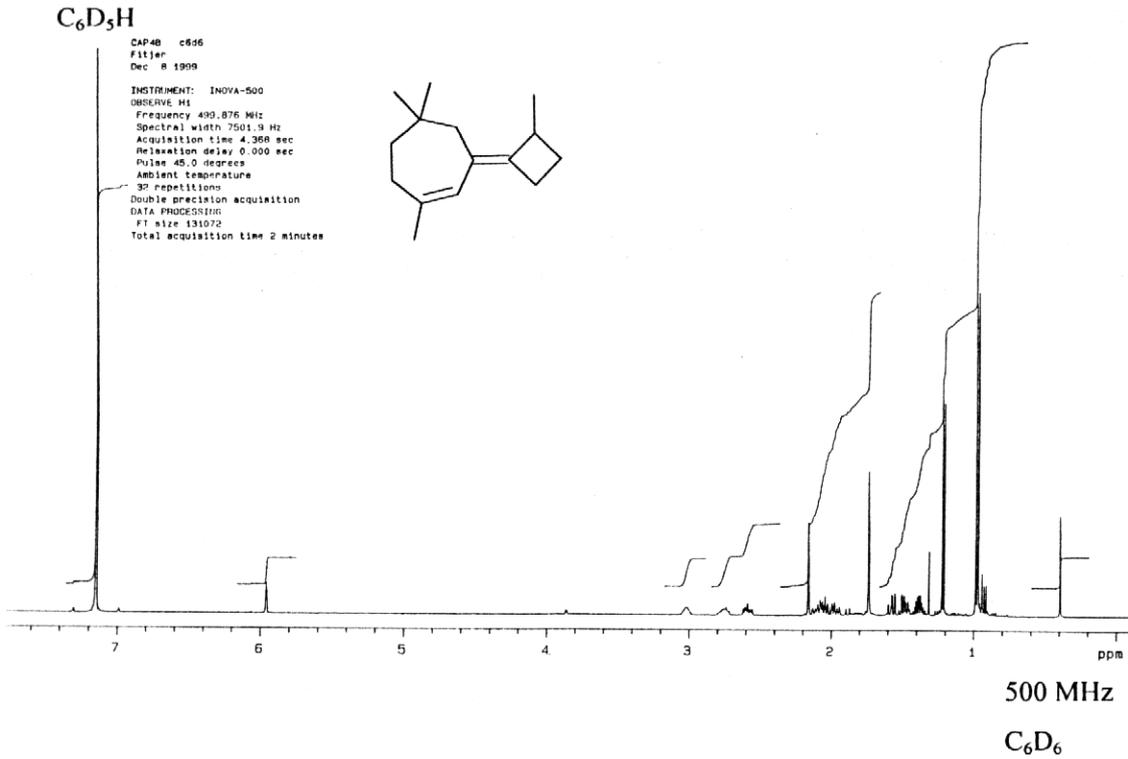


Abb. 57: ¹H-NMR-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (**125**)

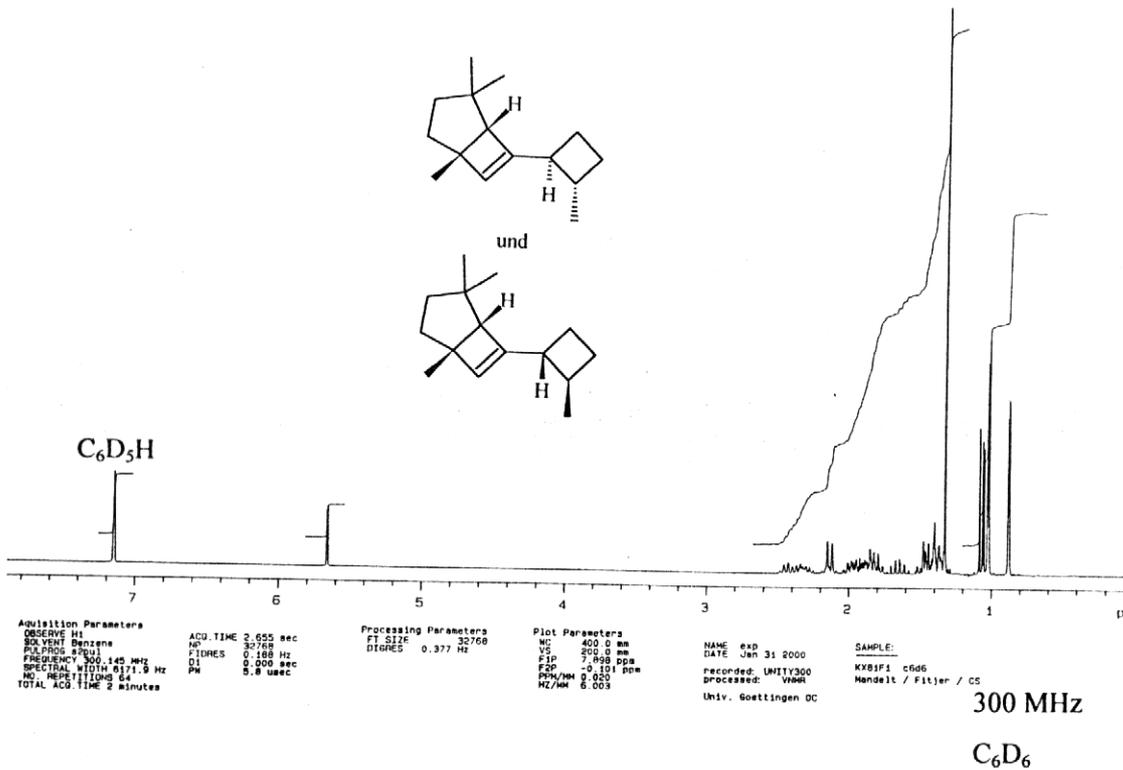


Abb. 58: ¹H-NMR-Spektrum von 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]-hept-6-en (**130** und **131**)

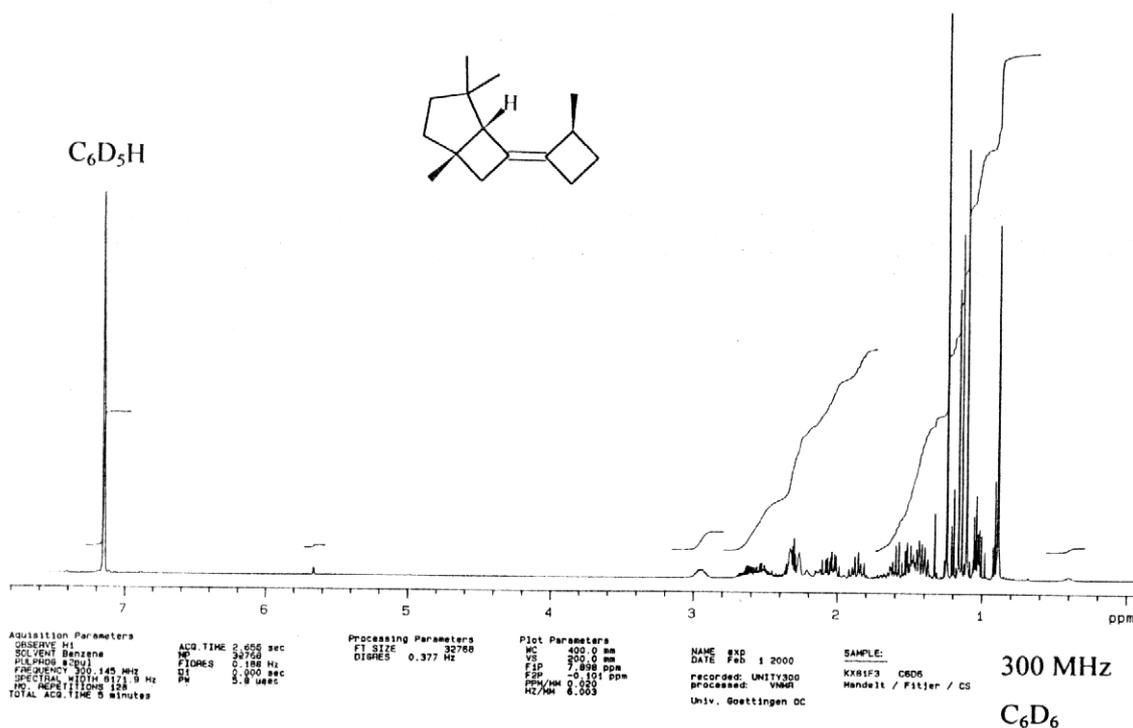


Abb. 59: ¹H-NMR-Spektrum von 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyliden)-bicyclo[3.2.0]heptan (**132/133/134/135**)

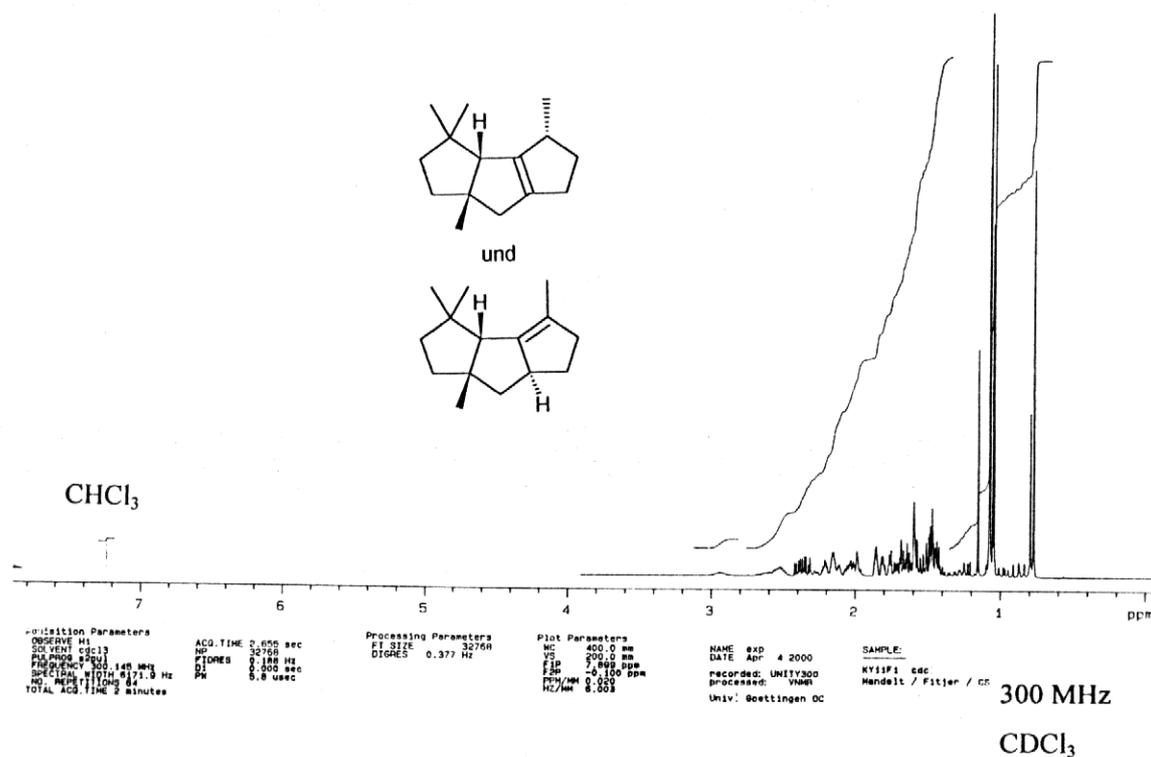


Abb. 60: ¹H-NMR-Spektrum von (3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**67**) und (3aR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**68**)

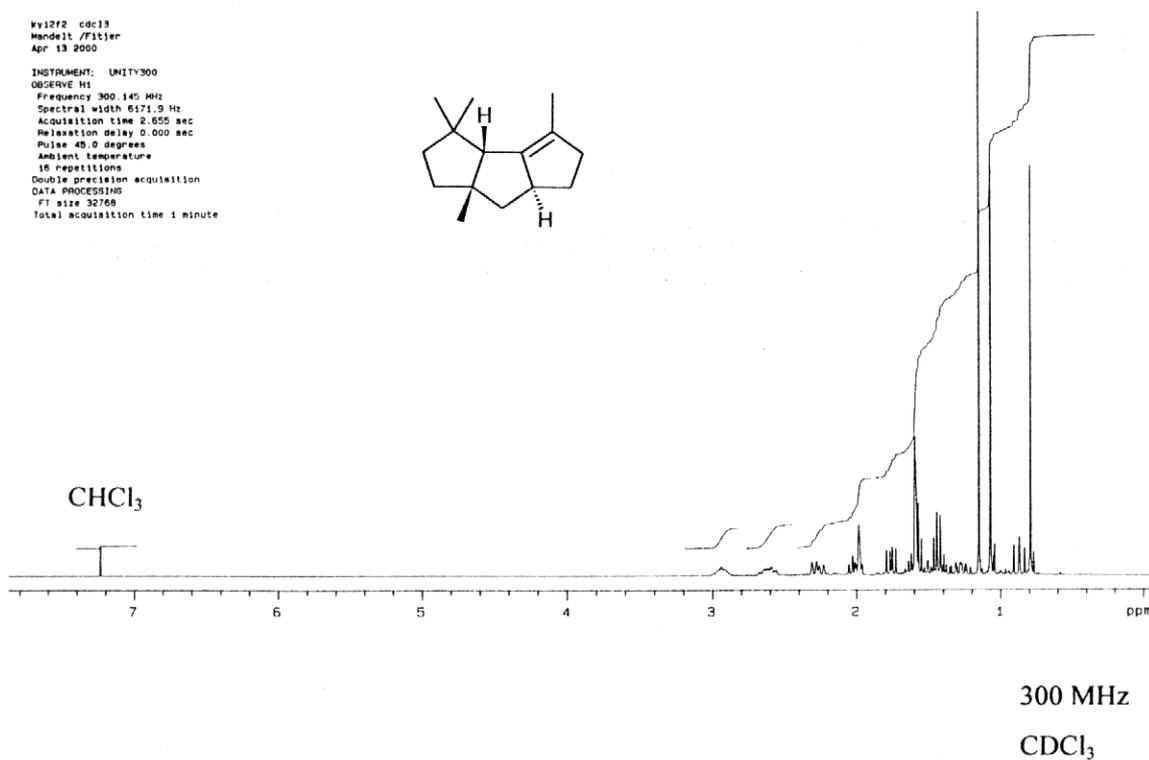


Abb. 61: ¹H-NMR-Spektrum von (3aR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**68**)

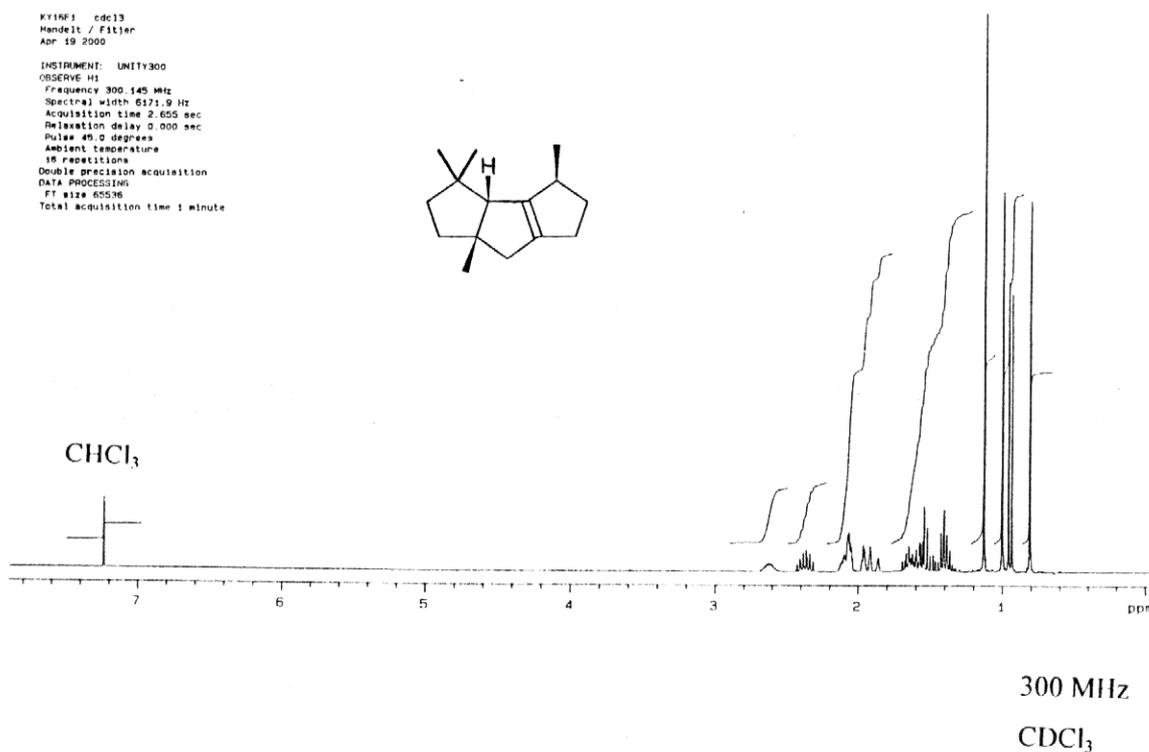


Abb. 62: ¹H-NMR-Spektrum von (3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**69**)

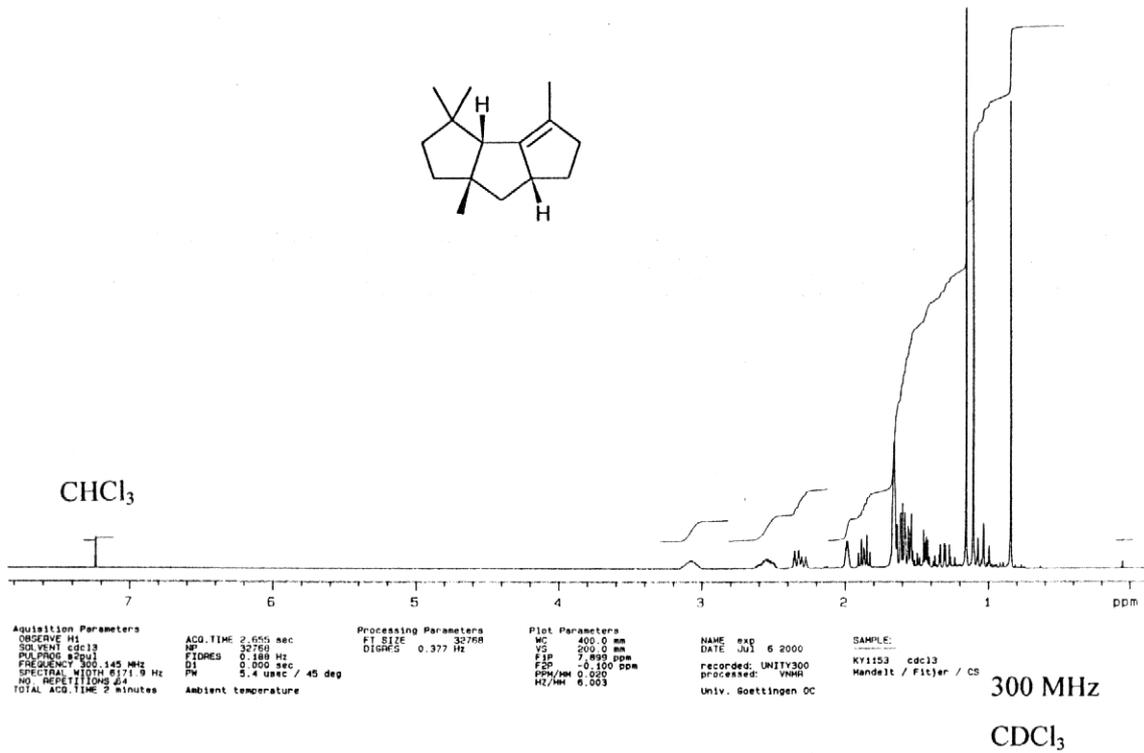


Abb. 63: ¹H-NMR-Spektrum von (3aR*,6aS*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**70**)

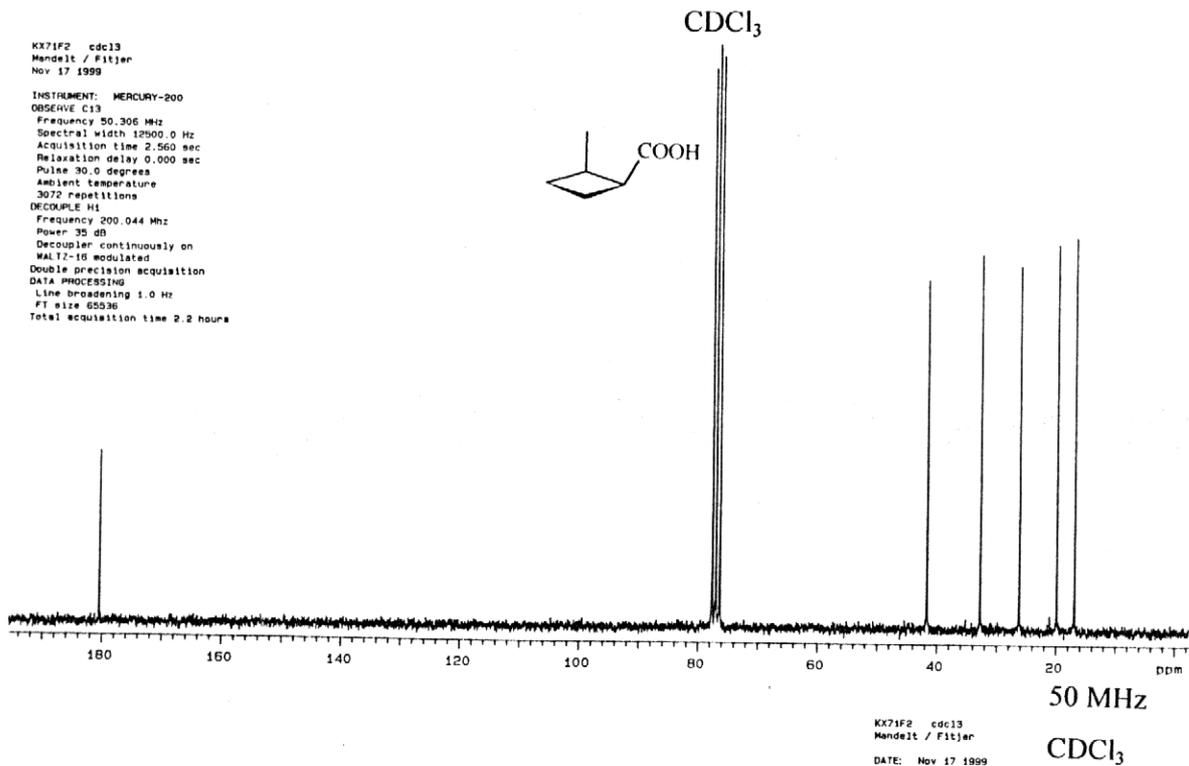


Abb. 64: ¹³C-NMR-Spektrum von (1R*,2S*)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (**81a**)

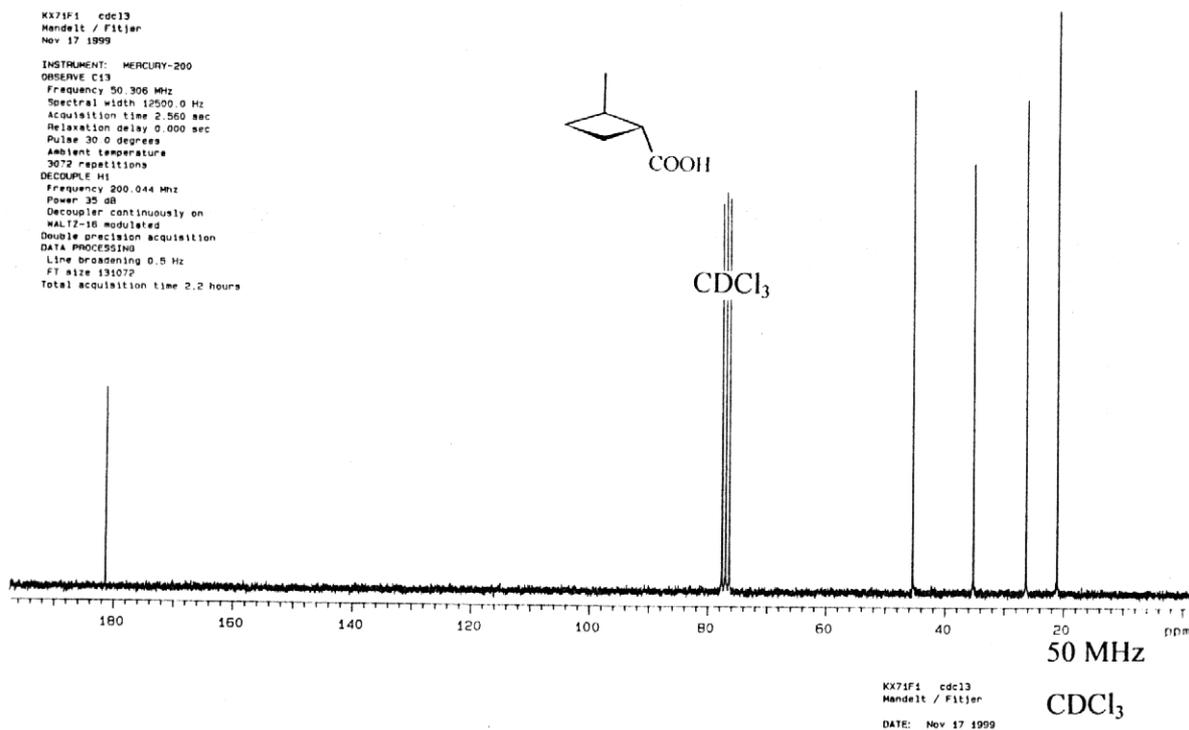


Abb. 65: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*R**,2*R**)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (**81b**)

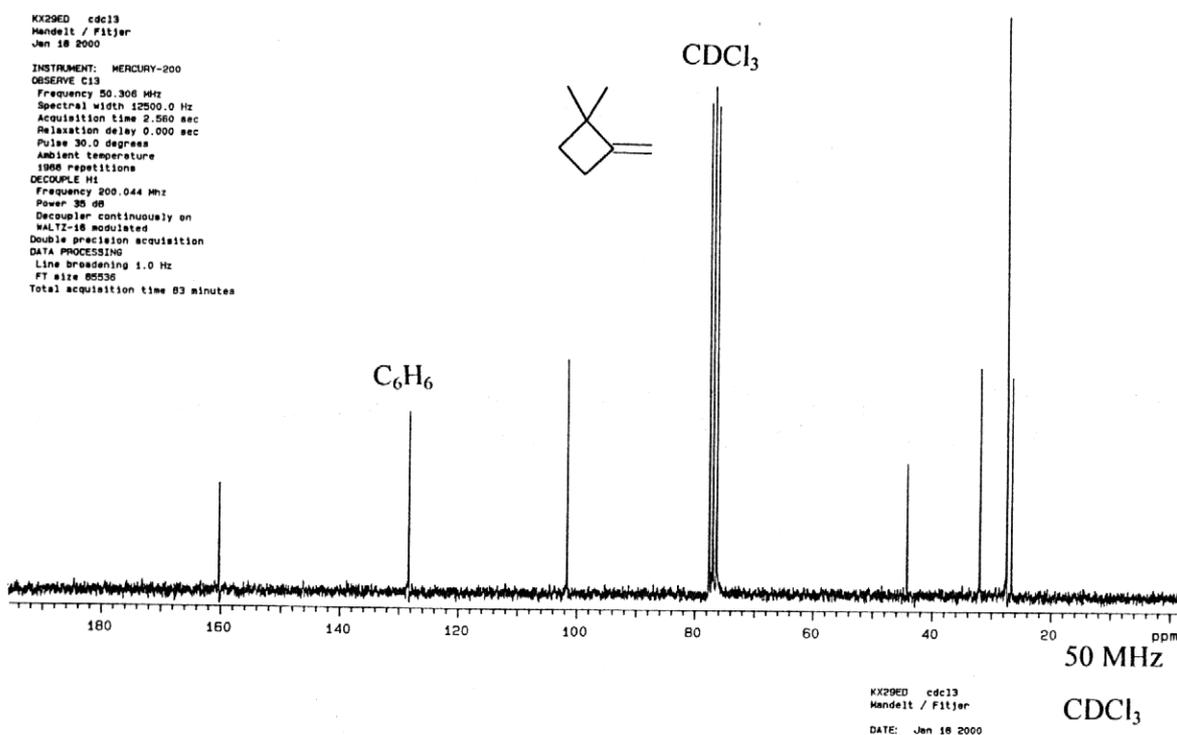
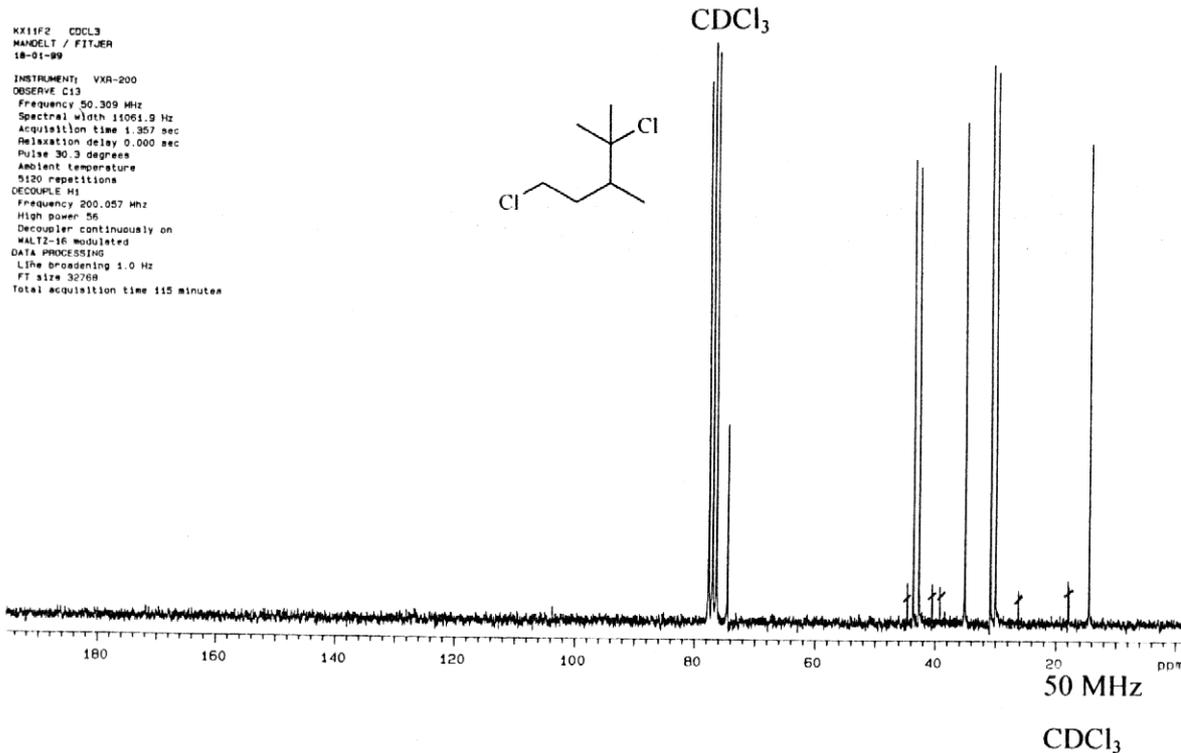
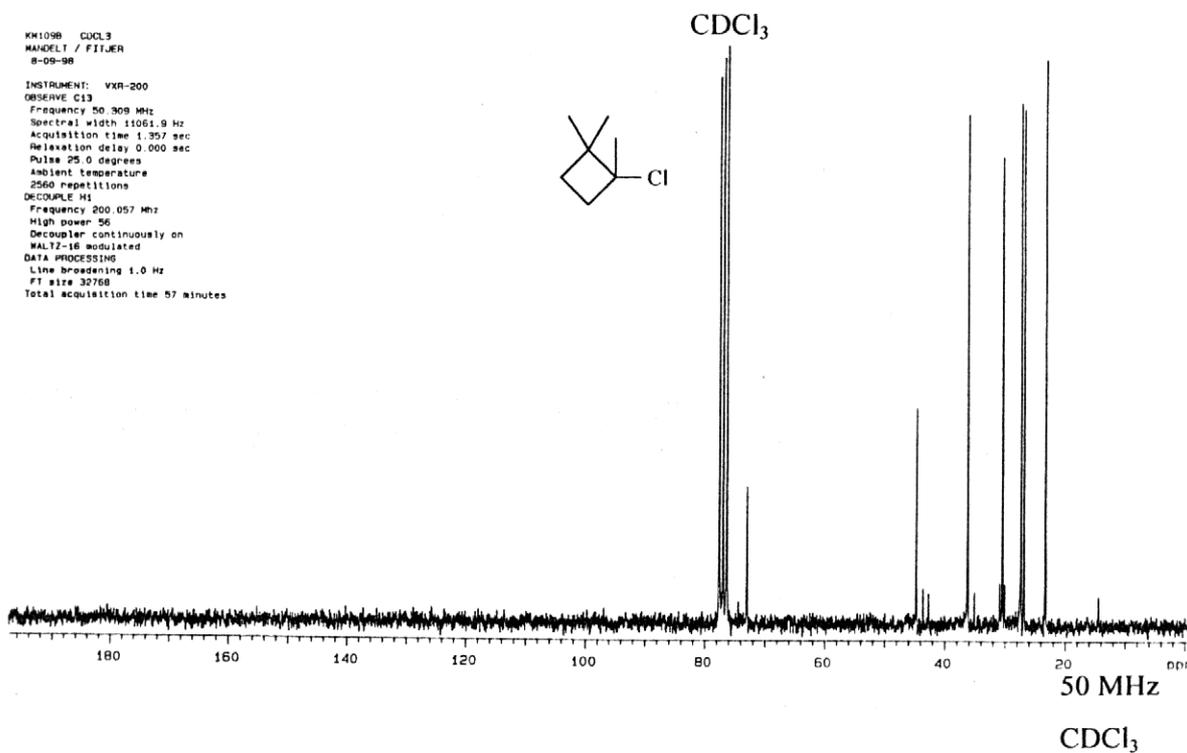


