

Sterisch überladene Cyclohexane, 5^{1,2)}

Synthese, Konformation und Dynamik von 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Decamethylspiro[2.5]octan und Dodecamethylcyclohexan

Detlef Wehle, Hans-Jörg Scheuermann und Lutz Fitjer*

Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 20. Mai 1986

Synthese, Konformation und Dynamik der Titelverbindungen **3** und **4** werden beschrieben. Die Ketone **5**, $m = 2$ und **5**, $m = 3$ wurden zunächst in die Spirane **8**, $m = 2$ bzw. **8**, $m = 3$ (\equiv **3**) übergeführt. Katalytische Hydrierung lieferte dann **9** und **10** bzw. **4** und **11**. **3** und **4** liegen in einer Sesselkonformation vor. Die Aktivierungsparameter der Sessel-Sessel-Inversion wurden bei **3** über eine Analyse der ^{13}C -DNMR-Spektren nach der Koaleszenztemperaturmethode, bei **4** über eine Bandenformanalyse der ^1H -DNMR-Spektren ermittelt. Danach ergaben sich folgende Werte: **3**: $\Delta G_{373}^\ddagger = 16.3 \pm 0.5$ kcal/mol; **4**: $\Delta H^\ddagger = 15.6 \pm 0.2$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -5.6 \pm 0.6$ cal/mol \cdot grd, $\Delta G_{298}^\ddagger = 17.3 \pm 0.4$ kcal/mol. Die unerwartet niedrigen Inversionsbarrieren von **3** und **4** werden diskutiert.

Sterically Crowded Cyclohexanes, 5^{1,2)}

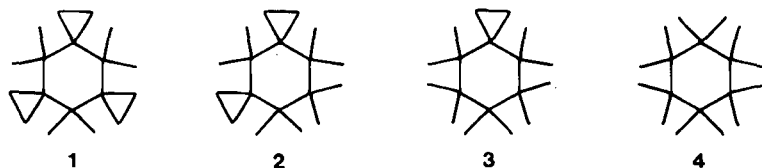
Synthesis, Conformation and Dynamics of 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Decamethylspiro[2.5]octane and Dodecamethylcyclohexane

Synthesis, conformation and dynamics of the title compounds **3** and **4** are described. Ketones **5**, $m = 2$ and **5**, $m = 3$ were first transformed to spiranes **8**, $m = 2$ and **8**, $m = 3$ (\equiv **3**), respectively. Catalytic hydrogenation then yielded **9** and **10**, and **4** and **11**, respectively. Both **3** and **4** adopt a chair conformation. The activation parameters of the chair-to-chair interconversion of **3** were determined by analysis of the ^{13}C DNMR spectra using the coalescence method, those of **4** by bandshape analysis of the ^1H DNMR spectra. The results were as follows: **3**: $\Delta G_{373}^\ddagger = 16.3 \pm 0.5$ kcal/mol; **4**: $\Delta H^\ddagger = 15.6 \pm 0.2$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -5.6 \pm 0.6$ cal/mol grd, $\Delta G_{298}^\ddagger = 17.3 \pm 0.4$ kcal/mol. The unexpectedly low inversion barriers of **3** and **4** are discussed.

Nach einer früher geäußerten Vermutung³⁾ sollten per(cyclo)alkylierte Cyclohexane mit einer Folge von Substituenten stark alternierender Öffnungswinkel (z.B. **1**) in einer Twist-bootkonformation, per(cyclo)alkylierte Cyclohexane mit einer Folge von Substituenten identischer Öffnungswinkel dagegen (z.B. **4**) in einer Sesselkonformation vorliegen. Ein schrittweiser Abbau der Alternanzen von **1**, wie er etwa in der Reihe **1** \rightarrow **2** \rightarrow **3** \rightarrow **4** realisiert ist, hätte demnach spätestens beim Übergang zu **4** mit einem Wechsel von einer Twist-bootkonformation zu einer Sesselkonformation verbunden sein müssen.

Wie kürzlich berichtet⁴⁾, liegen **1** und **2** tatsächlich in einer Twistbootkonformation vor. Wir haben nunmehr auch **3** und **4** hergestellt und gefunden, daß der vermutete Wechsel zu einer Sesselkonformation bereits beim Übergang zu **3** eintritt.

