

Schema 1. a) kat. Pd(PPh₃)₄, THF, Morpholin (98%). b) THF, 2 N HCl (1:1). c) THF, Li-Selectrid, -70 °C (78%). d) *t*BuOH, KO^tBu, 70 °C, 2 h (86%). e) Zimtsäure, Dicyclohexylcarbodiimid, 4-Dimethylaminopyridin, Toluol, 80 °C (70%). f) NaBH₄, Citronensäure, CH₃OH, 3 min (72%); 6b: 30 min Reaktionszeit; 6c: Acetanhydrid, Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin. g) OsO₄, *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid, Pyridin, 1 h (70%). Spektroskopische und physikalische Daten der Verbindungen 6a, c und 7 siehe Tabelle 1.

die Isomerisierung über eine Enolatbildung. Der C-13- α -Alkohol läßt sich problemlos in den Zimtsäureester 5 überführen. Die regio- und stereoselektive Reduktion des sterisch besser zugänglichen C-10-Ketons gegenüber dem C-2-Keton gelingt mit Natriumborhydrid/Citronensäure, wobei nach kurzer Zeit ausschließlich der gewünschte α -Alkohol 6a gebildet wird. Bei längeren Reaktionszeiten erhält man neben 6a das Diol 6b, dessen stereochemische Zuweisung durch NMR-Experimente auf der Stufe des Diacetats 6c eindeutig möglich ist. Durch ¹H, ¹H-korrelierte 2D-NMR-Spektren konnte die chemische Verschiebung aller relevanten Protonen zweifelsfrei festgelegt werden. Die NOE-Differenzspektren belegen die räumliche Nähe von H-3 und H-10, H-13 und CH₃-15, H-2 und H-4 sowie von H-2 und H-14. Die Kopplungskonstanten von H-2, H-3, H-10 und H-13 entsprechen den nach der Karplus-Gleichung aus den Diederwinkeln ermittelten Werten. Die isolierte Verbindung 6a ist hingegen unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht in das Diol überführbar. Dieser Befund läßt sich mit einer transannularen Reduktion des C-2-Ketons durch einen C-10-Alkoxyborhydrid erklären. Die *cis*-Hydroxylierung von 6a mit Osmiumtetroxid liefert ein 1:1-Gemisch zweier leicht trennbarer Diastereomere 7. Die relative Anordnung der Stereozentren zwischen der Esterseitenkette und dem Tricyclus ließ sich nicht festlegen; eine Kristallstrukturanalyse war bisher nicht möglich.

Beide Diastereomere 7 wurden einem in-vitro-Tubulintest unterzogen^[7]. Das im Laufmittelsystem Dichlormethan/Methanol auf Kieselgel unpolare Diastereomer hemmt die Depolymerisation des Tubulins und ist damit unseres Wissens das erste Syntheseprodukt mit einer taxolanalogen Wirkung. Dieses Resultat belegt, daß auch weniger hochfunktionalisierte Taxolderivate von Interesse sein könnten. Eine

Tabelle 1. Ausgewählte Daten von 6a, 6c, 7.