Abb. 66: ¹³C-NMR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-2-methylcyclobutan (**91**)

Abb. 67: ¹³C-NMR-Spektrum von 1,4-Dichlor-3,4-dimethyl-pentan (**96**)Abb. 68: ¹³C-NMR-Spektrum von 1,2,2-Trimethyl-cyclobutylchlorid (**97**)

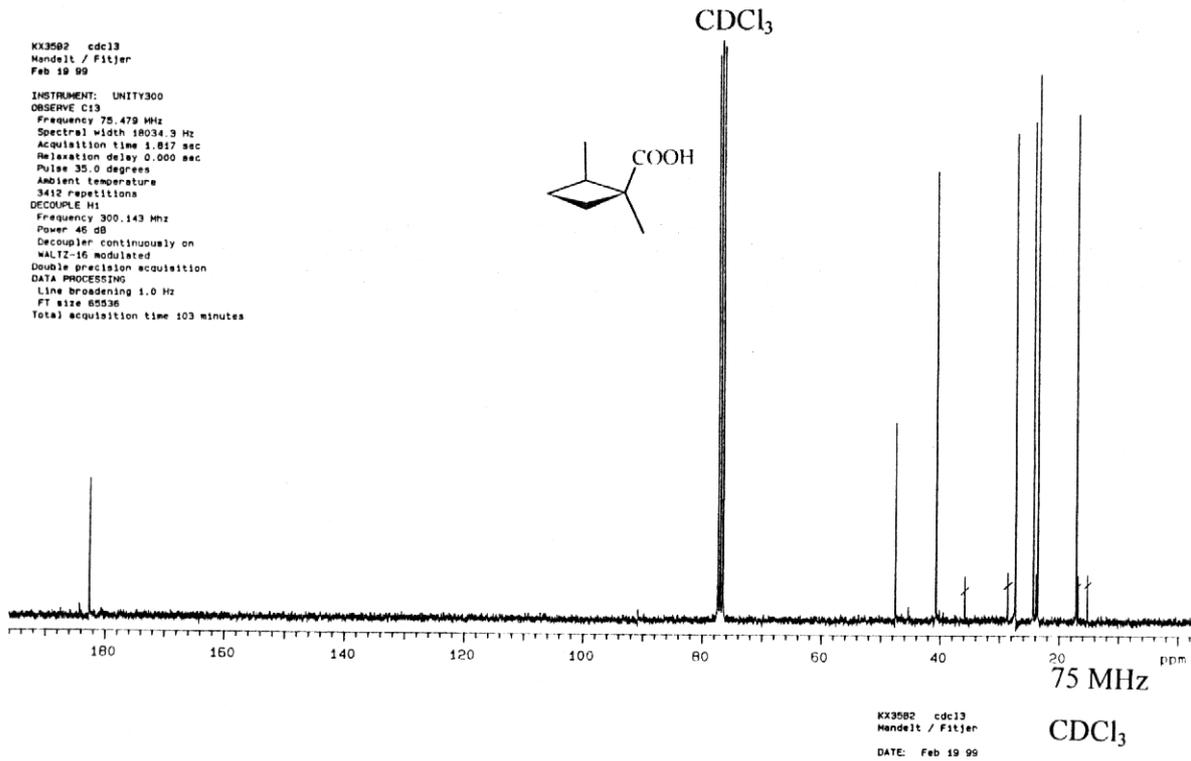


Abb. 69: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*R**,2*S**)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (**98a**)

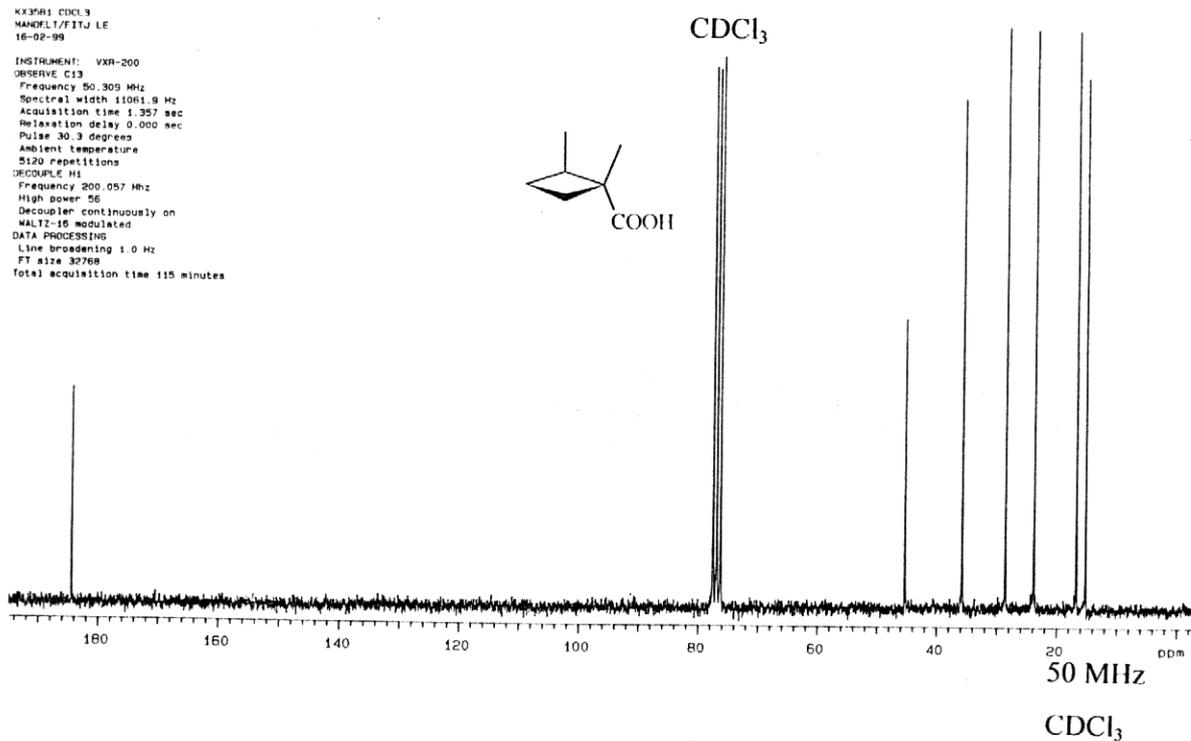


Abb. 70: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*R**,2*R**)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (**98b**)

KX36FA CDCL3
 MANDEL / FITJER
 23-02-99
 INSTRUMENT: VXR-200
 Pulse sequence aptc
 OBSERVE C13
 Frequency 50.309 MHz
 Spectral width 12004.8 Hz
 Acquisition time 1.357 sec
 Relaxation delay 0.000 sec
 1st pulse width 90.0 degrees
 2nd pulse 35.0 degrees
 Ambient temperature
 5120 repetitions
 DECOUPLE M1
 Frequency 200.057 MHz
 High power 56
 Decoupler on during acquisition
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 32768
 Total acquisition time 116 minutes

APT - Spectrum : CH, CH3 up / C, CH2 down

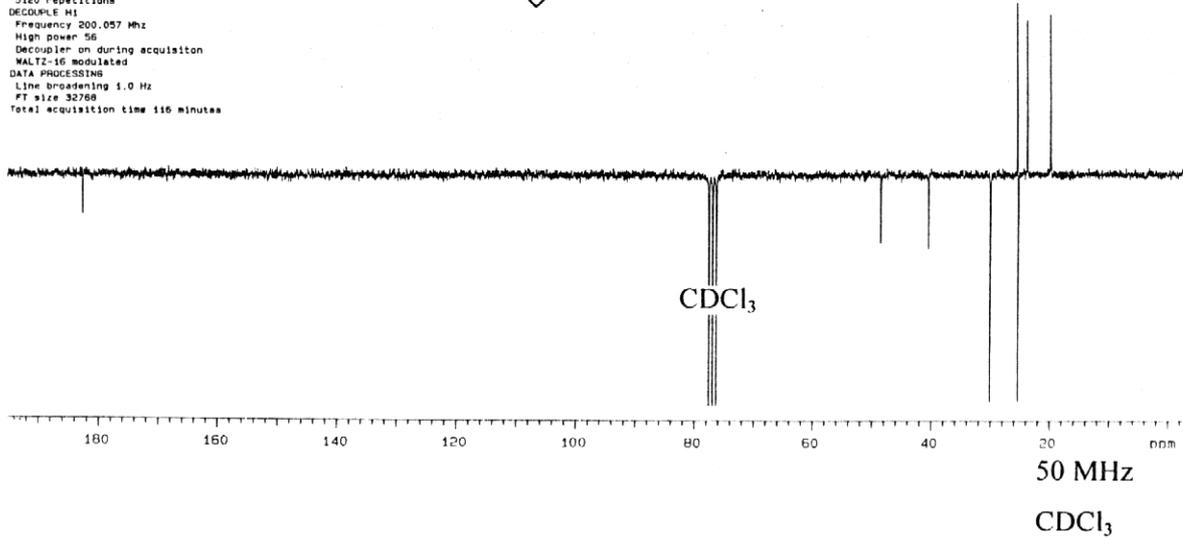
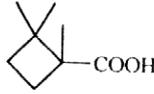


Abb. 71: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,2,2-Trimethyl-cyclobutancarbonsäure (100)

KX36FB CDCL3
 MANDEL / FITJER
 23-02-99
 INSTRUMENT: VXR-200
 OBSERVE C13
 Frequency 50.309 MHz
 Spectral width 12004.8 Hz
 Acquisition time 1.357 sec
 Relaxation delay 0.000 sec
 Pulse 30.3 degrees
 Ambient temperature
 5120 repetitions
 DECOUPLE M1
 Frequency 200.057 MHz
 High power 56
 Decoupler continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 32768
 Total acquisition time 115 minutes

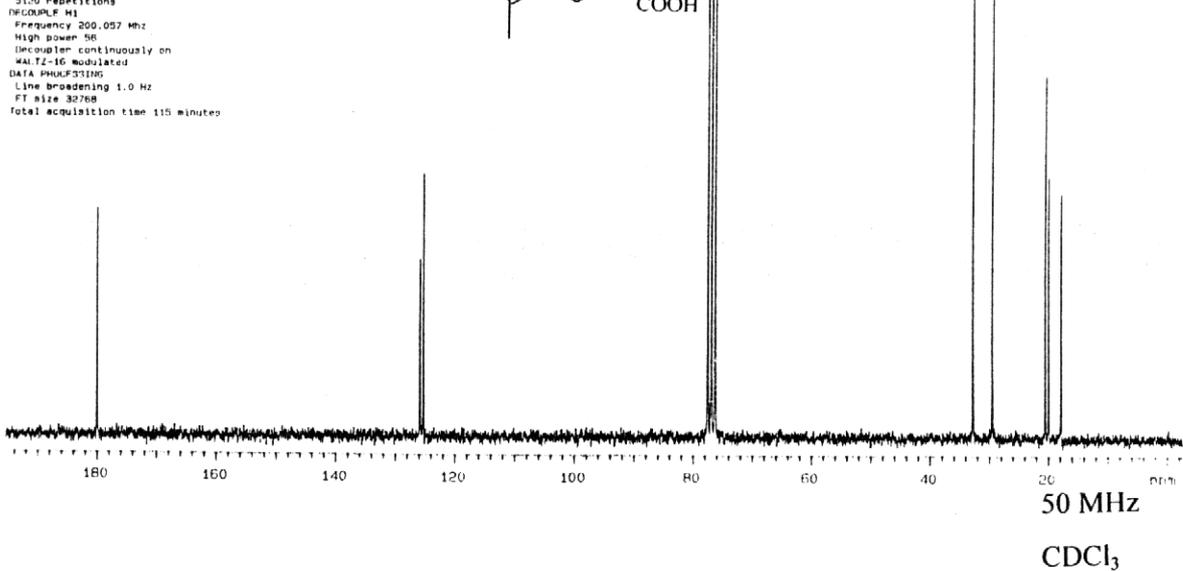
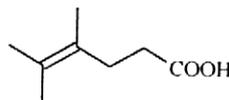
CDCl₃

Abb. 72: ^{13}C -NMR-Spektrum von 4,5-Dimethylhex-4-en-säure (102)

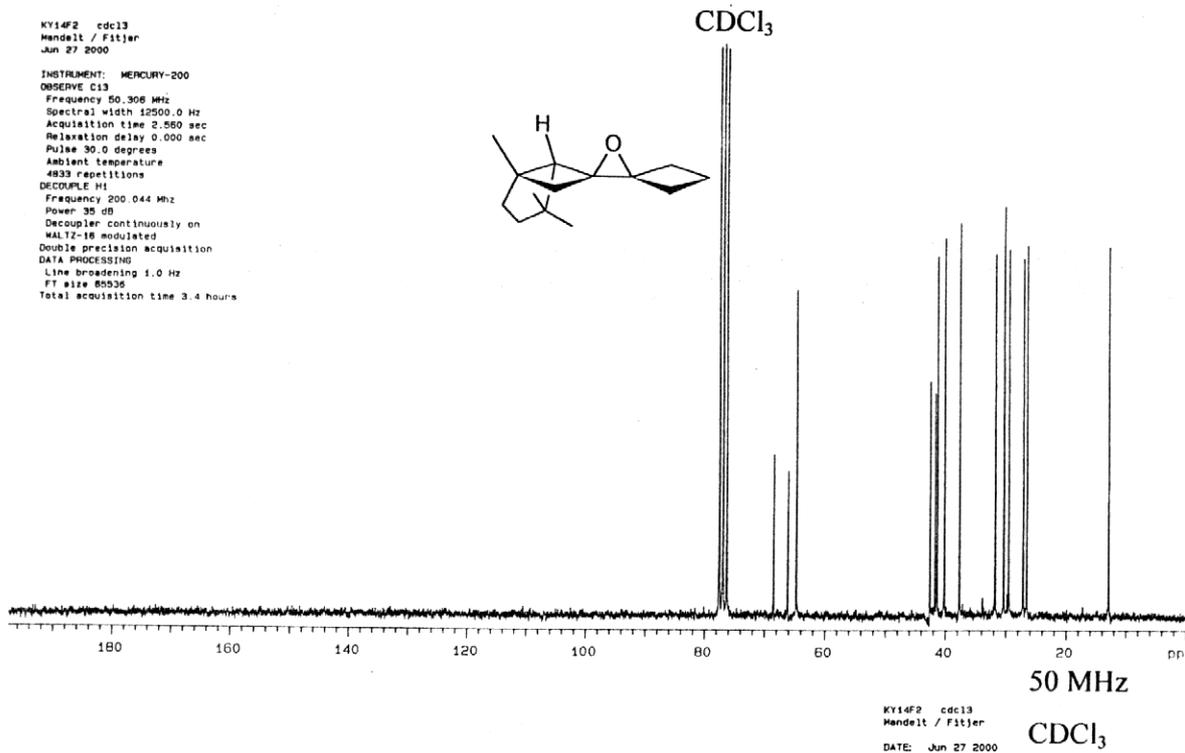


Abb. 73: ¹³C-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,5R*,6R*)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (**55**)

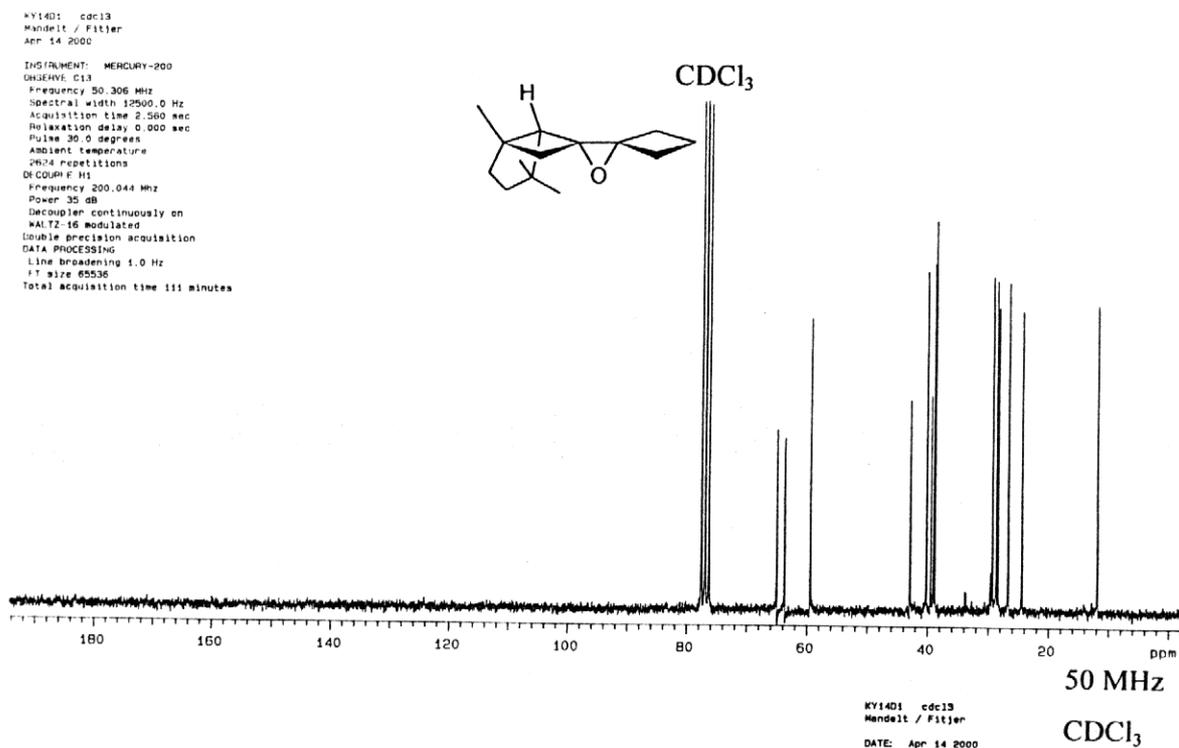


Abb. 74: ¹³C-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1R*,5R*,6S*)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (**56**)

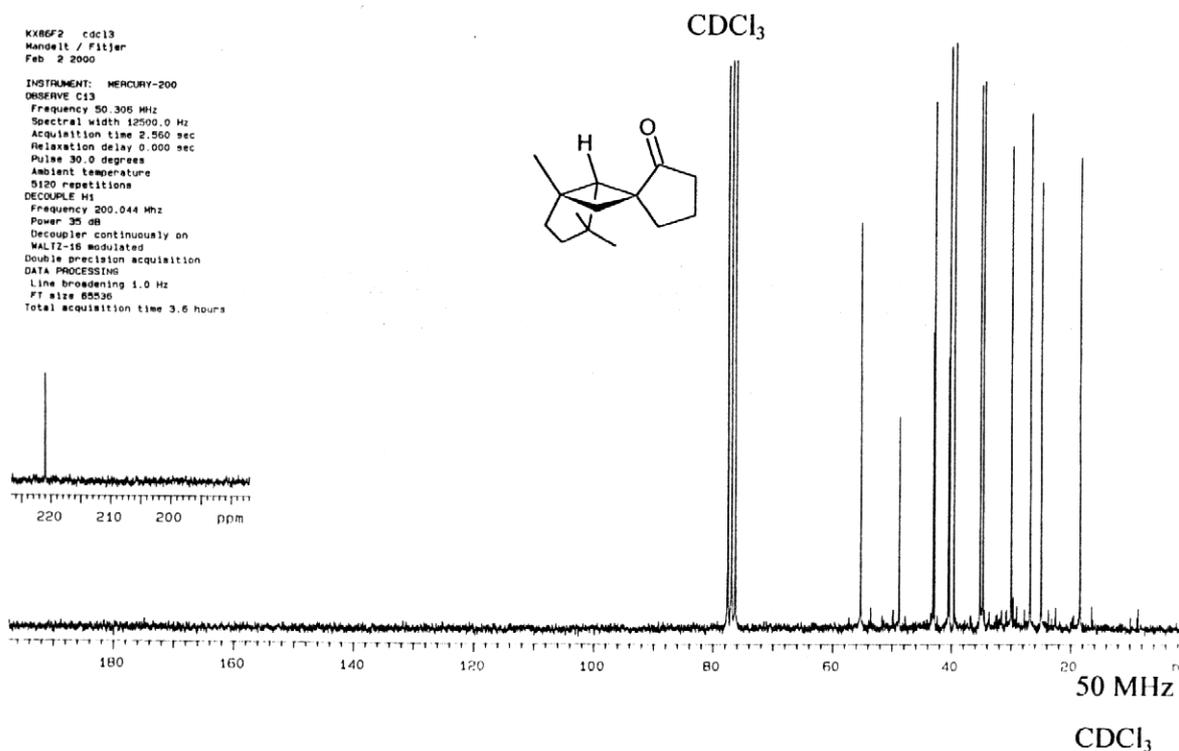


Abb. 75: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**)-1,4,4-Trimethylspiro{bicyclo-[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (57)

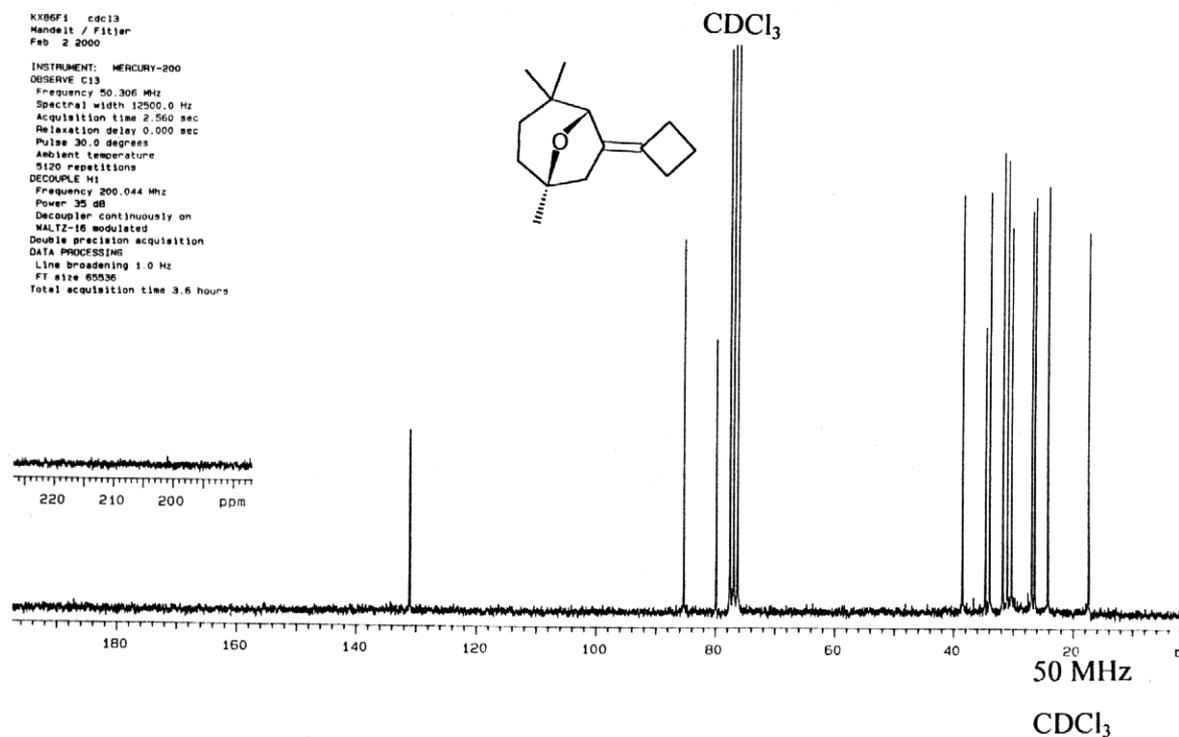


Abb. 76: ¹³C-NMR-Spektrum von 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxa-bicyclo-[3.2.1]octan (138)

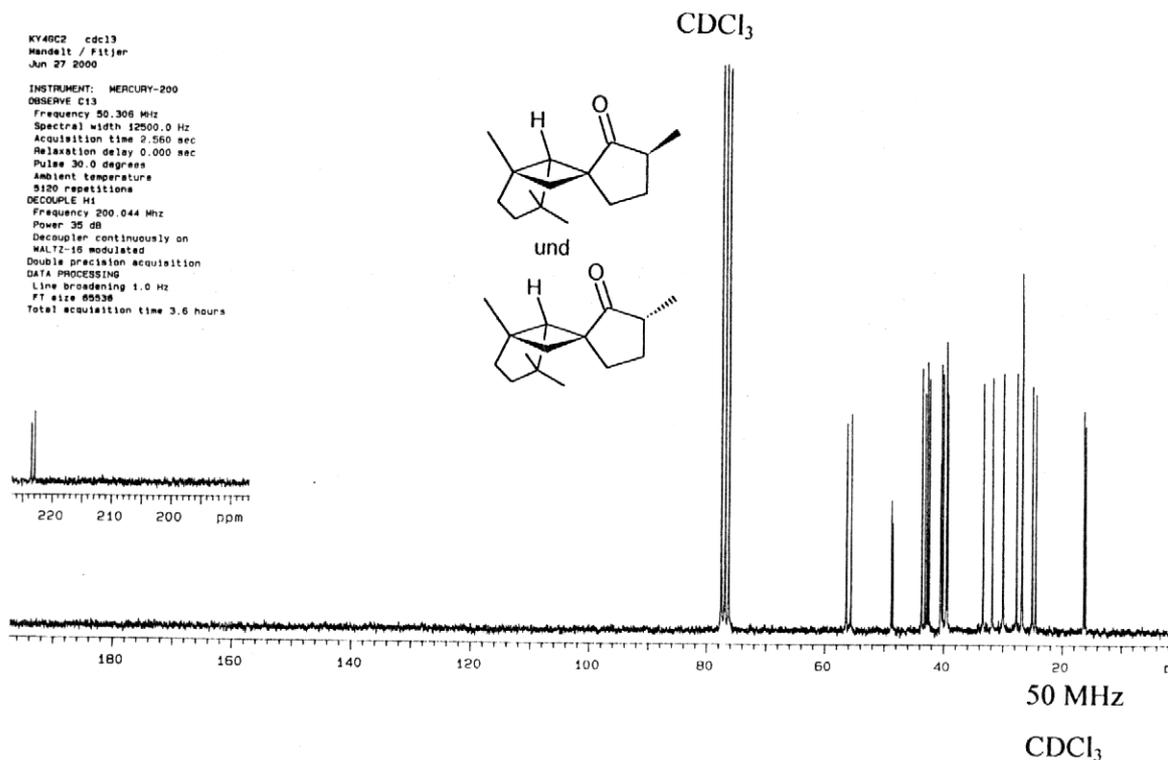


Abb. 77: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**,3*S**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro-{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**141**) und (1*R**,5*R**,6*R**,3*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**142**)

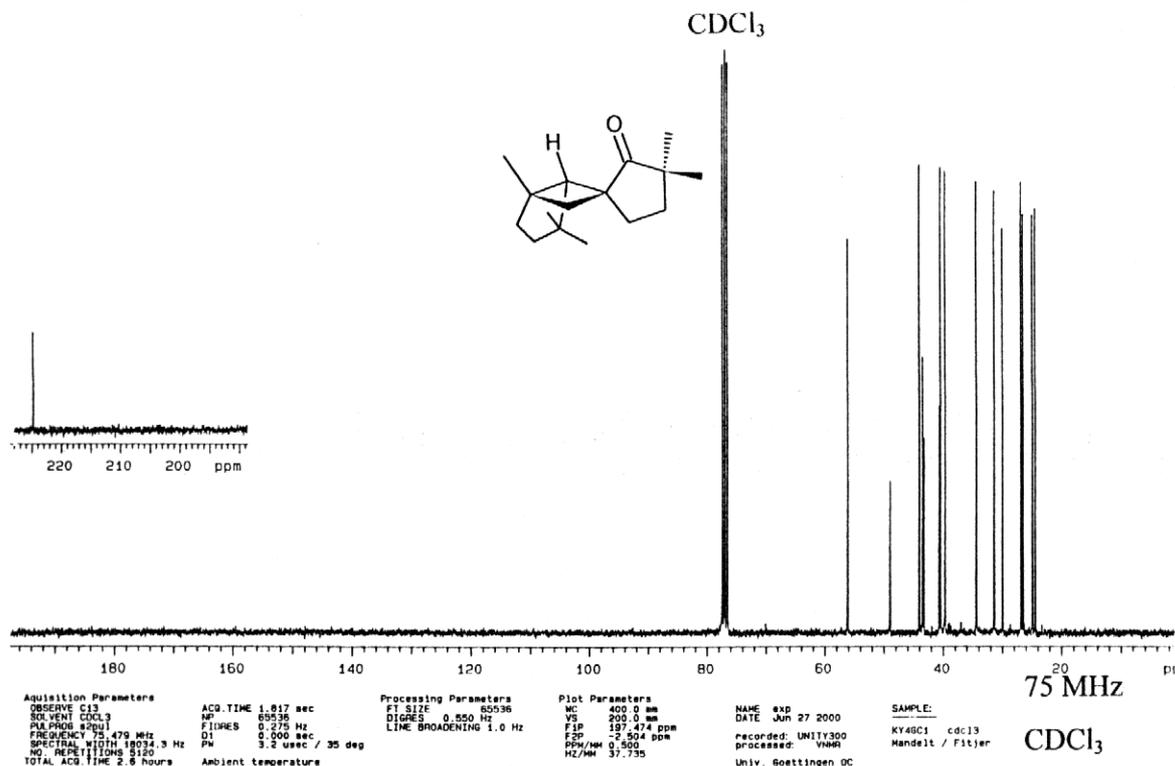


Abb. 78: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**)-1,4,4,3',3'-Pentamethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (**143**)

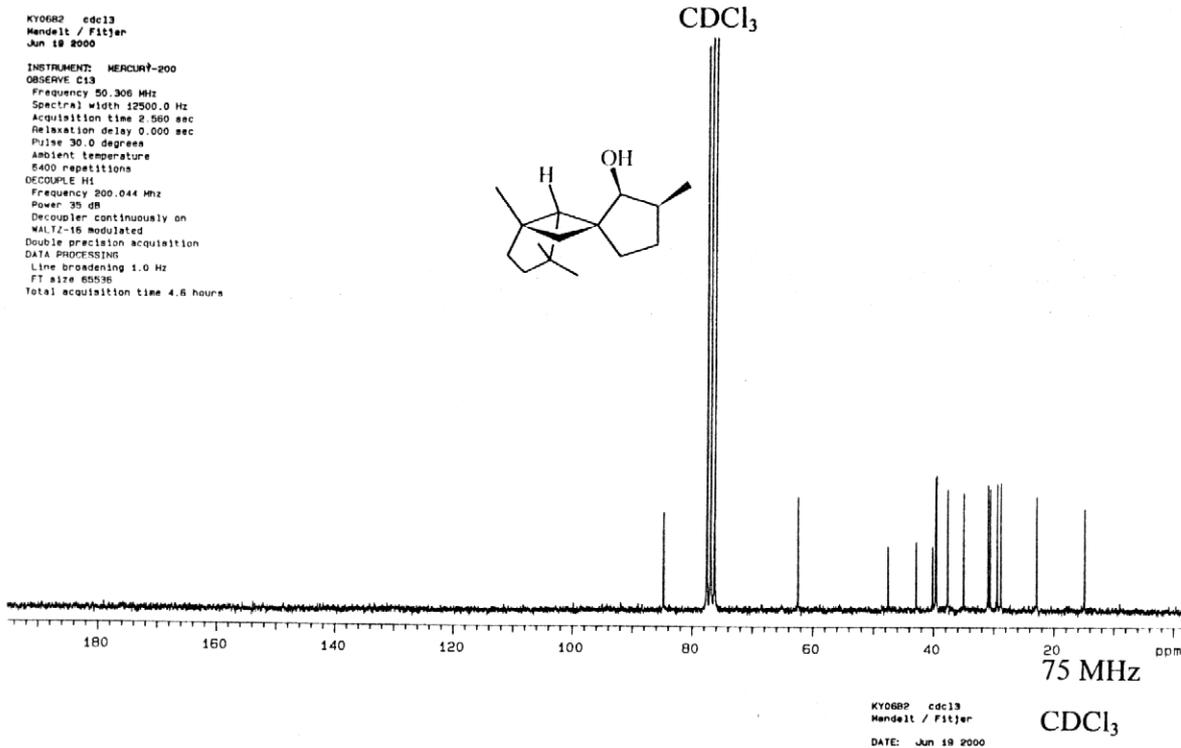


Abb. 79: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**,2'*R**,3'*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**60**)

