

**VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON PROTOILLUDAN-
SESQUITERPENEN ÜBER UMLAGERUNGSREAKTIONEN:
(±)-CERAPICOL, (±)-STERPUREN UND (±)-CERATOPICANOL**

DISSERTATION

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

vorgelegt von
Nizar El-Hachach
aus Saida

Göttingen 2002

D7

Referent: Prof. Dr. L. Fitjer

Korreferent: Prof. Dr. A. de Meijere

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2002

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. L. Fitjer in der Zeit von Juni 1999 bis September 2002 am Organisch-Chemischen Institut der Georg-August-Universität zu Göttingen durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. L. Fitjer

danke ich sehr herzlich für die anregenden und offenen Diskussionen, sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit und den hervorragenden Arbeitsbedingungen. All das und die vielen gewährten Freiheiten waren die Basis für eine stete Motivation.

Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
EINLEITUNG	1
ALLGEMEINER TEIL	7
1 Synthese und Umlagerung von (1 <i>S</i> *,2 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *)-4-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0 ^{2,4}]-octan (18) - Ein neuer Weg zu (±)-Cerapicol (9)	7
1.1 Synthese von (1 <i>S</i> *,2 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *)-4-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0 ^{2,4}]octan (18)	9
1.2 Umlagerung von (1 <i>S</i> *,2 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *)-4-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0 ^{2,4}]octan (18)	10
1.3 Reduktion von 46 und 47 : 2',7-Dihydroxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (48) und (4 <i>R</i> *,7 <i>S</i> *,9 <i>R</i> *)-2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen-9-ol (20)	13
1.4 Umlagerung von 2',7-Dihydroxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (48)	14
1.5 Katalytische Hydrierung von 20 : (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,8 <i>S</i> *,11 <i>R</i> *)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (59), (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,8 <i>S</i> *,11 <i>R</i> *)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (60) und (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,8 <i>S</i> *,11 <i>R</i> *)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol [(±)-Cerapicol (9)]	17
2 Synthese und Umlagerung von (1 <i>S</i> *,3 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (19) und (1 <i>S</i> *,3 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (21)	23
2.1 Synthese und Umlagerung von (1 <i>S</i> *,3 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (19)	24
2.1.1 Versuche zur Synthese von 19 über das Epoxid 63	25
2.1.2 Synthese von 19 über das Epoxid 18 - Versuche zur Umlagerung von 19	27

2.2	Synthese und Umlagerung von (1 <i>S</i> *,3 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (21) – Versuche zur Darstellung von (±)-Sterpuren (8)	28
2.2.1	Synthese und Umlagerung von 21 : (2 <i>aS</i> *,7 <i>aS</i> *)-5,5,7 <i>a</i> -Trimethyl-1,2,2 <i>a</i> ,4,5,6,7,7 <i>a</i> -octahydro-cyclobuty[f]inden-3-on (22)	29
2.2.2	Katalytische Hydrierung von 22 : (2 <i>aS</i> *,3 <i>aR</i> *,6 <i>aR</i> *,7 <i>aS</i> *)-5,5,7 <i>a</i> -Trimethyl-decahydro[f]inden-3-on (75)	31
3	Synthese und Umlagerung von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (26) – Versuche zur Darstellung von (±)-Ceraticanol (11)	34
3.1	Synthese von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo-[3.2.0]heptan-6-ol (26)	35
3.2	Umlagerung von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (26)	37
4	Kristallstrukturen von (1 <i>S</i> *,3 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (21) und (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,8 <i>S</i> *,11 <i>R</i> *)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (60)	41
	ZUSAMMENFASSUNG	48
	EXPERIMENTELLER TEIL	52
	Allgemeine Angaben	52
	Arbeitsvorschriften	53
	SPEKTRENANHANG	83
	IR-Spektren	83
	¹ H-NMR-Spektren	93
	¹³ C-NMR-Spektren	108
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	141
	LITERATURVERZEICHNIS	151

EINLEITUNG

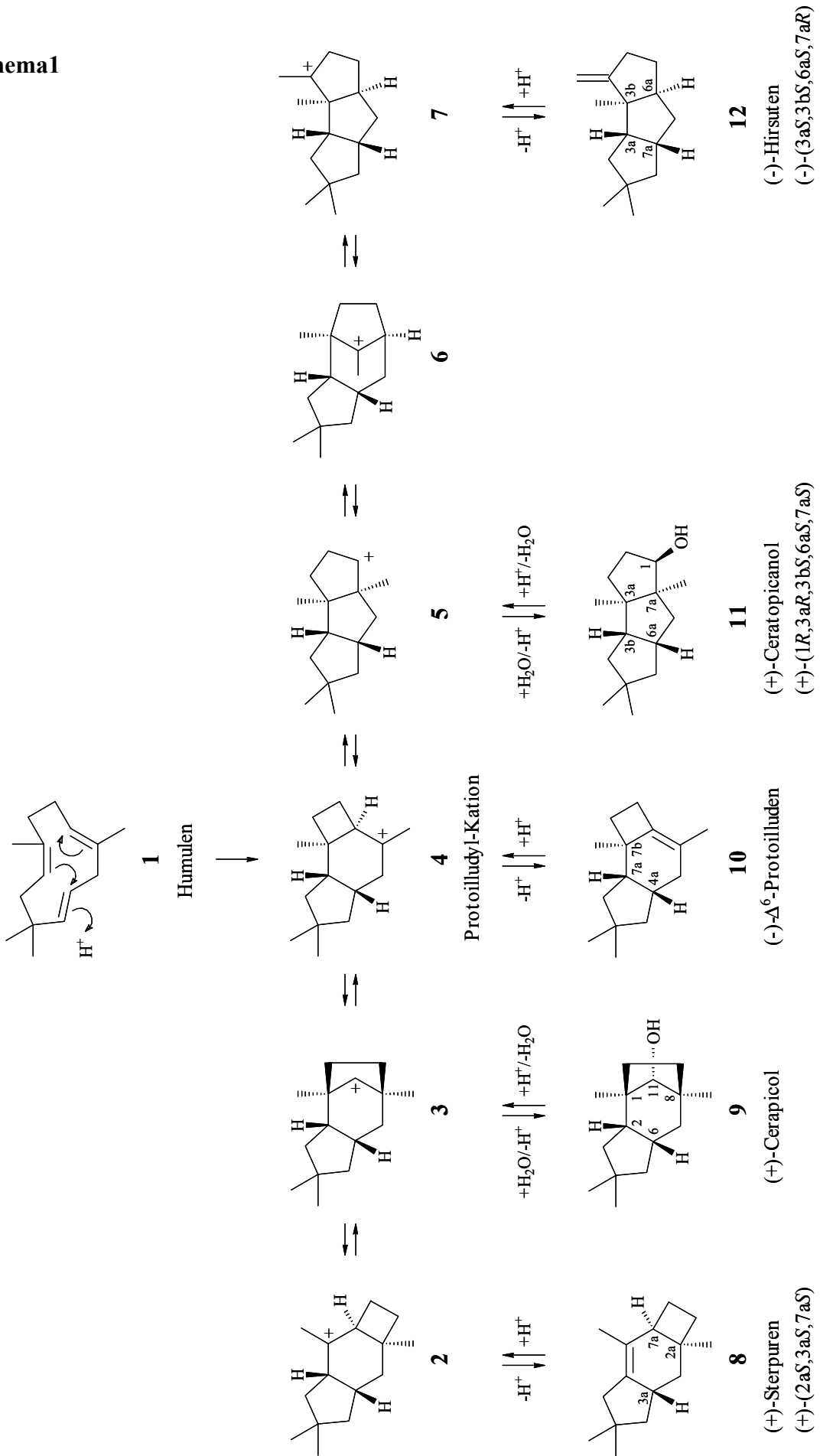
Die Familie der Protoilludan-Sesquiterpene ist reich an strukturellen Varianten. Sie hat ihre Wurzel in dem durch Cyclisierung von Humulen **1** gebildeten Protoilludyl-Kation **4**, aus dem die Mehrzahl der Gerüste über 1,2-Alkylverschiebungen ableitbar ist (**4-3-2** bzw. **4-5-6-7**) (Schema 1). Dies gilt u.a. für (+)-Sterpuren **8**,¹ (+)-Cerapicol **9**,² (+)-Ceratopicanol **11**³ und (-)-Hirsuten **12**.⁴ (-)- Δ 6-Protoilluden **10**⁵ ist ein direkt von **4** abgeleitetes Terpen.

Sollten die genannten Terpene auch biogenetisch über die postulierten 1,2-Verschiebungen gebildet werden, so müßten ihre absoluten Konfigurationen korreliert sein. Bei (+)-(2*aS*,3*aS*,7*aS*)-Sterpuren **8**^{1b} und (+)-(1*R*,3*aR*,3*bS*,6*aS*,7*aS*)-Ceratopicanol **11**^{3b} ist dies der Fall. Ihre absoluten Konfigurationen sind über enantiospezifische Synthesen^{1b,3b} gesichert. Von den absoluten Konfigurationen der übrigen Terpene sind die von (+)-Cerapicol **9** und (-)- Δ 6-Protoilluden **10** noch ungeklärt, und die von (+)-(3*aR*,3*bR*,6*aR*,7*aS*)-Hirsuten^{4a,b} als natürlichem Antipoden von synthetisch erzeugtem (-)-(3*aS*,3*bS*,6*aS*,7*aR*)-Hirsuten **12**^{4c} mit einer Bildung aus **4** nicht vereinbar. Das Gesamtgebiet bedarf daher weiterer Untersuchung.

Bisherige Arbeiten in der Abteilung galten einer Prüfung der Anwendbarkeit kationischer Umlagerungen zum Aufbau von (\pm)-Cerapicol **9**,^{2c} (\pm)-Ceratopicanol **11**^{3f} und (\pm)-Hirsuten **12**.^{4e} Leider erwiesen sich die daraus resultierenden Totalsynthesen als nur wenig ergiebig. Denkbare Wege zu einer Bestimmung der absoluten Konfiguration von (+)-**9** sowie zur Überprüfung der absoluten Konfiguration von (+)-**11** konnten daher noch nicht beschrritten werden. Gleiches gilt für den Plan einer chemischen Korrelation von (\pm)-Ceratopicanol **11** und (\pm)-Hirsuten **12**. Eine chemische Korrelation von (\pm)-Sterpuren **8** und (\pm)-Cerapicol **9** ist bekannt,^{1c} bisher allerdings noch nicht zu einer Bestimmung der absoluten Konfiguration von (+)-**9** genutzt worden.

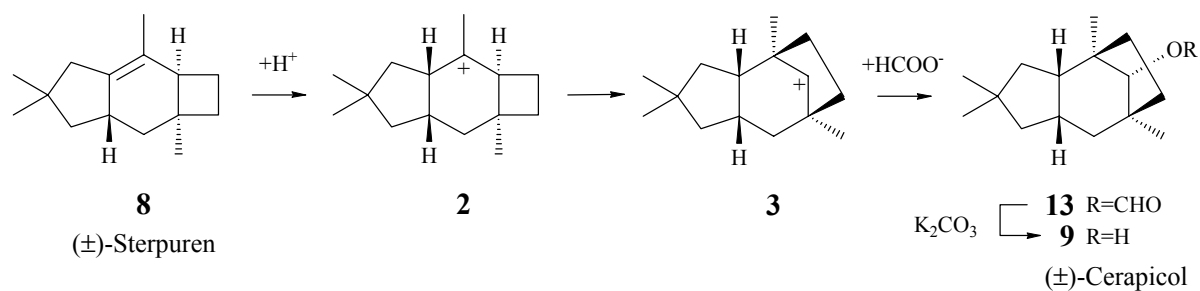
Vor dem Hintergrund der noch offenen Probleme sollten in der vorgelegten Arbeit weitere Möglichkeiten zur Synthese von Protoilludan-Sesquiterpenen untersucht werden. Syntheseeziele waren dabei erneut (\pm)-Cerapicol **9** und (\pm)-Ceratopicanol **11**, aber auch (\pm)-Sterpuren **8**. Hierdurch sollte gewährleistet werden, daß im Erfolgsfall sowohl die absolute Konfiguration von (+)-**9** geklärt, als auch die Frage einer Korrelation von (+)-**8** und (+)-**9** sowie von (+)-**11** und (-)-**12** beantwortet werden konnte.

Schema1



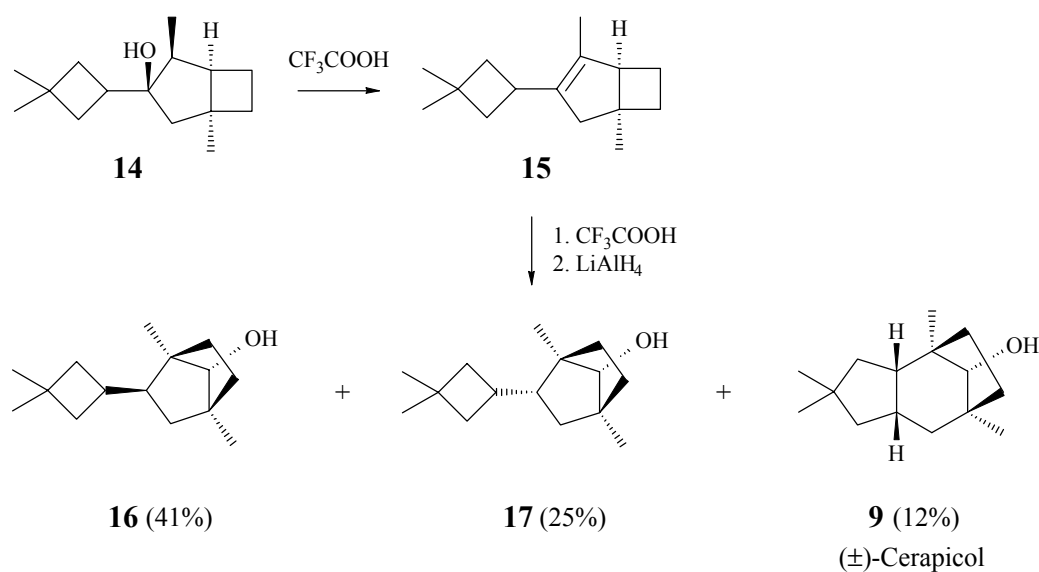
Bei der erwähnten chemischen Korrelation zwischen (\pm)-Sterpuren **8** und (\pm)-Cerapicol **9** handelt es sich um eine Formolyse von **8** mit anschließender Verseifung (Schema 2).^{1c} Sie verläuft über die Kationen **2** und **3** (8-2-3-13-9) und bildete die Basis für eine eigene Synthese.^{2c}

Schema 2



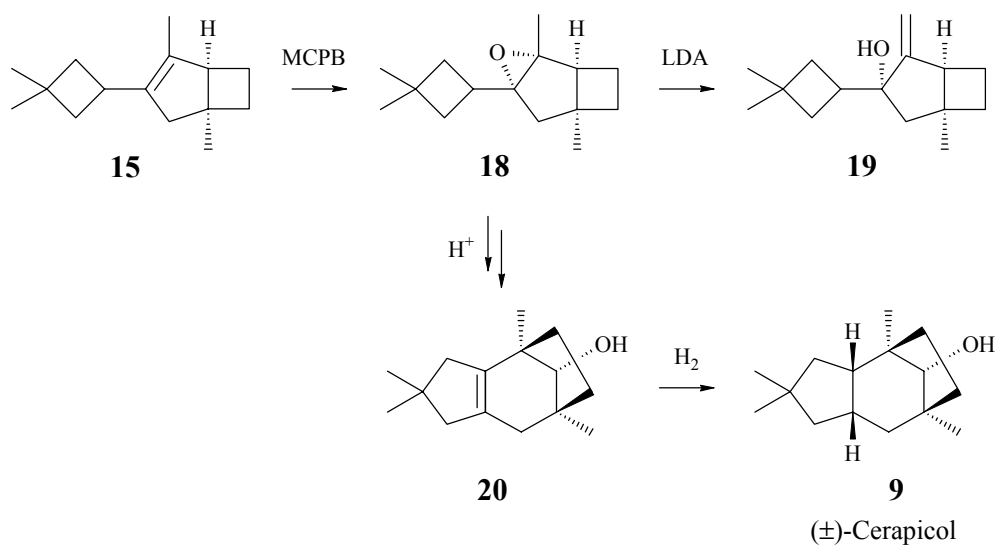
Hierbei diente als Edukt nicht (\pm)-Sterpuren **8**, sondern der Alkohol (\pm)-**14**. Leider kam es bei dessen Umsetzung mit Trifluoressigsäure zu einer vorgeschalteten Eliminierung und in deren Gefolge durch unspezifische Protonierung zu konkurrierenden Ringerweiterungen. Resultat war eine überwiegende Bildung der Norbornane **16** und **17** und eine nur untergeordnete Bildung von (\pm)-Cerapicol **9** (Schema 3).

Schema 3



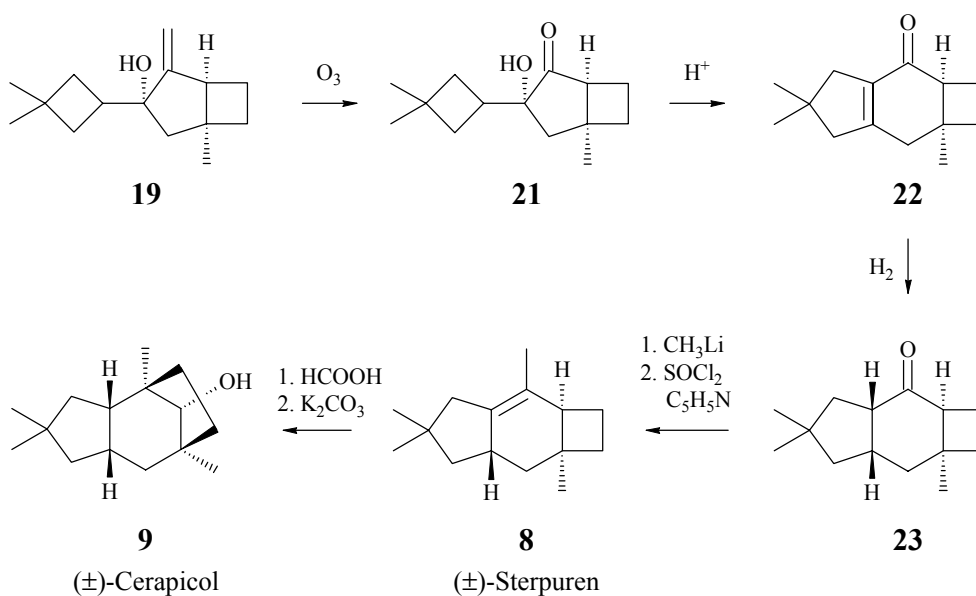
Aufgrund dieses Befundes sollte im ersten Teil der vorliegenden Arbeit versucht werden, die Umlagerung von **15** durch Überführung in (potentiell) difunktionelle Derivate von der Notwendigkeit einer einleitenden Ringerweiterung des geminal dimethylierten Cyclobutanringes zu befreien. Hierzu geeignet schienen sowohl das von **15** abgeleitete Epoxid **18** wie der von **18** abgeleitete Allylalkohol **19**. Beide Derivate wurden im ersten Teil der Arbeit synthetisiert und auf ihre Fähigkeit zur Umlagerung zu **20** als Stabilomer einer Serie von sieben Doppelbindungsisomeren^{2c} geprüft (Schema 4). Wie später gezeigt werden wird, waren die Versuche zur Umlagerung des Epoxids **18** erfolgreich, die Versuche zur Umlagerung des Allylalkohols **19** dagegen nicht. Auch die abschließende Hydrierung zeigte nicht die erhoffte Selektivität und lieferte neben (\pm)-Cerapicol **9** zwei Stereoisomere.

Schema 4



Daraufhin wurde im zweiten Teil der Arbeit geprüft, ob der Allylalkohol **18** zu dem Hydroxyketon **21** oxidiert und dieses durch säurekatalysierte Umlagerung und anschließende Hydrierung in das Keton **23** als bekanntem Vorläufer von (\pm) Sterpuren **8**^{1.g.i} und damit von (\pm)-Cerapicanol **9**^{1c} überführt werden kann (**19-21-22-23**) (Schema 5). Jeder dieser Schritte war risikoreich. So barg die Ozonolyse von **18** die Gefahr einer Ringspaltung unter Bildung einer Ketosäure,⁶ für die anschließende Umlagerung lag kein Erfahrungsmaterial vor, und auch bei der Hydrierung war keineswegs sicher, daß sie zu der für eine Synthese von Sterpuren **8** notwendigen *cis-anti-cis*-Konfiguration führen würde.

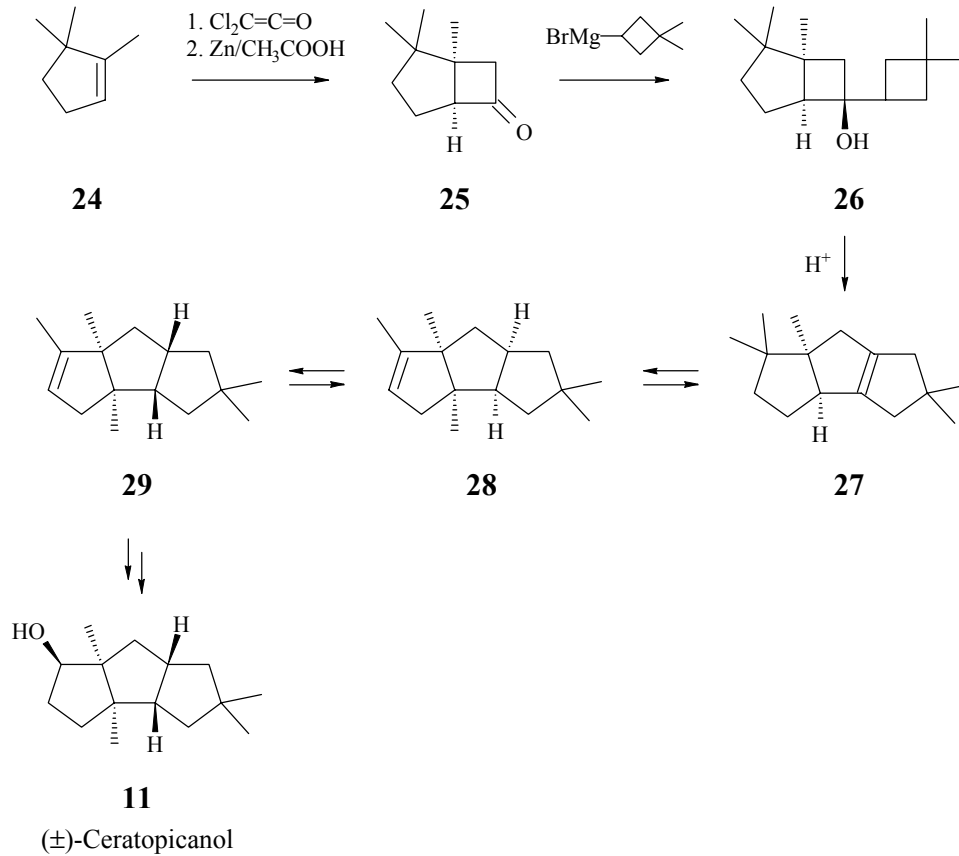
Schema 5



Die im dritten Teil der Arbeit beschriebenen Versuche galten einer Untersuchung potentieller Umlagerungswege zum Gerüst von (±)-Ceratopicanol **11**. Hier gingen wir von der Vorstellung aus, daß der tertiäre Alkohol **26** unter Einwirkung von Säure eine Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerung eingehen und als Primärprodukt das tetrasubstituierte Olefin **27** liefern würde (Schema 6). Nach mit HUNTER⁷ in Verbindung mit MMP2⁸ berechneten Standardbildungsenthalpien für die globalen Minima hätte **27** ($\Delta H_f^0 = -35.2$ kcal/mol) anschließend säurekatalysiert zu dem *cis-syn-cis*-konfigurierten Triquinan **28** ($\Delta H_f^0 = -35.3$ kcal/mol) und dem erwünschten und thermodynamisch begünstigten *cis-anti-cis*-konfigurierten Triquinan **29** ($\Delta H_f^0 = -36.3$ kcal/mol) isomerisieren können. Die zur Komplettierung einer Synthese von (±)-Ceratopicanol **11** vorgesehene Schritte einer *endo-exo*-Isomerisierung⁹ mit anschließender Ozonolyse und Reduktion schienen unproblematisch. Gleiches galt für die Synthese des zur Umlagerung benötigten Alkohols **26**. Hierzu war vorgesehen, aus dem leicht zugänglichen Cyclopenten **24**¹⁰ zunächst durch Addition von Dichlorketen^{11,12} und anschließende Enthaloxygenierung¹¹ das bicyclische Keton **25** herzustellen, und dieses dann mit dem in der Abteilung entwickelten^{2c} und bereits mehrfach eingesetzten Grignard-Reagenz 3,3-Dimethyl-cyclobutylmagnesiumbromid umzusetzen. Eine Komplikationsmöglichkeit bei der Umlagerung von **26** bestand: eine Öffnung des primär

gebildeten Bicyclo[3.2.0]hept-6-yl-Kations zu einem Cycloheptenyl-Kation.¹³ Wie später gezeigt werden wird, trat dieser Fall tatsächlich ein.

Schema 6



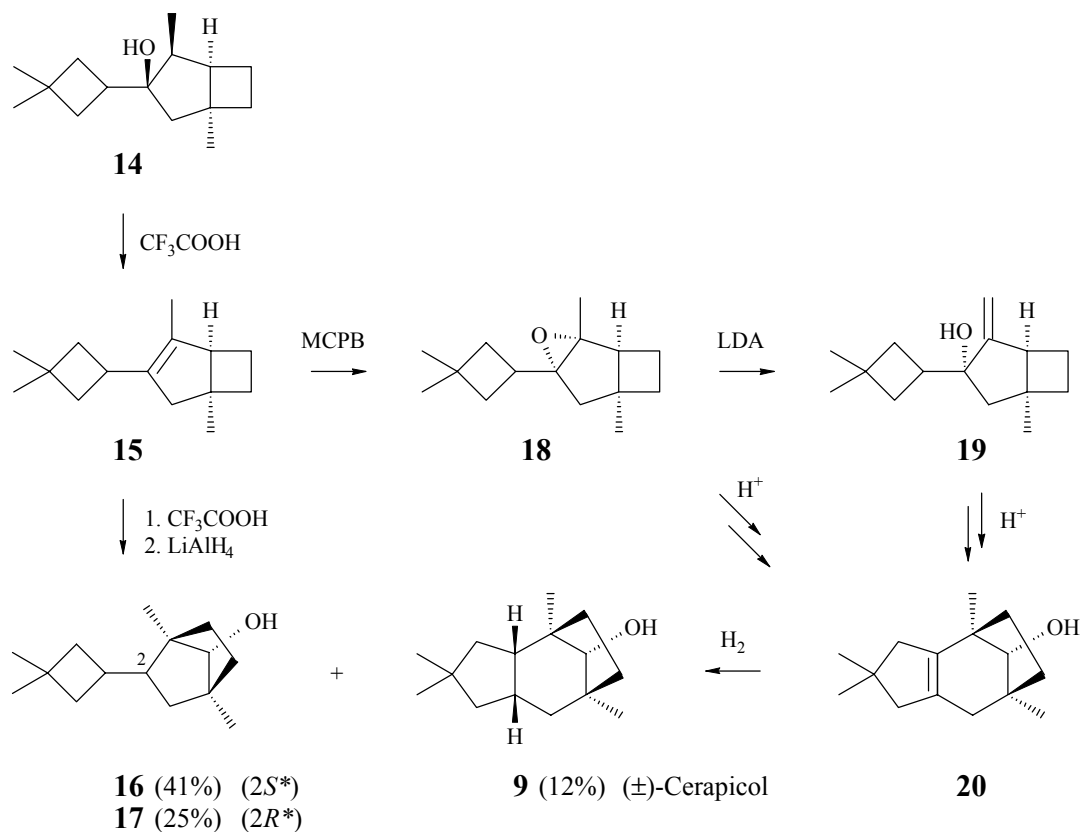
Insgesamt hat die vorliegende Arbeit gezeigt, daß der Einsatz kationischer Umlagerungen zur gezielten Reorganisation von Kohlenstoffgerüsten noch keineswegs eine Routineoperation ist. Zwar können Kraftfeldrechnungen über eine Berechnung von Standardbildungsenthalpien helfen, die Thermodynamik jedes Umlagerungsschrittes abzuschätzen, die kinetischen Randbedingungen sind allerdings weit weniger leicht zu erfassen. Zum jetzigen Zeitpunkt sind daher alle Versuche zu einer Realisierung thermodynamisch möglicher Umlagerungsreaktionen noch mit einem hohen Risiko behaftet.

ALLGEMEINER TEIL

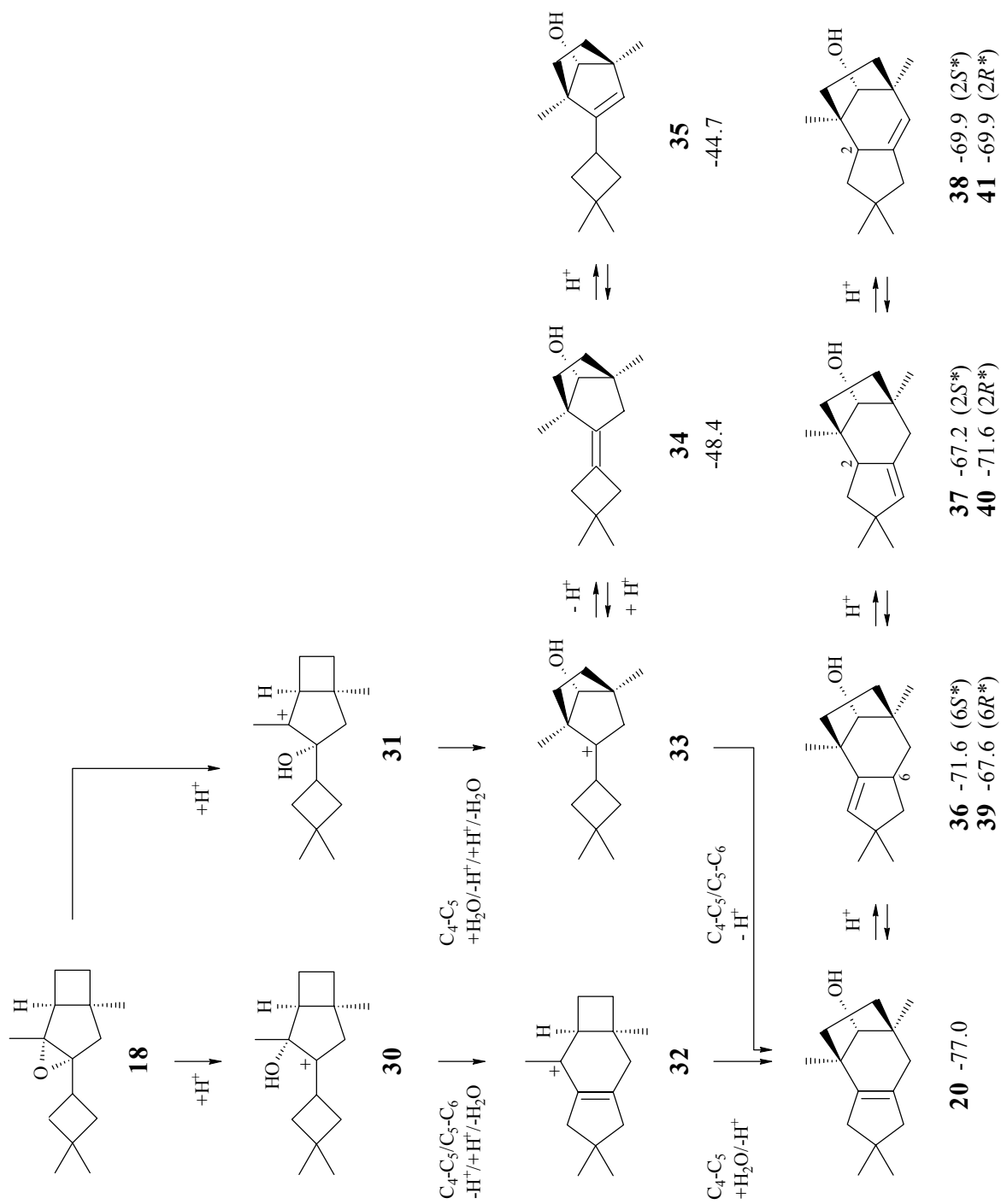
1 Synthese und Umlagerung von (1*S**,2*R**,4*R**,6*S**)-4-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]-octan (**18**) - Ein neuer Weg zu (±)-Cerapicol (**9**)

Wie einleitend bemerkt, wurde in einer früheren Arbeit^{2c} versucht, den tertiären Alkohol **14** sauer katalysiert in (±)-Cerapicol (**9**) umzulagern. *p*-Toluolsulfonsäure wirkte lediglich dehydratisierend, und Trifluoressigsäure führte nach Dehydratisierung durch unspezifische Protonierung zu konkurrierenden Ringerweiterungen. Reduktion der primär gebildeten Trifluoracetate lieferte als Hauptprodukte die stereoisomeren Norbornane **16** und **17**, und als Nebenprodukt (±)-Cerapicol (**9**) (**14-15-16,17,9**) (Schema 7). In der vorliegenden Arbeit sollten daher mit dem Epoxid **18** und dem Allylalkohol **19** zwei (potentiell) difunktionelle Derivate synthetisiert und umgelagert werden, bei denen sicher schien, dass eine sauer katalysierte Umlagerung beide Cyclobutanringe erfassen würde. Wir berichten zunächst über die Synthese und Umlagerung von **18**.

Schema 7



Schema 8

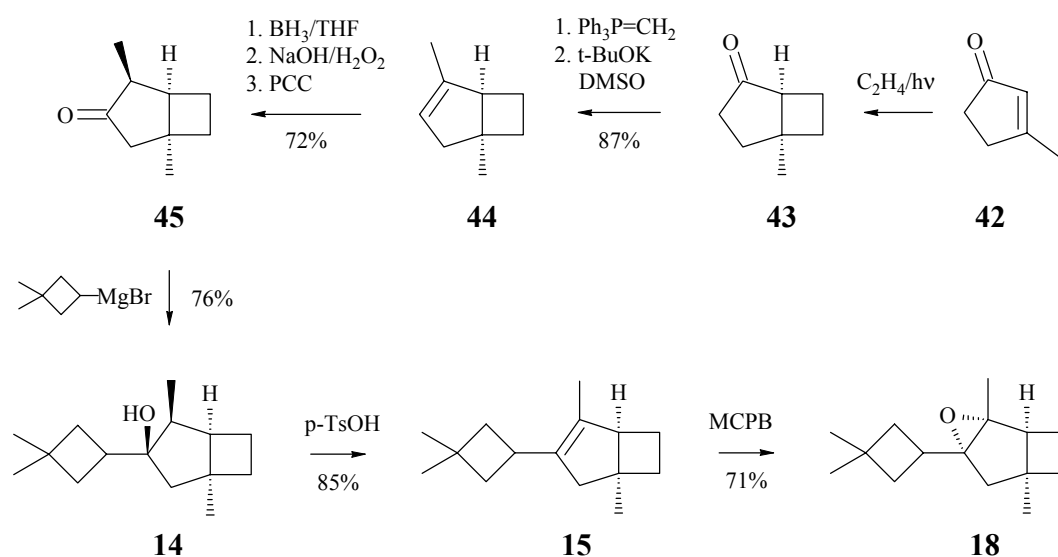


Bei **18** war zu erwarten, dass sauer katalysierte Umlagerungen über **30** und/oder **31** als Primärkationen ablaufen würden (Schema 8). Beiden Kationen schienen Wege zu **20** als potentiell Vorläufer von (\pm)-Cerapicol (**9**) offen (**30-32-20** bzw. **31-33-20**). Sämtliche Isomere (**36-41**) waren nach Rechnungen mit HUNTER⁷ in Verbindung mit MMP2⁸ weit weniger stabil ($\Delta\Delta H_f^0 \geq 5.4$ kcal/mol), und von den am ehesten als Zwischenprodukte zu erwartenden Olefinen **34** und **35** war **34** begünstigt ($\Delta\Delta H_f^0 = 3.7$ kcal/mol). Insgesamt bestand damit begründete Hoffnung, den Plan einer verbesserten Synthese von **9** über **18** realisieren zu können.

1.1 Synthese von (1*S**,2*R**,4*R**,6*S**)-4-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxatricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octan (**18**)

Die Synthese von **18** schien durch Epoxidierung von **15** leicht realisierbar. Allerdings musste **15** erst aus 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on (**42**) über eine Reaktionsfolge aus photochemischer [2+2]Cycloaddition, Methylenierung, basenkatalysierter *exo-endo*-Isomerisierung, Hydrobrierung, Oxidation und Grignard-Addition mit nachfolgender Eliminierung dargestellt werden (**42-43-44-45-14-15**)^{2c} (Schema 9). Auch die Darstellung des Grignard-Reagenzes 3,3-Dimethyl-cyclobutylmagnesiumbromid erforderte nochmals fünf Stufen.^{2c}

Schema 9



Die Epoxidierung von **15** mit m-Chlorperbenzoesäure wurde gepuffert durchgeführt¹⁴ und war nach 45 min bei 0°C beendet. Aufarbeitung und Chromatographie lieferten in 71% Ausbeute ein stereochemisch einheitliches Produkt, dem wir die aus einem bevorzugten *exo*-Angriff der Persäure auf **15** resultierende Struktur **18** zuordnen. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 23) zeigt u.a. vier Singulets für die Protonen der Methylgruppen ($\delta = 1.04, 1.06, 1.15, 1.17$, je 3H) sowie ein Triplett vom Triplett ($\delta = 2.46, J = 10, 10\text{Hz}, 1\text{H}$) für das Methinproton des Cyclobutylrestes. Auch das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 53) entsprach der Erwartung. Es enthielt 15 Resonanzen zutreffender Lage und Multiplizität, darunter charakteristische Resonanzen für die beiden Kohlenstoffatome des Oxirans [$\delta = 73.25, 75.95$ (C_{quart})]. Damit war **18** eindeutig charakterisiert und konnte in Umlagerungsversuche eingesetzt werden.

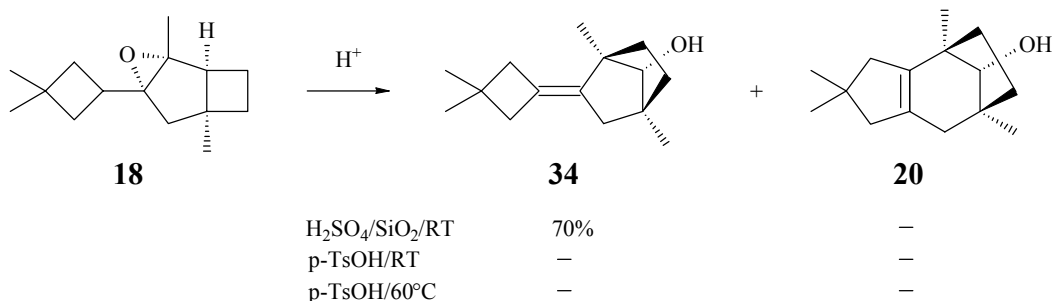
1.2 Umlagerung von (1*S**,2*R**,4*R**,6*S**)-4-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octan (**18**)

Zur Umlagerung von **18** verwendeten wir mit Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure zunächst zwei Säuren, deren Anionen als schwache Nucleophile bekannt sind. Motiv hierfür war, einen vorzeitigen Abbruch der Umlagerung durch einen irreversiblen Einbau starker Nucleophile zu verhindern und damit einen direkten Weg zu **20** offen zu halten. Leider erzielten wir mit beiden Säuren nicht den gewünschten Erfolg (Schema 10).

Versetzte man eine Lösung von **18** in Cyclohexan mit zwei Moläquivalenten auf Kieselgel aufgezogener Schwefelsäure (5%) und rührte bei Raumtemperatur, so entstand unter allmählichem Verbrauch des Edukts eine neue Verbindung. Ihr Anteil war laut gaschromatographischer Analyse nach 24 h maximal (70%). Präparative Gaschromatographie lieferte das Produkt rein. Nach Ausweis seiner spektroskopischen Daten handelte es sich um das Cyclobutylidenderivat **34**. So zeigte sein ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 60) unter den 15 Resonanzen zutreffender Lage und Multiplizität zwei Resonanzen für ein tetrasubstituiertes Olefin [$\delta = 125.17, 136.47$ (C_{quart})] und eine Resonanz für einen sekundären Alkohol ($\delta = 87.51$ (C_{tert})). Die bei vergleichsweise hohem Feld liegende Resonanz eines der beiden olefinischen Kohlenstoffatome ist für Cyclobutylidenderivate typisch. Das im ¹H-NMR-Spektrum (Abb.

30) bei tiefstem Feld zu beobachtende Signal für das Methinproton des sekundären Alkohols ist durch Kopplung mit dem Hydroxylproton aufgespalten ($\delta = 3.13$, d, $J = 6\text{Hz}$, 1H).

Schema 10



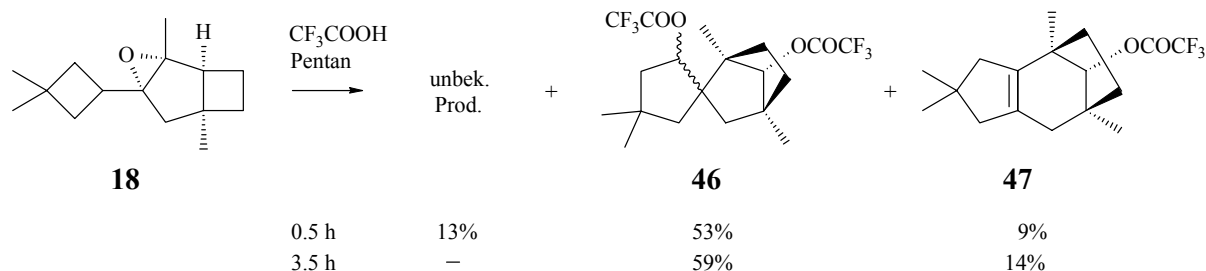
Versuchte man, eine Umlagerung von **34** zu **20** durch Verlängerung der Reaktionszeit oder Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 70°C zu erzwingen, so beobachtete man eine allmähliche Abnahme der Konzentration an **34**, ohne dass gaschromatographisch nachweisbare Produkte entstanden. Eine Erklärung hierfür haben wir nicht. Versuche zur Umlagerung von **18** mit 1.0 Moläquivalenten einer 0.74 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure in Benzol bei Raumtemperatur und bei 60°C blieben ebenfalls erfolglos. Hier kam es weder zu einer Bildung von **34**, noch zur Bildung isolierbarer Mengen anderer Produkte.

Nachdem die Versuche zur direkten Umlagerung von **18** in **20** nicht über die Stufe von **34** hinausgeführt hatten, haben wir mit Trifluoressigsäure ein Reagenz gewählt, von dem wir aufgrund der Ergebnisse der Umlagerung von **14** und **15** wußten,^{2c} dass auch der Cyclobutylring eine Ringerweiterung eingehen würde. Allerdings bestand hier die Gefahr, dass der Trifluoracetylrest nicht nur in das Endprodukt, sondern auch in Zwischenprodukte eingebaut werden würde.

Zur Umlagerung versetzte man eine Lösung von **18** (1.3 g) in Pentan (15 ml) mit Trifluoressigsäure (6 ml), hielt bei Raumtemperatur und verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch. Nach 30 min war **18** verbraucht und ein Gemisch aus drei Hauptprodukten in Anteilen von 13, 53 und 9% entstanden. Nach 3.5 h war die 13%-Komponente verschwunden und der Anteil der beiden verbliebenen Komponenten auf 59 bzw. 14% gestiegen. Da zu ver-

muten war, dass die 13%-Komponente zugunsten der beiden anderen verbraucht worden war und sich deren Verhältnis nicht wesentlich geändert hatte, wurde die Reaktion zu diesem Zeitpunkt abgebrochen. Präparative Gaschromatographie lieferte beide Komponenten rein (Schema 11).

Schema 11



Bei dem in 59% Anteil gebildeten Hauptprodukt handelte es sich um ein stereochemisch einheitliches Di-trifluoroacetat **46**. Seine Struktur ergab sich aus seinem ^1H - (Abb. 31) und ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 61). Sein ^1H -NMR-Spektrum zeigte Resonanzen für insgesamt 24 Protonen, darunter drei Singulets für vier ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 0.98, 6\text{H}; 0.99, 1.08$, je 3H) bei hohem Feld, sowie ein Singulett für das Methinproton der Brücke ($\delta = 4.65, 1\text{H}$), und ein Dublett vom Dublett für das Methinproton des spiroanellierten Cyclopentanringes ($\delta = 5.08, J = 9, 9\text{Hz}, 1\text{H}$) bei tiefem Feld. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum belegte das Vorhandensein zweier Trifluoroacetylgruppen. Es zeigte bei tiefstem Feld vier der insgesamt 19 Resonanzen als Quartett: zwei mit einer $^1J_{\text{CF}}$ - ($\delta = 114.58, J = 284.0\text{ Hz}$ und $114.49, J = 284.5\text{ Hz}$), und zwei mit einer $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($\delta = 156.26, J = 42.0\text{ Hz}$ und $157.26, J = 42.5\text{ Hz}$). Ebenfalls bei tiefem Feld lagen die Resonanzen der die Trifluoroacetylgruppen tragenden Kohlenstoffatome [$\delta = 81.17, 91.26$ (C_{tert})]. Um welches von vier denkbaren Diastereomeren es sich bei **46** handelte, ließ sich aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten nicht ableiten. Wir hofften allerdings, diese Frage auf der Stufe des zugehörigen Diols (vgl. 1.3) über eine Kristallstrukturanalyse lösen zu können.

Bei dem in 14% gebildeten Nebenprodukt handelte es sich um das erwünschte Trifluoroacetat **47**. Sein ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 32) zeigt vier Singulets für vier ungekoppelte

Methylgruppen ($\delta = 0.98, 1.02, 1.04, 1.05$, je 3H) bei höchstem Feld, sowie ein weiteres Singulett für das Methinproton der Brücke bei tiefstem Feld ($\delta = 4.80$, 1H). In Übereinstimmung damit finden sich im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 62) unter den 17 Resonanzen zutreffender Lage und Multiplizität zwei charakteristische Quartetts für die Kohlenstoffatome der Trifluoracetylgruppe ($\delta = 114.71$, $^1J_{\text{CF}} = 285.0$ Hz und 157.80 , $^2J_{\text{CF}} = 45.0$ Hz) und eine Resonanz für das die Trifluoracetylgruppe tragende Kohlenstoffatom [$\delta = 87.70$ (C_{tert})]. Weiterhin charakteristisch sind die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Doppelbindung [$\delta = 131.28, 136.87$ (C_{quart})].

Nachdem die Strukturen von **46** und **47** gesichert waren, schien das weitere Vorgehen klar: die beiden Acetate sollten chromatographisch getrennt, anschließend reduziert und das aus **46** resultierende Diol **48** säurekatalysiert in **20** umgelagert werden. Da sich eine chromatographische Trennung insbesondere für **46** als verlustreich erwies (isolierte Ausbeute 10%), wurden **46** und **47** im Gemisch reduziert und das Gemisch der resultierenden Alkohole **48** und **20** in Umlagerungsversuche eingesetzt.

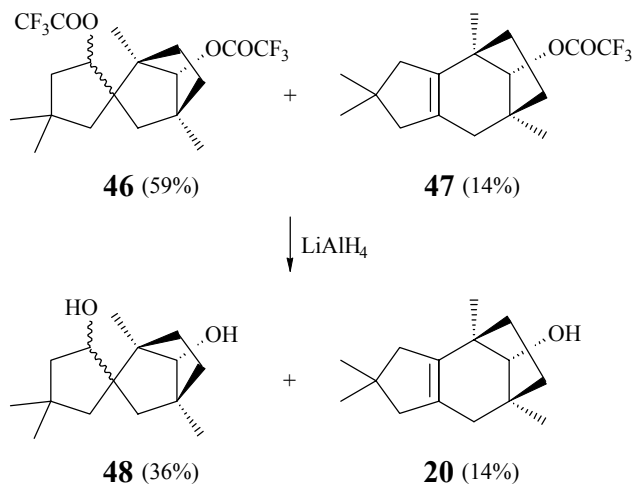
1.3 Reduktion von **46** und **47**: 2',7-Dihydroxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo-[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (**48**) und (4R*,7S*,9R*-2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen-9-ol (**20**)

Zur Reduktion von **46** und **47** wurde das durch Umsetzung von **18** mit Trifluoressigsäure erhaltene rohe Reaktionsgemisch eingesetzt. Es enthielt 59% **46** und 14% **47**. Nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether enthielt das Rohprodukt 36% **48** und 14% **20** (Schema 12). Analytisch reine Proben isolierte man präparativ gaschromatographisch.

Bei dem Hauptprodukt handelte es sich nach Ausweis seines ^1H - (Abb. 33) und ^{13}C -NMR-Spektrums (Abb. 63) um das erwartete Diol **48**. So zeigt sein ^1H -NMR-Spektrum vier Singulets für vier ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 0.91, 0.97, 0.98, 1.01$, je 3H), ein verbreitertes Singulett für das Methinproton der Brücke ($\delta = 3.18$, 1H) sowie Dublett vom Dublett für das Methinproton des spiroanellierten Cyclopentanringes ($\delta = 4.03$, $J = 9, 6$ Hz, 1H). Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die nach Anzahl, Lage und Multiplizität zu erwartenden fünfzehn Resonanzen für vier primäre, fünf sekundäre, zwei tertiäre und vier quartäre Kohlenstoffatome,

darunter zwei charakteristische Resonanzen für die Hydroxycarbonyl-Kohlenstoffatome [$\delta = 74.92, 88.03$ (C_{tert})]

Schema 12



Bei dem zweiten Produkt handelte es sich laut ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 55) um ein tetrasubstituiertes Olefin [$\delta = 131.85, 138.46$ (C_{quart})]. Laut ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 25) enthielt dieses Olefin vier ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 1.02, 1.03, 1.04, 1.05$, s, je 3H), und laut ^1H - ($\delta = 3.16$, br s, 1H) und ^{13}C -NMR-Spektrum [$\delta = 84.09$ (C_{tert})] eine Hydroxymethingruppe. Damit war klar, dass es sich bei diesem Produkt um **20** handeln musste.

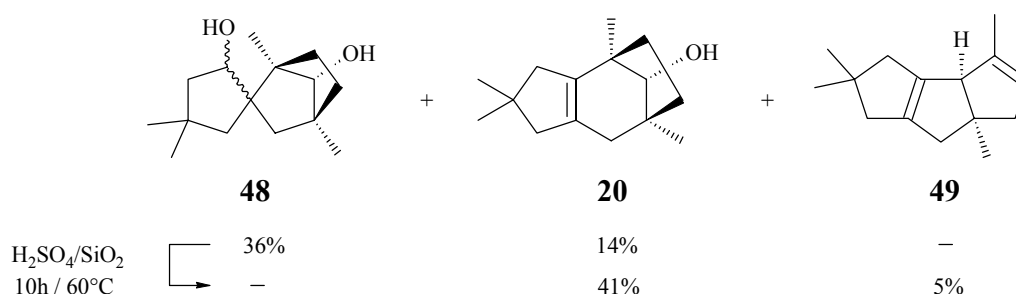
Leider liessen sich von dem als Feststoff angefallenen Diol **48** (Schmp. 99°C) keine kristallographisch verwertbaren Kristalle züchten. Seine Stereochemie blieb daher ungeklärt. Für die geplante Umlagerung zu **20** war dies jedoch ohne Belang (vgl. 1.4).

1.4 Umlagerung von 2',7-Dihydroxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (**48**)

Zur Umlagerung von **48** zu **20** wurde das Rohprodukt der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid eingesetzt. Es enthielt 36% **48** und 14% **20**. Natürlich bestand die Gefahr, dass bei Verwendung von Trifluoressigsäure ein von **48** abgeleitetes Trifluoroacetat gebildet und eine Umlagerung unterbunden werden würde. Wir haben deshalb als Katalysator wie schon bei der Umlagerung von **18** in **34** (vgl. 1.2) auf Kieselgel aufgezugene Schwefelsäure verwendet.

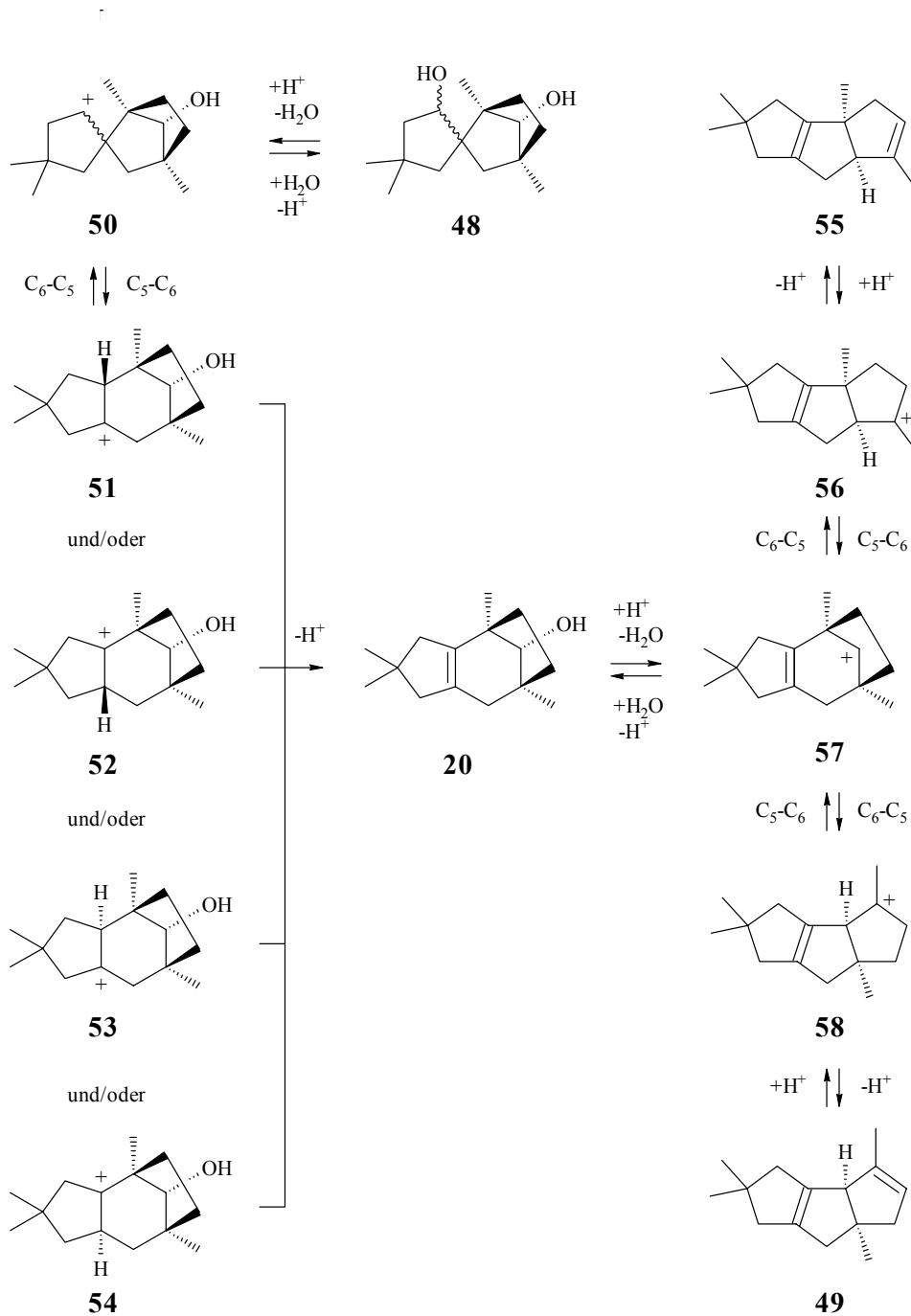
Versetzte man eine Lösung des Gemisches aus **48** und **20** in n-Hexan mit 0.46 Moläquivalenten auf Kieselgel aufgezogener Schwefelsäure (5%) und rührte das Gemisch bei 60°C, so war **48** laut einer begleitenden gaschromatographischen Kontrolle nach 10 h verbraucht. Allerdings enthielt das Gemisch jetzt nicht nur **20** (41%), sondern in geringer Menge auch das Triquinan **49** (5%) (Schema 13). Zu seiner Analyse wurde eine Probe präparativ gaschromatographisch abgetrennt. Das gewünschte **20** war nach Säulenchromatographie an Kieselgel in Pentan/Ether (7:3) rein.

Schema 13



Die Struktur von **49** ergab sich aus einer Auswertung des ¹H- (Abb. 34) und ¹³C-NMR-Spektrums (Abb. 64) in Verbindung mit einem ¹J_{CH}- (HMQC) (Abb. 93) und einem ^{2,3}J_{HH}-Korrelationspektrum (COSY) (Abb. 92). Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigte fünfzehn Resonanzen für vier primäre, vier sekundäre, zwei tertiäre und fünf quartäre Kohlenstoffatome, darunter charakteristische Signale für eine tri- und eine tetrasubstituierte Doppelbindung [$\delta = 122.68$ (C_{tert}), 140.81, 141.58, 143.71 (C_{quart})]. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte u.a. Resonanzen für vier Methylgruppen. Drei davon ($\delta = 1.08$, s, 6H und 1.18, s, 3H) waren an gesättigte quartäre, und eine ($\delta = 1.68$, br s, 3H) an ein vinyliches Kohlenstoffatom gebunden. Letztere korrelierte mit einem vinylichen Proton ($\delta = 5.13$, br s, 1H). Auffällig war insbesondere die Lage und Multiplizität der Resonanz des zweiten Methinprotons ($\delta = 2.78$, br s, 1H). Sie schloss ein Vorliegen von **55** als Alternativstruktur aus (Schema 14).

Schema 14



Bezüglich des Mechanismus der Umlagerung von **48** in **20** sei zunächst daran erinnert, dass es sich bei **48** um eines von vier Diastereomeren handelt. Da bei der Ionisierung ein Stereozentrum verloren geht, verläuft die Umlagerung über eines von zwei diastereomeren Kationen **50**. Bei nicht regiospezifischer C_5-C_6 -Ringerweiterung können daher maximal zwei von vier denkbaren Folgekationen auftreten. Bei diesen handelt es sich entweder um das Paar **51** und

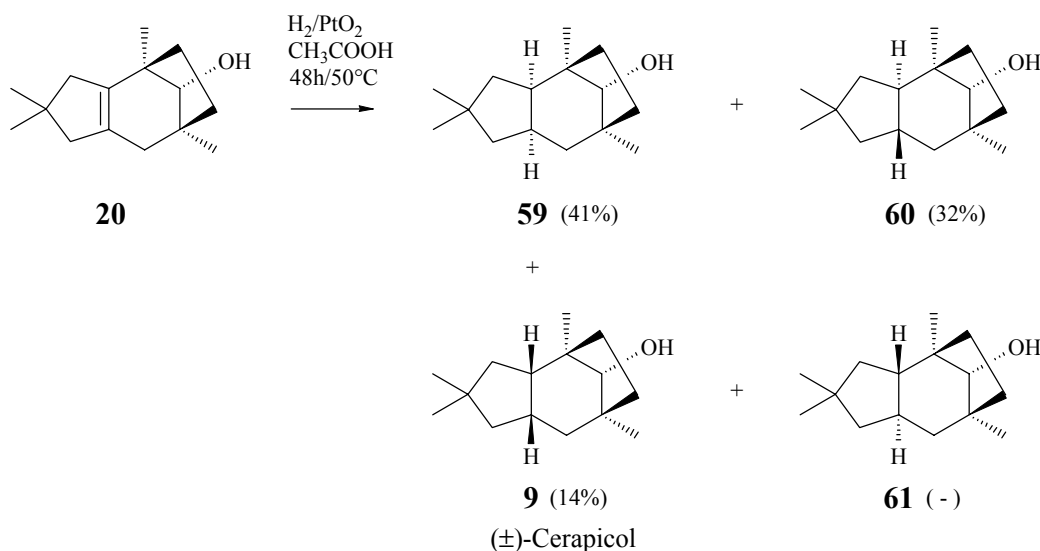
52, oder um das Paar **53** und **54**. Welches Paar tatsächlich auftritt, ist für das Ergebnis unerheblich. Beide Paare können durch Abspaltung eines Protons in **20** übergehen (Schema 14). Der Mechanismus der Umlagerung von **20** in **49** liegt auf der Hand: nach Ionisierung zu **57** führen konkurrierende C₆-C₅-Ringverengungen zu **56** bzw. **58**, und nach Abspaltung eines Protons, zu **55** bzw. **49**. Dass ausschließlich **49** beobachtet wird, deutet auf eine gegenüber **55** größere thermodynamische Stabilität. Dies wird durch Kraftfeldrechnungen mit unserem Programm HUNTER⁷ in Verbindung mit MM3¹⁵ bestätigt [$\Delta H_f^0 = -7.36$ kcal/mol (**49**) bzw. -1.59 kcal/mol (**55**)].

1.5 Katalytische Hydrierung von **20**: (1*R**,2*R**,6*R**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**59**), (1*R**,2*R**,6*S**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**60**) und (1*R**,2*S**,6*S**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol [(±)-Cerapicol (**9**)

Heterogene katalytische Hydrierungen¹⁶ verlaufen meist schnell und *cis*-selektiv, wenn die Geometrie eines Alkens eine enge Bindung an die Oberfläche des Katalysators erlaubt. Ist dies nicht der Fall, wie etwa bei tetrasubstituierten Olefinen, so sind die Hydrierungen langsam und können, häufig über eine einleitende Isomerisierung, auch zu *trans*-Additionen führen. Komplizierende Faktoren sind neben sterischen auch stereoelektronische Effekte polarer Ankergruppen, wie etwa der Hydroxylgruppe. Diese Gruppen werden, wenn es die Geometrie erlaubt, bevorzugt an die Katalysatoroberfläche gebunden und können so die Seitendifferenzierung steuern. Alle drei Faktoren waren bei **20** von Bedeutung, und eine Vorhersage bezüglich der zu erwartenden Hydrierprodukte bei vier denkbaren Stereoisomeren (**9**, **59**, **60**, **61**) schwierig (Schema 15).

In einem ersten Versuch mit 5% Palladium auf Kohlenstoff in Methanol kam es zu keiner Umsetzung. Wir wechselten daraufhin zu Platindioxid in Eisessig, überwachten die Reaktion kapillargaschromatographisch und beobachteten bei 50°C und 1 atm H₂ innerhalb von 48 h die Bildung von drei Produkten in Anteilen von 41, 32 und 14%. Bei der Minoritätskomponente handelte es sich nach Ausweis ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Daten um das erwünschte (±)-Cerapicol (**9**),^{2c} und bei den Majoritätskomponenten um **59** (41%) und **60** oder **61** (32%).

Schema 15



Die Ermittlung der Struktur von **59** erfolgte anhand von ^1H - (Abb. 35) und ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 65) in Verbindung mit $^1\text{J}_{\text{CH}}$ - (Abb. 88) und $^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$ -Korrelationsspektren (Abb. 87) sowie einem NOESY-Spektrum (Abb. 84). Zur besseren Separierung überlappender Signale verwendeten wir Deuterobenzol als Lösungsmittel.

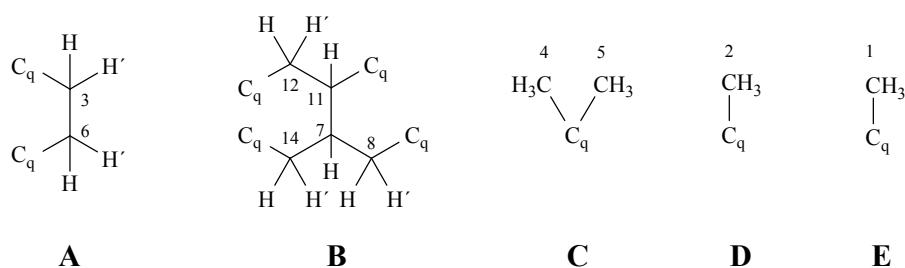
59 zeigte im ^1H -NMR-Spektrum neben vier Singulets für vier ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 0.84, 0.92, 0.95, 1.12$, je 3H) u.a. ein breites Singulett für das Proton eines sekundären Alkohols ($\delta = 2.90$, 1H). Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum wies auf einen sekundären Alkohol [$\delta = 83.68$ (C_{tert})], und, mit lediglich drei quartären C-Atomen [$\delta = 37.53, 40.62, 44.96$ (C_{quart})] für vier ungekoppelte Methylgruppen [$\delta = 25.14, 26.47, 29.51, 29.95$ (C_{prim})], auf den Erhalt der geminalen Dimethylgruppe. Eine weitergehende Zuordnung ergab sich allerdings erst durch eine Analyse der Korrelationsspektren.