| | |
|---|--|
| <p>6a: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (s, CH₃), 1.23 (s, CH₃), 1.34 (m, 1H), 1.49 (m, 1H), 1.59 (m, 9-H, 2H), 1.71 (m, 5H), 1.86 (m, 11-H, 12-Hα, 2H), 1.98 (ddd, J = 16.5, J = 4.0, J = 2.0 Hz, 14-H, 1H), 2.32 (d, breit, J = 9.0 Hz, 1-H, 1H), 2.42 (ddd, J = 11.0, J = 11.0, J = 5.5 Hz, 9-H, 1H), 2.45 (dt, J = 16.5, J = 8.5 Hz, 14-H, 1H), 2.62 (ddd, J = 16.5, J = 10.0, J = 8.0 Hz, 12-Hβ, 1H), 3.16 (td, J = 11.0, J = 3.5 Hz, 3-H, 1H), 4.11 (ddd, J = 10.5, J = 4.0, J = 2.0 Hz, 10-H, 1H), 5.51 (m, 13-H, 1H), 6.45 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 7.39 (m, 3H), 7.51 (m, 2H), 7.71 (d, J = 16.0 Hz, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 25.4 (CH₂), 26.4 (CH₂), 27.1 (CH₂), 28.0 (CH₃), 30.1 (CH₂), 32.0 (CH₂), 34.8 (C), 35.4 (CH₃), 38.5 (CH), 40.3 (CH₂), 48.7 (CH), 49.1 (CH), 57.6 (CH), 66.9 (CH), 74.3 (CH), 118.2 (CH), 128.1 (CH), 129.0 (CH), 130.6 (CH), 134.2 (C), 145.3 (CH), 166.2 (C), 218.4 (C).</p> <p>6c: Fp = 150–152 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (s, CH₃), 1.07–1.22 (m, 3H), 1.35 (m, H-9α, 1H), 1.40 (s, CH₃), 1.45–1.60 (m, 5H), 1.61–1.71 (m, H-12α, H-14α, H-8, H-11, 4H), 2.02 (m, H-1, 1H), 2.04 (s, COCH₃), 2.05 (s, COCH₃), 2.22 (t, breit, J = 9.6 Hz, H-3, 1H), 2.33 (dt, J = 16.0, J = 6.8 Hz, H-12β, 1H), 2.45 (ddd, J = 16.0, J = 9.6, J = 7.2 Hz, H-14β, 1H), 2.80 (breit, H-9β, 1H), 4.80 (d, J = 5.0 Hz, H-2, 1H), 5.30 (m, H-13, 1H), 5.43 (dd, breit, J = 9.6, J = 6.4 Hz, H-10, 1H), 6.44 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 7.38 (m, 3H), 7.59 (m, 2H), 7.85 (d, J = 16.0 Hz, 1H). Die stereochemische Zuweisung erfolgte durch NOE-Experimente.</p> <p>7 (biologisch aktiv): ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (s, CH₃), 1.12 (m, 1H), 1.18 (s, CH₃), 1.25–1.80 (m, 11H), 1.91 (d, breit, J = 16.0 Hz, H-14, 1H), 2.31 (d, J = 9.0 Hz, H-1, 1H), 2.36–2.47 (m, H-9, H-14, H-12β, 3H), 2.63 (breit, OH, 3H), 2.97 (td, J = 11.0, J = 4.0 Hz, H-3, 1H), 3.98 (ddd, J = 10.5, J = 4.0, J = 2.0 Hz, H-10, 1H), 4.38 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 5.04 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 5.51 (m, H-13, 1H), 7.35 (m, 5H); IR (CHCl₃): ν(cm⁻¹) = 3500 (breit, OH), 1725 (C=O), 1680 (C=O).</p> | |
|---|--|

weitere Vereinfachung der Struktur und der Einfluß auf die Wirksamkeit werden von uns derzeit untersucht.

Eingegangen am 30. Oktober 1990 [Z 4260]

CAS-Registry-Nummern:

1, 33069-62-4; 2, 132203-65-7; 2 (OH statt O–CO–O–CH₂–CH=CH₂), 92695-03-9; 4, 132157-41-6; 4 (Carbonyl- statt Hydroxygruppe), 132178-08-6; 5, 132757-42-7; 5 (OH statt Ph–CH=CH–CO–O), 123483-62-5; 6a, 132157-43-8; 6b, 132157-45-0; 6c, 132157-46-1; 7a, 132157-44-9; 7b, 132203-66-8.