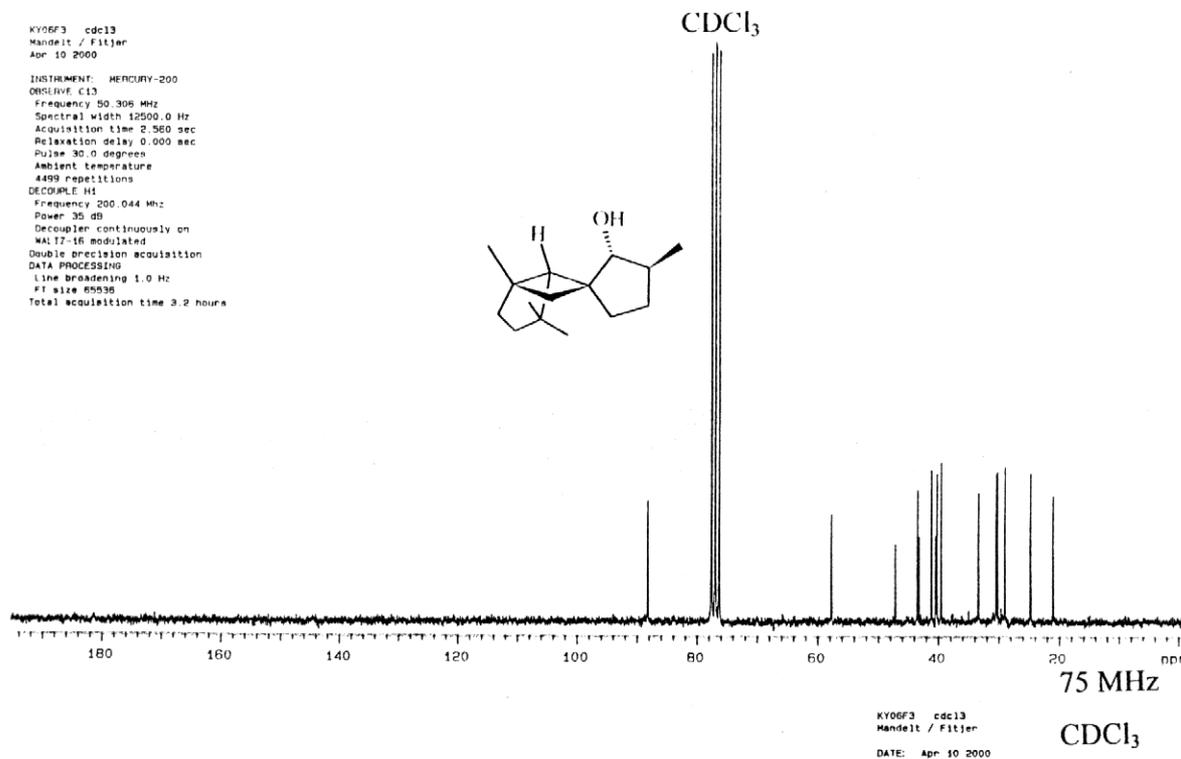


Abb. 80: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**,2'*S**,3'*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**64**)

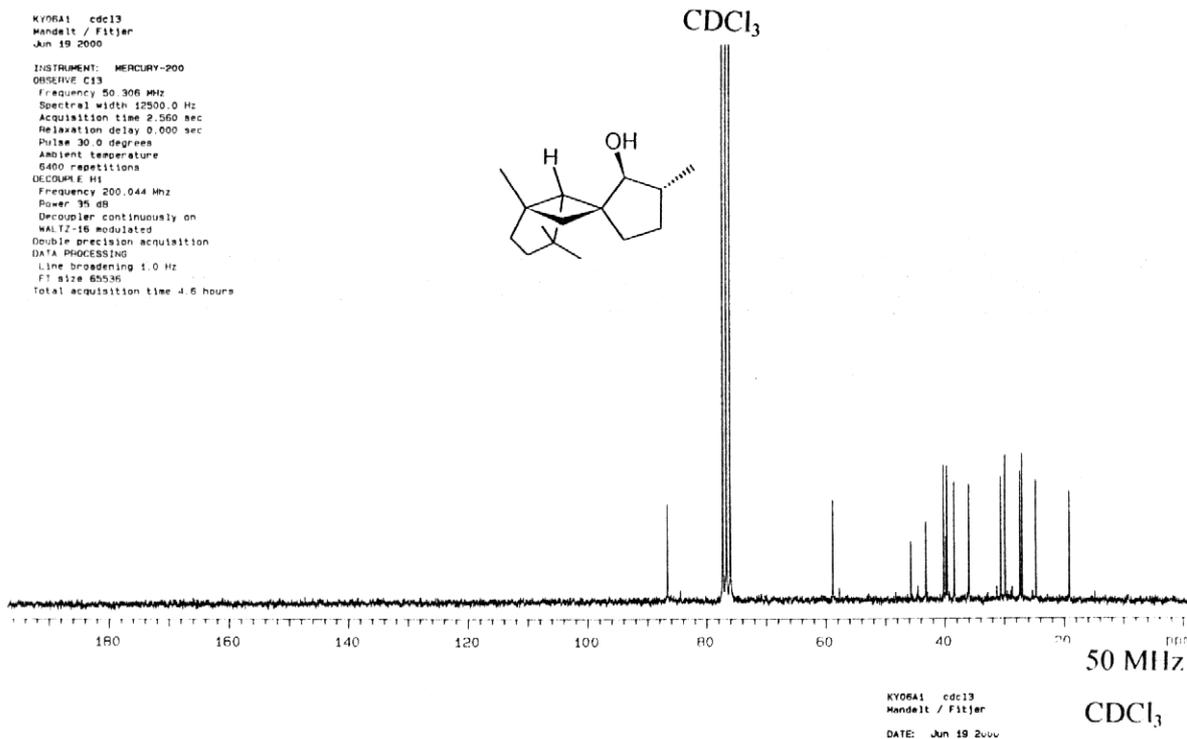


Abb. 81: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**,2'*R**,3'*S*'*)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro-
{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**66**)

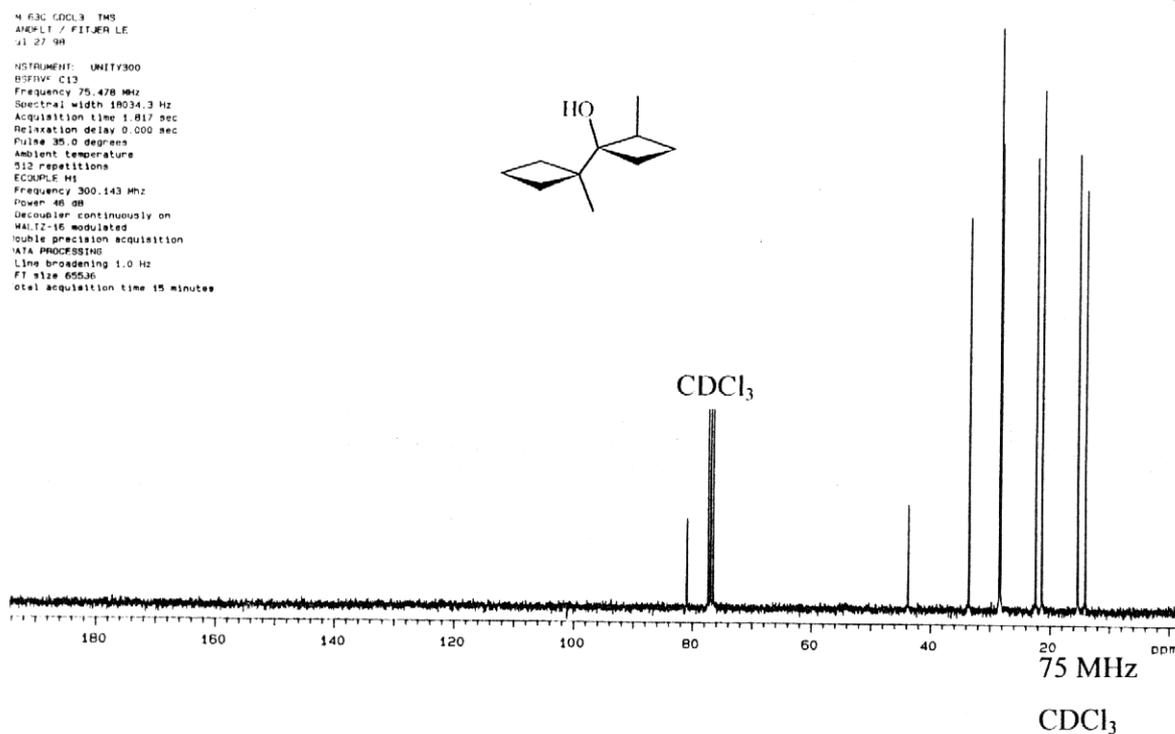


Abb. 82: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*R**,2*S*'*)-2,1'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (**104b**)

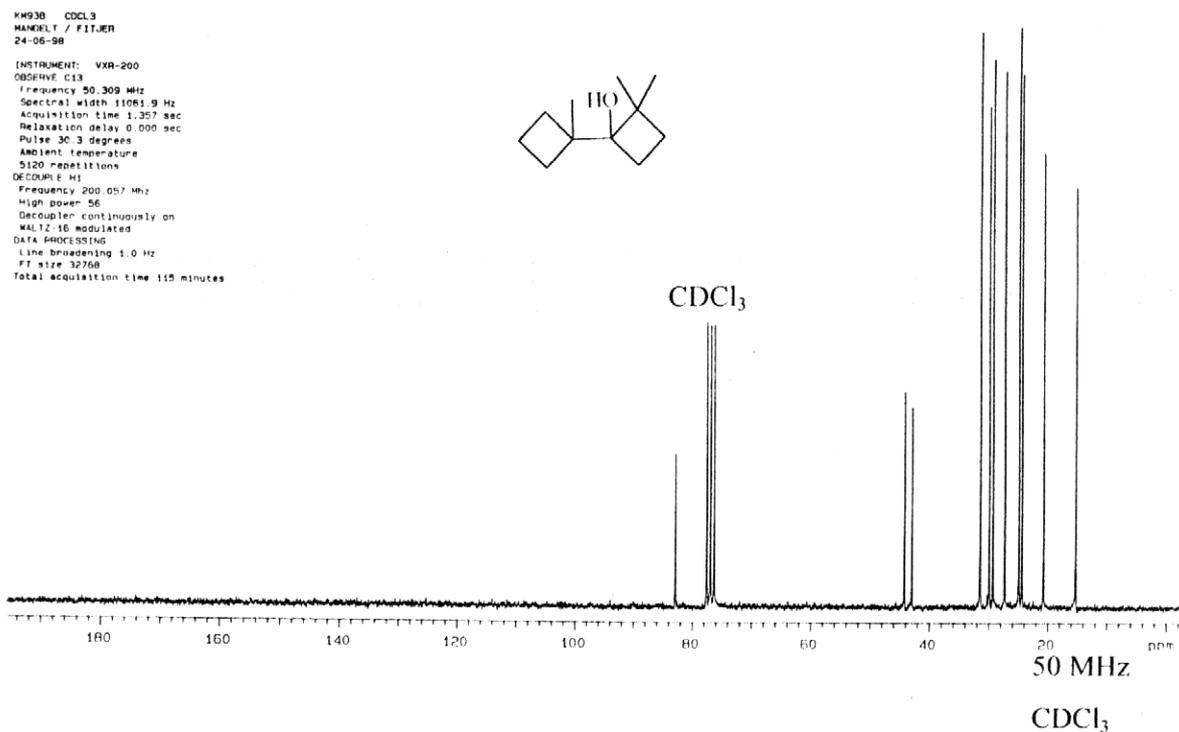


Abb. 83: ¹³C-NMR-Spektrum von 2,2,1'-Trimethyl-bicyclobutyl-1-ol (**105**)

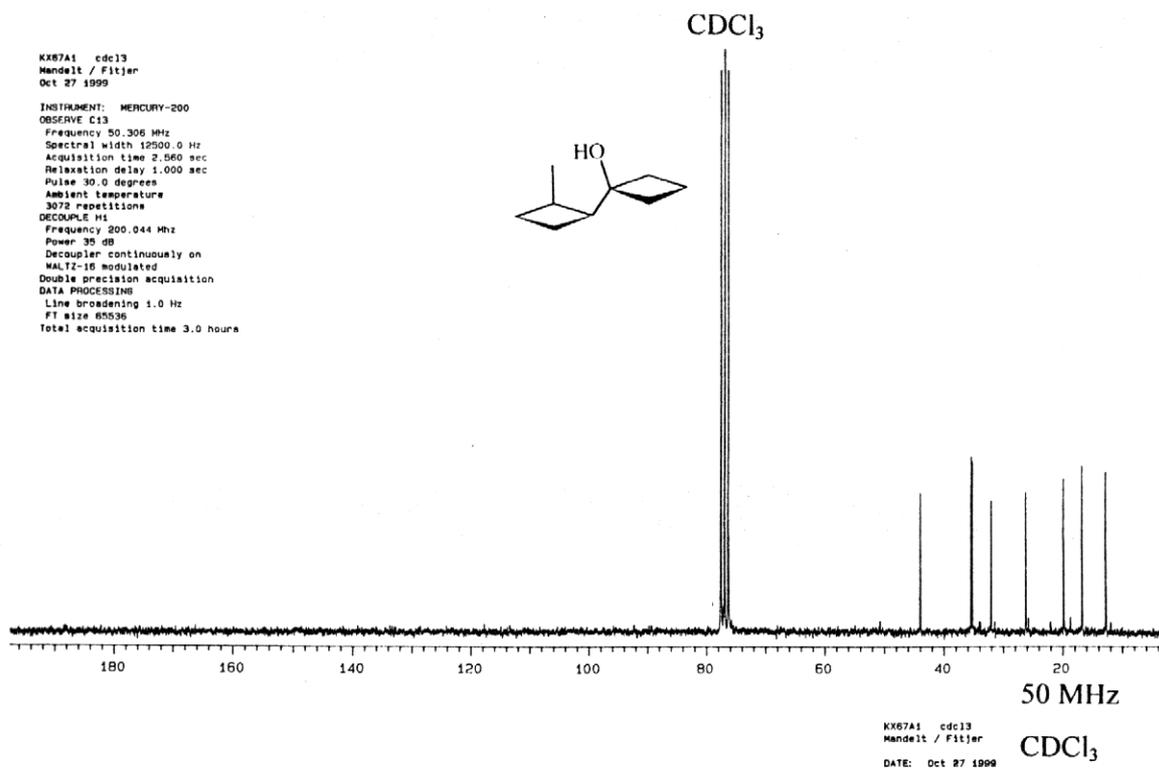


Abb. 84: ¹³C-NMR-Spektrum von (1'*R**,2'*S**)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (**106a**)

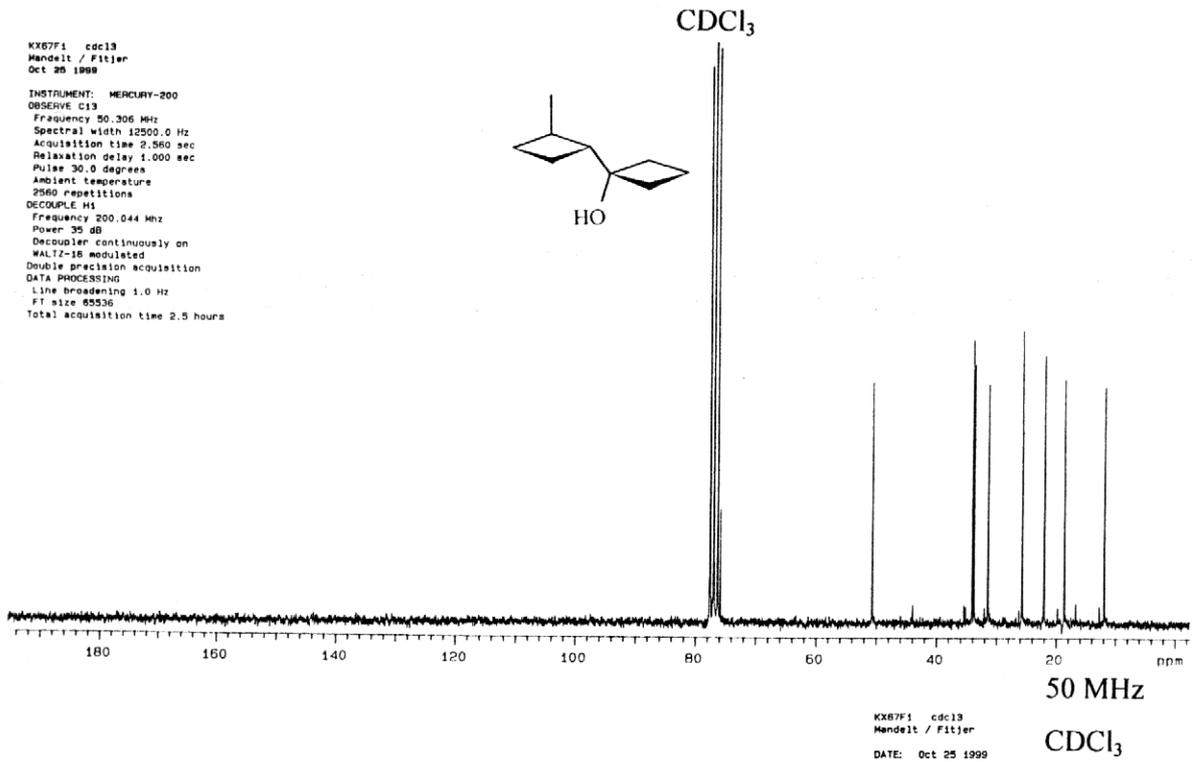


Abb. 85: ¹³C-NMR-Spektrum von (1'*R**,2'*R**)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (**106b**)

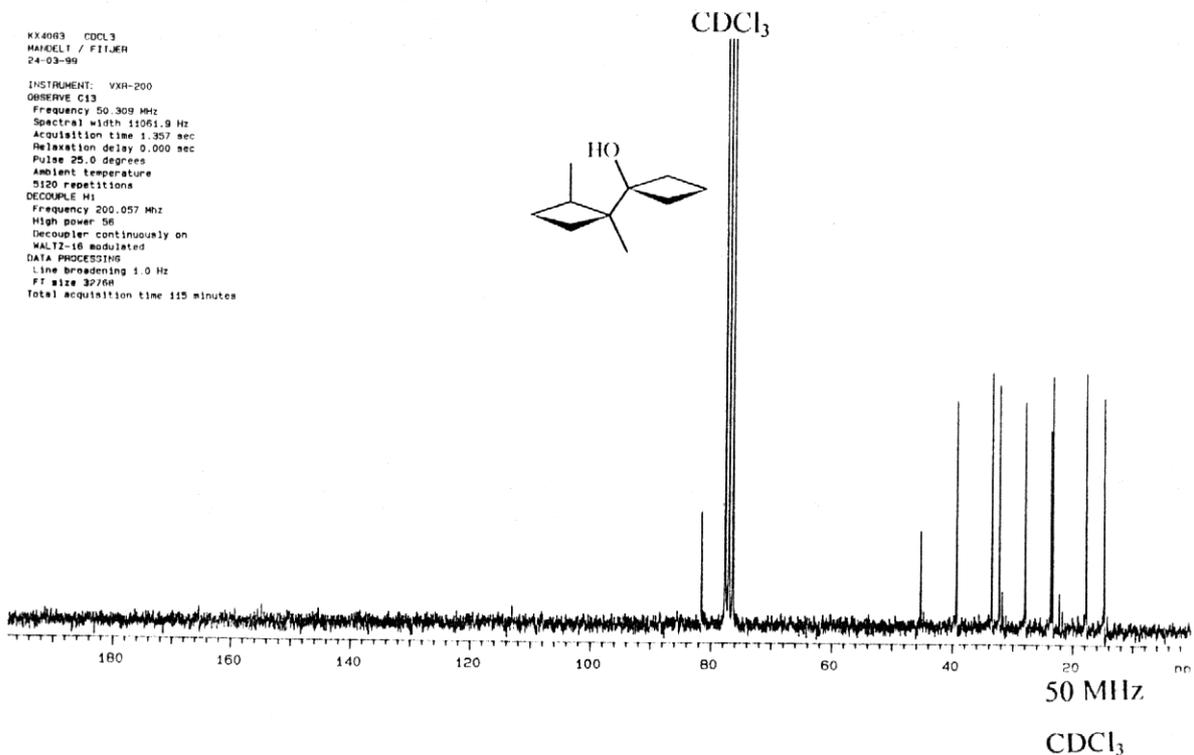


Abb. 86: ¹³C-NMR-Spektrum von (1'*R**,2'*S**)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (**107a**)

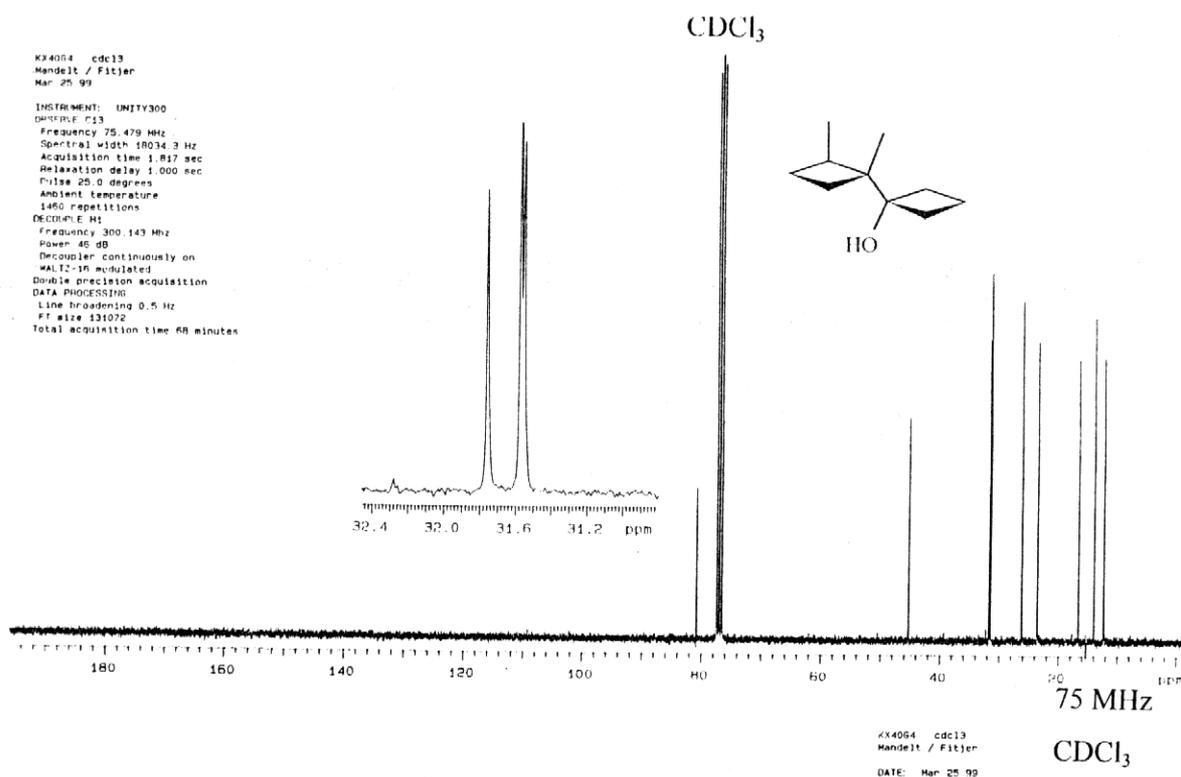


Abb. 87: ¹³C-NMR-Spektrum von (1'*R**,2'*R**)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (**107b**)

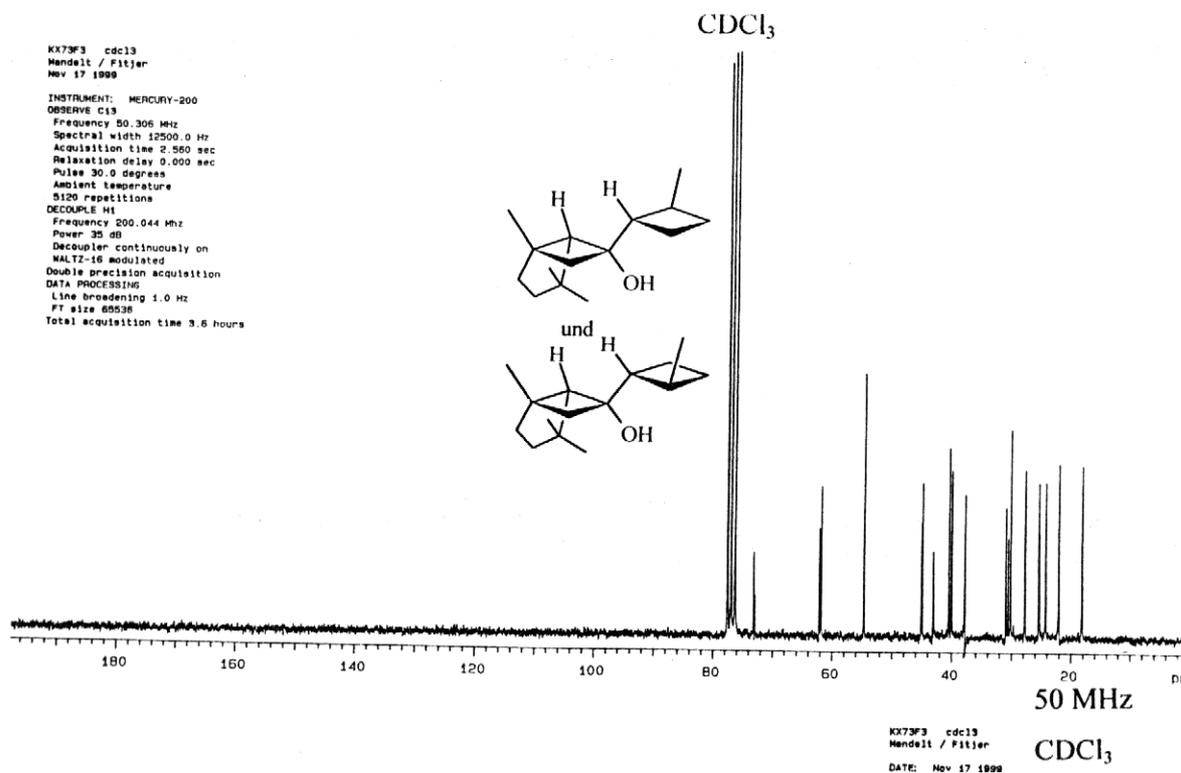


Abb. 88: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*S**,5*S**,6*S**,1'*S**,2'*S**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**46**) und (1*S**,5*S**,6*S**,1'*R**,2'*R**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**49**)

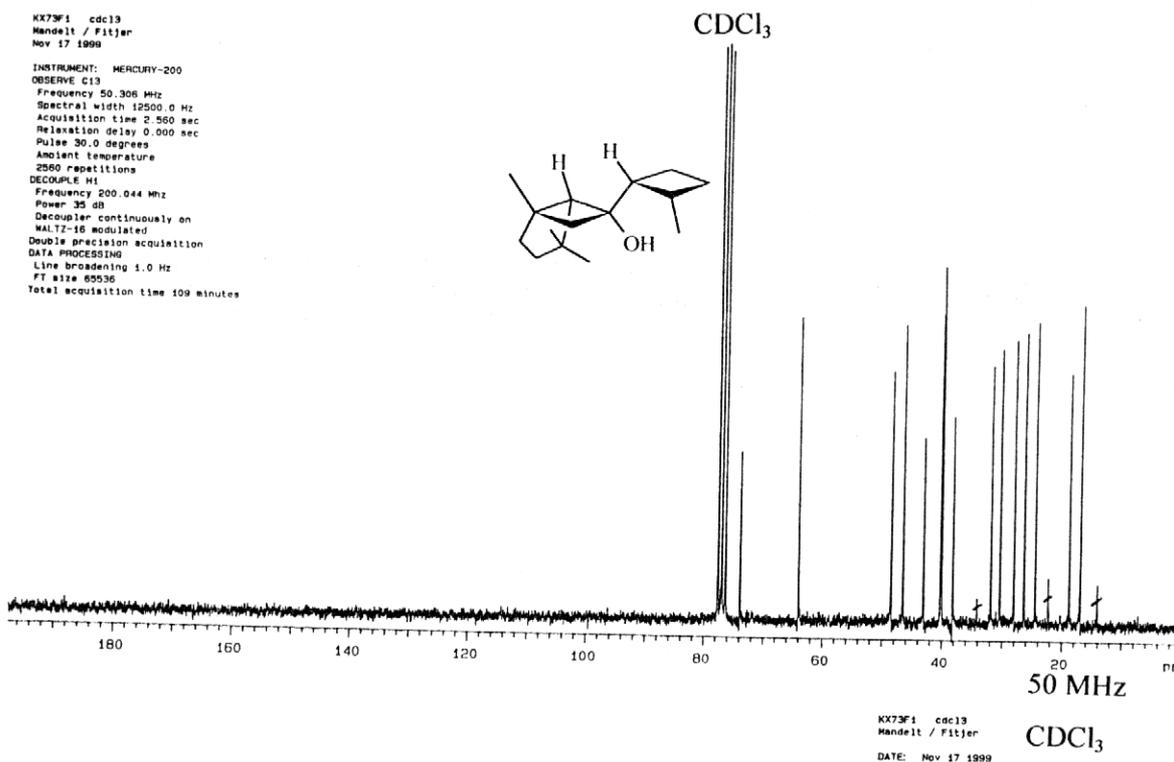


Abb. 89: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*S**,5*S**,6*S**,1'*S**,2'*R**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**47**)

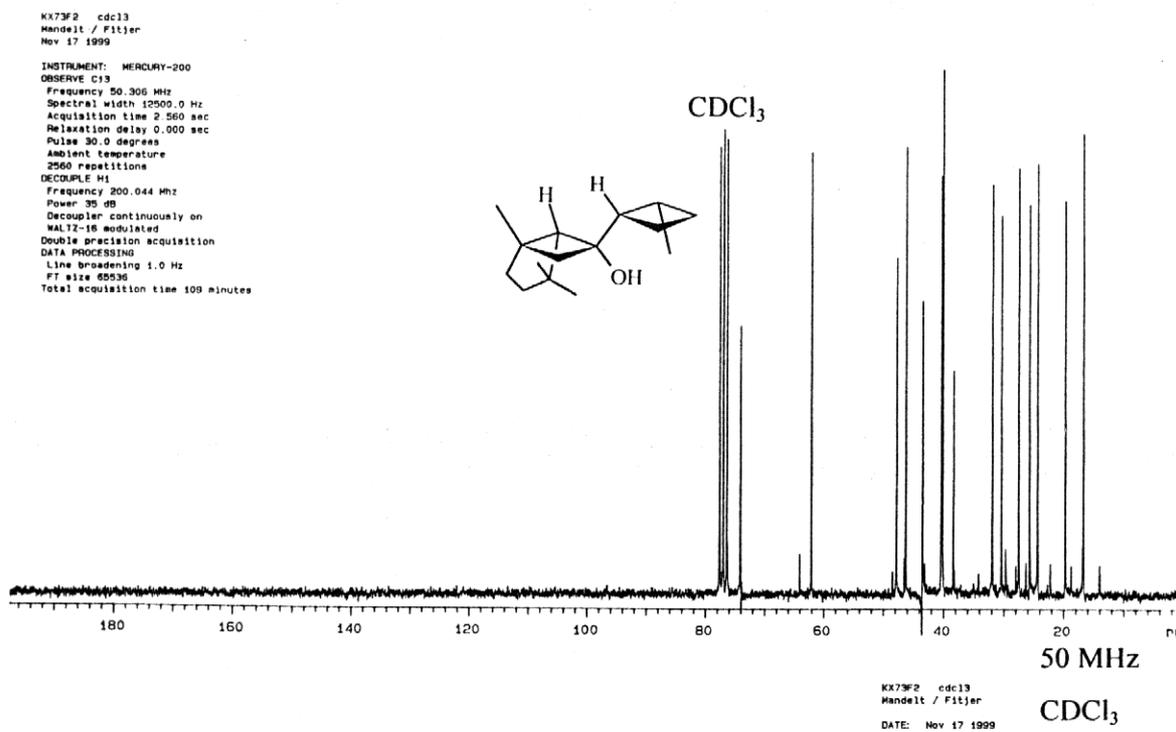


Abb. 90: ¹³C-NMR-Spektrum von (1*S**,5*S**,6*S**,1'*R**,2'*S**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**48**)