Zuerst wurden die Kohlenstoffresonanzen von hohem zu tiefem Feld durchnummeriert und über die $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Korrelation jedes Proton einer bestimmten Methyl-, Methylen- oder Methingruppe zugeordnet. Hierbei ergaben sich folgende Zuordnungen: $\text{H}_1\text{-C}_1\text{-(H}_1\text{)-H}_1$, $\text{H}_2\text{-C}_2\text{-(H}_2\text{)-H}_2$, $\text{H}_3\text{-C}_3\text{-H}_3'$, $\text{H}_4\text{-C}_4\text{-(H}_4\text{)-H}_4$, $\text{H}_5\text{-C}_5\text{-(H}_5\text{)-H}_5$, $\text{H}_6\text{-C}_6\text{-H}_6'$, $\text{H}_7\text{-C}_7$, $\text{H}_8\text{-C}_8\text{-H}_8'$, $\text{H}_{11}\text{-C}_{11}$, $\text{H}_{12}\text{-C}_{12}\text{-H}_{12}'$, $\text{H}_3\text{-C}_{14}\text{-H}_{14}$, $\text{H}_{15}\text{-C}_{15}\text{-OH}$. Bei C_9 , C_{10} und C_{13} handelte es sich um quartäre Kohlenstoffatome.

Anschließend wurden die einzelnen Gruppen anhand der $^{2,3}J_{\text{HH}}$ -Korrelationsspektren zusammengefügt.

Die Protonen H_3 , $\text{H}_{3'}$, H_6 und $\text{H}_{6'}$ koppeln nur untereinander. Dies führt zu Fragment **A**. Das Proton H_7 koppelt mit H_{11} , $\text{H}_{8'}$, H_{14} und $\text{H}_{14'}$, und das Proton H_{11} koppelt mit H_{12} , $\text{H}_{12'}$ und H_7 . Daraus folgt Fragment **B**. Die verbleibenden vier Methylgruppen stehen jeweils an einem von insgesamt drei quartären Kohlenstoffatomen. Dies führt zu den Fragmenten **C**, **D** und **E** (Schema 16).

Schema 16



Um die Struktur zu lösen und Aussagen über die relative Lage der Protonen machen zu können, wurde das ^1H -NMR-Spektrum vollständig nach erster Ordnung ausgewertet (Abb. 1). Dabei ergaben sich für die einzelnen Protonen die in Tab. 1 aufgeführten Zuordnungen und Kopplungen.

Wichtig für die Festlegung der Stereochemie waren u.a. die Kopplungen in der Umgebung von H_{11} und H_7 . Diese beiden Methinprotonen konnten klar ausgemacht werden. Neben Kopplungen von H_{11} zu $\text{H}_{12'}$ (10 Hz, *cis*) und H_{12} (6 Hz, *trans*) sah man eine Kopplung zu H_7 (10 Hz, *cis*). Das Proton H_7 zeigte Kopplungen zu $\text{H}_{14'}$ (14 Hz, *cis*) und H_{14} (8 Hz, *trans*) bzw. zu $\text{H}_{8'}$ (10 Hz, *cis*). Eine Kopplung zu H_8 fehlte. Dieser Befund war anhand einer molekülmechanisch optimierten Geometrie von **59**, wonach der Diederwinkel zwischen diesen beiden Protonen annähernd 90° beträgt, nicht überraschend.

Tab.1 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (500 bzw. 75 MHz, C_6D_6) von (1*R**,2*R**,6*R**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**59**). Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.15$ bzw. $\delta_{\text{C}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.00$ als Standard.

Zuordnung	δ_{C}	Zuordnung	δ_{H}
C-1 prim	25.14	H-1	0.841 (s, 3H)
C-2 prim	26.47	H-2	0.922 (s, 3H)
C-3 sek	27.57	H-3	0.955 (ddd, J = 13, 5, 2, 1H)
		H-3'	1.573 (ddd, J = 13, 11, 5, 1H)
C-4 prim	29.51	H-4	0.952 (s, 3H)
C-5 prim	29.95	H-5	1.211 (s, 3H)
C-6 sek	32.67	H-6	1.256 (ddd, J = 13, 5, 2, 1H)
		H-6'	1.401 (ddd, J = 13, 11, 5, 1H)
C-7 tert	34.57	H-7	2.272 (dddd, J = 14, 10, 10, 8, 1H)
C-8 sek	35.14	H-8	1.130 (d, J = 14, 1H)
		H-8'	1.874 (ddd, J = 14, 10, 2, 1H)
C-9 quart	37.53		
C-10 quart	40.62		
C-11 tert	41.03	H-11	2.186 (dddd, J = 10, 10, 6, 1, 1H)
C-12 sek	42.69	H-12	1.303 (ddd, J = 14, 6, 1H)
		H-12'	1.516 (ddd, J = 14, 10, 2, 1H)
C-13 quart	44.96		
C-14 sek	49.17	H-14	1.239 (dd, J = 12, 8, 1H)
		H-14'	1.330 (dd, J = 14, 12, 1H)
C-15 tert	83.68	H-15	2.902 (s br), 1H)

Mit den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten allein waren die Positionen der Protonen H₃, H_{3'} und H₆, H_{6'} sowie die Position des Methinprotons H₁₅ nicht zu erklären. Hierfür verwendeten wir ein NOESY-Spektrum (Abb. 84). Das Proton H₁₅ zeigte Effekte zu H₃ und H₆ und zu den Protonen der Methylgruppen H₁(H₁)C₁H₁ und H₄(H₄)C₄H₄. Damit war die Stereochemie innerhalb der Brücken C₁₅H₁₅ und H₃(H_{3'})C₃-C₆(H_{6'})H₆ festgelegt. Allerdings blieb die Position der Protonenpaare H₃, H_{3'} und H₆, H_{6'} durch das Fehlen von W-Kopplungen offen. Weitere signifikante NOE-Effekte zeigten sich zwischen H₇ und H₁₁ (*cis*-1,2), zwischen der Methylgruppe H₂(H₂)C₂H₂ und H₇/H₁₁ (*cis*-1,3), zwischen der Methylgruppe H₁(H₁)C₁H₁ und H₁₁ (*cis*-1,2), zwischen der Methylgruppe H₄(H₄)C₄H₄ und H_{8'} (*cis*-1,2) sowie zwischen H_{8'} und H₇ (*cis*-1,2). Damit ergab sich die für **59** angegebene Struktur und Stereochemie zwingend. Lediglich die Methylengruppen der Brücke C₃-C₆ könnten vertauscht sein.

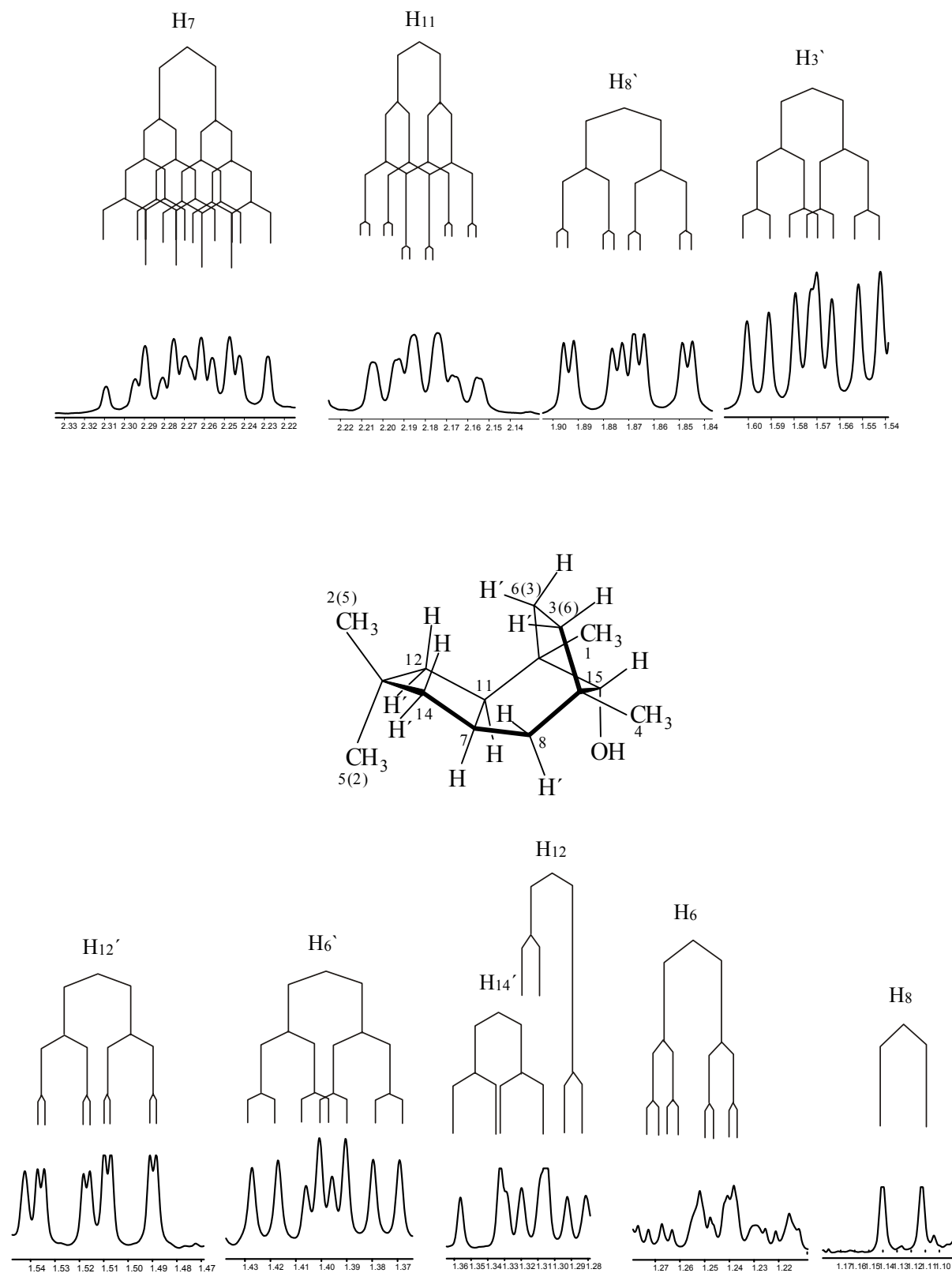


Abb. 1 Ausschnitte aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, C_6D_6) von (1*R**,2*R**,6*R**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**59**).

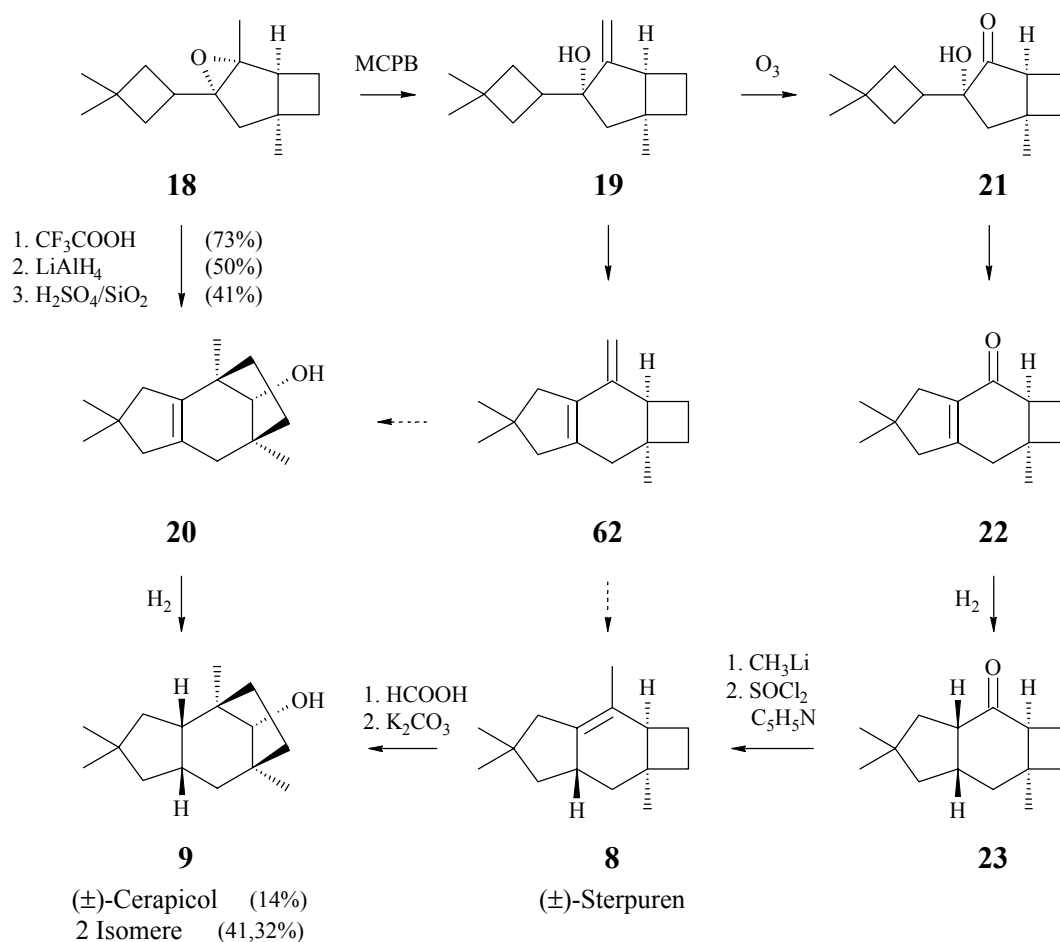
Auch von der zweiten Majoritätskomponente wurde ein ^1H - (Abb. 36) und ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 66) sowie ein $^1\text{J}_{\text{CH}}$ - (HMQC) (Abb. 86) und ein $^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$ -Korrelationsspektrum (COSY) (Abb. 85) in Verbindung mit einem NOESY-Spektrum (Abb. 83) aufgenommen. Leider waren die einzelnen Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum nicht gut genug separiert, um eine Analyse nach erster Ordnung möglich zu machen. Wir haben daher von dieser als Feststoff (Fp 77°C) angefallenen Komponente kristallographisch verwertbare Kristalle gezüchtet und eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (vgl. 4). Daraus resultierte als Struktur das *trans*-konfigurierte **60**.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Stereochemie der Hydrierung von **20** offensichtlich über eine Bindung der Hydroxylgruppe an die Katalysatoroberfläche gesteuert wird. Ob die Stereochemie durch Einbau sperriger Schutzgruppen in Richtung auf eine bevorzugte Bildung von (\pm)-Cerapicol (**9**) gelenkt werden kann, muss offen bleiben.

2 Synthese und Umlagerung von (1*S,3*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (19) und (1*S**,3*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (21)**

Wie unter 1 näher ausgeführt, liefert das Epoxid **18** nach Umlagerung mit Trifluoressigsäure und Reduktion der gebildeten Trifluoracetate durch sauer katalysierte Äquilibrierung den tricyclischen Alkohol **20**, und dieser durch katalytische Hydrierung über Platindioxid in Eisessig (\pm)-Cerapicol (**9**). Leider erwies sich die Hydrierung als nicht selektiv und lieferte **9** lediglich als Nebenprodukt (14%). Hauptprodukte waren zwei Stereoisomere (41%, 32%). Wir haben daher versucht, mit **18** Folgechemie zu betreiben und über den Allylalkohol **19** und/oder das Hydroxyketon **21** einen ergiebigeren Weg zu **9** zu öffnen (Schema 17). Bei **18** erhofften wir uns eine Umlagerung zu **62**, und bei **21** eine Umlagerung zu **22** als potentiellm Vorläufer von **23**. Die Umwandlung von **23** in (\pm)-Sterpuren (**8**)^{lg} und (\pm)-Cerapicol (**9**)^{lc} war bekannt.

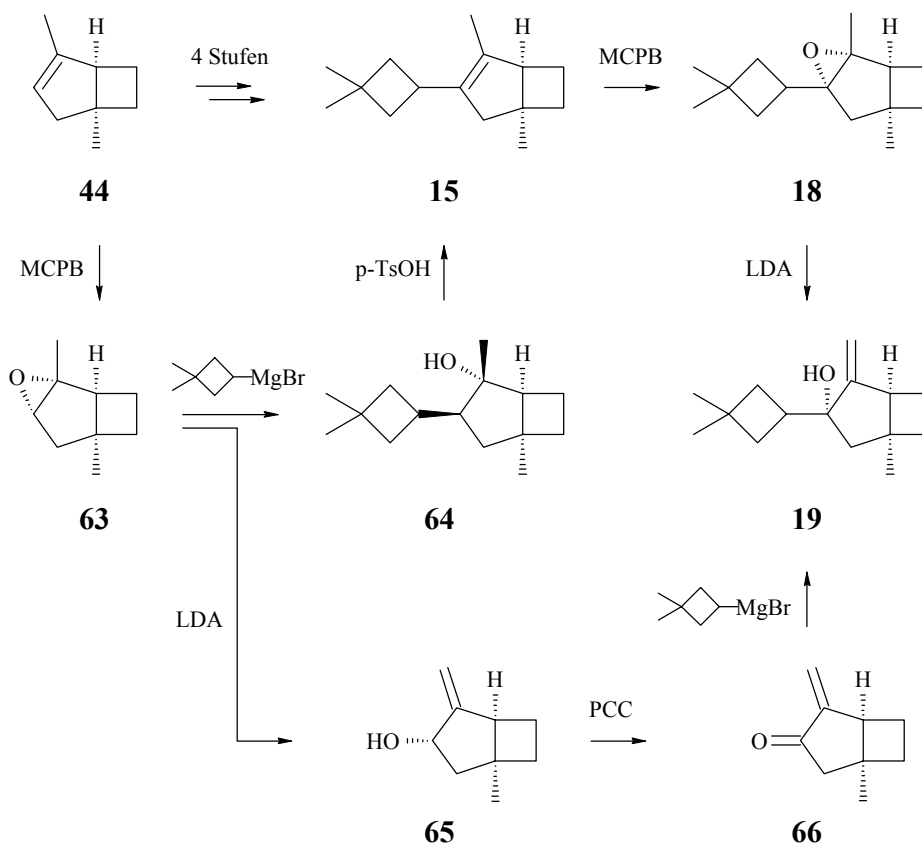
Schema 17



2.1 Synthese und Umlagerung von (1*S**,3*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**19**)

Für unser Vorhaben sollte **19** schnell und in guten Ausbeuten zugänglich sein. Eine Möglichkeit seiner Synthese lag auf der Hand: eine Isomerisierung des Epoxids **18** mit Lithiumdiisopropylamid.¹⁷ Ausgehend von **44** hätte dies bei fünf ausgearbeiteten Schritten insgesamt sechs Schritte bedeutet (**44-15-18-19**) (Schema 18). Zwei Möglichkeiten zur Begrenzung auf vier bzw. fünf Schritte boten sich an: (a) eine Epoxidierung von **44**, gefolgt von einer Isomerisierung, einer Oxidation und einer Grignard-Addition (**44-63-65-66-19**), und (b) eine Epoxidierung von **44**, gefolgt von einer Grignard-Addition und einer Eliminierung mit Fortführung über **18** (**44-63-64-15-18-19**). Kritisch erschien bei beiden Alternativen die Grignard-Addition. Alle drei Möglichkeiten wurden untersucht.

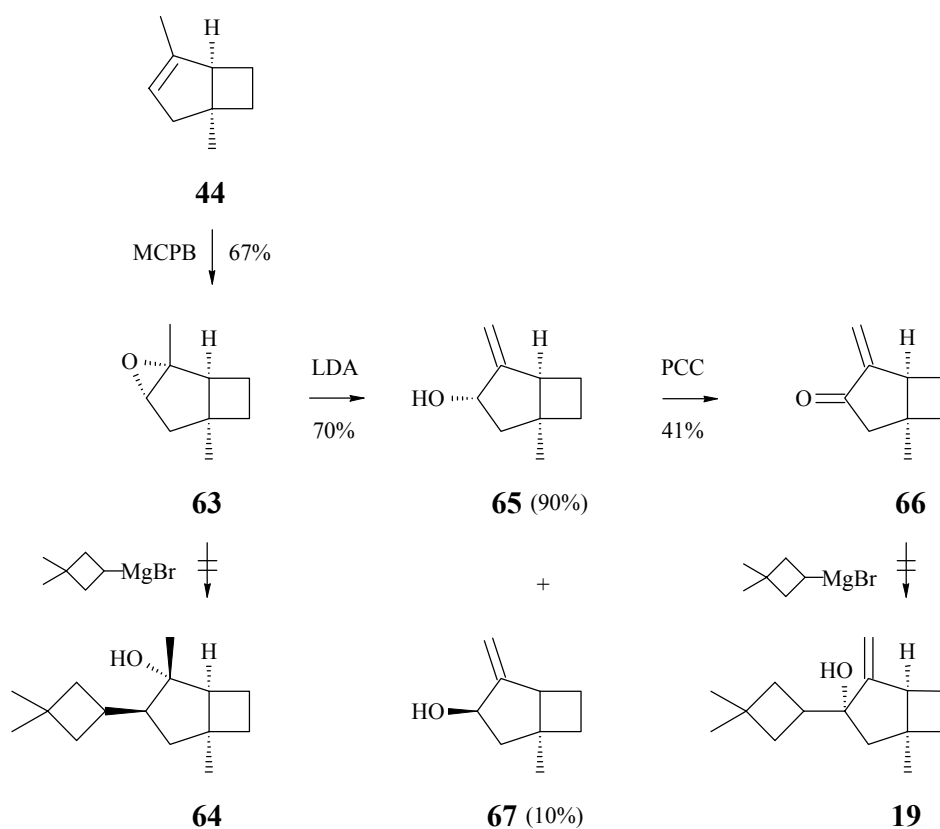
Schema 18



2.1.1 Versuche zur Synthese von 19 über das Epoxid 63

Die Epoxidierung von Alkenen gefolgt von einer Isomerisierung mit Basen ist eine bewährte Methodik zur regioselektiven Synthese von Allylkoholen.¹⁷ Die Darstellung des für beide Alternativsequenzen benötigten Epoxids **63** erfolgte gepuffert und war nach 60 min bei Raumtemperatur beendet.¹⁴ Aufarbeitung und Chromatographie lieferten in 67% Ausbeute ein stereochemisch einheitliches Produkt als farblose Flüssigkeit. Sein ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 37) zeigt u.a. zwei Singulets für die Protonen der Methylgruppen ($\delta = 1.07, 1.33$, je 3H) sowie ein verbreitertes Singulett für das am Epoxidring gebundene Methinproton ($\delta = 3.30$, s, 1H). Entsprechend zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 67) u.a. Resonanzen für zwei Methylgruppen [$\delta = 14.64, 28.75$ (C_{prim})] und zwei Kohlenstoffatome eines Oxirans [$\delta = 67.05$ (C_{tert}), 69.85 (C_{quart})]. Die für **63** angegebene Stereochemie beruht auf der Annahme eines bevorzugten Angriffs der Persäure von der *exo*-Seite (Schema 19).

Schema 19



Zur Isomerisierung versetzte man eine 2.0 M Lösung von Lithiumdiisopropylamid in n-Hexan bei Raumtemperatur mit einem Unterschub einer Lösung von **63** in Tetrahydrofuran. Nach 1 h war die Isomerisierung beendet. Aufarbeitung und Chromatographie lieferten in 70% Ausbeute ein 9:1-Gemisch der stereoisomeren Allylalkohole **65** und **67**. Analytisch reine Proben erhielt man durch präparative Gaschromatographie. Charakteristisch in den ^1H - (Abb. 38, 40) und ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 68, 70) waren insbesondere die Resonanzen für die Protonen [$\delta = 4.83$, d, $J = 1.5$ Hz, und 4.96 , d, $J = 1.5$ Hz, je 1H (**65**) bzw. 4.88 , m_c und 5.07 , m_c , je 1H (**67**)] bzw. Kohlenstoffatome der *exo*-ständigen Methylengruppe [$\delta = 104.30$ (C_{sek}) und 159.43 (C_{quart}) (**65**) bzw. 106.99 (C_{sek}) und 161.01 (C_{quart}) (**67**)]. Das Auftreten von **67** könnte durch eine nachträgliche Isomerisierung im Zuge der chromatographischen Trennung (SC/GC) verursacht worden sein, spielte jedoch für die nachfolgende Oxidation keine Rolle.

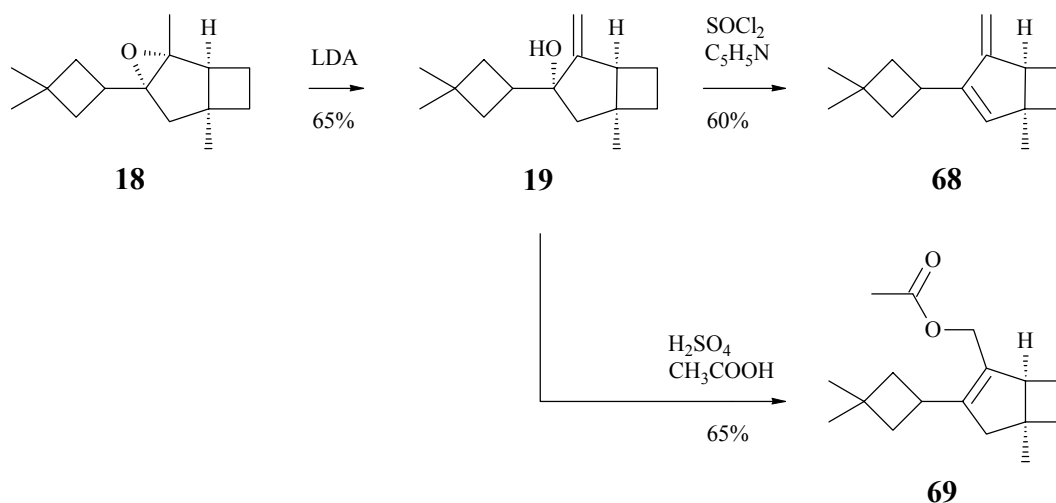
Die Oxidation des 9:1-Gemisches von **65** und **67** mit Pyridiniumchlorochromat¹⁸ in Dichlormethan war nach 2 h bei Raumtemperatur beendet. Aufarbeitung und Chromatographie lieferten das erwünschte Enon **66** in einer Ausbeute von 41%. Das IR-Spektrum (Abb. 18) zeigt eine CO-Valenzschwingung bei 1733 cm^{-1} , und im ^1H - (Abb. 39) und ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 69) finden sich die Resonanzen für die Protonen ($\delta = 5.31$, m_c und 6.05 , m_c , je 1H) bzw. Kohlenstoffatome der *exo*-Methylengruppe [$\delta = 118.60$ (C_{sek}) und 151.15 (C_{quart})] in erwarteter Lage und Multiplizität.

Leider hatten die abschließenden Versuche einer Addition von 3,3-Dimethylcyclobutylmagnesiumbromid an **63** und **66** nicht den gewünschten Erfolg. In beiden Fällen wurden die Edukte mit 2.5 Moläquivalenten Certrichlorid in Tetrahydrofuran komplexiert¹⁹ und anschließend bei 0°C mit 2.0 Moläquivalenten des Grignard-Reagenzes versetzt, und in beiden Fällen zeigte eine begleitende gas- und dünnschichtchromatographische Analyse keinerlei Umsatz. Auch ein größerer Überschub an Grignard-Reagenz, eine Verlängerung der Reaktionszeit oder ein Verzicht auf vorherige Komplexierung veränderten das Ergebnis nicht.

2.1.2 Synthese von **19** über das Epoxid **18** - Versuche zur Umlagerung von **19**

Als dritte Möglichkeit zur Darstellung von **19** untersuchten wir die Isomerisierung von **18** mit Lithiumdiisopropylamid.¹⁷ Ebenso wie **63** (vgl. 2.1.1) reagierte **18** glatt und lieferte innerhalb von 1 h bei 60°C in 65% Ausbeute ein einziges Produkt, bei dem es sich nach Ausweis seines ¹H- (Abb. 24) und ¹³C-NMR-Spektrums (Abb. 54) zweifelsfrei um den erwünschten Allylalkohol **19** handelte (Schema 20). So zeigte sein ¹H-NMR-Spektrum neben drei Singulets für drei ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 1.05, 1.17, 1.25$, je 3H) u.a. zwei Multipletts für die vinylicischen Protonen ($\delta = 4.75, 4.88$, je 1H) sowie ein Triplet vom Triplet für das Methinproton des Cyclobutylringes ($\delta = 2.67$, $J = 10, 10$ Hz, 1H). Auch das ¹³C-NMR-Spektrum zeigte die nach Anzahl, Lage und Multiplizität zu erwartenden fünfzehn Resonanzen für drei primäre, sechs sekundäre, zwei tertiäre und vier quartäre Kohlenstoffatome, darunter eine Resonanz für das Hydroxycarbonyl-Kohlenstoffatom [$\delta = 84.26$ (C_{quart})] sowie zwei Resonanzen für die Kohlenstoffatome der exocyclischen Doppelbindung [$\delta = 105.78$ (C_{sek}), 162.82 (C_{quart})].

Schema 20



Zur Umlagerung von **19** mit dem Ziel einer Synthese von Verbindungen mit dem Kohlenstoffgerüst von (\pm)-Sterpuren (**8**) und/oder (\pm)-Cerapicol (**9**) haben wir die Verwendbarkeit aprotischer (SOCl_2 /Pyridin) und protischer Reagenzien mit schwachen

(H₂SO₂/SiO₂, p-TsOH) und starken Nucleophilen als Anionen (H₂SO₄/CH₃COOH, CF₃COOH) untersucht. Von diesen Reagenzien lieferten lediglich Thionylchlorid in Pyridin, und Schwefelsäure in Eisessig definierte Produkte (Schema 20): Thionylchlorid in Pyridin das Dien **68**, und Schwefelsäure in Eisessig das Allylacetat **69**. In beiden Fällen blieb das Kohlenstoffgerüst erhalten.

Das Dien **68** zeigte im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 41) u.a. drei Singulets für drei ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 1.03, 1.13, 1.20$, je 3H), charakteristische Multipletts für die *exo*-ständigen vinylischen Protonen ($\delta = 4.55, 4.60$, je 1H) sowie ein breites Singulett für ein weiteres vinylisches Proton ($\delta = 5.68$, 1H). In Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur finden sich im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 71) Resonanzen für drei primäre, fünf sekundäre, drei tertiäre und vier quartäre Kohlenstoffatome, darunter charakteristische Resonanzen für die Butadien-Teilstruktur [$\delta = 99.71$ (C_{sek}), 139.54 (C_{tert}), 148.42, 159.63 (C_{quart})].

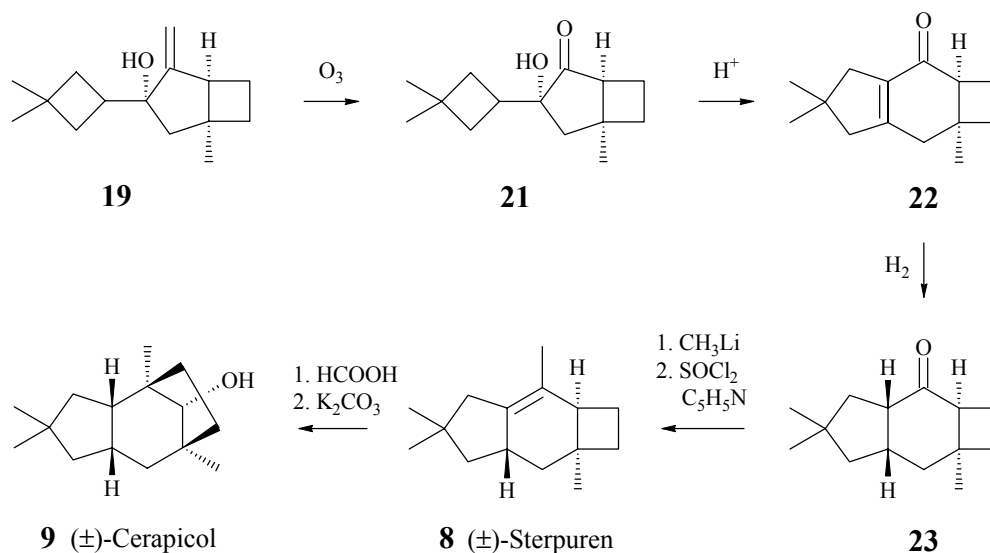
Das Allylacetat **69** zeigte im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 42) u.a. vier Singulets für vier ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 1.02, 1.18, 1.22, 2.01$, je 3H), ein Triplet vom Triplet für das Methinproton des Cyclobutylrestes ($\delta = 3.25$, J = 9, 9 Hz, 1H), und ein zu tiefem Feld verschobenes Multiplett für die Protonen der Methylenoxygruppe ($\delta = 4.59$, 2H). Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 72) zeigte unter den siebzehn Resonanzen zutreffender Lage und Multiplizität u.a. eine Resonanz für das Carbonyl-Kohlenstoffatom eines Esters [$\delta = 171.25$ (C_{quart})] sowie zwei Resonanzen für ein tetrasubstituiertes Olefin [$\delta = 131.88, 145.79$ (C_{quart})].

2.2 Synthese und Umlagerung von (1S*,3S*,5S*)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**21**) - Versuche zur Darstellung von (±)-Sterpuren (**8**)

Nachdem die Versuche zur Umlagerung des Allylalkohols **19** nicht den gewünschten Erfolg gebracht hatten, wurde versucht, **19** durch Ozonolyse in das Hydroxyketon **21** und dieses wiederum säurekatalysiert in das Enon **22** als potentiellen Vorläufer von **23** umzulagern. **23** ist ein bekannter Vorläufer von (±)-Sterpuren (**8**)^{lg} und damit von (±)-Cerapicol (**9**)^{lc} (Schema 21). Sowohl die Ozonolyse von **19**, wie die Umlagerung von **21** bargen Risiken. Bei der

Ozonolyse mit **19** verwandter Alkyliden-cyclopentane sind Ringspaltungen beobachtet worden,⁶ und für die Umlagerung von **21** lag kein Erfahrungsmaterial vor.

Schema 21



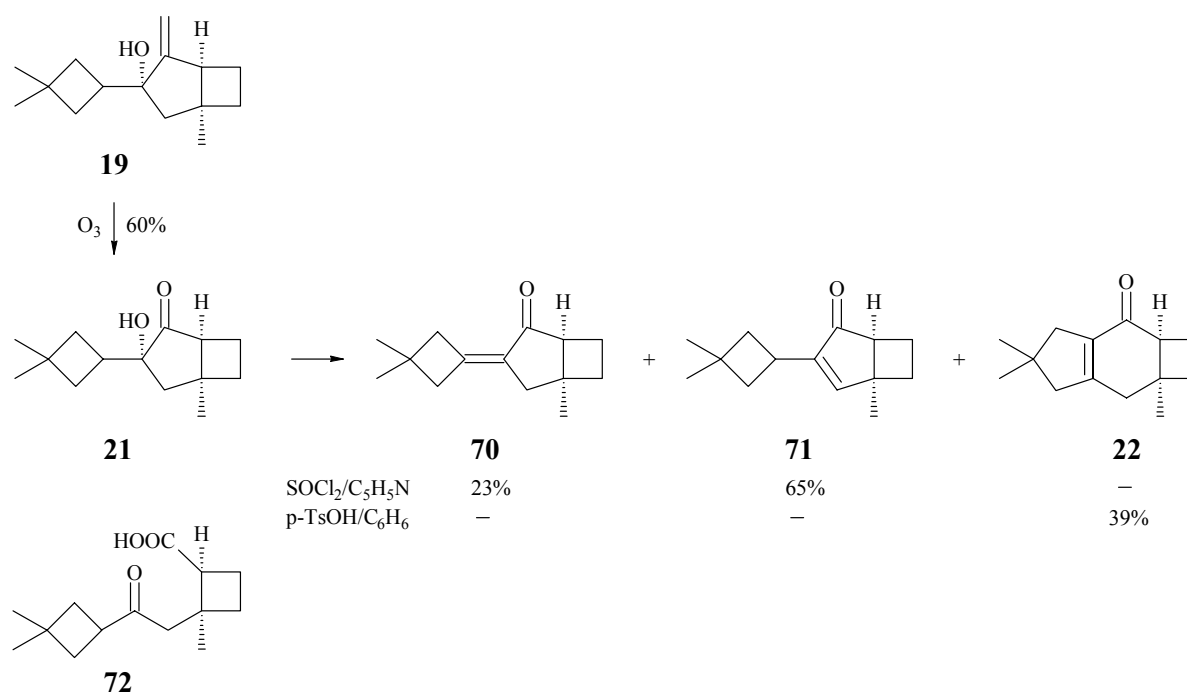
2.2.1 Synthese und Umlagerung von **21**: (2aS*,7aS*)-5,5,7a-Trimethyl-1,2,2a,4,5,6,7,7a-octahydro-cyclobuty[f]inden-3-on (**22**)

Zur Darstellung von **21** leitete man durch eine Lösung von **19** in Dichlormethan bei -70°C bis zur Blaufärbung (45 min) Ozon und brach dann durch Zugabe von Dimethylsulfid ab. Aufarbeitung und Chromatographie lieferten in 60% Ausbeute einen farblosen Feststoff (Fp 59°C), bei dem es sich nach Ausweis seines IR- (Abb. 7), ^1H - (Abb. 26) und ^{13}C -NMR-Spektrums (Abb. 56) um das Hydroxyketon **21** handelte. Das IR-Spektrum zeigte die erwartete CO-Valenzschwingung bei 1729 cm^{-1} , und das ^1H -NMR-Spektrum u.a. drei Singuletts für die Methylgruppen ($\delta = 1.03, 1.13, 1.24$, je 3H). Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte die nach Anzahl, Lage und Multiplizität erwarteten Resonanzen für drei primäre, fünf sekundäre, zwei tertiäre und vier quartäre Kohlenstoffatome, darunter Resonanzen für die Hydroxycarbonyl- [$\delta = 81.97$ (C_{quart})] und die Carbonylgruppe [$\delta = 221.34$ (C_{quart})]. Zur Absicherung wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (vgl. 4). Danach war die aus spektroskopischen Daten

abgeleitete Struktur von **21** korrekt. Bei längeren Reaktionszeiten bildete sich gelegentlich die Ketosäure **72**⁶ (vgl. Experimenteller Teil).

Für die Umlagerungsversuche verwendeten wir abermals ein aprotisches (SOCl₂/Pyridin) und ein protisches Reagenz (p-TsOH). Wie schon der Allylkohol **19** (vgl. 2.1.2) reagierte auch das Hydroxyketon **21** mit Thionylchlorid in Pyridin innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur unter Eliminierung von Wasser und lieferte ein Gemisch der Enone **70** (23%) und **71** (65%) (Schema 22). Die Majoritätskomponente **71** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 44) u.a. drei Singulets für drei ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 1.03, 1.18, 1.24$, je 3H), ein Triplett vom Triplett für das Methinproton des Cyclobutylrestes ($\delta = 3.14, J = 9, 9 \text{ Hz}, 1\text{H}$) sowie ein sehr tief liegendes Singulett für das Methinproton des Enons ($\delta = 7.08, 1\text{H}$). Auch das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 74) enthält charakteristische Resonanzen für das Enon [$\delta = 149.84 (C_{\text{quart}}), 161.30 (C_{\text{tert}}), 211.89 (C_{\text{quart}})$]. Das ¹H-NMR-Spektrum der Minoritätskomponente **70** (Abb. 43) zeigt ebenfalls drei Singulets für drei ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 1.18, 1.20, 1.26$, je 3H), aber Resonanzen für vinyliche Protonen fehlen. Dafür enthält das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 73) unter den vierzehn Resonanzen zutreffender Lage und Multiplizität wiederum charakteristische Resonanzen für das Enon [$\delta = 132.01, 153.31, 210.73 (C_{\text{quart}})$].

Schema 22



Nachdem das Gerüst von **21** durch Umsetzung mit Thionylchlorid in Pyridin nicht verändert worden war, haben wir mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol ein Reagenz eingesetzt, von dem wir hofften, daß selbst bei einer vorgeschalteten Dehydratisierung zu **70** und/oder **71** eine säurekatalysierte Umlagerung realisierbar sein würde. Tatsächlich wurde **21** bei Behandlung mit 4.3 Moläquivalenten einer 0.15 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure in Benzol innerhalb von 12 h bei 70°C vollständig verbraucht, ohne dass zwischenzeitlich ein Auftreten von **70** und/oder **71** beobachtbar gewesen wäre. Aufarbeitung und Chromatographie lieferten das erwünschte Enon **22** in einer Ausbeute von 39%. Sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 27) zeigte u.a. drei Singulets für drei ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 1.09, 1.12, 1.30$, je 3H), und sein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 57) unter den vierzehn Resonanzen zutreffender Lage und Multiplizität charakteristische Resonanzen für das Enon [$\delta = 135.60, 162.54, 200.01$ (C_{quart})]. Die endgültige Klärung der Struktur erfolgte über eine Analyse der $^1\text{J}_{\text{CH}}$ (HMQC) (Abb. 100) und $^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$ -Korrelationsspektren (COSY) (Abb. 101) auf die für **59** beschriebene Weise (vgl. 1.5).

2.2.2 Katalytische Hydrierung von **22**: (2a*S**,3a*R**,6a*R**,7a*S**)-5,5,7a-Trimethyl-decahydro[f]inden-3-on (**75**)

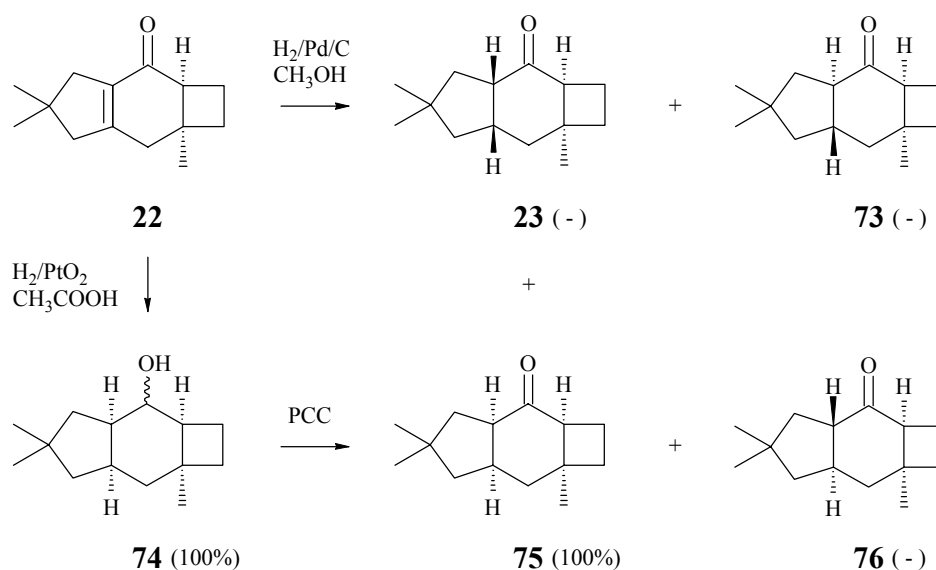
Wie schon bei **20** (vgl. 1.5) hätten auch bei der heterogenen katalytischen Hydrierung von **22** mit **23**, **73**, **75** und **76** vier Diastereomere entstehen können (Schema 23). Von diesen sind **23**^{1k} und **73**^{1d} bekannt und zur Synthese von (\pm)-Sterpuren (**8**) eingesetzt worden.

Hydrierte man **22** über Platindioxid in Eisessig unter einem Wasserstoffdruck von 1 atm, so isolierte man nach 12 h ein einheitliches Produkt. Bei diesem Produkt handelte es sich allerdings nicht um ein gesättigtes Keton, sondern um einen gesättigten sekundären Alkohol. So zeigte sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 46) neben drei Singulets für drei ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 0.94, 1.08, 1.10$, je 3H) ein Dublett vom Dublett für das Methinproton einer Hydroxycarbonylgruppe ($\delta = 3.78, J = 5, 3.5$ Hz, 1H). Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 76) wies auf einen sekundären Alkohol [$\delta = 69.47$ (C_{tert})] und ein gesättigtes Gerüst (keine Resonanzen unter 70 ppm). Rückoxidation mit Pyridiniumchlorochromat¹⁸ lieferte ein Keton,

das später als **75** erkannt wurde. Bei dem sekundären Alkohol handelte es sich daher um eines von zwei Diastereomeren **74**.

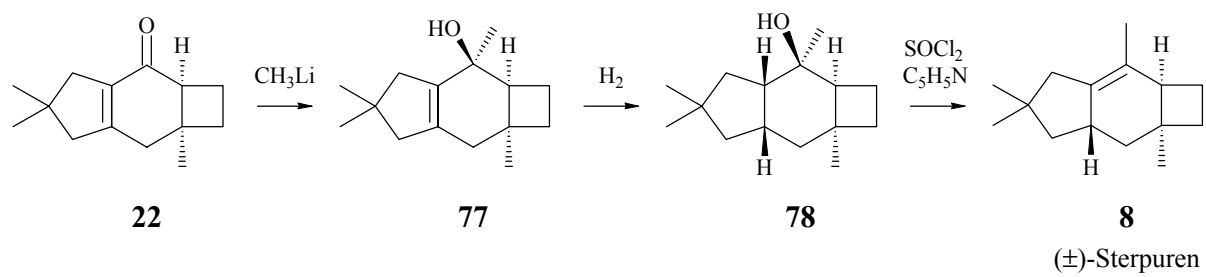
Nachdem durch die Hydrierung über Platindioxid in Eisessig auch die Carbonylgruppe reduziert worden war, haben wir mit Palladium auf Aktivkohle in Methanol mildere Bedingungen gewählt und die Reduktion gaschromatographisch überwacht. Innerhalb von 3h erhielten wir ein Produkt, das sich mit dem durch Rückoxidation von **74** gebildeten Keton als identisch erwies. Nach Ausweis seiner spektroskopischen Daten handelte es sich bei diesem Keton nicht um eines der bekannten Ketone **23** oder **73**, sondern um **75**. Insbesondere die im Vergleich zu **23**^{1k} nahezu identischen ¹³C-Daten schlossen ein Vorliegen des *trans-syn-cis*-konfigurierten **76** aus.

Schema 23



Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Hydrierung von **22** zwar stereospezifisch, aber mit einer zur Darstellung von (\pm)-Sterpuren (**8**) ungeeigneten Stereochemie abläuft. Zukünftig sollte daher versucht werden, die Stereochemie der Hydrierung nach vorheriger Addition von Methylolithium über die neu gebildete Hydroxylgruppe als Ankergruppe umzukehren. Hieraus ergäbe sich eine neue Totalsynthese für (\pm)-Sterpuren (**8**) (**22-77-78-8**) (Schema 24).

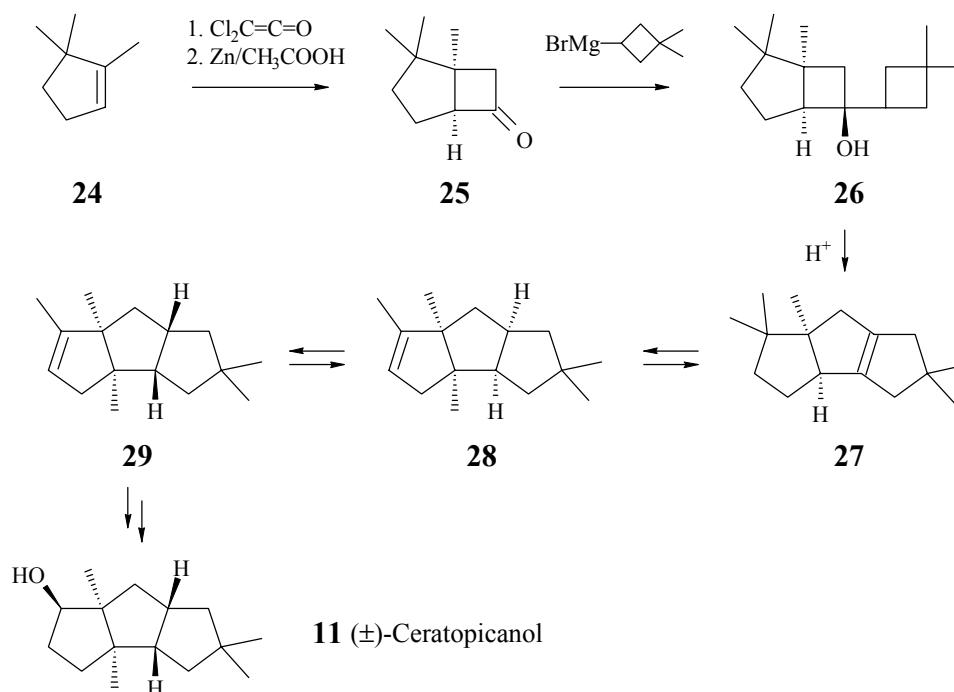
Schema 24



3 Synthese und Umlagerung von (1*R**,5*R**,6*R**)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**26**) – Versuche zur Darstellung von (±)-Ceratopicanol (**11**)

Nach Versuchen zur Synthese von (±)-Cerapicol (**9**) (vgl. 1) und (±)-Sterpuren (**8**) (vgl. 2) galt der dritte Teil der Arbeit einer Untersuchung potentieller Umlagerungswege zum Gerüst von (±)-Ceratopicanol (**11**).³ Hier gingen wir von der Vorstellung aus, dass der tertiäre Alkohol **26** unter der Einwirkung von Säure eine Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerung eingehen und als Primärprodukt das tetrasubstituierte Olefin **27** liefern würde. Nach mit HUNTER⁷ in Verbindung mit MMP2⁸ berechneten Standardbildungsenthalpien hätte **27** ($\Delta H_f^0 = -35.2$ kcal/mol) anschließend säurekatalysiert zu dem *cis-syn-cis*-konfigurierten **28** ($\Delta H_f^0 = -35.3$ kcal/mol) und dem *cis-anti-cis*-konfigurierten **29** ($\Delta H_f^0 = -36.3$ kcal/mol) isomerisieren können. Von diesen ist **29** ein potentieller Vorläufer von (±)-Ceratopicanol (**11**) (Schema 25).

Schema 25

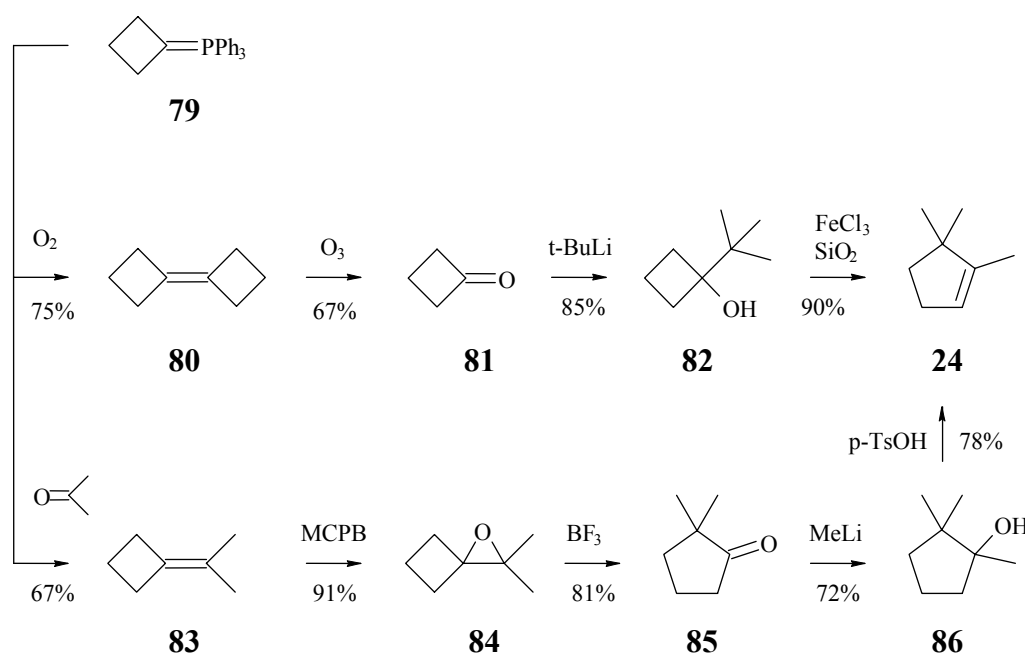


Die Synthese des Alkohols **26** schien unproblematisch. Hierzu war vorgesehen, aus dem bekannten Cyclopenten **24**¹⁰ durch Addition von Dichlorketen^{11,12} und anschließende Enthalo-genierung¹¹ zunächst das bicyclische Keton **25** herzustellen, und dieses dann Certrichlorid-katalysiert¹⁹ mit 3,3-Dimethyl-cyclobutylmagnesiumbromid^{2c} umzusetzen.

3.1 Synthese von (1*R**,5*R**,6*R**)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo-[3.2.0]heptan-6-ol (**26**)

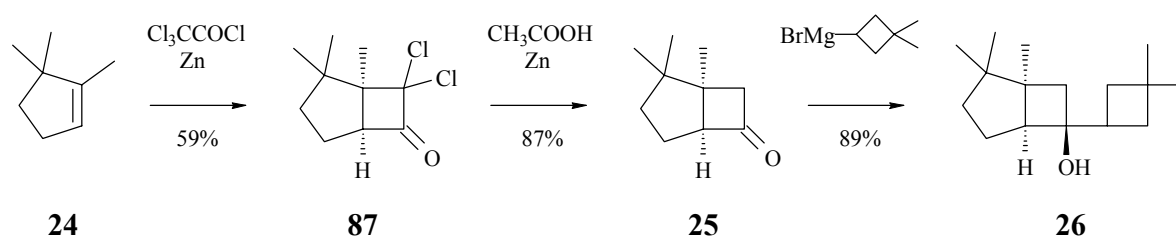
Das zur Synthese von **26** benötigte Cyclopenten **24** kann durch Addition von tert-Butyllithium an Cyclobutanon (**81**) und Umlagerung des resultierenden Alkohols **82** mit auf Kieselgel aufgezogenem Eisen(III)chlorid dargestellt werden.¹⁰ Da die Darstellung von Cyclobutanon (**81**) durch oxidative Dimerisierung des Phosphorans **79** und anschließende Ozonolyse erfolgen sollte (**79-80-81**),²⁰ haben wir **79** auch als Edukt einer Alternativsynthese eingesetzt. Hierzu wurde **79** zunächst nach einer bekannten Vorschrift²¹ mit Aceton zu Isopropylidencyclobutan (**83**) umgesetzt, und dieses dann durch Epoxidierung, Oxaspirohexan-Cyclopentanon-Umlagerung und Bortrifluorid-katalysierte Isomerisierung in 2,2-Dimethyl-cyclopentanon (**85**) überführt (**83-84-85**). Addition von Methylolithium und sauer katalysierte Dehydratisierung komplettierten die Synthese von **24** (**85-86-24**) (Schema 26). Von den auf diese Weise synthetisierten Verbindungen waren **85**²² und **86**²³ bekannt, lediglich das Epoxid **84** war neu. Die einzelnen Schritte waren problemlos, die Gesamtausbeute (28% über fünf Stufen) konnte allerdings mit der Gesamtausbeute der Synthese über **81** (38% über vier Stufen) nicht konkurrieren.

Schema 26



Ausgehend von **24** erfolgte die Synthese von **26** über eine Sequenz aus Addition von Dichlorketen,^{11,12} Enthalogenerung¹¹ und Addition von 3,3-Dimethyl-cyclobutylmagnesiumbromid^{2c} (**24-87-25-26**). Sämtliche Stufen waren neu (Schema 27). Zur Addition von Dichlorketen behandelten wir eine etherische Lösung von Trichloracetylchlorid in Gegenwart von **24** mit Zink unter Ultraschall.¹² Nach 1 h bei Raumtemperatur und 5 h unter Rückfluß war die Reaktion beendet. Aufarbeitung und Destillation lieferten in 59% Ausbeute einen farblosen Feststoff (Sdp. 120°C/15 Torr, Fp. 104°C), bei dem es sich nach Ausweis seiner spektroskopischen Daten zweifelsfrei um das erwünschte Cycloaddukt **87** handelte. So zeigte sein IR-Spektrum (Abb. 21) bei 1799 cm⁻¹ eine erwartete hoch liegende Carbonylfrequenz, und sein ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 49) neben drei Singulets für drei ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 1.01, 1.37, 1.44, \text{je } 3\text{H}$) u.a. ein charakteristisches Dublett vom Dublett für das Methinproton der Brücke ($\delta = 3.30, J = 10, 3 \text{ Hz}, 1\text{H}$). Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 79) enthielt Resonanzen für drei primäre, zwei sekundäre, ein tertiäres und zwei quartäre Kohlenstoffatome, darunter Resonanzen für die Carbonylgruppe [$\delta = 199.48 (\text{C}_{\text{quart}})$] und die beiden flankierenden Kohlenstoffatome [$\delta = 66.63 (\text{C}_{\text{tert}}), 92.48 (\text{C}_{\text{quart}})$].

Schema 27



Die Enthalogenerung von **87** mit Zink in Eisessig war nach 3 h bei 60°C beendet. Aufarbeitung und Chromatographie lieferten das Keton **25** in 87% Ausbeute als farblosen Feststoff (Fp. 89°C). Auch hier waren die spektroskopischen Daten mit der Struktur in Einklang. Auffällig im IR-Spektrum (Abb. 8) war die erniedrigte Carbonylfrequenz (1776 cm⁻¹), und auffällig im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 28) zwei bei tiefem Feld liegende Dubletts vom Dublett für die Methylenprotonen des Cyclobutanringes ($\delta = 2.45, J = 12, 4 \text{ Hz}, 1\text{H}$ und $\delta = 2.89, J = 12, 2 \text{ Hz}, 1\text{H}$). Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 58) entsprach der Erwartung.

Zur Umsetzung mit 3,3-Dimethyl-cyclobutylmagnesiumbromid^{2c} wurde **25** mit 2.5 Moläquivalenten wasserfreiem Certrichlorid in Tetrahydrofuran komplexiert¹⁹ und anschließend bei 0°C mit 2.0 Moläquivalenten einer 0.42 M Lösung des Grignard-Reagenzes versetzt. Nach 10 min bei 0°C und 1 h bei Raumtemperatur war die Reaktion beendet. Aufarbeitung und Chromatographie lieferten in 89% Ausbeute ein stereochemisch einheitliches Additionsprodukt (Fp. 69°C), dem wir unter Annahme eines bevorzugten *exo*-Angriffs die Struktur **26** zuordnen. Charakteristisch im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 29) ist u.a. ein Triplett vom Triplett für das Methinproton des Cyclobutylrestes ($\delta = 2.52$, $J = 9, 9$ Hz, 1H), charakteristisch im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 59) u.a. die Resonanz für das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom [$\delta = 67.99$ (C_{quart})].

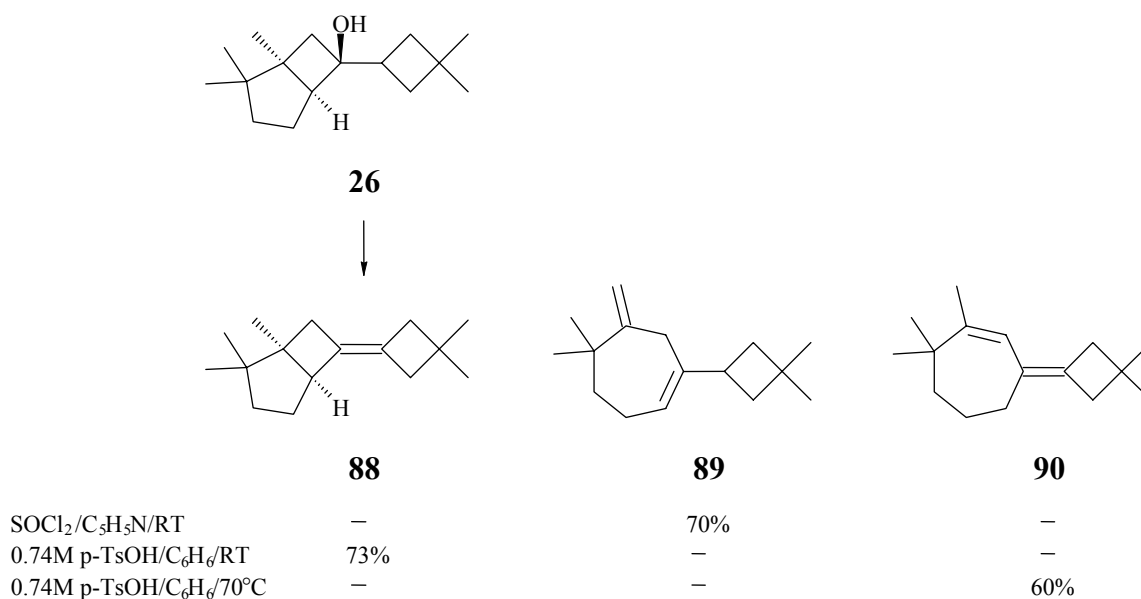
3.2 Umlagerung von (1*R**,5*R**,6*R**)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**26**)

Für die Versuche zur Umlagerung von **26** verwendeten wir, wie schon bei **21** (vgl. 2.2.1), ein aprotisches (SOCl₂/Pyridin) und ein protisches Reagenz (p-TsOH). In einem ersten Versuch wurde **26** in Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur mit zwei Moläquivalenten Thionylchlorid versetzt. Laut gaschromatographischer Analyse bildete sich innerhalb weniger Minuten ein Hauptprodukt in einem Anteil von 70%. Präparative Gaschromatographie lieferte dieses Produkt rein.

Schon am ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 81) erkannte man, dass es sich bei diesem Produkt um eine Dien handelte. So findet man unter den vierzehn Resonanzen Signale für eine 1,1-di- und eine trisubstituierte Doppelbindung [$\delta = 108.31$ (C_{sek}), 120.99 (C_{tert}), 143.87 (C_{quart}), 156.82 (C_{quart})]. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 51) zeigt neben drei Singulets für zwei äquivalente ($\delta = 1.10$, 6H) und zwei nicht äquivalente Methylgruppen ($\delta = 1.01$, 1.14, je 3H) u.a. zwei schmale Multipletts für die vinylicischen Protonen der 1,1-disubstituierten ($\delta = 4.67$, 4.74, je 1H), sowie ein weiteres Multiplett für das vinylicische Proton der trisubstituierten Doppelbindung ($\delta = 5.21$, m_c , 1H). Die Lage der trisubstituierten Doppelbindung (konjugiert vs. nicht konjugiert) folgte aus dem Befund, dass bei relativ tiefem Feld ein sehr schmales Multiplett für die Protonen einer isoliert stehenden Methylengruppe zu finden war ($\delta = 2.73$, 2H). Un-

mittelbar daneben lag das Triplett vom Triplett für das Methinproton des Cyclobutylrestes ($\delta = 2.80$, $J = 8, 8$ Hz, 1H). Alle anderen Resonanzen lagen bei höherem Feld. Damit war klar, dass es sich bei der fraglichen Verbindung um **89** handelte (Schema 28). Eine Auswertung der $^1J_{CH}$ - (HMQC) (Abb. 97) und $^{2,3}J_{HH}$ -Korrelationsspektren (COSY) (Abb.96) ergab denselben Befund.