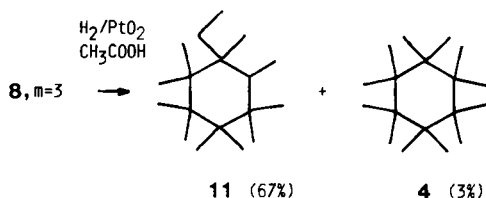
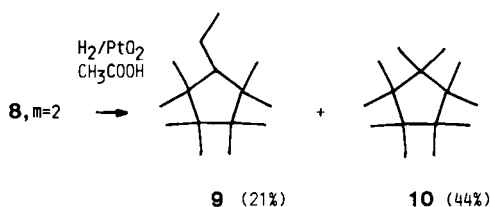
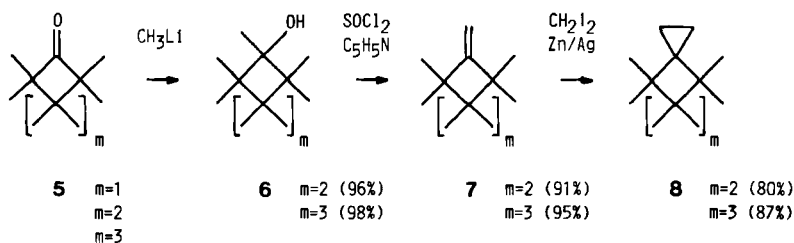
Schema 1



Synthese von **3** und **4**

Mangelnde Selektivität im Erstschrift der Hydrierung von **1**⁴⁾ ließen den Plan einer Synthese von **3** und **4** über eine partielle bzw. erschöpfende Hydrierung von **1** als nicht realisierbar erscheinen. Wir haben deshalb die Zahl der zu hydrierenden Cyclopropanringe auf einen beschränkt und eine unabhängige Synthese für **3** entwickelt. Grundlage dieser Synthese war ein Verfahren zur Homologisierung von Hexamethylcyclobutanon (**5**, $m = 1$) zu Octamethylcyclopentanon (**5**,

Schema 2



$m = 2$) und Decamethylcyclohexanon (**5**, $m = 3$), über das wir kürzlich berichteten¹⁾.

Octamethylcyclopentanon (**5**, $m = 2$) diente uns als Modellverbindung für die geplante Überführung von **5**, $m = 3$ in die Titelerbindungen **3** (\equiv **8**, $m = 3$) und **4**. Addition von Methyllithium, Eliminierung mit Thionylchlorid in Pyridin und Cyclopropanierung mit einem hohen Überschuß an Diiodmethan/Zink/Silber⁵⁾ (**5**, $m = 2 \rightarrow$ **6**, $m = 2 \rightarrow$ **7**, $m = 2 \rightarrow$ **8**, $m = 2$) lieferten das Monospiran **8**, $m = 2$, nachfolgende Hydrierung über Platindioxid in Eisessig (1.1 at H_2 , 16 h/50°C)⁶⁾ führte zu Decamethylcyclopentan **10** (44%) und 1-Ethyl-2,2,3,3,4,4,5,5-octamethylcyclopentan (**9**) (21%) als einzigen Produkten. Die Möglichkeit einer erfolgreichen Synthese und Hydrierung von **3** (\equiv **8**, $m = 3$) erschien danach als durchaus gegeben.

Tatsächlich ließ sich auch Decamethylcyclohexanon (**5**, $m = 3$) problemlos in das zugehörige Monospiran **3** (\equiv **8**, $m = 3$) überführen (**5**, $m = 3 \rightarrow$ **6**, $m = 3 \rightarrow$ **7**, $m = 3 \rightarrow$ **8**, $m = 3$), jedoch lieferte die Hydrierung über Platindioxid in Eisessig (1.1 at H_2 , 120 h/50°C)⁶⁾ jetzt überwiegend das umgelagerte 1-Ethyl-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-decamethylcyclohexan (**11**) (67%) und nur geringe Mengen (3%) des gesuchten Dodecamethylcyclohexans (**4**). Von den Hydrierprodukten gaben sich **4**, **9** und **10** allein schon auf Grund ihrer Symmetrie zu erkennen, dagegen mußten zur Ermittlung der Struktur von **11** Konnektivitätsstudien⁷⁾ durchgeführt werden. Die Konfiguration an den Chiralitätszentren von **11** ist nicht bekannt. Bezüglich des Bildungsmechanismus verweisen wir auf Parallelen zum Erstschrift der Hydrierung von **1**⁴⁾.