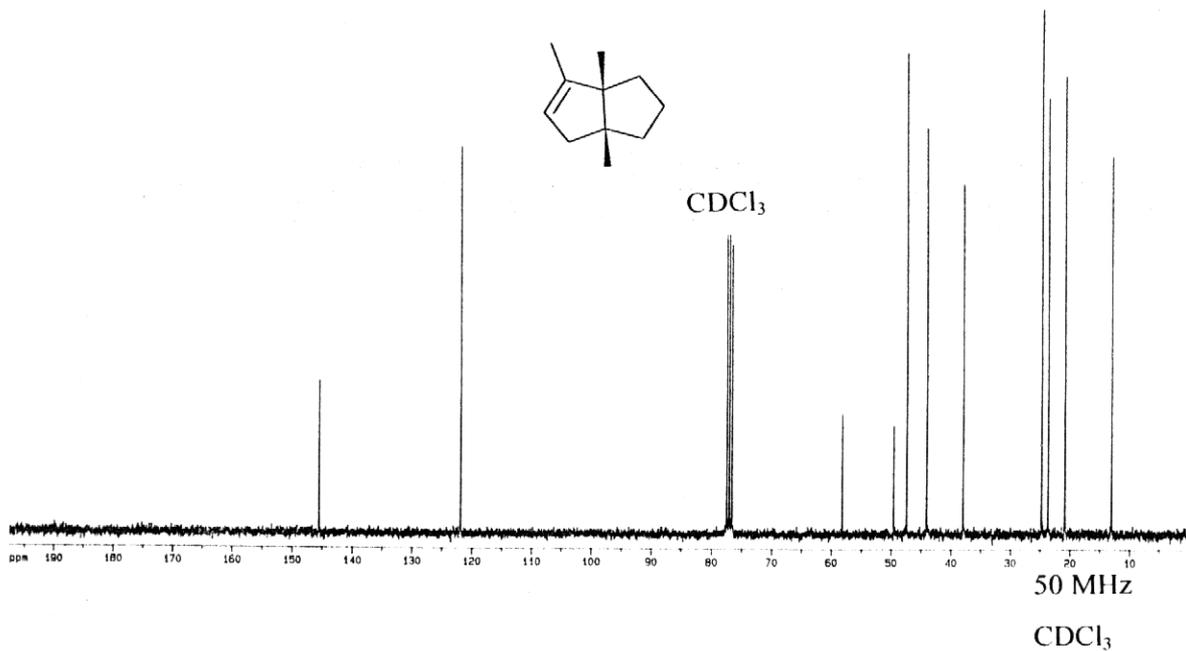


Abb. 91: ¹³C-NMR-Spektrum von (3aR*,6aS*)-3a,6,6a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-pentalen (118)

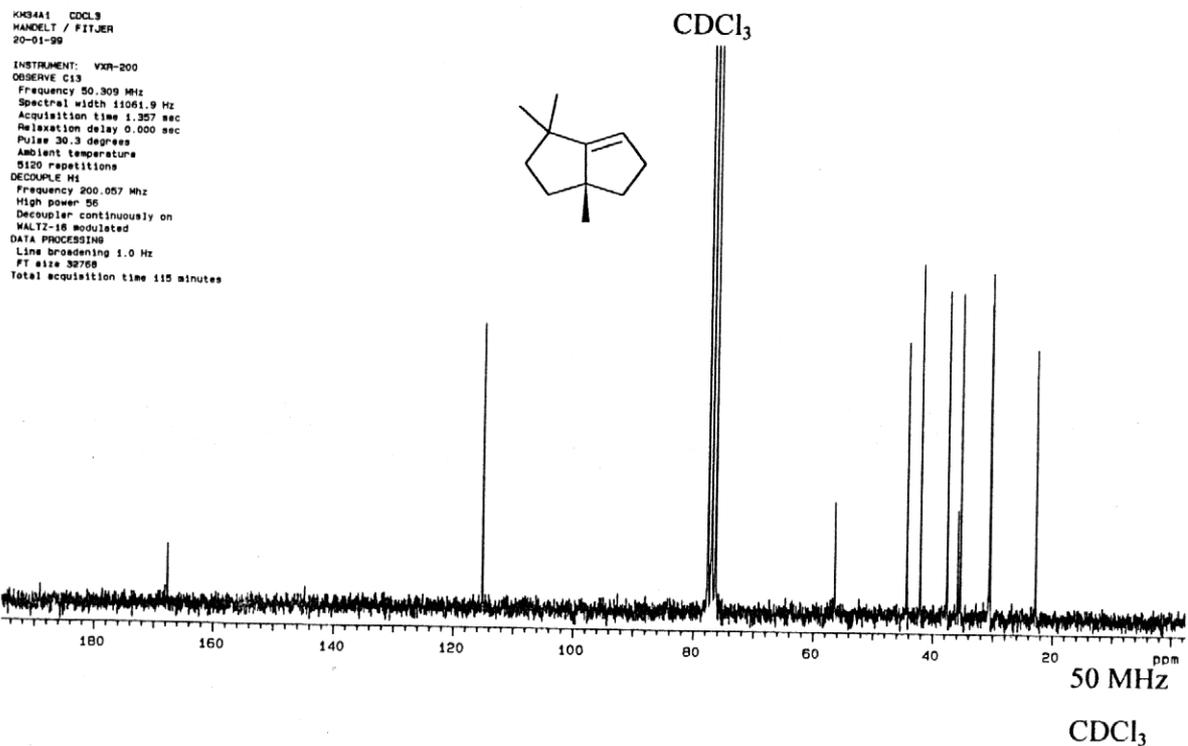


Abb. 92: ¹³C-NMR-Spektrum von 1,1,3a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (120)

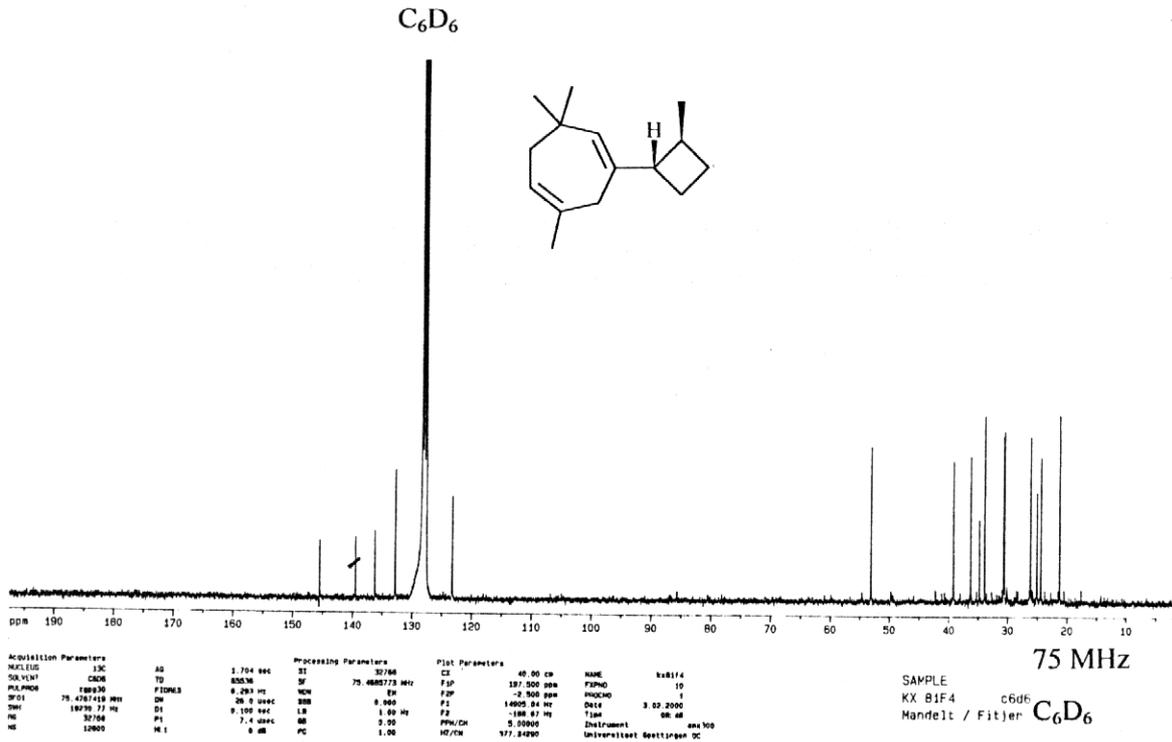


Abb. 93: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,6,6-Trimethyl-4-(2-methylcyclobutyl)-cyclohepta-1,4-dien (122)

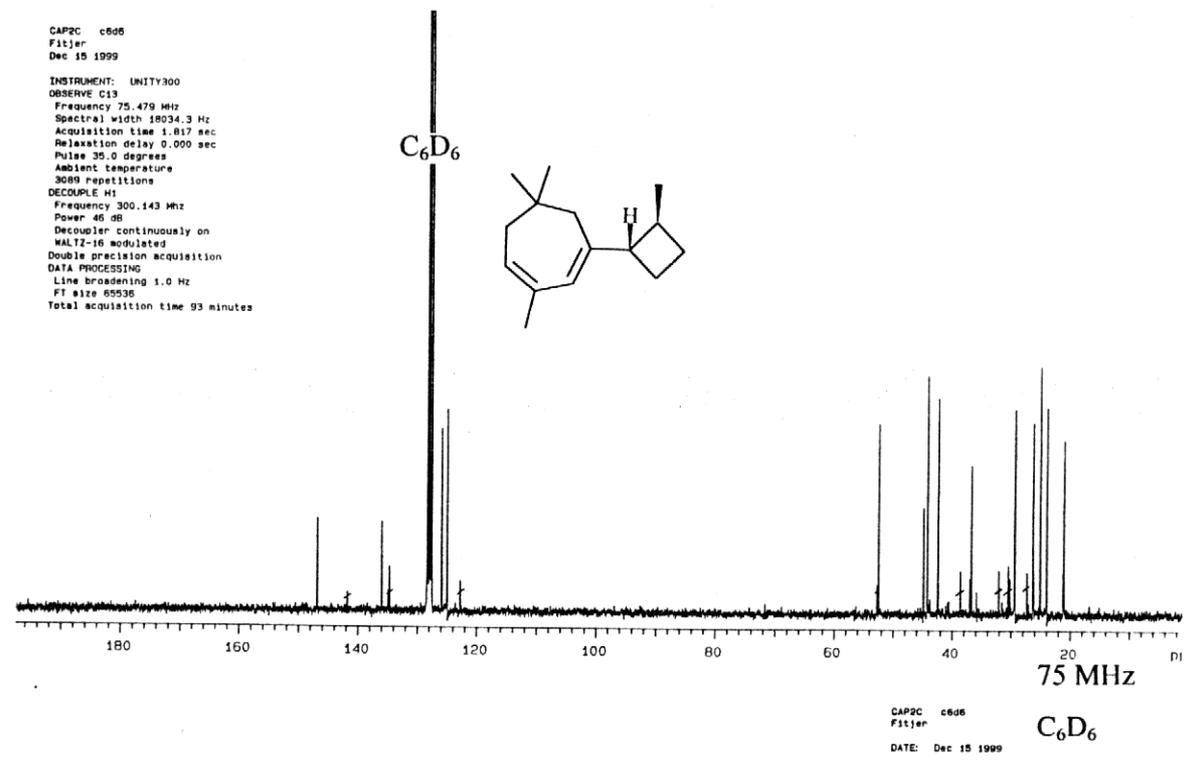


Abb. 94: ^{13}C -NMR-Spektrum von 3,6,6-Trimethyl-1-(2-methylcyclobutyl)-cyclohepta-1,3-dien (123)

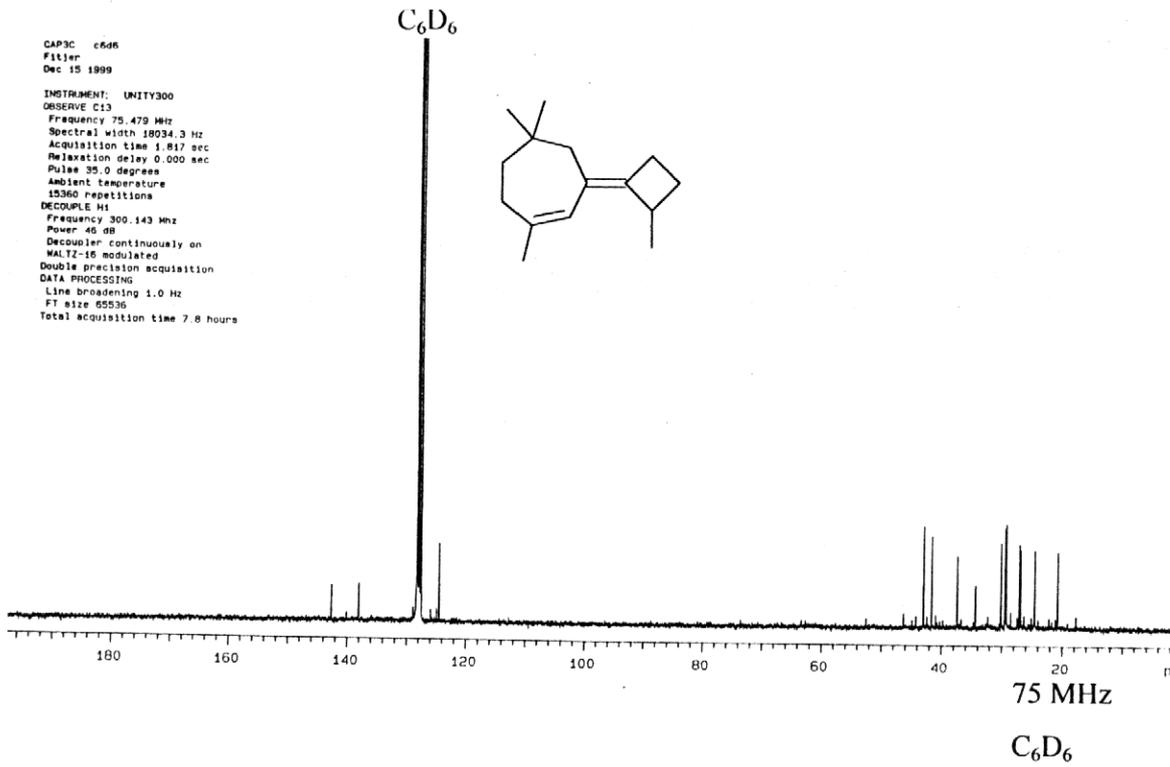


Abb. 95: ¹³C-NMR-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (124)

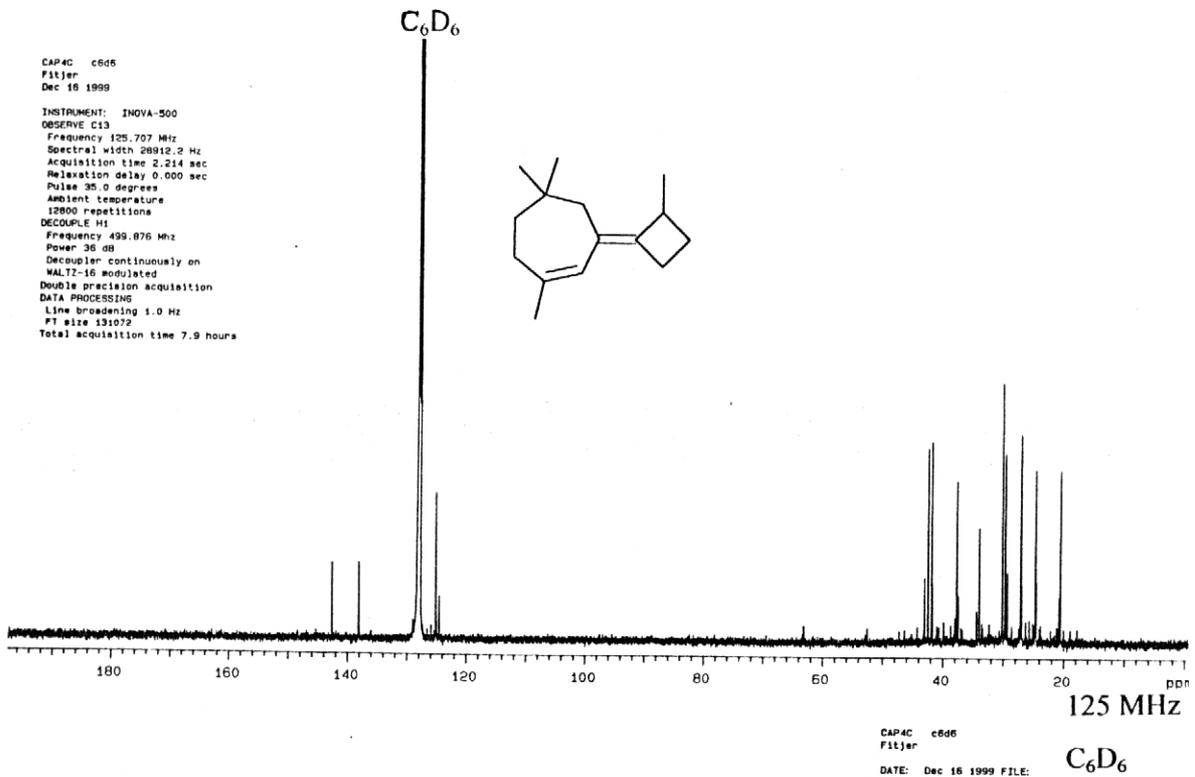


Abb. 96: ¹³C-NMR-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (125)

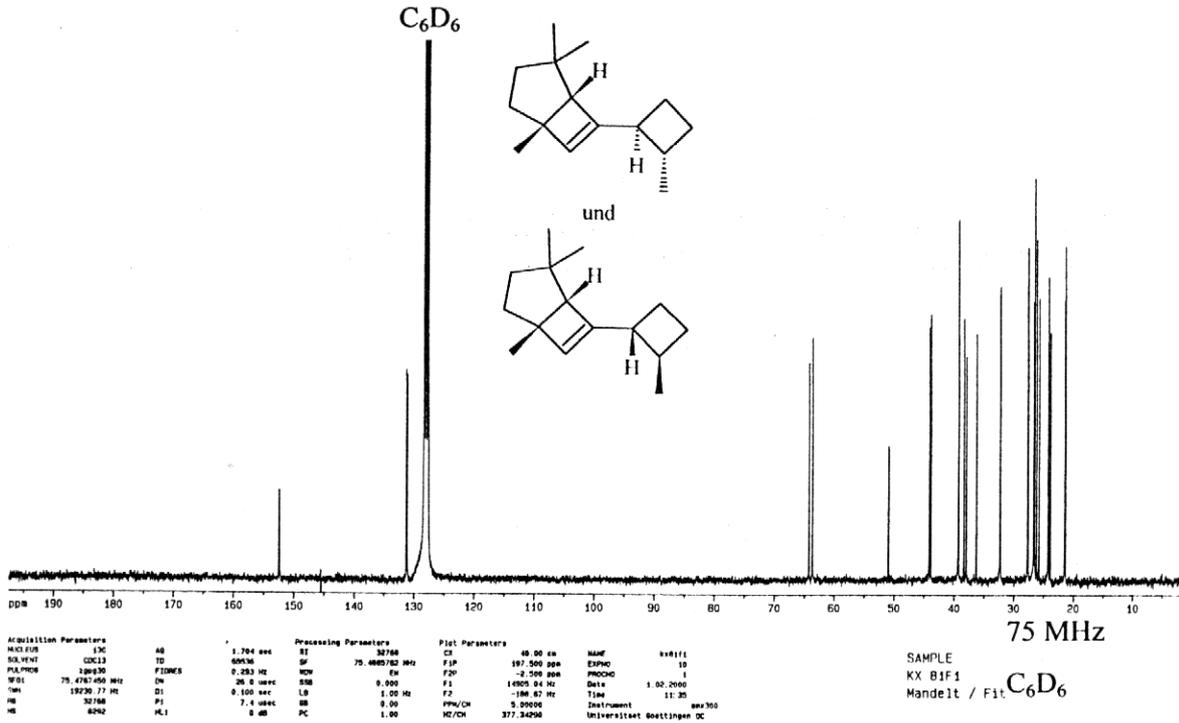


Abb. 97: ¹³C-NMR-Spektrum von 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]hept-6-en (130 und 131)

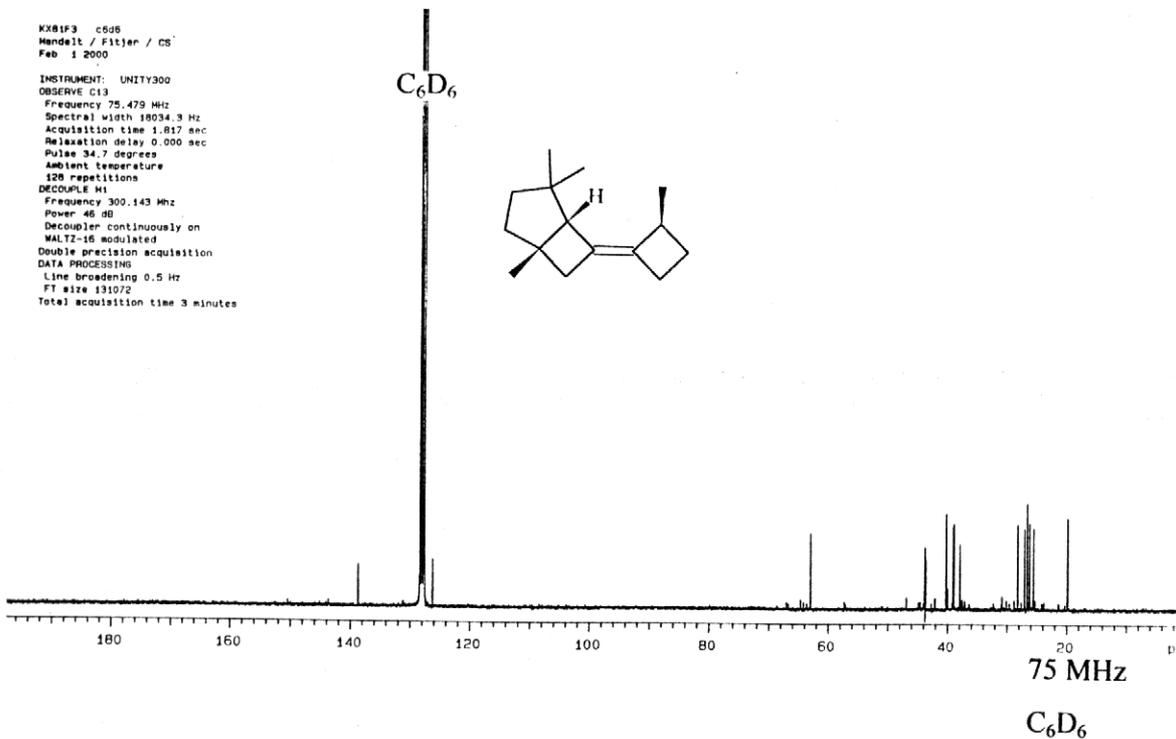


Abb. 98: ¹³C-NMR-Spektrum von 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyliden)-bicyclo[3.2.0]heptan (132/133/134/135)

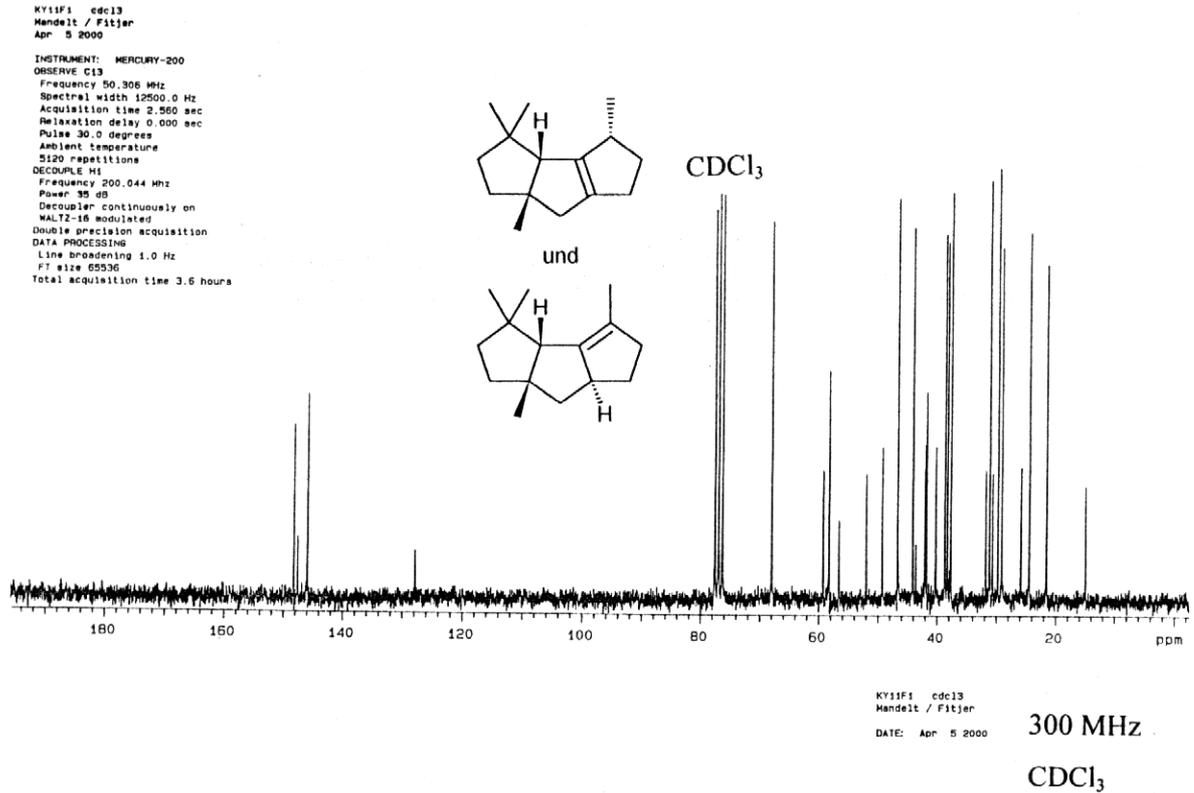


Abb. 99: ¹³C-NMR-Spektrum von (3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**67**) und (3aR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**68**)

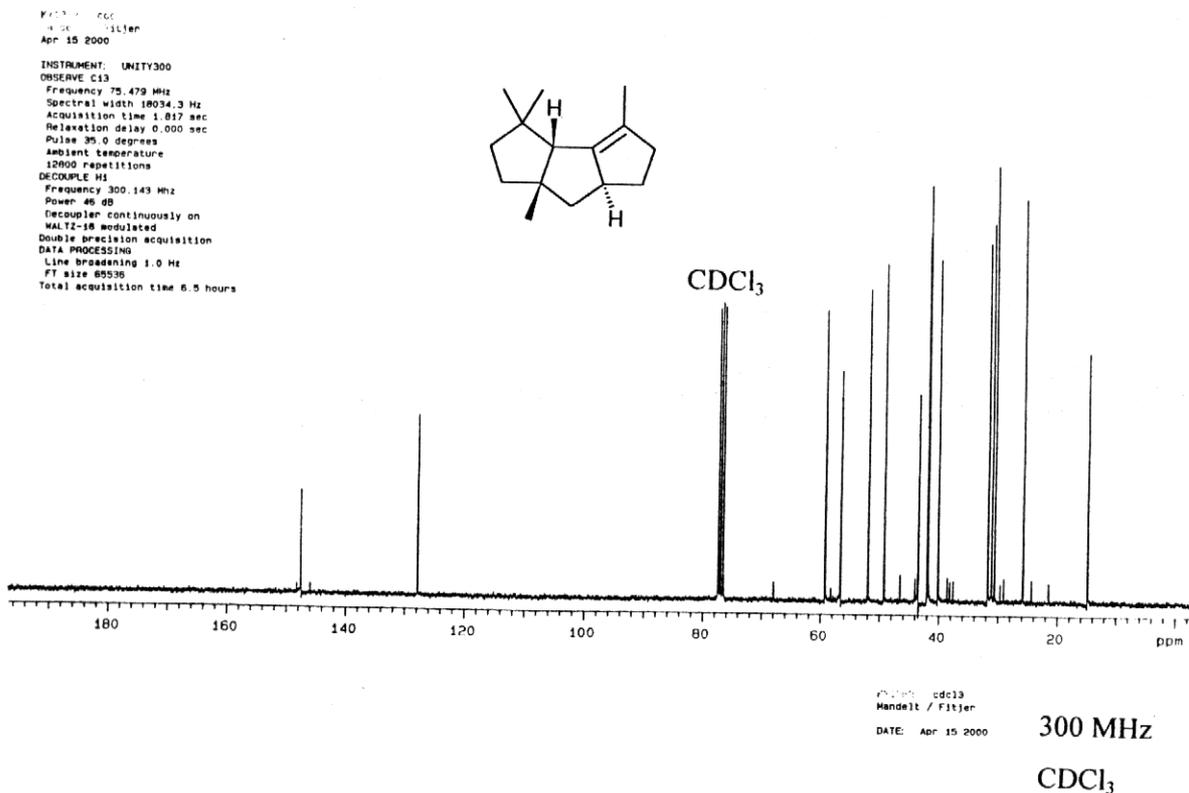


Abb. 100: ¹³C-NMR-Spektrum von (3aR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**68**)

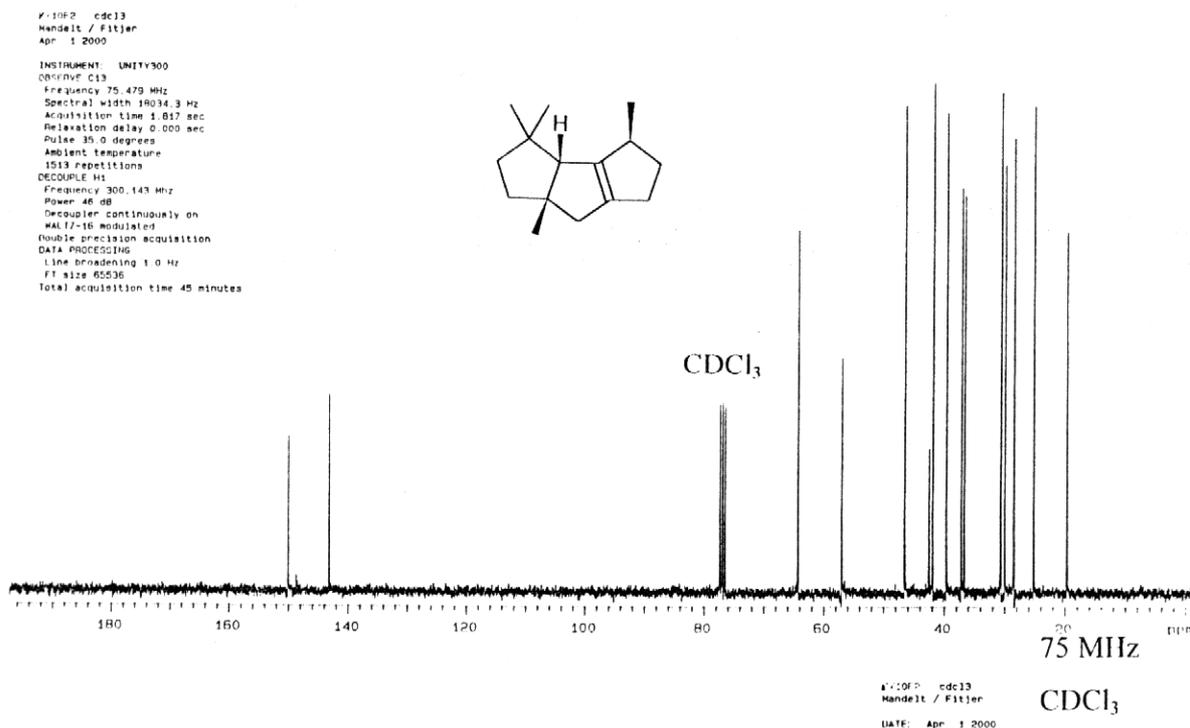


Abb. 101: ¹³C-NMR-Spektrum von (3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**69**)