Schema 28



In einem zweiten Versuch gab man reines **26** zu 1.1 Moläquivalenten einer 0.74 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure in Benzol, rührte bei Raumtemperatur und verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch. Wiederum bildete sich ein Hauptprodukt. Sein Anteil lag nach 2 h bei 7%, und nach 24 h bei 73%. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Reaktion abgebrochen und das Produkt präparativ gaschromatographisch isoliert. Sein 1H -NMR-Spektrum (Abb. 50) zeigt neben drei Singulets (zwei zufällige Koinzidenzen) für fünf ungekoppelte Methylgruppen ($\delta = 0.83$, 3H und 0.85, 1.03, je 6H) eine Serie von Multipletts für cycloaliphatische ($\delta = 1.40$ -1.66, 4H) und allylische Protonen ($\delta = 1.73$ -2.14, 7H). Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 8) finden sich sechszehn Resonanzen für fünf primäre, fünf sekundäre, ein tertiäres und fünf quartäre Kohlenstoffatome, darunter zwei Resonanzen für ein tetrasubstituiertes Olefin [$\delta = 128.65$, 140.92 (C_{quart})]. Auch hier wurde ein $^1J_{CH}$ - (HMQC) (Abb. 95) und ein $^{2,3}J_{HH}$ -Korrelationsspektrum (COSY) (Abb. 94) aufgenommen. Leider waren die

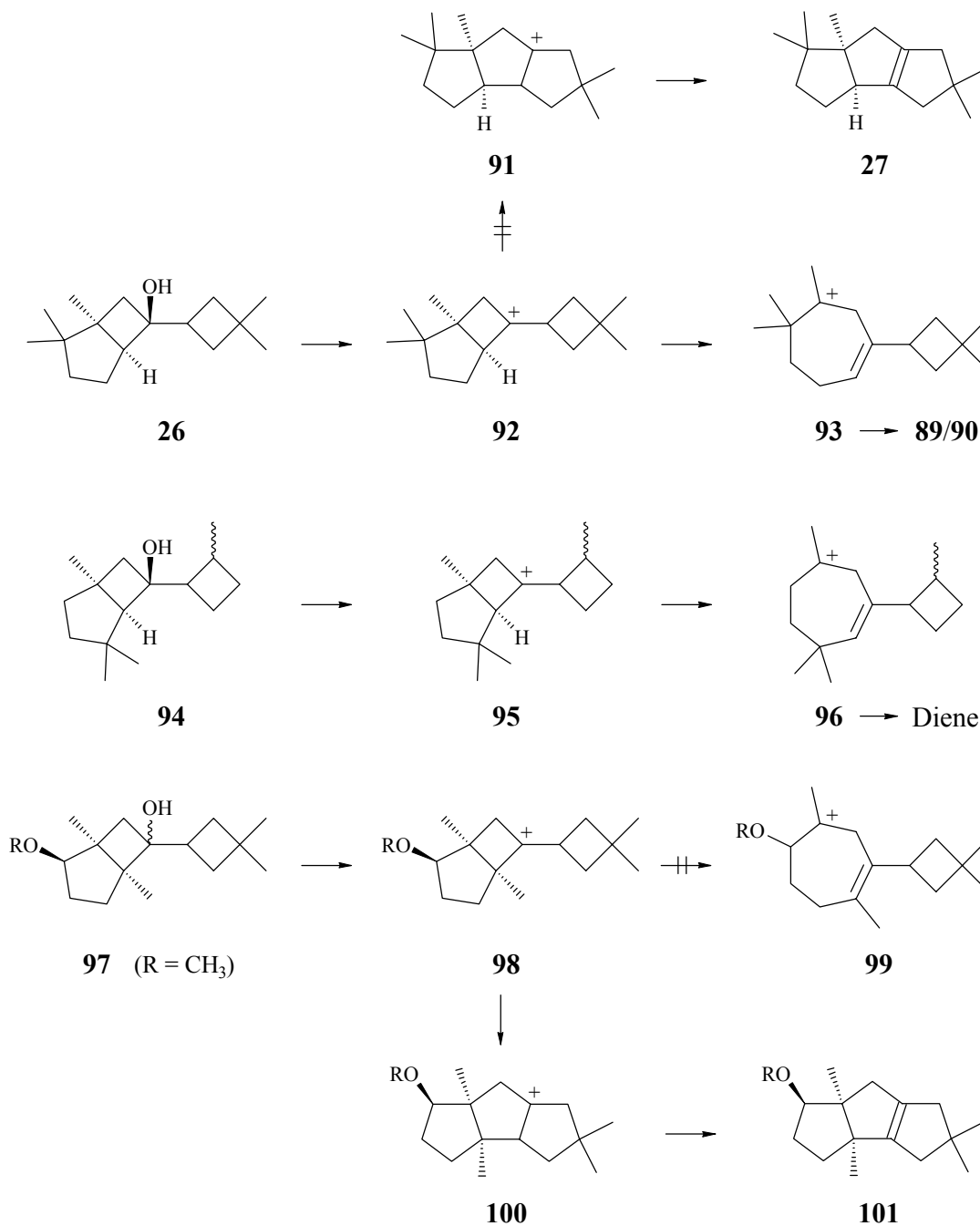
Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum nicht gut genug separiert, um insbesondere aus der $^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$ -Korrelation sichere Schlüsse ziehen zu können. Es steht jedoch fest, dass es sich bei dem Produkt nicht um das als Primärprodukt einer Umlagerung erwartete **27** handelt. **27** ist bekannt und hat andere Daten. Wir glauben daher, dass es sich bei dem fraglichen Produkt um das Bicyclobutyliden **88**. Sicherheit brächte eine ozonolytische Spaltung bei Bildung von **25**.

In einem letzten Versuch haben wir **26** mit 0.7 Moläquivalenten einer 0.74 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure nicht mehr bei Raumtemperatur, sondern bei 70°C umgelagert. Laut gaschromatographischer Analyse war **26** nach 1.5 h verbraucht und ein Hauptprodukt mit einem Anteil von 60% entstanden. Präparative Gaschromatographie lieferte dieses Produkt leider nicht ganz rein. Sein ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 52) zeigt neben drei Singulets für zweimal zwei äquivalente und eine nicht äquivalente Methylgruppe [$\delta = 1.02$ (Koinzidenz zweier Signale), 9H und 1.04, 6H)] Multipletts für zwei ($\delta = 1.64$ -1.68, 2H) bzw. acht Methylenprotonen ($\delta = 2.15$ -2.30, 8H) sowie ein verbreitertes Singulett für ein vinylisches Proton ($\delta = 5.47$, 1H). Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 82) belegt mit lediglich drei Resonanzen [$\delta = 28.67$ (Koinzidenz zweier Signale), 29.92 (C_{prim})] für fünf Methylgruppen das Vorhandensein von zwei Paaren äquivalenter Methylgruppen und damit einer Symmetrieebene. Zusammen mit dem Befund, dass die Verbindung eine tri- und eine tetrasubstituierte Doppelbindung [$\delta = 116.42$ (C_{tert}), 130.64, 137.51, 152.29 (C_{quart})] enthält, deutet dies auf ein Vorliegen von **90**. Leider war von den Korrelationsspektren (Abb. 98 und 99) wegen überlappender ^1H -Resonanzen nur die $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Korrelation auswertbar. Hier könnte ein Wechsel zu einem anderen Lösungsmittel (C_6D_6) und/oder der Zusatz eines Komplexierungsmittels helfen.

Bezüglich des Umlagerungsmechanismus ist festzustellen, dass das von **26** abgeleitete Primärkation **92** nicht, wie erhofft, über eine Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerung zu einem linearen Triquinan (**92-91-27**), sondern über eine Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerung zu Diene abreagiert [**92-93-89(90)**] (Schema 29). In zwei vergleichbaren Fällen lieferten beide Diastereomere von **94** über Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerungen Diene (**94-95-96**),²⁴ und beide

Diastereomere von **97** über Bicyclobutyl-Bicyclooctyl-Umlagerungen ein lineares Triquinan (**97-98-100-101**).²⁵ Worin diese Selektivitätsunterschiede begründet liegen, wissen wir nicht.

Schema 29



Die Arbeiten zur Umlagerung von **26** sind noch nicht abgeschlossen. Erstes Ziel muss es sein, die Strukturen von **88** und **90** zu sichern oder zu widerlegen und Äquilibrierungsversuche unter Einschluß von **89** durchzuführen.

4 Kristallstrukturen von (1*S,3*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (21) und (1*R**,2*R**,6*S**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (60)**

Farblose Blöcke von **21** (Molekülformel C₁₄H₂₂O₂, M = 222.32) und **60** (Molekülformel C₁₅H₂₆O, M = 222.36) wurden aus Pentan/Ether 7:3 erhalten und an einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer [Mo-K α -Strahlung, 2 Θ = 3.52 – 22.48° (**21**) bzw. 2 Θ = 3.61 – 22.50° (**60**)] bei T = 200(2) K vermessen. Die Kristallstrukturen von **21** und **60** wurden mit direkten Methoden bestimmt und anisotrop verfeinert. Für **21** sind die Kristalldaten in Tabelle 2 und die Atomkoordinaten in Tabelle 3 aufgeführt. Für **60** sind die Kristalldaten in Tabelle 4 und die Atomkoordinaten in Tabelle 5 aufgeführt.

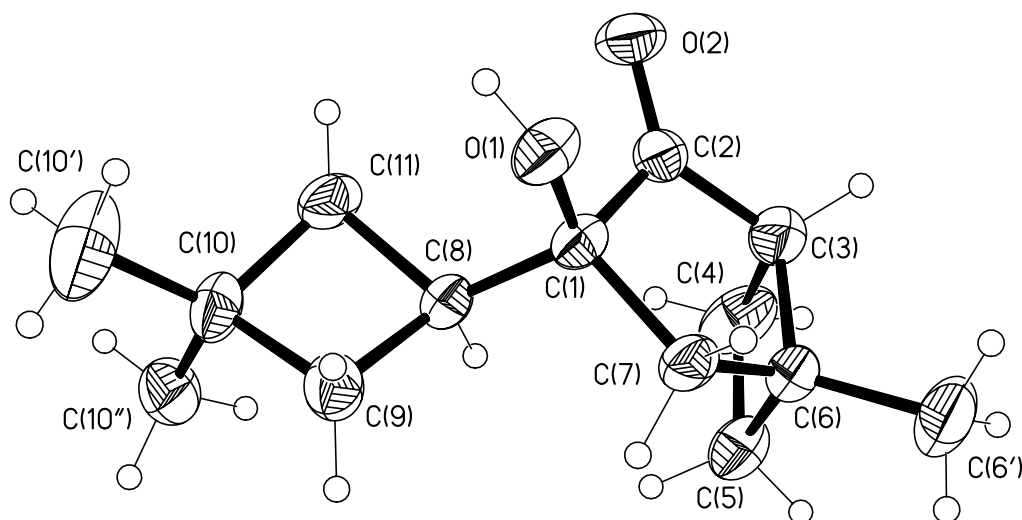


Abb. 2: Kristallstruktur von $(1S^*,3S^*,5S^*)$ -3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (21) mit kristallographischer Nummerierung

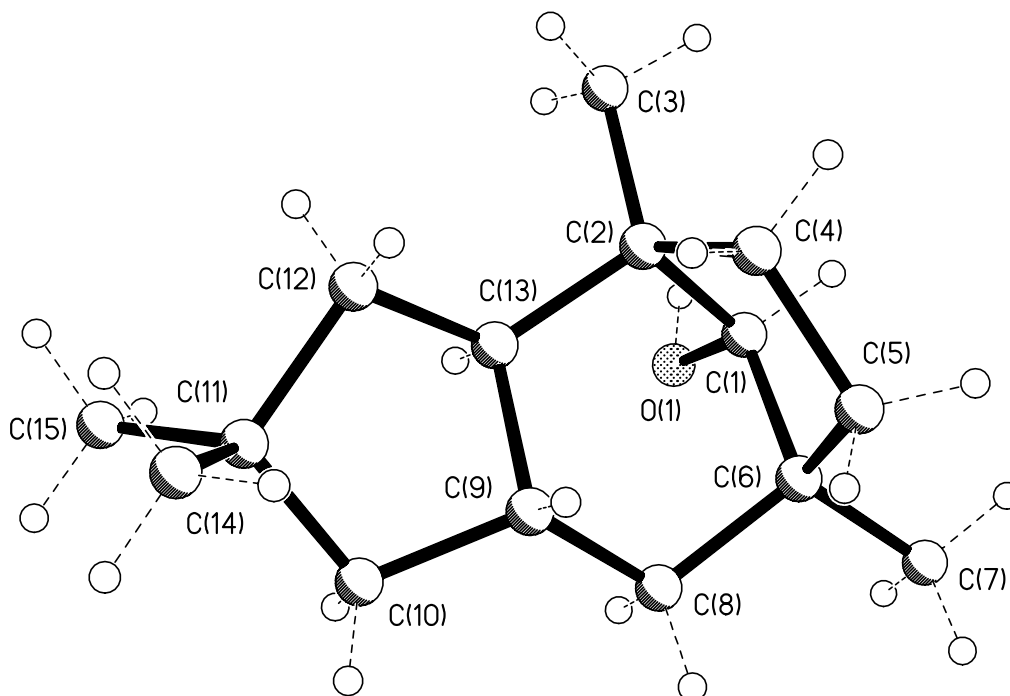


Abb. 3: Kristallstruktur von $(1R^*,2R^*,6S^*,8S^*,11R^*)$ -1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (60) mit kristallographischer Nummerierung

Tabelle 2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **21**.

Wellenlänge:	0.71073 Å
Kristallsystem:	Trigonal
Raumgruppe:	P-1
Zelldimensionen:	a = 615.30 (14) pm $\alpha = 80.98 (3)^\circ$ b = 1012.2 (2) pm $\beta = 77.34 (3)^\circ$ c = 1094.1 (2) pm $\gamma = 89.72 (3)^\circ$
Zellvolumen:	0.6562 (2) nm ³
Z:	2
Dichte (berechnet):	1.125 mg/m ³
Absorptionskoeffizient:	0.073 mm ⁻¹
F(000):	244
Kristallgröße:	1.00 x 0.40 x 0.10 mm ³
Index Grenzen:	-6 ≤ h ≤ 6, -10 ≤ k ≤ 10, -10 ≤ l ≤ 11
Gesammelte Reflexe:	2100
Unabhängige Reflexe:	1700 [R(int) = 0.0874]
Strukturverfeinerung:	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / restraints / Parameter:	1700 / 0 / 148
Goodness-of-fit an F ² :	0.980
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]:	R1 = 0.0614, wR2 = 0.1519
R-Werte (sämtliche Daten):	R1 = 0.0875, wR2 = 0.1767
Größtes Maximum und Minimum:	0.212 und -0.274 e.Å ⁻³

Tabelle 3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für (1*S**,3*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]-heptan-2-on (**21**). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	1056(3)	7987(2)	9517(2)	37(1)
C(1)	-781(5)	7895(3)	8937(3)	28(1)
O(2)	-1008(4)	10316(2)	8520(2)	42(1)
C(2)	-1097(5)	9243(3)	8157(3)	31(1)
C(3)	-1476(6)	9073(3)	6878(3)	41(1)
C(4)	-3949(7)	8852(4)	6830(4)	55(1)
C(5)	-3582(6)	7358(3)	6845(3)	42(1)
C(6)	-1067(5)	7564(3)	6775(3)	35(1)
C(6')	414(7)	7282(4)	5547(3)	56(1)
C(7)	-189(5)	6962(3)	7941(3)	33(1)
C(8)	-2951(5)	7449(3)	9908(3)	30(1)
C(9)	-2893(6)	6169(3)	10871(3)	39(1)
C(10)	-4296(5)	6872(3)	11931(3)	37(1)
C(10'')	-6765(6)	6509(4)	12194(3)	44(1)
C(10')	-3493(7)	6738(5)	13159(4)	72(1)
C(11)	-3724(6)	8226(3)	11032(3)	40(1)

Tabelle 4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **60**.

Wellenlänge:	0.71073 Å
Kristallsystem:	Monoklin
Raumgruppe:	C2/c
Zelldimensionen:	a = 2283.7 (5) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 1185.2 (2) pm $\beta = 111.81 (3)^\circ$ c = 2260.0 (5) pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen:	5.68 (1) nm ³
Z:	16
Dichte (berechnet):	1.040 mg/m ³
Absorptionskoeffizient:	0.060 mm ⁻¹
F(000):	1984
Kristallgröße:	0.80 x 0.80 x 0.70 mm ³
Index Grenzen:	-24 ≤ h ≤ 0, -12 ≤ k ≤ 0, -22 ≤ l ≤ 19
Gesammelte Reflexe:	2611
Unabhängige Reflexe:	2289 [R(int) = 0.1264]
Strukturverfeinerung:	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / restraints / Parameter:	2289 / 0 / 298
Goodness-of-fit an F ² :	1.041
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]:	R1 = 0.0790, wR2 = 0.2216
R-Werte (sämtliche Daten):	R1 = 0.1062, wR2 = 0.2668
Größtes Maximum und Minimum:	0.257 und -0.272 e.Å ⁻³

Tabelle 5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für $(1R^*, 2R^*, 6S^*, 8S^*, 11R^*)$ -1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]-undecan-11-ol (**60**). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	469(1)	4243(3)	1911(2)	58(2)
O(1')	798(1)	4602(3)	3234(2)	61(2)
C(1)	877(2)	3532(4)	1711(3)	58(2)
C(1')	1174(2)	5269(5)	3780(3)	67(2)
C(2')	1091(2)	6545(5)	3686(3)	61(2)
C(2)	752(2)	2260(5)	1731(3)	58(2)
C(3)	898(2)	1821(5)	2405(3)	67(2)
C(3')	436(2)	6962(6)	3666(4)	77(3)
C(4)	1200(2)	1818(5)	1393(3)	60(2)
C(4')	1633(3)	6952(5)	4305(4)	77(3)
C(5')	2137(3)	6000(5)	4466(3)	73(2)
C(5)	1242(2)	2778(5)	942(3)	66(2)
C(6')	1887(2)	5086(5)	3932(3)	65(2)
C(6)	830(2)	3753(5)	1028(3)	57(2)
C(7)	1075(3)	4916(5)	922(4)	73(3)
C(7')	2102(3)	3897(5)	4165(4)	81(3)
C(8')	2066(2)	5377(5)	3351(3)	65(2)
C(8)	137(2)	3601(5)	563(3)	59(2)
C(9)	-87(2)	2415(5)	610(3)	57(2)
C(9')	1906(2)	6579(5)	3128(3)	63(2)
C(10)	-794(2)	2116(5)	311(3)	69(3)
C(10')	1918(2)	7002(5)	2503(3)	69(2)
C(11')	1591(2)	8159(5)	2422(4)	73(3)
C(11)	-850(2)	962(5)	617(3)	59(2)
C(12')	1155(2)	8064(5)	2828(4)	72(3)
C(12)	-222(2)	863(4)	1221(3)	56(2)
C(13')	1227(2)	6865(5)	3081(4)	68(3)
C(13)	54(2)	2064(4)	1307(3)	57(2)

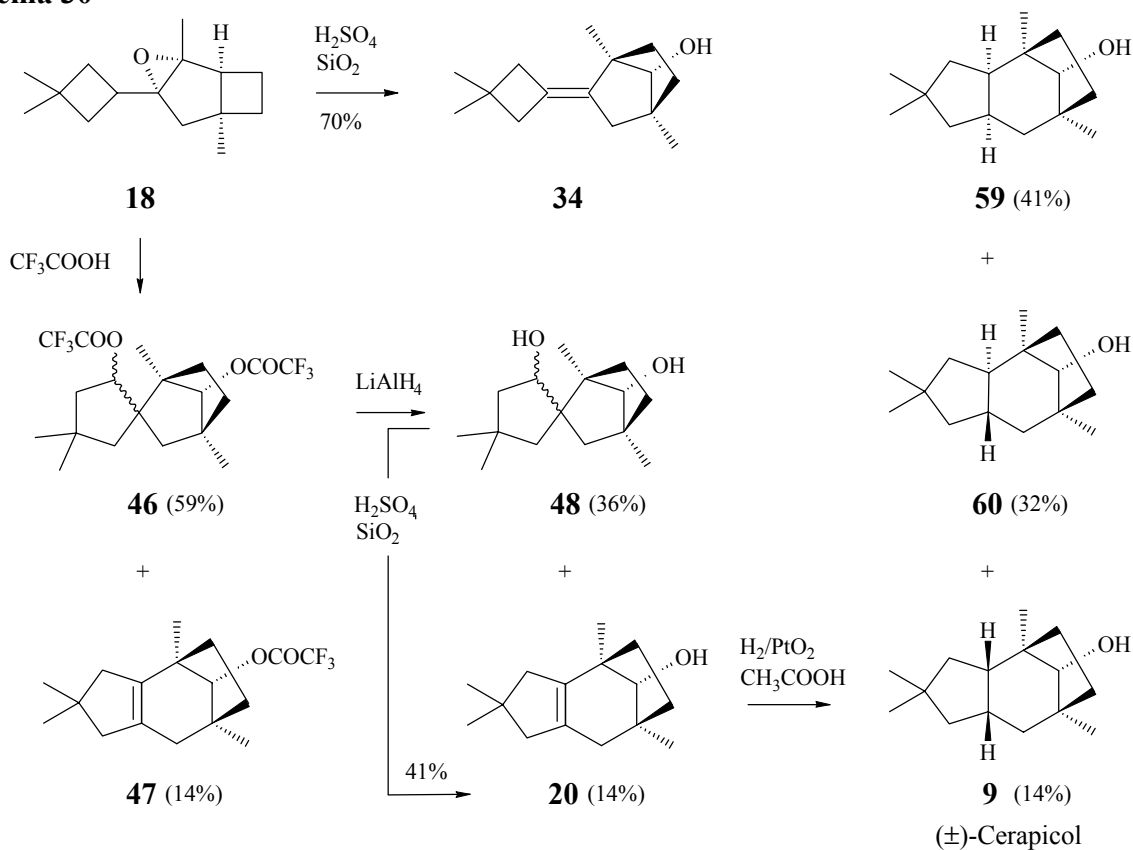
C(14)	-910(3)	-4(5)	158(4)	84(3)
C(14')	2079(3)	9104(5)	2684(5)	96(4)
C(15')	1209(3)	8396(6)	1708(4)	97(3)
C(15)	-1425(3)	936(5)	838(4)	78(3)

ZUSAMMENFASSUNG

Mit der vorliegenden Arbeit wurde versucht, durch neue Synthesen der Protoilludan-Sesquiterpene (\pm)-Sterpuren (**8**), (\pm)-Cerapicol (**9**) und (\pm)-Ceratopicanol (**11**) die Voraussetzungen für eine Bestimmung (**9**) bzw. Überprüfung (**8**, **11**) der absoluten Konfigurationen, sowie für Versuche einer chemischen Korrelation zu schaffen.

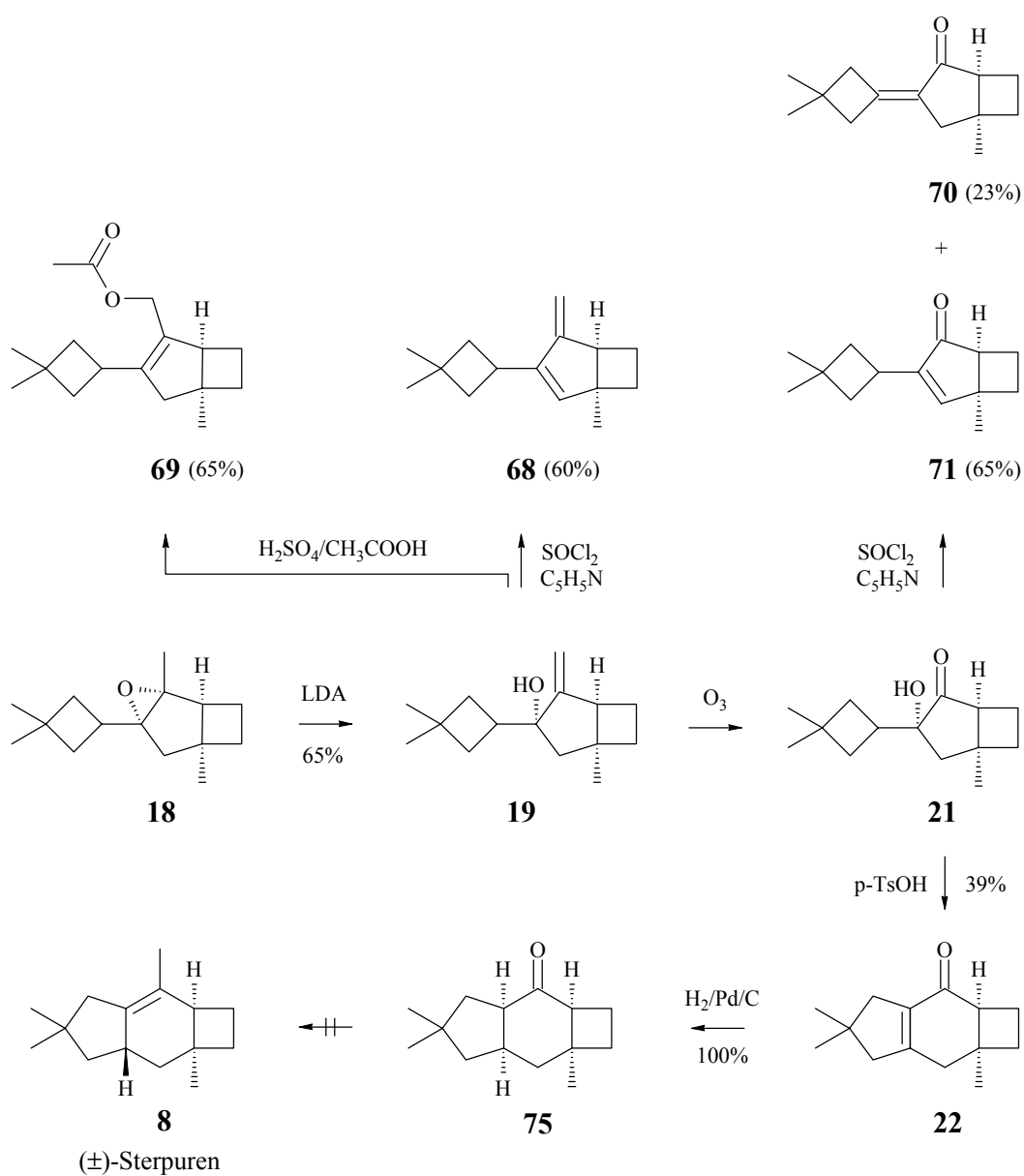
Im ersten Teil der Arbeit wurde versucht, das Epoxid **18** säurekatalysiert in das Enol **20** umzulagern und dieses zu (\pm)-Cerapicol (**9**) zu hydrieren. **18** lieferte mit Schwefelsäure auf Kieselgel lediglich das Cyclobutylidenderivat **34**, mit Trifluoressigsäure dagegen die Acetate **46** und **47**. Lithiumaluminiumhydrid reduzierte diese Acetate zu den Alkoholen **48** und **20**, und eine Äquilibrierung zugunsten von **20** gelang mit Schwefelsäure auf Kieselgel. Die abschließende Hydrierung über Platindioxid in Eisessig verlief schleppend und lieferte das erwünschte (\pm)-Cerapicol (**9**) nur als Nebenprodukt. Hauptprodukte waren die Stereoisomeren **59** und **60** (Schema 30). Offensichtlich wirkte die Hydroxylgruppe in **20** im Zuge der Hydrierung als Ankergruppe.

Schema 30



Im zweiten Teil der Arbeit wurde daraufhin das Epoxid **18** zum Allylalkohol **19** isomerisiert und dieser zum Hydroxyketon **21** oxidiert. Ziel war eine Umlagerung von **19** und/oder **21** zu Verbindungen mit dem Gerüst von (\pm)-Sterpuren (**8**) und/oder (\pm)-Cerapicol (**9**). Thionylchlorid in Pyridin reagierte mit **19** und **21** unter Bildung des Diens **68** bzw. der Enone **70** und **71**, und **19** mit Schwefelsäure in Eisessig unter Bildung des Allylacetats **69**. Nur **21** lieferte ein Umlagerungsprodukt. Unter Einwirkung von p-Toluolsulfonsäure isomerisierte es zu dem Enon **22** und damit zu einem potentiellen Vorläufer von (\pm)-Sterpuren (**8**) (Schema 31).

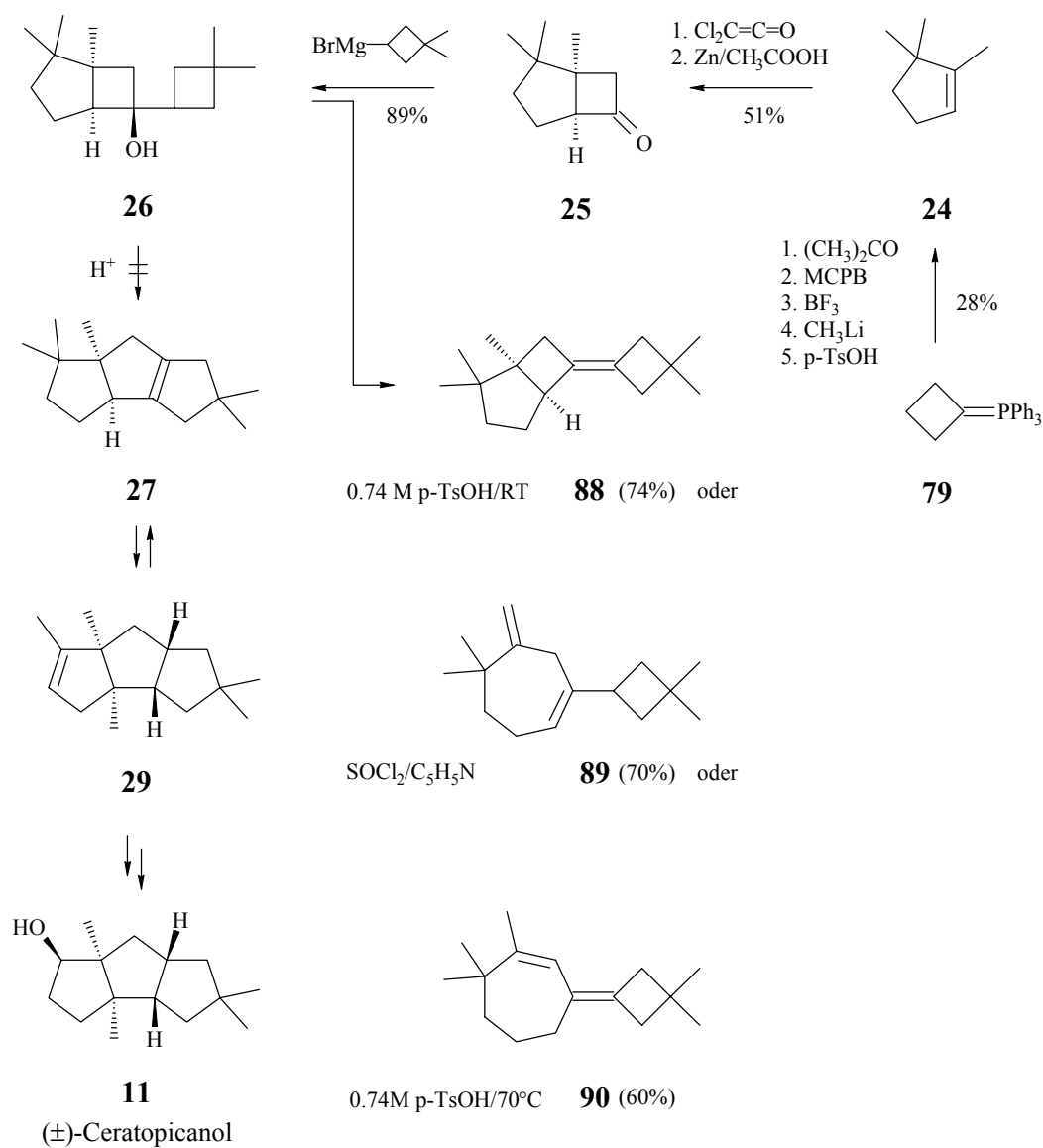
Schema 31



Leider lieferte die Hydrierung von **22** das *cis-syn-cis*-konfigurierte **75**, und damit ein zur Darstellung von (\pm)-Sterpuren (**8**) ungeeignetes Keton. Eine Umkehr der Stereochemie der Hydrierung durch vorherige Addition von Methylolithium und Verwendung der neu gebildeten Hydroxylgruppe als Ankergruppe scheint jedoch möglich.

Der dritte Teil der Arbeit galt einer Untersuchung potentieller Umlagerungswege zum Gerüst von (\pm)-Ceratopicanol (**11**). Hierzu wurde **26** dargestellt und umgelagert. Erwünscht war eine Bildung von **29** (**26-27-29**) als potentiellm Vorläufer von **11** (Schema 32).

Schema 32



Ausgehend von **79** wurde das für die Synthese von **26** benötigte Cyclopenten **24** über einen neue, fünfstufige Synthese zugänglich gemacht. Addition von Dichlorketen, Enthaloxygenierung und Addition von 3,3-Dimethyl-cyclobutylmagnesiumbromid lieferten **26** als einheitliches Stereoisomer (**24-25-26**). Leider führten die abschließenden Umlagerungsversuche nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Abhängig von Reagenz und Temperatur bildeten sich das Bicyclobutyliden **88** bzw. das Dien **89** oder **90**. Die Strukturen von **88** und **90** sind allerdings nicht zweifelsfrei gesichert.

Insgesamt hat die vorliegende Arbeit gezeigt, dass Umlagerungsreaktionen tiefgreifende Gerüstveränderungen hervorrufen können, ohne dass die Endpunkte der Umlagerungen in jedem Fall a priori prognostizierbar wären. Gleichwohl ist ihr Potential zum Aufbau komplexer Gerüste evident.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Angaben

IR-Spektren: FT-IR-Spektrometer Perkin-Elmer, Modell 1600.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Varian VXR 200, VXR 300, VXR 500, Bruker AMX 300.

Chemische Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm angegeben und beziehen sich auf TMS ($\delta = 0.00$) 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 Literatur²⁷ angegebenen Methoden bestimmt.

Massenspektren: Finnigan MAT 95, DEC Station 3100, Betriebssystem Ultrix v 4.1, Finnigan Betriebssystem: ICIS II v 6.0. FAB: Cäsiumkanone, Beschleunigungsspannung für Primärionen ca. 20 kv, für Sekundärionen ca. 15 kv. DCI: Elektronenenergie 200 eV, Kathode 0.2 mA. Die Summenformeln wurden durch Überprüfung der berechneten präzisen Massen (± 2 ppm; $R = \text{ca. } 100000$) bestätigt.

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen: 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 anschließendes Erwärmen sichtbar gemacht.

Säulenchromatographische Untersuchungen: Fraktionssammler Firma Gilson Modell FC220 und Firma ISCO Modell 1850. Angaben über die zur Trennung verwendeten Materialien sowie über die Säulenabmessungen finden sich in den jeweiligen Versuchsbeschreibungen.

Gaschromatographische Arbeiten: Präparative Gaschromatographen: Intersmat IGC 16, Delsi IGC 121 MLR, beide Geräte mit Leitfähigkeitsdetektor, verwendetes Trägergas diente

Wasserstoff. Der Wasserstoffstrom betrug jeweils 40-80 ml/Minute. Angaben über Art und Abmessungen der Säulen, Trägermaterial, Art der stationären Phasen, Belegung in Prozent und Säulentemperatur finden sich in den jeweiligen Versuchsbeschreibungen.

Kapillar-GC: Carlo Erba Modell GC 6000 Vega Series 2, Flammenionisationsdetektor FID 40, verwendetes Trägergas Wasserstoff (Wasserstoffstrom 2 ml/min).

Integrationen: Merck Modell D 2000, Spectra Physics Modell 4270-023.

Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung des Institutes für Organische Chemie der Universität Göttingen.

2. Arbeitsvorschriften

(1S*,2R*,4R*,6S*)-4-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0.^{2,4}]-octan (18)

Man versetzte eine Lösung von **15** (1.70 g, 8.3 mmol) in Dichlormethan (50 ml) mit 0.5 M wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung (50 ml) und tropfte zu dem so erhaltenen Zweiphasensystem unter heftigem Rühren bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von 3-Chlorperbenzoesäure (4.30 g, 70% w/w, 17.4 mmol) in Dichlormethan (50 ml). Nach 45 min hatte das Edukt laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle [Laufmittel: Pentan/Ether 9:1; R_f -Wert: 0.85 (**15**), 0.46 (**18**)] vollständig abreagiert. Man trennte die wäßrige Phase und extrahierte sie mit Dichlormethan (2 x 40 ml). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit 1 N Natronlauge (2 x 20 ml), Wasser (20 ml) und gesättigter Natriumchloridlösung (20 ml) und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer (15 Torr/30°C) verblieben 1.50 g farblose Flüssigkeit. Chromatographie an Kieselgel (0.05 - 0.20 mm) in Pentan/Ether 9:1 (Säule 2.5 x 60 cm) lieferte 1.30 g (71 %) **18** als farblose Flüssigkeit.

C₁₅H₂₄O (220.2)

Ber. C 81.75 H 10.98

Gef. C 82.04 H 10.69

IR (Abb. 4) (Film): 2950 - 2860 cm^{-1} (CH).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 23)(300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 1.04 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.62-2.01 (m, 8H), 1.78 (d, $J_{\text{AB}} = 14$ Hz, 1H), 1.98 (d, $J_{\text{AB}} = 14$ Hz, 1H), 2.28 (dd, $J = 7.5, 6.5$ Hz, 1H), 2.46 (tt, $J = 10, 10$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 53) (75 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 12.52 (C_{prim}), 17.81 (C_{sek}), 28.13 (C_{prim}), 28.45 (C_{prim}), 29.29 (C_{tert}), 30.57 (C_{prim}), 32.11 (C_{quart}), 32.72 (C_{sek}), 36.52 (C_{sek}), 37.18 (C_{sek}), 41.91 (C_{quart}), 43.93 (C_{sek}), 51.47 (C_{tert}), 73.25 (C_{quart}), 75.95 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 220 (3, M^+), 205 (100).

2',7-Di-trifluoracetoxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (46) und (4R*,7S*,9R*)-9-Trifluoracetoxy-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4, 5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen (47)

Man versetzte eine Lösung von **18** (1.30 g, 5.9 mmol) in Pentan (15 ml) unter Rühren und Argon langsam mit Trifluoressigsäure (6 ml). Die Lösung erwärmte sich dabei leicht und verfärbte sich langsam über gelb nach braun. Laut gaschromatographischer Analyse [3 m x $\frac{1}{4}$ " Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 4 min 160°C, 20°C/min auf 200°C, 4 min 200°C; Retentionszeiten (min): 2.5 (**47**), 2.6 (**U**), 3.0 (**46**), 5.5 (**18**)] war **18** nach 30 min vollständig umgesetzt. Zu diesem Zeitpunkt enthielt das Gemisch neben 53% (**46**) und 9% (**47**), 13% einer unbekanntenen Komponente **U**. Nach 3.5 h war **U** verschwunden und das Gemisch enthielt 59 % (**46**) und 14 % (**47**). Man hydrolysierte mit Wasser (30 ml), verdünnte mit Pentan (20 ml), wusch die organische Phase mit Wasser (2 x 20 ml), trocknete über Natriumhydrogencarbonat und engte im Rotationsverdampfer ein (Badtemperatur 30°C/15 Torr). Man erhielt 1.30 g Produkt als gelbe Flüssigkeit. Die Trennung erfolgte durch eine Kombination aus Säulen- und Gaschromatographie. Hierzu chromatographierte man das Gemisch aus **47** (14%) und **46** (59%) zunächst an Kieselgel

(0.05-0.20 mm) in Pentan [Säule 80 x 4 cm, $R_f = 0.11$ (**46**), 0.27 (**47**)]. Man erhielt so 200 mg (11%) **47** als farblose Flüssigkeit, die sich nach gaschromatographischer Analyse nicht als einheitlich erwies. Eine analytisch reine Probe wurde durch präparative Gaschromatographie [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 10 min 145°C, 30°C/min auf 220°C, 5 min 220°C; Retentionszeiten (min): 4.3 (**47**)] erhalten. Nach Elution der restlichen Komponenten mit Ether lieferte erneute Chromatographie an Kieselgel (0.05-0.20 mm) in Pentan/Ether [9:1; Säule 80 x 4 cm, $R_f = 0.67$ (**46**)] 250 mg (10%) **46** als leicht gelbes Öl. Zur Analyse wurde eine Probe präparativ gaschromatographisch isoliert.

47: C₁₇H₂₃O₂F₃ (316.2)

Ber. 316.1650

Gef. 316.1650 HRMS

IR (Abb. 11) (Film): 2955 - 2835 cm⁻¹ (CH), 1788 (C=O).

¹H-NMR (Abb. 32) (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): $\delta = 0.98$ (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.41-1.81 (m, 6H), 1.90-2.17 (m, 4H), 4.80 (s, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 62) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): $\delta = 19.40$ (C_{prim}), 25.12 (C_{prim}), 29.75 (C_{prim}), 29.85 (C_{prim}), 34.54 (C_{sek}), 36.28 (C_{sek}), 38.06, 40.03 (C_{sek}), 40.69, 43.72, 46.44 (C_{sek}), 50.24 (C_{sek}), 87.80 (C_{prim}), 114.71 (q, ¹J_{CF} = 285 Hz, C_{quart}), 131.28 (C_{quart}), 136.87 (C_{quart}), 157.8 (q, ²J_{CF} = 45 Hz, C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 316 (100, M⁺).

46: C₁₉H₂₄O₄F₆ (430.2)

Ber. C 53.00 H 5.62

Gef. C 53.04 H 5.92

IR (Abb. 10) (Film): 2960 - 2875 cm⁻¹ (CH), 1784 (C=O).

¹H-NMR (Abb. 31) (200 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.98 (3s, 9H), 1.08 (s, 3H), 1.36-1.75 (m, 7H), 1.75-1.86 (m, 1H), 2.08 (dd, J = 12, 6 Hz, 1H), 2.21 (dd, J = 13,1 Hz, 1H), 4.65 (s, 1H), 5.08 (dd, J = 9,9 Hz, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 61) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 14.95 (C_{prim}), 18.19 (C_{prim}), 29.65 (C_{sek}), 31.01(C_{quart}), 31.10 (C_{prim}), 31.27 (C_{prim}), 34.33(C_{quart}), 45.25 (C_{sek}), 45.89 (C_{sek}), 46.57 (C_{sek}), 50.76 (C_{quart}), 52.48 (C_{sek}), 53.53 (C_{quart}), 81.17 (C_{tert}), 91.28 (C_{tert}), 114.49 (q, ¹J_{CF} = 284.5 Hz, C_{quart}), 114.58 (q, ¹J_{CF} = 284 Hz C_{quart}), 156.26 (q, ²J_{CF} = 42 Hz, C_{quart}), 157.26 (q, ²J_{CF} = 42.5 Hz, C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 430 (10, M⁺), 206 (100).

(4R*,7S*,9R*)-2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen-9-ol (20) und 2',7-Dihydroxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (48)

Zu einer Suspension Lithiumaluminiumhydrid (700 mg, 18 mmol) in wasserfreiem Ether (70 ml) gab man unter Stickstoff und Rühren ein 59:14 Gemisch von **46** und **47** (1.90 g Rohprodukt, GC-Gehalt: 73%) langsam zu. Nach 5 h bei Raumtemperatur hydrolysierte man durch vorsichtige Zugabe von Wasser (500 µl), 15 proz. Natronlauge (500 µl) und Wasser (1.5 ml), dekantierte ab, wusch den Rückstand mit Ether (2 x 20 ml) und engte die vereinigten organischen Phasen im Vakuum-Rotationsverdampfer ein (Badtemperatur 30°C/15 Torr). Es verblieben 1.65 g gelbes Öl, das laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 160°C, 20°C/min auf 220°C, 10 min 220°C; Retentionszeiten (min): 6.5 (**20**), 15.6 (**48**)] 36% **48** und 14% **20** enthielt. Präparative Gaschromatographie lieferte analytisch reine Proben von **48** (weißer Feststoff, Schmelzpunkt: 99°C) und **20** (farblose Flüssigkeit).

20: C₁₅H₂₄O (220.2)

Ber.	C 81.75	H 10.98
Gef.	C 81.57	H 11.05

IR (Abb. 6) (Film): 3385 cm^{-1} (OH), 2980 – 2940 (CH).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 25) (200 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 1.02 (s, 3H), 1.03 (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.32-1.54 (m, 5H), 1.60-1.73 (m, 2H), 1.89-2.17 (m, 4H), 3.16 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 55) (75 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 19.66 (C_{prim}), 25.38 (C_{prim}), 30.07 (C_{prim}), 30.17 (C_{prim}), 34.55 (C_{sek}), 36.41 (C_{sek}), 37.79 (C_{quart}), 39.11 (C_{sek}), 40.47 (C_{quart}), 44.45 (C_{quart}), 46.88 (C_{sek}), 50.51 (C_{sek}), 84.09 (C_{tert}), 131.85 (C_{quart}), 138.46 (C_{quart}).

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

48: $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (238.2)

Ber.	C 75.57	H 11.00
Gef.	C 75.40	H 10.82

IR (Abb. 12) (Film): 3409 cm^{-1} (OH), 2950 - 2865 (CH).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 33) (200 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 0.91 (s, 3H), 0.97 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 1.08-1.58 (m, 8H), 1.69-2.01 (m, 4H), 3.18 (br s, 1H), 4.03 (dd, 1H, $J = 9, 6$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 63) (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 15.36 (C_{prim}), 18.67 (C_{prim}), 29.76 (C_{sek}), 31.39 (C_{prim}), 32.00 (C_{prim}), 32.11 (C_{sek}), 33.19 (C_{quart}), 45.33 (C_{sek}), 45.81 (C_{quart}), 50.01 (C_{sek}), 50.57 (C_{quart}), 53.88 (C_{quart}), 54.02 (C_{sek}), 74.92 (C_{tert}), 88.03 (C_{tert}).

MS (70 eV): m/z (%) = 238 (6, M^+), 95 (100).

(4R*,7S*,9R*)-2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen-9-ol (20) und 2,2,4,6a-Tetramethyl-2,3,3b,6,6a,7-hexahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (49)

Zu einer Lösung von 600 mg eines 36:14 Gemisches aus **48** und **20** (GC-Gehalt: 50%) in n-Hexan (15 ml) gab man unter Rühren und Stickstoff 900 mg mit Schwefelsäure dotiertes Kieselgel (Gehalt: 5% w/w) und rührte 10 h bei 60°C (leichte Gelbfärbung). Laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 160°C, 20°C/min auf 220°C, 10 min 220°C; Retentionszeiten (min): 3.6 (5%) (**49**), 6.5 (41%) (**20**), 15.6 (**48**)] war die Umsetzung nach dieser Zeit vollständig. Man filtrierte ab, eluierte mit Ether (2 x 5 ml), wusch Filtrat und Eluat mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x 5 ml), entfernte das Lösungsmittel im Vakuum-Rotationsverdampfer (Badtemperatur 30°C/15 Torr) und erhielt 400 mg dunkelbraunes Öl als Rohprodukt. Chromatographie an Kieselgel (0.05-0.20 mm) in Pentan/Ether [7:3; Säule 30 x 3 cm; R_f = 0.43 (**20**), 0.90 (**49**)] lieferte 68 mg **20** (GC-Reinheit: 99%). Eine analysenreine Probe von **49** wurde durch präparative Gaschromatographie erhalten [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 140°C, 20°C/min auf 220°C, 5 min 220°C; Retentionszeit (min): 4.2 (**4**)].

49: C₁₅H₂₂ (202.2)

Ber. 202.1722

Gef. 202.1722 HRMS

¹H-NMR (Abb. 34) (500 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.08 (s, 6H), 1.18 (s, 3H), 1.65 (br s, 3H), 1.88-2.18 (m, 7H), 2.25-2.31 (m, 1H), 2.78 (br s, 1H), 5.13 (s, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 64) (125 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 16.26 (C_{prim}), 28.64 (C_{prim}), 30.50 (C_{prim}), 30.74 (C_{prim}), 44.21 (C_{quart}), 45.11 (C_{sek}), 45.36 (C_{sek}), 45.72 (C_{sek}), 48.06 (C_{sek}), 54.96 (C_{quart}), 65.80 (C_{tert}), 122.68 (C_{tert}), 140.81 (C_{quart}), 141.58 (C_{quart}), 143.71 (C_{quart}).

(1*R,2*S**,6*S**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol** [(±)-Cerapicol] (**9**), **(1*R**,2*R**,6*S**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol** (**60**) und **(1*R**,2*R**,6*R**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol** (**59**):

Zu einer Lösung von **20** (30 mg, 0.14 mmol) in Eisessig (5 ml) gab man Platindioxid (420 mg) und hydrierte bei Raumtemperatur und 1 atm Wasserstoffdruck in einer Schüttelapparatur. Laut einer begleitenden kapillargaschromatographischen Untersuchung [Säule 30 m x 0.32 mm, 0.25 µm DB-FFAP; Temperaturprogramm: 5 min 100°C und 10°C/min auf 220°C; Retentionszeiten (min): 7.96 (**20**), 10.82 (**60**), 11.20 (**9**), 11.85 (**59**)] entstanden innerhalb von 48 h drei neue Produkte **60**, **9** und **59** im Verhältnis 33:14:41. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung mit Wasser (10 ml) verdünnt und mit Pentan (4 x 5 ml) extrahiert. Die Extrakte wurden über Molekularsieb 3 Å getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum (20°C/15 Torr) abgezogen. Der Rückstand (15.8 mg) wurde an Kieselgel (0.015-0.035 mm) in Pentan/Ether [7:3, Säule 12 x 1 cm, R_f = 0.56 (**9**), 0.49 (**60**), 0.43 (**20**), 0.41 (**59**)] chromatographiert. Man erhielt **59** und **60** als farblose Feststoffe mit den Schmelzpunkten 71°C (**59**) und 77 °C (**60**). Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **9** stimmten mit denen authentischen Materials^{Lit} überein.

60: C₁₅H₂₆O (222.2)

IR (Abb. 14) (KBr): 3394 cm⁻¹ (OH), 2950 - 2860 (CH).

Ber. 222.1984

Gef. 222.1984 HRMS

¹H-NMR (Abb. 36) (500 MHz, C₆D₆, C₆D₅H int.): δ = 0.899 (s, 3H), 0.946 (s, 3H), 0.960-1.115 (m, 5H), 1.038 (s, 3H), 1.049 (s, 3H), 1.165-1.235 (m, 1H), 1.286 (dd, J = 12, 6.5 Hz, 1H), 1.310-1.365 (m, 1H), 1.378-1.501 (m, 4H), 1.832 (ddd, J = 12, 12, 6.5 Hz, 1H), 2.869 (br s, 1H).

^{13}C -NMR (Abb. 66) (75 MHz, C_6D_6 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ int.): $\delta = 22.73$ (C_{prim}), 25.44 (C_{prim}), 28.19 (C_{sek}), 32.34 (C_{prim}), 32.36 (C_{prim}), 33.38 (C_{sek}), 36.55 (C_{quart}), 36.70 (C_{tert}), 39.93 (C_{sek}), 41.23 (C_{sek}), 42.22 (C_{quart}), 43.22 (C_{quart}), 45.63 (C_{tert}), 47.13 (C_{sek}), 84.22 (C_{tert}).

MS (70 eV): m/z (%) = 222 (10, M^+), 95 (100).

59: $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (222.2)

IR (Abb. 13) (KBr): 3362 cm^{-1} (OH), 2955 - 2865 (CH).

Ber. 222.1984

Gef. 222.1984 HRMS

^1H -NMR (Abb. 35) (600 MHz, C_6D_6 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ int.): $\delta = 0.841$ (s, 3H), 0.922 (s, 3H), 0.952 (s, 3H), 0.955 (ddd, $J = 13, 5, 2$ Hz, 1H), 1.071 (s, 3H), 1.130 (d, $J = 14$ Hz, 1H), 1.239 (dd, $J = 14, 9$ Hz, 1H), 1.256 (ddd, $J = 13, 5, 2$ Hz, 1H), 1.303 (dd, $J = 14, 6$ Hz, 1H), 1.330 (dd, $J = 14, 12$ Hz, 1H), 1.401 (ddd, $J = 13, 11, 5$ Hz, 1H), 1.516 (ddd, $J = 14, 10, 2$ Hz, 1H), 1.573 (ddd, $J = 13, 11, 5$ Hz, 1H), 1.874 (ddd, $J = 14, 10, 2$ Hz, 1H), 2.186 (dddd, $J = 10, 10, 6, 1$ Hz, 1H), 2.272 (dddd, $J = 14, 10, 10, 8$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR (Abb. 65) (75 MHz, C_6D_6 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ int.): $\delta = 25.14$ (C_{prim}), 26.47 (C_{prim}), 27.57 (C_{sek}), 29.51 (C_{prim}), 29.95 (C_{prim}), 32.67 (C_{sek}), 34.57 (C_{tert}), 35.14 (C_{sek}), 37.53 (C_{quart}), 40.62 (C_{quart}), 41.03 (C_{tert}), 42.69 (C_{sek}), 44.96 (C_{quart}), 49.17 (C_{sek}), 83.68 (C_{tert}).

MS (70 eV): m/z (%) = 222 (10, M^+), 95 (100).

(1*S,2*R**,4*S**,6*S**)-2,6-Dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0.^{2,4}]octan (63)**

Zu einer Lösung von 2.64 g (21.6 mmol) **44** in Methylenchlorid (180 ml) gab man 6.0 g (43 mmol) Kaliumcarbonat und versetzte die Suspension unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise mit 3-Chlorperbenzoesäure (5.6 g, 75%ig, 23.4 mmol). Laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 3 min 70°C, 20°C/min auf 180°C, 5 min 180°C; Retentionszeiten: 2.58 (**44**), 3.90 (**63**)] war die Umsetzung nach 60 min vollständig. Man hydrolysierte mit Wasser (100 ml), trennte die organische Phase ab, trocknete über Magnesiumsulfat, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemperatur 30°C/15 Torr) und erhielt 2.63 g Rohprodukt. Chromatographie an Kieselgel (0.05-0.20 mm) in Pentan/Ether [1:1, Säule 60 x 3 cm; R_f = 0.6 (**63**)] lieferte 1.96 g (67%) **63** als farblose Flüssigkeit.

C₉H₁₄O (138.10)

Ber. C 78.21 H 10.21

Gef. C 77.30 H 9.93

IR (Abb. 15) (Film): 2945 - 2865 cm⁻¹ (CH).

¹H-NMR (Abb. 37) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.07 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.59-2.04 (m, 6H), 2.27 (m, J = 9, 6 Hz, 1H), 3.30 (s, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 67) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 14.64 (C_{prim}), 17.50 (C_{sek}), 28.75 (C_{prim}), 32.62 (C_{sek}), 43.29 (C_{sek}), 44.44 (C_{quart}), 49.63 (C_{tert}), 67.05 (C_{tert}), 69.85 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 138 (2, M⁺), 109 (100).

**(1S*,3S*,5S*)-1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (65) und
(1S*,3R*,5S*)-1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (67)**

Zu einer 2.0 M Lösung von Lithiumdiisopropylamid in n-Hexan (20 ml, 40 mmol) tropfte man unter Rühren und Stickstoff bei Raumtemperatur eine Lösung von **63** (1.0 g, 7.2 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (10 ml) zu und rührte 60 min bei 60°C. Laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 130°C; Retentionszeiten (min): 2.48 (**63**), 4.89 (**67**) (3%), 5.89 (**65**) (22%)] war die Umsetzung nach dieser Zeit vollständig. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen, hydrolysierte vorsichtig mit Wasser (20 ml), gab Pentan zu (20 ml) und trennte die Phasen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20°C/15 Torr) entfernt. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel (0.05-0.20 mm) in Pentan/Ether [1:1, Säule 20 x 2 cm; $R_f = 0.38$ (**65/67**)] lieferte 700 mg (70 %) eines 70:9-Gemisches von **65** und **67** als farblose Flüssigkeit. Präparative Gaschromatographie lieferte analytischreine Proben.

65: C₉H₁₄O (138.10)

Ber. C 78.21 H 10.21

Gef. C 78.16 H 10.02

IR (Abb. 16) (KBr): 3361cm⁻¹ (OH), 2910 - 2860 (CH).

¹H-NMR (Abb. 38) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): $\delta = 1.22$ (s, 3H), 1.24-1.32 (m, 1H), 1.43-1.58 (m, 1H), 1.74-1.92 (m, 3H), 2.10 (dd, J = 12, 8, 1H), 2.22-2.44 (m, 1H), 2.69 (dd (br), J = 8, 2, 1H), 4.83 (d, J = 1.5, 1H), 4.85-4.97 (m, 1H), 4.96 (d, J = 1.5, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 68) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): $\delta = 21.72$ (C_{sek}), 26.92 (C_{prim}), 30.80 (C_{sek}), 40.96 (C_{quart}), 46.82 (C_{tert}), 49.28 (C_{sek}), 74.47 (C_{tert}), 104.30 (C_{sek}), 159.43 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 138 (2, M⁺), 95 (100).

67: C₉H₁₄O (138.10)

Ber. 138.1045

Gef. 138.1045 HRMS

IR (Abb. 17) (Film): 3353 cm⁻¹ (OH), 2940 – 2860 (CH).**¹H-NMR** (Abb. 40) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.15 (s, 3H), 1.70-1.95 (m, 4H), 1.98-2.13 (m, 1H), 2.25-2.41 (m, 1H), 2.60-2.71 (m, 1H), 4.51-4.62 (m, 1H), 4.88 (m_c, 1H), 5.07 (m_c, 1H).**¹³C-NMR** (Abb. 70) (150 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 23.53 (C_{sek}), 27.08 (C_{prim}), 32.09 (C_{sek}), 43.01 (C_{quart}), 47.27 (C_{tert}), 48.28 (C_{sek}), 76.80 (C_{tert}), 106.99 (C_{sek}), 161.01 (C_{quart}).**MS** (70 eV): m/z (%) = 138 (1 M⁺), 43 (100).**(1S*,5S*)-1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-on (66)**

Zu einer Suspension von Pyridiniumchlorochromat (1.0 g, 4.65 mmol) in Dichlormethan (10 ml) gab man bei Raumtemperatur unter Stickstoff und Rühren eine Lösung eines 70:9 Gemisches aus **65** und **67** (500 mg, 3.6 mmol) in Dichlormethan (1 ml, exothermer Effekt, schwarze Verfärbung). Nach 2 h goß man in Ether (30 ml), wusch den schmierig schwarzen Rückstand mit Ether (2 x 10 ml), filtrierte die vereinigten organischen Phasen über Kieselgel (0.05-0.20 mm, Säule 20 x 2 cm) und wusch mit Ether (5 ml) nach. Nach Entfernen des Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20°C/20 Torr) verblieben 390 mg braunes Öl. Chromatographie an Kieselgel (0.05-0.20 mm) in Pentan/Ether [7:3, Säule 20 x 2 cm; R_f = 0.51 (**66**)] lieferte 196 mg (40%) **66** als gelbes Öl. Zur Aufnahme der Spektren wurde eine Probe präparativ gaschromatographisch gereinigt [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 120°C, Retentionszeit (min): 7.15 (**66**)].

C₉H₁₂O (136.09)

IR (Abb. 18) (Film): 2953 cm⁻¹ (CH), 1733 (C=O).

¹H-NMR (Abb. 39) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.31 (s, 3H), 1.56-1.72 (m, 1H), 1.89 (m_c, 2H), 2.19 (d, J = 20, 1H), 2.47 (d, J = 20, 1H), 2.39-2.59 (m, 1H), 5.31 (m, 1H), 6.05 (m, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 69) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 24.65 (C_{sek}), 25.70 (C_{prim}), 32.14 (C_{sek}), 39.40 (C_{quart}), 45.80 (C_{tert}), 51.69 (C_{sek}), 118.60 (C_{sek}), 151.15 (C_{quart}), 208.62 (C_{quart}).

(1S*,3S*,5S*)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (19)

Zu einer Lösung von einer 2.0 M Lösung von Lithiumdiisopropylamid in n-Hexan (10 ml, 20 mmol) tropfte man unter Rühren und Stickstoff bei Raumtemperatur eine Lösung von **18** (1.04 g, 4.7 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (5 ml) und rührte 60 min bei 60°C. Laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 160°C, 20°C/min auf 220°C, 5 min 220°C; Retentionszeiten: 4.41 (**18**), 7.50 (**19**)] war die Umsetzung nach dieser Zeit vollständig. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen, hydrolysierte vorsichtig mit Wasser (10 ml), gab Pentan zu (10 ml) und trennte die Phasen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20°C/15 Torr) entfernt. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel (0.05-0.20 mm) in Pentan/Ether [7:3, Säule 20 x 2 cm; R_f = 0.60 (**19**)] lieferte 680 mg (65 %) **19** als farbloses Öl (GC-Reinheit: 98%). Zur Analyse wurde eine Probe präparativ gaschromatographisch isoliert.

C₁₅H₂₄O (220.18)

Ber. 220.1827

Gef. 220.1827 HRMS

IR (Abb. 5) (Film): 3492 cm^{-1} (OH), 2920 - 2835 (CH), 1727 (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 24) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 1.05 (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.48-1.97 (m, 10H), 2.17-2.41 (m, 1H), 2.67 (tt, J = 10, 10 Hz, 1H), 2.79-2.92 (m, 1H), 4.75 (m, 1H), 4.88 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 54) (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): δ = 23.08 (C_{sek}), 27.72 (C_{prim}), 28.59 (C_{prim}), 30.14 (C_{prim}), 30.17 (C_{quart}), 32.92 (C_{sek}), 35.28 (C_{sek}), 35.94 (C_{tert}), 36.01 (C_{sek}), 42.31 (C_{quart}), 49.34 (C_{tert}), 50.93 (C_{sek}), 84.26 (C_{quart}), 105.78 (C_{sek}), 162.82 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 220 (5, M^+), 109 (100).

(1*S,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]hept-2-en (68)**

Zu einer Lösung von **19** (30 mg, 0.14 mmol) in Pyridin (1 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von Thionylchlorid (320 mg, 2.7 mmol) in Pyridin (1 ml) gegeben. Innerhalb von 15 min bildete sich laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 160°C, 20°C/min auf 220 °C; Retentionszeiten (min): 2.40 (60%) (**68**), 7.50 (**19**)] unter vollständigem Verbrauch von **19** ein einziges Produkt. Man versetzte mit Wasser (4 ml), extrahierte mit Pentan (3 x 2 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (2 x 3 ml), trocknete über Molekularsieb 3 Å und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 80°C) ein. Zur Analyse wurde eine Probe präparativ gaschromatographisch isoliert.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ (202.2)

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 41) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): δ = 1.03 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 1.40-1.51 (m, 1H), 1.68-1.79 (m, 2H), 1.80- 2.08 (m, 4H), 2.20-2.34 (m, 1H), 2.77-2.84 (m, 1H), 3.01 (m_c , 1H), 4.55 (m, 1H), 4.60 (m, 1H), 5.68 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 71) (125 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 23.44$ (C_{sek}), 24.75 (C_{prim}), 26.04 (C_{prim}), 28.54 (C_{prim}), 30.86 (C_{tert}), 32.09 (C_{quart}), 33.18 (C_{sek}), 40.46 (C_{sek}), 40.64 (C_{sek}), 48.68 (C_{tert}), 48.88 (C_{quart}), 99.71 (C_{sek}), 139.54 (C_{tert}), 148.42 (C_{quart}), 159.63 (C_{quart}).

(1S*,5S*)-Essigsäure-3-(3,3-dimethyl-cyclo[3.2.0]hept-2-en-2-ylmethyl-ester (69)

Zu einer Lösung von **19** (30 mg, 0.14 mmol) in Pentan (3 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren eine 0.5 N Lösung von Schwefelsäure (1 ml, 1 mmol) in Eisessig gegeben. Innerhalb von 15 min bildete sich laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 160°C, 20°C/min auf 220 °C; Retentionszeiten (min): 7.5 (**19**), 9.5 (65%) (**69**)] unter vollständigem Verbrauch von **19** ein einziges Produkt. Man verdünnte mit Pentan (2 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (4 x 1 ml), trocknete über Molekularsieb 3 Å und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20°C/15 Torr). Zur Analyse wurde eine Probe präparativ gaschromatographisch isoliert.

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (262.4)

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 41) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 1.02$ (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.60-1.91 (m, 7H), 2.01 (s, 3H), 2.13-2.29 (m, 1H), 2.34 (m, 2H), 2.79 (mc, 1H), 3.25 (tt, $J = 9, 9$ Hz, 1H), 4.59 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 71) (125 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 21.07$ (C_{prim}), 23.32 (C_{sek}), 24.94 (C_{prim}), 27.18 (C_{prim}), 28.00 (C_{prim}), 30.72 (C_{tert}), 31.93 (C_{quart}), 33.00 (C_{sek}), 39.29 (C_{sek}), 39.87 (C_{sek}), 41.48 (C_{quart}), 48.12 (C_{sek}), 52.62 (C_{tert}), 59.54 (C_{sek}), 131.88 (C_{quart}), 145.79 (C_{quart}), 171.25 (C_{quart}).

(1S*,3S*,5S*)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (21)

In eine auf -70°C gekühlte Lösung von **19** (1.50 g, 6.8 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (10 ml) leitete man unter Rühren Ozon ein (Ozongehalt: 58.3 mg/l Gas, Geschwindigkeit: 40 l/h). Nach 45 min wurde die Ozonolyse abgebrochen, das Reaktionsgemisch bei -70°C mit Stickstoff gespült und bei dieser Temperatur mit 3.7 ml (50 mmol) Dimethylsulfid versetzt. Man ließ unter Rühren innerhalb von 1h auf Raumtemperatur erwärmen und rührte noch 1 h bei dieser Temperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (0.05-0.20 mm) in Pentan/Ether [7:3, Säule 20 x 1.8 cm; $R_f = 0.69$ (**21**)] gereinigt. Man erhielt 905 mg (60 %) **21** als farbloses Öl (GC-Reinheit: 96%), das innerhalb von 24 h bei Raumtemperatur zu einem farblosen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 59°C auskristallisierte. Zur Analyse wurde eine Probe präparativ gaschromatographisch isoliert [3 m x $\frac{1}{4}$ " Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 10 min 180°C , $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 220°C , 10 min 220°C ; Retentionszeit (min): 11.9 (**21**)].

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222.2)

Ber. 222.1620

Gef. 222.1620 HRMS

IR (Abb. 7) (KBr): 3433 cm^{-1} (OH), 2950 – 2860 (CH), 1729 (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 26) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 1.03$ (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.58-2.10 (m, 9H), 2.30-2.43 (m, 1H), 2.52-2.62 (m, 2H), 2.70 (tt, $J = 9, 9\text{ Hz}$, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 56) (75 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 18.10$ (C_{sek}), 28.07 (C_{prim}), 28.42 (C_{prim}), 30.01, (C_{prim}), 30.48 (C_{quart}), 33.05 (C_{sek}), 34.29 (C_{tert}), 34.40 (C_{sek}), 34.78 (C_{sek}), 37.74 (C_{quart}), 47.13 (C_{sek}), 49.84 (C_{tert}), 81.97 (C_{quart}), 221.34 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 222 (20, M^+), 55 (100).

(1S*,2S*)-2-[2-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2-oxo-ethyl]-2-methyl-cyclobutancarbonsäure (72)

C₁₄H₂₂O₃ (238.2)

Ber. 238.1569

Gef. 238.1569 HRMS

IR (Abb. 19) (Film): 2953 cm⁻¹ (OH), 2722 – 2555 (CH), 1696 (C=O).