- a) B. Lythgoe, *Alkaloids* (Academic Press) 12 (1968) 597; b) R. W. Miller, *J. Nat. Prod.* 43 (1980) 425; c) S. Blechert, D. Guénard, *Alkaloids* (Academic Press) 39 (1990) 195.
- M. C. Wani, H. L. Taylor, M. E. Wall, P. Coggon, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2325.
- M. Suffness, G. A. Cordell, *Alkaloids* (Academic Press) 25 (1985) 6.
- Synthesen tricyclischer Taxangerüste mit Sauerstoff an C-13: C. S. Swindell, B. P. Patel, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 3; R. A. Holton, R. R. Juo, H. B. Kim, A. D. Williams, S. Harusawa, R. E. Lowenthal, S. Yagai, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6558; A. S. Kende, S. Johnson, P. Sanfilippo, J. C. Hodges, L. N. Jungheim, *ibid.* 108 (1986) 3513.
- a) V. Senilh, F. Gueritte, D. Guénard, M. Colin, P. Potier, *C.R. Acad. Sci. Ser.* 2 299 (1984) 1039; b) D. G. I. Kingston, D. R. Hawkins, L. Ovington, *J. Nat. Prod.* 45 (1982) 466.
- H. Neh, A. Kühling, S. Blechert, *Helv. Chim. Acta* 72 (1989) 101.
- Der Test erfolgte nach F. Gaskin, C. R. Cantor, M. J. Shelanski, *J. Mol. Biol.* 89 (1974) 73; wir danken Dr. D. Guénard, Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-Sur-Yvette, Frankreich, für die Durchführung der Tests.

Bolaamphiphile Polyole, eine neue Klasse amphotroper Flüssigkristalle

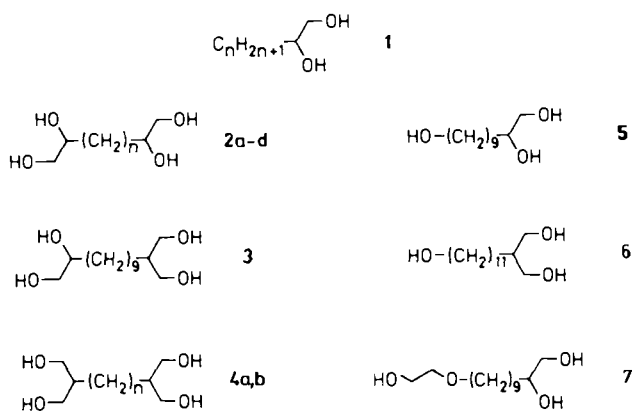
Von Frank Hentrich, Carsten Tschierske* und Horst Zschke

Amphiphile Moleküle können zu supramolekularen Systemen aggregieren. Eine wichtige Form dieser molekularen Selbstorganisation ist die Bildung flüssigkristalliner Pha-

* Dr. C. Tschierske, Dipl.-Chem. F. Hentrich, Prof. Dr. H. Zschke
Sektion Chemie, WB Organische Chemie der Universität Halle-Wittenberg
Weinbergweg 16, O-4050 Halle

sen^[1]. So weisen amphiphile *n*-Alkan-1,2-diole **1** mit einer Kettenlänge von $n \geq 5$ monotrope Mesophasen auf, die durch Wasserzugabe stabilisierbar sind^[2]. Diese Verbindungen sind strukturell verwandt mit flüssigkristallinen Kohlenhydratderivaten^[3] und können als die einfachsten Glieder dieser großen Klasse amphiphiler Mesogene angesehen werden. Wie kürzlich beschrieben, werden die flüssigkristallinen Phasen durch die Verknüpfung zweier amphiphiler Diole **1** ($n = 9$) über ihre hydrophoben Moleküleenden zum biamphiphilen (bolaamphiphilen) Tetraol **2a** drastisch stabilisiert^[4].

Wir haben nun weitere bolaamphiphile Polyole mit wesentlich kürzeren Polymethylenketten und strukturell variierten, hydrophilen Kopfgruppen synthetisiert^[5], um so deren Strukturprinzip zu verallgemeinern^[6]. Die aus polarisationsmikroskopischen und differentialkalorimetrischen (DSC) Untersuchungen erhaltenen Flüssigkristalleigenschaften der neuen Substanzen **2–7** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



Schema 1. $n = 18$ (**2a** [4]), 12 (**4b**), 9 (**2b**, **4a**), 5 (**2c**), 4 (**2d**).