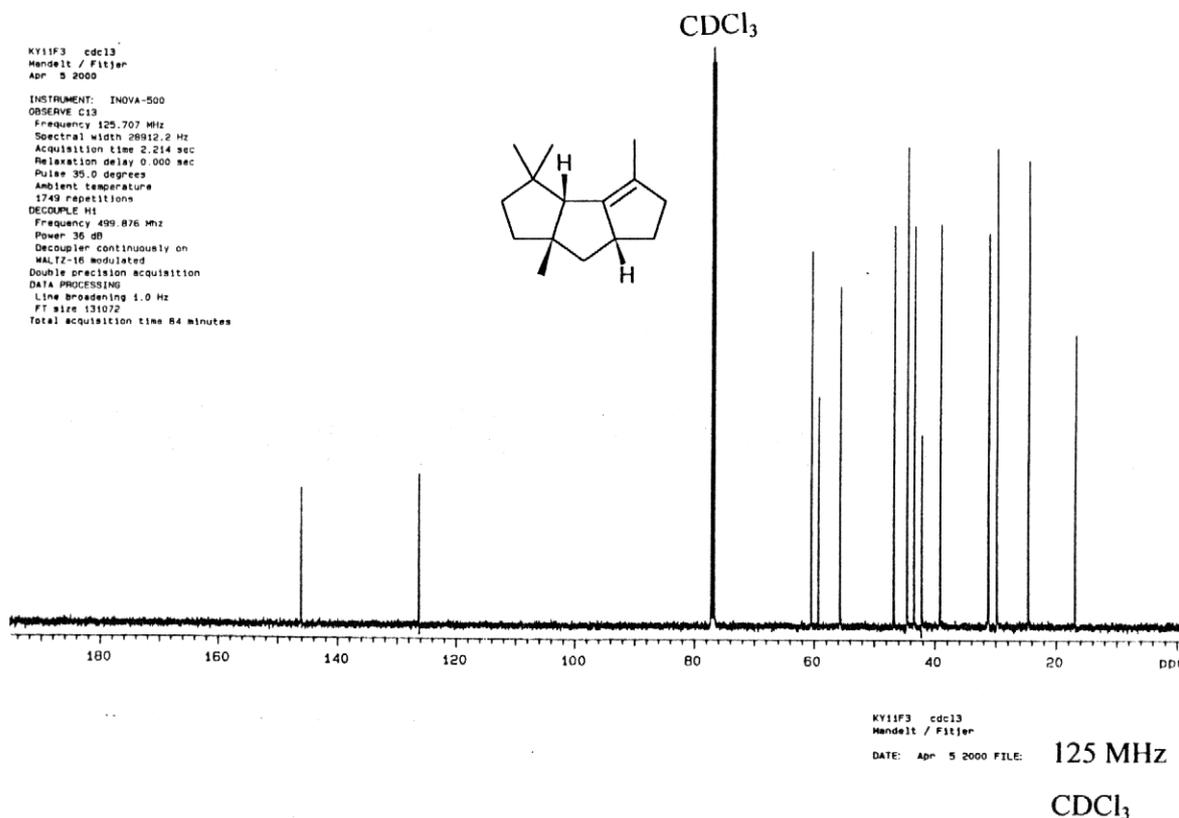


Abb. 102: ¹³C-NMR-Spektrum von (3aR*,6aS*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**70**)

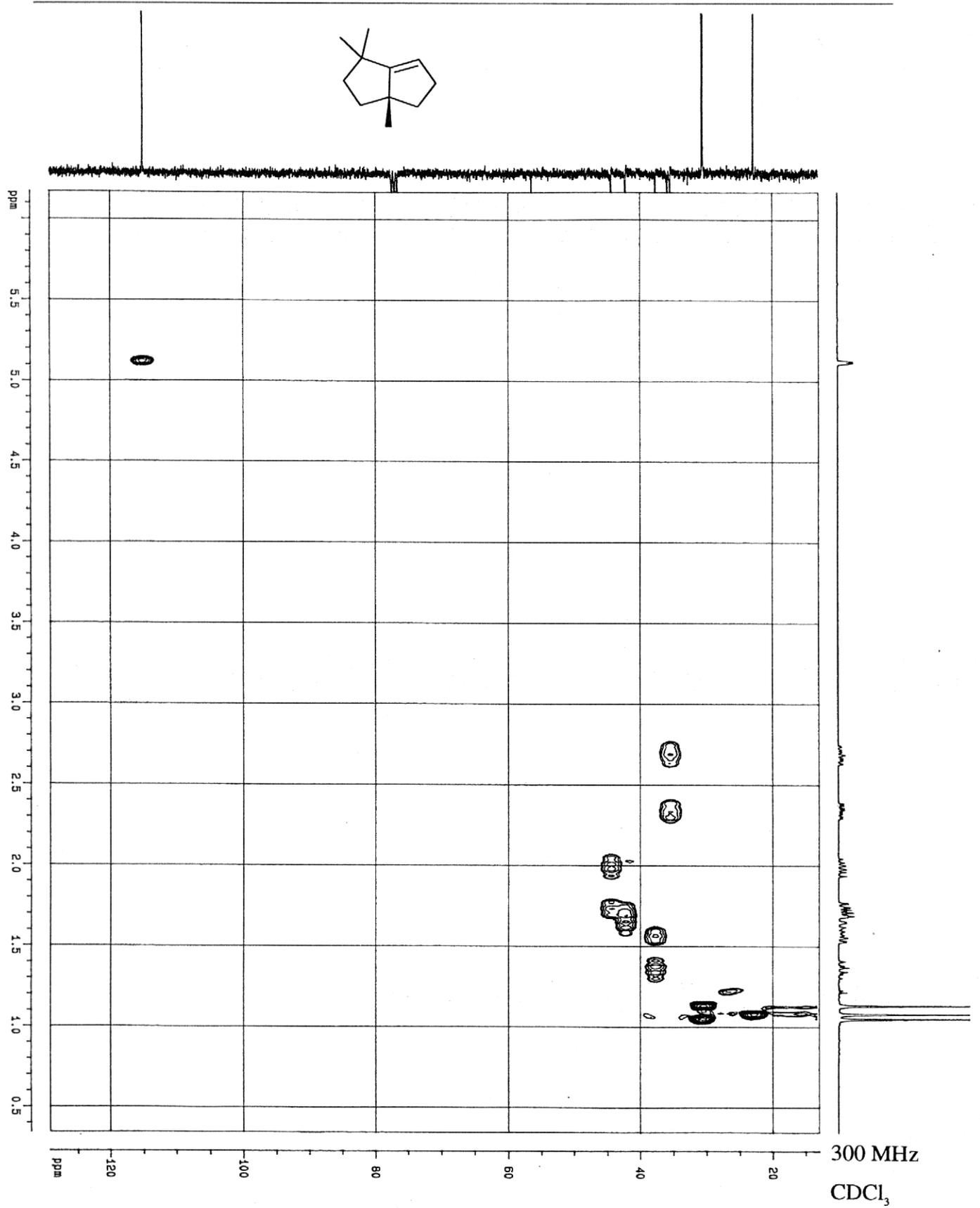


Abb. 103: HMOC-Spektrum von 1,1,3a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (120)

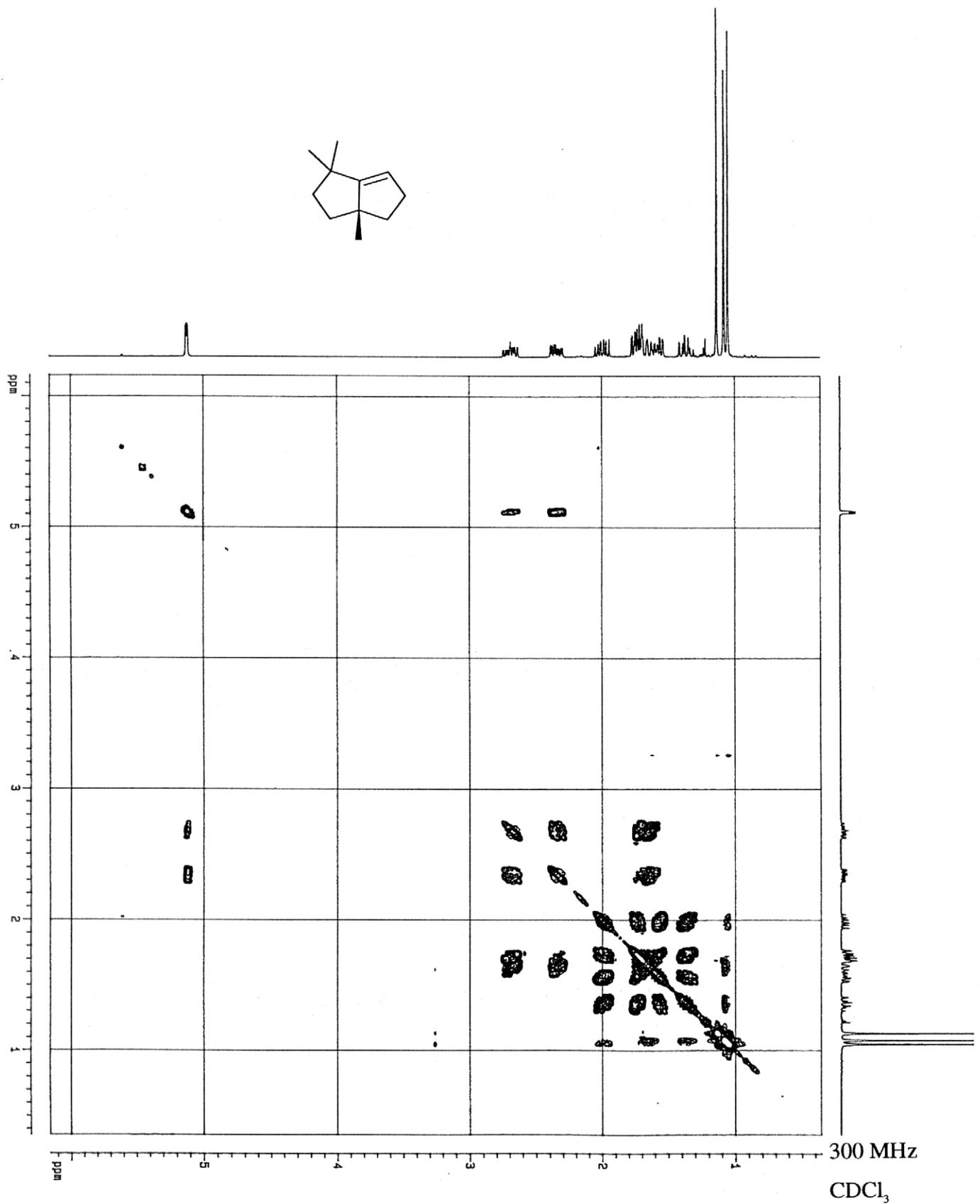


Abb. 104: COSY-Spektrum von 1,1,3a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (120)

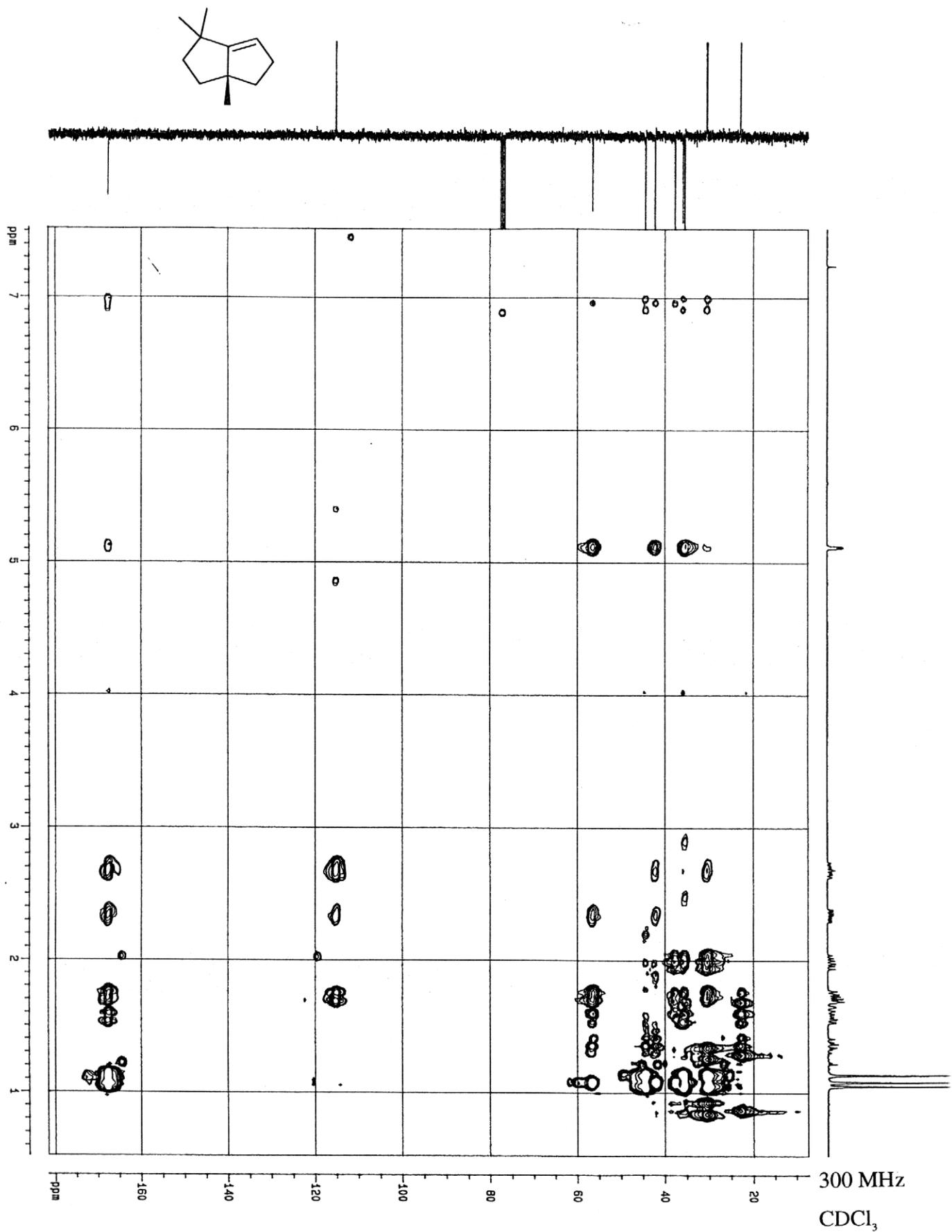


Abb. 105: HMBC-Spektrum von 1,1,3a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (**120**)

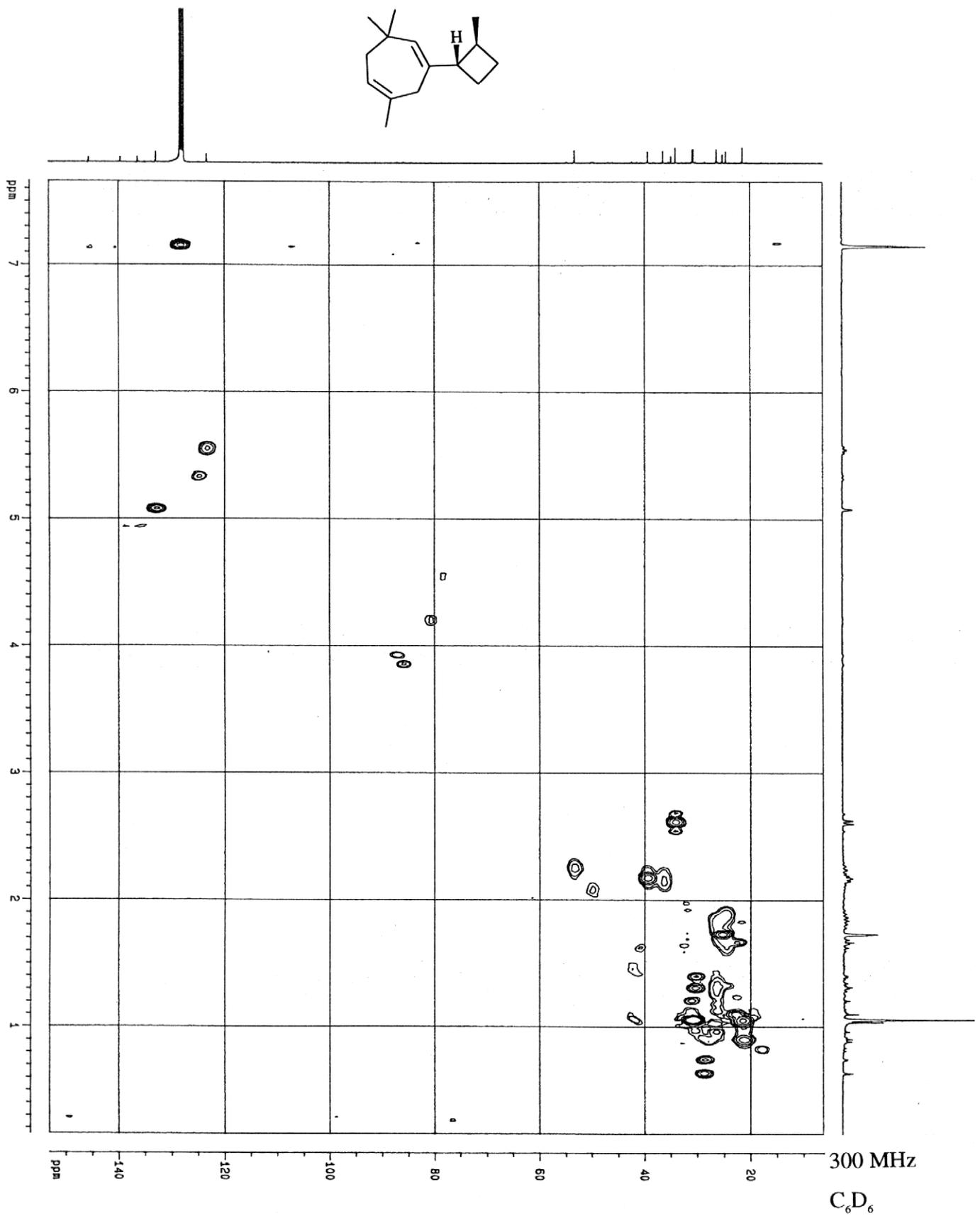


Abb. 106: HMBC-Spektrum von 2,6,6-Trimethyl-4-(2-methylcyclobutyl)-cyclohepta-1,4-dien (122)

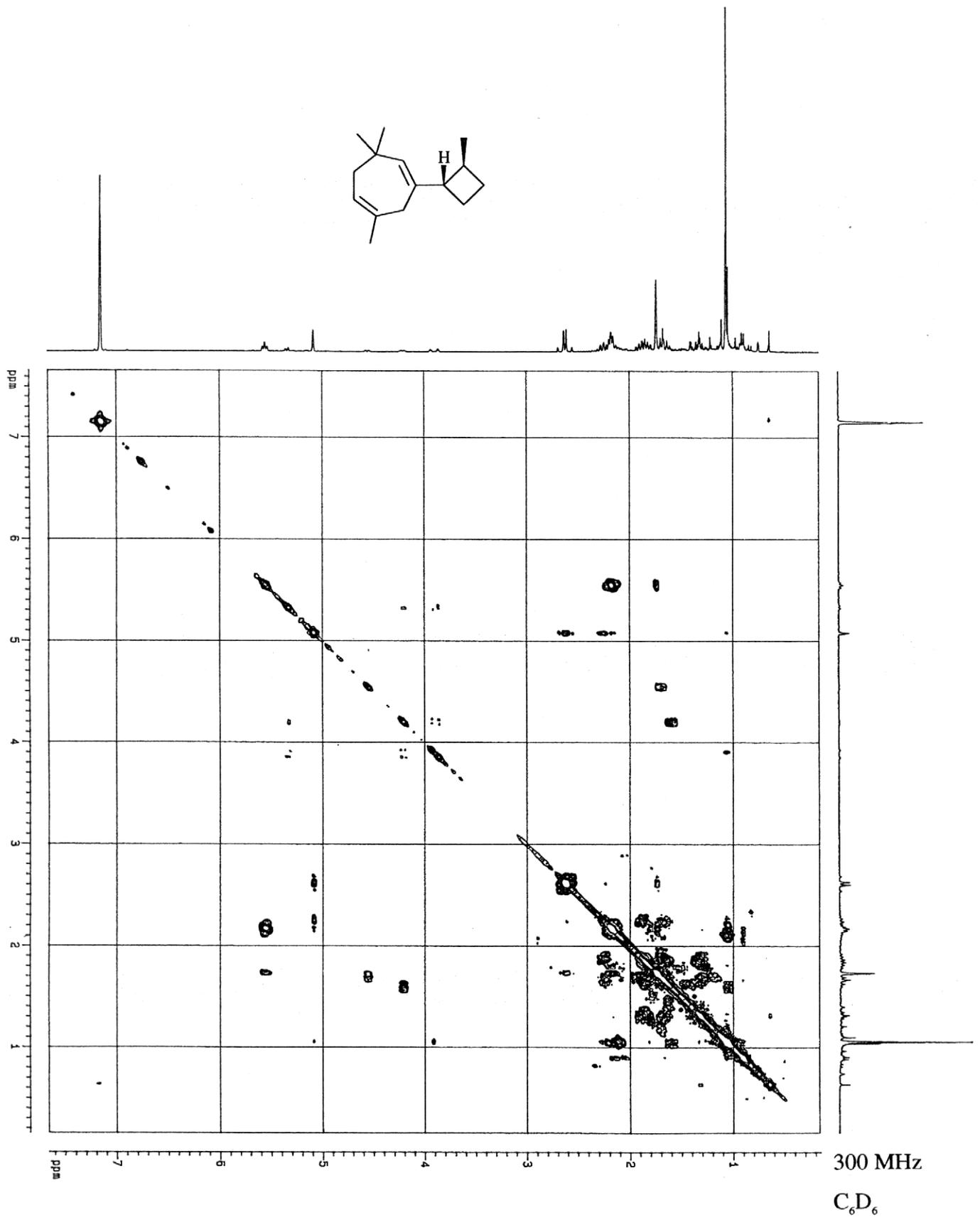


Abb. 107: COSY-Spektrum von 2,6,6-Trimethyl-4-(2-methylcyclobutyl)-cyclohepta-1,4-dien (122)

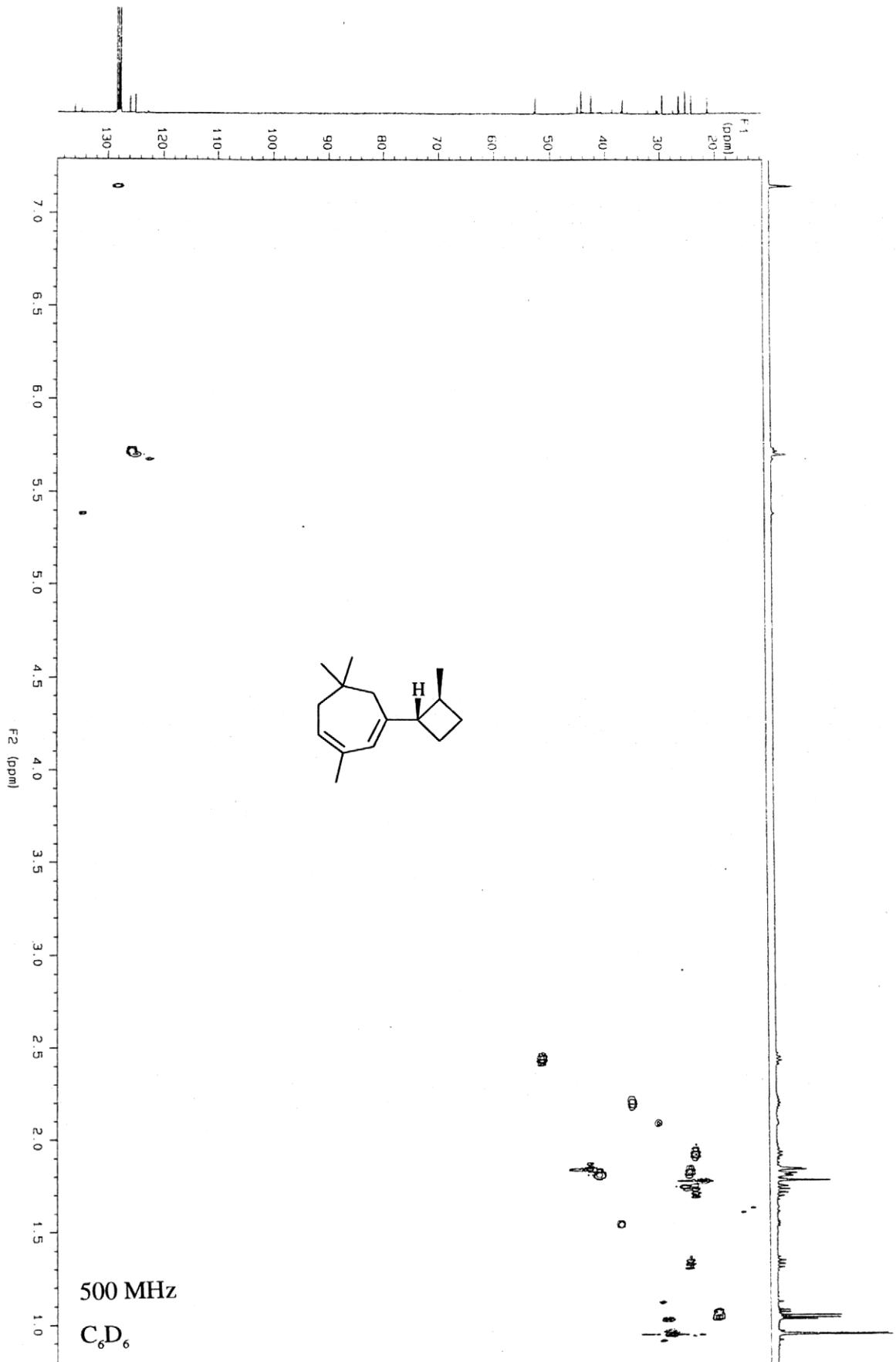


Abb. 108: HMQC-Spektrum von 3,6,6-Trimethyl-1-(2-methyl-cyclobutyl)-cyclohepta-1,3-dien (123)

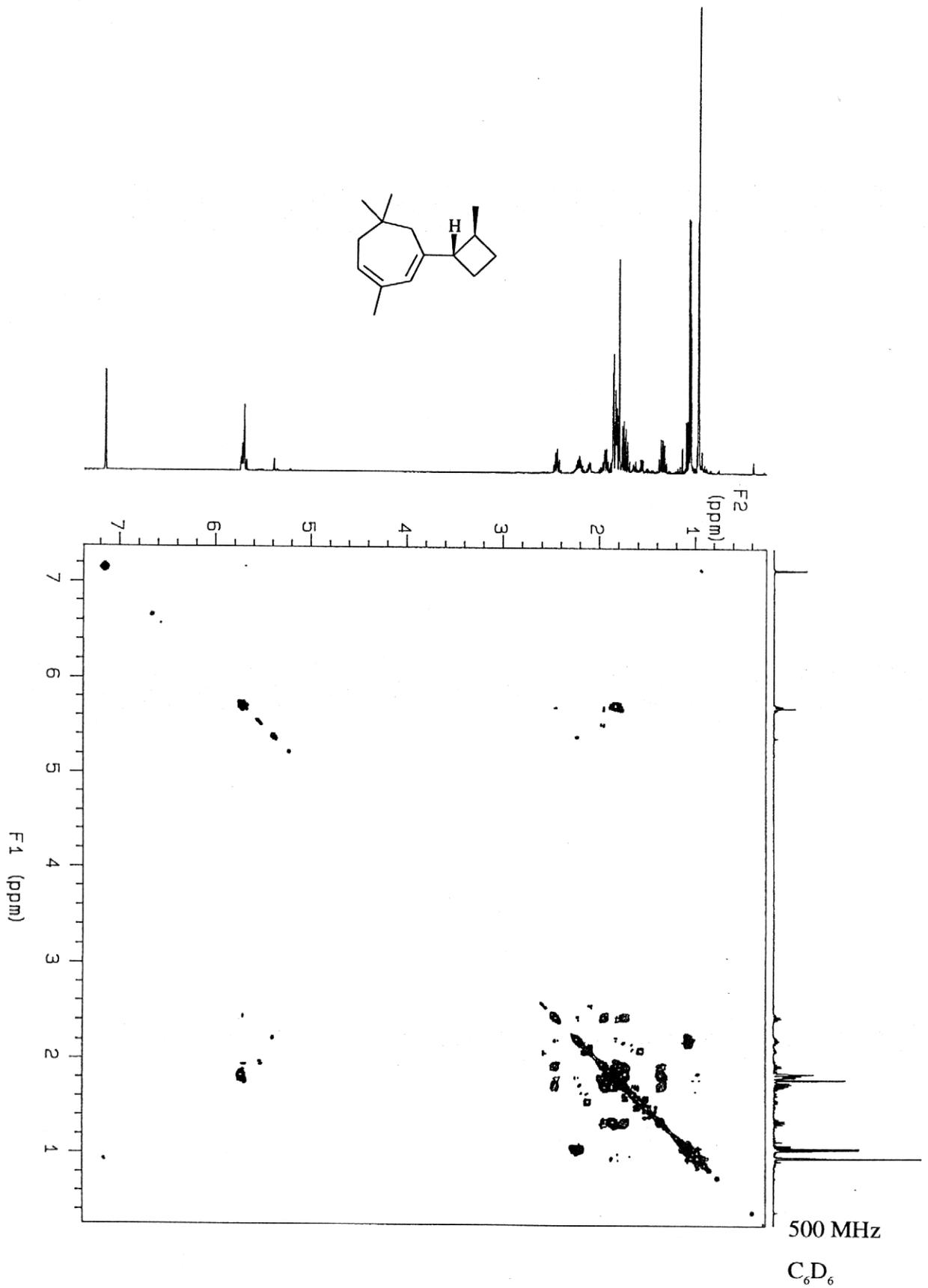
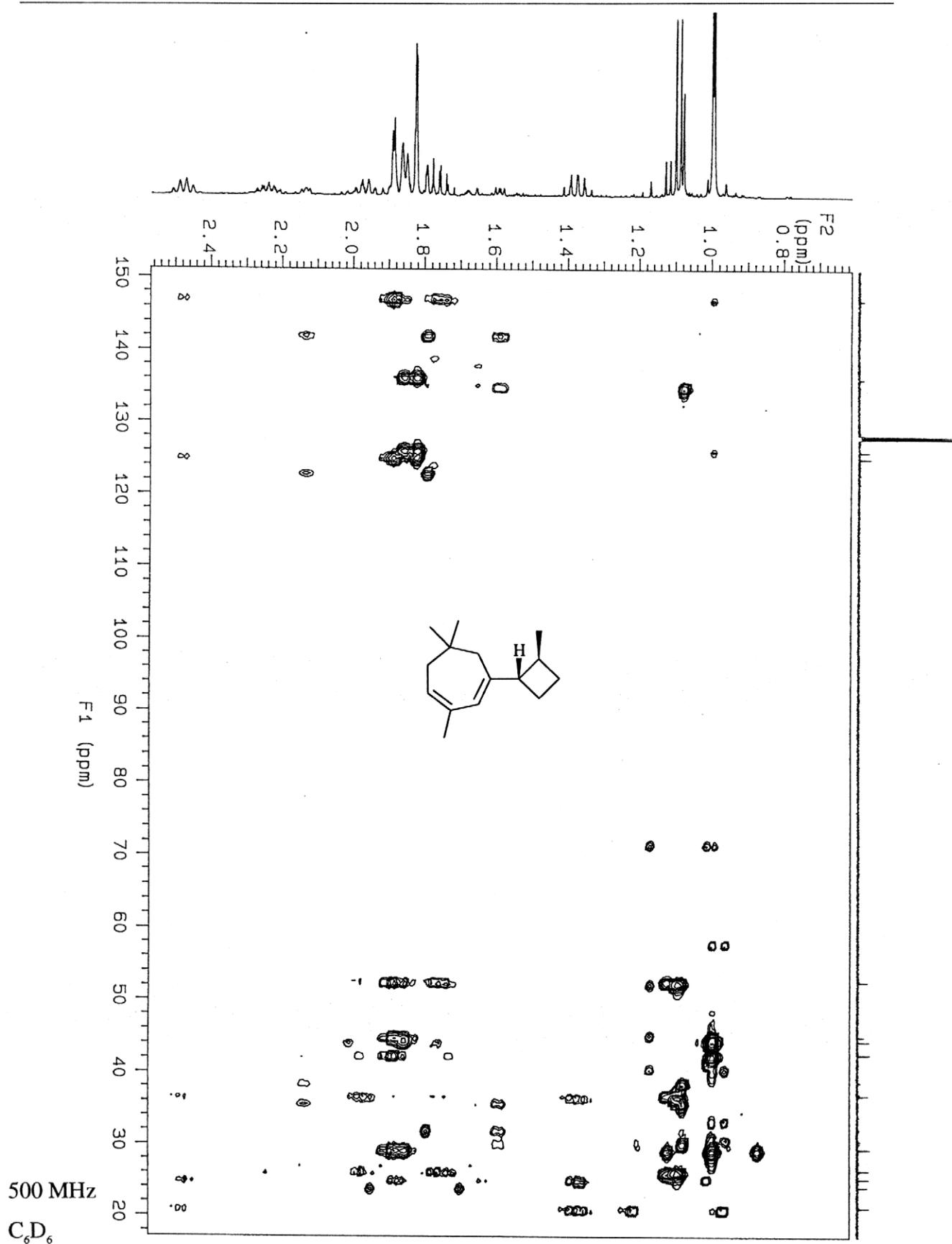


Abb. 109: COSY-Spektrum von 3,6,6-Trimethyl-1-(2-methyl-cyclobutyl)-cyclohepta-1,3-dien (123)