¹H-NMR (Abb. 45) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.97 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.72-2.05 (m, 7H), 2.07-2.22 (m, 1H), 2.57 (s, 2H), 2.86 (dd, J = 3, 1H), 3.05 (quin, J = 3, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 75) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 18.21 (C_{sek}), 27.56 (C_{prim}), 28.56 (C_{prim}), 29.85, (C_{prim}), 31.09 (C_{quart}), 31.13 (C_{quart}), 36.37 (C_{sek}), 36.57 (C_{sek}), 39.43 (C_{tert}), 40.78 (C_{quart}), 45.39 (C_{sek}), 48.18 (C_{tert}), 179.56 (C_{quart}), 211.302 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 238 (5, M⁺), 55.1 (100).

(2aS*,7aS*)-5,5,7a-Trimethyl-1,2,2a,4,5,6,7,7a-octahydro-cyclobuta[f]inden-3-on (22)

Man gab **21** (100 mg, 0.45 mmol) zu einer 0.15 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (10 ml, 1.48 mmol) in Benzol bei Raumtemperatur und untersuchte den Verlauf der Umlagerung gaschromatographisch. Da nach 2 h bei Raumtemperatur immer noch keine Umlagerung stattgefunden hatte, wurde die Temperatur auf 70°C erhöht. Nach weiteren 2 h gab man nochmals eine 0.15 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (3 ml, 0.45 mmol) zu und rührte 12 h bei dieser Temperatur. Laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 3 min 150°C, 20°C/min auf 220°C, 10 min 220°C; Retentionszeiten: 8.6 (**22**), 9.2 (**21**)] war die Umlagerung nach dieser Zeit vollständig. Man verdünnte mit Pentan (2 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x 1 ml), trocknete über Molekularsieb 3 Å und

engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 110°C) ein. Präparative Gaschromatographie lieferte 36 mg (39%) **22** als farblose Flüssigkeit.

C₁₄H₂₀O (204.3)

Ber. 204.1514

Gef. 204.1514 HRMS

¹H-NMR (Abb. 27) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.09 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.61-1.69 (m, 1H), 1.79-1.88 (m, 1H), 1.98-2.09 (m, 1H), 2.10-2.16 (m, 2H), 2.31-2.35 (m, 2H), 2.37-2.42 (m, 2H), 2.43-2.56 (m, 2H).

¹³C-NMR (Abb. 57) (125 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 23.14 (C_{sek}), 28.31 (C_{prim}), 29.58 (C_{prim}), 29.74 (C_{prim}), 32.30 (C_{sek}), 37.36 (C_{sek}), 37.43 (C_{quart}), 38.33 (C_{quart}), 44.09 (C_{sek}), 48.61 (C_{tert}), 53.11 (C_{sek}), 135.60 (C_{quart}), 162.54 (C_{quart}), 200.01 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (65, M⁺), 176 (100).

5,5,7a-Trimethyl-decahydro-cyclobuta[f]inden-3-ol (74)

Zu einer Lösung von **22** (27 mg, 0.13 mmol) in Eisessig (5 ml) gab man eine Spatelspitze Platindioxid und hydrierte bei Raumtemperatur und 1 atm Wasserstoffdruck in einer Schüttelapparatur. Nach 48 h ergab eine begleitende kapillargaschromatographische Untersuchung [Säule 25 m x 0.25; desaktivierte Fused-Silica-Kapillarsäule mit Heptakis(2,3,6-tri-O-Methyl)-β-cyclodextrin in OV-1701 (0.07_M); Temperaturprogramm: 100°C und 10°C/min auf 220°C; Retentionszeiten (min): 1108/11.33 (**22**), 10.10/10.16 (**74**)] vollständigen Umsatz. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung mit Wasser (10 ml) verdünnt und mit Pentan (4 x 5 ml) extrahiert. Die Extrakte wurden über Molekularsieb 3 Å getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum (20°C/15 Torr) abgezogen. Man erhielt 10 mg Rückstand (**69**) mit guter Reinheit laut ¹H- und ¹³C-NMR.

C₁₄H₂₄O (208.2)

Ber. 208.1827

Gef. 208.1827 HRMS

¹H-NMR (Abb. 46) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.94 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.16-2.12 (m, 14H), 3.78 (dd, J = 5, 3.5 Hz, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 76) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 16.22 (C_{sek}), 27.58, 27.96, 29.28, 29.70 (C_{quart}), 33.19, 34.67 (C_{sek}), 36.70 (C_{quart}), 37.99 (C_{quart}), 39.76 (C_{sek}), 39.78 (C_{tert}), 41.86 (C_{sek}), 45.03 (C_{tert}), 49.57 (C_{sek}), 69.47 (C_{tert}).

MS (70 eV): m/z (%) = 208 (5, M⁺), 165 (100).

(2aS*,3aR*,6aR*,7aS*)-5,5,7a-Trimethyl-decahydro[f]inden-3-on (75)

Zu einer Suspension von Pyridiniumchlorochromat (25 mg, 0.12 mmol) in Dichlormethan (2 ml) gab man bei Raumtemperatur unter Stickstoff und Rühren eine Lösung von **74** (8 mg, 0.04 mmol) in Dichlormethan (1 ml, schwarze Verfärbung). Nach 2 h goß man in Ether (3 ml), wusch den schmierig schwarzen Rückstand mit Ether (2 x 2 ml), filtrierte die vereinigten organischen Phasen über Kieselgel (0.05-0.20 mm, Säule 10 x 0.5 cm) und wusch mit Ether (3 ml) nach. Nach Entfernen des Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20°C/20 Torr) verblieben 6 mg gelbes Öl (**75**) mit guter Reinheit laut ¹H- und ¹³C-NMR.

C₁₄H₂₀O (204.2)

Ber. 204.1515

Gef. 204.1515 HRMS

¹H-NMR (Abb. 47) (500 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.91 (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.43 (ddd, 12, 9, 2 Hz, 1H), 1.59-1.66 (m, 3H), 1.75-1.86 (m, 2H), 2.08-2.22 (m, 2H), 2.59 (m_c, 1H), 2.74-2.81 (m, 1H), 2.85-2.95 (m, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 77) (150 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 17.58 (C_{sek}), 26.73 (C_{prim}), 27.27 (C_{prim}), 28.74 (C_{prim}), 32.56 (C_{sek}), 38.26 (C_{quart}), 39.02 (C_{sek}), 40.11 (C_{tert}), 41.13 (C_{sek}), 43.81 (C_{quart}), 48.25 (C_{tert}), 48.49 (C_{sek}), 50.56 (C_{tert}), 218.17 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (5, M⁺), 165 (100).

(2a*S,3a*R**,6a*R**,7a*S**)-5,5,7a-Trimethyl-decahydro[f]inden-3-on (75)**

Zu einer Lösung von **22** (20 mg, 0.09 mmol) in Ether (5 ml) gab man Pd/C (80 mg) und hydrierte bei Raumtemperatur und 1 atm Wasserstoffdruck in einer Schüttelapparatur. Nach 3 h ergab eine begleitende kapillargaschromatographische Untersuchung [Säule 25 m x 0.25; desaktivierte Fused-Silica-Kapillarsäule mit Heptakis(2,3,6-tri-O-Methyl)-β-cyclodextrin in OV-1701 (0.07_M); Temperaturprogramm: 100°C und 10°C/min auf 220°C; Retentionszeiten (min): 11.08/11.33 (**22**), 10.29/10.34 (**75**)] vollständigen Umsatz. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung mit Wasser (10 ml) verdünnt und mit Pentan (4 x 5 ml) extrahiert. Die Extrakte wurden über Molekularsieb 3 Å getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum (20°C/15 Torr) abgezogen. Man erhielt 7.2 mg Rückstand. Die NMR-Daten stimmten mit denen von **75** überein.

(1*S,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-5-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-3-en-2-on (71) und (1*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (70)**

Zu einer Lösung von **21** (20 mg, 0.09 mmol) in Pyridin (1 ml) gab man bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von Thionylchlorid (128 mg, 1.1 mmol) in Pyridin (1 ml). Nach 15 min zeigte eine gaschromatographische Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 3 min 150°C, 20°C/min auf 220 °C;

Retentionszeiten (min): 6.9 (65%) (**71**), 7.3 (23%) (**70**), 9.2 (**21**)] vollständigen Umsatz an. Man versetzte mit Wassere (4 ml), extrahierte mit Pentan (3 x 2 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (2 x 3 ml), trocknete über Molekularsieb 3 Å und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 80 °C) ein. Präparative Gaschromatographie lieferte **12** und **13** als farblose Flüssigkeiten.

71: C₁₄H₂₀O (204.3)

Ber. 204.1514

Gef. 204.1514 HRMS

¹H-NMR (Abb. 44) (500 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.03 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.50-1.58 (m, 1H), 1.70-1.78 (m, 2H), 1.82-1.89 (m, 1H), 2.02-2.11 (m, 3H), 2.36 (m_c, 1H), 2.62 (dd, J = 5, 11, 1H), 3.14 (tt, J = 9, 9 Hz, 1H), 7.08 (s, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 74) (150 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 16.78 (C_{sek}), 23.48 (C_{prim}), 24.00 (C_{prim}), 28.05 (C_{prim}), 30.13 (C_{sek}), 30.81 (C_{tert}), 32.14 (C_{quart}), 40.41 (C_{sek}), 40.63 (C_{sek}), 44.35 (C_{quart}), 50.18 (C_{tert}), 149.84 (C_{quart}), 161.30 (C_{tert}), 211.89 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (5, M⁺), 120 (100).

70: C₁₄H₂₀O (204.3)

Ber. 204.1514

Gef. 204.1514 HRMS

¹H-NMR (Abb. 43) (500 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.18 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.78-1.86 (m, 2H), 1.87-1.94 (m, 1H), 2.20-2.26 (m, 1H), 2.31-2.47 (m, 5H), 2.86 (m_c, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 73) (150 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 20.70$ (C_{sek}), 25.55 (C_{prim}), 28.90 (C_{prim}), 28.94 (C_{prim}), 32.53 (C_{sek}), 33.60 (C_{quart}), 39.78 (C_{quart}), 40.58 (C_{sek}), 45.12 (C_{sek}), 46.20 (C_{sek}), 52.45 (C_{tert}), 132.01 (C_{quart}), 153.31 (C_{quart}), 210.73 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 204 (5, M^+), 120 (100).

(1*R,4*S**,7*R**)-2-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,4-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-7-ol (34)**

Zu einer Lösung von **18** (50 mg, 0.23 mmol) in wasserfreiem Cyclohexan (2 ml) gab man bei Raumtemperatur unter Stickstoff und Rühren mit Schwefelsäure dotiertes Kieselgel (1.1 g, 5% w/w, 0.56 mmol). Nach 24 h war laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 10 min 170°C, 20°C/min auf 220 °C; Retentionszeiten (min): 5.2 (**18**), 7.8 (**34**) (70%)] der Umsatz vollständig und die Ausbeute an **34** maximal. Man dekantierte ab und extrahierte das Kieselgel mit Diethylether (2 x 3 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen (2 x 3 ml) und über Molekularsieb 3 Å getrocknet. Man destillierte das Lösungsmittel über eine 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 100 °C) ab. Präparative Gaschromatographie lieferte **34** als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220.3)

Ber. 220.1827

Gef. 220.1827 HRMS

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 30) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 1.02$ (s, 3H), 1.12 (3s, 9H), 1.24-1.29 (m, 1H), 1.31-1.49 (m, 4H), 1.69-1.79 (m, 1H), 1.97-2.08 (m, 1H), 2.16-2.35 (m, 2H), 2.47 (m_c , 2H), 3.13 (d, $J = 6$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb.60) (125 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 16.23$ (C_{prim}), 18.04 (C_{prim}), 29.20 (C_{prim}), 29.26 (C_{prim}), 31.99 (C_{quart}), 32.82 (C_{sek}), 32,88 (C_{sek}), 39.63 (C_{sek}), 43.23 (C_{sek}), 43.76 (C_{sek}), 44.51 (C_{quart}), 51.97 (C_{quart}), 87.51 (C_{tert}), 125.17 (C_{quart}), 136.47 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 220 (15, M^+), 41 (100).

2,2-Dimethyl-1-oxa-spiro[2.3]hexan (**84**):

Man versetzte eine Lösung von **83** (2.0 g, 20 mmol) in Dichlormethan (50 ml) mit 0.5 M wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (50 ml) und tropfte zu dem so erhaltenen Zweiphasensystem unter heftigem Rühren bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von 3-Chlorperbenzoesäure (5.68 g, 70% w/w, 23 mmol) in Dichlormethan (50 ml) zu. Nach 50 min war laut gaschromatographischer Analyse [3 m x $\frac{1}{4}$ " Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 3 min 80°C , $20^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 200°C ; Retentionszeiten (min): 1.23 (**83**), 3.17 (**84**)] der Umsatz quantitativ. Man trennte die wässrige Phase ab und extrahierte sie mit Dichlormethan (2 x 40 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1 N Natronlauge (2 x 20 ml), Wasser (20 ml) und gesättigter Natriumchloridlösung (20 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 80°C) abdestilliert. Man erhielt 2.20 g (91%) Rohprodukt als farblose Flüssigkeit (GC-Reinheit: 93%). Zur Analyse wurde eine Probe präparativ gaschromatographisch isoliert.

C₇H₁₂O (112.2)

Ber. C 74.96 H 10.78

Gef. C 75.23 H 10.50

IR (Abb. 20) (KBr): $2960 - 2870 \text{ cm}^{-1}(\text{CH})$.

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. 48) (300 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 1.17$ (s, 6H), 1.52-1.93 (m, 2H), 2.15-2.42 (m, 4H).

^{13}C -NMR (Abb. 78) (50 MHz, CDCl_3 , CDCl_3 int.): $\delta = 12.10$ (C_{sek}), 20.39 (C_{prim}), 28.72 (C_{sek}), 60.21 (C_{quart}), 68.12 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%): 112 (40, M^+), 56 (100).

2,2-Dimethyl-cyclopentanon (**85**)

Man löste das rohe **84** (1.86 g, GC-Gehalt: 93%, 15.4 mmol) in Dichlormethan (50 ml) und tropfte unter Rühren und Stickstoff langsam eine 0.24 M Lösung von Bortrifluorid-Etherat in Dichlormethan (400 μl , 0.1 mmol) zu. Laut gaschromatographischer Analyse [3 m x $\frac{1}{4}$ " Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 3 min 80°C , $20^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 200°C ; 3.17 (**84**), 5.25 (**5**)] war der Umsatz nach 30 min vollständig. Man wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 2 ml), trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel über eine 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 80°C) ab und erhielt so 1.49 g (81%) nahezu sauberes **85** als farblose Flüssigkeit (GC-Gehalt: 94%). Zur Analyse wurde eine Probe präparativ gaschromatographisch isoliert. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten stimmten mit den in der Literatur²² angegebenen überein.

1,2,2-Trimethyl-cyclopentanol (**86**)

Zu einer Lösung von **85** (1.40 g, GC-Gehalt: 94%, 11.8 mmol) in wasserfreiem Ether (20 ml) tropfte man unter Rühren und Stickstoff bei 0° eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Ether (30 ml, 48 mmol). Nach 1 h war laut gaschromatographischer Analyse [3 m x $\frac{1}{4}$ " Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 100°C , $20^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 220°C ; Retentionszeiten (min): 3.29 (**85**), 7.39 (**86**)] der Umsatz vollständig. Man hydrolysierte mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (40 ml), trennte die organische Phase ab, extrahierte die wässrige Phase mit Ether (3 x 40 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und zog das Lösungsmittel im Vakuum-

Rotationsverdampfer ab (Badtemperatur 20°C/20 Torr). Der Rückstand wurde an Kieselgel (0.05-0.20 mm) in Pentan/Ether 8:2 [Säule 20 x 1.8 cm; $R_f = 0.23$ (**86**)] chromatographiert und ergab 1.14 g (72 %) **86** als farblose Flüssigkeit (GC-Reinheit: 96%). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten stimmten mit den in der Literatur²³ angegebenen überein.

1,5,5-Trimethyl-cyclopenten (**24**)

Man versetzte eine Lösung von **86** (1.10 g, GC-Gehalt: 96%, 8.3 mmol) in Benzol (50 ml) mit einer Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure in Benzol (0.74 M, 6.75 ml, 5.0 mmol). Die Lösung erwärmte sich und es fiel p-Toluolsulfonsäure-monohydrat aus. Nach 1 h bei 70 °C war **86** laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 100°C, 20°C/min auf 220°C; Retentionszeiten: 1.25 (**24**), 7.39 (**86**)] vollständig verbraucht. Man verdünnte mit Pentan (20 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x 30 ml), trocknete über Magnesiumsulfat und engte die Lösung über eine 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 100 °C) ein. Man erhielt so 750 mg nahezu reines **86** (78%) (GC-Gehalt: 95%) als farblose Flüssigkeit. Zur Analyse wurde eine Probe präparativ gaschromatographisch isoliert. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten stimmten mit den in der Literatur¹⁰ angegebenen überein.

(1*R**,5*R**)-7,7-Dichloro-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (**87**)

Zu einer Lösung von **24** (6.69 g, 60.6 mmol) in wasserfreiem Diethylether (280 ml) gab man Zinkstaub (7.90 g, 121 mmol) und tropfte anschließend unter Ultraschall über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von Trichloracetylchlorid (22.0 g, 121 mmol) in wasserfreiem Diethylether (90 ml) zu. Man hielt noch 1h bei 20°C und erhitze dann 3 h zum Sieden. Da laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 2 min 100°C, 20°C/min auf 180 °C; Retentionszeiten (min): 1.20 (**24**), 9.6 (**87**)] die Umsetzung nach dieser Zeit immer noch nicht quantitativ war, hielt man weitere 2 h unter Rückfluß. Nach dieser Zeit änderte sich die Produktzusammensetzung nicht merklich, woraufhin die Reaktion abgebrochen wurde. Man

filtrierte über Celite und wusch mit Diethylether (50 ml) nach. Das Filtrat wurde mit Wasser (5 x 100 ml) und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (5 x 100 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 40°C/20 Torr) entfernt und der Rückstand überfraktioniert (Siedep.: 120°C/15 Torr). Man erhielt 7.70 g (59 %) **87** als weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 104°C.

C₁₀H₁₄OCl₂ (221.1)

Ber. C 54.32 H 6.38

Gef. C 54.57 H 6.40

IR (Abb. 21) (KBr): 2965 - 2880 cm⁻¹ (CH), 1799 (C=O).

¹H-NMR (Abb. 49) (500 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.01 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.58-1.65 (m, 1H), 1.97-2.10 (m, 2H), 2.34-2.44 (m, 1H), 3.30 (dd, J = 3, 10 Hz, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 79) 125 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 19.01 (C_{prim}), 21.25 (C_{prim}), 27.36 (C_{sek}), 29.86 (C_{prim}), 41.00 (C_{sek}), 47.72 (C_{quart}), 60.67 (C_{quart}), 66.63 (C_{tert}), 92.48 (C_{quart}), 199.48 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 238 (30[M + NH₃]⁺), 170 (100).

(1*R,5*R**)-1,2,2-Trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (25)**

Zu einer Suspension von Zinkstaub (24.0 g, 364 mmol) in Eisessig (40 ml) trofte man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 20 min eine Lösung von **87** (6.70 g, 30 mmol) in Eisessig (10 ml) und erhitze anschließend auf 60°C. Nach 3 h war der Umsatz laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 120°C, 20°C/min auf 180 °C; Retentionszeiten: 7.1 (**25**), 10.3 (**87**)] quantitativ. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen, filtrierte über Celite, extrahierte die wässrige Phase mit Pentan (3 x 60 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen

nacheinander mit gesättigter Natriumchloridlösung (2 x 30 ml), 1 N Kaliumhydroxidlösung (2 x 30 ml) und gesättigter Ammoniumchloridlösung (2 x 30 ml), trocknete über Magnesiumsulfat und zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemperatur 20°C/15 Torr). Der Rückstand (6.40 g) wurde an Kieselgel (0.05-0.20 mm) in Pentan/Ether [9:1, Säule 60 x 3 cm; $R_f = 0.27$ (**25**)] chromatographiert. Man erhielt so 4.0 g (87 %) **25** als weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 89°C. Zur Analyse wurde eine Probe präparativ gaschromatographisch isoliert.

C₁₀H₁₆O (152.2)

Ber. C 78.89 H 10.59

Gef. C 79.13 H 10.61

IR (Abb. 8) (KBr): 2960 - 2870 cm^{-1} (CH), 1776 (C=O).

¹H-NMR (Abb. 28) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): $\delta = 0.90$ (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.55 (dd, $J = 12, 6$ Hz, 1H), 1.67-1.79 (m, 2H), 1.82-1.95 (m, 1H), 2.45 (dd, $J = 16, 4$ Hz, 1H), 2.89 (dd, $J = 12, 2$ Hz, 1H), 2.96-3.04 (m, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 58) (50 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): $\delta = 19.19$ (C_{prim}), 22.07 (C_{prim}), 24.46 (C_{prim}), 25.67 (C_{sek}), 39.70 (C_{sek}), 42.78 (C_{quart}), 42.95 (C_{quart}), 54.22 (C_{sek}), 68.42 (C_{tert}), 212.88 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 152 (2, M⁺), 95 (100).

(1R*,5R*,6R*)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (26)

Vorgetrocknetes Certrichlorid (7.30 g, 29.8 mmol) wurde 1 h bei 140 °C/0.1 Torr nachgetrocknet, nach Abkühlen unter Stickstoff in wasserfreiem Tetrahydrofuran (120 ml) suspendiert und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von **25** (1.82 g, 11.9 mmol) rührte man 2 h bei Raumtemperatur, kühlte dann auf 0°C, tropfte eine 0.42 M Lösung von

3,3-Dimethyl-cyclobutylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran (50 ml, 21 mmol) zu und rührte anschließend 10 min bei 0°C und 1h bei Raumtemperatur. Laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 120°C, 20°C/min auf 180 °C; Retentionszeiten (min): 7.1 (**25**), 14.1 (**26**)] war die Umsetzung nach dieser Zeit vollständig. Man hydrolysierte mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (20 ml), dekantierte ab, wusch den Rückstand mit Diethylether (2 x 40 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20°C/15 Torr). Man chromatographierte den Rückstand (3.50 g) an Kieselgel (0.05-0.20 mm) in Pentan/Ether [8:2, Säule 40 x 2 cm; $R_f = 0.45$ (**26**)] und erhielt so 2.75 g (89 %) **26** als weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 69°C. Zur Analyse wurde eine Probe präparativ gaschromatographisch isoliert.

C₁₆H₂₈O (236.4)

Ber. C 81.29 H 11.94

Gef. C 70.99 H 11.99

IR (Abb. 9) (KBr): 3520 - 3425 cm⁻¹ (OH_{ass}), 2960 - 2865 (CH).

¹H-NMR (Abb. 29) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): $\delta = 0.75$ (s, 3H), 0.80 (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.31-1.77 (m, 11H), 2.00-2.07 (m, 1H), 2.52 (tt, J = 9, 9 Hz, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 59) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): $\delta = 20.44$ (C_{prim}), 20.48 (C_{prim}), 23.22 (C_{sek}), 24.41 (C_{prim}), 28.60 (C_{prim}), 29.38 (C_{quart}), 30.20 (C_{prim}), 33.80 (C_{sek}), 33.87 (C_{sek}), 38.21 (C_{tert}), 41.16 (C_{sek}), 41.69 (C_{sek}), 42.35 (C_{quart}), 42.48 (C_{quart}), 51.42 (C_{tert}), 67.99 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 236 (16, M⁺), 95 (100).

1-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-5,5-dimethyl-6-methylen-cyclohepten (89)

Zu einer Lösung von **26** (110 mg, 0.47 mmol) in Pyridin (1 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von Thionylchlorid (128 mg, 1.1 mmol) in Pyridin (1 ml) gegeben. Nach 7 min zeigte eine gaschromatographische Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 150°C, 20°C/min auf 220 °C; Retentionszeiten (min): 6.0 (70%) (**89**), 10.1 (**26**)] vollständigen Umsatz an. Man versetzte mit Wasser (4 ml), extrahierte mit Pentan (3 x 2 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (2 x 3 ml), trocknete über Molekularsieb 3 Å und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 80 °C) ein. Präparative Gaschromatographie lieferte **89** als farblose Flüssigkeit.

C₁₆H₂₆ (218.4)

Ber. 218.2035

Gef. 218.2035 HRMS

¹H-NMR (Abb. 51) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.01 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.56-1.68 (m, 4H), 1.78-1.87 (m, 2H), 2.00-2.08 (m, 2H), 2.73 (s br, 2H), 2.75-2.88 (m, 1H), 4.67 (m, 1H), 4.74 (m, 1H), 5.21 (m_c, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 81) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 24.32 (C_{sek}), 28.25 (C_{prim}), 28.49 (2C_{prim}), 30.51 (C_{sek}/C_{quar}), 30.84 (C_{prim}), 35.50 (C_{sek}), 35.91 (C_{tert}), 39.19 (C_{quart}/C_{sek}), 39.39 (2C_{sek}), 40.26 (C_{quart}/C_{sek}), 108.31 (C_{sek}), 120.99 (C_{tert}), 143.87 (C_{quart}), 156.82 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 218 (80, M⁺), 203 (100).

(1S*,5S*)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan (88)

Man gab **26** (160 mg, 0.68 mmol) zu einer 0.74 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure (1 ml, 0.74 mmol) in Benzol und rührte bei Raumtemperatur. Die Lösung

erwärmte sich und es fiel p-Toluolsulfonsäure-monohydrat aus. Der Verlauf der Umlagerung wurde gaschromatographisch verfolgt [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 120°C, 20°C/min auf 220°C; Retentionszeiten: 6.0 (**88**), 12.9 (**26**)]. Nach 2 h bei Raumtemperatur erreichte die Zusammensetzung 7% **88** und 74% **26**. Nach 24 h bei Raumtemperatur war das Edukt vollständig verbraucht und der Anteil an **88** stieg auf 73%. Man verdünnte mit Pentan (1 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x 1 ml), trocknete über Molekularsieb 3 Å und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 110°C) ein. Präparative Gaschromatographie lieferte reines **88** als farblose Flüssigkeit.

C₁₆H₂₆ (218.4)

Ber. 218.2035

Gef. 218.2035 HRMS

¹H-NMR (Abb. 50) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 0.83 (s, 3H), 0.85 (s, 6H), 1.03 (s, 6H), 1.40-1.66 (m, 4H), 1.73 – 2.14 (m, 7H).

¹³C-NMR (Abb. 80) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 18.62 (C_{prim}), 21.37 (C_{prim}), 23.89 (C_{prim}), 30.01 (C_{prim}), 30.37 (C_{prim}), 30.74 (C_{sek}), 37.98 (C_{quart}/C_{sek}), 38.19 (C_{quart}/C_{sek}), 42.60 (C_{quart}/C_{sek}), 42.86 (C_{quart}/C_{sek}), 43.68 (C_{quart}/C_{sek}), 48.41 (C_{tert}), 50.13 (C_{quart}/C_{sek}), 50.21 (C_{quart}/C_{sek}), 128.65 (C_{quart}), 140.92 (C_{quart}).

MS (70 eV): m/z (%) = 218 (90, M⁺), 203 (100).

3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,7,7-trimethyl-cyclohepten (90)

Man versetzte eine Lösung von **26** (250 mg, 1.06 mmol) in Benzol (2 ml) mit einer 0.74 M Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure in Benzol (1 ml, 0.74 mmol). Die Lösung erwärmte sich und es fiel p-Toluolsulfonsäure-monohydrat aus. Nach 1.5 h bei 70°C war laut gaschromatographischer Analyse [3 m x 1/4" Allglassystem, 15% FFAP auf Chromosorb W

AW/DMCS, 60/80 mesh, 6 min 140°C, 20°C/min auf 220°C, Retentionszeiten: 6.8 (**90**) (60%), 11.4 (**26**)] der Umsatz quantitativ. Man verdünnte mit Pentan (5 ml), wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 5 ml), extrahierte die vereinigten organischen Phasen mit Pentan (5 ml), trocknete über Molekularsieb 3 Å und engte die Lösung an einer 20 cm Vigreuxkolonne (Badtemperatur 110°C) ein. Präparative Gaschromatographie lieferte **90** als farblose Flüssigkeit.

C₁₆H₂₆ (218.4)

Ber. 218.2035

Gef. 218.2035 HRMS

IR (Abb. 22) (KBr): 2955 - 2870 cm⁻¹ (CH).

¹H-NMR (Abb. 52) (300 MHz, CDCl₃, CHCl₃ int.): δ = 1.02 (s, 9H), 1.04 (s, 6H), 1.55-1.78 (m, 3H), 2.13-2.28 (m, 7H), 5.47 (s, 1H).

¹³C-NMR (Abb. 82) (75 MHz, CDCl₃, CDCl₃ int.): δ = 25.96 (C_{sek}), 28.67 (3C_{prim}), 29.61 (C_{sek}), 29.92 (2C_{prim}), 33.29 (C_{sek}), 36.24 (C_{quart}), 36.80 (C_{quart}), 54.39 (C_{sek}), 54.77 (C_{sek}), 116.42 (C_{tert}), 130.64 (C_{quart}), 137.51 (C_{tert}), 152.29 (C_{tert}).

MS (70 eV): m/z (%) = 218 (60, M⁺), 203 (100).

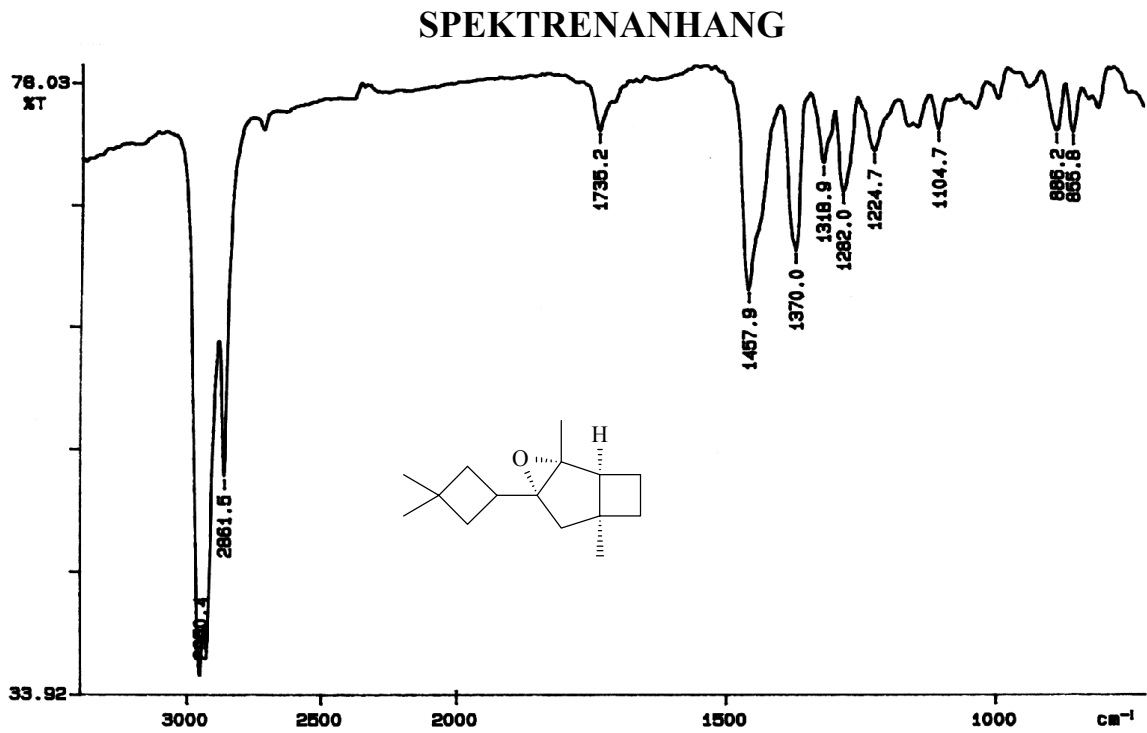


Abb. 4 IR-Spektrum (NaCl-Film) von (1*S**,2*R**,4*R**,6*S**)-4-(3,3-Dimethylcyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0.^{2,4}]octan (**18**)

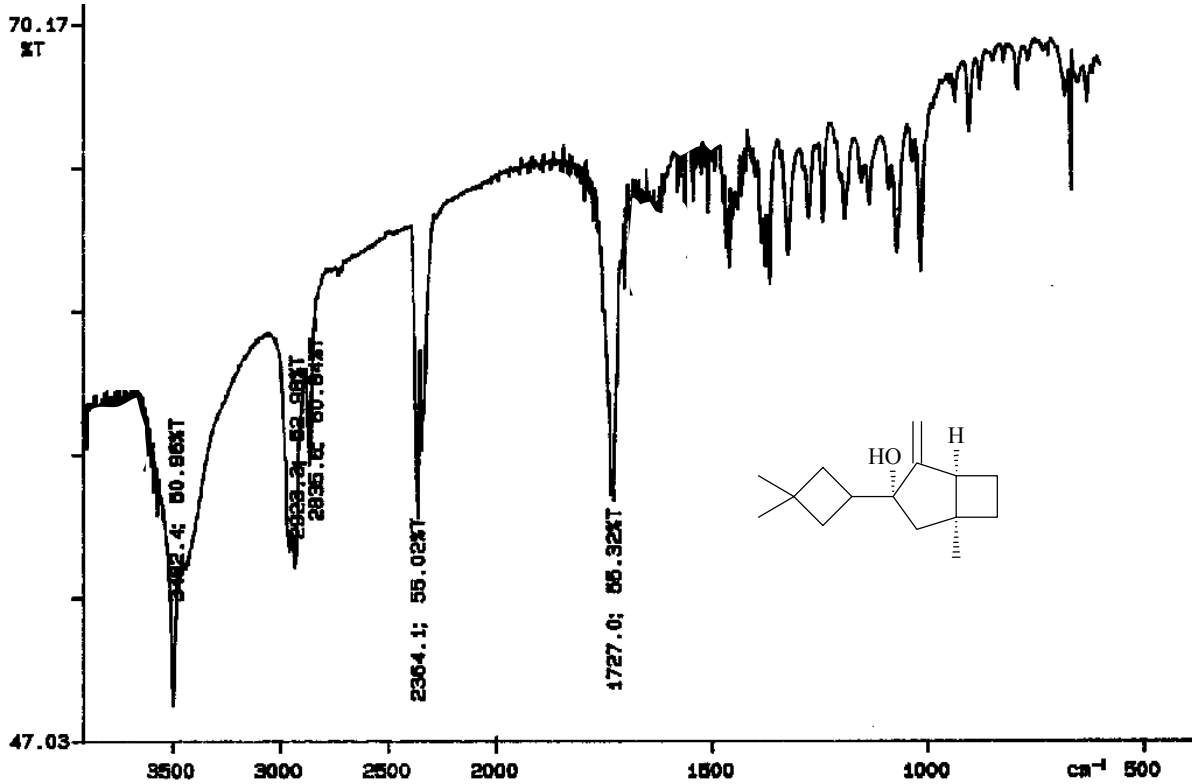


Abb. 5 IR-Spektrum (NaCl-Film) von (1*S**,3*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethylcyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**19**)

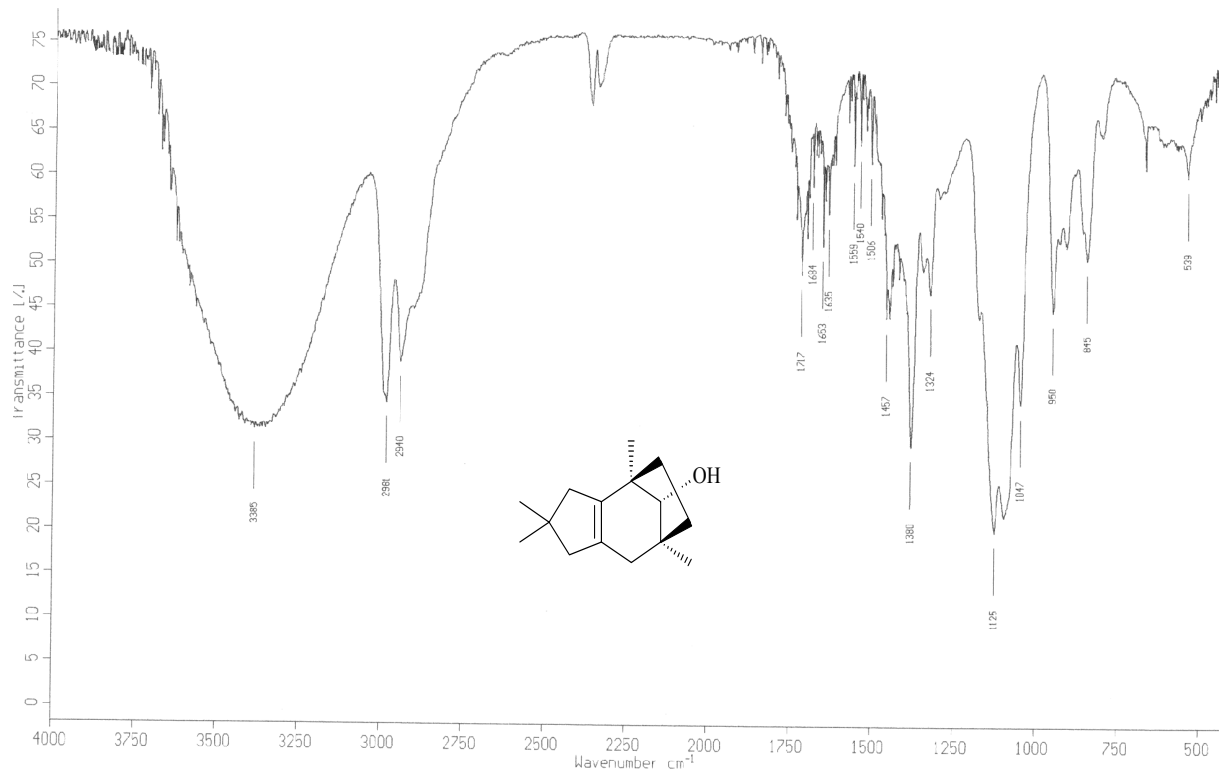


Abb. 6 IR-Spektrum (NaCl-Film) von $(4R^*,7S^*,9R^*)$ -2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen-9-ol (**20**)

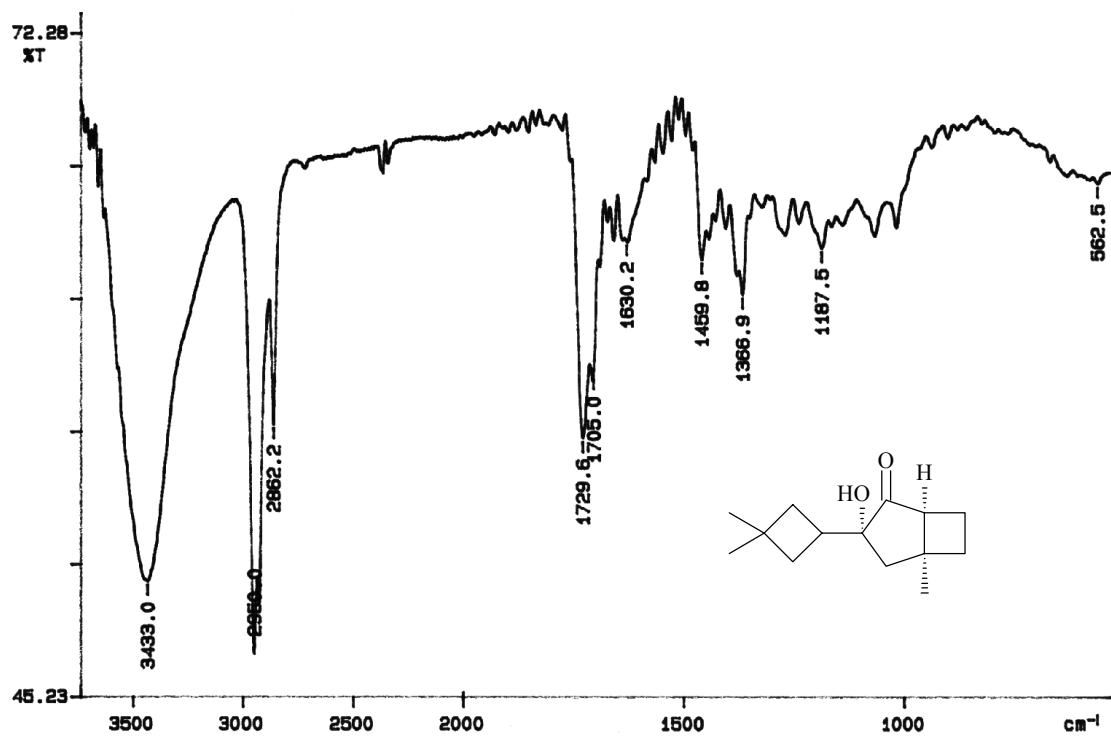


Abb. 7 IR-Spektrum (KBr) von $(1S^*,3S^*,5^*)$ -3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**21**)

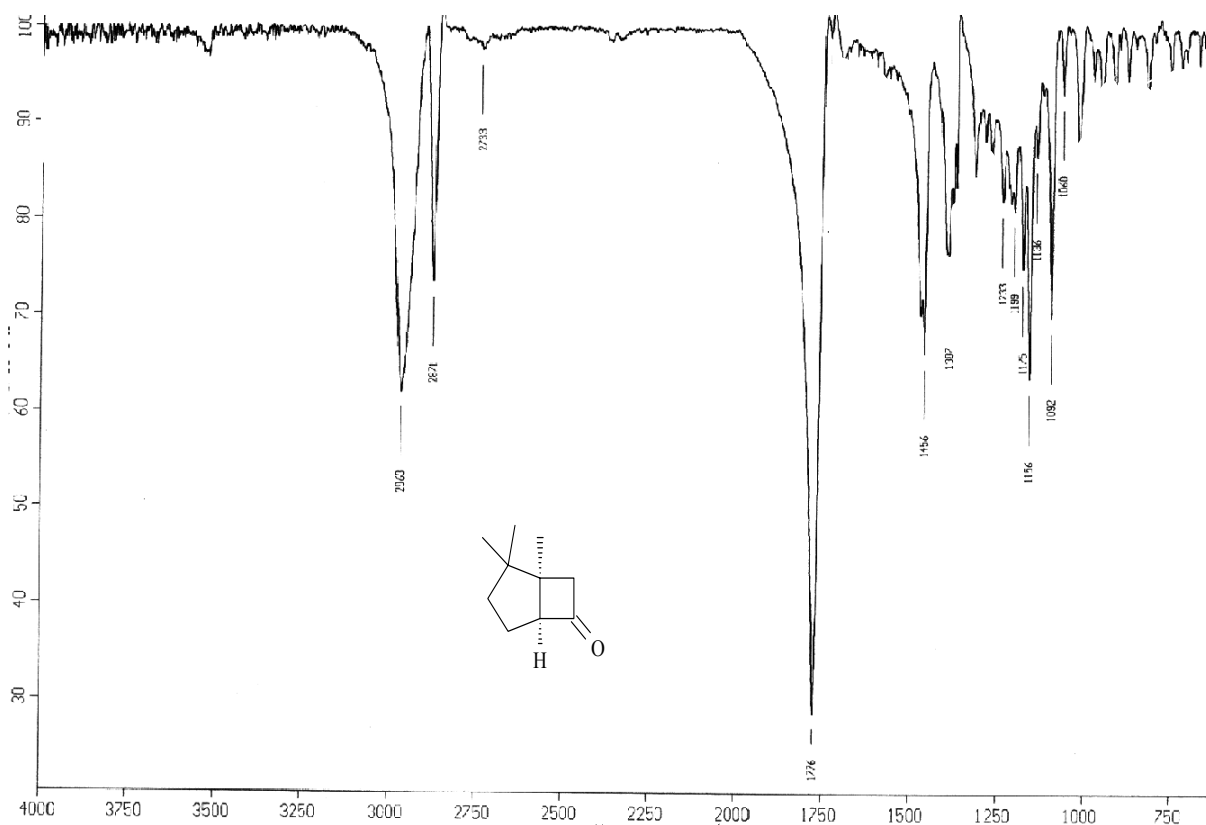


Abb. 8 IR-Spektrum (KBr) von (1*R**,5*R**)-1,2,2-Trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (25)

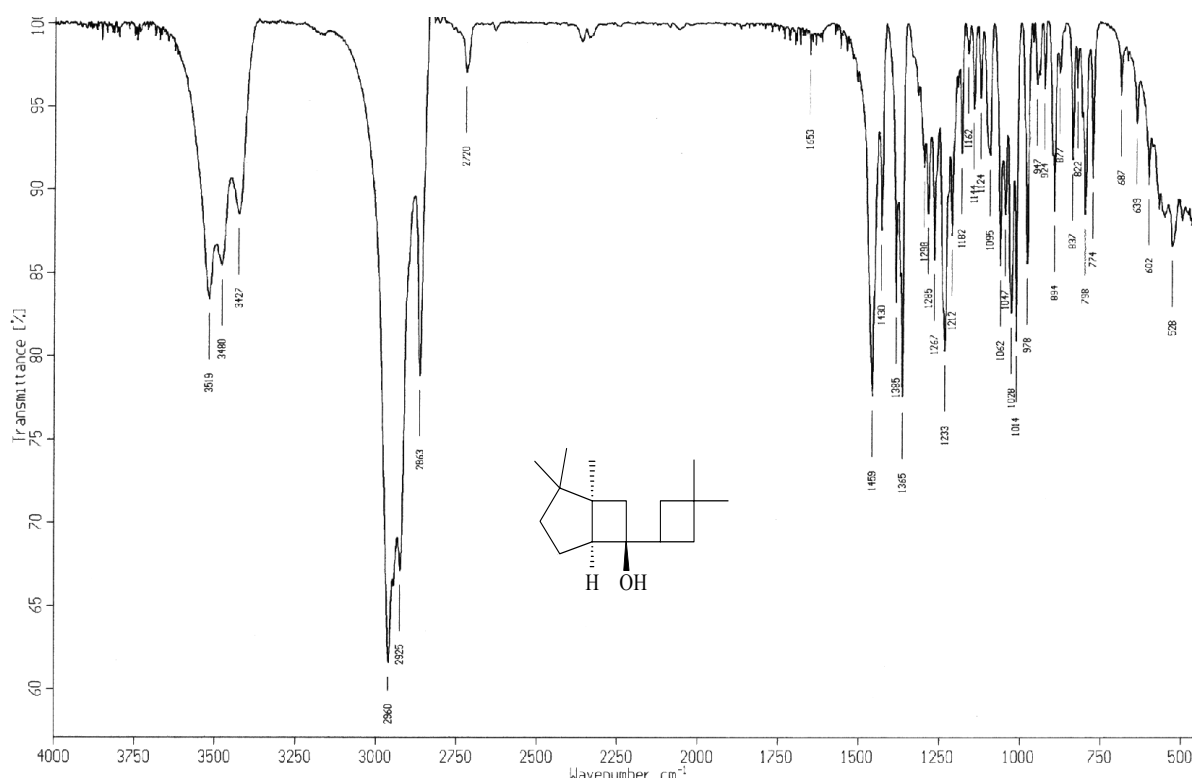


Abb. 9 IR-Spektrum (KBr) von (1*R**,5*R**,6*R**)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (26)

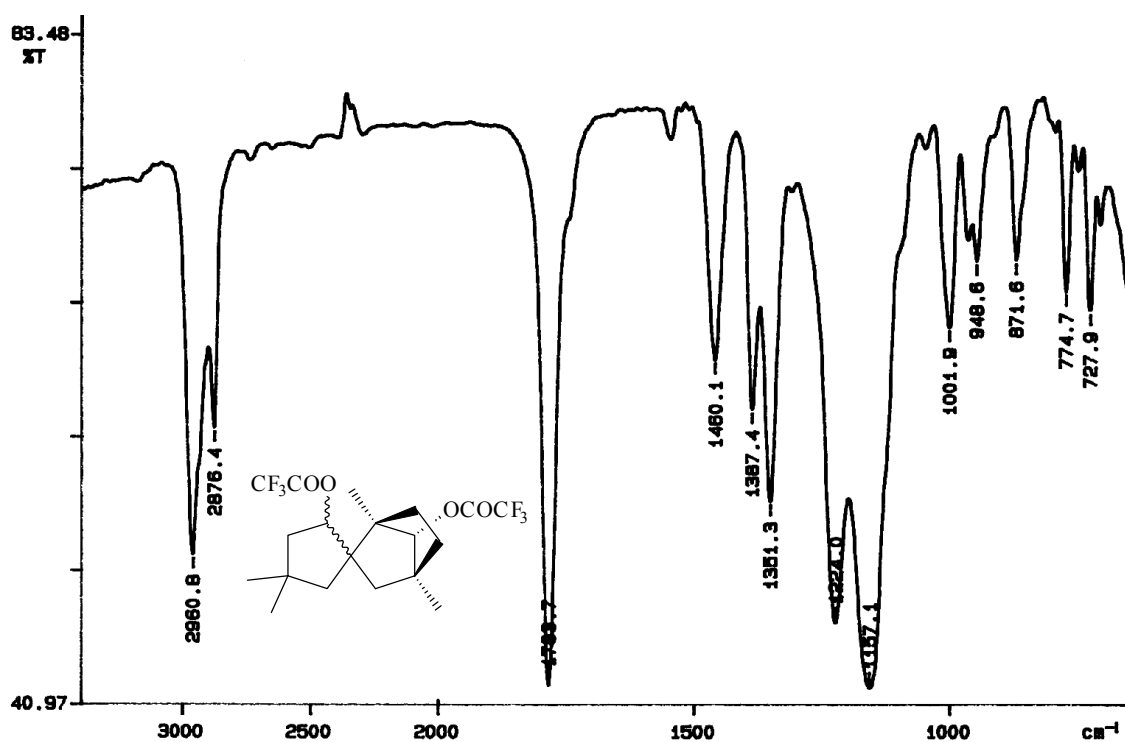


Abb. 10 IR-Spektrum (NaCl-Film) von 2',7-Di-trifluoroacetoxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (46)

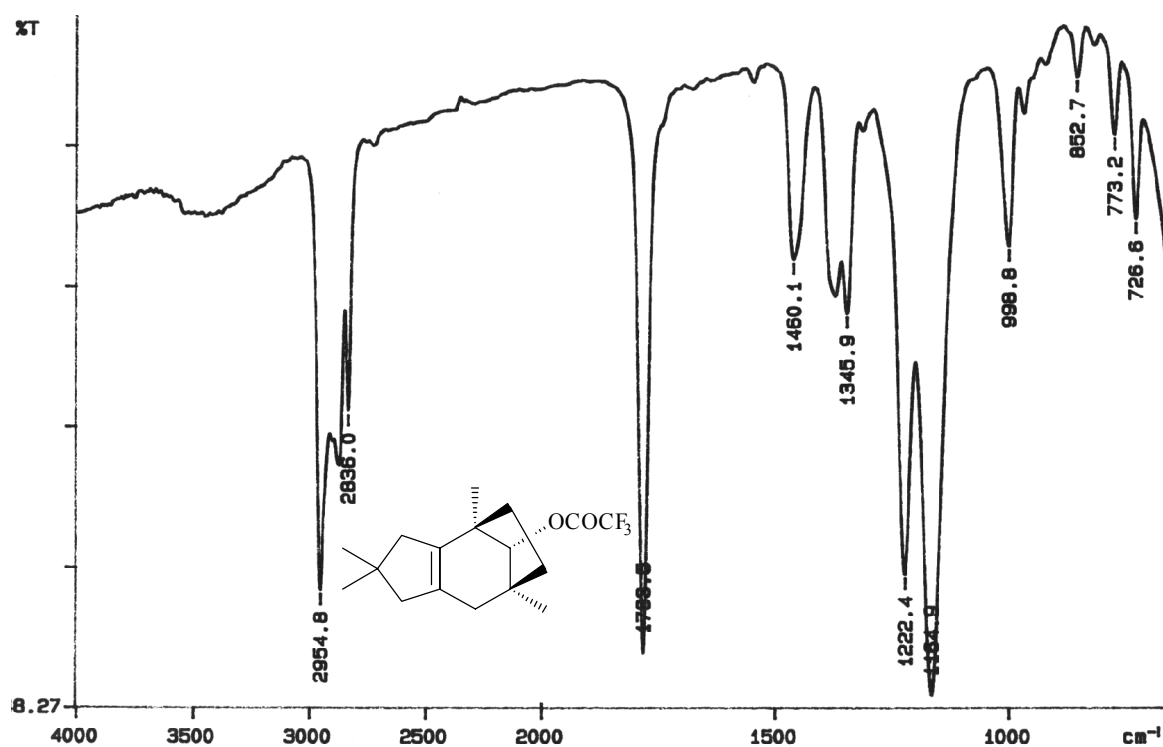


Abb. 11 IR-Spektrum (NaCl-Film) von (4R*,7S*, 9R*)-9-Trifluoroacetoxy-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen (47)

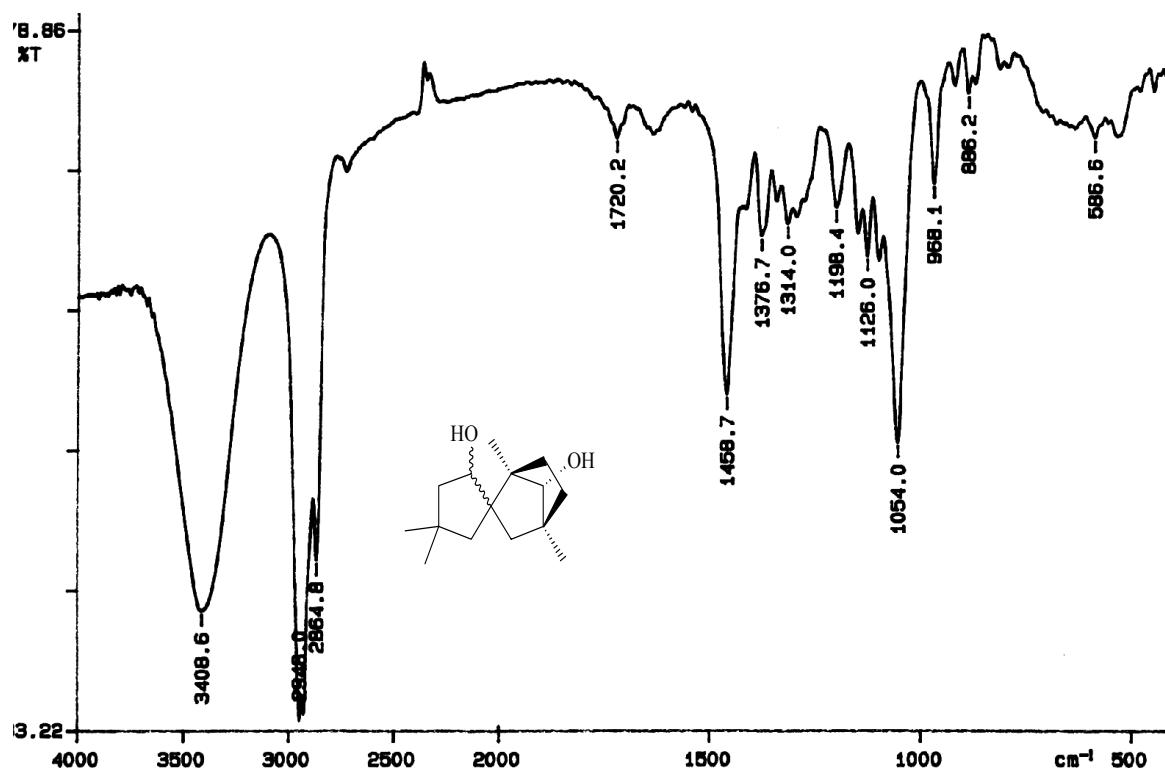


Abb. 12 IR-Spektrum (KBr) von 2',7-Dihydroxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (48)

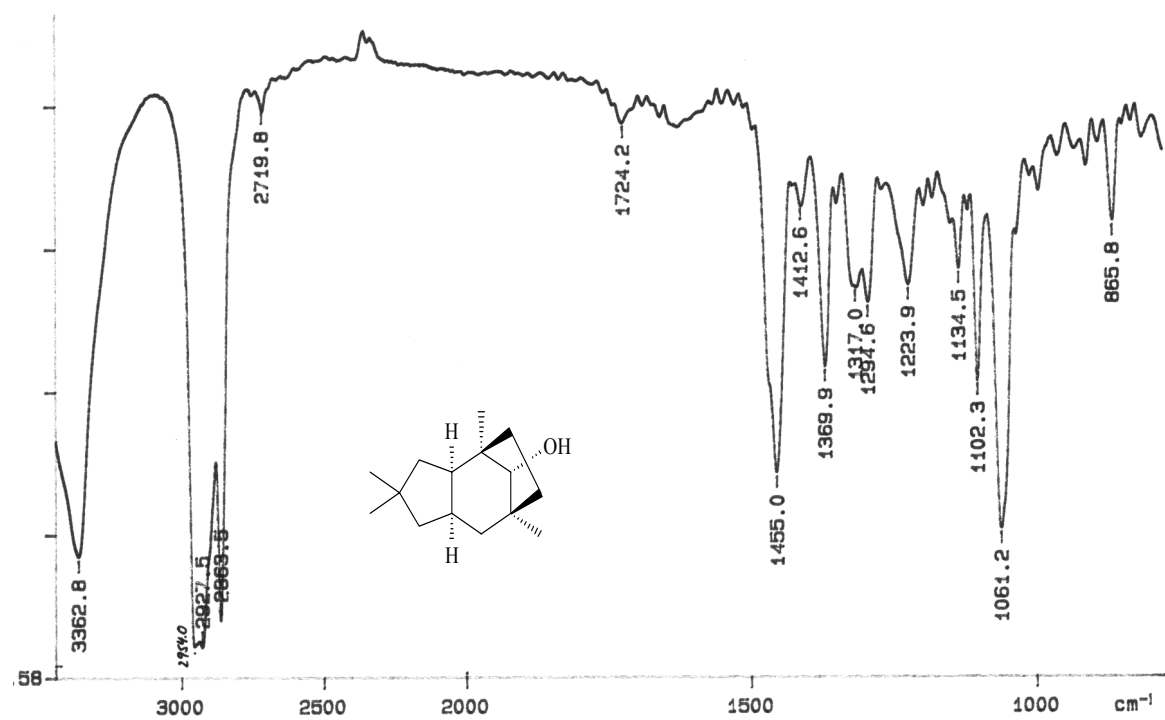


Abb. 13 IR-Spektrum (KBr) von (1*R**,2*R**,6*R**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyltricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (59)

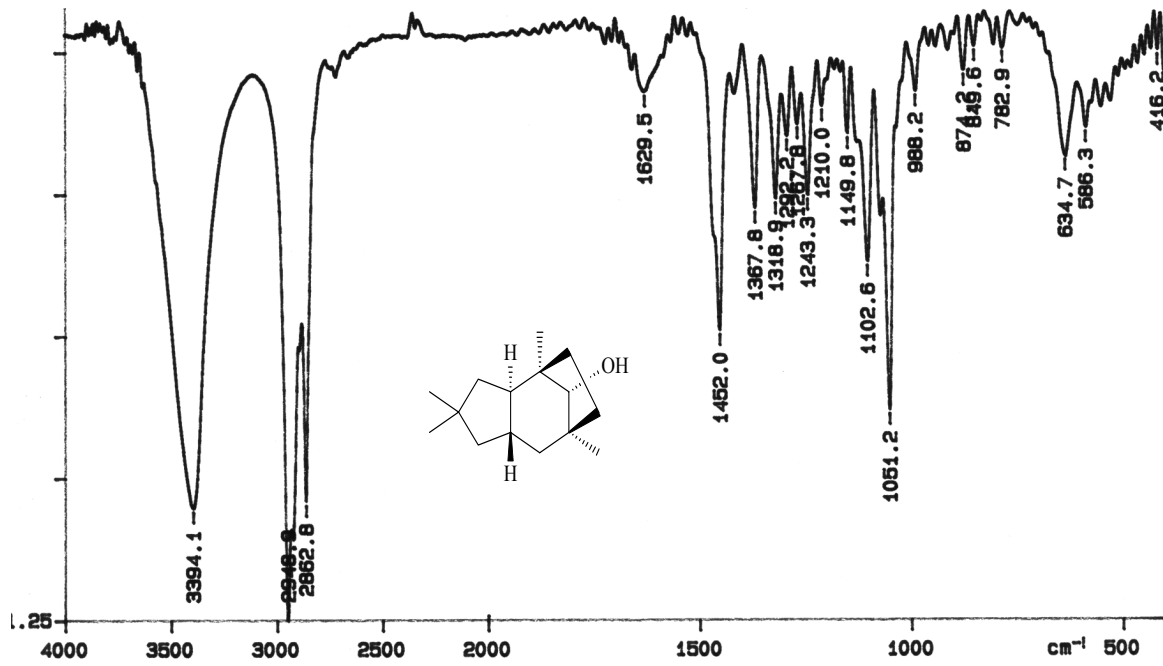


Abb. 14 IR-Spektrum (KBr) von (1R*,2R*,6S*,8S*,11R*)-1,4,4,8-Tetramethyltricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (60)

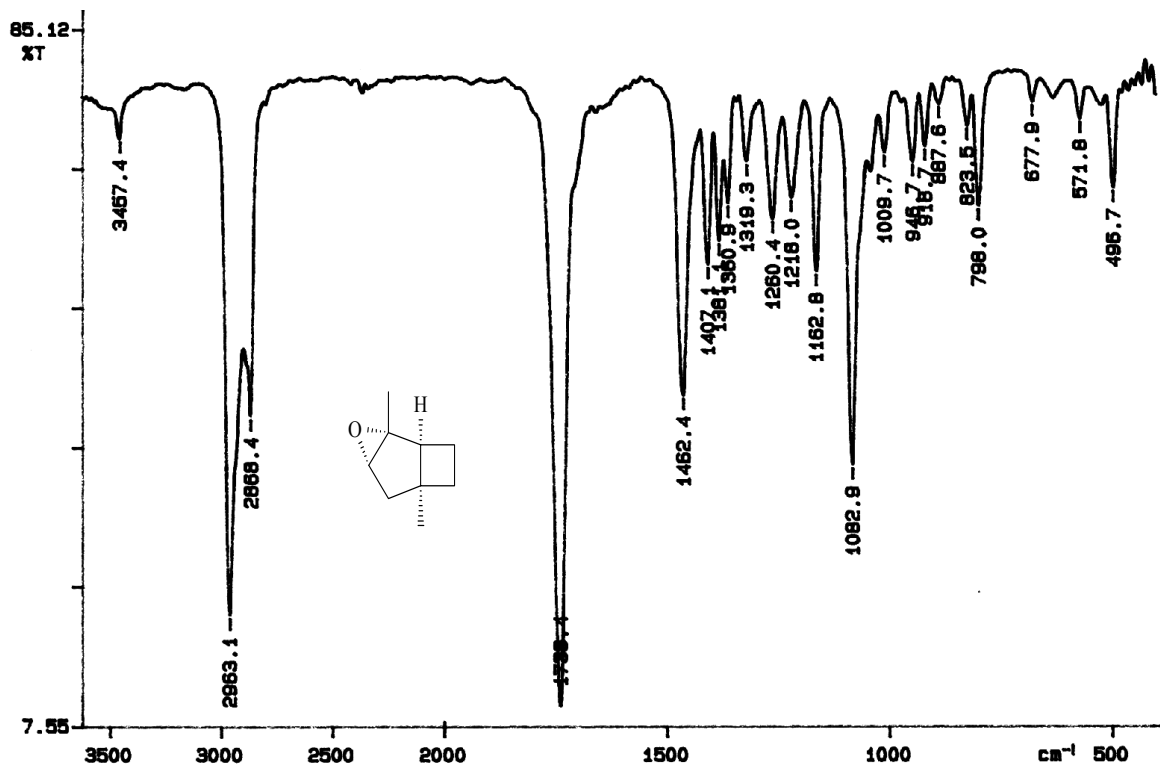


Abb. 15 IR-Spektrum (KBr) von (1S*,2R*,4S*,6S*)-2,6-Dimethyl-3-oxatricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octan (63)