Überraschend ist, daß selbst die Verbindung **2c** mit dem sehr kurzen Pentamethylenspacer zwischen den Ethan-1,2-diolgruppen noch thermotrope flüssigkristalline Eigenschaften hat, obwohl deren hypothetische Molekülhälften (Verbindung **1** mit $n = 2$ und 3) keine Mesophasen aufweisen. Deshalb sollten bolaamphiphile Polyole nicht nur als einfache, dimere, amphiphile Diole betrachtet werden, sondern als eine selbständige Klasse amphotroper Mesogene^[1,3]. Die Allgemeingültigkeit dieses Strukturkonzepts wird weiterhin durch die Variationsbreite der hydrophilen Gruppen belegt. Lediglich bei Verbindung **2d** und den symmetrischen Propan-1,3-diolderivaten **4** konnten keine Mesophasen nachgewiesen werden. Die isotropen Schmelzen der Verbindungen **4** sind nur sehr geringfügig unterkühlbar, wodurch eventuell vorhandene metastabile Mesophasen nicht zu erkennen sind. Alle anderen Verbindungen zeigen nur eine geringe Tendenz zum Kristallisieren (oft erst nach mehreren Tagen), so daß deren monotrope Mesophasen gut beobachtbar sind. Wie der Vergleich der Verbindungen belegt, steigen die Klärtemperaturen bei Verlängerung der Polymethylenkette drastisch an. Verbindung **2b** und das bolaamphiphile Triol **5** sind oberhalb des Schmelzpunktes flüssigkristallin. Die größte Mesophasenvielfalt besitzt das unsymmetrische Tetraol **3**. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze beobachtet man unter dem Polarisationsmikroskop bei 84 °C das Auftreten einer Doppelbrechung mit einer für lamellare α -Phasen typischen Fächertextur, die sich durch Scheren sehr leicht homöotrop orientieren läßt. Dies deutet auf eine Schichtstruktur hin, wobei die Einzelmoleküle in den Schichten keine Fernordnung aufweisen. Die Hydroxygruppen sollten, wie die amphiphiler Diole, über ein dynamisches Netzwerk kooperativer Wasserstoffbrücken zu plattenförmigen Aggre-

Tabelle 1. Phasenumwandlungen [a] und zugehörige Temperaturen T [°C] der bolaamphiphilen Polyole **2–7** [b]. Die Werte in Klammern entsprechen den Enthalpien ΔH [kJ mol⁻¹] [c].

| Verb. | n [d] | wasserfreie Proben | wassergesättigte Proben |
|---------------|-------|--|-------------------------|
| 2a [e] | 18 | k 87 L _β 142 L _α 145 i | L _α 166 i |
| 2b | 9 | k 110 L _β 115 i (42.4) (17.2) | L _α 59 i |
| 2c | 5 | k 77 (L _β 36) i (37.8) (7.2) | – |
| 2d | 4 | k 83 i | – |
| 3 | 9 | k 95 (L _β 43 L _β 75 L _α 84) i (58.9) (0.9) (6.2) (7.0) | L _α 41.5 i |
| 4a | 9 | k 103 i | – [f] |
| 4b | 12 | k 135 i | – [f] |
| 5 [g] | 9 | k 48 (L _β 45) L _β 70.5 i (18.2) (0.9) (11.1) | L _α 56 i |
| 6 [h] | 11 | k 89.5 (L _β 61.5 L _α 62) i (59.9) (13.2) [i] | L _α 77 i |
| 7 | 9 | k 69 (L _β 35 L _β 48) i (53.2) (2.6) (18.3) | L _α 21 i |

[a] Abkürzungen: k = kristallin (die Verbindungen weisen in Abhängigkeit von ihrer Vorgeschichte unterschiedliche Schmelztemperaturen und weitere Festfest-Umwandlungen auf; es wurden jeweils die höchsten Schmelztemperaturen angegeben); L_α, L_β = lamellare Mesophasen; i = isotrope Phase. [b] Korrekte C-H-Analysen, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren liegen vor. [c] Siehe [10]. [d] Länge der Polymethylenkette zwischen den Kopfgruppen. [e] Siehe [4]. [f] Kristallisiert aus. [g] Siehe [11]. [h] Siehe [12]. [i] Peaks nicht getrennt.