Konformation und Dynamik von **3**

Zur Bestimmung der Konformation und Dynamik von **3** haben wir die Temperaturabhängigkeit seiner 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren herangezogen (Abb. 1). Das 1H -NMR-Spektrum (200 MHz, symm. $C_2D_2Cl_4$, C_2HDCl_4 int.⁸⁾) bzw. CD_2Cl_2 , $CHDCl_2$ int.⁸⁾) zeigt im Gebiet schnellen Austausches (+145°C) ein Singulett (■) für die Protonen des Cyclopropanringes [$\delta = 0.61$ (4H)] sowie drei Singuletts (○/□/●) für die Protonen der Methylgruppen [$\delta = 1.05$ (12H), 1.14 (12H), 1.25 (6H)] und ist damit mit einer schnell invertierenden Sesselkonformation *S* und/oder Twistbootkonformation *TB* in C_1 - oder C_2 -Symmetrie vereinbar. Im Gebiet langsamen Austausches (−60°C) finden sich ein $AA'BB'$ -System (■ ■) für die Protonen des Cyclopropanringes [$\delta = 0.43$ (4H)] sowie sechs Singuletts (○/○/□/□/●/●) für die Protonen der Methylgruppen [$\delta = 0.56$ (6H), 0.90 (6H), 0.93 (3H), 1.01 (6H), 1.16 (6H), 1.20 (3H)]. Zahl und Intensität der Methylresonanzen sind nur mit einem Übergang in eine fixierte Sesselkonformation *S* vereinbar, da bei einem Übergang in eine fixierte Twistbootkonformation *TB* mit C_2 -Symmetrie fünf Methylresonanzen mit einer Intensität von je 6H, bei einem Übergang in eine solche mit C_1 -Symmetrie dagegen zehn Methylresonanzen mit einer Intensität von je 3H hätten auftreten müssen.

Die hier getroffene Zuordnung wird durch die ^{13}C -NMR-Spektren (50.3 MHz, 1,3-Dimethoxybenzol, $[D_{18}]Cyclosilan$ int.⁸⁾, bzw. $[D_8]Dioxan$ int.⁸⁾, Abb. 1) be-

stättigt. Wie für eine schnell invertierende Sessel- und/oder Twistbootkonformation zu erwarten, finden sich im Gebiet schnellen Austausches ($+186^{\circ}\text{C}$) neben vier Resonanzen für die quartären Kohlenstoffatome ($\delta = 28.02, 41.79, 44.00, 45.11$) lediglich drei Resonanzen ($\square/\bullet/\circ$) für die Methylgruppen ($\delta = 23.72, 25.62, 26.05$)