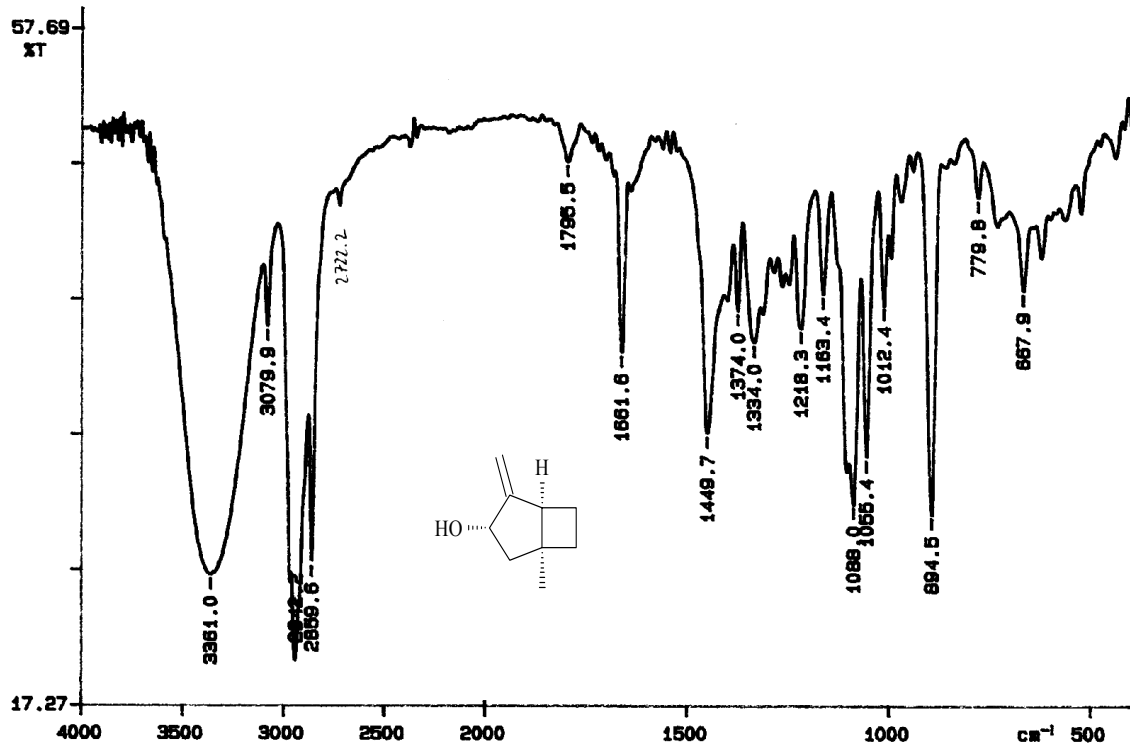


Abb. 16 IR-Spektrum (KBr) von (1*S**,3*S**,5*S**)-1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**65**)

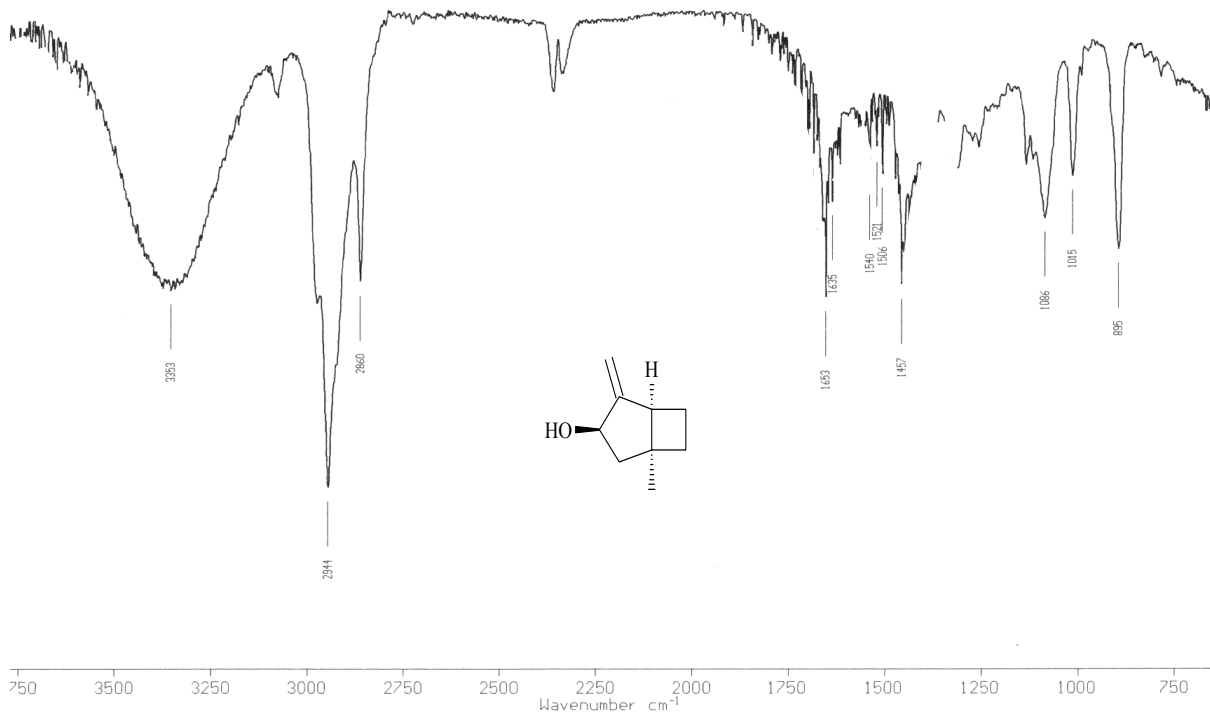


Abb. 17 IR-Spektrum (KBr) von (1*S**,3*R**,5*S**)-1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**67**)

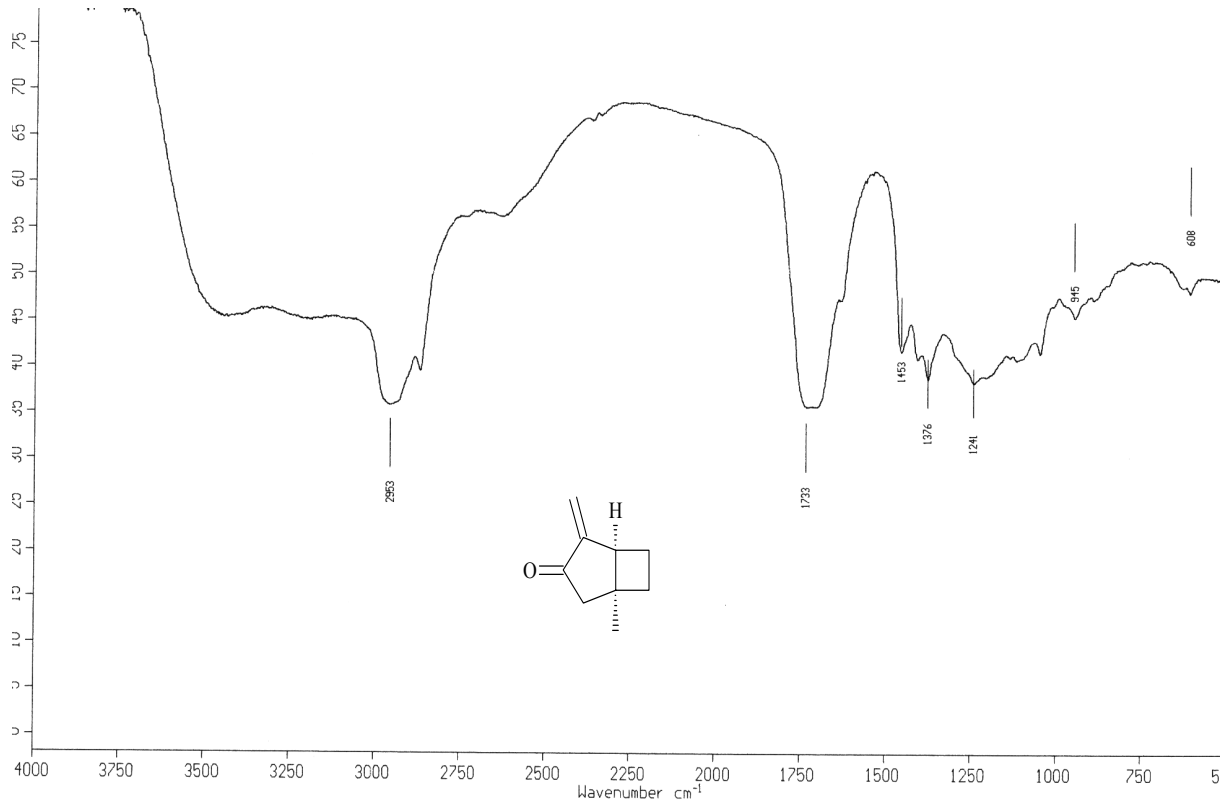


Abb. 18 IR-Spektrum (NaCl-Film) von (1*S**,5*S**)-1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]-heptan-3-on (**66**)

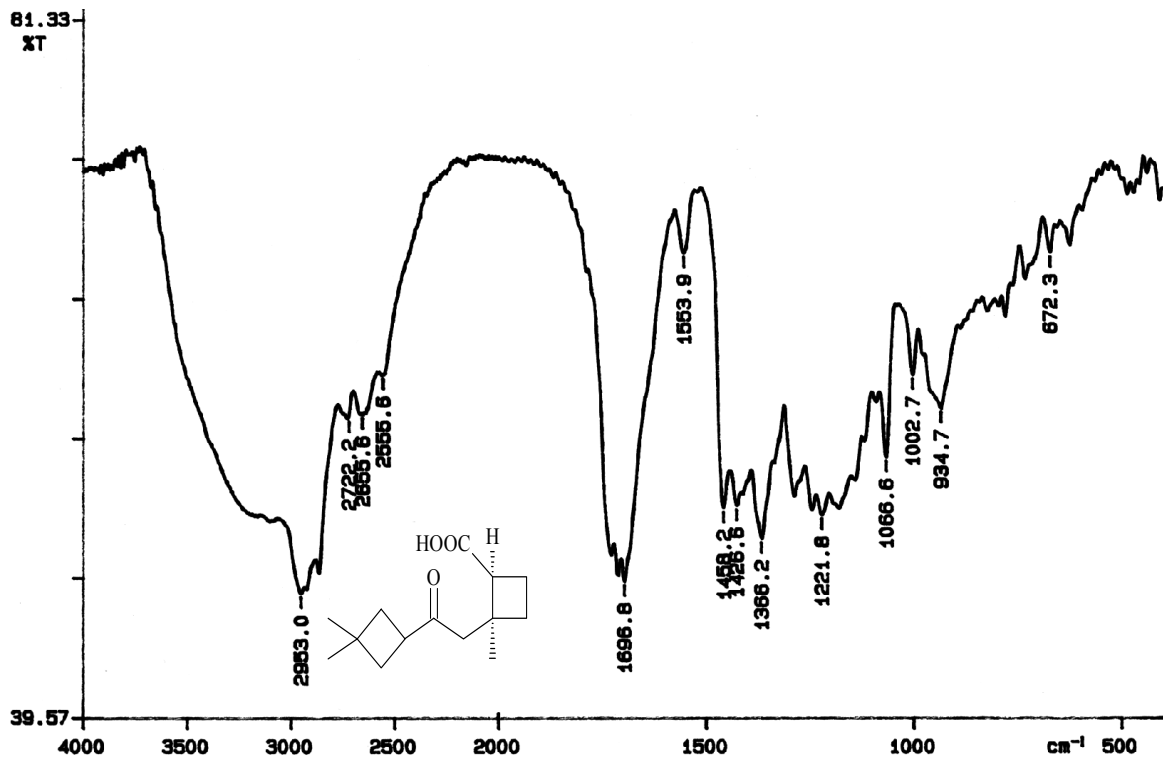


Abb. 19 IR-Spektrum (NaCl-Film) von (1*S**,2*S**)-2-[2-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2-oxoethyl]-2-methyl-cyclobutylcarbonsäure (**69**)

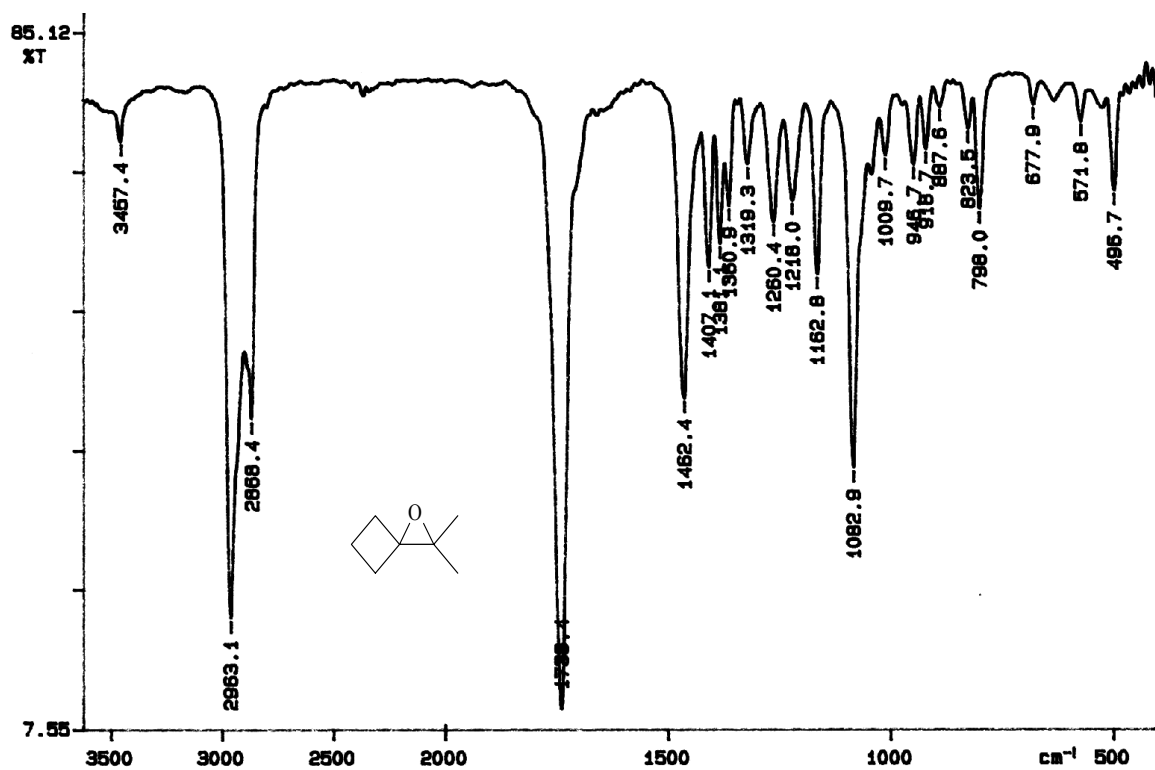


Abb. 20 IR-Spektrum (KBr) von 2,2-Dimethyl-1-oxa-spiro[2.3]hexan (84)

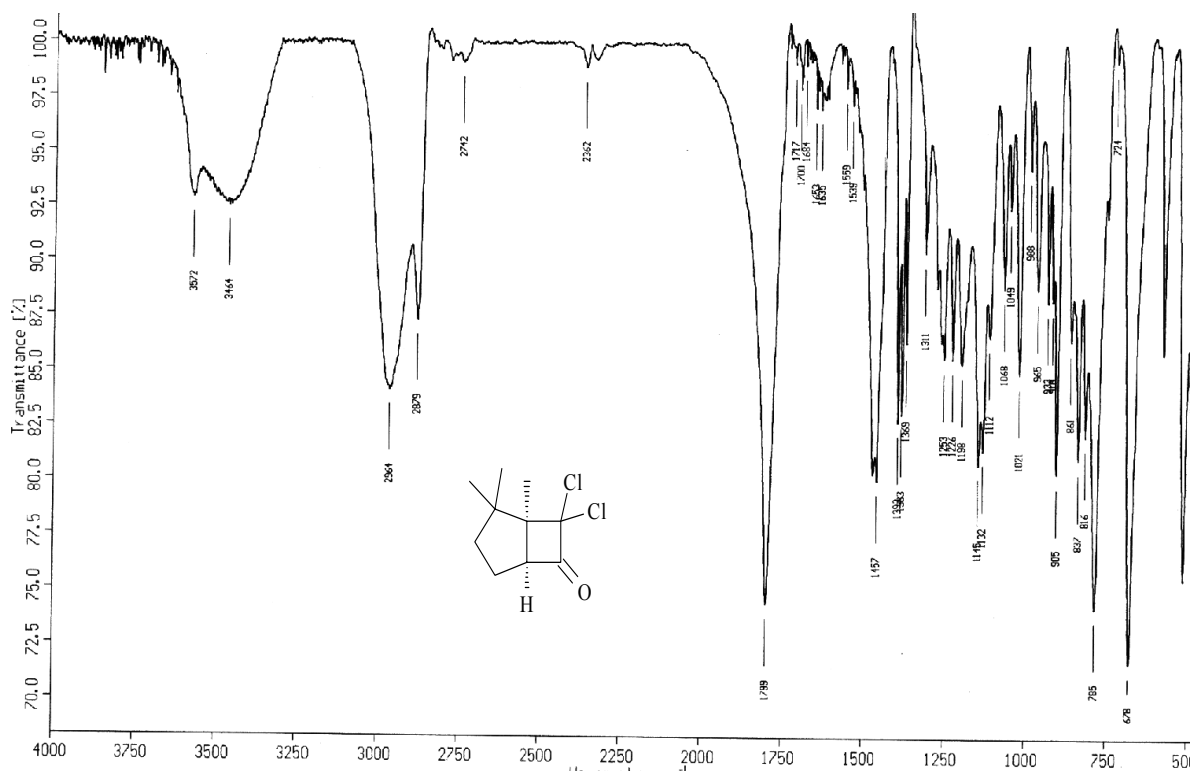


Abb. 21 IR-Spektrum (KBr) von (1R*,5R*)-7,7-Dichloro-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (87)

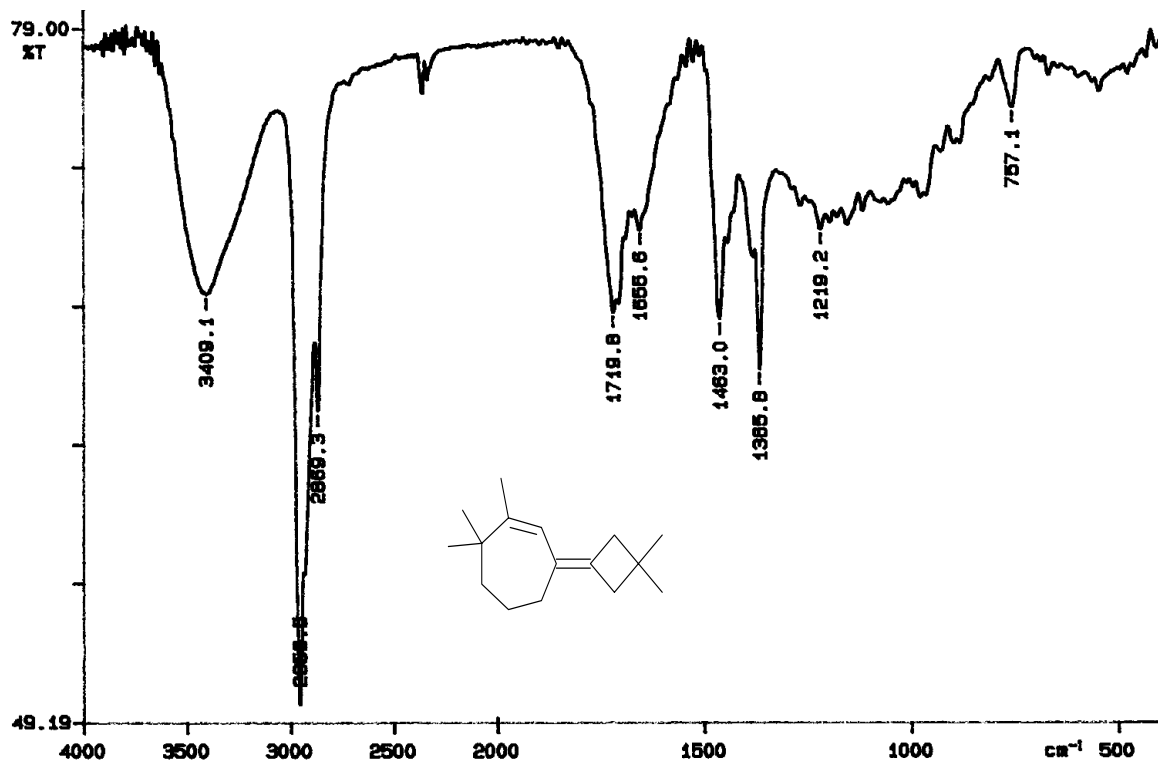


Abb. 22 IR-Spektrum (KBr) von 3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,7,7-trimethyl-cyclohepten (**90**)

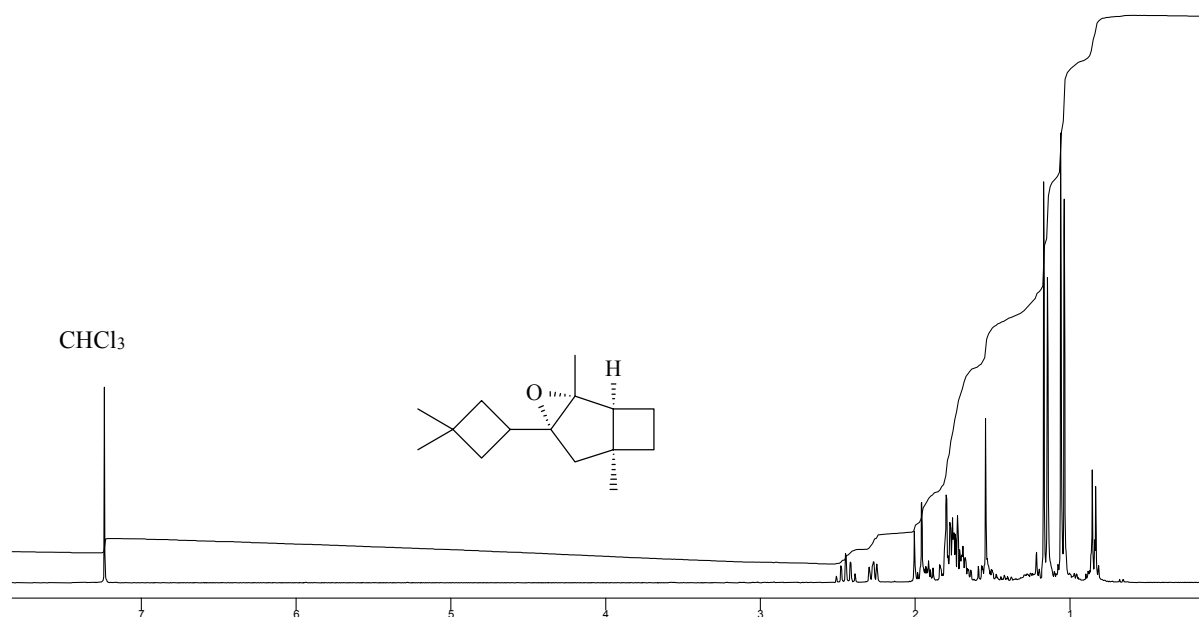


Abb. 23 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von (1*S**,2*R**,4*R**,6*S**)-4-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octan (**18**)

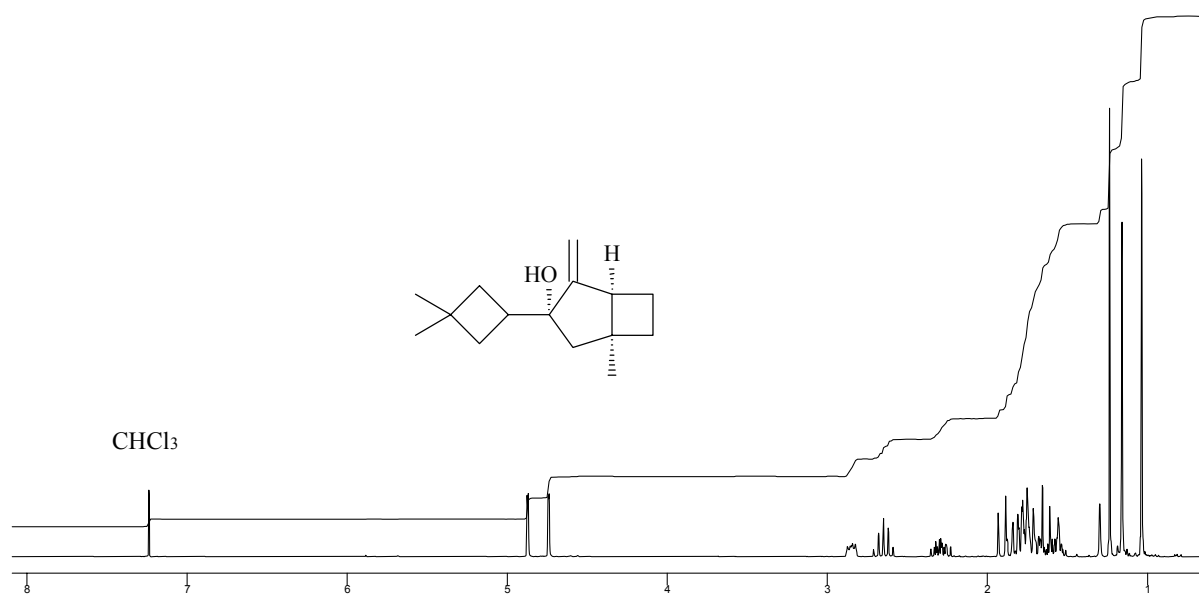


Abb. 24 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von (1*S**,3*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**19**)

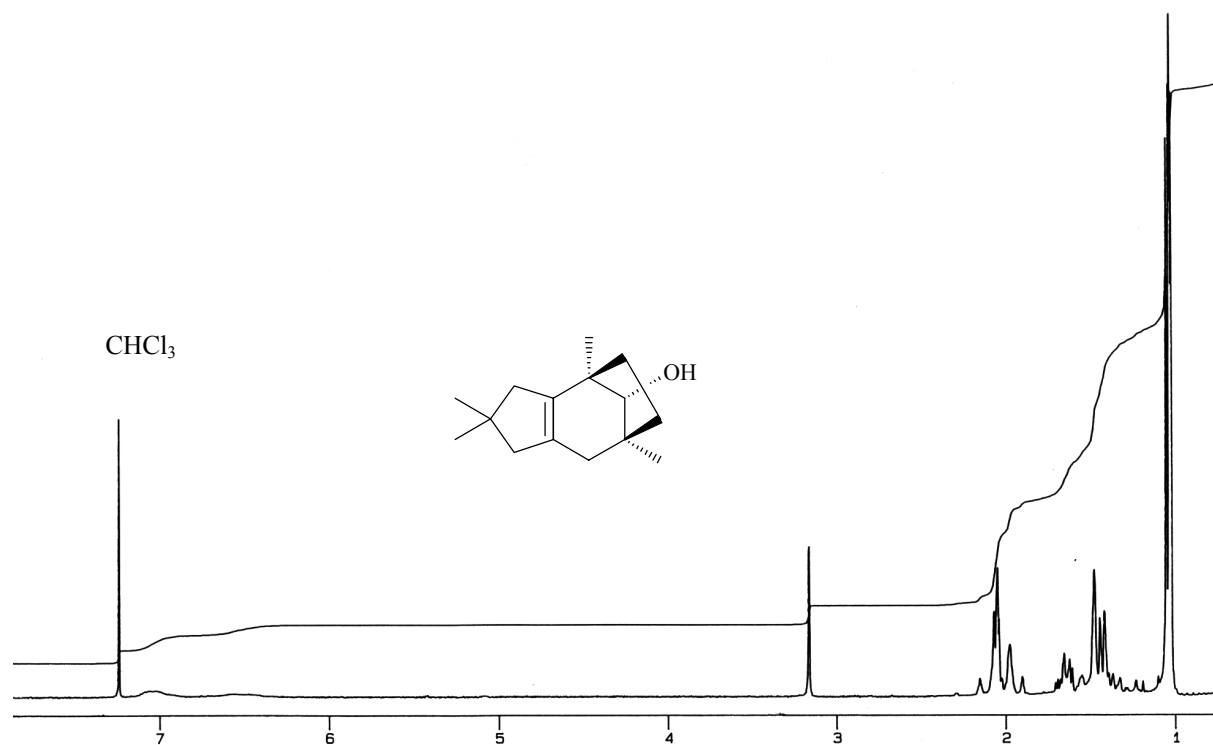


Abb. 25 ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃) von (4*R**,7*S**,9*R**)-2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen-9-ol (**20**)

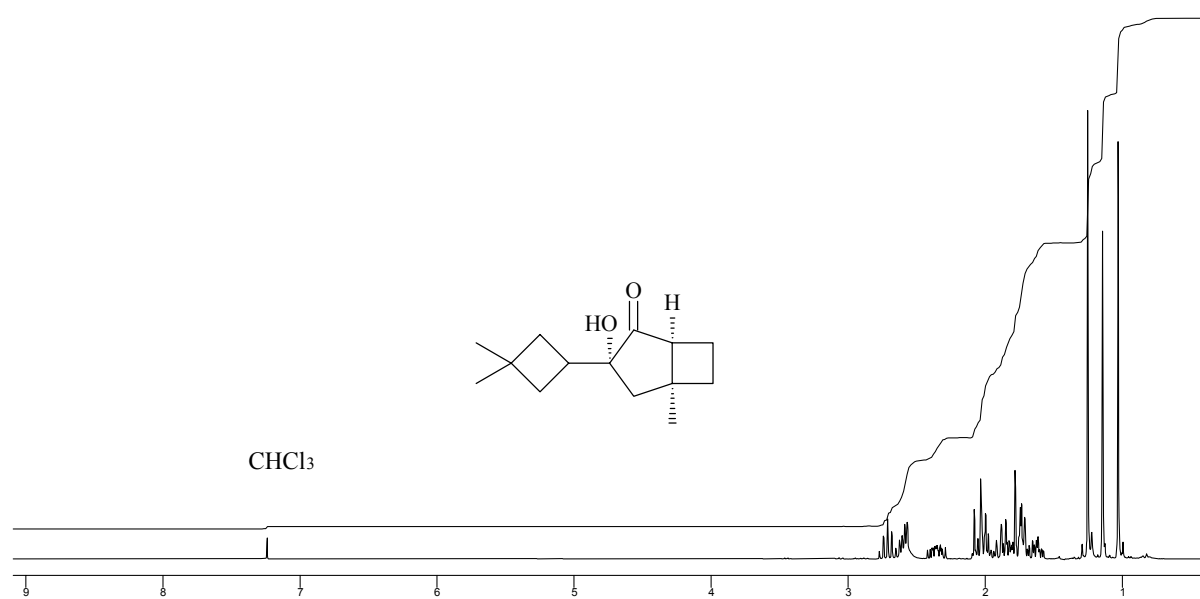


Abb. 26 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von (1*S**,3*S**,5*)-3-(3,3-Dimethylcyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**21**)

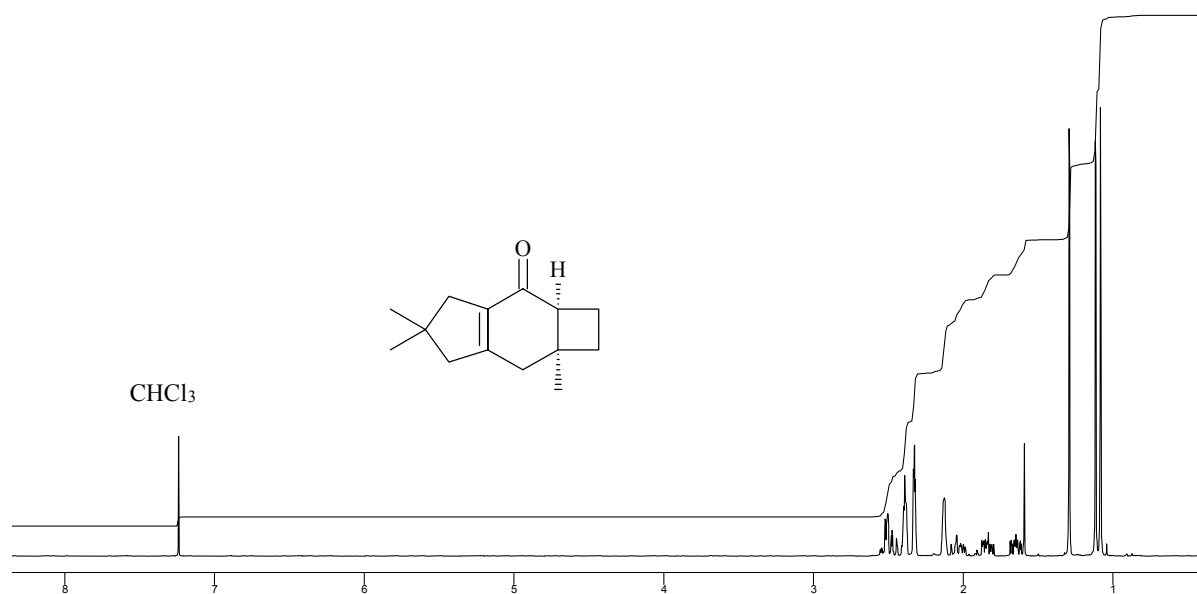


Abb. 27 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von (2*aS**,7*aS**)-5,5,7*a*-Trimethyl-1,2,2*a*,4,5,6,7,7*a*-octahydro-cyclobuta[f]inden-3-on (**22**)

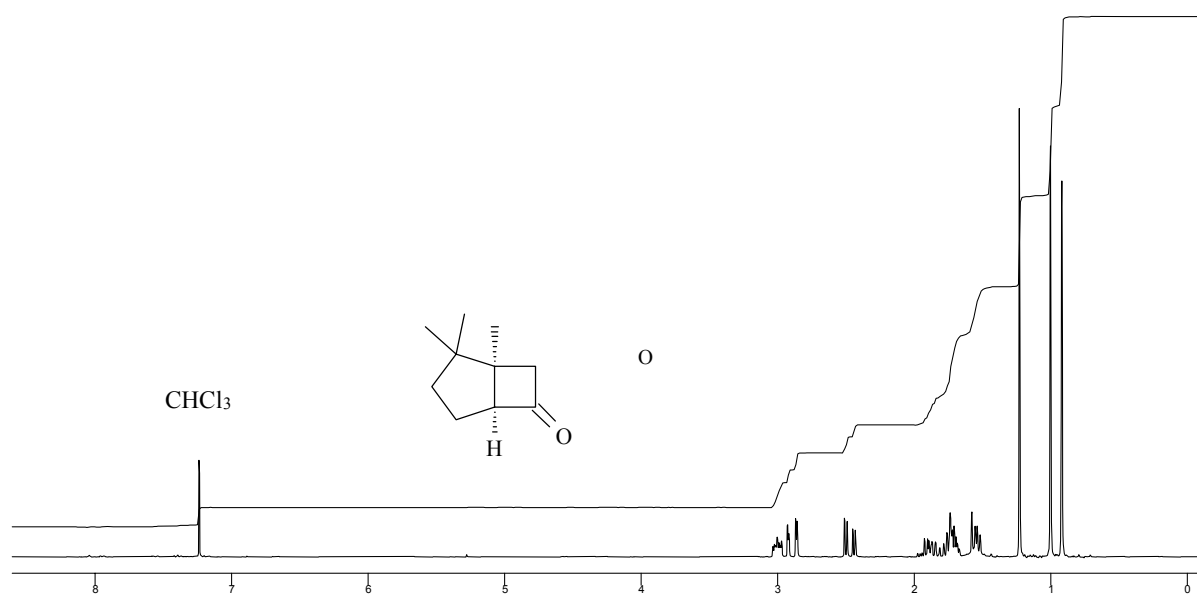


Abb. 28 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von (1*R**,5*R**)-1,2,2-Trimethylbicyclo[3.2.0]heptan-6-on (**25**)

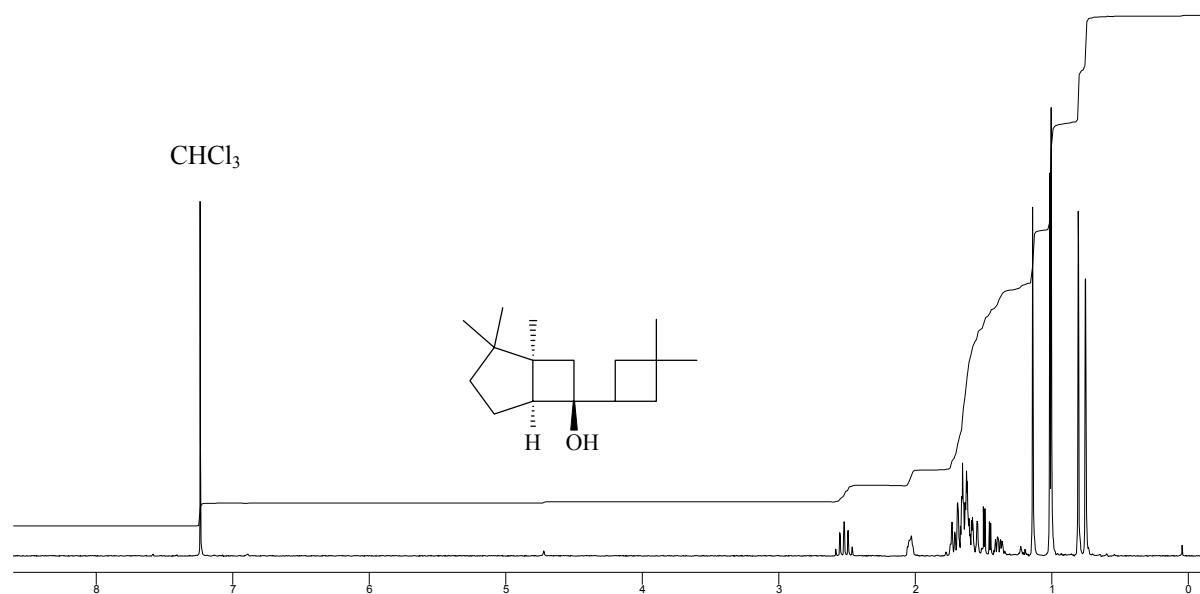


Abb. 29 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von (1*R**,5*R**,6*R**)-6-(3,3-Dimethylcyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (**26**)

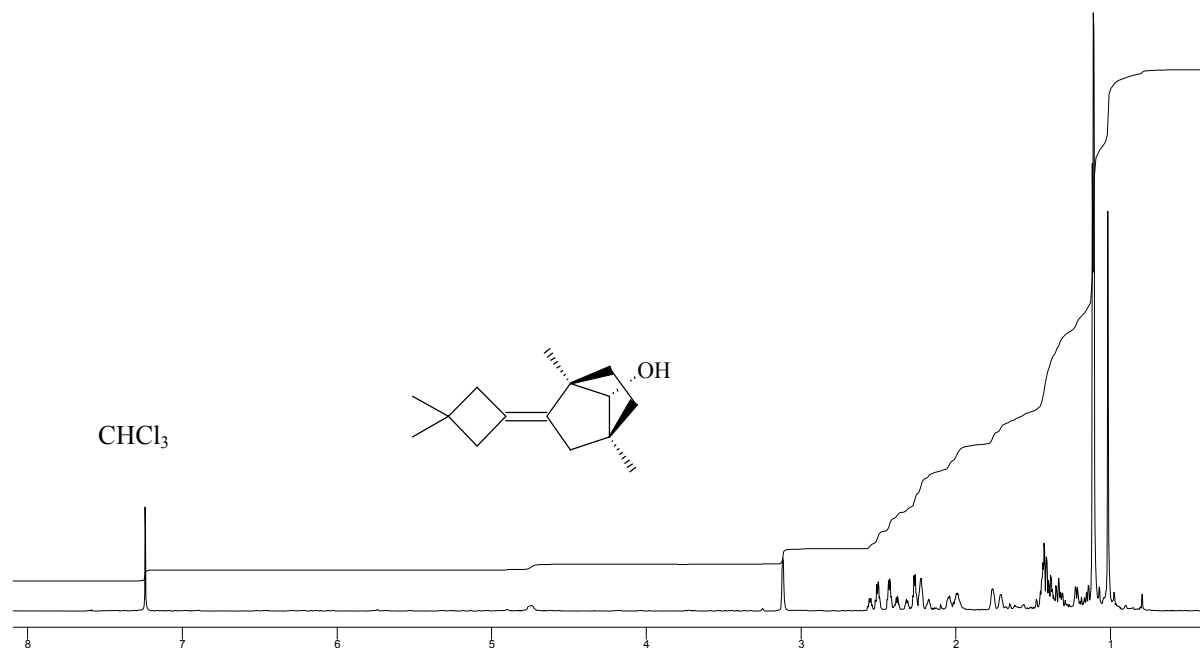


Abb. 30 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von (1*R**,4*S**,7*R**)-2-(3,3-Dimethylcyclobutyliden)-1,4-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-7-ol (**34**)

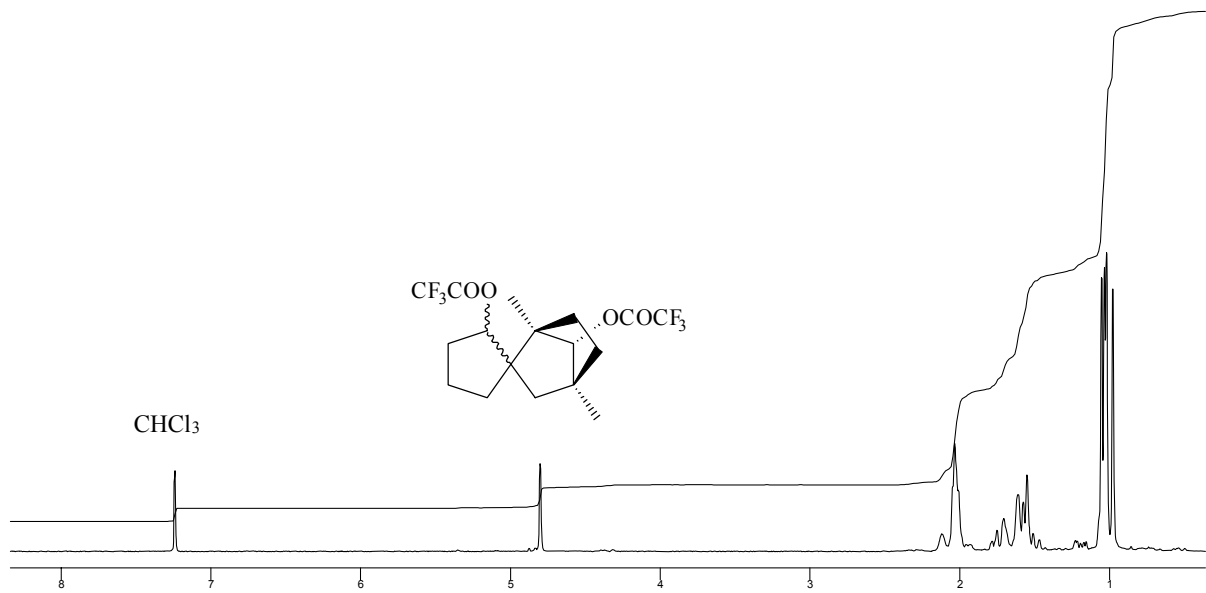


Abb. 31 ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃) von 2',7-Di-trifluoroacetoxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (**46**)

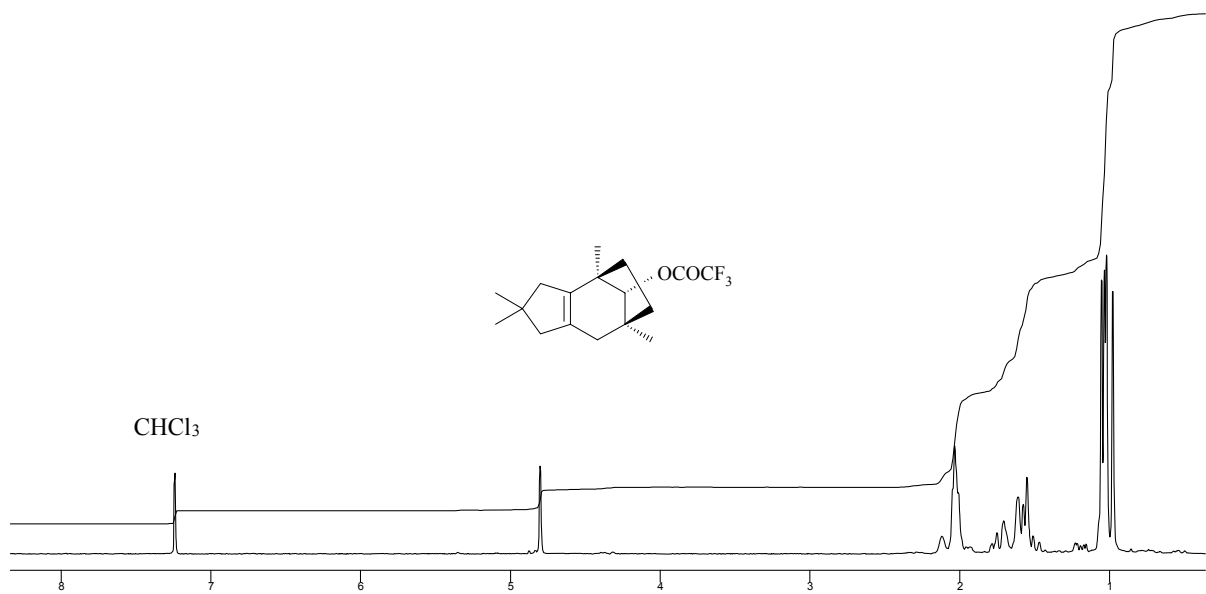


Abb. 32 ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃) von (4*R**,7*S**,9*R**)-9-Trifluoroacetoxy-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen (**47**)

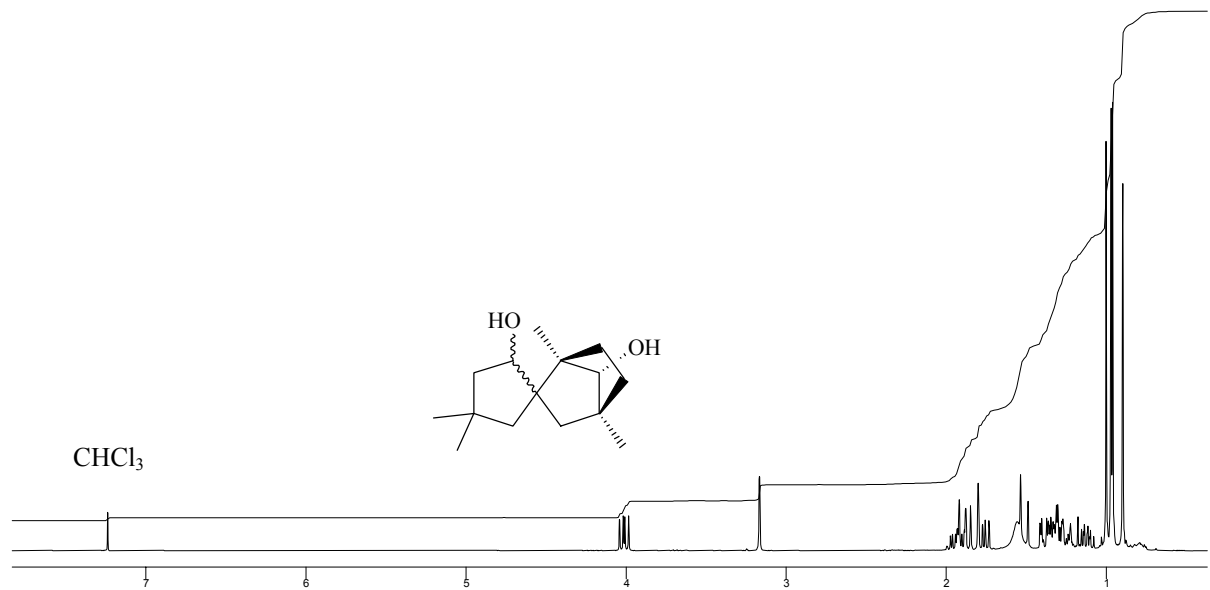


Abb. 33 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von 2',7-Dihydroxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (**48**)

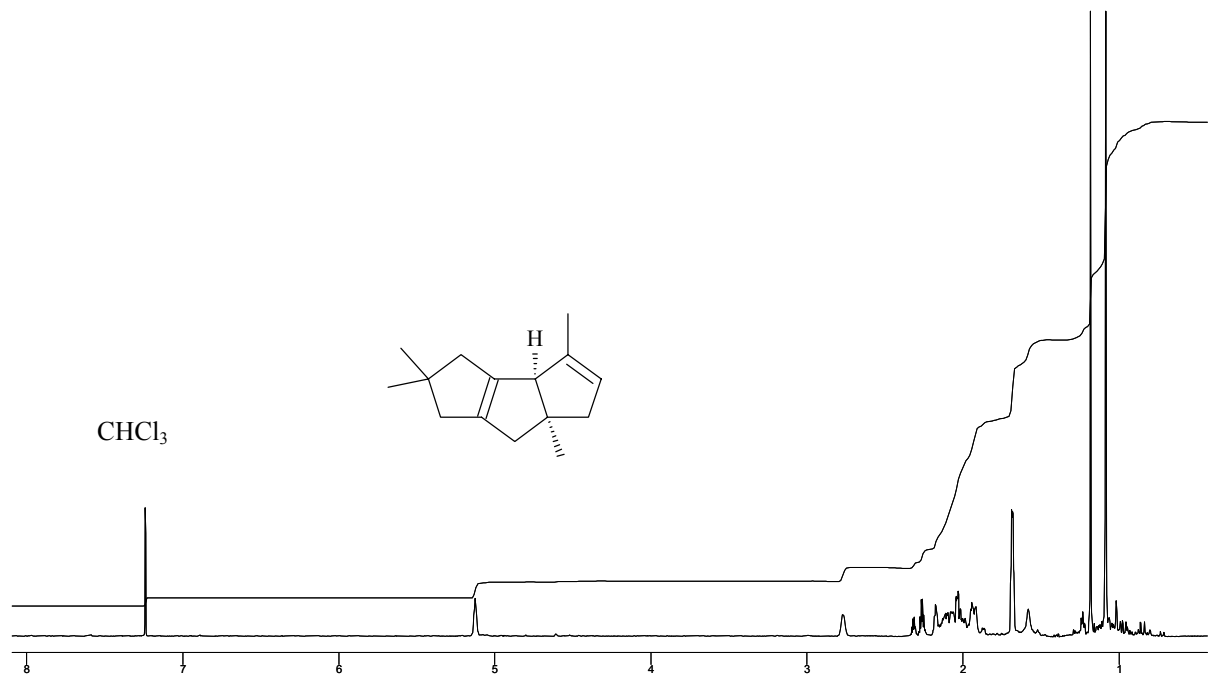


Abb. 34 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von (3bR*,6aS*)-2,2,4,6a-Tetramethyl-2,3,3b,6,6a,7-hexahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**49**)

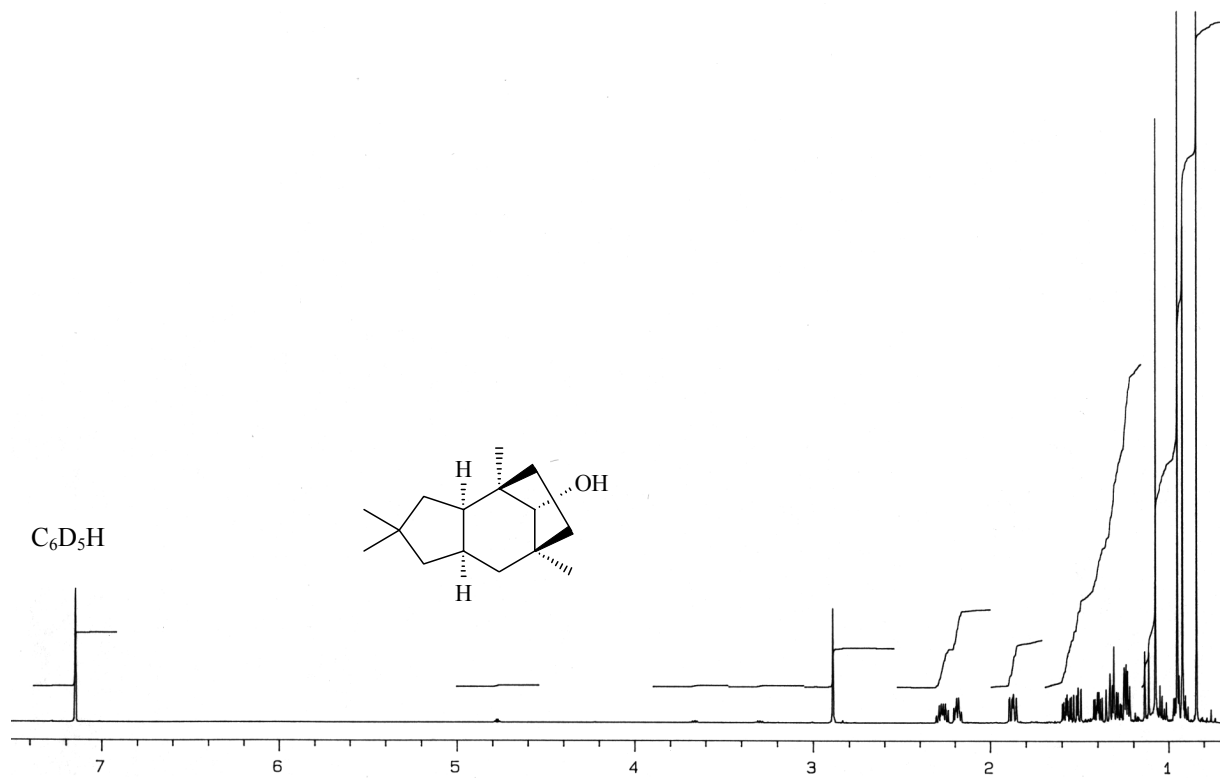


Abb. 35 ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₆D₆) von (1*R**,2*R**,6*R**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**59**)

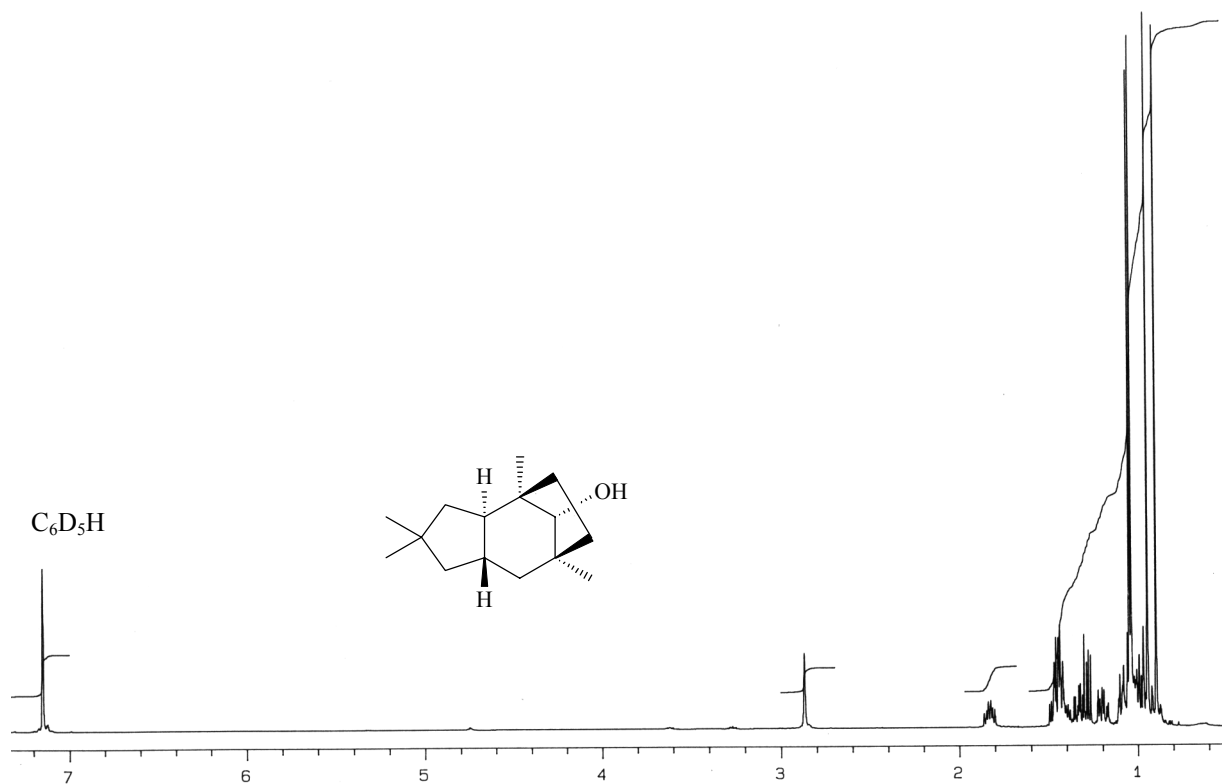


Abb. 36 ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₆D₆) von (1*R**,2*R**,6*S**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**60**)



Abb. 37 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,2R^*,4S^*,6S^*)$ -2,6-Dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0.^{2,4}]octan (**63**)

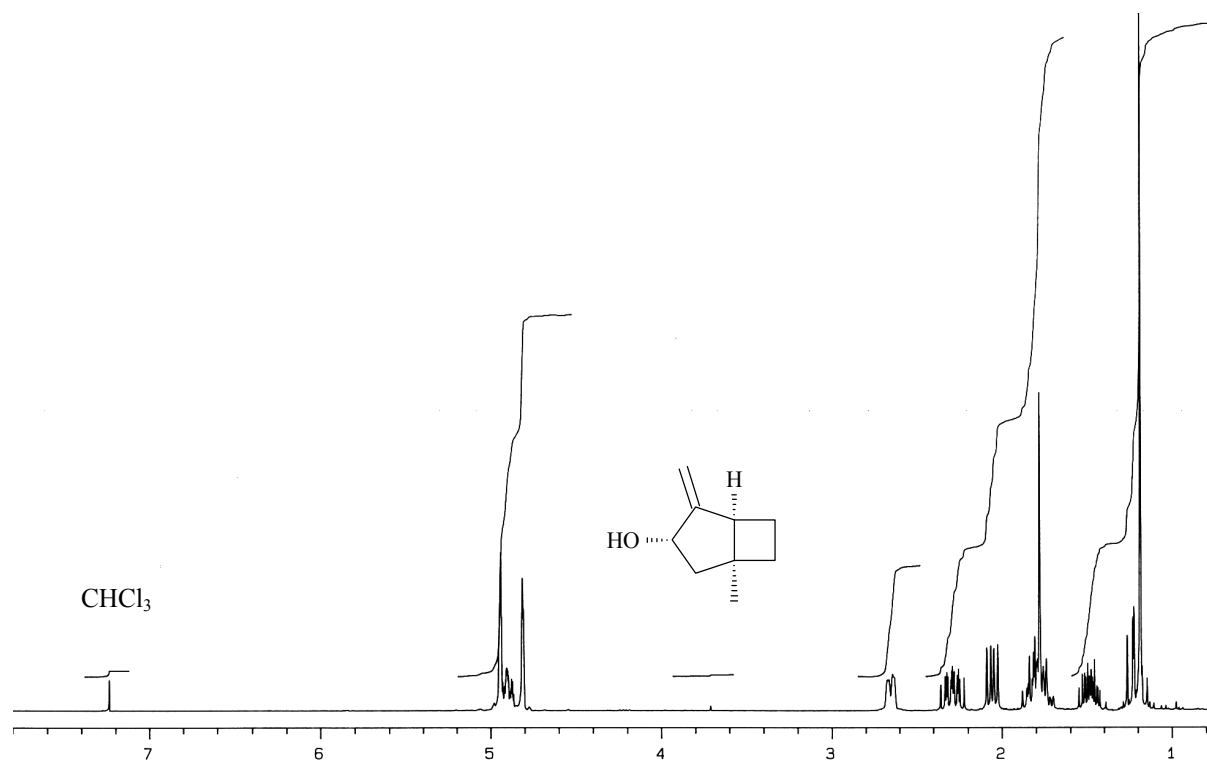


Abb. 38 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,3S^*,5S^*)$ -1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**65**)

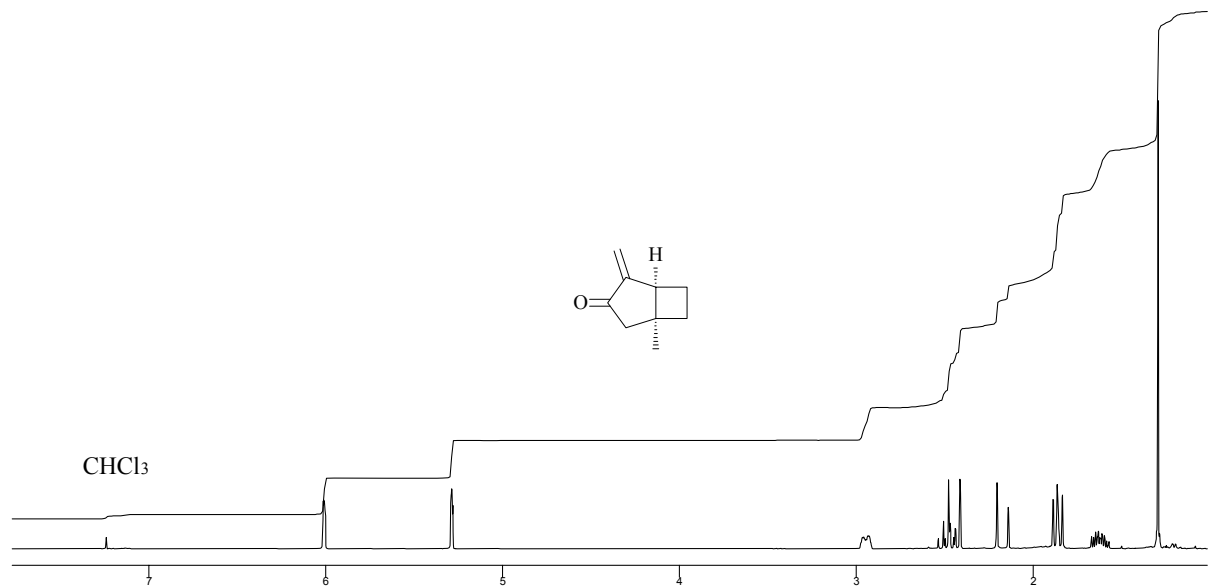


Abb. 39 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,5S^*)$ -1-Methyl-4-methylenbicyclo[3.2.0]heptan-3-on (**66**)

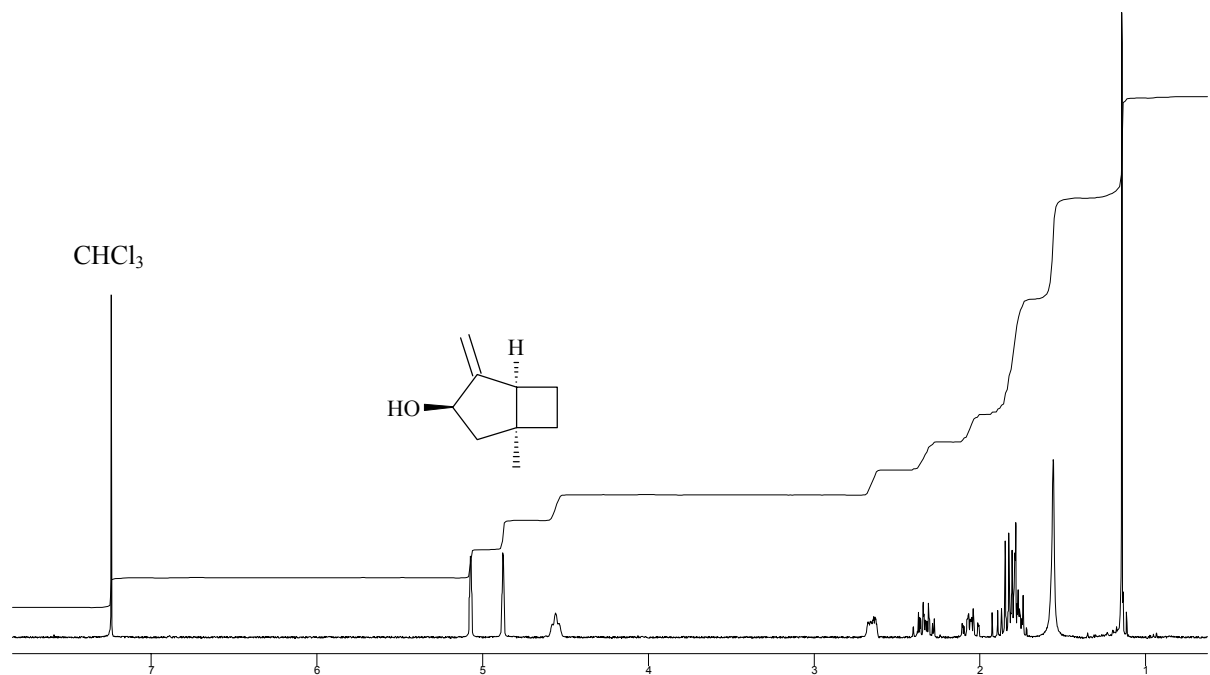


Abb. 40 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,3R^*,5S^*)$ -1-Methyl-4-methylenbicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**67**)