gaten verknüpft sein, die durch die konformativ beweglichen (aufgeschmolzenen) Polymethylenketten sowohl getrennt, als auch miteinander verbunden sind (L_α-Phase). Beim weiteren Abkühlen auf 75 °C ändert sich die Textur, und die Viskosität erhöht sich beträchtlich. Hier erfolgt wahrscheinlich der Übergang zu einer höher geordneten Mesophase mit steifen, parallel zueinander liegenden Polymethylenketten (L_β)^[7,8]. Beide Phasenumwandlungen haben ungewöhnlich hohe Phasenumwandlungsenthalpien. Bei 43 °C findet eine weitere Phasenumwandlung geringerer Enthalpie statt, die jedoch durch die einsetzende Kristallisation nicht genauer beobachtet werden kann.

Durch Zugabe von Wasser können die flüssigkristallinen Phasen bolaamphiphiler Polyole modifiziert werden, wobei die Mesophasen von Verbindungen mit langen Polymethylenlacern (z. B. **2a** und **6**) stabilisiert und diejenigen mit kürzeren Polymethylenketten destabilisiert werden (Tabelle 1). Die Mesophasendestabilisierung ist dabei um so ausgeprägter, je größer das Verhältnis zwischen hydrophilen und hydrophoben Strukturelementen (hydrophil-hydrophob-Balance) ist. Dies kann als Folge des Wirkens zweier gegenläufiger Einflüsse verstanden werden: Der Einbau von Wassermolekülen in den Bereich der Kopfgruppen führt zur Verstärkung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den hydrophilen Gruppen und stabilisiert die Mesophasen. Die Hydratisierung der Kopfgruppen erzwingt aber auch ein Auseinanderrücken der Polymethylenketten. Der resultierende Freiraum zwischen den Molekülen kann nur bei hinreichend langen Polymethylenketten durch deren zusätzliche Bewegungen ausgefüllt werden. Folglich beobachtet man bei den wassergesättigten Proben das Auftreten der L_α-Phase und bei kurzkettenigen Verbindungen eine Destabilisierung oder vollständige Unterdrückung flüssigkristalliner Phasen. Abbildung 1 verdeutlicht den stufenweisen Übergang vom amphiphilen Diol zum bolaamphiphilen Polyol. Bei Einführung zunehmend polarer terminaler Substituenten in den hydrophoben Molekülteil amphiphiler Diole^[9] geht die eindeutige Orientierung der Moleküle in den Doppelschichten verloren, denn diese polaren Gruppen können mit steigender Fähigkeit zur Beteiligung an Wasserstoffbrücken in wachsendem Umfang in die Netzwerke der intermolekularen

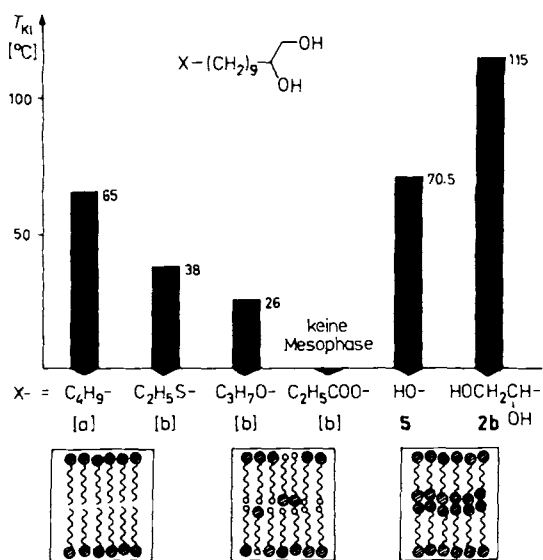


Abb. 1. Einfluß polarer Substituenten X auf die Klärtemperatur T_{Kl} [°C] amphiphiler Dirole und der stufenweise Übergang von amphiphilen Diolen zu bolaamphiphilen Polyolen. [a] siehe [2a], [b] siehe [9].