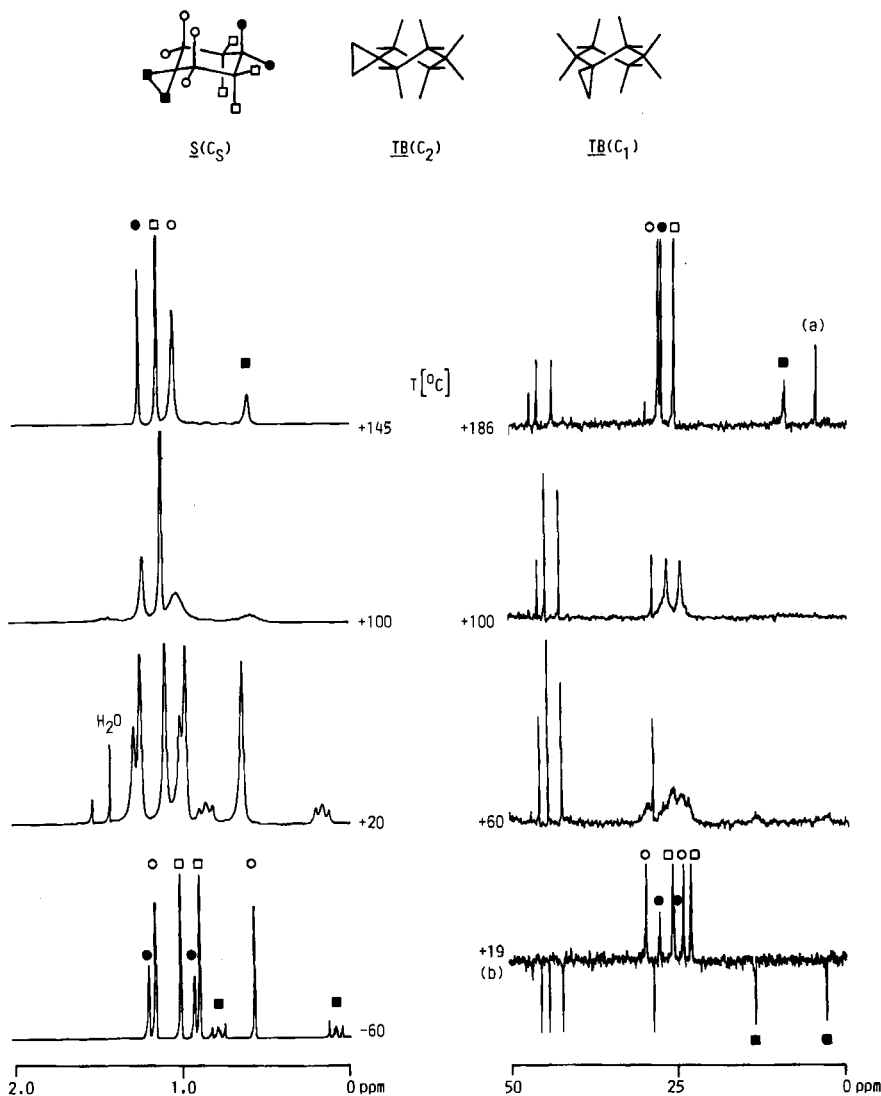


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [200 MHz, symm. $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, C_2HDCl_4 int.⁸⁾ ($+145/+100^{\circ}\text{C}$) bzw. CD_2Cl_2 , CHDCl_2 int.⁸⁾ ($+20/-60^{\circ}\text{C}$)] und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren [50.3 MHz, 1,3-Dimethoxybenzol, $[\text{D}_8]$ Cyclosilan int.⁸⁾ ($+186^{\circ}\text{C}$) bzw. $[\text{D}_8]$ Dioxan int.⁸⁾ ($+100/+60/+19^{\circ}\text{C}$)] von 3 bei verschiedenen Temperaturen; (a) $[\text{D}_8]$ Cyclosilan⁸⁾, (b) APT-Spektrum⁹⁾: CH_3/CH positiv, CH_2/C_q negativ

und eine Resonanz (■) für die Methylengruppen ($\delta = 7.33$). Im Gebiet langsamen Austausches dagegen ($+19^\circ\text{C}$) stehen den unverändert vier Resonanzen für die quartären Kohlenstoffatome ($\delta = 28.57, 41.94, 43.90, 45.10$) nunmehr sechs Resonanzen (□□/●●/○○) für die Methylgruppen ($\delta = 23.11, 24.16, 25.57, 25.81, 27.71, 29.66$) und zwei Resonanzen (■■) für die Methylengruppen ($\delta = 2.93, 13.45$) gegenüber. Auch dieser Befund ist nur mit einem Übergang in eine fixierte Sesselkonformation *S* vereinbar, da beim Übergang in eine fixierte Twistbootkonformation *TB* entweder fünf Resonanzen für die Methylgruppen und eine Resonanz für die Methylengruppen (C_2 -Symmetrie) oder zehn Resonanzen für die Methylgruppen und zwei Resonanzen für die Methylengruppen (C_1 -Symmetrie) hätten auftreten müssen.

Zur Bestimmung der Freien Energie der Aktivierung der Sessel-Sessel-Inversion haben wir die Koaleszenz der ^{13}C -Resonanzen der Methylgruppen herangezogen (Abb. 1). Aus der Koaleszenztemperatur ($+100 \pm 10^\circ\text{C}$) und der zugehörigen Frequenzdifferenz (529.3 Hz) errechnet sich über die *Gutowsky-Holm*-Beziehung und die *Eyring*-Gleichung ein Wert von $\Delta G_{373}^\ddagger = 16.3 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$. Eine Bestimmung sämtlicher Aktivierungsparameter über eine Bandenformanalyse austauschverbreiterter ^{13}C -NMR-Spektren spezifisch ^{13}C -markierten Materials ist geplant.

Konformation und Dynamik von 4

Auch Dodecamethylcyclohexan (**4**) liegt bei Raumtemperatur in einer fixierten Sesselkonformation vor. Dies zeigt sich im hochaufgelösten ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, symm. $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, C_2HDCl_4 int.⁸⁾, $+12^\circ\text{C}$, Abb. 2) durch das Auftreten von zwei intensitätsgleichen Quartetts bei $\delta = 0.98$ und 1.19 ($^4J_{\text{HH}} = 0.74 \text{ Hz}$) sowie im niederaufgelösten ^1H -NMR-Spektrum (79.6 MHz, symm. $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, C_2HDCl_4 int.⁸⁾, 1.2°C , Abb. 3) durch das Auftreten von zwei intensitätsgleichen Singulettts an gleicher Stelle. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum (ohne Abb.) ist nur mit einer bei Raumtemperatur fixierten Sesselkonformation *S* (D_{3d} -Symmetrie) vereinbar. Es zeigt nämlich lediglich drei Resonanzen bei $\delta = 25.14, 27.40$ und 44.18 , die in dieser Reihenfolge den Kohlenstoffatomen der axialen und äquatorialen Methylgruppen¹⁰⁾ sowie den quartären Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind.