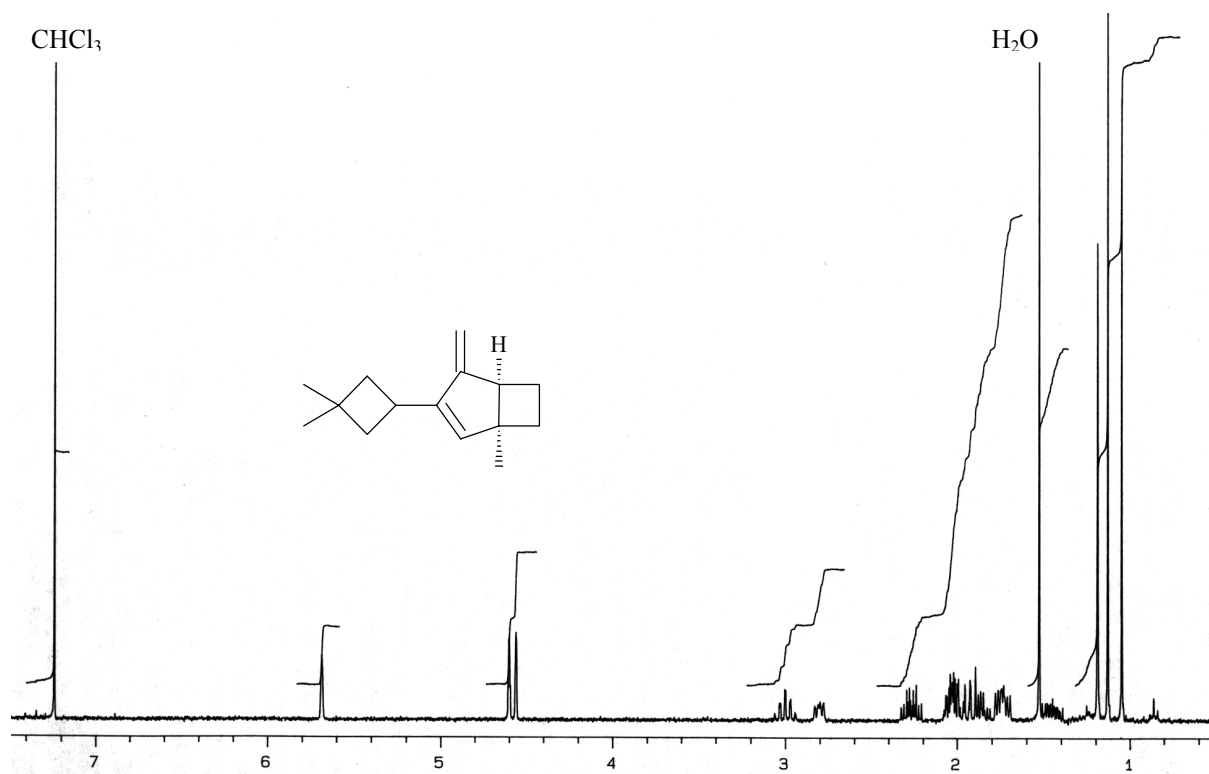


Abb. 41 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von (1*S*^{*},5*S*^{*})-3-(3,3-Dimethylcyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]hept-2-en (**68**)

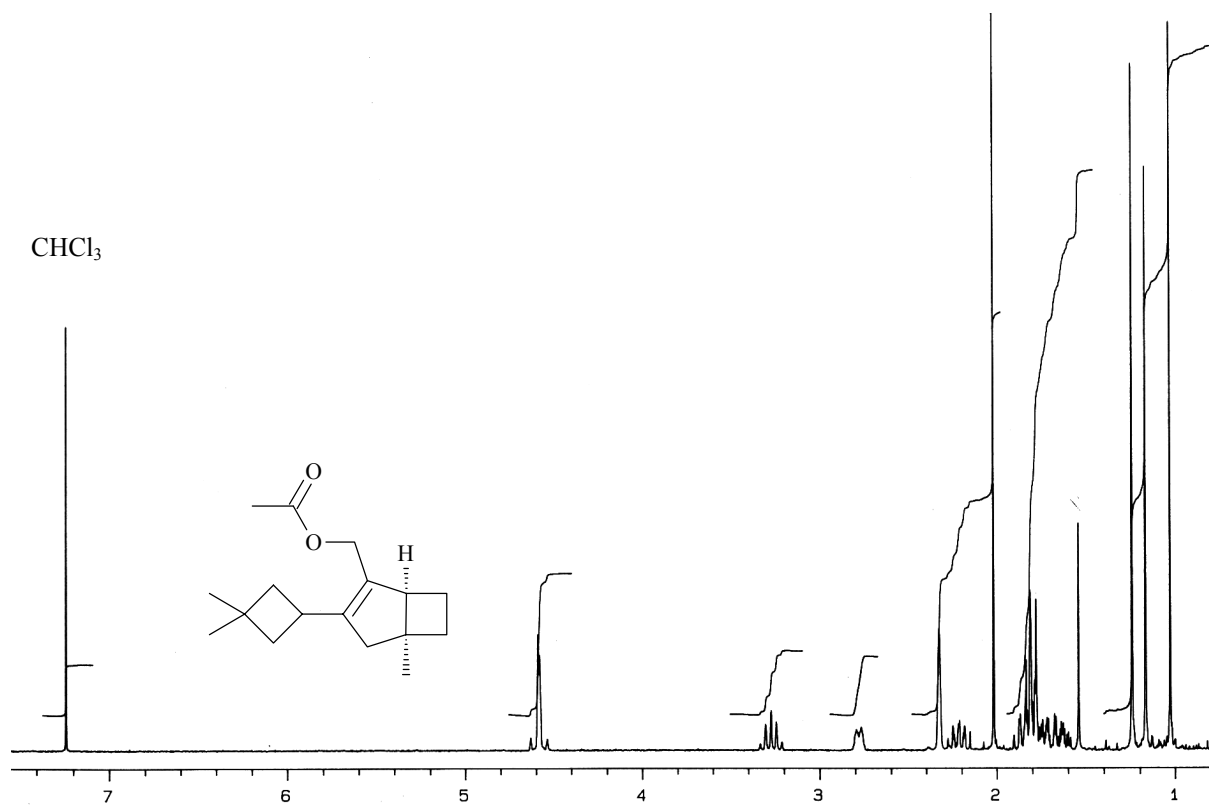


Abb. 42 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von (1*S*^{*},5*S*^{*})-Essigsäure-3-(3,3-dimethyl-cyclo[3.2.0]hept-2-en-2-ylmethyl-ester (**69**)

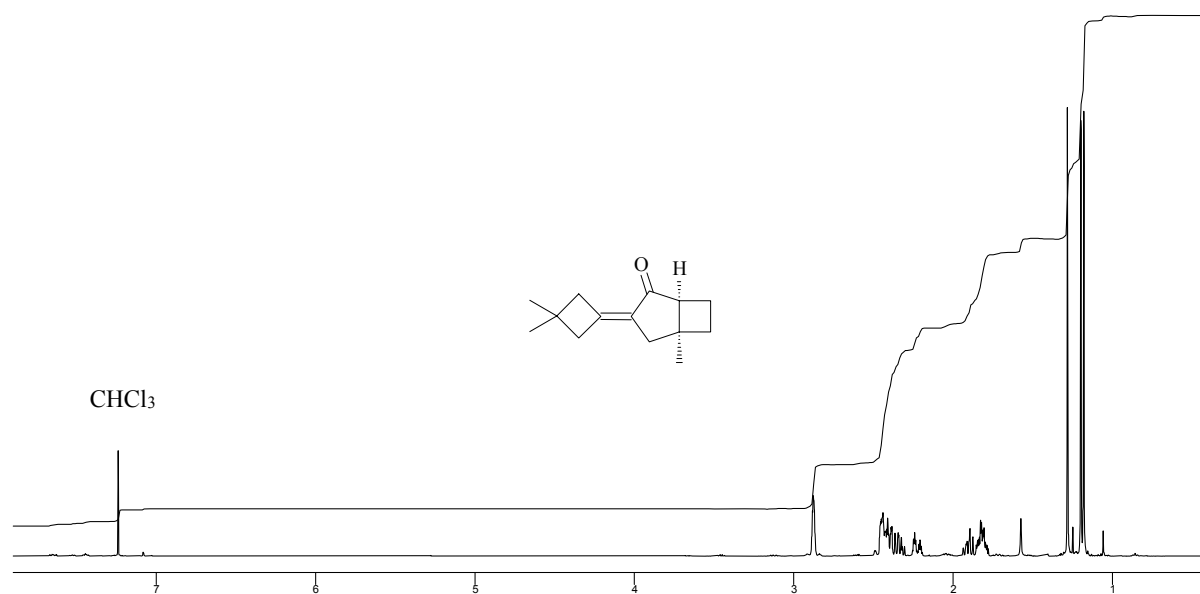


Abb. 43 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,5S^*)$ -3-(3,3-Dimethylcyclobutylidene)-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**70**)

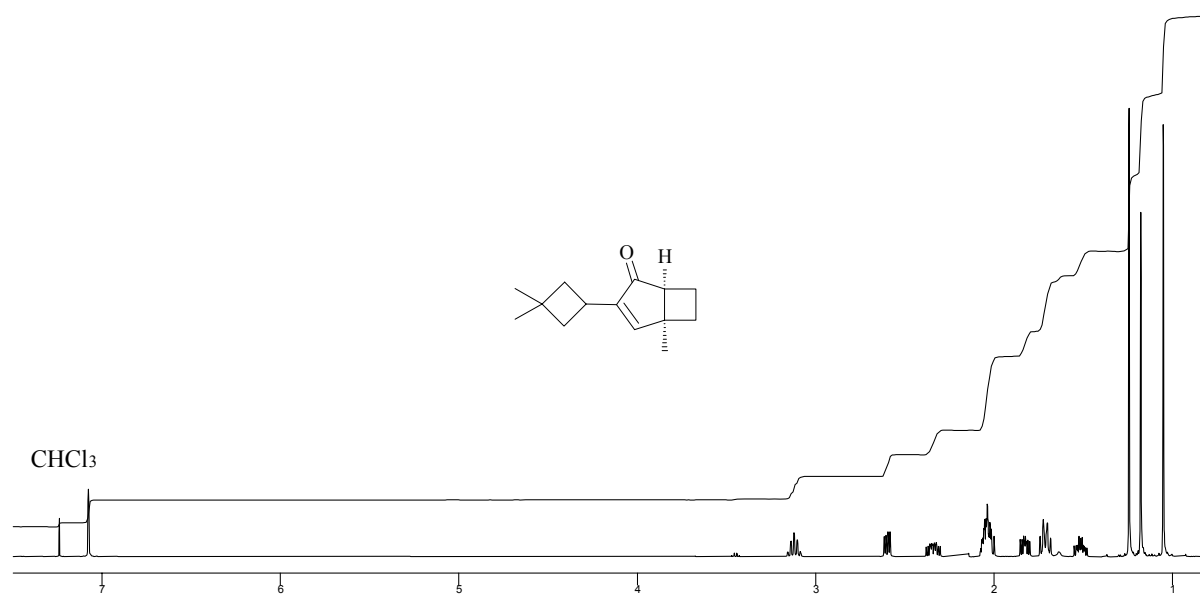


Abb. 44 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,5S^*)$ -3-(3,3-Dimethylcyclobutyl)-5-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-3-en-2-on (**71**)

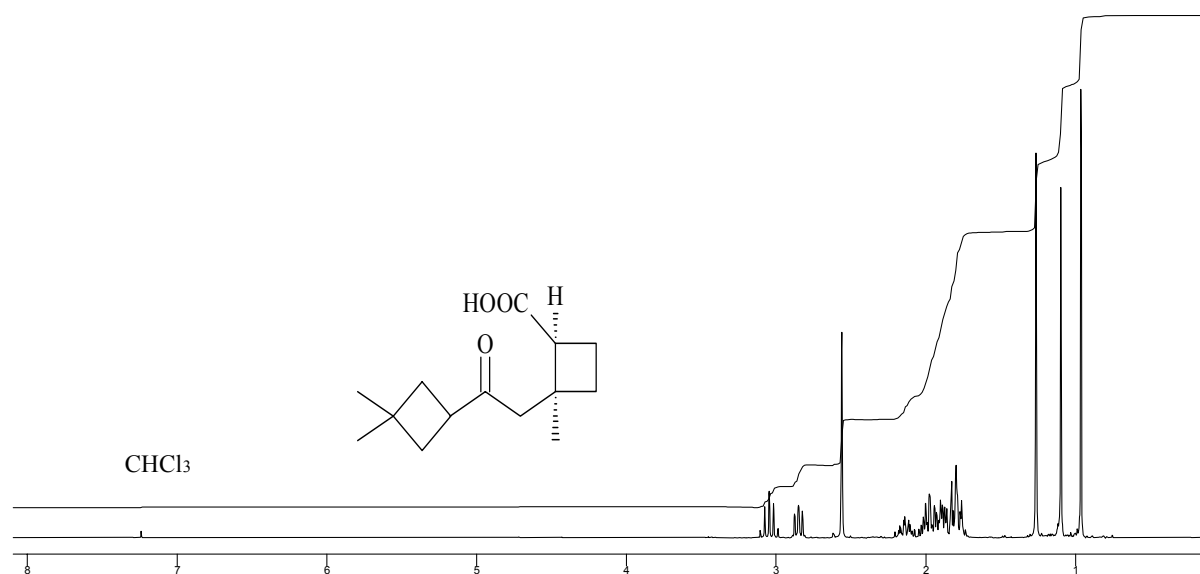


Abb. 45 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,2S^*)$ -2-[2-(3,3-Dimethylcyclobutyl)-2-oxo-ethyl]-2-methyl-cyclobutanecarbonsäure (**72**)

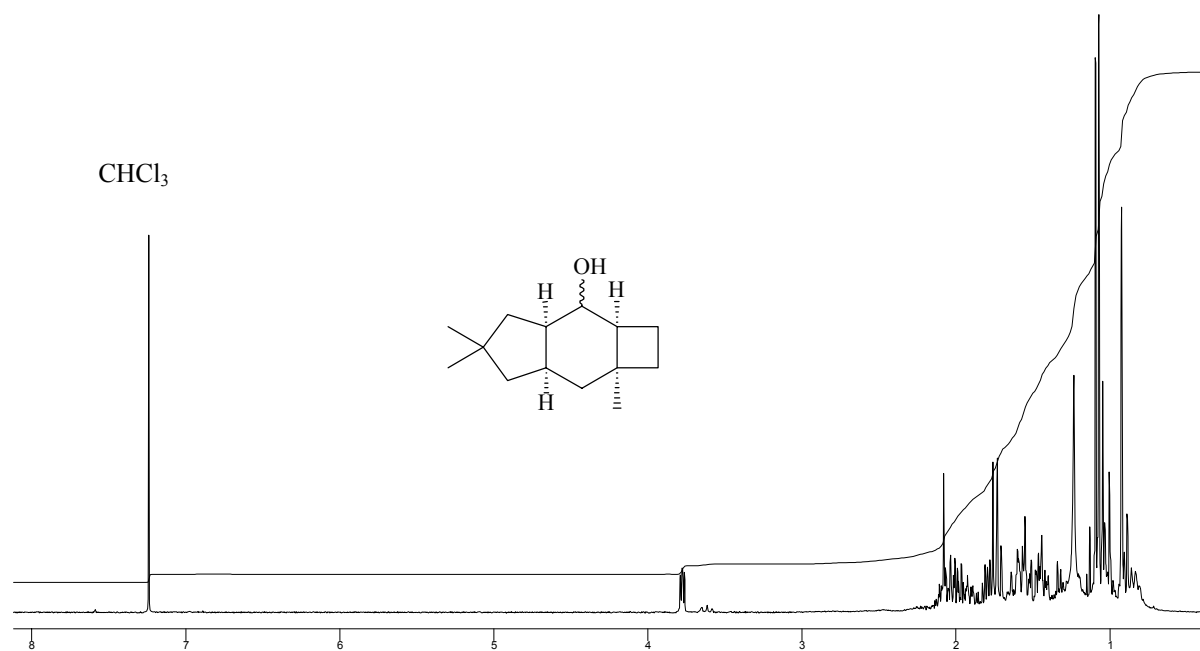


Abb. 46 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $(2aS^*,3aS^*,6aR^*,7R^*)$ -5,5,7a-Trimethyl-decahydro-cyclobuta[f]inden-3-ol (**74**)

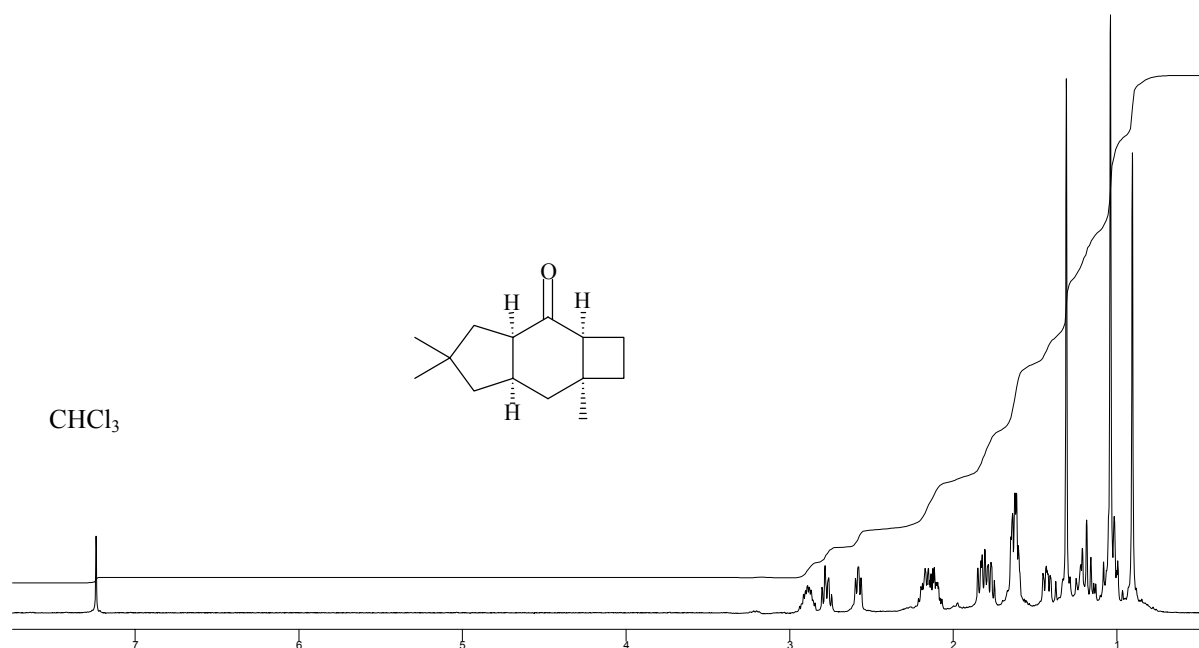


Abb. 47 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CDCl_3) von (2aS*,3aR*,6aR*,7aS*)-5,5,7a-Trimethyl-decahydro[f]inden-3-on (**75**)

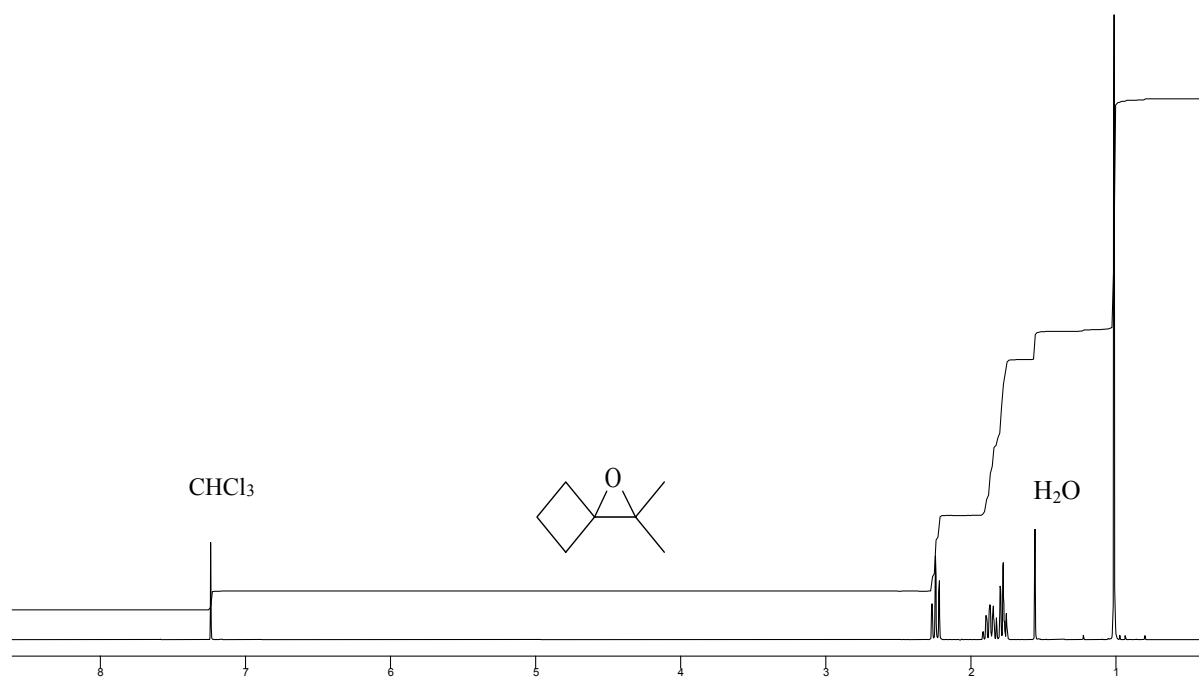


Abb. 48 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von 2,2-Dimethyl-1-oxaspiro[2.3]hexan (**84**)

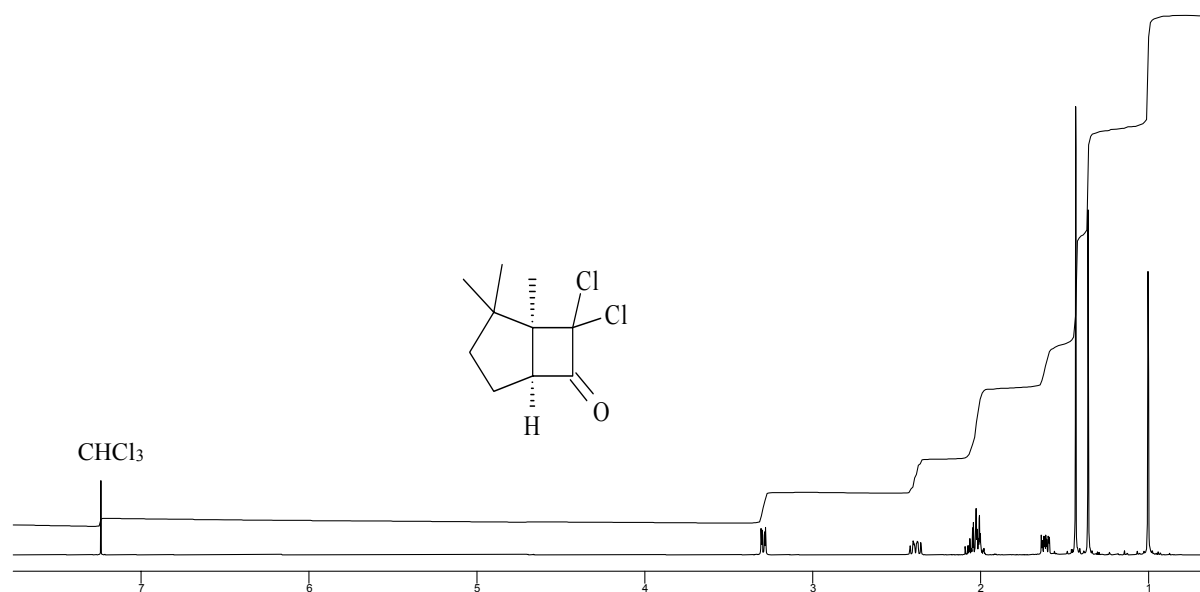


Abb. 49 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3) von $(1R^*,5R^*)$ -7,7-Dichloro-1,2,2-trimethyl-bicyclo-[3.2.0]heptan-6-on (**87**)

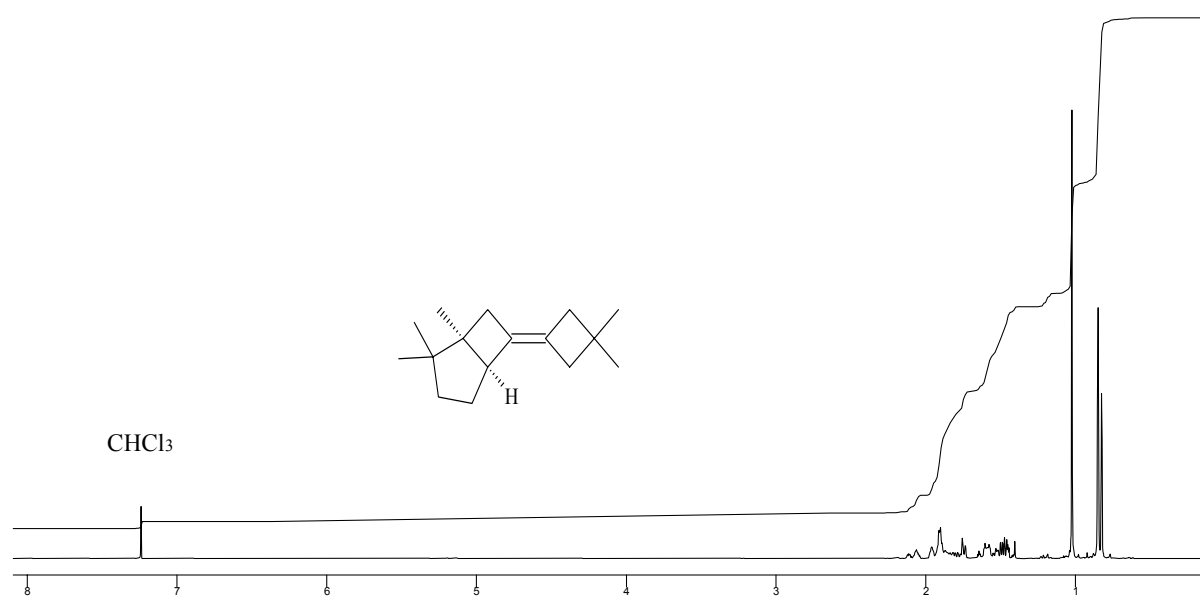


Abb. 50 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,5S^*)$ -6-(3,3-Dimethylcyclobutyliden)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan (**88**)

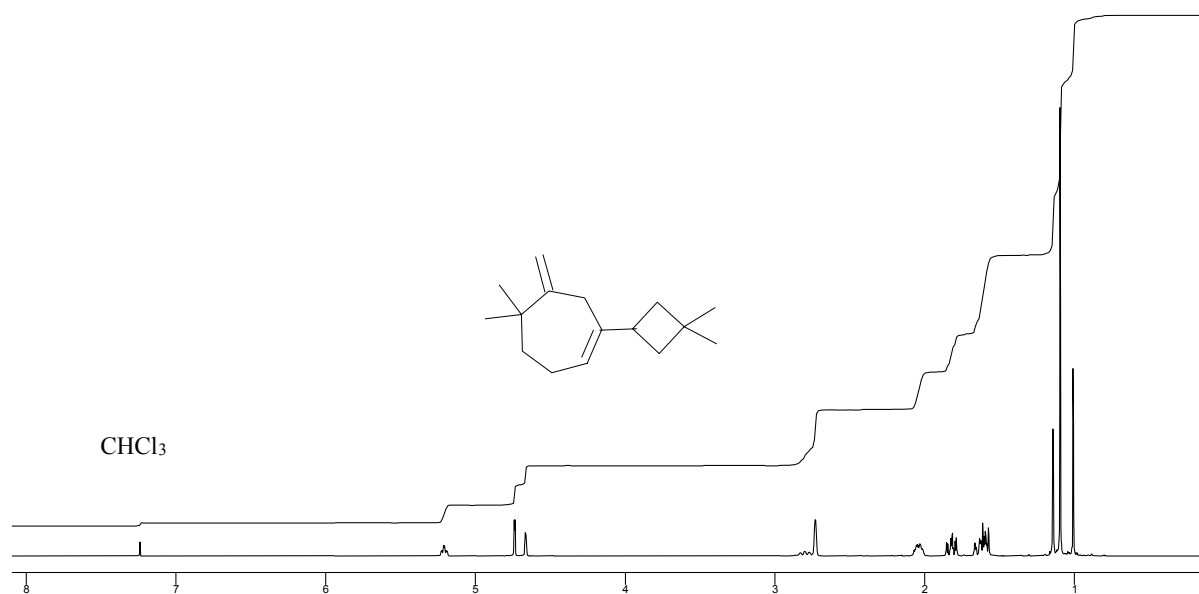


Abb. 51 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von 1-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-5,5-dimethyl-6-methylen-cyclohepten (**89**)

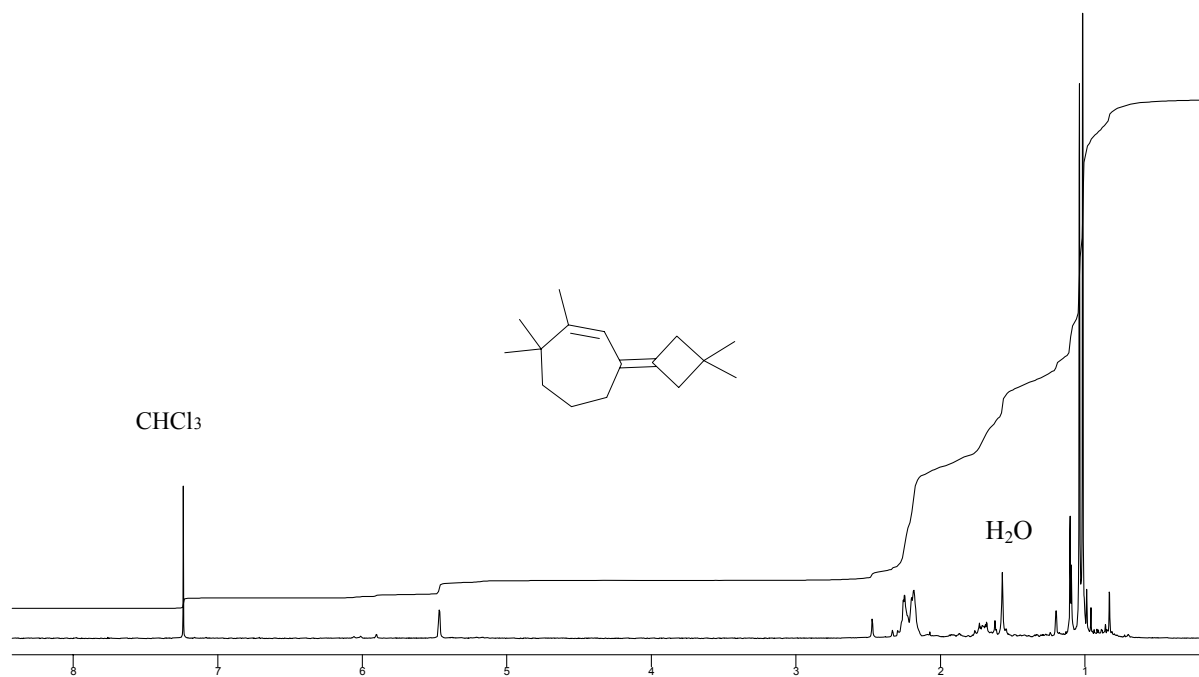


Abb. 52 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von 3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,7,7-trimethyl-cyclohepten (**90**)

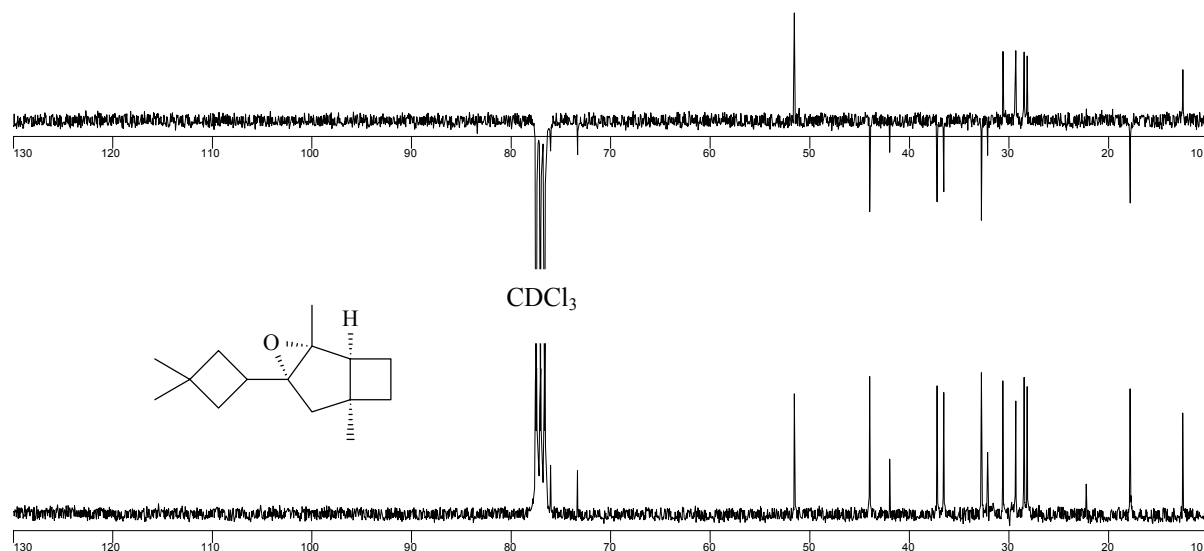


Abb. 53 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von (1*S**,2*R**,4*R**,6*S**)-4-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxa-tricyclo-[4.2.0.0.^{2,4}]octan (**18**)

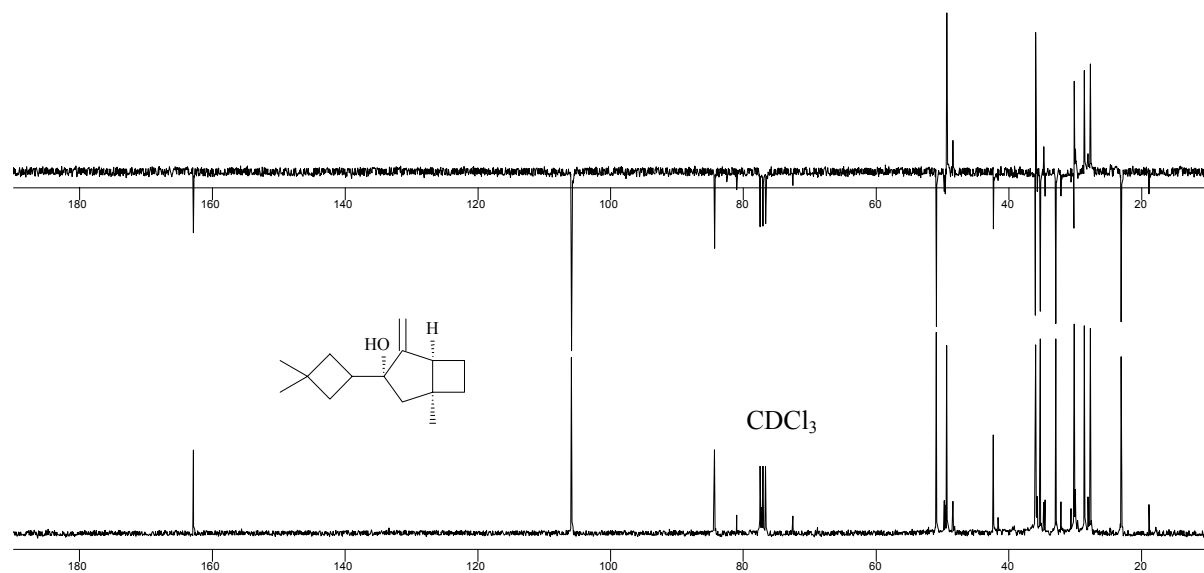


Abb. 54 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von (1*S**,3*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo-[3.2.0]heptan-3-ol (**19**)

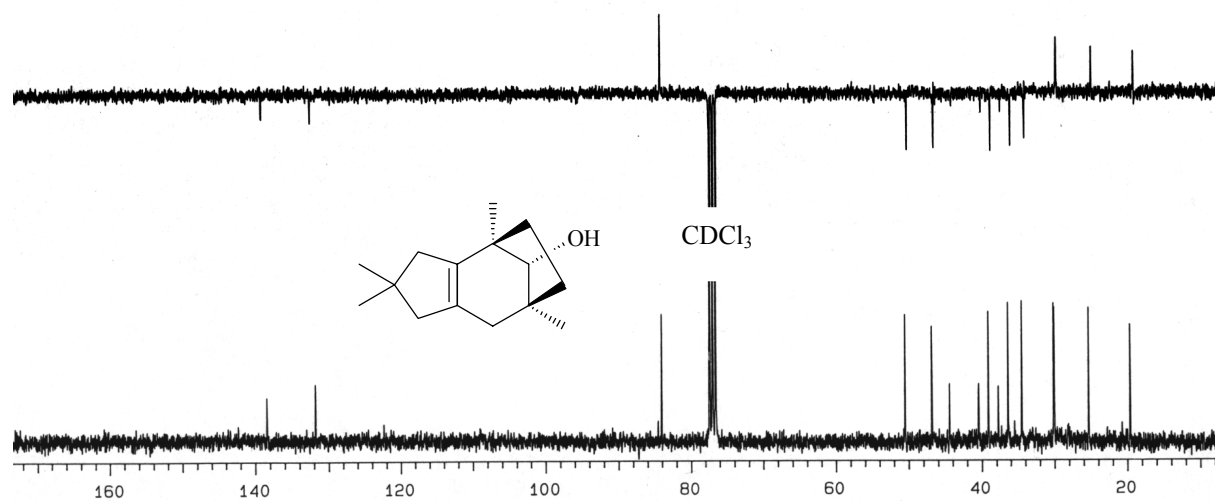


Abb. 55 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von $(4R^*, 7S^*, 9R^*)$ -2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methanoazulen-9-ol (**20**)

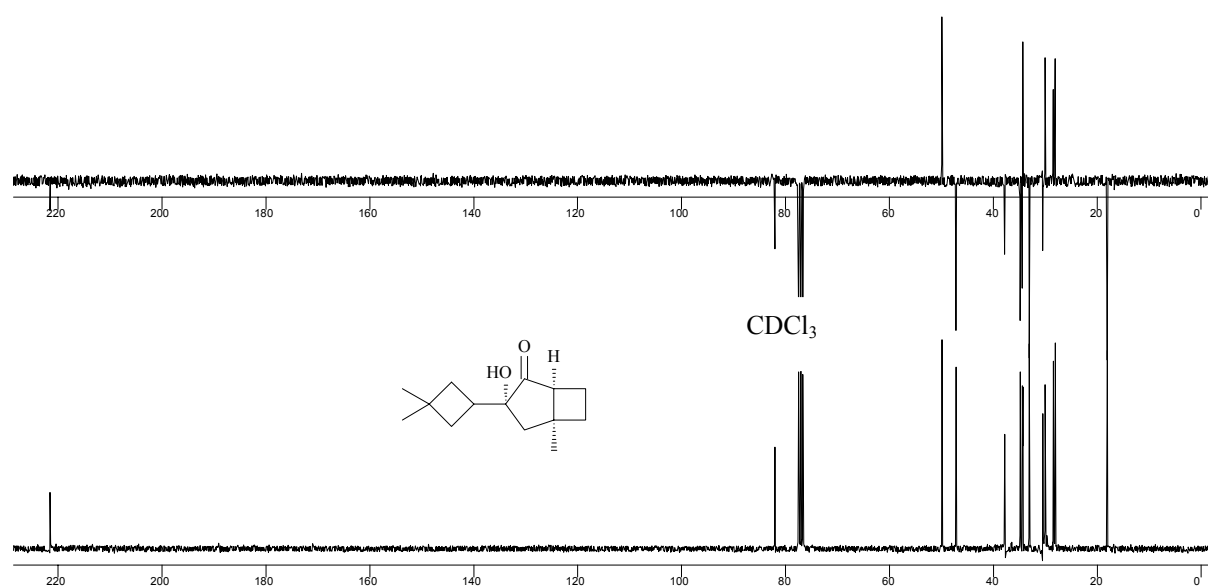


Abb. 56 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von $(1S^*, 3S^*, 5S^*)$ -3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**21**)



Abb. 57 ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl_3) von (2a*S**,7a*S**)-5,5,7a-Trimethyl-1,2,2a,4,5,6,7,7a-octahydro-cyclobuta[f]inden-3-on (**22**)

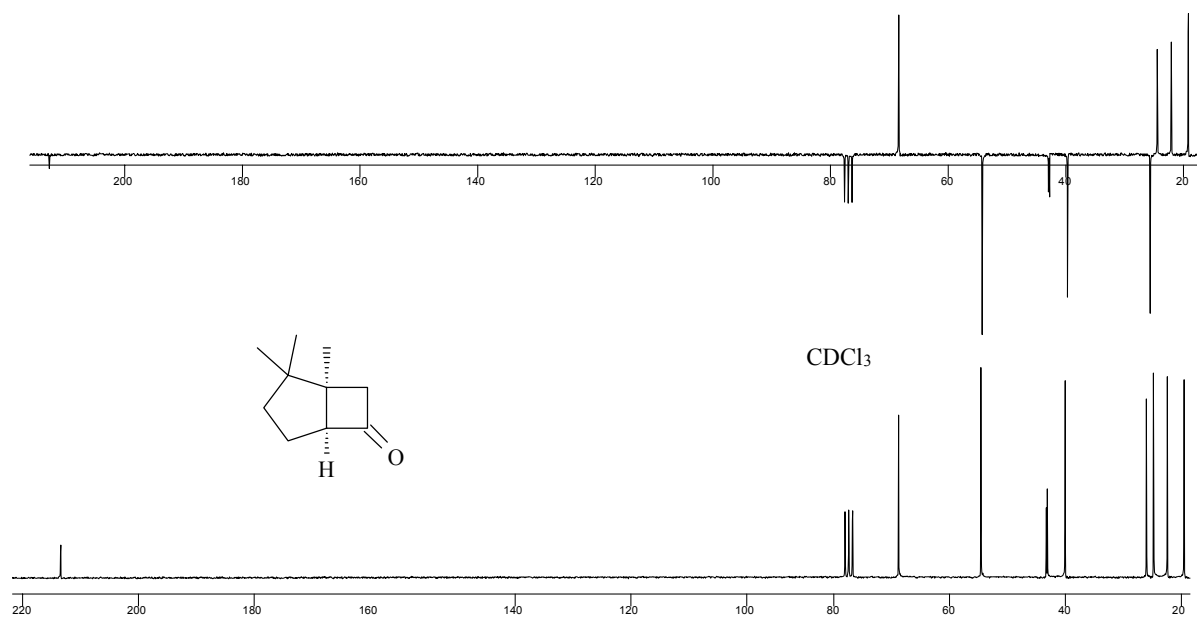


Abb. 58 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (50 MHz, CDCl_3) von (1*R**,5*R**)-1,2,2-Trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (**25**)

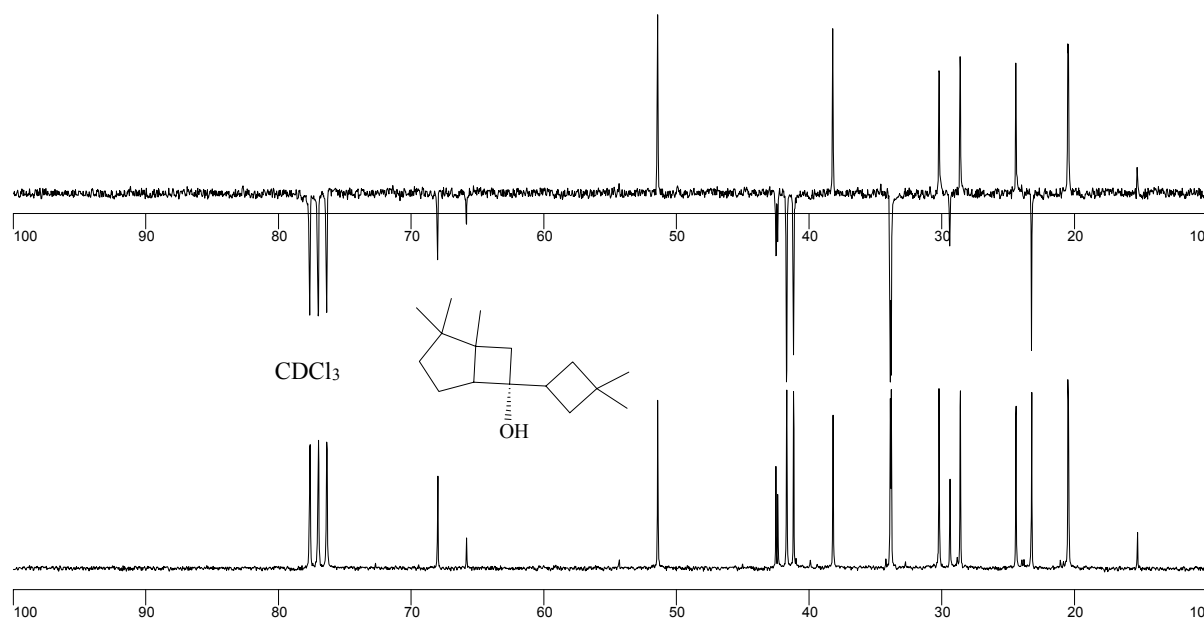


Abb. 59 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von (1*R**,5*R**,6*R**)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]-heptan-6-ol (**26**)

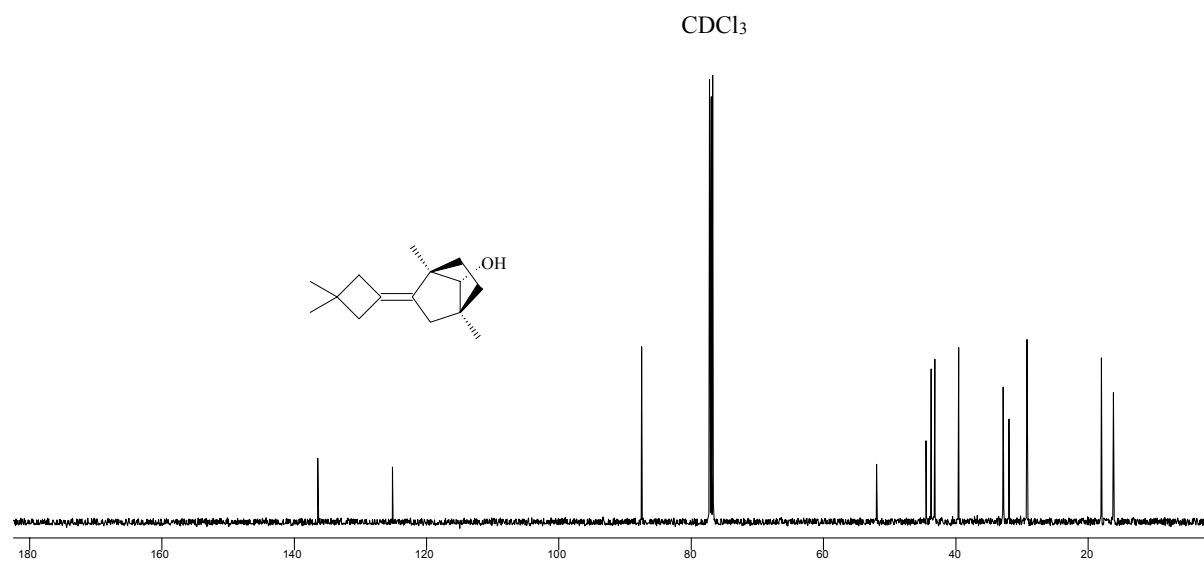


Abb. 60 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von (1*R**,4*S**,7*R**)-2-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,4-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-7-ol (**34**)

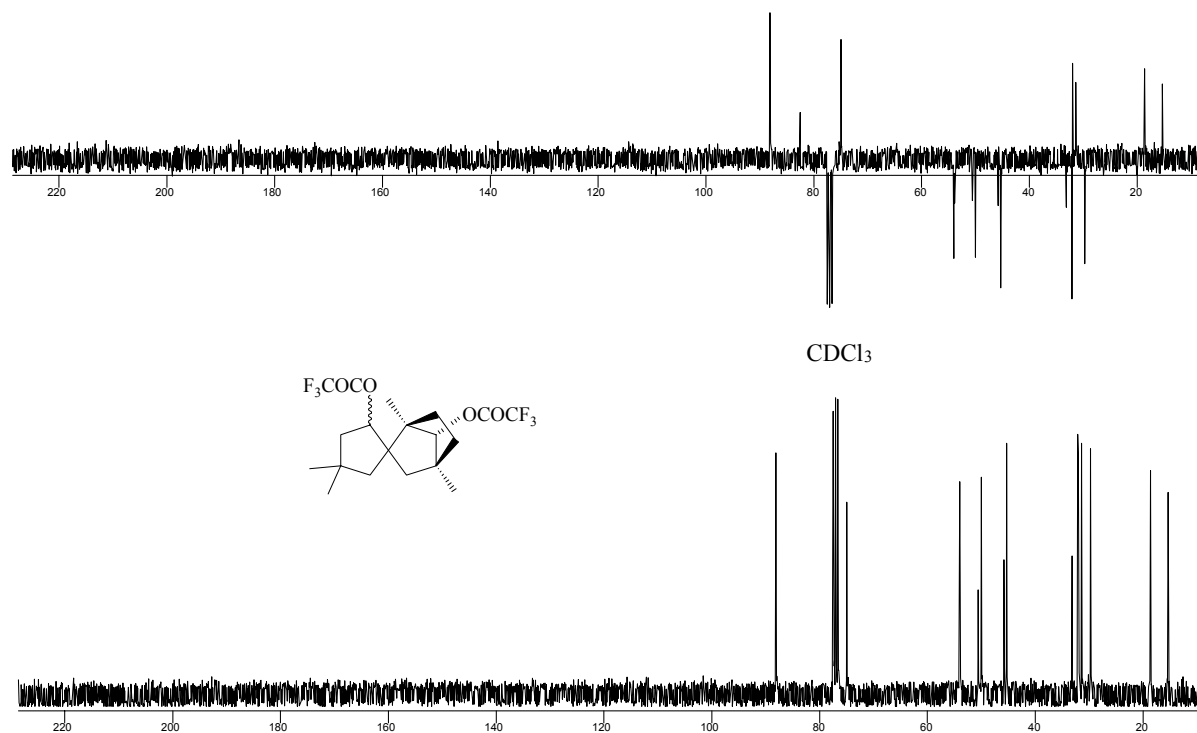


Abb. 61 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von 2',7-Di-trifluoroacetoxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (**46**)

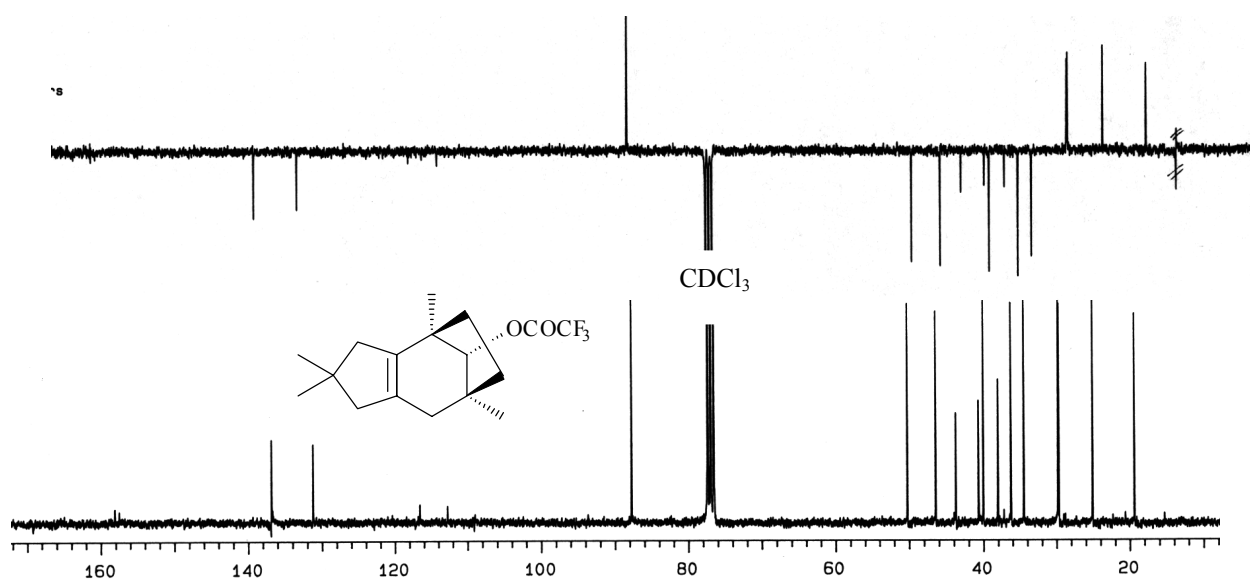


Abb. 62 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von (4*R**,7*S**,9*R**)-9-Trifluoroacetoxy-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen (**47**)

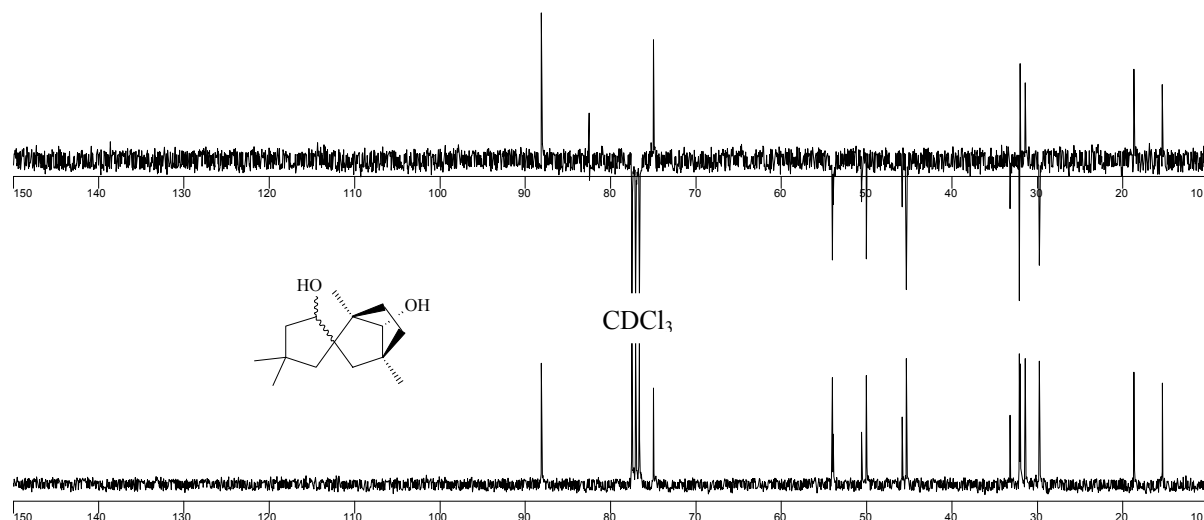


Abb. 63 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von 2',7-Dihydroxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (48)

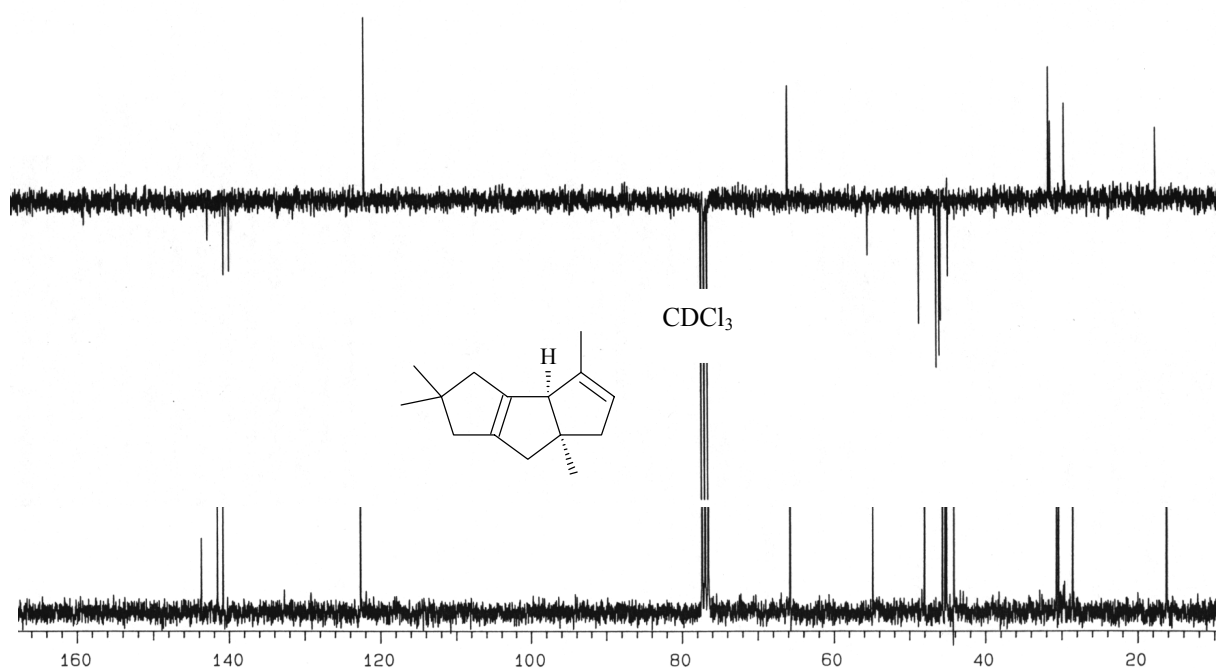


Abb. 64 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von (3bR*,6aS*)-2,2,4,6a-Tetramethyl-2,3,3b,6,6a,7-hexahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (49)

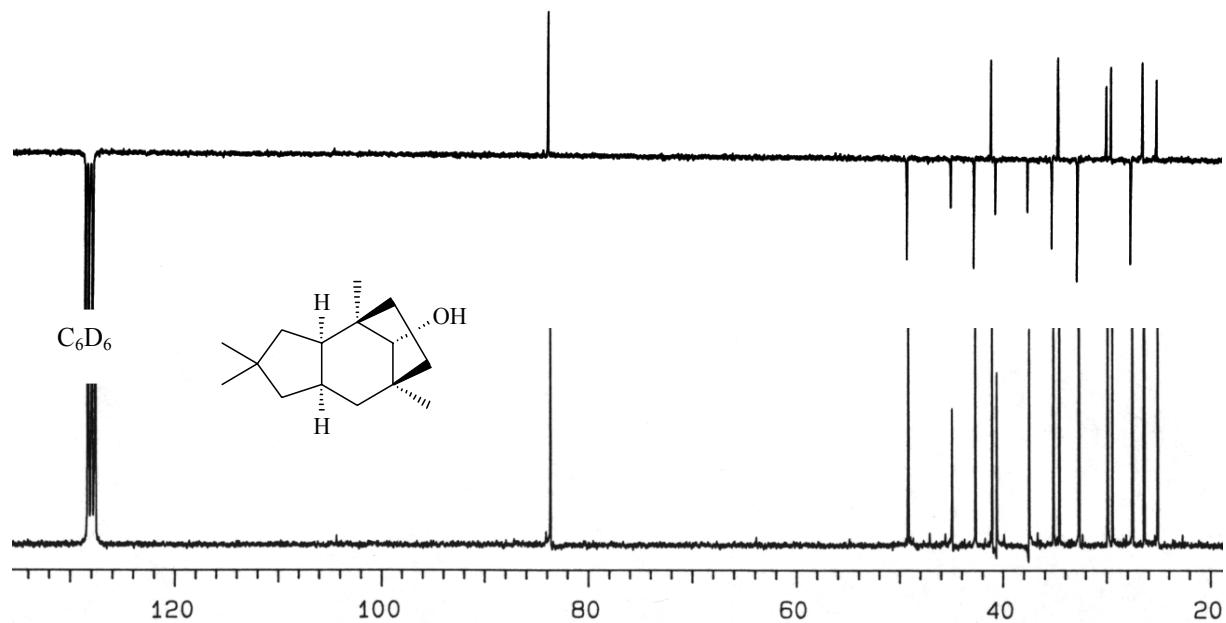


Abb. 65 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, C_6D_6) von (1*R**,2*R**,6*R**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**59**)

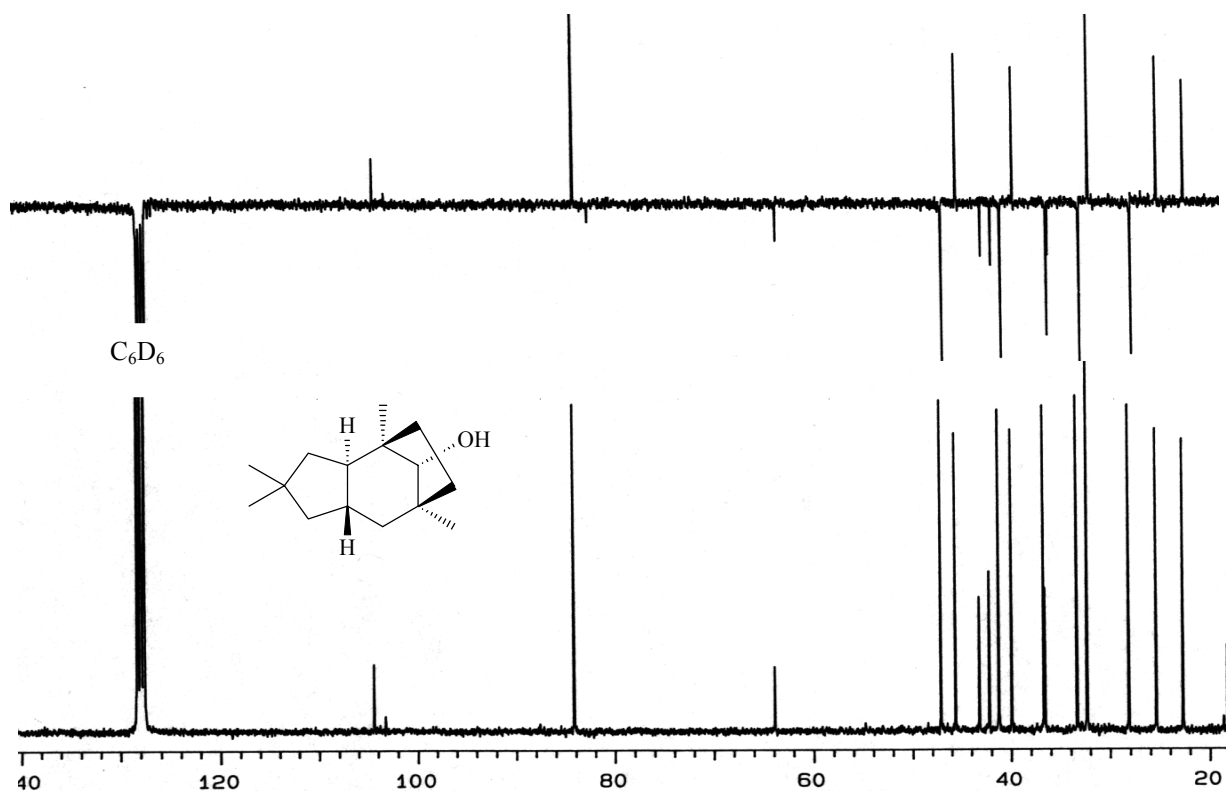


Abb. 66 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, C_6D_6) von (1*R**,2*R**,6*S**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**60**)

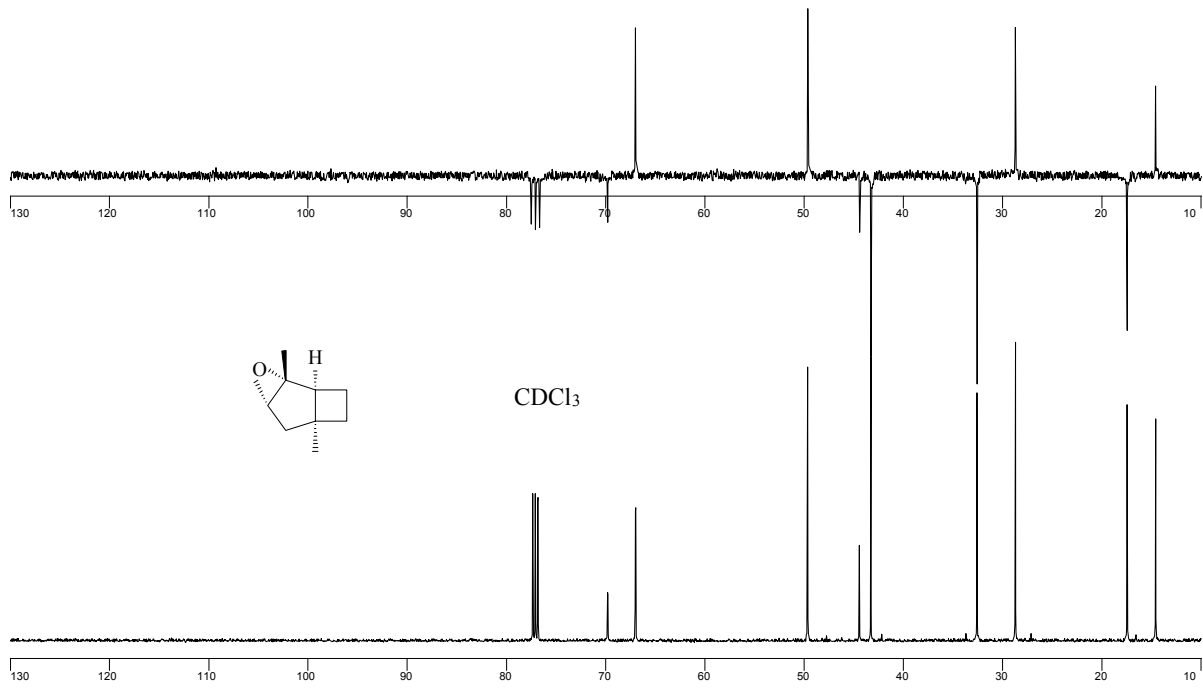


Abb. 67 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,2R^*,4S^*,6S^*)$ -2,6-Dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0.^{2,4}]octan (**63**)