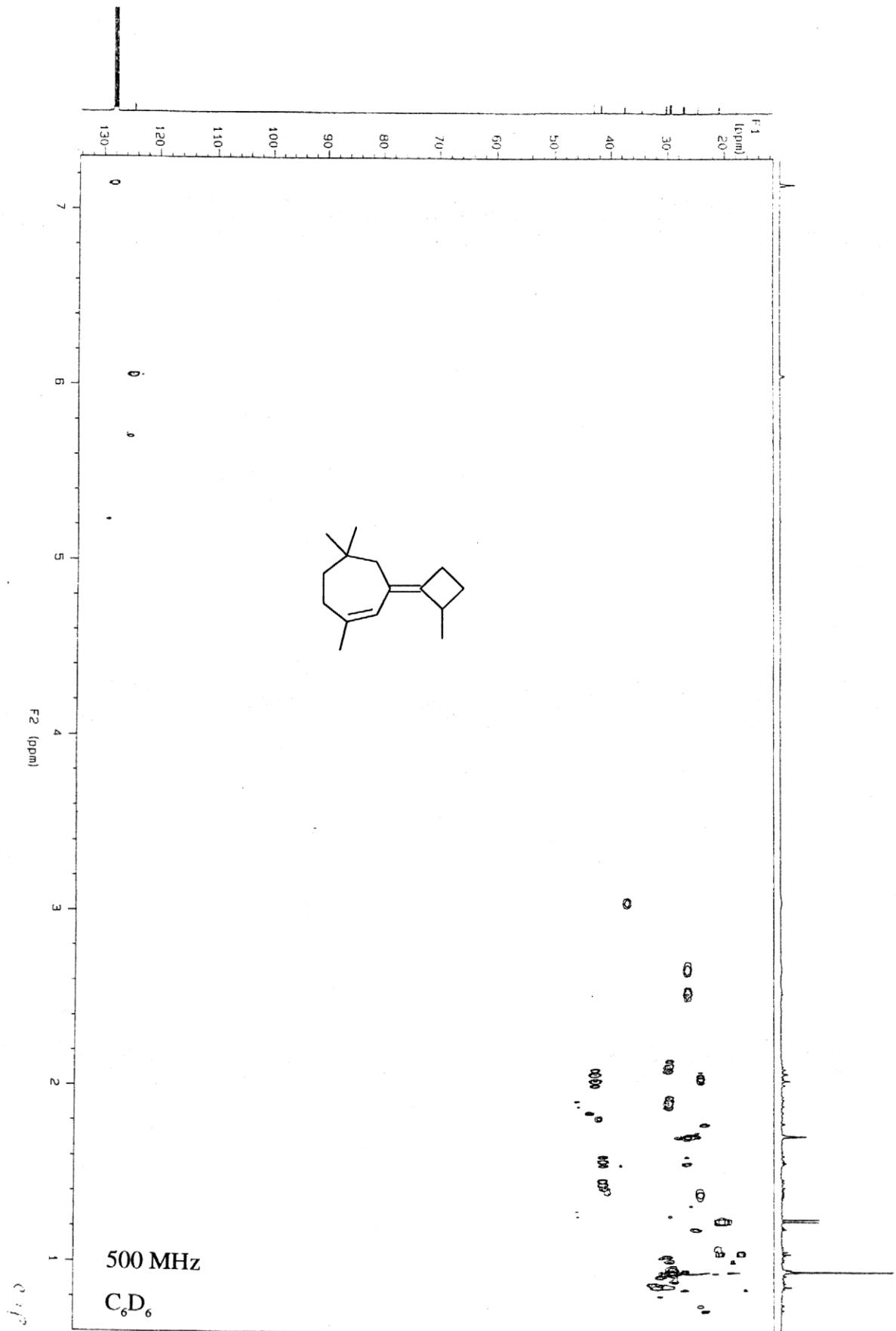


Abb. 111: HMBC-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (124)

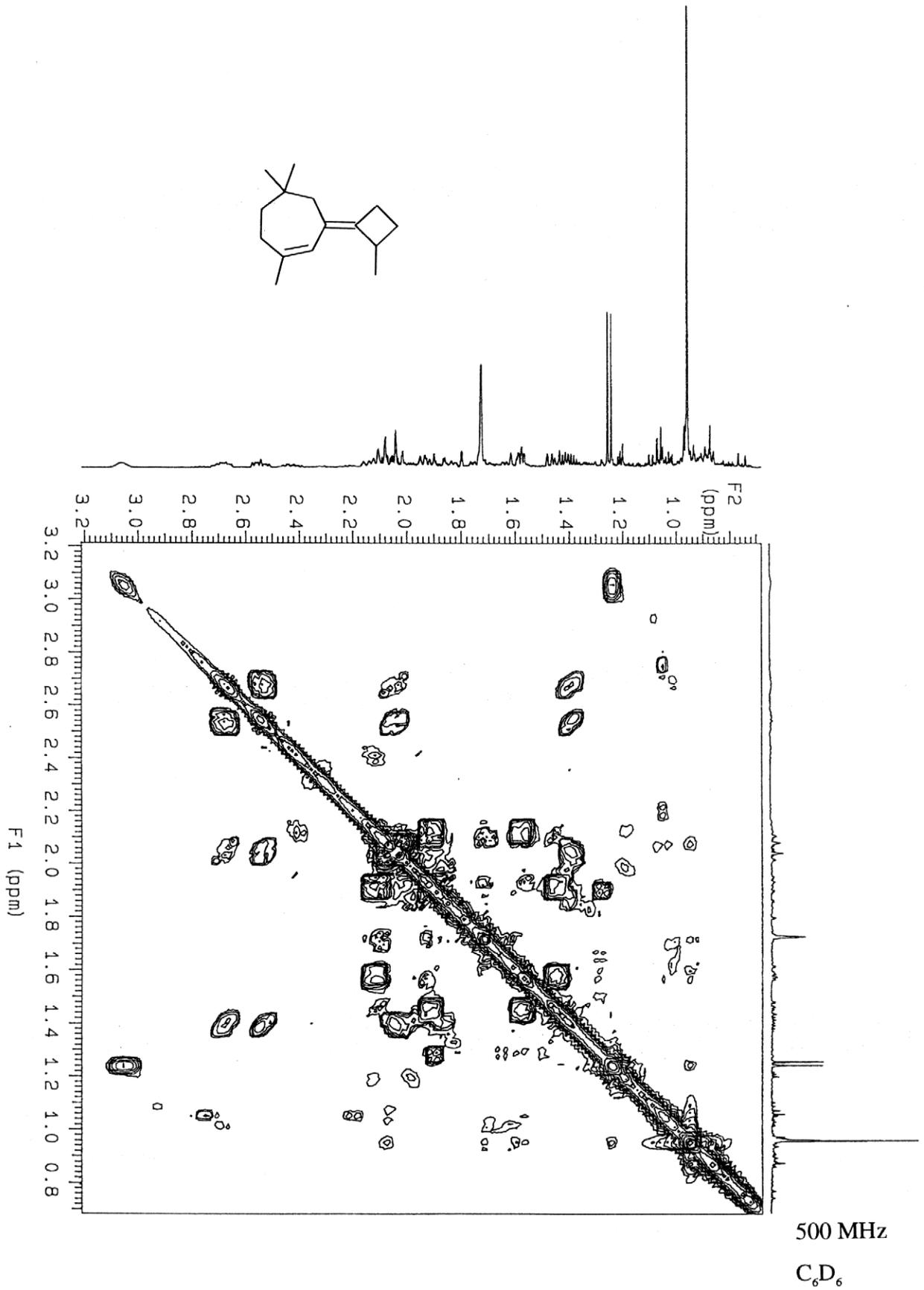


Abb. 112: COSY-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (124)

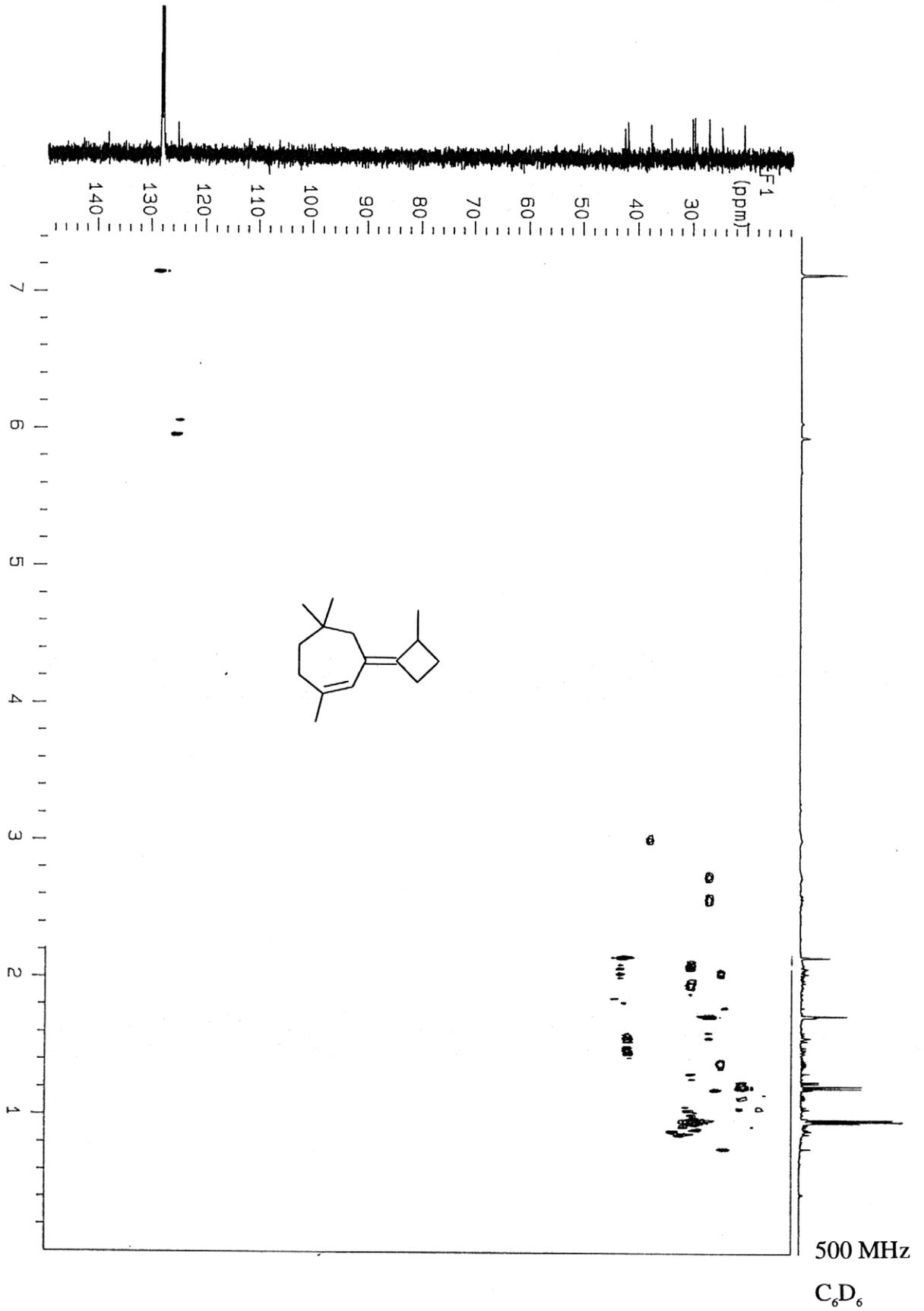


Abb. 113: HMQC-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (**125**)

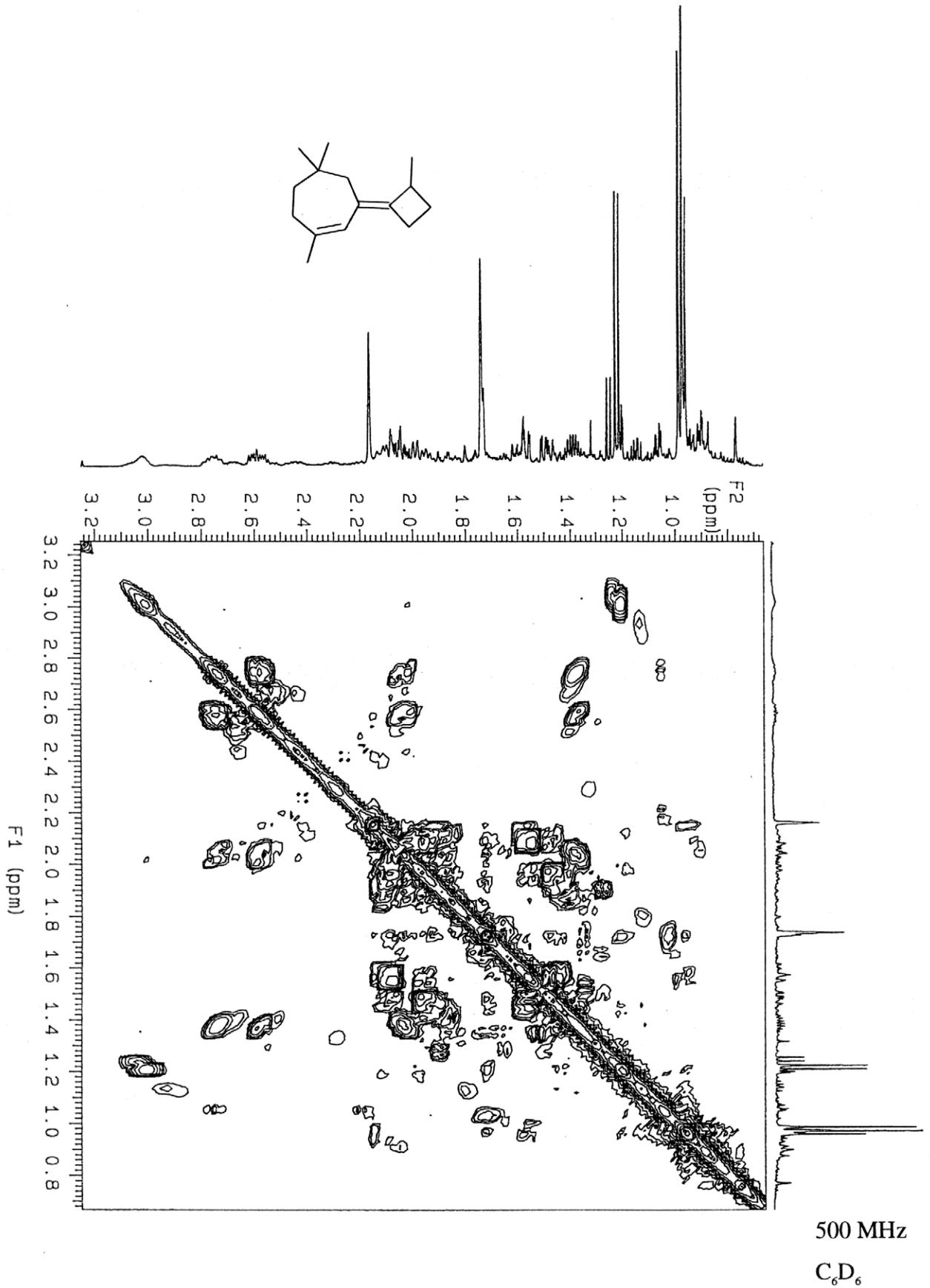


Abb. 114: COSY-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (125)

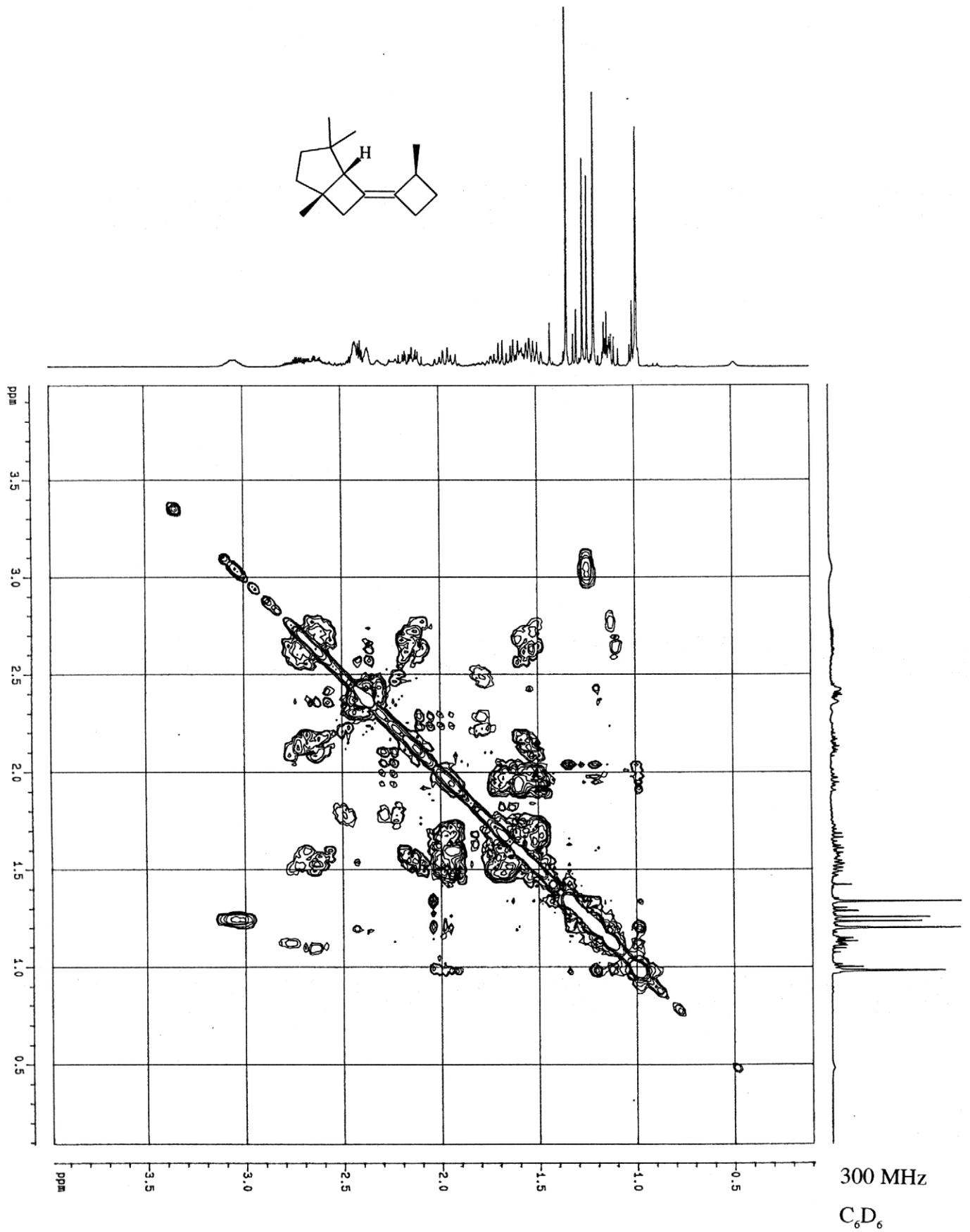


Abb. 115: HMQC-Spektrum von 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyliden)-bicyclo-[3.2.0]heptan ($^{132}/^{133}/^{134}/^{135}$)

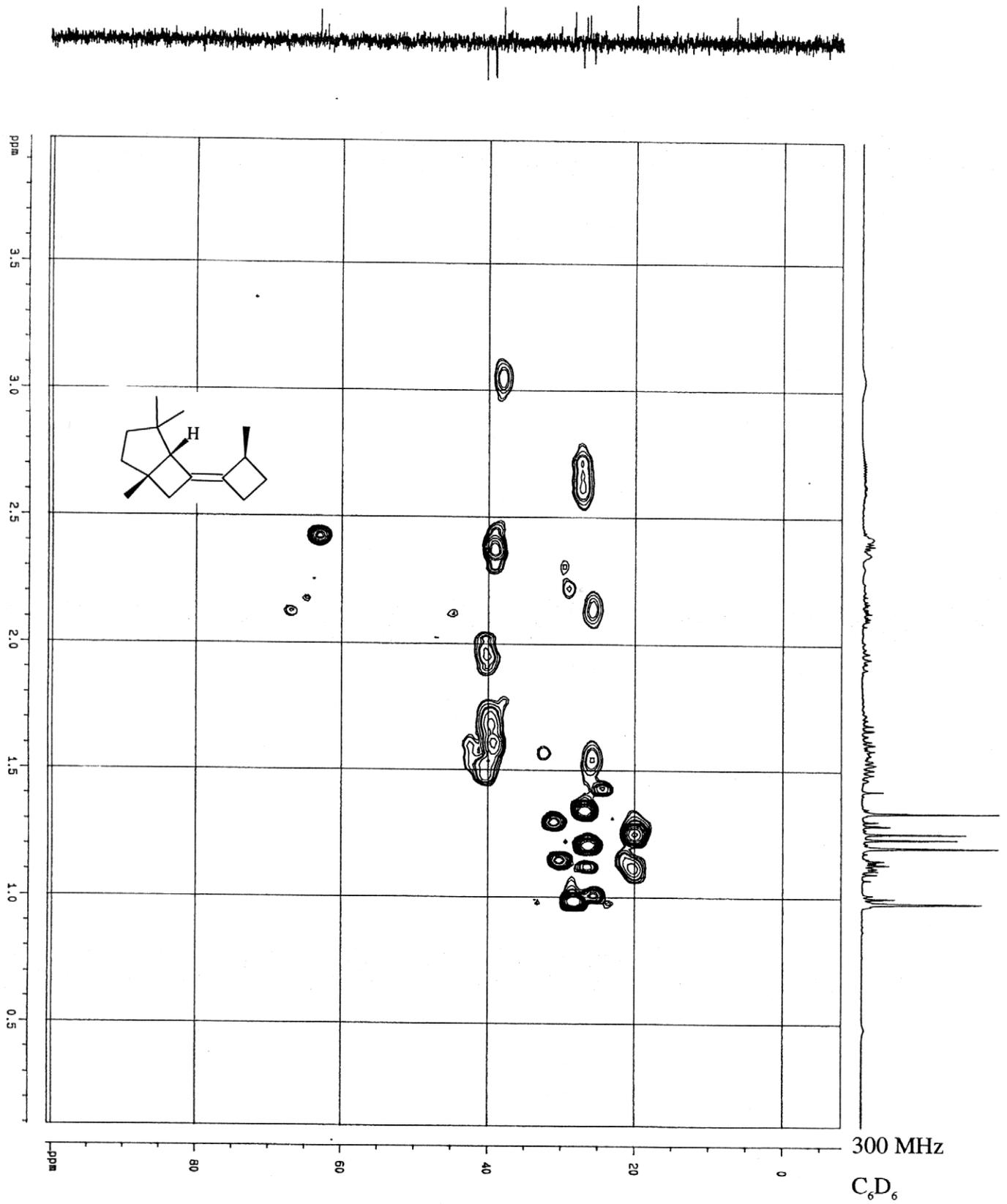


Abb. 116: COSY-Spektrum von 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyliden)-bicyclo-[3.2.0]heptan (132/133/134/135)

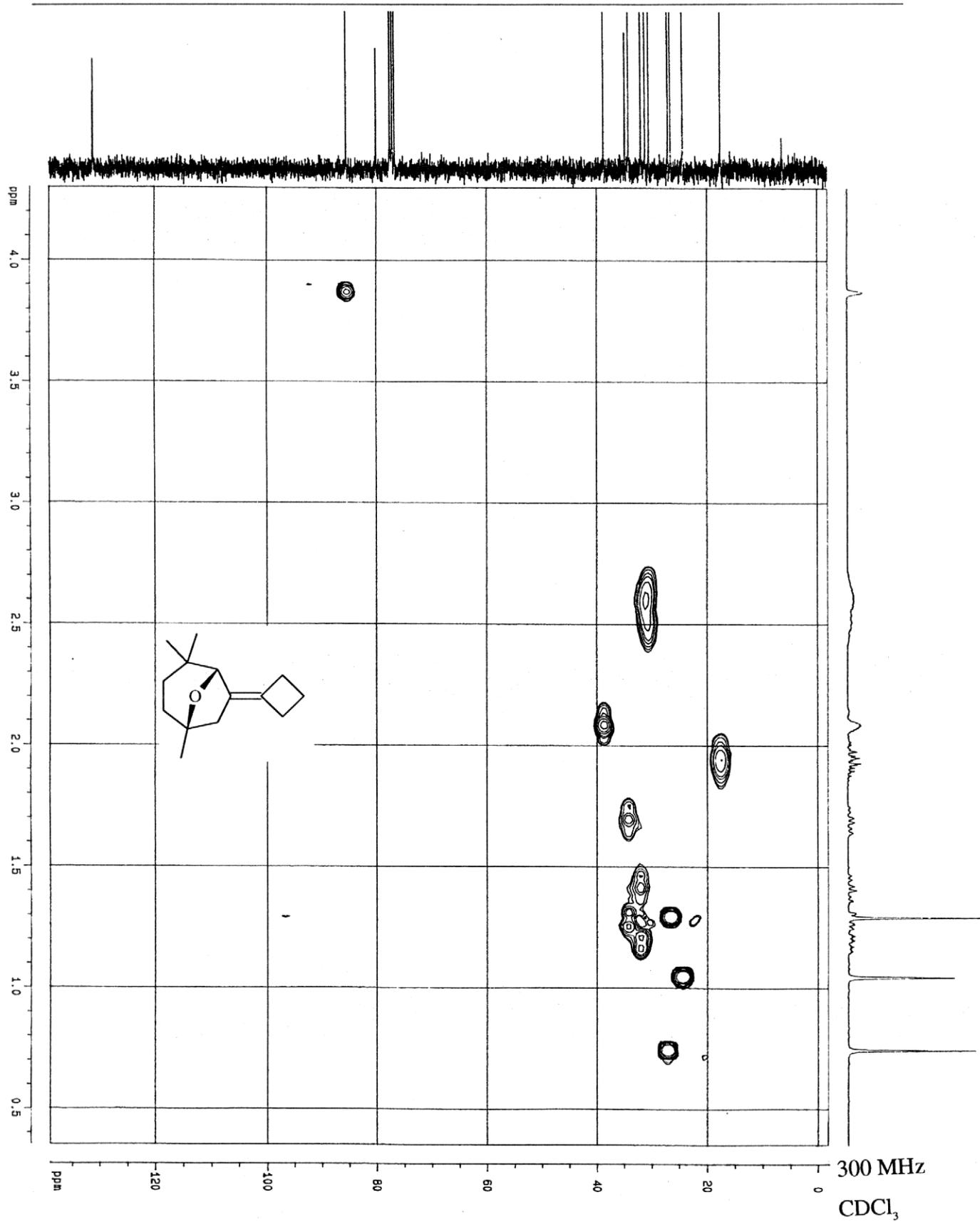


Abb. 117: HMQC-Spektrum von 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxa-bicyclo-[3.2.1]octan (**138**)

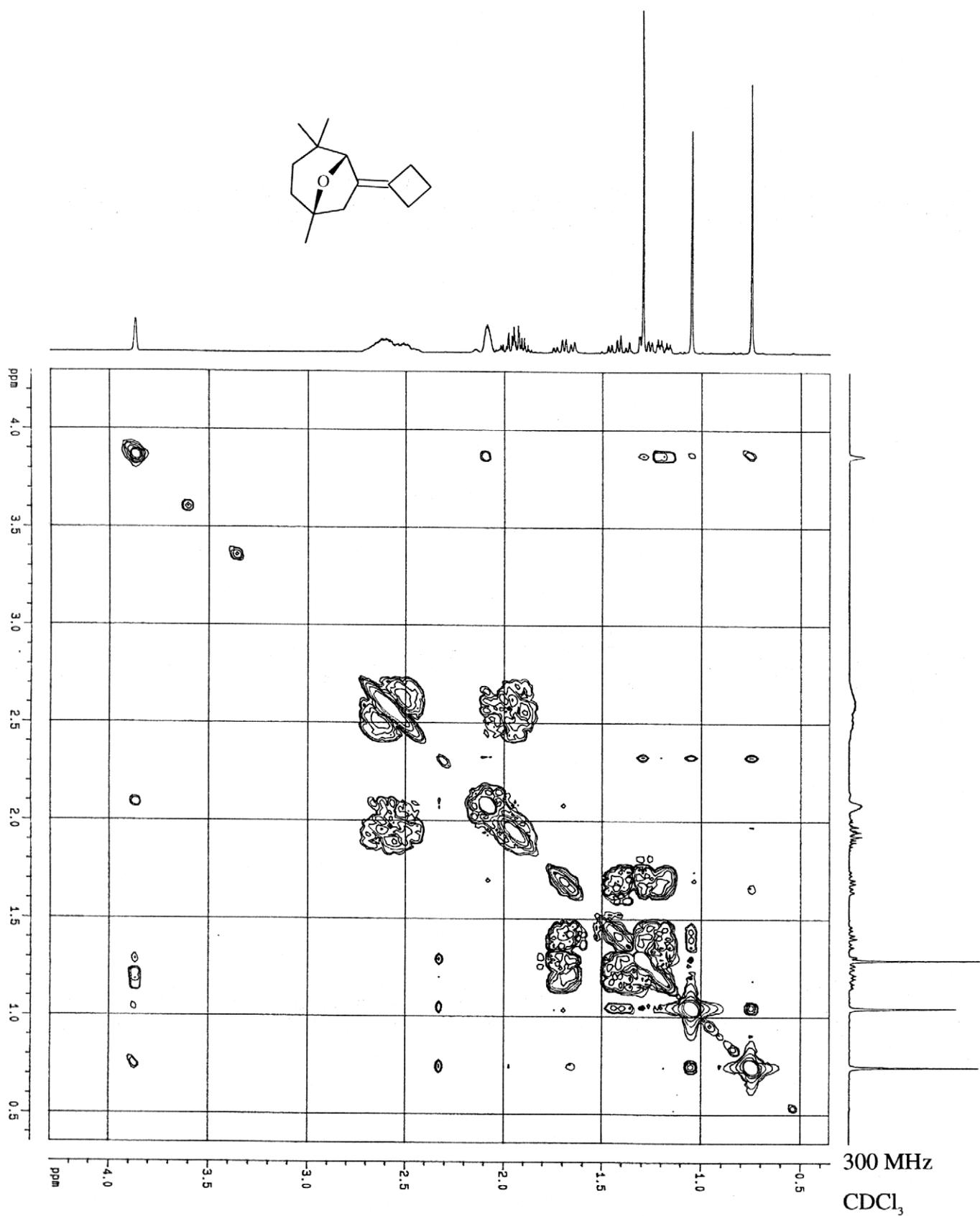


Abb. 118: COSY-Spektrum von 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxa-bicyclo-[3.2.1]octan (138)

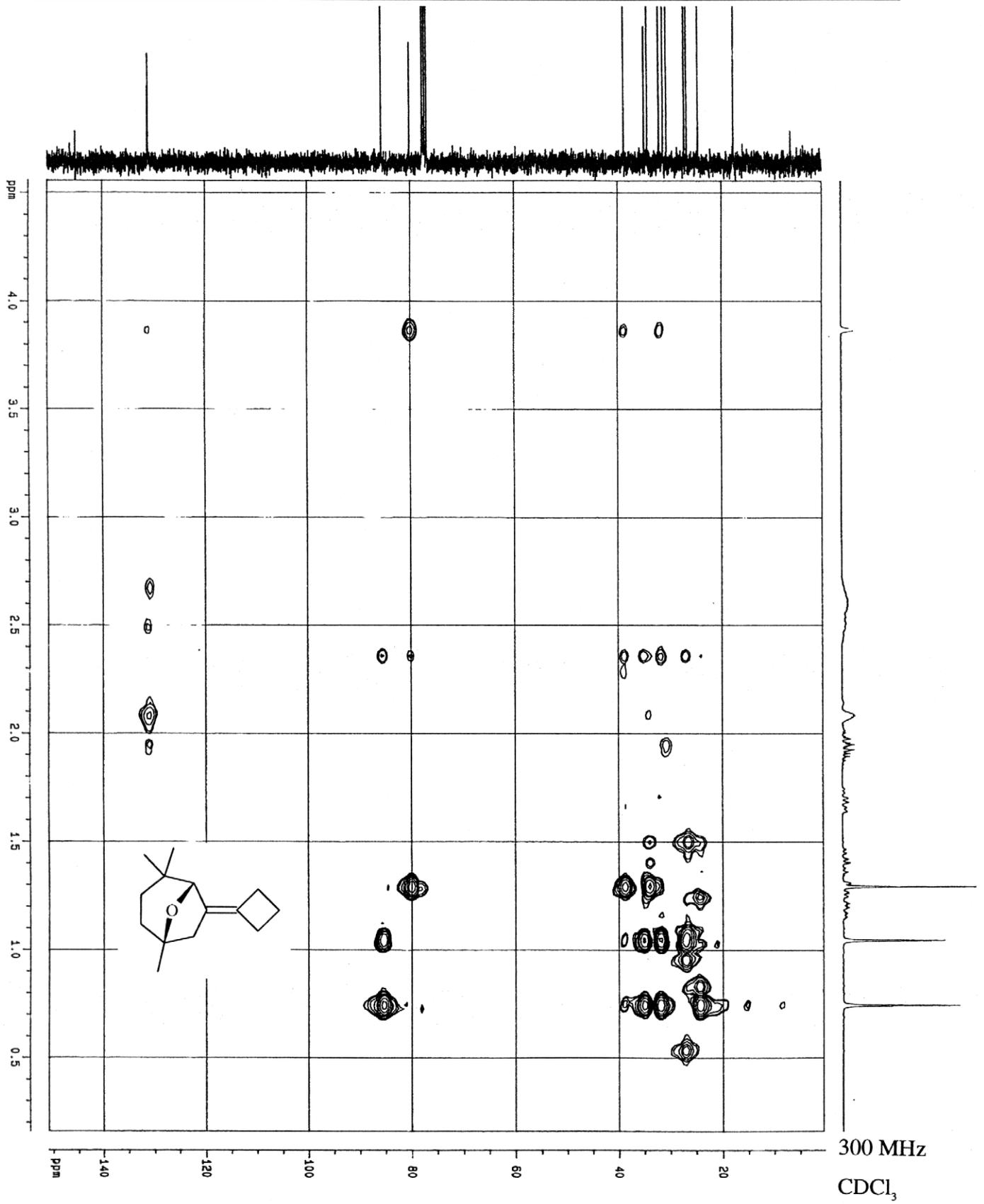


Abb. 119: HMBC-Spektrum von 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxa-bicyclo[3.2.1]-octan (**138**)