Wasserstoffbrücken eingebaut werden. Fungieren diese terminalen Substituenten lediglich als Protonenacceptoren, so unterbrechen sie die Wasserstoffbrückennetzwerke und destabilisieren dadurch die Assoziate. Ist diese terminale Gruppe jedoch sowohl Protonenacceptor als auch -donor, so kann sie gleichberechtigt in die Wasserstoffbrückennetzwerke der Kopfgruppen eingebaut werden und stabilisiert die Mesophasen zusätzlich.

Eingegangen am 31. Oktober 1990 [Z 4262]

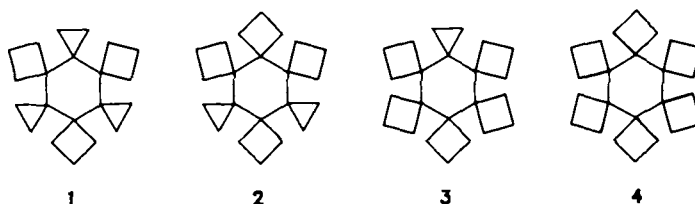
- [1] H. Kelker, R. Hatz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [2] a) C. Tschierske, G. Brezesinski, F. Kuschel, H. Zaschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect. 6* (1989) 139; b) H. van Doren, *Dissertation*, Groningen 1989.
- [3] G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 168; J. W. Goodby, M. A. Marcus, E. Chin, P. L. Finn, B. Pfannemüller, *Liq. Cryst.* 3 (1988) 1569; V. Vill, T. Böcker, J. Thiem, F. Fischer, *ibid.* 6 (1989) 349; H. van Doren, R. van der Geest, C. F. De Ruijter, R. M. Kellogg, H. Wynberg, *ibid.* 8 (1990) 109; K. Praefcke, B. Kohne, A. Eckert, J. Hempel, *Z. Naturforsch. B45* (1990) 1084; W. V. Dahlhoff, *ibid.* B42 (1987) 661; D. Baeyens-Volant, R. Fornasier, E. Szalai, C. David, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 135 (1986) 93, zit. Lit.
- [4] C. Tschierske, H. Zaschke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1013.
- [5] Die Verbindungen **2b–2d**, **3**, **5** und **7** wurden durch OsO_4 -katalysierte Dihydroxylierung entsprechender Olefine nach V. van Rheenen, R. C. Kelley, D. F. Cha, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1973 erhalten: 1, (ω -1)-Alkandiene \rightarrow **2b–2d**; 2-Hydroxymethyltridec-12-en-1-ol [12] \rightarrow **3**; Undec-10-en-1-ol \rightarrow **5**; 3-Oxatetradec-13-en-1-ol (hergestellt durch Umsetzen von 1-Bromundec-10-en mit Ethylenglycol/MeOH) \rightarrow **7**. Die Synthese der Verbindungen **4a** und **4b** erfolgte durch Reduktion von Undecan-1,1,11,11-tetracarbonsäuretetraäthylester bzw. Tridecan-1,1,13,13-tetracarbonsäuretetraäthylester mit $LiAlH_4$ in THF. Die Synthese der Verbindung **6** ist in [12] beschrieben. Die erhaltenen Polyole wurden säulenchromatographisch gereinigt ($CHCl_3$ /MeOH 95:5) und anschließend umkristallisiert (Hexan/Ethylacetat oder $CHCl_3$).
- [6] Bolaamphiphile Kohlenhydratderivate und bolaamphiphile Polyole mit zwei Kohlenwasserstoffketten: W. V. Dahlhoff, *Z. Naturforsch. B43* (1988) 1367; J.-H. Fuhrhop, D. Fritsch, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 130; A. Gulik, V. Luzzati, M. De Rosa, A. Gambacorta, *J. Mol. Biol.* 182 (1985) 13.
- [7] Erste Röntgenbeugungsuntersuchungen von Dr. S. Diele (Universität Halle-Wittenberg) bestätigen die vorgeschlagene Struktur der Mesophasen.
- [8] Auch in den homöotrop orientierten Bereichen tritt eine Doppelbrechung auf, die bei Scherung der Probe verstärkt wird. Eine nichtorthogonale Orientierung der Polymethylenketten bezüglich der Schichtebenen kann daher zunächst nicht ausgeschlossen werden.
- [9] C. Tschierske, H. Zaschke, S. Wolgast, G. Brezesinski, F. Kuschel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect. 7* (1990) 131.