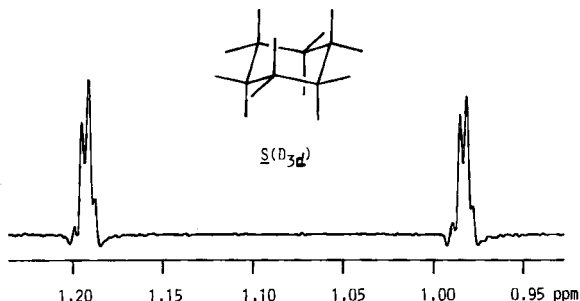


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, symm. $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, C_2HDCl_4 int.⁸⁾, $+12^\circ\text{C}$) von **4**

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter der Sessel-Sessel-Inversion haben wir aus Gründen der Datenübertragung und einer genaueren Temperaturkontrolle die niederaufgelösten ^1H -NMR-Spektren im Temperaturbereich von $+1.2$ bis $+77.5^\circ\text{C}$ herangezogen und mit dem Programm DNMR 5⁽¹¹⁾ analysiert. Allerdings war hier zu beachten, daß Bandenformanalysen von Systemen mit nicht aufgelösten Kopplungen und geringen Frequenzdifferenzen zwischen den austauschenden Kernen nur dann verlässliche Aktivierungsparameter liefern, wenn die Kopplungskonstanten sowie eine mögliche Abhängigkeit der Differenz der chemischen Verschiebungen von der Temperatur in die Analyse mit einbezogen werden⁽¹²⁾. Wir haben deshalb für den vorliegenden Fall eines A_3B_3 -Systems die Kopplungskonstante ($^4J_{\text{HH}} = 0.74 \text{ Hz}$) dem hochaufgelösten ^1H -NMR-Spektrum entnommen und darüber hinaus durch Messungen im Temperaturbereich von -20 bis 0°C sichergestellt, daß die Differenz der chemischen Verschiebungen ($\Delta\nu_{\text{AB}} = 16.9 \text{ Hz}$,

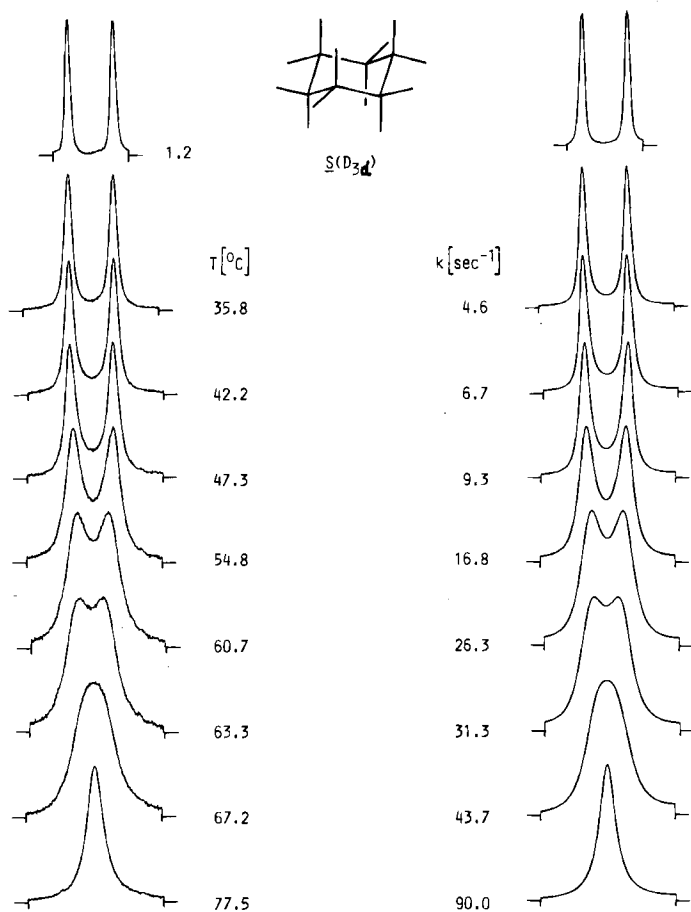


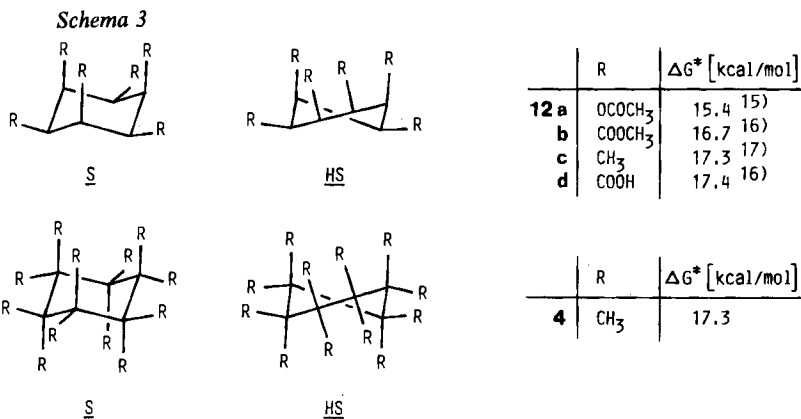
Abb. 3. Beobachtete (79.6 MHz, symm. $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, C_2HDCl_4 int.⁸⁾) und berechnete Bandenformen der ^1H -NMR-Spektren von 4 bei verschiedenen Temperaturen