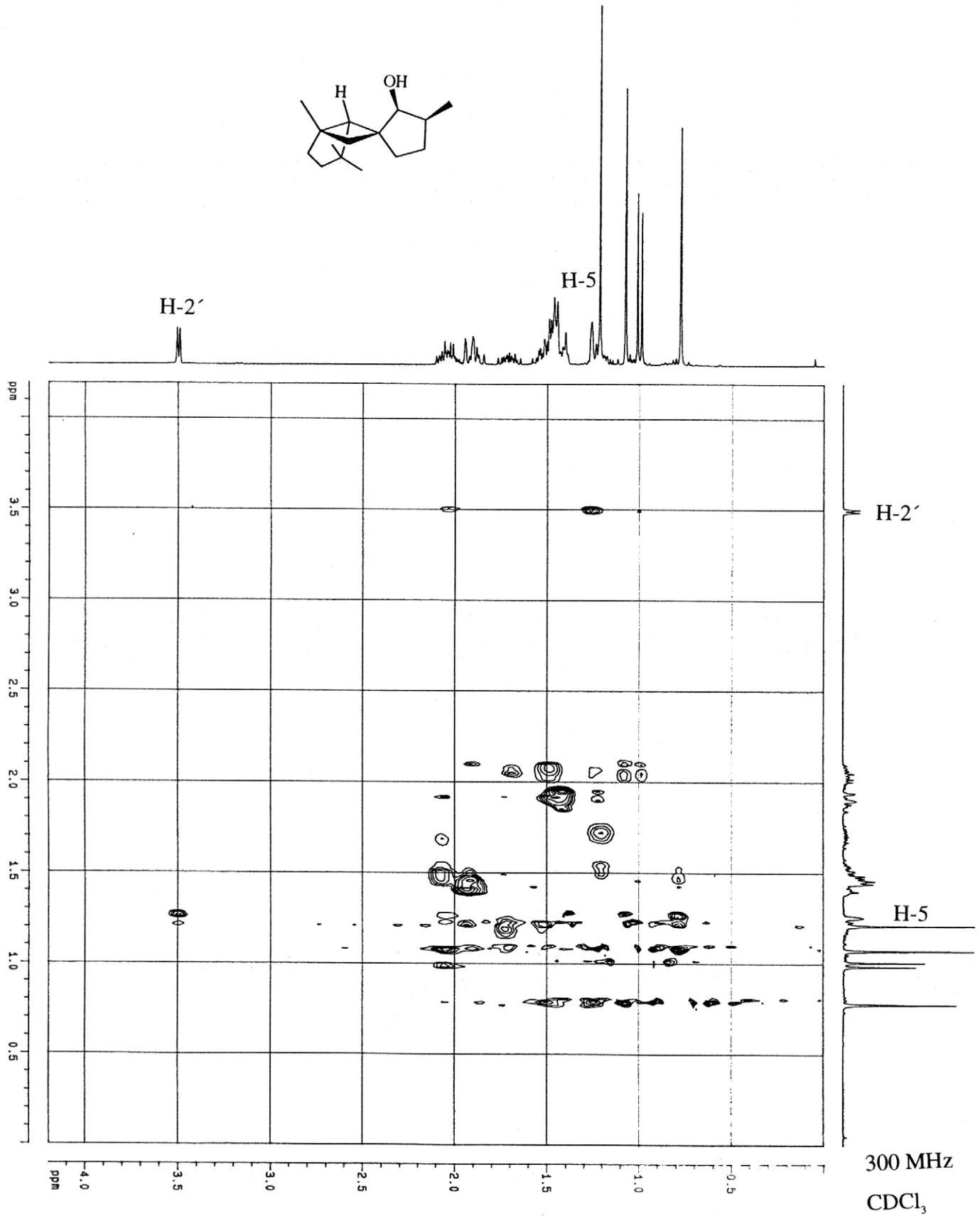


Abb. 120: NOESY-Spektrum von $(1R^*,5R^*,6R^*,2'R^*,3'R^*)$ -1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (**60**)

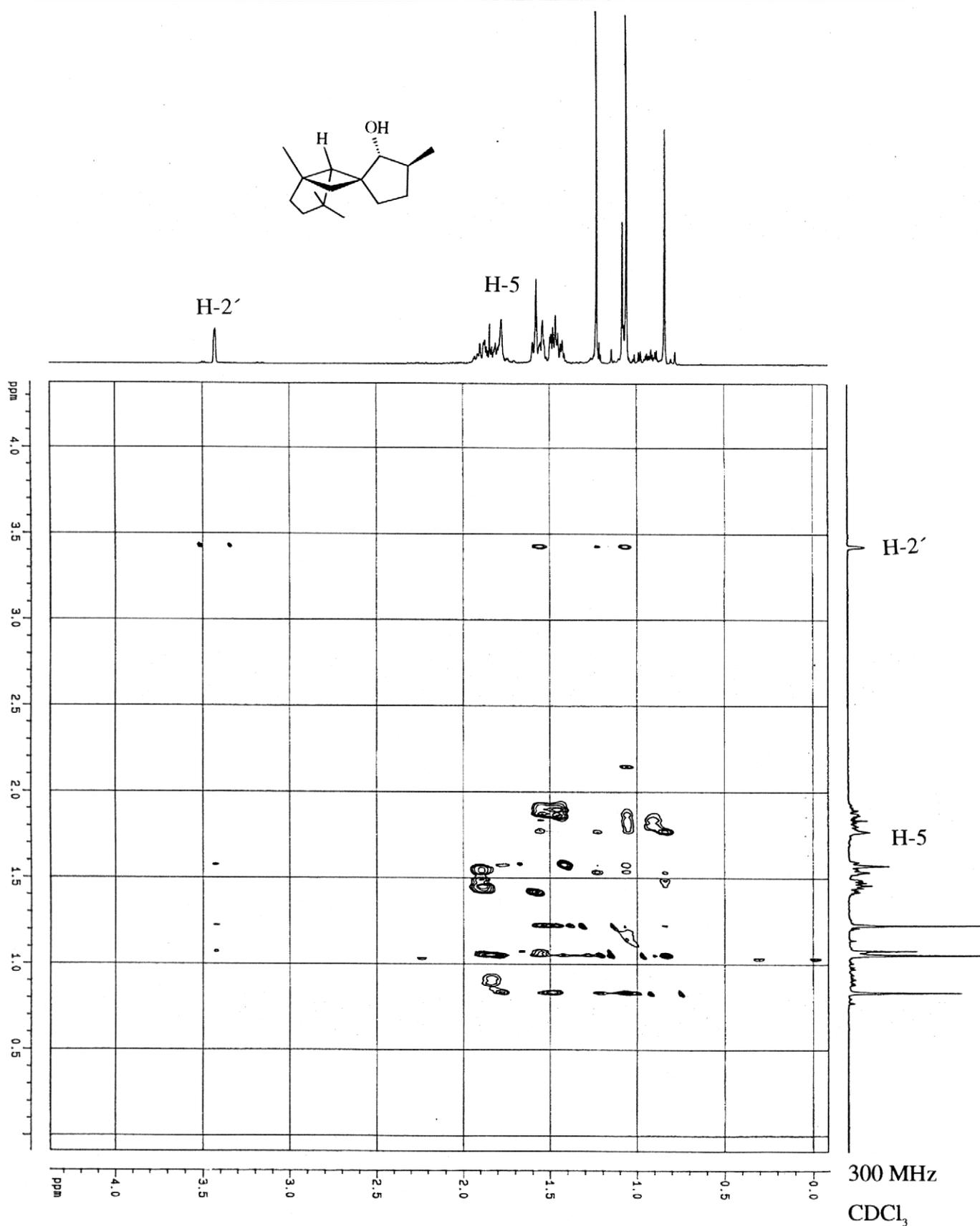


Abb. 121: NOESY-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**,2'*S**,3'*R**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (64)

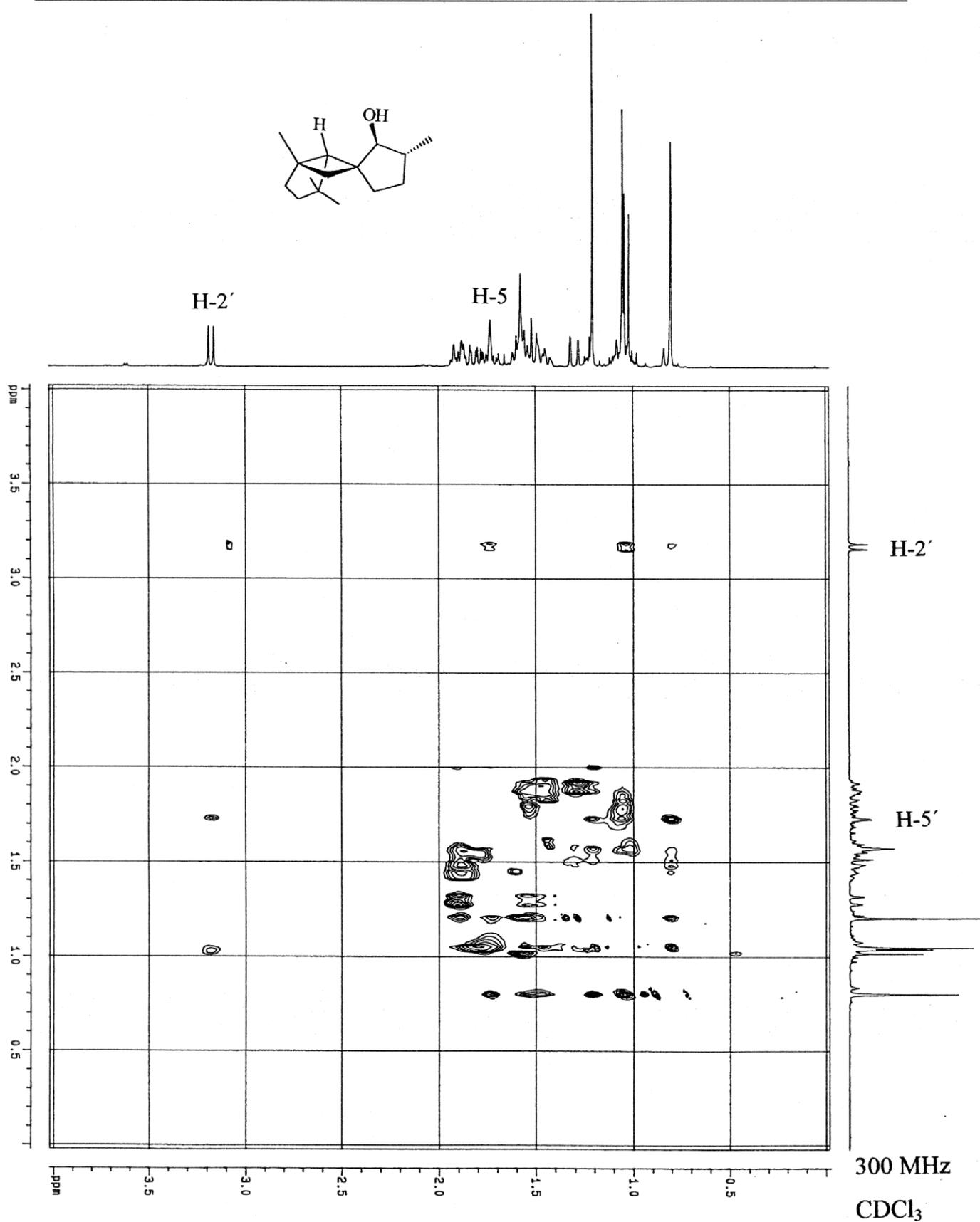


Abb. 122: NOESY-Spektrum von (1*R**,5*R**,6*R**,2'*R**,3'*S**)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (66)

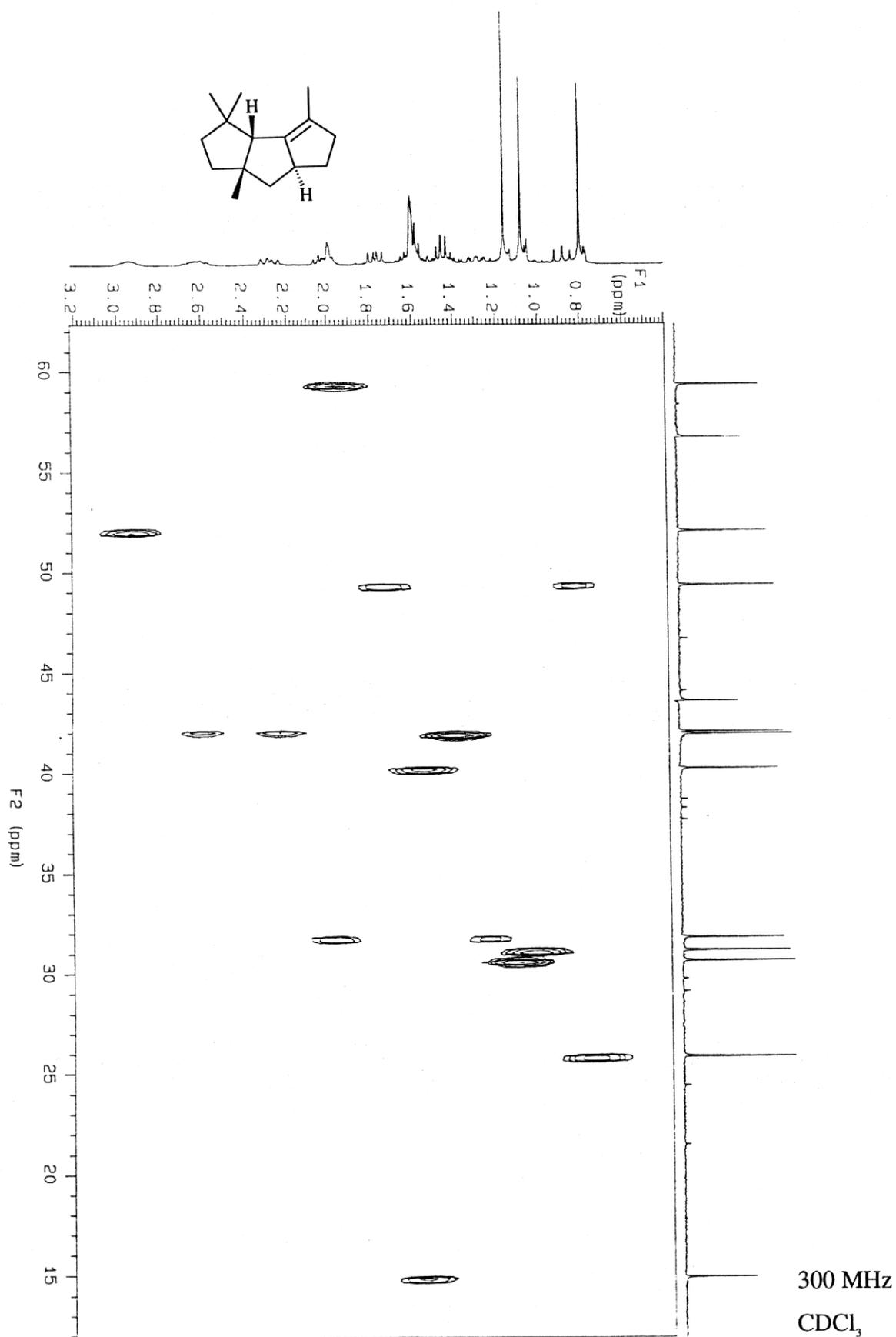


Abb. 123: HMQC-Spektrum von (3aR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**68**)

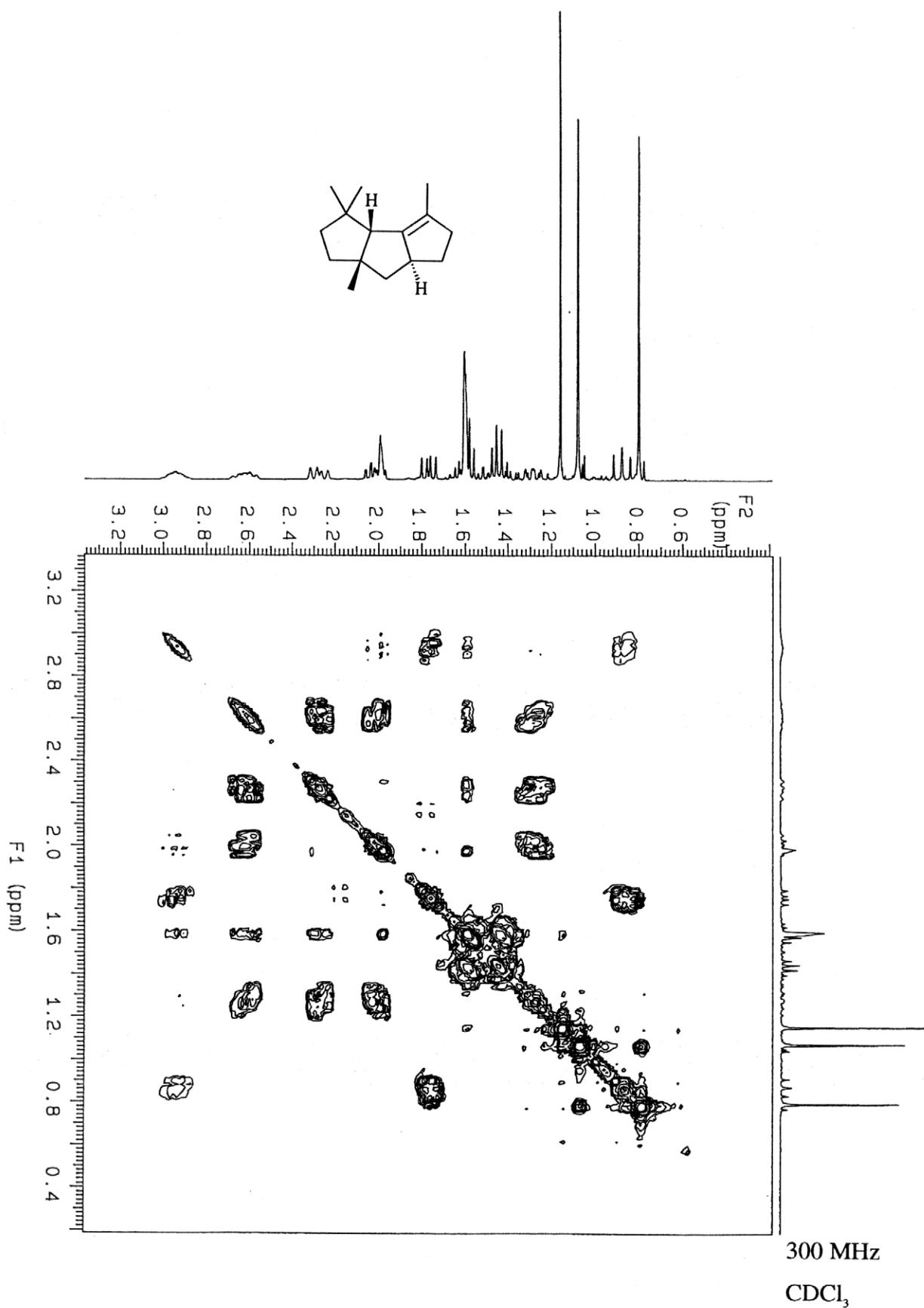


Abb. 124: COSY-Spektrum von (3aR*,6aR*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**68**)

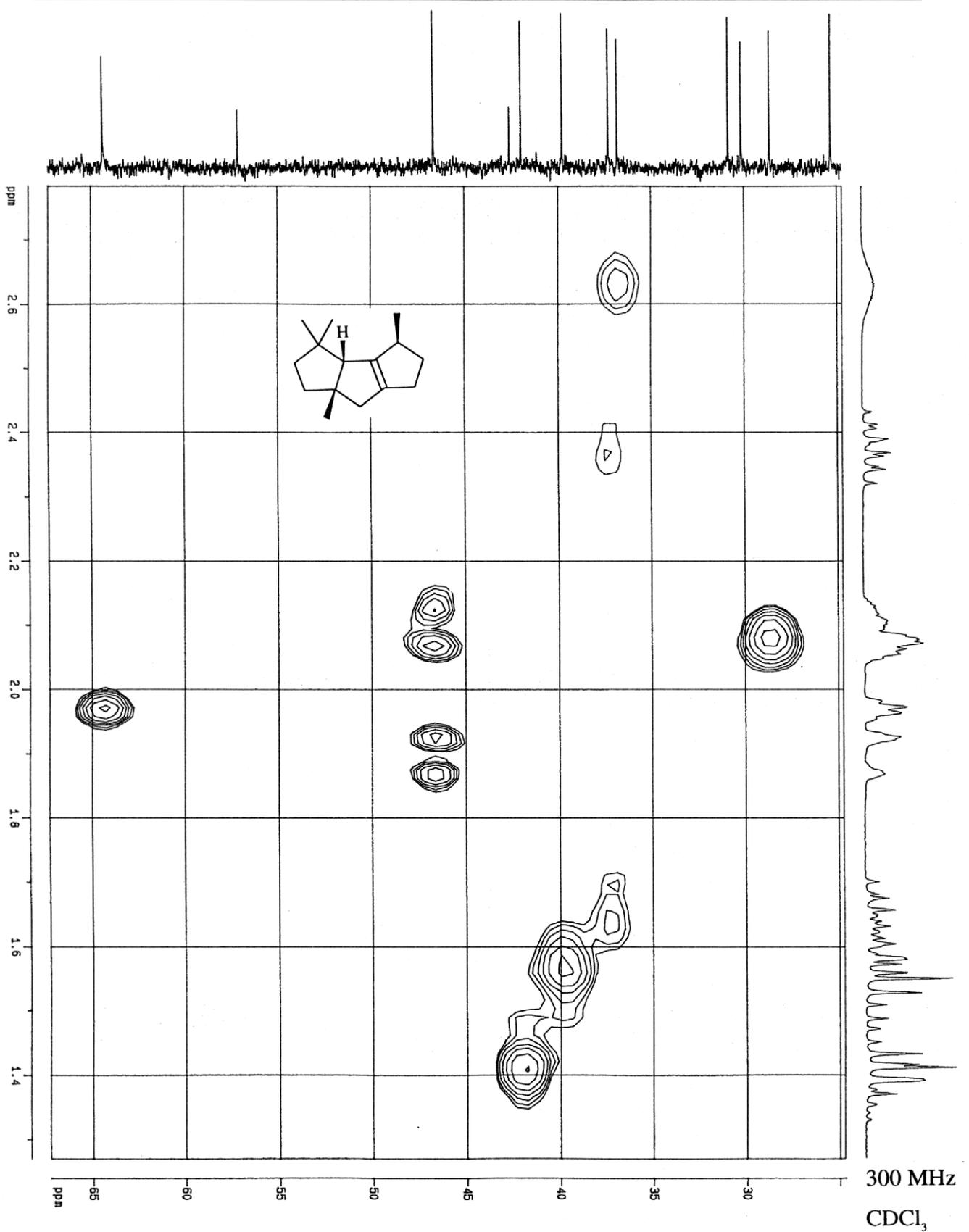


Abb. 125: HMBC-Spektrum von (3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**69**)

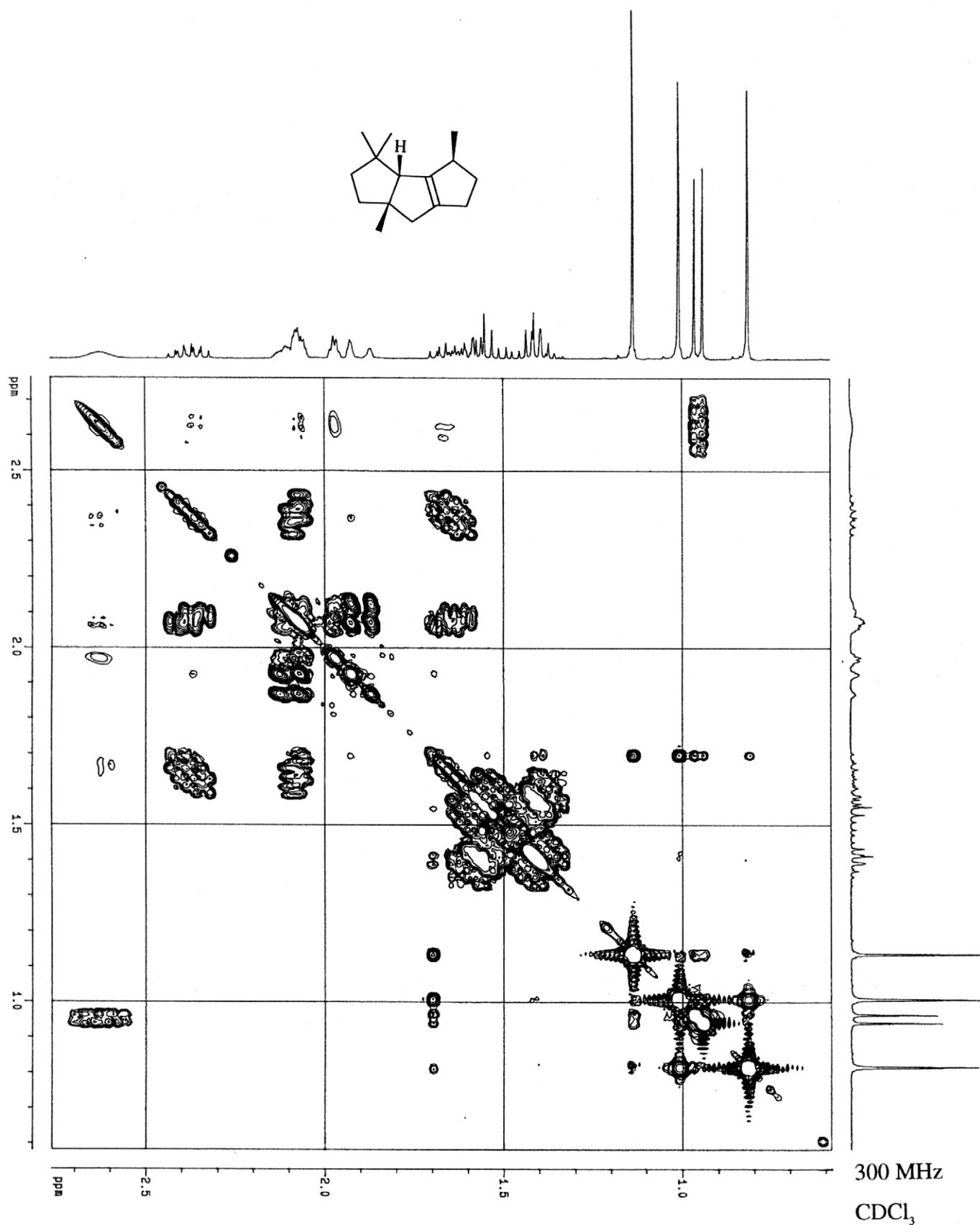


Abb. 126: COSY-Spektrum von (3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**69**)

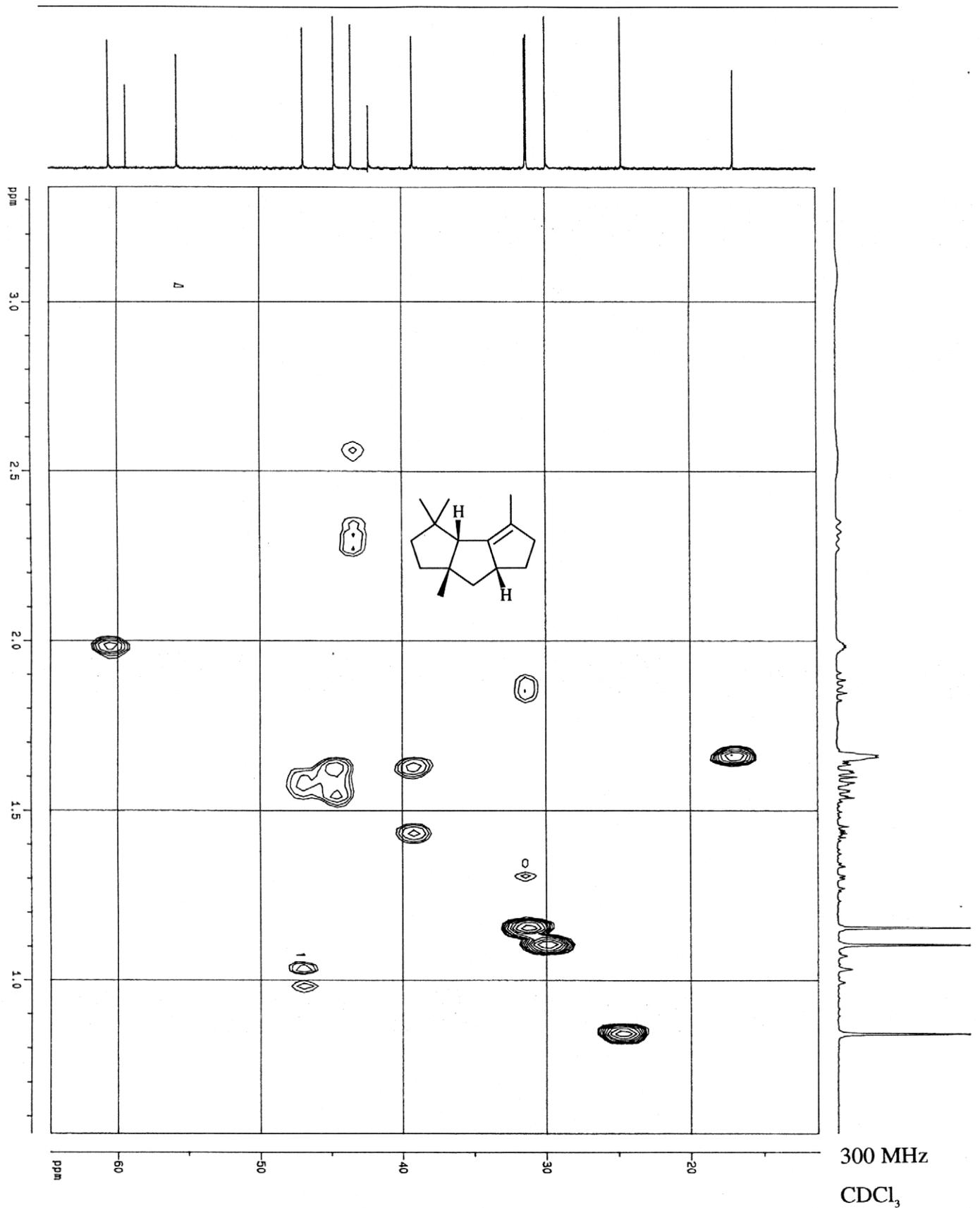


Abb. 127: HMBC-Spektrum von (3aR*,6aS*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**70**)

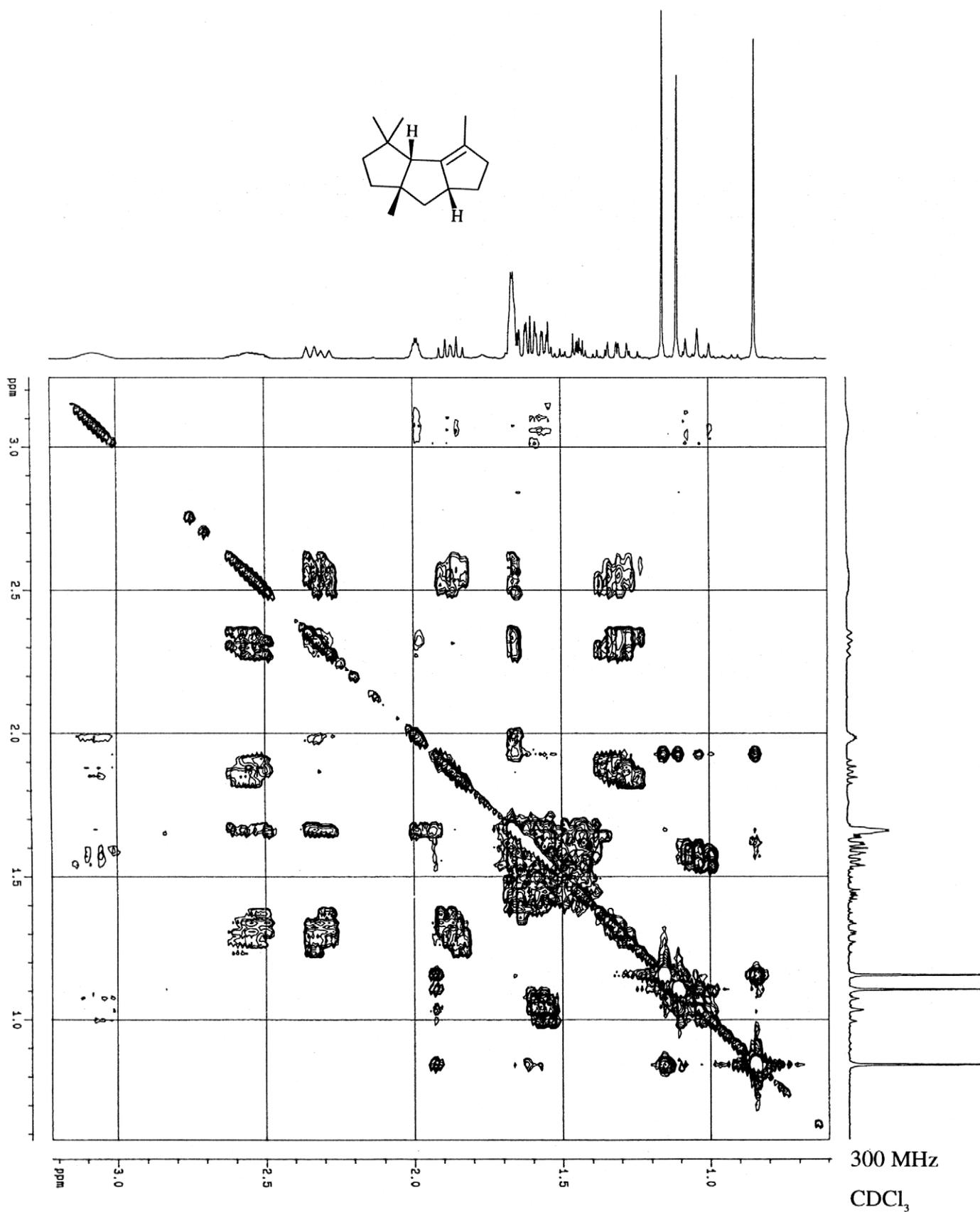


Abb. 128: COSY-Spektrum von (3aR*,6aS*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (70)