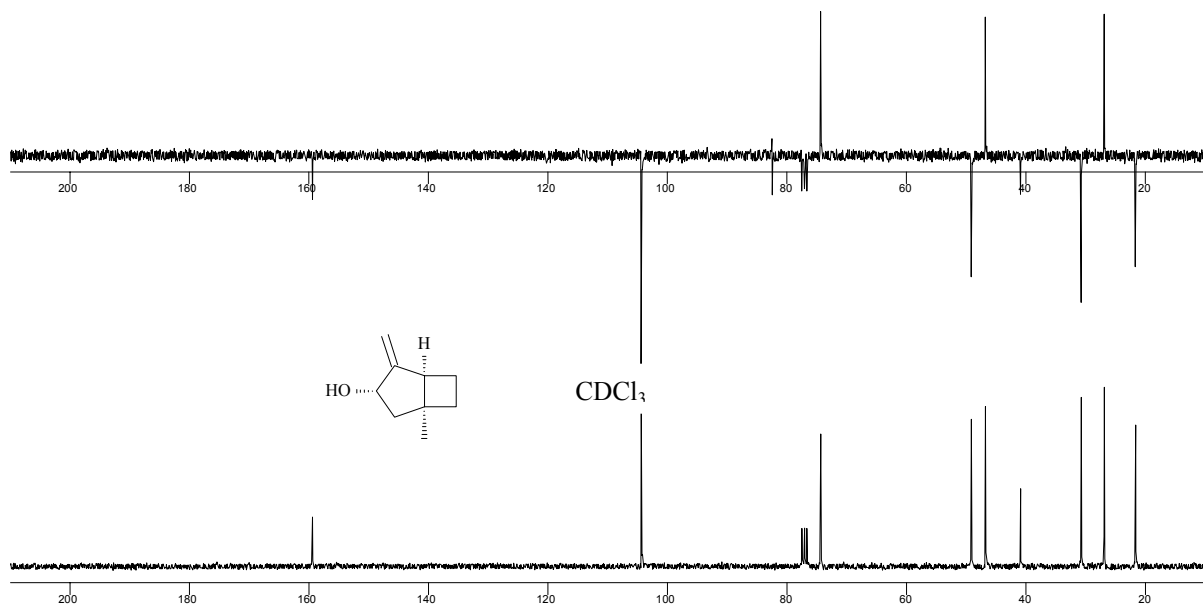


Abb. 68 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,3S^*,5S^*)$ -1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**65**)

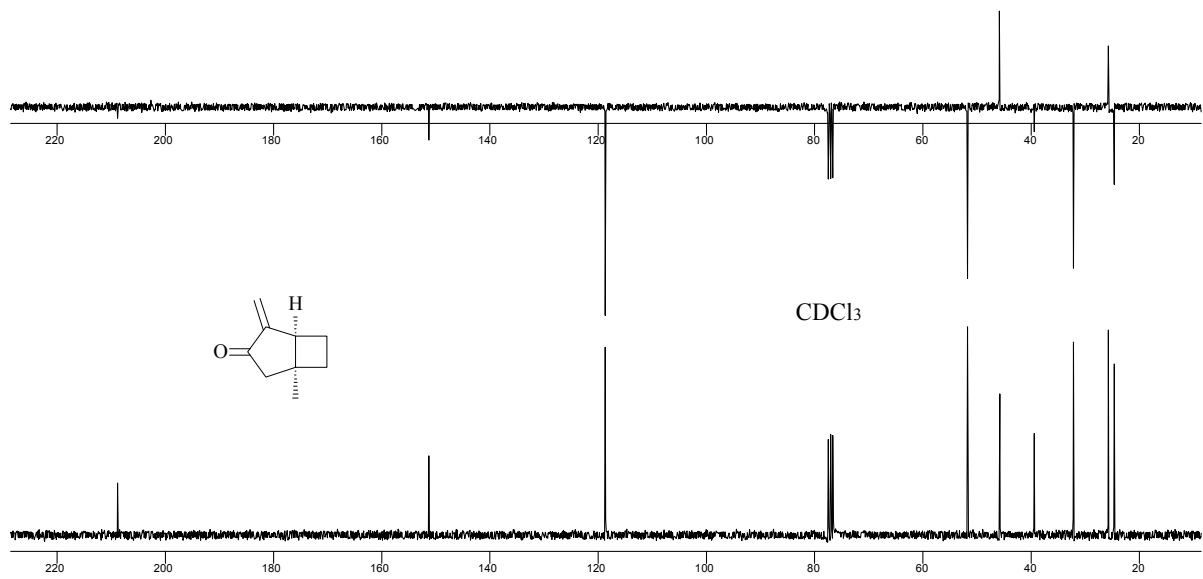


Abb. 69 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von (1*S*^{*},5*S*^{*})-1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-on (**66**)

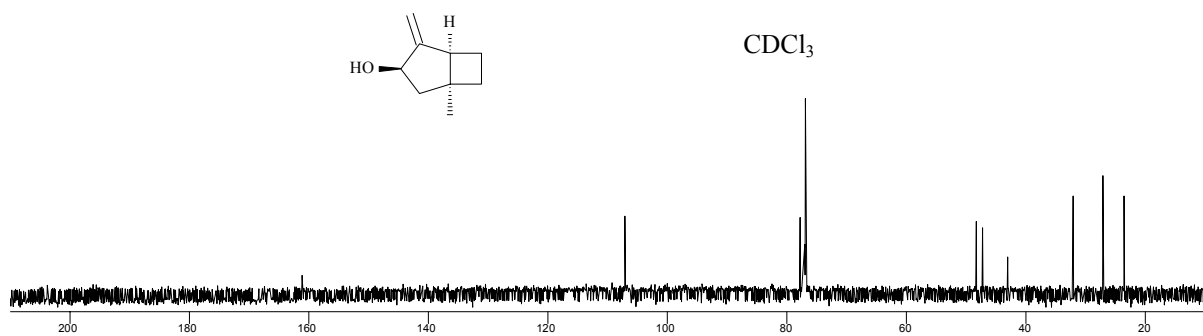


Abb. 70 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von (1*S*^{*},3*R*^{*},5*S*^{*})-1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**67**)

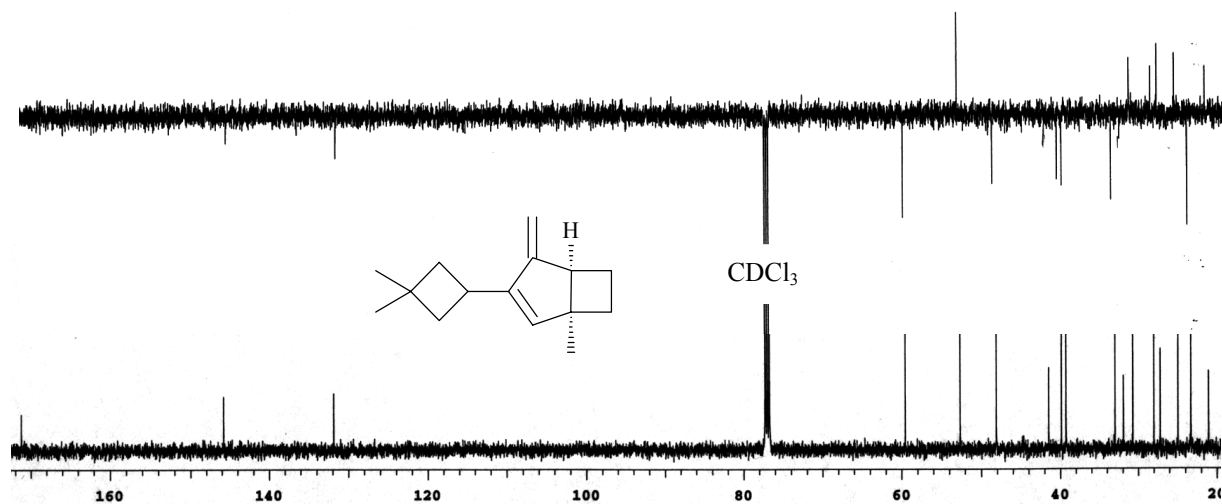


Abb. 71 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (125 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,5S^*)$ -3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]hept-2-en (**68**)

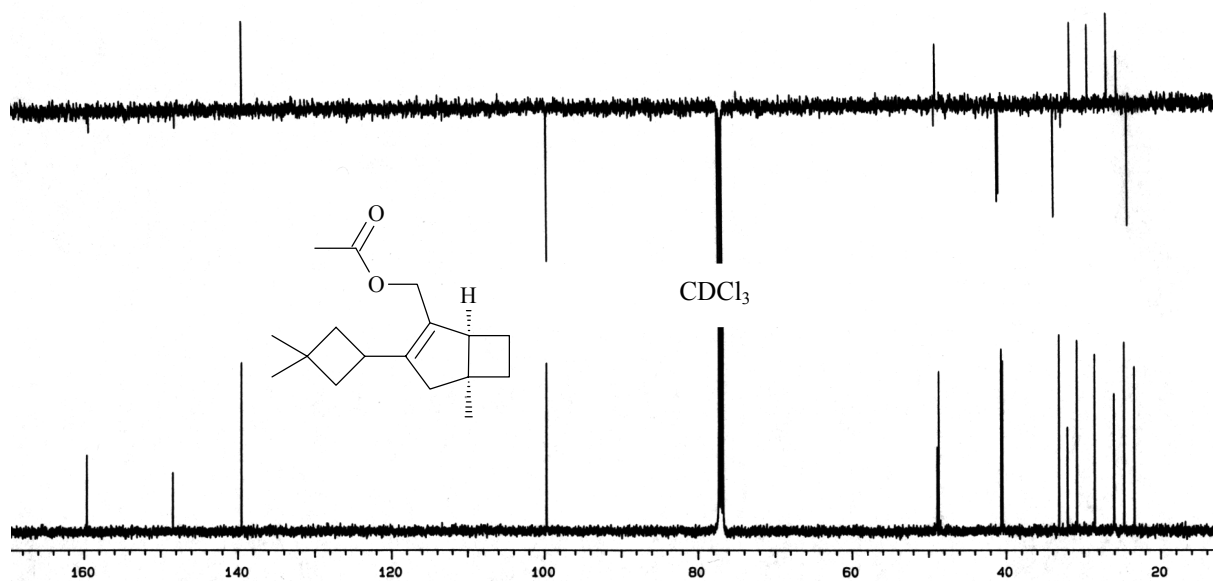


Abb. 72 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (125 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,5S^*)$ -Essigsäure-3-(3,3-dimethyl-cyclo[3.2.0]hept-2-en-2-ylmethyl-ester (**69**)



Abb. 73 ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,5S^*)$ -3-(3,3-Dimethyl-cyclobutylidene)-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**70**)

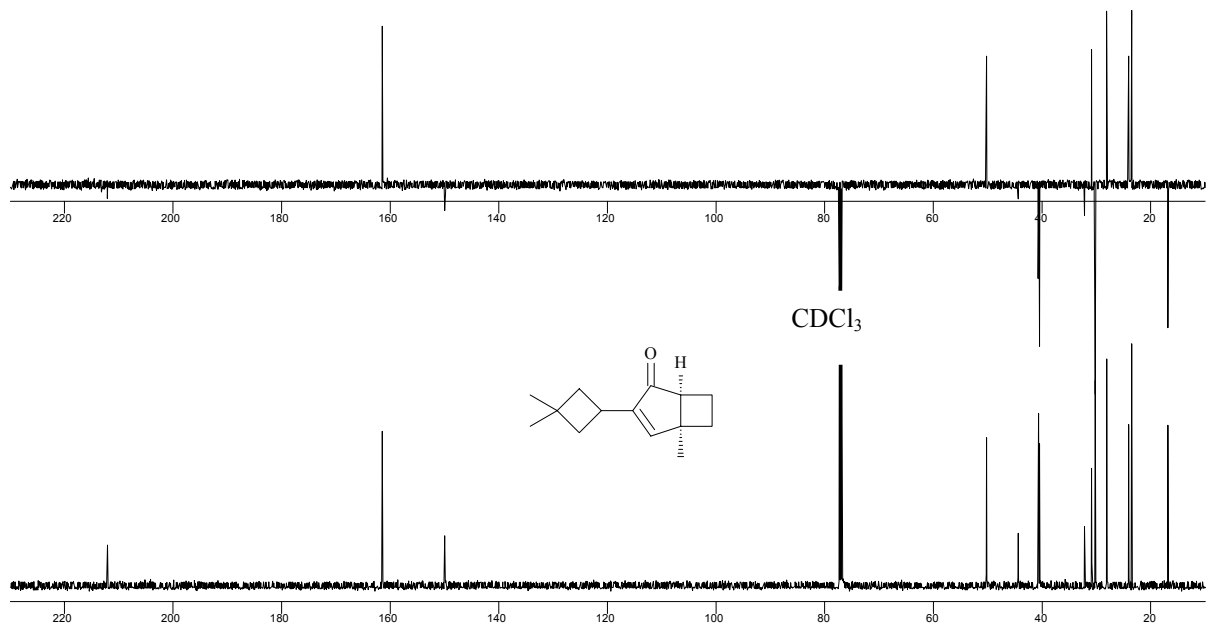


Abb. 74 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (150 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,5S^*)$ -3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-5-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-3-en-2-on (**71**)

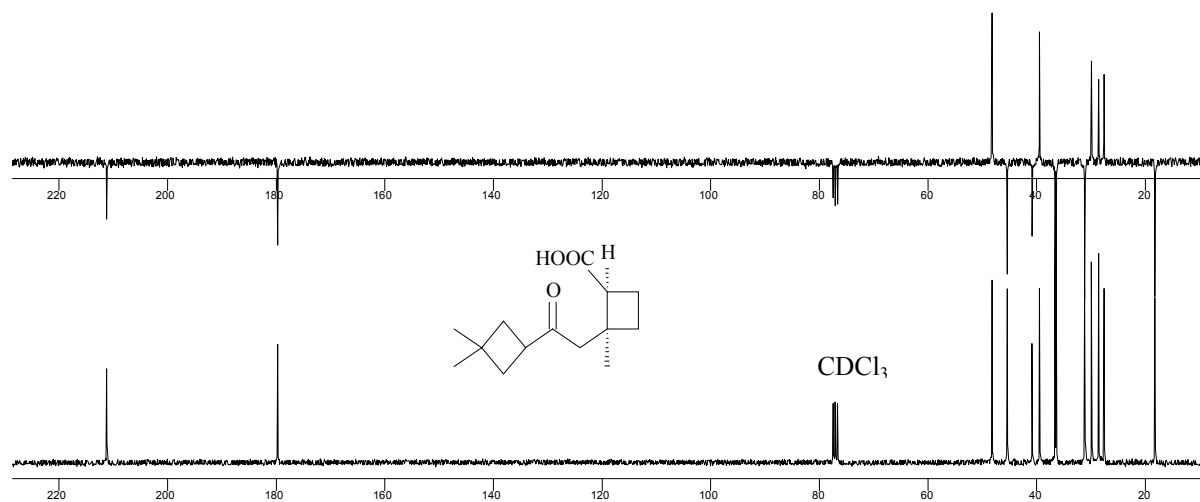


Abb. 75 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl₃) von (1*S**, 2*S**)-2-[2-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2-oxo-ethyl]-2-methyl-cyclobutanecarbonsäure (**72**)

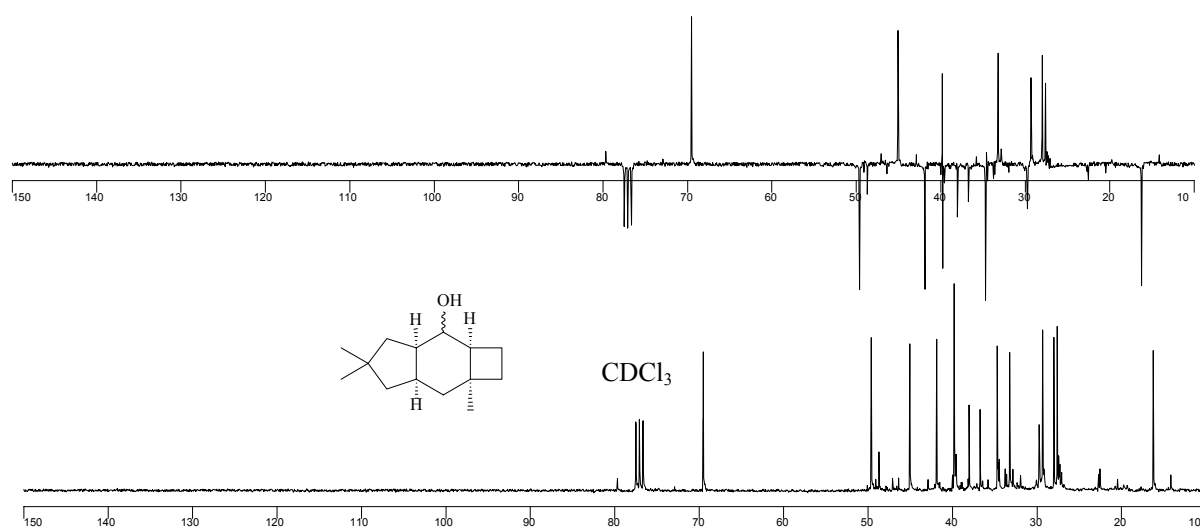


Abb. 76 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl₃) von (2*aS**, 3*aS**, 6*aR**, 7*R**)-5,5,7*a*-Trimethyl-decahydro-cyclobuta[f]inden-3-ol (**74**)

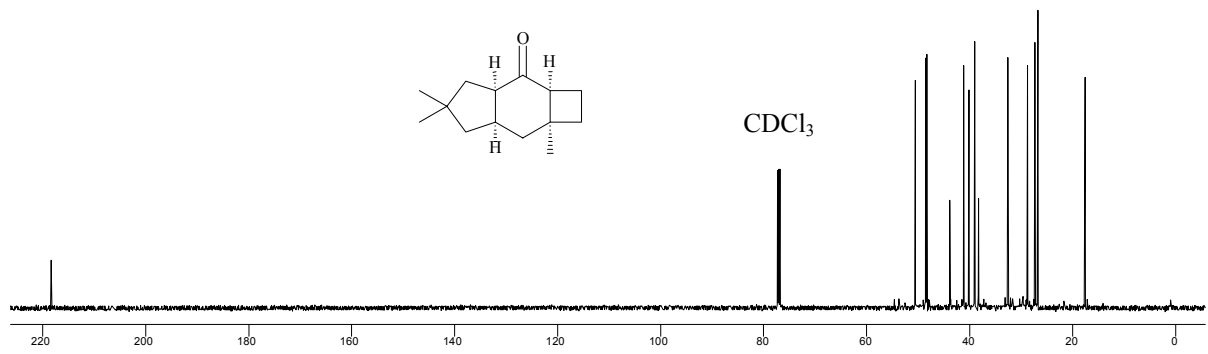


Abb. 77 ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von (2aS*,3aR*,6aR*,7aS*)-5,5,7a-Trimethyl-decahydro[f]inden-3-on (**75**)

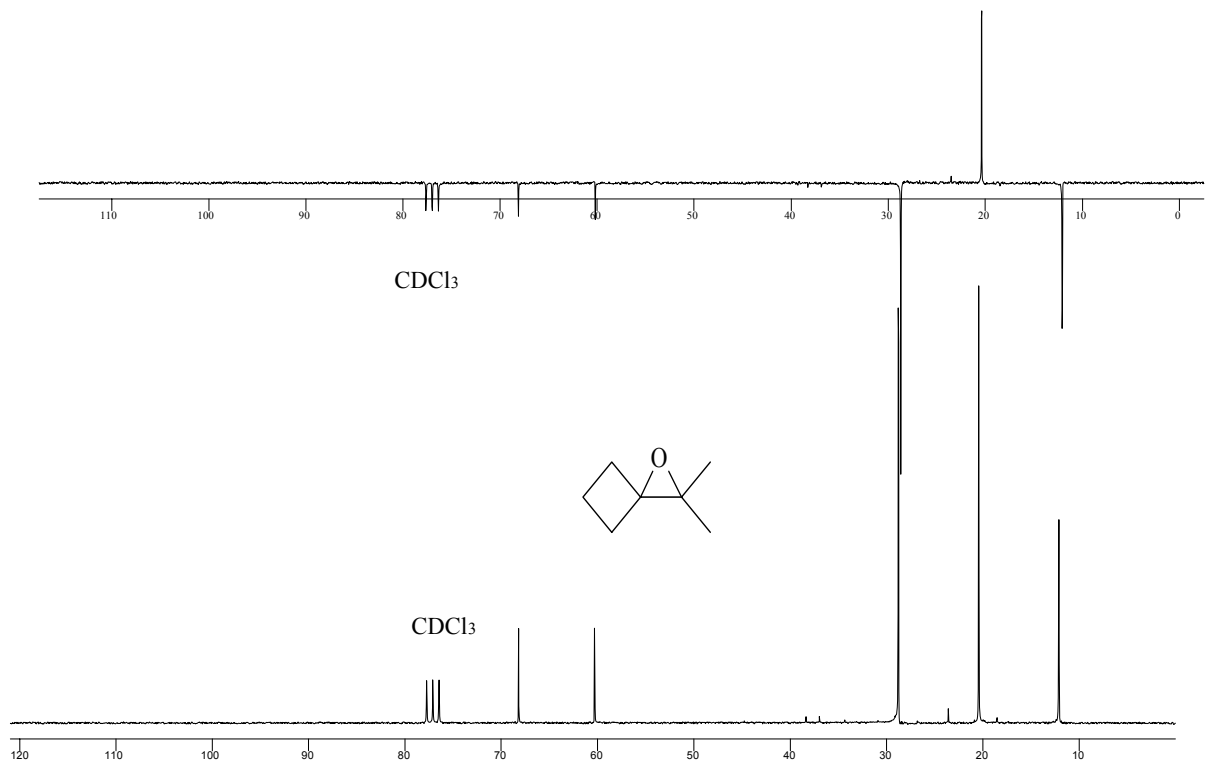


Abb. 78 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (50 MHz, CDCl_3) von 2,2-Dimethyl-1-oxa-spiro[2.3]hexan (**84**)

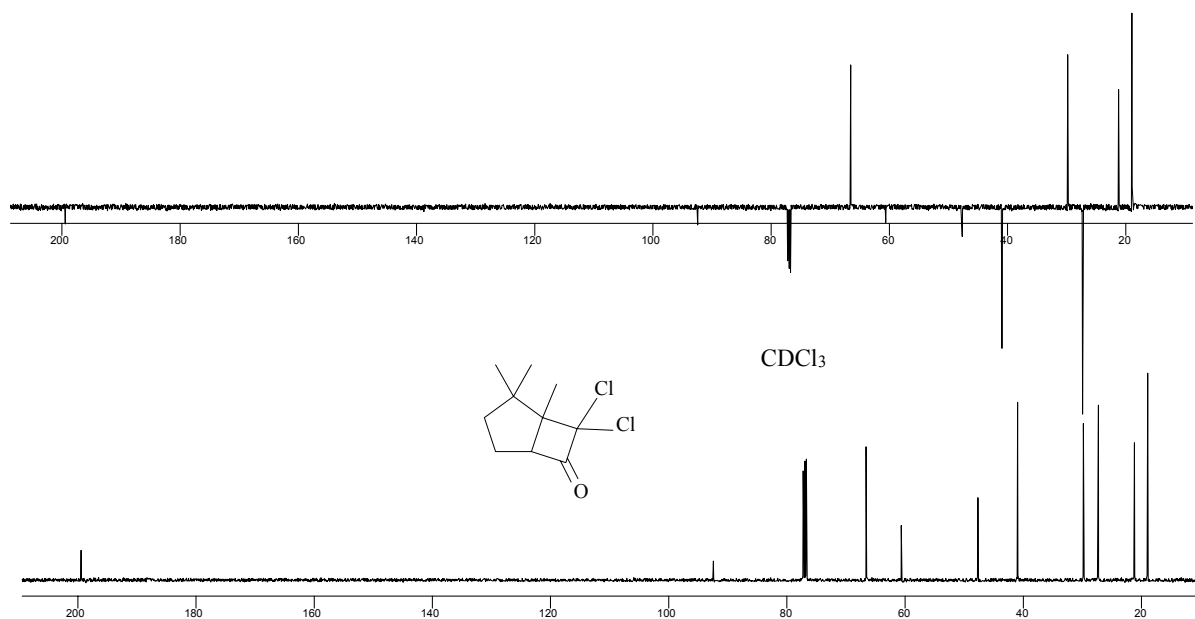


Abb. 79 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (125 MHz, CDCl_3) von (1*R**,5*R**)-7,7-Dichloro-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (**87**)

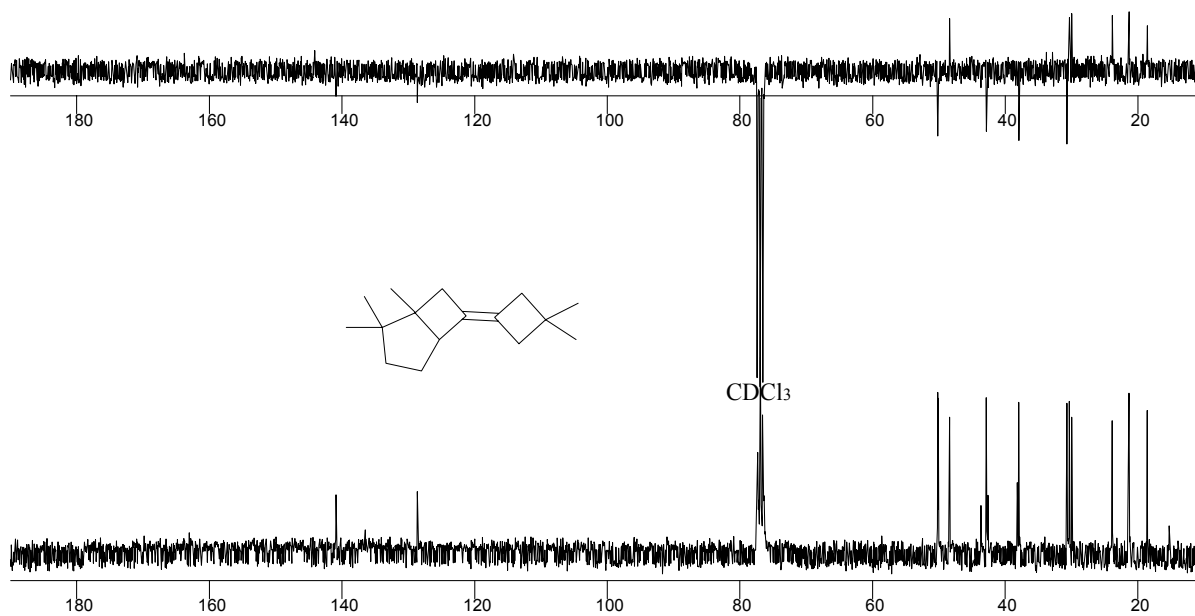


Abb. 80 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl_3) von (1*S**,5*S**)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan (**88**)

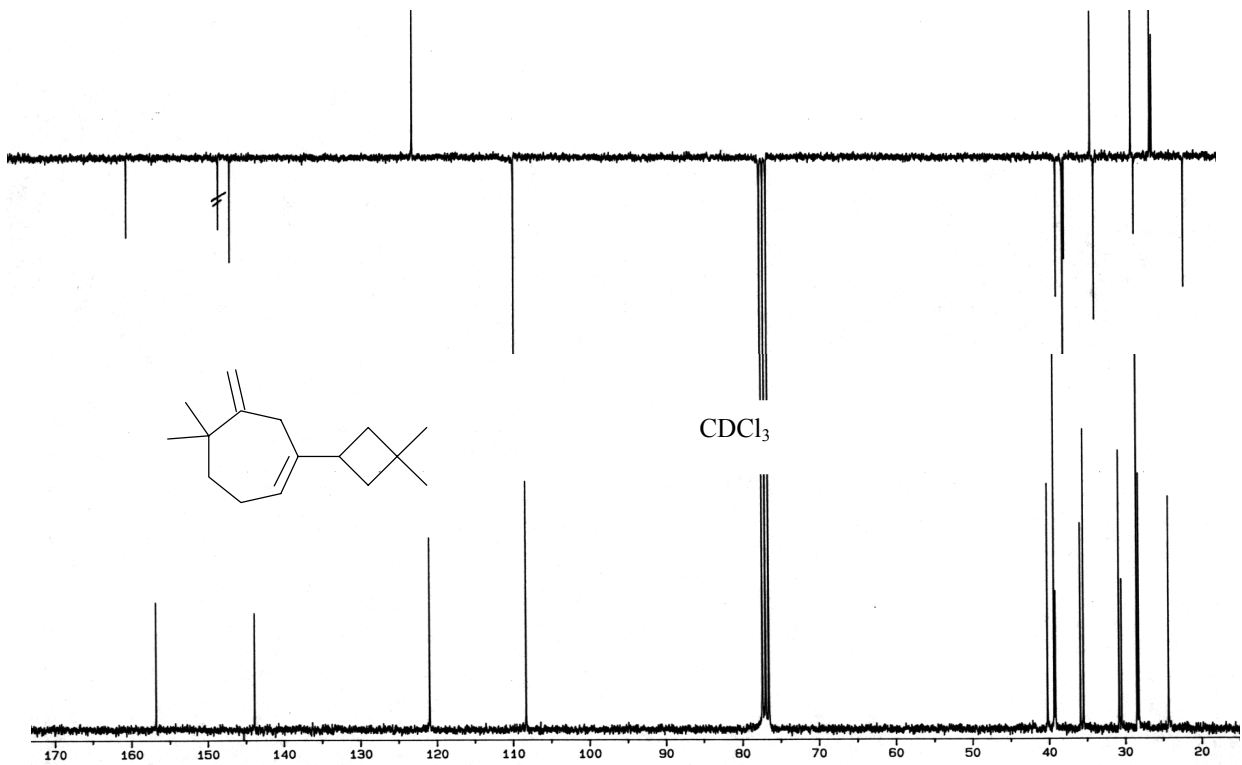


Abb. 81 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl₃) von 1-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-5,5-dimethyl-6-methylen-cyclohepten (**89**)

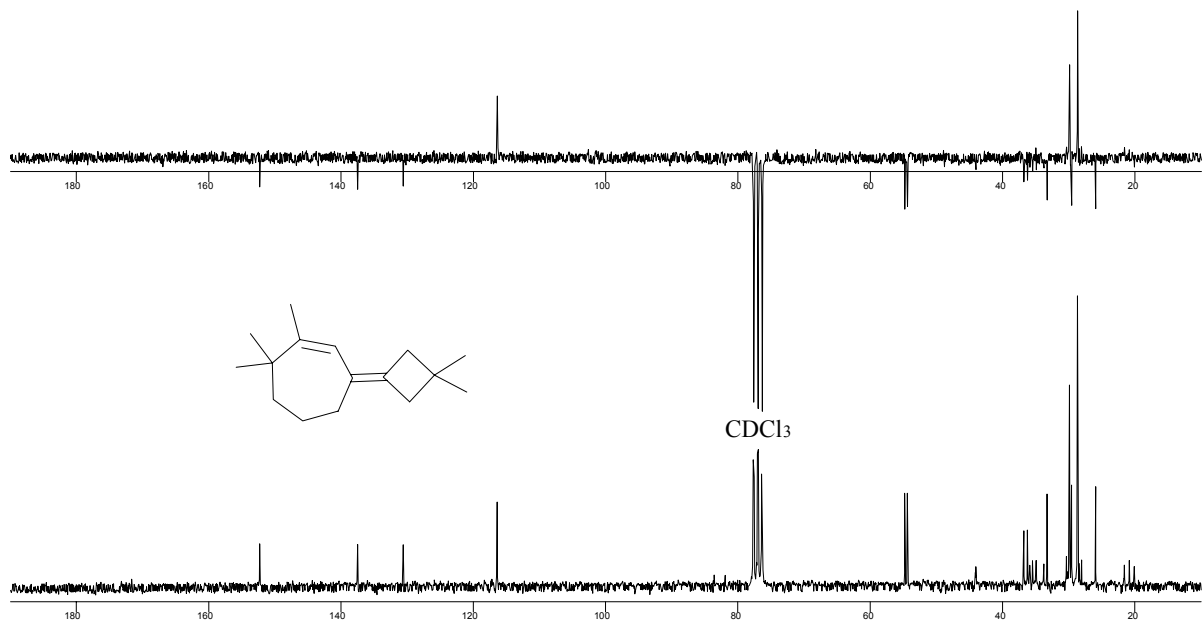


Abb. 82 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment (75 MHz, CDCl₃) von 3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,7,7-trimethyl-cyclohepten (**90**)

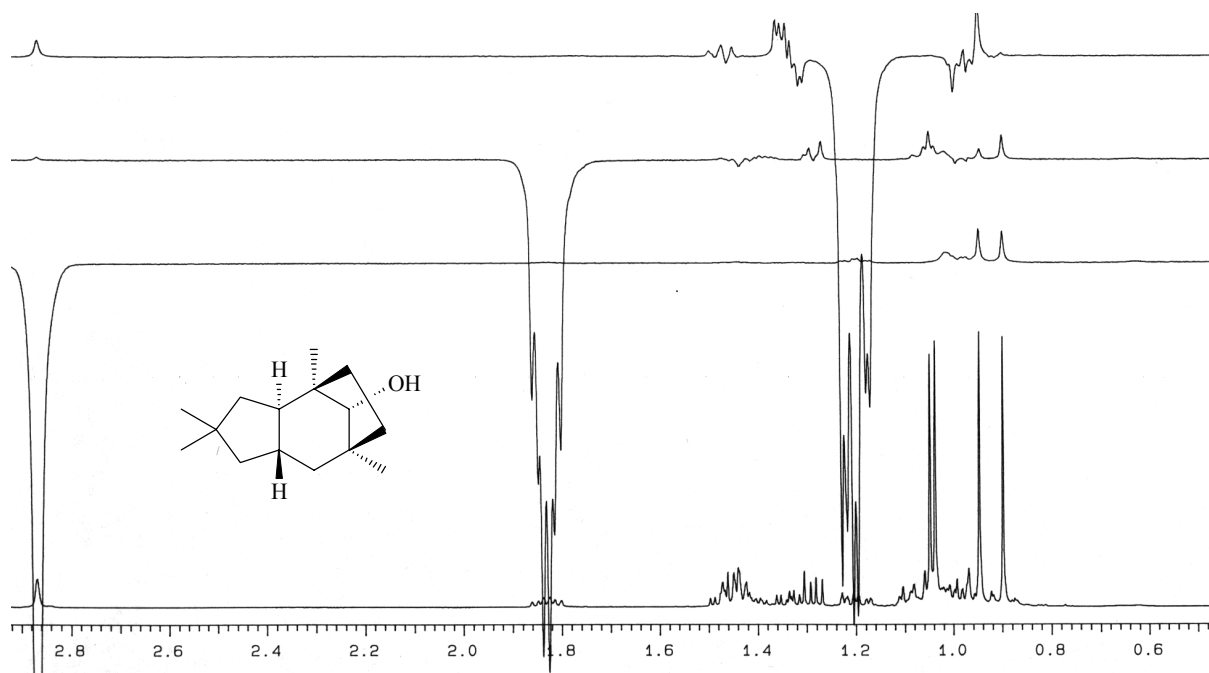


Abb. 83 Schnitt durch NOESY von (1*R**,2*R**,6*S**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyltricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**60**)

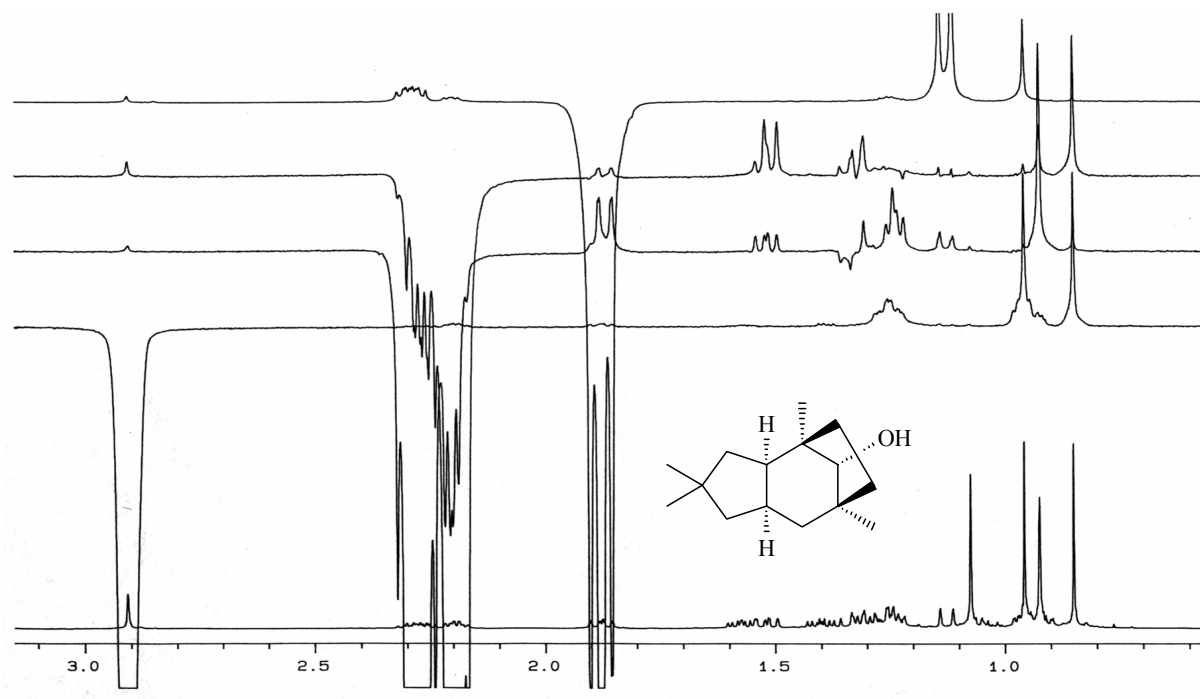


Abb. 84 Schnitt durch NOESY von (1*R**,2*R**,6*R**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyltricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**59**)

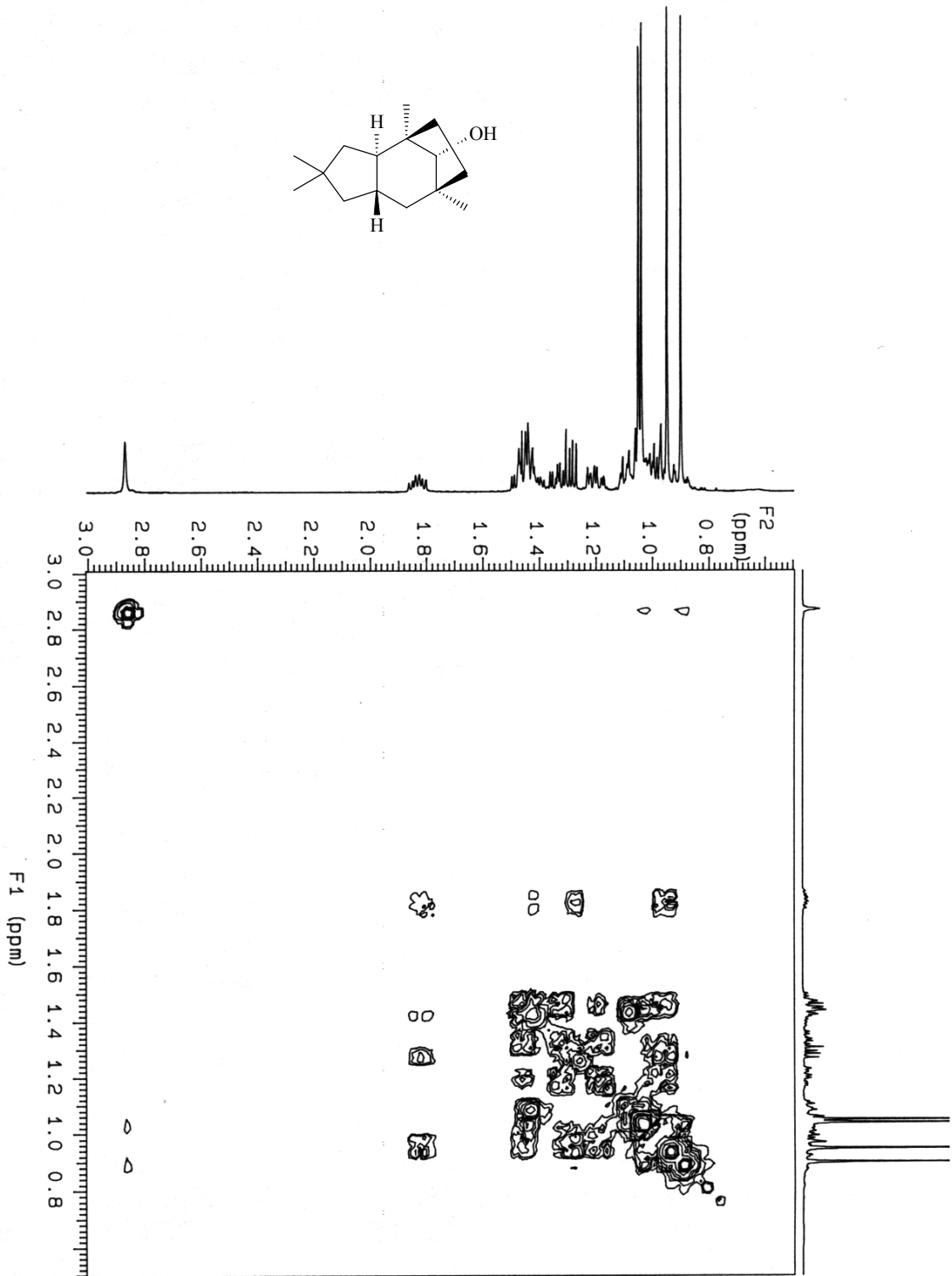


Abb. 85 ^1H - ^1H -Korrelationspektrum (500 MHz, C_6D_6) von (1*R**,2*R**,6*S**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**60**)

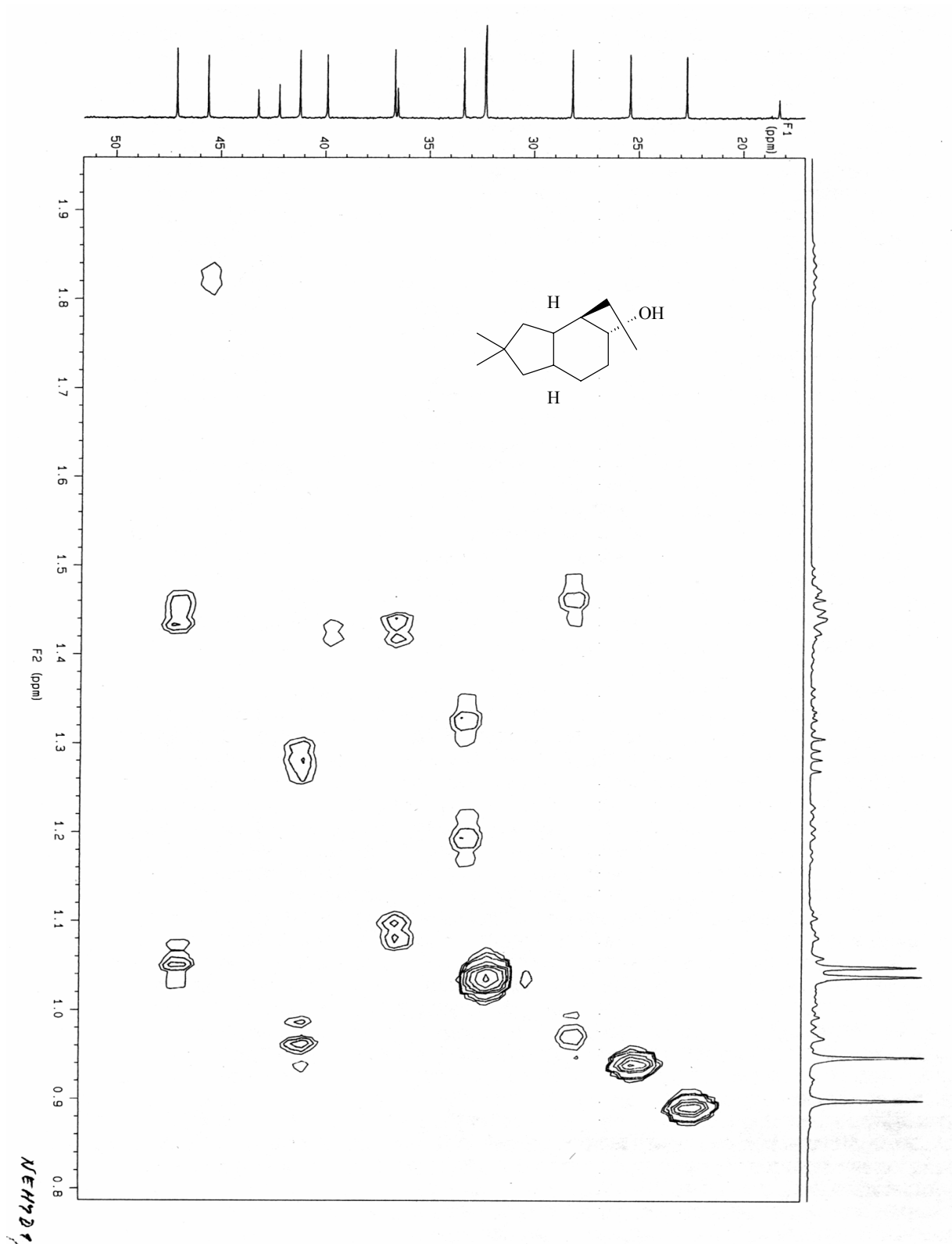


Abb. 86 $^1\text{J-}^{13}\text{C-}^1\text{H}$ -Korrelationspektrum (500 MHz, C_6D_6) von $(1R^*,2R^*,6S^*,8S^*,11R^*)$ -1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (60)

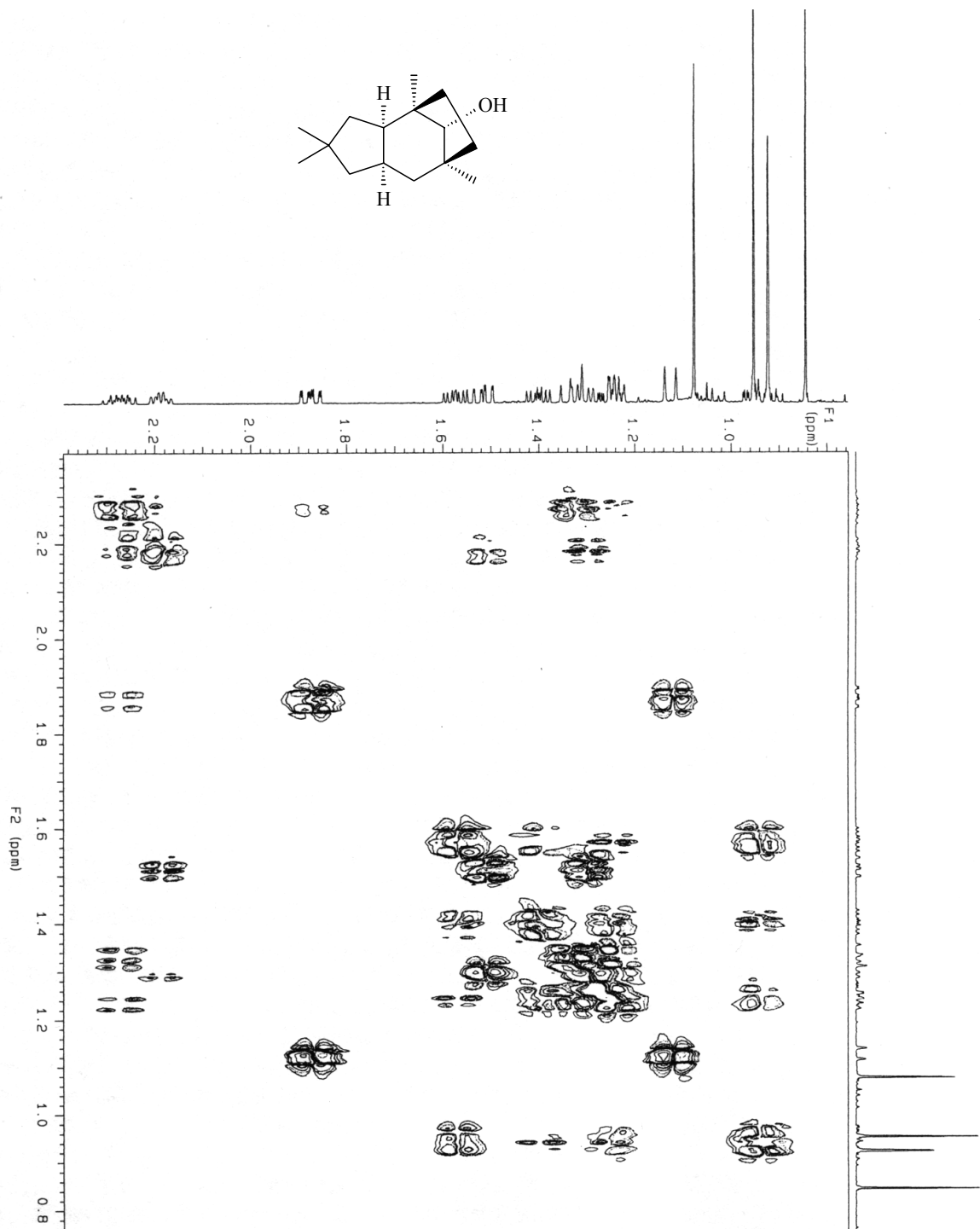


Abb. 87 ^1H - ^1H -Korrelationsspektrum (600 MHz, C_6D_6) von (1*R**,2*R**,6*R**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**59**)

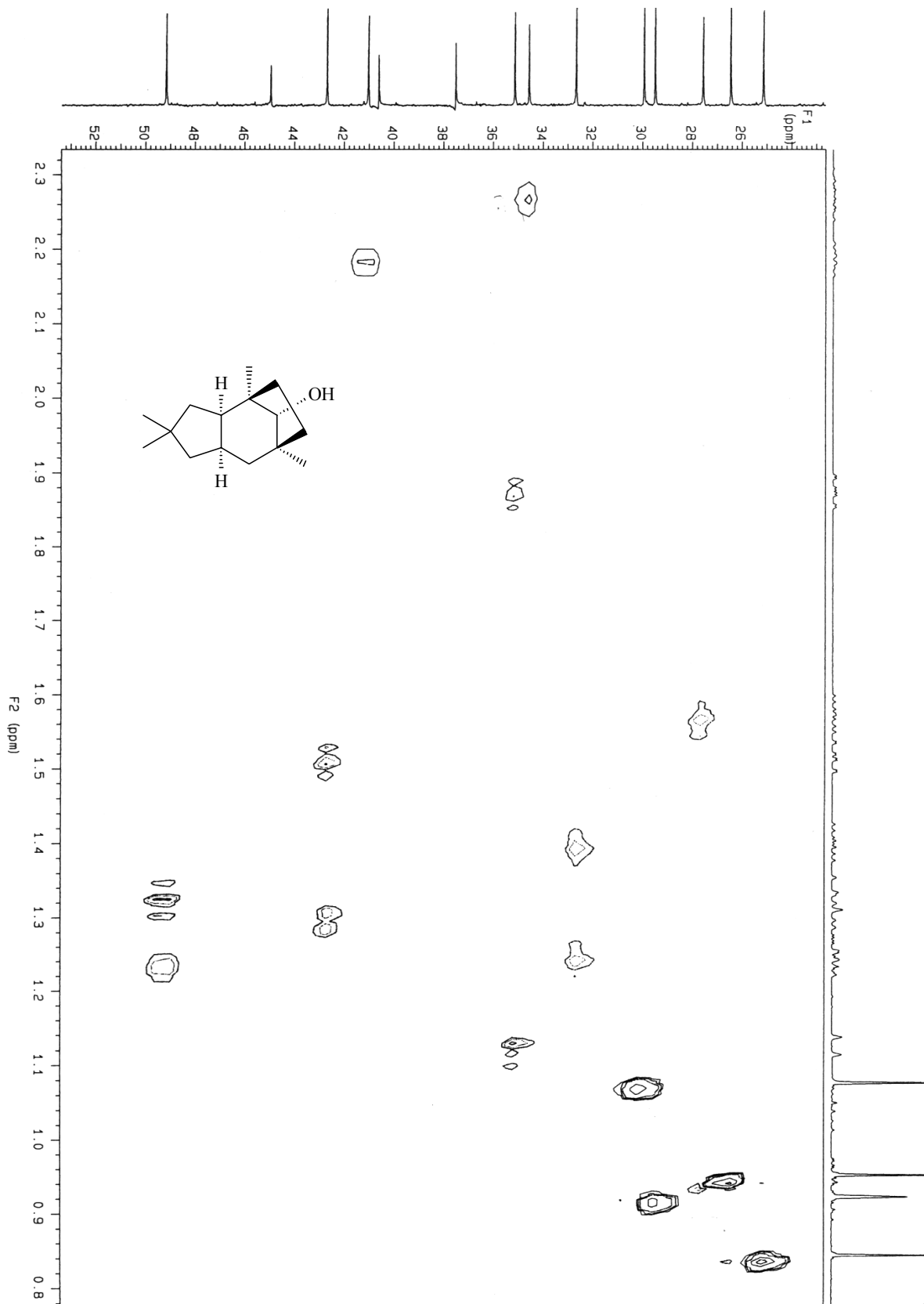


Abb. 88 ^1J - ^{13}C - ^1H -Korrelationsspektrum (500 MHz, C_6D_6) von $(1R^*,2R^*,6R^*,8S^*,11R^*)$ -1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (59)

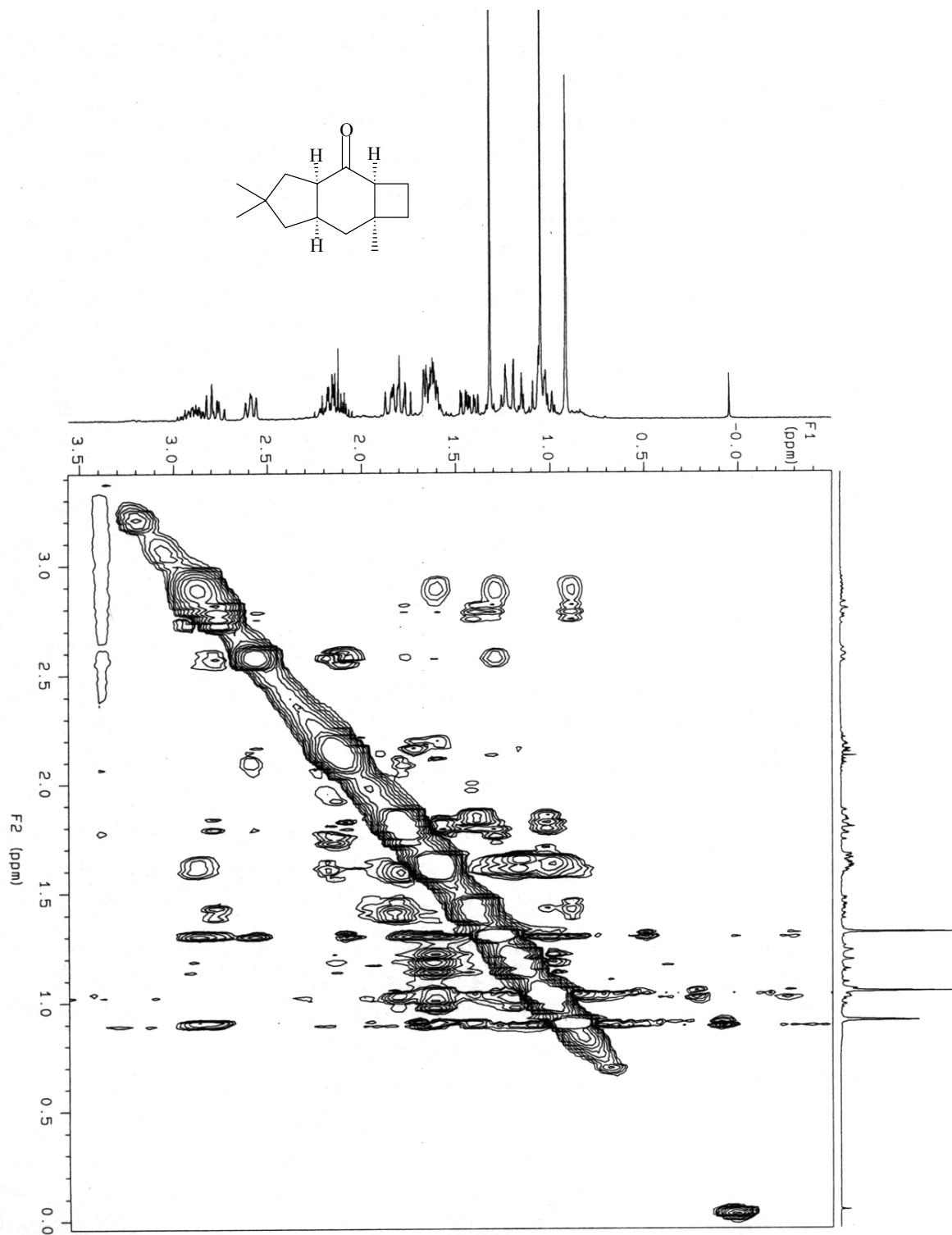


Abb. 89 NOESY-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von (2a*S**,3a*R**,6a*R**,7a*S**)-5,5,7a-Trimethyl-decahydro[f]inden-3-on (**75**)

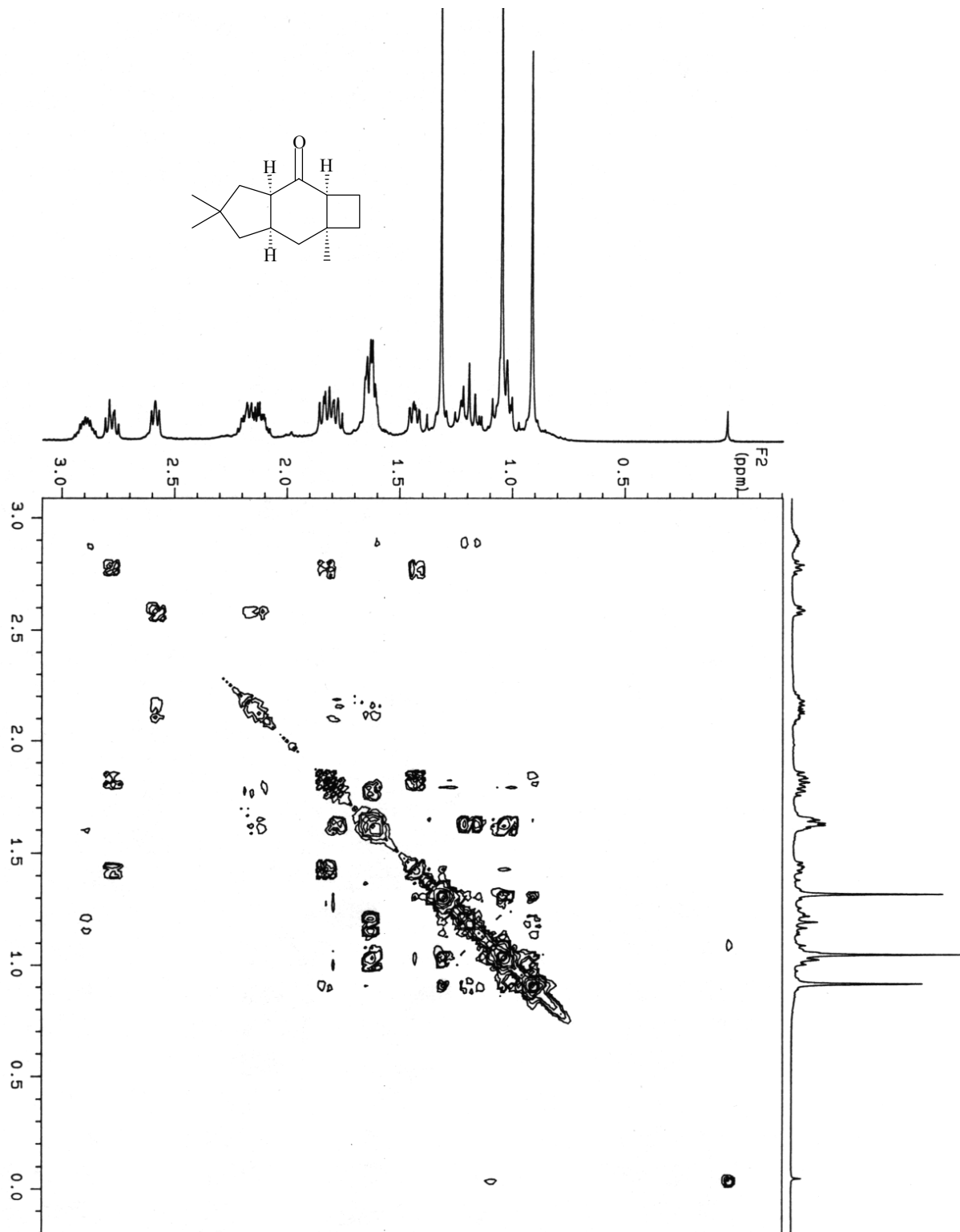


Abb. 90 ^1H - ^1H -Korrelationsspektrum (500 MHz, CDCl_3) von (2aS*,3aR*,6aR*,7aS*)-5,5,7a-Trimethyl-decahydro[f]inden-3-on (75)

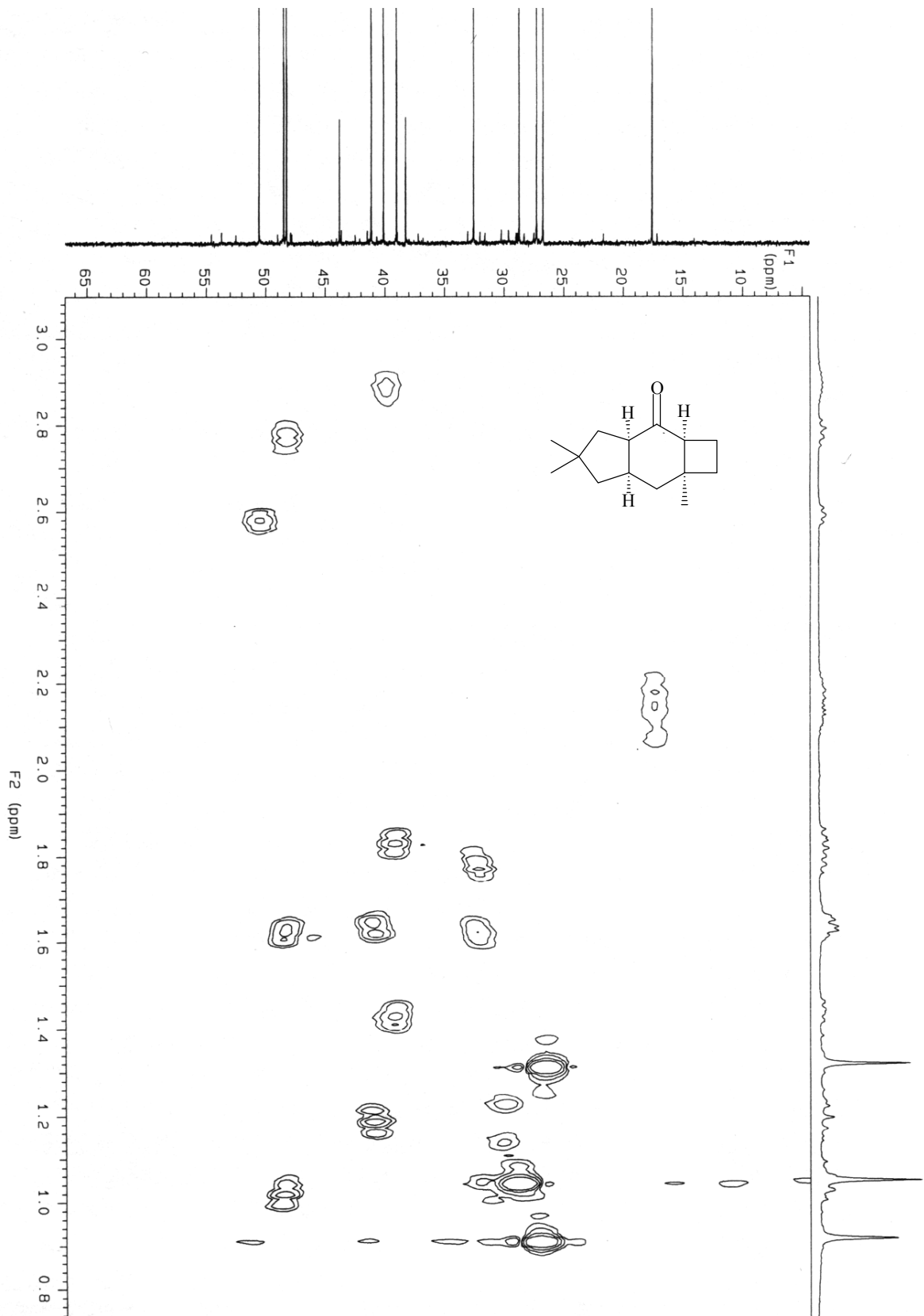


Abb. 91 $^1\text{J-}^{13}\text{C-}^1\text{H}$ -Korrelationspektrum (500 MHz, CDCl_3) von $(2a\text{S}^*,3a\text{R}^*,6a\text{R}^*,7a\text{S}^*)$ -5,5,7a-Trimethyl-decahydro[f]inden-3-on (**75**)