digitale Auflösung 0.1 Hz) als konstant angenommen werden konnte. Die statischen Parameter (chemische Verschiebungen und Relaxationszeiten) erhielten wir aus dem bei $+1.2^{\circ}\text{C}$ aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum. Sie wurden als temperaturunabhängig angenommen und zur Analyse der Hochtemperaturspektren durchgängig verwendet.

Die experimentellen und berechneten Spektren sowie die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten finden sich in Abb. 3. Nach graphischer Auswertung auf der Grundlage der Eyring-Gleichung mit dem Programm ACTPAR¹³⁾ ergeben sich für die Aktivierungsparameter der Sessel-Sessel-Inversion von **4** folgende Werte: $\Delta H_{S/S}^{\ddagger} = 15.6 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta S_{S/S}^{\ddagger} = -5.6 \pm 0.6 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$. Die freie Energie der Aktivierung berechnet sich hieraus zu $\Delta G_{298(S/S)}^{\ddagger} = 17.3 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}$.

Diskussion

Cyclohexane liegen im allgemeinen als Gleichgewichte schnell invertierender Sesselkonformationen mit Inversionsbarrieren von 9–12 kcal/mol vor¹⁴⁾. Ausnahmen bilden die *all-cis*-konfigurierten Cyclohexane **12a–d**^{15–17)}, die beim Übergang von der Sesselkonformation *S* in die Halbsesselkonformation *HS* eine einfach ekliptische Stellung nicht vermeiden können und demgemäß mit 15.4–17.4 kcal/mol^{15–17)} deutlich erhöhte Inversionsbarrieren zeigen.



Vor diesem Hintergrund war zu erwarten, daß Dodecamethylcyclohexan (**4**), das ja im Übergangszustand *HS* der Sessel-Sessel-Inversion eine doppelt ekliptische Stellung durchlaufen muß, eine gegenüber den Cyclohexanen **12a–d** nochmals deutlich erhöhte Inversionsbarriere zeigen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn mit $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 17.3 \text{ kcal/mol}$ wird die Inversionsbarriere von *all-cis*-1,2,3,4,5,6-Hexamethylcyclohexan (**12c**) ($\Delta G_{333}^{\ddagger} = 17.3 \text{ kcal/mol}$ ¹⁷⁾) gerade eben erreicht. Dies bedeutet, daß die sechs zusätzlichen Methylgruppen in **4** den Grund- und den Übergangszustand in gleichem Maße destabilisiert haben müssen.

Eine mögliche Erklärung für diesen ungewöhnlichen Befund liefert die Kristallstruktur von **12c**¹⁸⁾ (Abb. 4): 1,3-diaxiale Wechselwirkungen werden hier offen-

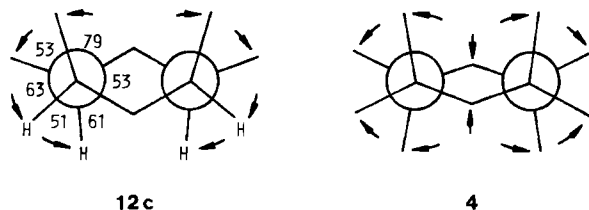


Abb. 4. Grundzustandsgeometrie von **12c**¹⁸⁾ und vermutete Grundzustandsgeometrie von **4** in Newman-Projektion