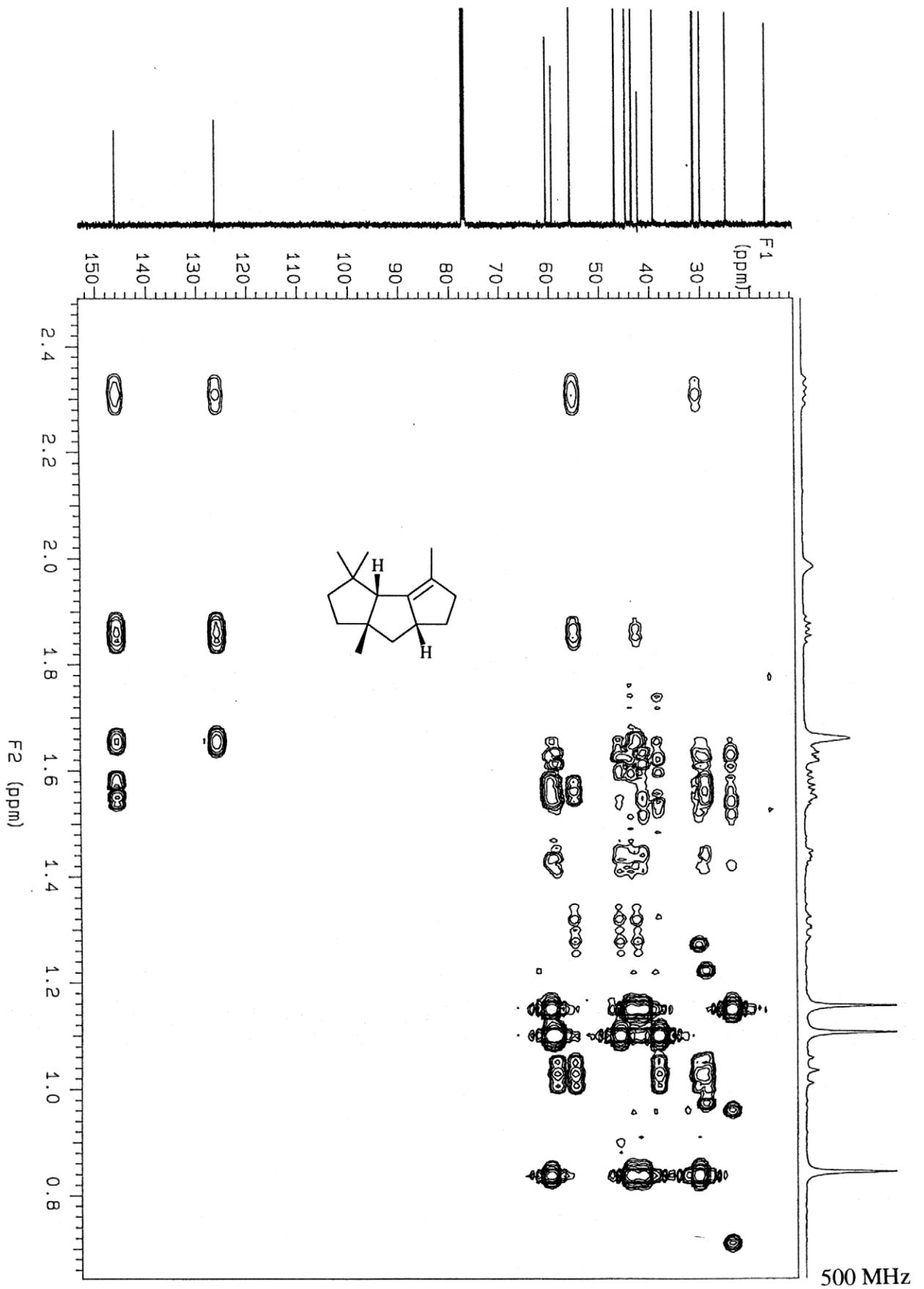


Abb. 129: HMBC-Spektrum von (3aR*,6aS*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**70**)

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

	Seite	
Abb. 1:	Kristallstruktur von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>R</i> *,3' <i>R</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (60)	40
Abb. 2:	Kristallstruktur von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>R</i> *,3' <i>S</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (66)	40
Abb. 3:	IR-Spektrum von 1,2,2-Trimethyl-cyclobutylchlorid (97)	91
Abb. 4:	IR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98a)	91
Abb. 5:	IR-Spektrum von (1 <i>R</i> *, 2 <i>R</i> *)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98b)	92
Abb. 6:	IR-Spektrum von 1,2,2-Trimethyl-cyclobutancarbonsäure (100)	92
Abb. 7:	IR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *)-1',4',4'-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (55)	93
Abb. 8:	IR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (56)	93
Abb. 9:	IR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *)-1,4,4-Trimethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (57)	94
Abb. 10:	IR-Spektrum von 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxa-bicyclo[3.2.1]octan (138)	94
Abb. 11:	IR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,3 <i>S</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (141) und (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,3 <i>R</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (142)	95
Abb. 12:	IR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *)-1,4,4,3',3'-Pentamethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (143)	95
Abb. 13:	IR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>R</i> *,3' <i>R</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (60)	96

Abb. 14:	IR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>S</i> *,3' <i>R</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (64)	96
Abb. 15:	IR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>R</i> *,3' <i>S</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (66)	97
Abb. 16:	IR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *)-2,1'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (104b)	97
Abb. 17:	IR-Spektrum von 2,2,1'-Trimethyl-bicyclobutyl-1-ol (105)	98
Abb. 18:	IR-Spektrum von (1' <i>R</i> *,2' <i>S</i> *)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (106a)	98
Abb. 19:	IR-Spektrum von (1' <i>R</i> *,2' <i>R</i> *)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (106b)	99
Abb. 20:	IR-Spektrum von (1' <i>R</i> *,2' <i>S</i> *)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (107a)	99
Abb. 21:	IR-Spektrum von (1' <i>R</i> *,2' <i>R</i> *)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (107b)	100
Abb. 22:	IR-Spektrum von (1 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,1' <i>S</i> *,2' <i>S</i> *)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (46) und (1 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,1' <i>R</i> *,2' <i>R</i> *)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (49)	100
Abb. 23:	IR-Spektrum von (1 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,1' <i>S</i> *,2' <i>R</i> *)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (47)	101
Abb. 24:	IR-Spektrum von (1 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,1' <i>R</i> *,2' <i>S</i> *)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (48)	101
Abb. 25:	IR-Spektrum von (3 <i>aR</i> *,6 <i>aS</i> *)-3 <i>a</i> ,6,6 <i>a</i> -Trimethyl-1,2,3,3 <i>a</i> ,4,6 <i>a</i> -hexahydro-pentalen (118)	102
Abb. 26:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (81a)	102
Abb. 27:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (81b)	103
Abb. 28:	¹ H-NMR-Spektrum von 1,2,2-Trimethyl-cyclobutylchlorid (97)	103
Abb. 29:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98a)	104

Abb. 30:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *, 2 <i>R</i> *)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98b)	104
Abb. 31:	¹ H-NMR-Spektrum von 1,2,2-Trimethyl-cyclobutancarbonsäure (100)	105
Abb. 32:	¹ H-NMR-Spektrum von 4,5-Dimethyl-hex-4-en-säure (102)	105
Abb. 33:	¹ H-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (55)	106
Abb. 34:	¹ H-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (56)	106
Abb. 35:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *)-1,4,4-Trimethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (57)	107
Abb. 36:	¹ H-NMR-Spektrum von 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxa-bicyclo[3.2.1]octan (138)	107
Abb. 37:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,3 <i>S</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (141) und (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,3 <i>R</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (142)	108
Abb. 38:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *)-1,4,4,3',3'-Pentamethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (143)	108
Abb. 39:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>R</i> *,3' <i>R</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (60)	109
Abb. 40:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>S</i> *,3' <i>R</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (64)	109
Abb. 41:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>R</i> *,3' <i>S</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (66)	110
Abb. 42:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *)-2,1'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (104b)	110
Abb. 43:	¹ H-NMR-Spektrum von 2,2,1'-Trimethyl-bicyclobutyl-1-ol (105)	111

Abb. 44:	¹ H-NMR-Spektrum von (1' <i>R</i> *,2' <i>S</i> *)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (106a)	111
Abb. 45:	¹ H-NMR-Spektrum von (1' <i>R</i> *,2' <i>R</i> *)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (106b)	112
Abb. 46:	¹ H-NMR-Spektrum von (1' <i>R</i> *,2' <i>S</i> *)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (107a)	112
Abb. 47:	¹ H-NMR-Spektrum von (1' <i>R</i> *,2' <i>R</i> *)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (107b)	113
Abb. 48:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,1' <i>S</i> *,2' <i>S</i> *)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (46) und (1 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,1' <i>R</i> *,2' <i>R</i> *)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (49)	113
Abb. 49:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,1' <i>S</i> *,2' <i>R</i> *)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (47)	114
Abb. 50:	¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,1' <i>R</i> *,2' <i>S</i> *)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (48)	114
Abb. 51:	¹ H-NMR-Spektrum von (3 <i>aR</i> *,6 <i>aS</i> *)-3 <i>a</i> ,6-Dimethyl-1,2,3,3 <i>a</i> ,4,6 <i>a</i> -hexahydro-pentalen (109)	115
Abb. 52:	¹ H-NMR-Spektrum von (3 <i>aR</i> *,6 <i>aS</i> *)-3 <i>a</i> ,6,6 <i>a</i> -Trimethyl-1,2,3,3 <i>a</i> ,4,6 <i>a</i> -hexahydro-pentalen (118)	115
Abb. 53:	¹ H-NMR-Spektrum von 1,1,3 <i>a</i> -Trimethyl-1,2,3,3 <i>a</i> ,4,5-hexahydro-pentalen (120)	116
Abb. 54:	¹ H-NMR-Spektrum von 2,6,6-Trimethyl-4-(2-methylcyclobutyl)-cyclohepta-1,4-dien (122)	116
Abb. 55:	¹ H-NMR-Spektrum von 3,6,6-Trimethyl-1-(2-methyl-cyclobutyl)-cyclohepta-1,3-dien (123)	117
Abb. 56:	¹ H-NMR-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutylyliden)-cyclohept-1-en (124)	117
Abb. 57:	¹ H-NMR-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutylyliden)-cyclohept-1-en (125)	118

Abb. 58:	¹ H-NMR-Spektrum von 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]hept-6-en (130 und 131)	118
Abb. 59:	¹ H-NMR-Spektrum von 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyliden)-bicyclo[3.2.0]heptan (132/133/134/135)	119
Abb. 60:	¹ H-NMR-Spektrum von (3 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,7 <i>aR</i> *)-3,3,4,7 <i>a</i> -Tetramethyl-2,3,3 <i>a</i> ,4,5,6,7,7 <i>a</i> -octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (67) und (3 <i>R</i> *,6 <i>aR</i> *,7 <i>aR</i> *)-3,3,4,7 <i>a</i> -Tetramethyl-2,3,3 <i>a</i> ,5,6,6 <i>a</i> ,7,7 <i>a</i> -octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (68)	119
Abb. 61:	¹ H-NMR-Spektrum von (3 <i>R</i> *,6 <i>aR</i> *,7 <i>aR</i> *)-3,3,4,7 <i>a</i> -Tetramethyl-2,3,3 <i>a</i> ,5,6,6 <i>a</i> ,7,7 <i>a</i> -octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (68)	120
Abb. 62:	¹ H-NMR-Spektrum von (3 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,7 <i>aR</i> *)-3,3,4,7 <i>a</i> -Tetramethyl-2,3,3 <i>a</i> ,4,5,6,7,7 <i>a</i> -octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (69)	120
Abb. 63:	¹ H-NMR-Spektrum von (3 <i>R</i> *,6 <i>aS</i> *,7 <i>aR</i> *)-3,3,4,7 <i>a</i> -Tetramethyl-2,3,3 <i>a</i> ,5,6,6 <i>a</i> ,7,7 <i>a</i> -octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (70)	121
Abb. 64:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (81a)	121
Abb. 65:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *)-2-Methyl-cyclobutancarbonsäure (81b)	122
Abb. 66:	¹³ C-NMR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-2-methylencyclobutan (91)	122
Abb. 67:	¹³ C-NMR-Spektrum von 1,4-Dichlor-3,4-dimethyl-pentan (96)	123
Abb. 68:	¹³ C-NMR-Spektrum von 1,2,2-Trimethyl-cyclobutylchlorid (97)	123
Abb. 69:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98a)	124
Abb. 70:	¹³ C-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *, 2 <i>R</i> *)-1,2-Dimethyl-cyclobutancarbonsäure (98b)	124
Abb. 71:	¹³ C-NMR-Spektrum von 1,2,2-Trimethyl-cyclobutancarbonsäure (100)	125
Abb. 72:	¹³ C-NMR-Spektrum von 4,5-Dimethylhex-4-en-säure (102)	125
Abb. 73:	¹³ C-NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *, 6 <i>R</i> *)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (55)	126

Abb. 74:	^{13}C -NMR-Spektrum von 2,2-Spiro-cyclobutyl-3,3-spiro-[(1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *)-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6,6-yl]-oxiran (56)	126
Abb. 75:	^{13}C -NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *)-1,4,4-Trimethylspiro-{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (57)	127
Abb. 76:	^{13}C -NMR-Spektrum von 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxa-bicyclo[3.2.1]octan (138)	127
Abb. 77:	^{13}C -NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,3 <i>S</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro-{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (141) und (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,3 <i>R</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (142)	128
Abb. 78:	^{13}C -NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *)-1,4,4,3',3'-Pentamethylspiro-{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-on} (143)	128
Abb. 79:	^{13}C -NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>R</i> *,3' <i>R</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (60)	129
Abb. 80:	^{13}C -NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>S</i> *,3' <i>R</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (64)	129
Abb. 81:	^{13}C -NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>R</i> *,3' <i>S</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (66)	130
Abb. 82:	^{13}C -NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *)-2,1'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (104b)	130
Abb. 83:	^{13}C -NMR-Spektrum von 2,2,1'-Trimethyl-bicyclobutyl-1-ol (105)	131
Abb. 84:	^{13}C -NMR-Spektrum von (1' <i>R</i> *,2' <i>S</i> *)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (106a)	131
Abb. 85:	^{13}C -NMR-Spektrum von (1' <i>R</i> *,2' <i>R</i> *)-2'-Methyl-bicyclobutyl-1-ol (106b)	132
Abb. 86:	^{13}C -NMR-Spektrum von (1' <i>R</i> *,2' <i>S</i> *)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (107a)	132
Abb. 87:	^{13}C -NMR-Spektrum von (1' <i>R</i> *,2' <i>R</i> *)-1',2'-Dimethyl-bicyclobutyl-1-ol (107b)	133

- Abb. 88: ^{13}C -NMR-Spektrum von (1*S**,5*S**,6*S**,1'*S**,2'*S**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**46**) und (1*S**,5*S**,6*S**,1'*R**,2'*R**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**49**) 133
- Abb. 89: ^{13}C -NMR-Spektrum von (1*S**,5*S**,6*S**,1'*S**,2'*R**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**47**) 134
- Abb. 90: ^{13}C -NMR-Spektrum von (1*S**,5*S**,6*S**,1'*R**,2'*S**)-1,4,4-Trimethyl-6-(2'-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**48**) 134
- Abb. 91: ^{13}C -NMR-Spektrum von (3*aR**,6*aS**)-3*a*,6,6*a*-Trimethyl-1,2,3,3*a*,4,6*a*-hexahydro-pentalen (**118**) 135
- Abb. 92: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,1,3*a*-Trimethyl-1,2,3,3*a*,4,5-hexahydro-pentalen (**120**) 135
- Abb. 93: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,6,6-Trimethyl-4-(2-methylcyclobutyl)-cyclohepta-1,4-dien (**122**) 136
- Abb. 94: ^{13}C -NMR-Spektrum von 3,6,6-Trimethyl-1-(2-methyl-cyclobutyl)-cyclohepta-1,3-dien (**123**) 136
- Abb. 95: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (**124**) 137
- Abb. 96: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (**125**) 137
- Abb. 97: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyl)-bicyclo[3.2.0]hept-6-en (**130** und **131**) 138
- Abb. 98: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyliden)-bicyclo[3.2.0]heptan (**132/133/134/135**) 138
- Abb. 99: ^{13}C -NMR-Spektrum von (3*aR**,4*R**,7*aR**)-3,3,4,7*a*-Tetramethyl-2,3,3*a*,4,5,6,7,7*a*-octahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]pentalen (**67**) und (3*aR**,6*aR**,7*aR**)-3,3,4,7*a*-Tetramethyl-2,3,3*a*,5,6,6*a*,7,7*a*-octahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]pentalen (**68**) 139
- Abb. 100: ^{13}C -NMR-Spektrum von (3*aR**,6*aR**,7*aR**)-3,3,4,7*a*-Tetramethyl-2,3,3*a*,5,6,6*a*,7,7*a*-octahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]pentalen (**68**) 139

Abb. 101:	^{13}C -NMR-Spektrum von (3aR*,4R*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (69)	140
Abb. 102:	^{13}C -NMR-Spektrum von (3aR*,6aS*,7aR*)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]pentalen (70)	140
Abb. 103:	HMQC-Spektrum von 1,1,3a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (120)	141
Abb. 104:	COSY-Spektrum von 1,1,3a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (120)	142
Abb. 105:	HMBC-Spektrum von 1,1,3a-Trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-pentalen (120)	143
Abb. 106:	HMQC-Spektrum von 2,6,6-Trimethyl-4-(2-methylcyclobutyl)-cyclohepta-1,4-dien (122)	144
Abb. 107:	COSY-Spektrum von 2,6,6-Trimethyl-4-(2-methylcyclobutyl)-cyclohepta-1,4-dien (122)	145
Abb. 108:	HMQC-Spektrum von 3,6,6-Trimethyl-1-(2-methyl-cyclobutyl)-cyclohepta-1,3-dien (123)	146
Abb. 109:	COSY-Spektrum von 3,6,6-Trimethyl-1-(2-methyl-cyclobutyl)-cyclohepta-1,3-dien (123)	147
Abb. 110:	HMBC-Spektrum von 3,6,6-Trimethyl-1-(2-methyl-cyclobutyl)-cyclohepta-1,3-dien (123)	148
Abb. 111:	HMQC-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (124)	149
Abb. 112:	COSY-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (124)	150
Abb. 113:	HMQC-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (125)	151
Abb. 114:	COSY-Spektrum von 1,5,5-Trimethyl-3-(2-methyl-cyclobutyliden)-cyclohept-1-en (125)	152
Abb. 115:	HMQC-Spektrum von 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyliden)-bicyclo[3.2.0]heptan (132/133/134/135)	153

Abb. 116:	COSY-Spektrum von 1,4,4-Trimethyl-6-(2-methyl-cyclobutyliden)-bicyclo[3.2.0]heptan (132/133/134/135)	154
Abb. 117:	HMQC-Spektrum von 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]octan (138)	155
Abb. 118:	COSY-Spektrum von 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]octan (138)	156
Abb. 119:	HMBC-Spektrum von 6-Cyclobutyliden-1,4,4-trimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]octan (138)	157
Abb. 120:	NOESY-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>R</i> *,3' <i>R</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol}(60)	158
Abb. 121:	NOESY-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>S</i> *,3' <i>R</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (64)	159
Abb. 122:	NOESY-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,2' <i>R</i> *,3' <i>S</i> *)-1,4,4,3'-Tetramethylspiro{bicyclo[3.2.0]heptan-6,1'-cyclopentan-2'-ol} (66)	160
Abb. 123:	HMQC-Spektrum von (3 <i>aR</i> *,6 <i>aR</i> *,7 <i>aR</i> *)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3 <i>a</i> ,5,6,6 <i>a</i> ,7,7 <i>a</i> -octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (68)	161
Abb. 124:	COSY-Spektrum von (3 <i>aR</i> *,6 <i>aR</i> *,7 <i>aR</i> *)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3 <i>a</i> ,5,6,6 <i>a</i> ,7,7 <i>a</i> -octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (68)	162
Abb. 125:	HMQC-Spektrum von (3 <i>aR</i> *,4 <i>R</i> *,7 <i>aR</i> *)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3 <i>a</i> ,4,5,6,7,7 <i>a</i> -octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (69)	163
Abb. 126:	COSY-Spektrum von (3 <i>aR</i> *,4 <i>R</i> *,7 <i>aR</i> *)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3 <i>a</i> ,4,5,6,7,7 <i>a</i> -octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (69)	164
Abb. 127:	HMQC-Spektrum von (3 <i>aR</i> *,6 <i>aS</i> *,7 <i>aR</i> *)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3 <i>a</i> ,5,6,6 <i>a</i> ,7,7 <i>a</i> -octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (70)	165
Abb. 128:	COSY-Spektrum von (3 <i>aR</i> *,6 <i>aS</i> *,7 <i>aR</i> *)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3 <i>a</i> ,5,6,6 <i>a</i> ,7,7 <i>a</i> -octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (70)	166
Abb. 129:	HMBC-Spektrum von (3 <i>aR</i> *,6 <i>aS</i> *,7 <i>aR</i> *)-3,3,4,7a-Tetramethyl-2,3,3 <i>a</i> ,5,6,6 <i>a</i> ,7,7 <i>a</i> -octahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (70)	167

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Zur Umlagerung von Bicyclobutyliden und zwei dibenzoanellierten Derivaten siehe: Finkelshtein, E. S.; Strelchik, B. S.; Vdovin, V. M.; Nametkin, N. S. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, 220, 131 - 134; *Dokl. Chem.* **1975**, 220, 36 - 39. Barton, J. W.; Shepherd, M. K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 1561 - 1565.
- 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 Anger, T.; Graalman, O.; Schröder, H.; Gerke, R.; Kaiser, U.; Fitjer, L.; Noltemeyer, M. *Tetrahedron* **1998**, 54, 10713 - 10720.
- 7 Takeda, R.; Naoki, H.; Iwashita, T.; Mizukawa, K.; Hirose, Y.; Isida, T.; Inoue, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1125 - 1132.
- 8 Die Synthese eines Stereoisomers ist beschrieben: Solaja, B.; Huguet, J.; Karpf, M.; Dreiding, A. S. *Tetrahedron* **1987**, 53, 4875 - 4886.
- 9 Weiser, J. Dissertation, Universität Göttingen **1994**.
- 10 Weiser, J.; Holthausen, M. C.; Fitjer, L. *J. Comput. Chem.* **1997**, 18, 1265 - 1281.
- 11 Meyers, A. I.; Bienz, S. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 791 - 798 und dort angegebene Literatur.
- 12 Schwarzer, S. Dissertation, Universität Göttingen **1994**.

-
- 13 (a) Whitesell, J. K.; Matthews, R. S.; Helbling, H. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 784 - 786.
(b) Paquette, L. A.; Leone-Bay, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7352 - 7358.
- 14 (a) Fitjer, L.; Kanschik, A.; Majewski, M. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 10867 - 10878.
(b) Fitjer, L., Majewski, M.; Monzó-Oltra, H. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8835 - 8852.
- 15 Sprague, J. T.; Tai, J. C.; Yuh, Y.; Allinger, N. L. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 581 - 603.
- 16 Zusammenfassende Übersichten siehe:
(a) Kharasch, Reinmuth, O. *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice-Hall, New York, **1954**.
(b) Wakefield B. J. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Sir Wilkinson, G., Ed. Pergamon Press: Oxford **1982**; Vol 7, Kap. 44.
(c) Lai Y.-H. *Synthesis* **1981**, 585 - 604.
- 17 Falkenberg-Anderson, C.; Ranganayakulu, K.; Schmitz, L. R.; Sorensen, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 178 - 182.
- 18 Hittich, R. *Org. Magn. Reson.* **1982**, *18*, 214 - 218.
- 19 Cason, J.; Allen, C. F. *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 1036 - 1038.
- 20 Blomquist, A. T.; Wolinsky, J. *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1371 - 1373.
- 21 Conia, J.-M.; Gore, J. *Bull. Soc. Chim. France* **1963**, 735 - 743.
- 22 Hill, E. L.; Chen, A. T.; Doughty, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *98*, 167 - 170.
- 23 Török, B.; Molnár, Á. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, 801 - 804.
- 24 Becker, K. B.; Geisel, M.; Grob, C. A.; Kuhnen, F. *Synthesis* **1973**, 493 - 494.
- 25 Crowley, K. J. *Tetrahedron* **1965**, *21*, 1001 - 1014.
- 26 Shand jr. W.; Schomaker V.; Fischer, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 636 - 637.

-
- 27 Jacobs, T.L.; Johnson, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6397 - 6404. [¹H-NMR (CDCl₃): 1.03 (t, J = 8 Hz, 3H), 1.54 (s, 3H), 1.82 (m_c, 2H), 2.23 (m_c, 2H), 3.70 (m_c, 2H)]
- 28 Erickson, K. L. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1031 - 1036.
- 29 Trost, B. M.; Keeley, D. E.; Arndt, H. C.; Rigby, J. H.; Bogdanowicz, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3080 - 3087.
- 30 Trost, B. M.; Vladuchick, W.C. *Synthesis* **1978**, 821.
- 31 Bestian, H.; Guenter, D. *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 841 - 845.
- 32 Conia, J.-M.; Salaün, J. *Bull. Soc. Chim. France* **1964**, 1957 - 1963.
- 33 Agosta, W. C.; Herron, D. K. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2782 - 2785.
- 34 Mieloszynski, J. L.; Andrieu, C. G.; Schneider, M.; Paquer, D. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1985**, *104*, 9 - 15.
- 35 Schläger, M. Diplomarbeit, Universität Göttingen **1996**.
- 36 Griesbaum, K.; Mach, H. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3818 - 3829.
- 37 Pechhold, E.; Adams, D. G.; Fraenkel, G. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1368 - 1374.
- 38 Die verunreinigte Cyclobutancarbonsäure **100** wurde vorher schon durch Methylierung von 2,2-Dimethylcyclobutancarbonsäure erhalten. Spektroskopische Daten wurden nicht angegeben: Beckwith, A. L. J.; Moad, G. *J. Chem. Perkin Trans. II* **1980**, 1083 - 1092.
- 39 Korte, F.; Christoph, H. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1966 - 1976.
- 40 Gassmann, P. G.; Bottdorff, K. *J. Am. Soc.* **1987**, *109*, 7547 - 7548.
- 41 Allgemeine Übersichten siehe:
- (a) Hill, A. E. *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 131 - 165.

- (b) Lindsell, W. E. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Sir Wilkinson, G., Ed. Pergamon Press: Oxford **1982**; Vol 1, Kap. 4, 155 - 253.
- 42 Imamoto, T.; Takiyama, N.; Nakamura, K.; Hatajima, T.; Kamiya, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4392 - 4398.
- 43 (a) Eliel, E. L.; Pietrusiewicz, 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.
- 44 Whitesell, J. K.; Matthews, R. S. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3878 - 3882.
- 45 Brown, H. C.; Hammar, W. J. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3405 - 3411.
- 46 Gassmann, P. G.; Valcho, J. J.; Proehl, G. S.; Cooper, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6519 - 6526.
- 47 Billington, D. C.; Kerr, W. J.; Pauson, P. L.; Farnocchi, C. J. *Organomet. Chem.* **1988**, *356*, 213 - 219.
- 48 Thiele, S.; Erker, G. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 201 - 207.
- 49 Whitesell, J. K.; Matthews, R. S.; Solomon, P. A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1549 - 1552.
- 50 Haufe, G.; Wolf, A.; Schulze, K. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4719 - 4728.
- 51 Mallien, M.; Haupt, E. T. K.; tom Dieck, H. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1091 - 1092;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1988**, *27*, 1062 - 1063.
- 52 Baldenius, K.-U.; tom Dieck, H. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 338 - 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 305 - 307.
- 53 Olah, G. A., *Synthesis* **1986**, 513 - 531.
- 54 Mann G., Muchall H. M. In *Methods of Organic Chemistry* (Houben-Weyl); de Meijere, A., Ed., Georg Thieme Verlag: Stuttgart **1997**; Vol. E 17e, S.485 ff.
- 55 McDonald, R. N.; Reineke, C. E. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1878 - 1887.
- 56 Diaz, A. F.; Miller, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *66*, 5905 - 5910.

-
- 57 El-Hachach, N. Diplomarbeit, Universität Göttingen **1999**.
- 58 Mandelt, K. Diplomarbeit, Universität Göttingen **1997**.
- 59 Rei, M.-H. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2173 - 2178.
- 60 Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3.Auflage, **1990**, I125.
- 61 Blacket, B. N.; Coxon, J. M.; Hartshorn, M. P.; Richards, K. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2574 - 2575.
- 62 Allgemeine Übersichten siehe:
- (a) Kirmse, W. *Top. Curr. Chem.*, **1979**, *80*, 89 - 124.
- (b) Saunders, M.; Chandrasekhar J.; Schleyer, P. v. R. Rearrangements of Carbocations. In *Rearrangements in Ground and Excited States*; de Mayo, P. Ed.; Academic Press: New York **1980**; 1 - 53.
- 63 APT-Pulssequenz: Patt, S. L.; Shoolery, J. *J. Magn. Res.* **1982**, *46*, 535 - 539.

DANKSAGUNG

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

Dank an Dr. Remberg 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 und allgegenwärtige Unterstützung danke ich Herrn Ralf Gerke.

Ich danke allen Mitgliedern der Abteilung Fitjer für ihr unkompliziertes Verhalten im Labor, ihre stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima. Imelda Meyer, Onno Graalman und Nizar El-Hachach danke ich für die zahlreichen fördernden Diskussionen. Bei Imelda Meyer möchte ich mich für ihre angenehme Labornachbarschaft bedanken. Desweiteren bedanke ich mich bei Oliver Lauenstein für die schnellen GC-MS-Messungen.

Weiterhin gilt mein Dank für die Unterstützung ausserhalb des Labors allen meinen Freunden und Bekannten. An dieser Stelle seien insbesondere Praios, Helios, Neo, Turrium, Trevor, Nica, Xawin und Eorn genannt.

Meiner Schwester danke ich für die unermüdlichen Korrekturen und ihr starkes Interesse an meiner Arbeit.

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

Meinen Söhnen Maximilian und Lucas danke ich für die zahlreichen netten Stunden ausserhalb des normalen Arbeitstages.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Frau Judit für ihr Verständnis und ihre Hilfe während meines gesamten Studiums.

LEBENS LAUF

Am 1.6.1969 wurde ich, Klaus Mandelt, in Göttingen als Sohn von Helga Mandelt, geborene Köhler, und Gerhard Mandelt geboren. Von 1975 - 1979 besuchte ich die Grundschule Bovenden, von 1979 - 1989 das Otto-Hahn-Gymnasium in Göttingen, wo ich 1989 auch die Allgemeine Hochschulreife erwarb. Von Juni 1989 - September 1990 absolvierte ich meinen Grundwehrdienst in Göttingen. Im Wintersemester 1990 nahm ich das Chemiestudium an der Georg-August-Universität in Göttingen auf. Im Februar 1995 bestand ich dort die Diplomvorprüfung im Fach Chemie. Im August 1995 heiratete ich die Arzthelferin Judit Buxadé Martí. Unter der Leitung von Prof. Dr. L. Fitjer begann ich im August 1996 am Organisch Chemischen Institut in Göttingen mit meiner Diplomarbeit über das Thema „1-Methylcyclobutylmagnesiumchlorid: Ein Reagenz zur Anellierung von Cyclopenten“ und legte im Juni 1997 die Diplomprüfung im Fach Chemie ab. Seit Juli 1997 arbeite ich im gleichen Arbeitskreis an meiner Dissertation. Unser Sohn Maximilian wurde im April 1998 und unser Sohn Lucas im April 2000 geboren.