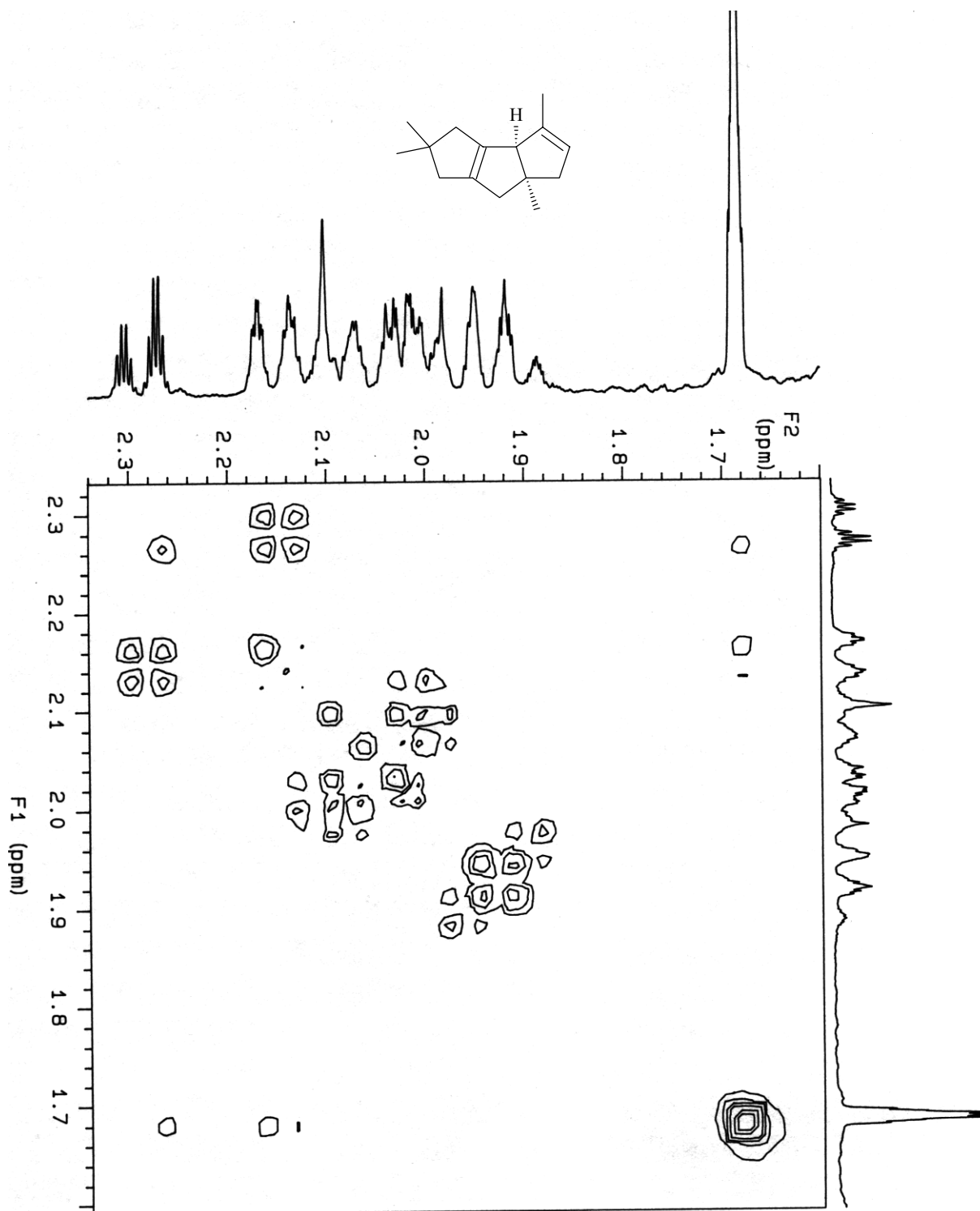


Abb. 92 ^1H - ^1H -Korrelationspektrum (500 MHz, CDCl_3) von (3bR*,6aS*)-2,2,4,6a-Tetramethyl-2,3,3b,6,6a,7-hexahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**49**)

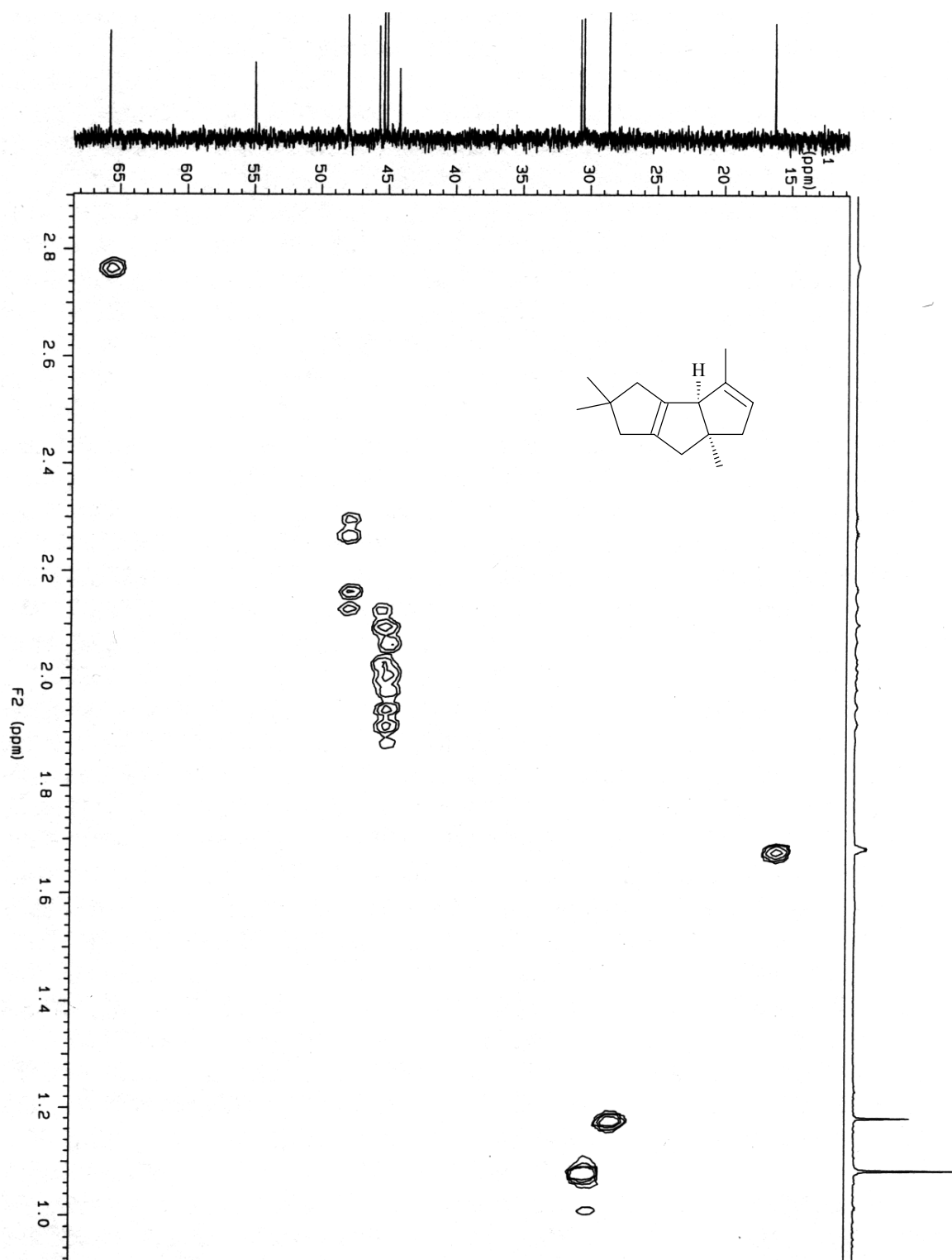


Abb. 93 $^1\text{J}-^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Korrelationspektrum (500 MHz, CDCl_3) von (3b*R**,6a*S**)-2,2,4,6a-Tetramethyl-2,3,3b,6,6a,7-hexahydro-1H-cyclopenta[a]pentalen (**49**)

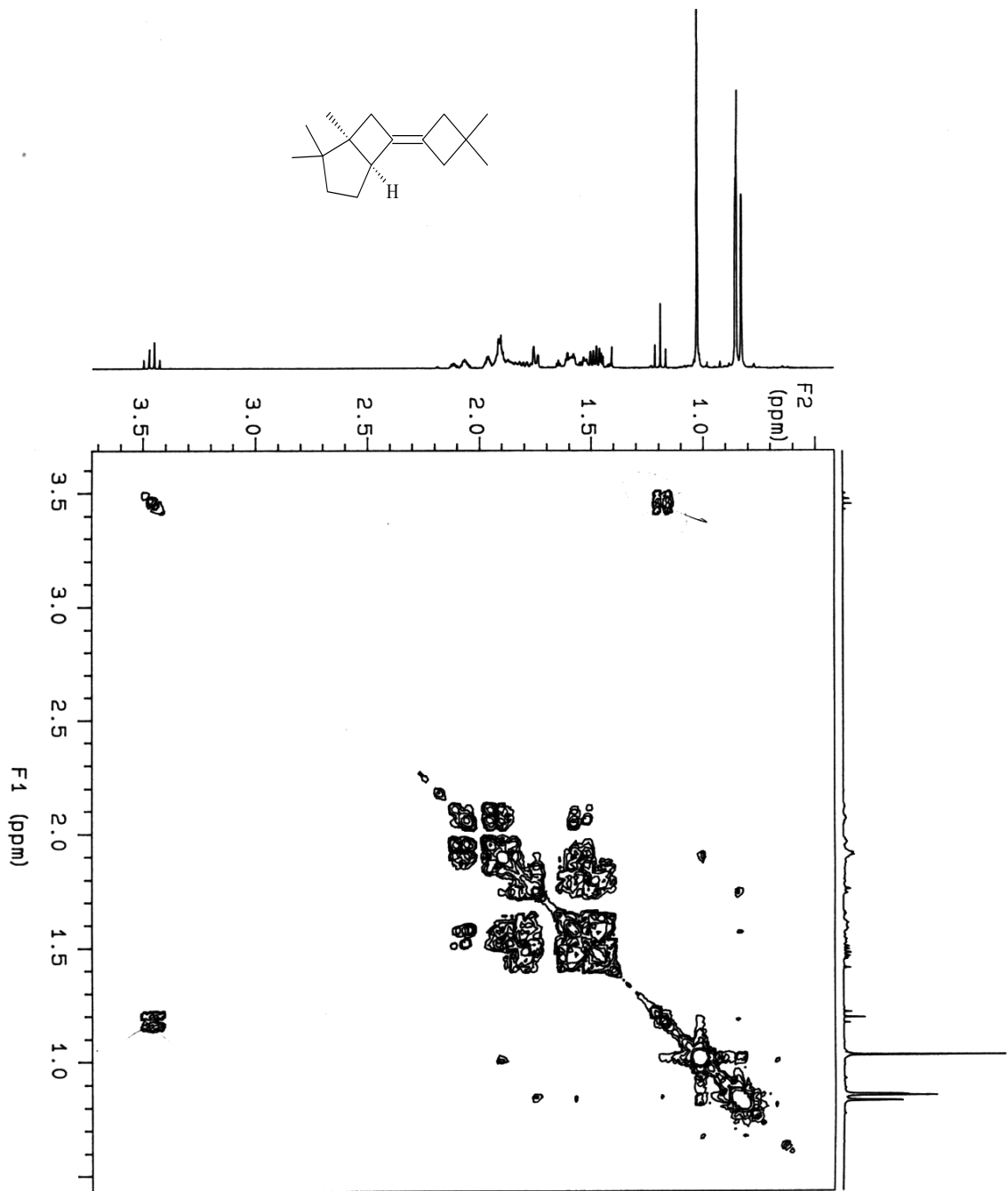


Abb. 94 ^1H - ^1H -Korrelationsspektrum (300 MHz, CDCl_3) von $(1S^*,5S^*)$ -6-(3,3-Dimethyl-cyclobutylidene)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan (**88**)

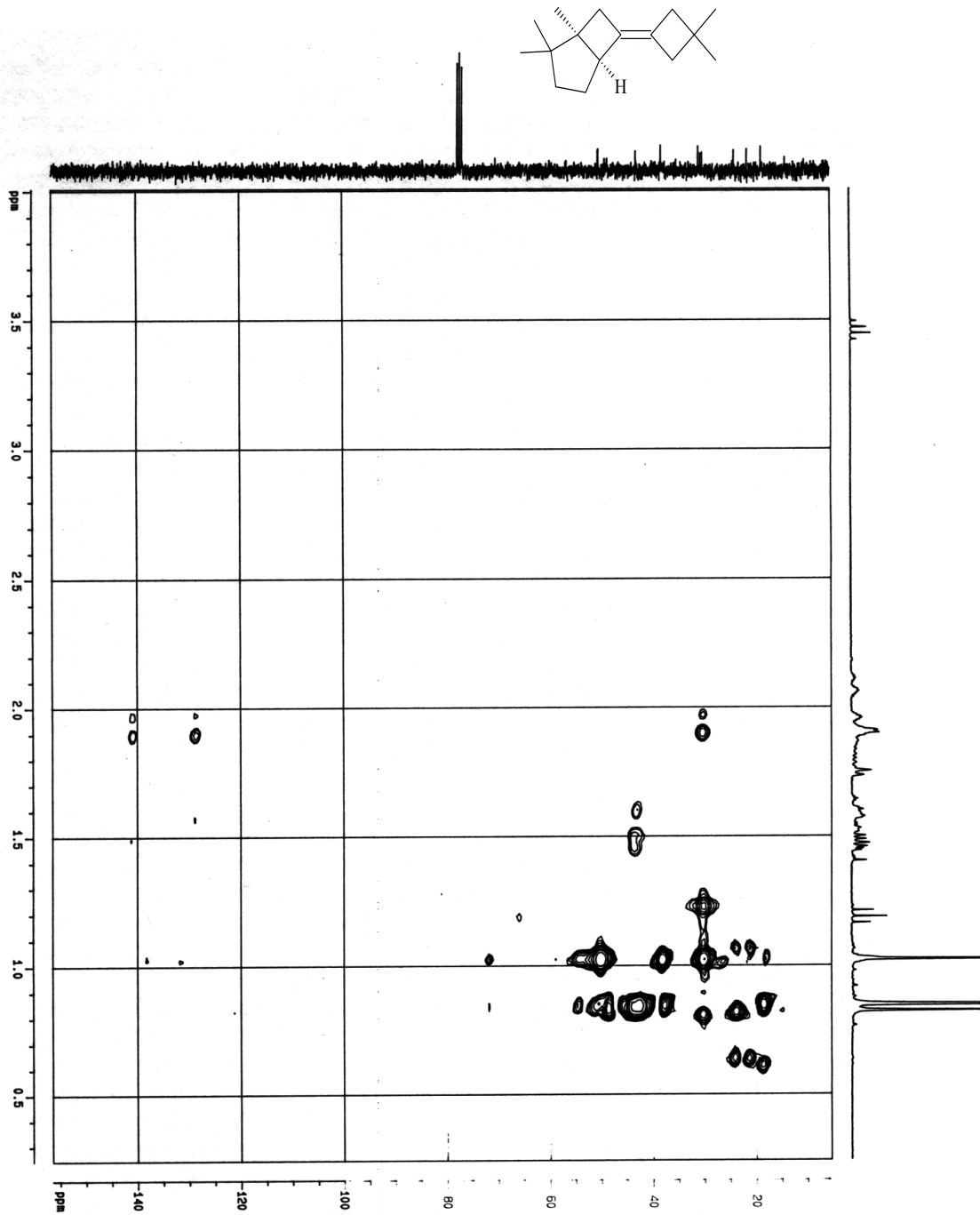


Abb. 95 ^1J - ^{13}C - ^1H -Korrelationspektrum (300 MHz, CDCl_3) von (1*S**,5*S**)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan (**88**)

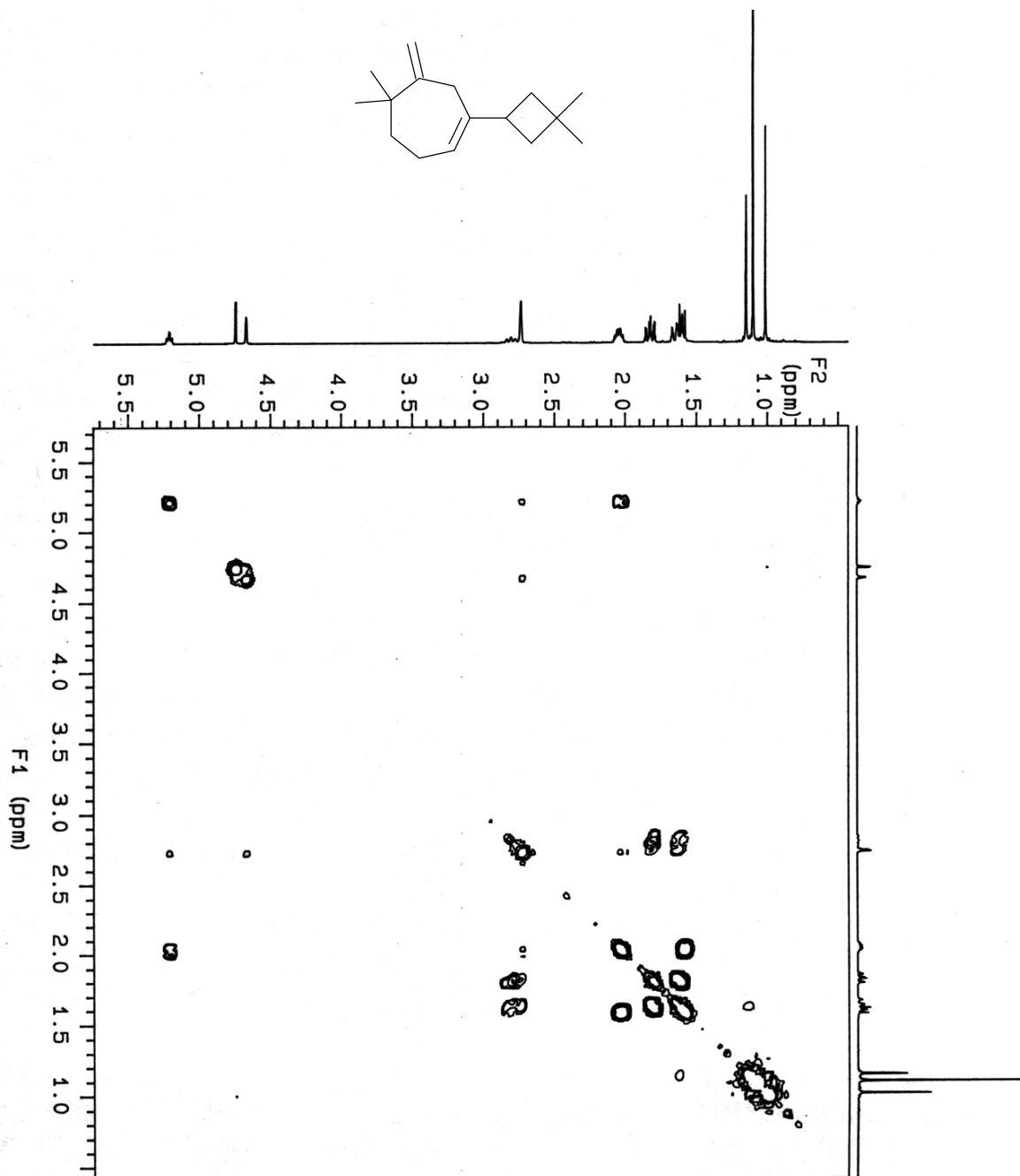


Abb. 96

^1H - ^1H -Korrelationspektrum (300 MHz, CDCl_3) von 1-(3,3-Dimethylcyclobutyl)-5,5-dimethyl-6-methylen-cyclohepten (**89**)

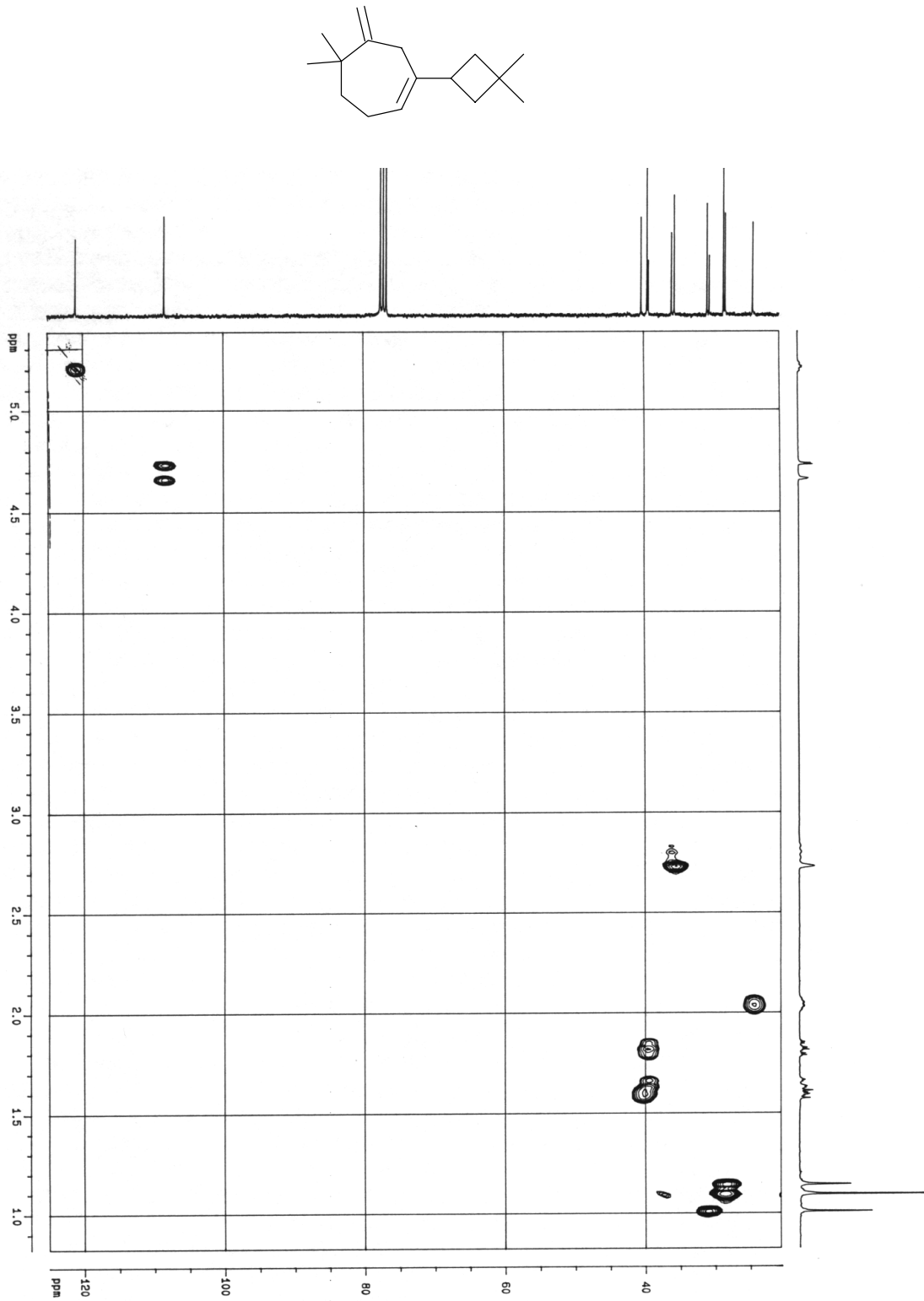


Abb. 97 $^1\text{J-}^{13}\text{C-}^1\text{H}$ -Korrelationspektrum (300 MHz, CDCl_3) von 1-(3,3-Dimethylcyclobutyl)-5,5-dimethyl-6-methylen-cyclohepten (**89**)

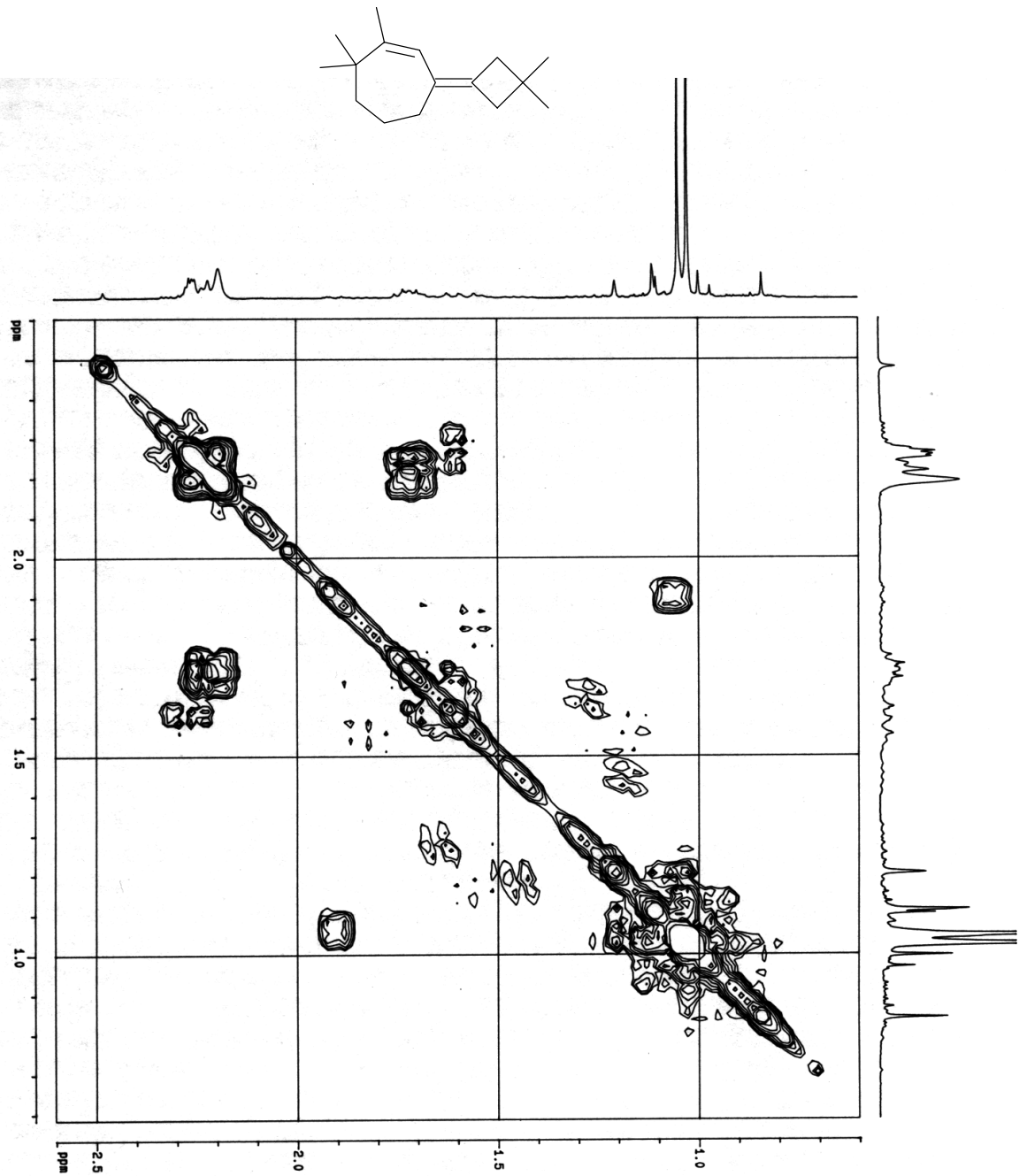


Abb. 98 ^1H - ^1H -Korrelationspektrum (300 MHz, CDCl_3) von 3-(3,3-Dimethylcyclobutyliden)-1,7,7-trimethylcyclohepten (**90**)

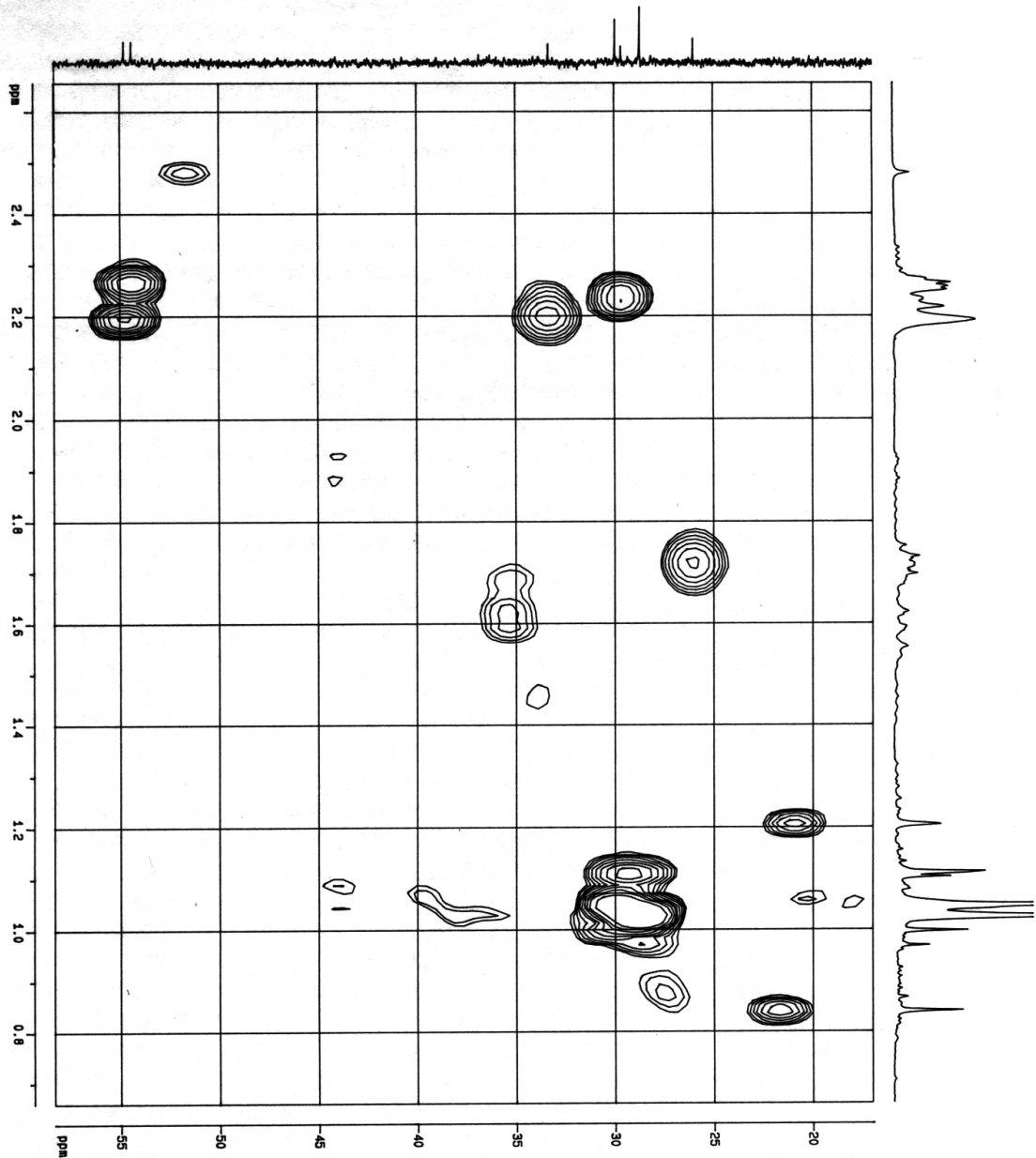
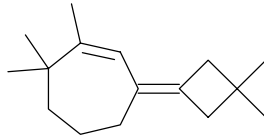


Abb. 99 $^1\text{J}-^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Korrelationspektrum (300 MHz, CDCl_3) von 3-(3,3-Dimethylcyclobutyliden)-1,7,7-trimethylcyclohepten (**90**)

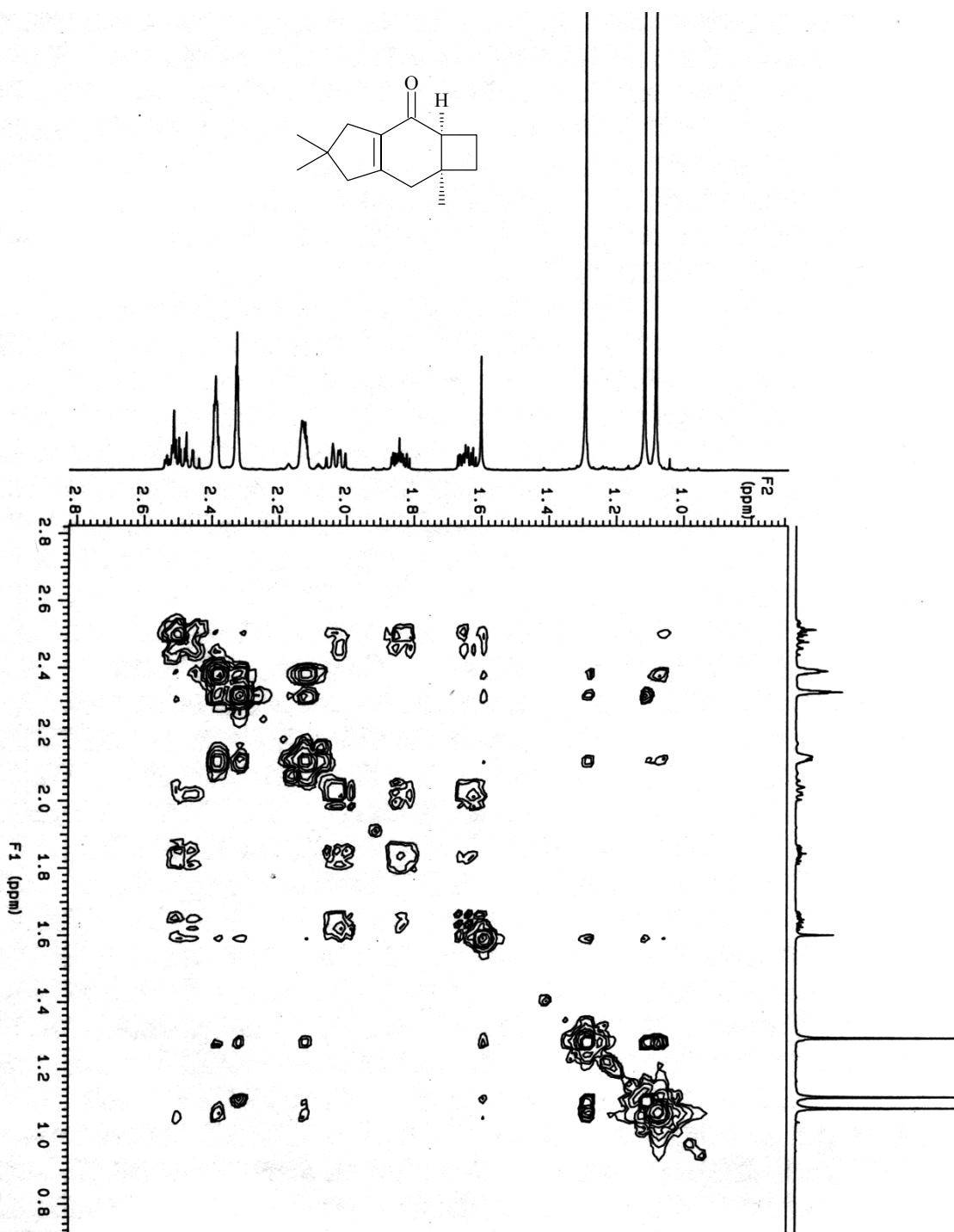


Abb. 100 ¹H-¹H-Korrelationspektrum (500 MHz, CDCl₃) von (2a*S**,7a*S**)-5,5,7a-Trimethyl-1,2,2a,4,5,6,7,7a-octahydro-cyclobuta[f]inden-3-on (**22**)

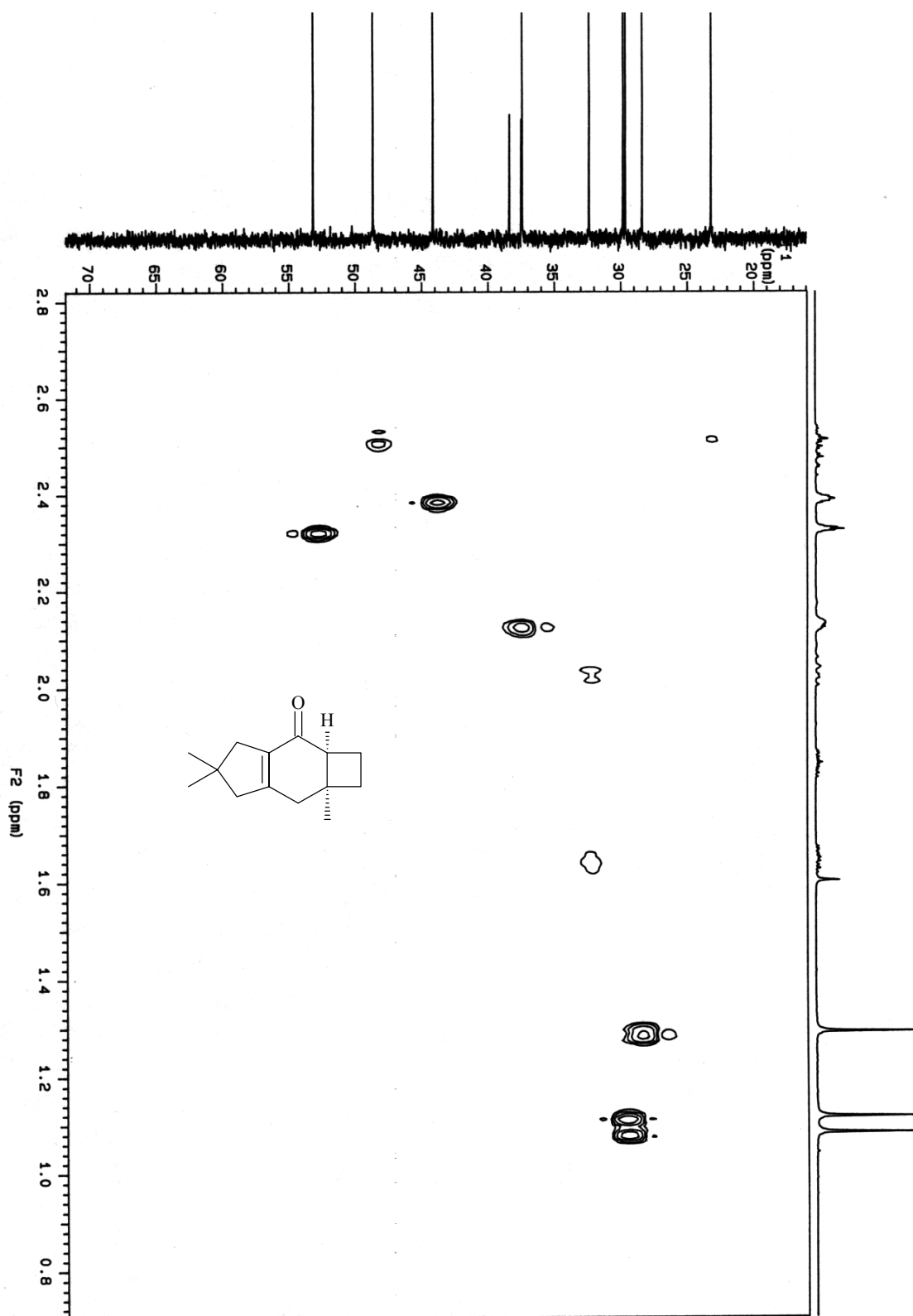


Abb. 101 $^1\text{J-}^{13}\text{C-}^1\text{H}$ -Korrelationspektrum (500 MHz, CDCl_3) von (2a*S**,7a*S**)-5,5,7a-Trimethyl-1,2,2a,4,5,6,7,7a-octahydro-cyclobuta[f]inden-3-on (**22**)

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

		Seite
Abb.1	Ausschnitte aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von ($1R^*,2R^*,6R^*,8S^*,11R^*$)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (59)	21
Abb. 2:	Kristallstruktur von ($1S^*,3S^*,5S^*$)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (21)	42
Abb. 3:	Kristallstruktur von ($1R^*,2R^*,6S^*,8S^*,11R^*$)-1,4,4,8-Tetra-methyl-tricyclo-[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (60)	42
Abb. 4	IR-Spektrum von ($1S^*,2R^*,4R^*,6S^*$)-4-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0 ^{2,4}]octan (18)	83
Abb. 5	IR-Spektrum von ($1S^*,3S^*,5S^*$)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (19)	83
Abb. 6	IR-Spektrum von ($4R^*,7S^*,9R^*$)-2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen-9-ol (20)	84
Abb. 7	IR-Spektrum von ($1S^*,3S^*,5^*$)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (21)	84
Abb. 8	IR-Spektrum von ($1R^*,5R^*$)-1,2,2-Trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (25)	85
Abb. 9	IR-Spektrum von ($1R^*,5R^*,6R^*$)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (26)	85
Abb. 10	IR-Spektrum von 2',7-Di-trifluoracetoxy-1,4,4',4'tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan}(46)	86

Abb. 11	IR-Spektrum von (4 <i>R</i> *,7 <i>S</i> *,9 <i>R</i> *)-9-Trifluoracetoxy-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen (47)	86
Abb. 12	IR-Spektrum von 2',7-Dihydroxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro-{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} (48)	87
Abb. 13	IR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,8 <i>S</i> *,11 <i>R</i> *)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (59)	87
Abb. 14	IR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,8 <i>S</i> *,11 <i>R</i> *)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (60)	88
Abb. 15	IR-Spektrum von (1 <i>S</i> *,2 <i>R</i> *,4 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *)-2,6-Dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0. ^{2,4}]octan (63)	88
Abb. 16	IR-Spektrum von (1 <i>S</i> *,3 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *)-1-Methyl-4-methylen-bicyclo-[3.2.0]heptan-3-ol (65)	89
Abb. 17	IR-Spektrum von (1 <i>S</i> *,3 <i>R</i> *,5 <i>S</i> *)-1-Methyl-4-methylen-bicyclo-[3.2.0]heptan-3-ol (67)	89
Abb. 18	IR-Spektrum von (1 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *)-1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]-heptan-3-on (66)	90
Abb. 19	IR-Spektrum von (1 <i>S</i> *,2 <i>S</i> *)-2-[2-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2-oxoethyl]-2-methyl-cyclobutylcarbonsäure (69)	90
Abb. 20	IR-Spektrum von 2,2-Dimethyl-1-oxa-spiro[2.3]hexan (84)	91
Abb. 21	IR-Spektrum von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *)-7,7-Dichloro-1,2,2-trimethyl-bicyclo-[3.2.0]heptan-6-on (87)	91
Abb. 22	IR-Spektrum von 3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,7,7-trimethyl-cyclohepten (90)	92

Abb. 23	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } (1S^*, 2R^*, 4R^*, 6S^*)\text{-4-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0}^{2,4}\text{]octan (18)}$	93
Abb. 24	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } (1S^*, 3S^*, 5S^*)\text{-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (19)}$	93
Abb. 25	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } (4R^*, 7S^*, 9R^*)\text{-2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen-9-ol (20)}$	94
Abb. 26	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } (1S^*, 3S^*, 5S^*)\text{-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (21)}$	94
Abb. 27	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } (2aS^*, 7aS^*)\text{-5,5,7a-Trimethyl-1,2,2a,4,5,6,7,7a-octahydro-cyclobuta[f]inden-3-on (22)}$	95
Abb. 28	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } (1R^*, 5R^*)\text{-1,2,2-Trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (25)}$	95
Abb. 29	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } (1R^*, 5R^*, 6R^*)\text{-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (26)}$	96
Abb. 30	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } (1R^*, 4S^*, 7R^*)\text{-2-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,4-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-7-ol (34)}$	96
Abb. 31	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } 2',7\text{-Di-trifluoracetoxyl-1,4,4',4'-tetramethylspiro\{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan\} (46)}$	97
Abb. 32	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } (4R^*, 7S^*, 9R^*)\text{-9-Trifluoracetoxyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen (47)}$	97
Abb. 33	$^1\text{H-NMR-Spektrum von } 2',7\text{-Dihydroxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro\{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan\} (48)}$	98

-
- Abb. 34 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (3*bR**, 6*aS**)-2,2,4,6*a*-Tetramethyl-
2,3,3*b*,6,6*a*,7-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]pentalen (**49**) 98
- Abb. 35 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*R**, 2*R**, 6*R**, 8*S**, 11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-
tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**59**) 99
- Abb. 36 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*R**, 2*R**, 6*S**, 8*S**, 11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-
tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol (**60**) 99
- Abb. 37 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*S**, 2*R**, 4*S**, 6*S**)-2,6-Dimethyl-3-oxa-
tricyclo[4.2.0.0.^{2,4}]octan (**63**) 100
- Abb. 38 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*S**, 3*S**, 5*S**)-1-Methyl-4-methylen-
bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**65**) 100
- Abb. 39 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*S**, 5*S**)-1-Methyl-4-methylen-
bicyclo[3.2.0]heptan-3-on (**66**) 101
- Abb. 40 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*S**, 3*R**, 5*S**)-1-Methyl-4-methylen-
bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**67**) 101
- Abb. 41 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*S**, 5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-
methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]hept-2-en (**68**) 102
- Abb. 42 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*S**, 5*S**)-Essigsäure-3-(3,3-dimethyl-
cyclo[3.2.0]hept-2-en-2-yl)methyl-ester (**69**) 102
- Abb. 43 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*S**, 5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-5-
methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**70**) 103
- Abb. 44 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*S**, 5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-5-
methyl-bicyclo[3.2.0]hept-3-en-2-on (**71**) 103

-
- Abb. 45 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*S**,2*S**)-2-[2-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2-oxo-ethyl]-2-methyl-cyclobutanecarbonsäure (**72**) 104
- Abb. 46 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2*aS**,3*aS**,6*aR**,7*R**)-5,5,7*a*-Trimethyl-decahydro-cyclobuta[*f*]inden-3-ol (**74**) 104
- Abb. 47 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2*aS**,3*aR**,6*aR**,7*aS**)-5,5,7*a*-Trimethyl-decahydro[*f*]inden-3-on (**75**) 105
- Abb. 48 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,2-Dimethyl-1-oxa-spiro[2.3]hexan (**84**) 105
- Abb. 49 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*R**,5*R**)-7,7-Dichloro-1,2,2-trimethyl-bicyclo-[3.2.0]heptan-6-on (**87**) 106
- Abb. 50 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1*S**.5*S**)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan (**88**) 106
- Abb. 51 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-5,5-dimethyl-6-methylen-cyclohepten (**89**) 107
- Abb. 52 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,7,7-trimethyl-cyclohepten (**90**) 107
- Abb. 53 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum und APT-Experiment von (1*S**,2*R**,4*R**,6*S**)-4-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2,6-dimethyl-3-oxa-tricyclo-[4.2.0.0.^{2,4}]octan (**18**) 108
- Abb. 54 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum und APT-Experiment von (1*S**,3*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo-[3.2.0]heptan-3-ol (**19**) 108
- Abb. 55 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum und APT-Experiment von (4*R**,7*S**,9*R**)-2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,7-methano-azulen-9-ol (**20**) 109

-
- Abb. 56 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1*S**,3*S**,5*)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-3-hydroxy-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on **(21)** 109
- Abb. 57 ^{13}C -NMR-Spektrum von (2*aS**,7*aS**)-5,5,7*a*-Trimethyl-1,2,2*a*,4,5,6,7,7*a*-octahydro-cyclobuta[f]inden-3-on **(22)** 110
- Abb. 58 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1*R**,5*R**)-1,2,2-Trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-on **(25)** 110
- Abb. 59 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1*R**,5*R**,6*R**)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]-heptan-6-ol **(26)** 111
- Abb. 60 ^{13}C -NMR-Spektrum von (1*R**,4*S**,7*R**)-2-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,4-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-7-ol **(34)** 111
- Abb. 61 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von 2',7-Di-trifluoracetoxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} **(46)** 112
- Abb. 62 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (4*R**,7*S**,9*R**)-9-Trifluoracetoxy-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octa-hydro-4,7-methano-azulen **(47)** 112
- Abb. 63 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von 2',7-Dihydroxy-1,4,4',4'-tetramethylspiro{bicyclo[2.2.1]heptan-2,1'-cyclopentan} **(48)** 113
- Abb. 64 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (3*bR**,6*aS**)-2,2,4,6*a*-Tetramethyl-2,3,3*b*,6,6*a*,7-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]pentalen **(49)** 113
- Abb. 65 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1*R**,2*R**,6*R**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]-undecan-11-ol **(59)** 114

-
- Abb. 66 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1*R**,2*R**,6*S**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]-undecan-11-ol (**60**) 114
- Abb. 67 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1*S**,2*R**,4*S**,6*S**)-2,6-Dimethyl-3-oxa-tricyclo[4.2.0.0.^{2,4}]octan (**63**) 115
- Abb. 68 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1*S**,3*S**,5*S**)-1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**65**) 115
- Abb. 69 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1*S**,5*S**)-1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-on (**66**) 116
- Abb. 70 ^{13}C -NMR-Spektrum von (1*S**,3*R**,5*S**)-1-Methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol (**67**) 116
- Abb. 71 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-1-methyl-4-methylen-bicyclo[3.2.0]hept-2-en (**68**) 117
- Abb. 72 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1*S**,5*S**)-Essigsäure-3-(3,3-dimethyl-cyclo[3.2.0]hept-2-en-2-ylmethyl-ester (**69**) 117
- Abb. 73 ^{13}C -NMR-Spektrum von (1*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-5-methyl-bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**70**) 118
- Abb. 74 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1*S**,5*S**)-3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-5-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-3-en-2-on (**71**) 118
- Abb. 75 ^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1*S**,2*S**)-2-[2-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-2-oxo-ethyl]-2-methyl-cyclobutanecarbonsäure (**72**) 119

Abb. 76	^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (2a <i>S</i> *,3a <i>S</i> *,6a <i>R</i> *,7 <i>R</i> *)-5,5,7a-Trimethyl-decahydro-cyclobuta[f]inden-3-ol (74)	119
Abb. 77	^{13}C -NMR-Spektrum von (2a <i>S</i> *,3a <i>R</i> *,6a <i>R</i> *,7a <i>S</i> *)-5,5,7a-Trimethyl-decahydro[f]inden-3-on (75)	120
Abb. 78	^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von 2,2-Dimethyl-1-oxa-spiro[2.3]hexan (84)	120
Abb. 79	^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1 <i>R</i> *,5 <i>R</i> *)-7,7-Dichloro-1,2,2-trimethyl-bicyclo-[3.2.0]heptan-6-on (87)	121
Abb. 80	^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von (1 <i>S</i> *,5 <i>S</i> *)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan (88)	121
Abb. 81	^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von 1-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-5,5-dimethyl-6-methylen-cyclohepten (89)	122
Abb. 82	^{13}C -NMR-Spektrum und APT-Experiment von 3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,7,7-trimethyl-cyclohepten (90)	122
Abb. 83	Schnitt durch NOESY von (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,8 <i>S</i> *,11 <i>R</i> *)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (60)	123
Abb. 84	Schnitt durch NOESY von (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,8 <i>S</i> *,11 <i>R</i> *)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (59)	123
Abb. 85	^1H - ^1H -Korrelationsspektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,8 <i>S</i> *,11 <i>R</i> *)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (60)	124
Abb. 86	^1J - ^{13}C - ^1H -Korrelationsspektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,8 <i>S</i> *,11 <i>R</i> *)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (60)	125

Abb. 87	^1H - ^1H -Korrelationsspektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,8 <i>S</i> *,11 <i>R</i> *)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (59)	126
Abb. 88	^1J - ^{13}C - ^1H -Korrelationsspektrum von (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,8 <i>S</i> *,11 <i>R</i> *)-1,4,4,8-Tetramethyl-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,6}]undecan-11-ol (59)	127
Abb. 89	NOESY-Spektrum von (2 <i>aS</i> *,3 <i>aR</i> *,6 <i>aR</i> *,7 <i>aS</i> *)-5,5,7 <i>a</i> -Trimethyl-decahydro[<i>f</i>]inden-3-on (75)	128
Abb. 90	^1H - ^1H -Korrelationsspektrum von (2 <i>aS</i> *,3 <i>aR</i> *,6 <i>aR</i> *,7 <i>aS</i> *)-5,5,7 <i>a</i> -Trimethyl-decahydro[<i>f</i>]inden-3-on (75)	129
Abb. 91	^1J - ^{13}C - ^1H -Korrelationsspektrum von (2 <i>aS</i> *,3 <i>aR</i> *,-6 <i>aR</i> *,7 <i>aS</i> *)-5,5,7 <i>a</i> -Trimethyl-decahydro[<i>f</i>]inden-3-on (75)	130
Abb. 92	^1H - ^1H -Korrelationsspektrum von (3 <i>bR</i> *,6 <i>aS</i> *)-2,2,4,6 <i>a</i> -Tetramethyl-2,3,3 <i>b</i> ,6,6 <i>a</i> ,7-hexahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (49)	131
Abb. 93	^1J - ^{13}C - ^1H -Korrelationsspektrum von (3 <i>bR</i> *,6 <i>aS</i> *)-2,2,4,6 <i>a</i> -Tetramethyl-2,3,3 <i>b</i> ,6,6 <i>a</i> ,7-hexahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]pentalen (49)	132
Abb. 94	^1H - ^1H -Korrelationsspektrum von (1 <i>S</i> *.5 <i>S</i> *)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan (88)	133
Abb. 95	^1J - ^{13}C - ^1H -Korrelationsspektrum von (1 <i>S</i> *.5 <i>S</i> *)-6-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)-1,2,2-trimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan (88)	134
Abb. 96	^1H - ^1H -Korrelationsspektrum von 1-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-5,5-dimethyl-6-methylen-cyclohepten (89)	135
Abb. 97	^1J - ^{13}C - ^1H -Korrelationsspektrum von 1-(3,3-Dimethyl-cyclobutyl)-5,5-dimethyl-6-methylen-cyclohepten (89)	136

Abb. 98	^1H - ^1H -Korrelationsspektrum von 3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)- 1,7,7-trimethyl-cyclohepten (90)	137
Abb. 99	^1J - ^{13}C - ^1H -Korrelationsspektrum von 3-(3,3-Dimethyl-cyclobutyliden)- 1,7,7-trimethyl-cyclohepten (90)	138
Abb. 100	^1H - ^1H -Korrelationsspektrum von (2a <i>S</i> *,7a <i>S</i> *)-5,5,7a-Trimethyl- 1,2,2a,4,5,6,7,7a-octahydro-cyclobuta[f]inden-3-on (22)	139
Abb. 101	^1J - ^{13}C - ^1H -Korrelationsspektrum von (2a <i>S</i> *,7a <i>S</i> *)-5,5,7a-Trimethyl- 1,2,2a,4,5,6,7,7a-octahydro-cyclobuta[f]inden-3-on (22)	140

Literaturverzeichnis

- 1 (+)-Sterpuren. Systematischer Name (Chemical Abstracts): (+)-(2a*S*,3a*S*,7a*S*)-2a,5,5,7-Tetramethyl-2,2a,3,3a,4,5,6,7a-octahydro-1*H*-cyclobuta[f]inden. Isolierung: (a) Ayer, W. A.; Nakashima, T. T.; Saeedi-Ghomi, M. M. *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 2536-2538. Enantioselektive Synthesen: (b) Gibbs, R. A.; Okamura, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4062-4063. Gibbs, R. A.; Bartels, K.; Lee, R. W. K.; Okamura, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3717-3725. Synthesen des Racemats: (c) Murata, Y.; Ohtsuta, T.; Shirahama, H.; Matsumoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4313-4314. (d) Moens, L.; Baizer, M. M.; Little, R. D. J. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4497-4498. (e) Zhao, S. K.; Helquist P. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5820-5821. (f) Krause, N. *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 521-525. (g) Strunz, G. M.; Bethell, R.; Dumas, M. T.; Boyonoski, N. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 742-753. (h) Singh, V.; Alam, S. Q. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 2519. (i) Ishii, S.; Zhao, S.; Mehta, G.; Knors, C. J.; Helquist, P. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3449-3458. (k) Mehta, G.; Sreenivas, K. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 703-706.
- 2 (+)-Cerapicol. Absolute Konfiguration unbekannt. Systematischer Name: (1*R**,2*S**,6*S**,8*S**,11*R**)-1,4,4,8-Tetramethyltricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-11-ol. Isolierung: (a) Hansen, H. P.; Abraham, W. R. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2175-2180. Synthesen des Racemats: (b) Ohfuné, Y.; Shirahama, H.; Matsumoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 2869-2872. (c) El-Hachach, N.; Fischbach, M.; Gerke, R.; Fitjer, L. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6119-6128.
- 3 (+)-Ceratopicanol. Systematischer Name (Chemical Abstracts): (+)-(1*R*,3a*R*,3b*S*,6a*S*,7a*S*)-3a,5,5,7a-Tetramethyl-decahydro-cyclopenta[a]pentalen-1-ol. Isolierung: (a) Hansen, H. P.; Abraham, W. R. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2175-2189. Enantioselektive Synthese von (-)-Ceratopicanol: (b) Mehta, G. Karra, S. R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1367-1368. Synthesen des Racemats: (c) Clive, D. L.; Magnuson, S. R. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 15-18. Clive, D. L.; Magnuson, S. R.; Manning, H. W.; Mayhew, D. L. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2095-2108. (d) Baralotto, C.; Chanon, M.; Julliard, M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3576-3577. (e) Birkenes, O. J.; Hansen, T. V.; M'dachi, S.; Skattebøl, L.; Stenstrøm, Y. *Acta Chemica Scandinavica*

- 1998**, 52, 806-812. (f) Anger, T.; Graalman, O.; Schröder, H.; Gerke, R.; Kaiser, U.; Fitjer, L.; Noltemeyer, M. *Tetrahedron* **1998**, 54, 10713-10720.
- 4 (+)-Hirsuten. Systematischer Name (Chemical Abstracts): (+)-(3a*R*,3b*R*,6a*R*,7a*S*)-2,2,3b-Trimethyl-4-methylen-decahydro-cyclopenta[a]pentalen. Isolierung: (a) Nozoe, S.; Furukawa, J.; Sankawa, U.; Shibata, S. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 195-198. Enantioselektive Synthese von (+)-Hirsuten: (b) Hua, D. H.; Sinai, G. Z.; Venkatamaran, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4088-4091. Hua, D. H.; Venkataraman, S.; Ostrander, R. A.; Sinai, G. Z.; McCann, P. J.; Coulter, M. J.; Xu, M. R. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 507-515. Enantioselektive Synthese von (-)-Hirsuten: (c) Weinges, K.; Reichert, H.; Huber-Platz, U.; Irgartinger, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 403-411. Übersicht über Synthesen des Racemats: (d) Mehta, G.; Srikrishna, A. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 671-719. Neuere Synthesen: (e) Anger, T.; Graalman, O.; Schröder, H.; Gerke, R.; Kaiser, U.; Fitjer, L.; Noltemeyer, M. *Tetrahedron* **1998**, 54, 10713-10720.
- 5 (-)-Protoilluden. Absolute Konfiguration unbekannt. Systematischer Name (Chemical Abstracts): (4a*R**,7a*S**,7b*R**)-3,6,6,7b-Tetramethyl-2,4,4a,5,6,7,7a,7b-octahydro-1*H*-cyclobuta[e]inden. Isolierung: (a) Nozoe, S.; Kobayashi, U.; Urano, S.; Furukawa, J. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 1381-1384. Synthesen des Racemats: (b) Furukawa, J.; Moriasaka, N.; Kobayashi, H.; Iwasaki, S.; Nozoe, S.; Okuda, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, 33, 440-443. (c) Oppolzer, W.; Nakao, A. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5471-5474.
- 6 Cargill, R. L.; Wright, B. W. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 120-122.
- 7 Weiser, J.; Holthausen, M. C.; Fitjer, L. *J. Comput. Chem.* **1997**, 18, 1264-1281.
- 8 Sprague, J. T.; Tai, J. C.; Yuh, Y. H.; Allinger, N. L. *J. Comput. Chem.* **1987**, 8, 581-603.
- 9 Schrieshem, A.; Muller, R.J.; Roxe, Jr., C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3164-3168.
- 10 Fadel, A.; Salaün, J. *Tetrahedron* **1985**, 41, 413-420.
- 11 Bak, D. A.; Brady, W. T. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 107-110.
- 12 Mehta, G.; Rao, H. S. P. *Synth. Commun.* **1985**, 15, 991-1000.

-
- 13 Übersicht: (a) Mann, G.; Muchall, H. M. In *Methods of Organic Chemistry* (Houben-Weyl); de Meijere, A., Ed., Thieme Verlag: Stuttgart 1997; Vol E 17e, S.485 ff. Einzelbeispiele: (b) McDonald, R. N.; Reineke, C. E. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1878-1887. (c) Diaz, A. F.; Miller, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *66*, 5905-5910. (d) Mandelt, K. Dissertation, Universität Göttingen **2000**, S. 27-30.
- 14 Anderson, W. K.; Veysogiu, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2267-2268.
- 15 Allinger, N. L.; Yuh, Y. H.; Lii, J.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551-8556.
- 16 (a) *Methods of Organic Chemistry* (Houben-Weyl); Zymalkowski, T.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart/New York **1980**; Band IV/1c, S. 13 ff. (b) *Organische Chemie*; Carey, F. A.; Sundberg, R. J.; VCH-Verlag: Weinheim **1995**, S. 965-975.
- 17 (a) Bessière, Y.; Derguini-Boumèchal, F.; *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 304-305; (M) 1977, 3522-3540. (b) Guella, G.; Cavazza, M.; Guerriero, A., Pietra, F. *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1248-1253.
- 18 Cory, E. J.; Suggs, J. W. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647-2650.
- 19 Imamoto, T.; Takiyama, N.; Nakamura, K.; Hatajima, T.; Kamiya, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4392-4398.
- 20 Fitjer, L.; Quabeck, U. *Synthesis* **1987**, 299-300.
- 21 Fitjer, L.; Majewski, M.; Monzo'-Oltra, H. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8835-8852.
- 22 (a) Blanc, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.*; [4] **1905**, *33*, 879-897. (b) Carr, G.; Dean, C.; Whittaker, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1989**, 71-76. (c) Knorr, R.; Ferchland, K.; Mehlstaubl, J.; Boehrer, P.; Hoang, T. P.; Stephenson, D. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2031-2040.
- 23 Battioni, J.-P.; Chodkiewicz, W. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 981-984.
- 24 Mandelt, K. Dissertation, Universität Göttingen 2000.
- 25 Nikuradse, A. Hausarbeit, Universität Göttingen 1998.
- 26 Graalman, O. Dissertation, Universität Göttingen 1999.
- 27 APT-Pulssequenz: Patt, S. L.; Shoolery, J. J. *Magn. Res.* **1982**, *46*, 535-539.

Mein Dank gilt GOTT.

. . . desweiteren:

Dank an die Mitarbeiter des Arbeitskreises von Prof. Dr. L. Fitjer für ihre stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima: Uta Kaiser, Onno Graalman, Klaus Mandelt und ganz besonders Ralf Gerke für seine allgegenwärtige Unterstützung im Laboralltag und für die Bereitstellung von ausgewählten Chemikalien.

Bei den Damen und Herren der Spektroskopie- und Serviceabteilungen sowie allen weiteren Institutsangehörigen bedanke ich mich für die Hilfsbereitschaft, besonders erwähnt seinen Martin Weitemayer, Györgi Udvarnoki, Peter Grzeganeck und Hans-Peter Kroll.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und Katja, meine Samakkè
Danke für die wunderschöne Zeit mit Kaffee, Kuchen und vielen Erdbeeren . . .



Lebenslauf

Am 10.12.1969 wurde ich als Sohn von Jihad El-Hachach, geborene Bilani und Hamdi El-Hachach geboren. Von 1980 – 1982 besuchte ich die Grundschule, von 1982 – 1984 die Orientierungsstufe, von 1984 – 1988 die Realschule und von 1988 – 1991 das Hainberg-Gymnasium in Göttingen, wo ich 1991 die Allgemeine Hochschulreife erwarb. Im Sommersemester 1992 nahm ich das Chemiestudium an der Georg-August-Universität in Göttingen auf. Im Juli 1996 bestand ich dort die Diplomvorprüfung im Fach Chemie. Im Juli 1998 begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. L. Fitjer am Organisch Chemischen Institut in Göttingen mit meiner Diplomarbeit über das Thema „Ein Umlagerungsweg zu (\pm)-Cerapicol“ und legte im Mai 1999 die Diplomprüfung im Fach Chemie ab. Seit Juni 1999 arbeite ich im gleichen Arbeitskreis an meiner Dissertation.