sichtlich dadurch minimiert, daß die betreffenden Methylgruppen nach außen abgebogen werden. Dieser Reflexeffekt¹⁹⁾ führt zwar zur Mitnahme der äquatorial ständigen Methylgruppen sowie aller Methinprotonen, jedoch keineswegs zu einer Abflachung des Cyclohexanringes selbst (Diederwinkel 53°). Es erscheint uns jedoch als sicher, daß eine solche Energieminimierung für die Sesselkonformation von **4** nicht mehr in Frage kommt (Abb. 4). Hier sollte der Reflexeffekt zu einer Beugung aller Methylgruppen in Richtung auf die Ringebene und damit auch zu einer Abflachung des Cyclohexanringes selbst führen. Wir glauben, daß die hierdurch bewirkte Spannung zusammen mit den in **12c** nicht vorhandenen 1,2-di-äquatorialen Wechselwirkungen sehr wohl für die beobachtete vollständige Kompensation der Erhöhung der Energie des Übergangszustandes verantwortlich sein könnte und führen ähnliche Argumente auch für die Struktur und Dynamik von **3** ($\Delta G_{373}^\ddagger = 16.3$ kcal/mol) ins Feld. In diesem Zusammenhang erscheint interessant, daß eine molekülmechanische Untersuchung²⁰⁾ **4** tatsächlich eine stark abgeflachte Sesselkonformation (Diederwinkel 44°) zuweist. Leider haben wir bisher weder von **3** noch von **4** kristallographisch brauchbare Kristalle erhalten, so daß ein direkter Nachweis der vermuteten Strukturanomalien noch aussteht.

Abschließend sei noch auf die stark negative Aktivierungsentropie der Sessel-Sessel-Inversion von **4** ($\Delta S_{298}^\ddagger = -5.6 \pm 0.6$ cal/mol · grd) hingewiesen. Sie bestätigt erneut²¹⁾, daß die Übergangszustände der Sessel-Sessel-Inversion per(cyclo)alkylierter Cyclohexane eine wohldefinierte Geometrie besitzen müssen und keineswegs, wie dies bei niedersubstituierten Cyclohexanen berechtigt geschieht, als pseudorotierend angesehen werden können. Auch dieses Ergebnis wird durch die bereits erwähnte molekülmechanische Untersuchung²⁰⁾ richtig wiedergegeben ($\Delta S_{298}^\ddagger = -4.82$ cal/mol · grd).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Personal- und Sachmittel (Projekt Fi 191/7-1) sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* (H.-J. S.) und der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* (D. W.) für die Gewährung von Stipendien.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 und 298. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM-360, FT-80 A, XL-100 und XL-200. — ¹³C-NMR-Spektren: Varian FT-80 A, XL-100 und XL-200. — Die Multiplizitäten wurden, soweit angegeben, mit den in Lit.^{9,22)} angegebenen Techniken bestimmt. — Massenspektren: Varian MAT 311 A und 731. — Gaschromatographische

Trennungen: Varian 920, Intersmat IGC 16 und Carlo Erba FTV 2450. — Integrationen: Spectra Physics Autolab System I. — Säulenchromatographische Trennungen: Fraktions-sammler ISCO 1850. — R_F -Werte: DC-Fertigfolien Polygram SIL G/UV₂₅₄, Macherey & Nagel; Anfärbung mit 3.5proz. Molybdätophosphorsäure, Merck. — Schmelzpunkte: Büchi-Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli und Mikroheiztisch der Fa. Reichert. — Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1,2,2,3,3,4,4,5,5-Nonamethylcyclopentanol (6, $m = 2$): Zu einer Lösung von 2.94 g (15.0 mmol) Octamethylcyclopentanon (5, $m = 2$)¹⁾ in 10 ml wasserfreiem Ether tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 5 min 28 ml (45 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyl-lithium in Ether, destillierte anschließend alles bis zu einer Badtemp. von 60°C Flüchtige ab und hielt noch 1 h bei dieser Temperatur. Nach dieser Zeit war die Umsetzung nach GC-Analyse [$3m \times 1/4''$ Allglassystem, 15% DC 710 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 175°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (5, $m = 2$) und 1.76 (6, $m = 2$)] eines Probehydrolysates quantitativ. Man verdünnte mit 60 ml Ether, hydrolysierte vorsichtig mit 10 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, wusch die organische Phase mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 50°C/12 Torr) und erhielt so 3.06 g (96%) rohes 6, $m = 2$ als schwach gelben Feststoff [Reinheit 95% (GC)]. Zur Analyse wurde eine Probe in Ether aufgenommen und gaschromatographisch gereinigt. Farbloser Feststoff vom Schmp. 108°C. Es sei darauf hingewiesen, daß sich bei dem Versuch einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Pentan 7, $m = 2$ bildete; gleiches beobachteten wir bei dem Versuch einer gaschromatographischen Rückgewinnung aus Chloroform. — IR (KBr): 3630 cm^{-1} (OH). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS int.): $\delta = 0.87$ (s, 6H), 0.90 (s, 6H), 0.97 (s, 12H), 1.05 (s, 3H), 1.27 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 21.95, 22.44, 25.09, 26.06, 26.27, 47.34, 49.42, 86.24$. — MS (70 eV): $m/z = 212$ (2%, M^+), 111 (100%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$ (212.4) Ber. C 79.18 H 13.29 Gef. C 79.12 H 13.14