- [10] Wir danken Herrn D. Löttsch und Herrn Prof. Dr. G. Heppke (Technische Universität Berlin) für die freundliche Einladung, die Messungen in ihrem Arbeitskreis durchzuführen.
- [11] K. Shishido, M. Kawanishi, K. Kondo, T. Morimoto, A. Saito, N. Fukue, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 4073.
- [12] N. Pietschmann, G. Brezesinski, C. Tschierske, H. Zaschke, F. Kuschel, *Liq. Cryst.* 5 (1989) 1697.
- [13] Amphotrope Mesogene bilden thermotrope und nach Lösungsmittelzugabe auch lyotrope, flüssigkristalline Phasen. H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 113.

Hexaspiro[3.0.3.0.3.0.3.0.3.0]tetracosan ([6.4]Rotan) **

Von Lutz Fitjer*, Karl Justus, Peter Puder, Martin Dittmer, Carla Haßler und Mathias Noltemeyer*

Vollständig substituierte Cyclohexane sind durch ein gehäuftes Auftreten von Anomalien in Struktur, Konformation und Dynamik gekennzeichnet^[1]. Beispiele dafür sind die Hexaspirane **1**^[1a], **2**^[1e] und **3**^[1e], bei denen ein schrittweiser Abbau von Alternanzen, die durch unterschiedliche Ringgrößen bedingt sind, zu einem Wechsel von einem Sessel/Twistboot-Gleichgewicht bei **1** zu einer Sesselkonformation bei **2** und **3** sowie zu einem sprunghaften Anstieg der Inversionsbarriere (Sessel-Sessel) führt (**1**: $\Delta G_{298(S/S)}^{\ddagger} = 92.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[1a], **2**: $\Delta G_{333(S/S)}^{\ddagger} = 112.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[1e], **3**: $\Delta G_{423(S/S)}^{\ddagger} = 136.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[1e]). Es war demnach zu erwarten, daß das von Alternanzen freie [6.4]Rotan **4** in einer Sesselkonformation vorliegt und die höchste Inversionsbarriere aller bisher bekannten Cyclohexane hat^[2].



In einem Modellversuch zur Synthese von **4** wurde das Tetraspiroketon **5**^[3] über eine Cyclopropylcarben-Cyclobuten-Umlagerung^[4] als Schlüsselschritt (**10** \rightarrow **11**) in [5.4]-Rotan **12** überführt. Anschließend wurde **5** homologisiert (\rightarrow **13**)^[3] und die zur Herstellung von **12** erfolgreiche Reaktionsfolge auf **13**^[5] übertragen.

Zur experimentellen Realisierung wurden **5** und **13** methyleniert (5 bzw. 10 Moläquivalente, 20 bzw. 60 h bei 130 °C) und die Produkte **6** (Flüss.)^[6] bzw. **14**^[1e] durch Kupferkatalysierte Zersetzung von Diazoessigsäuremethylester (**4** bzw. 10 Moläquivalente bei 110 °C) zu Cyclopropancarbonsäureestern umgesetzt. Hierbei entstanden das Penataspiran **7** (Fp = 65 °C)^[6] bzw. die konformationsisomeren Hexaspirane **15** (Fp = 130–134 °C)^[6,7] und **15'** (Fp = 147–151 °C)^[6,7], von denen nach chromatographischer Tren-

[*] Prof. Dr. L. Fitjer, Dipl.-Chem. K. Justus, Dipl.-Chem. P. Puder, Dr. M. Dittmer, Dipl.-Chem. C. Haßler
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen
Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Polyspirane, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 19. Mitteilung: L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *NATO Adv. Study Inst. Ser. Ser. C* 273 (1989) 431.