1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Undecamethylcyclohexanol (6, $m = 3$): Zu einer Lösung von 2.89 g Decamethylcyclohexanon (5, $m = 3$)¹⁾ [Gehalt ca. 2.83 g (11.9 mmol)] in 10 ml wasserfreiem Ether tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 2 min 37.5 ml (60 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyl-lithium in Ether, destillierte anschließend alles bis zu einer Badtemp. von 60°C Flüchtige ab und hielt noch 30 min bei dieser Temperatur. Nach dieser Zeit war die Umsetzung nach DC-Analyse [Laufmittel Pentan/Ether (93:7), R_F -Werte: 0.47 (6, $m = 3$) und 0.40 (5, $m = 3$)] quantitativ. Man verdünnte mit 60 ml Ether, hydrolysierte vorsichtig mit 10 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, wusch nacheinander mit je 5 ml gesättigter Ammoniumchlorid- und Natriumchlorid-Lösung, extrahierte die vereinigten wäßrigen Phasen noch zweimal mit je 5 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Molekularsieb 3 Å, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 30°C/12 Torr) und erhielt so 2.96 g (98%) 6, $m = 3$ als farblosen Feststoff. Zur Analyse wurde eine Probe in Ether aufgenommen und gaschromatographisch gereinigt [$3m \times 1/4''$ Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 200°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (7, $m = 3$) und 1.93 (6, $m = 3$)]. Unter den angegebenen Bedingungen wurden 10% 6, $m = 3$ zu 7, $m = 3$ dehydratisiert (festgestellt durch Reinjektion von reinem 6, $m = 3$). Dies beeinträchtigte die Reinheit von 6, $m = 3$ jedoch nicht. Farbloser Feststoff vom Schmp. >300°C (Kapillare). — IR (CCl_4): 3633 cm^{-1} (OH). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS int.): $\delta = 0.95$ –1.35 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.26, 24.33, 24.51, 25.37, 26.88, 27.55, 43.33, 43.89, 45.12, 81.75$. — MS (70 eV): $m/z = 254$ (1%, M^+), 239 (11, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 86 (100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}$ Ber. 254.2609 Gef. 254.2609 (MS)

1,1,2,2,3,3,4,4-Octamethyl-5-methylencyclopentan (7, $m = 2$): Zu einer Lösung von 2.24 g 6, $m = 2$ [Gehalt ca. 2.12 g (10.0 mmol)] in 15 ml wasserfreiem Pyridin tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 10 min bei 0°C 2.50 g (21.0 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid und rührte anschließend unter Eiskühlung weiter. Man verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [3m \times 1/4" Allglassystem, 15% DC 710 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 175°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (7, $m = 2$) und 3.13 (6, $m = 2$)] und brach nach 30 min ab (vollständiger Umsatz nach GC). Man versetzte mit 30 ml Pentan, hydrolysierte unter Eiskühlung mit 50 ml Wasser, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 15 ml Pentan, wusch die vereinigten organischen Phasen einmal mit 10 ml 0.1 M HCl und zweimal mit je 10 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung, trocknete über Molekularsieb 3 Å, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 25°C/12 Torr) und chromatographierte den Rückstand (2.2 g schwach gelbes Öl) an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Pentan (Säule 50 \times 2.5 cm). Man vereinigte alle 7, $m = 2$ enthaltenden Eluate, zog das Elutionsmittel ab und erhielt so 1.77 g (91%) reines 7, $m = 2$ als farblosen Feststoff vom Schmp. 72–74°C. — IR (KBr): 3075, 3040–2840 (CH), 1640 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 0.87$ (s, 12H), 1.07 (s, 12H), 4.83 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 23.82, 29.61, 46.86, 46.99, 102.69, 173.30$. — MS (70 eV): $m/z = 194$ (0.1%, M^+), 179 (5, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 111 (71), 110 (98), 95 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}$ (194.4) Ber. C 86.52 H 13.48 Gef. C 86.53 H 13.53

1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-Decamethyl-6-methylencyclohexan (7, $m = 3$): Zu einer Lösung von 2.74 g 6, $m = 3$ [Gehalt ca. 2.69 g (10.6 mmol)] in 35 ml wasserfreiem Pyridin tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 15 min bei –5°C 2.56 g (21.5 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid und rührte anschließend unter Eiskühlung weiter. Man verfolgte die Umsetzung dünnsschichtchromatographisch [Laufmittel Pentan/Ether (93:7), R_F -Werte: 0.47 (6, $m = 3$) und 0.65 (7, $m = 3$)], ließ nach 3 h auf +20°C erwärmen und brach nach weiteren 1.5 h ab (vollständiger Umsatz nach DC). Man versetzte mit 70 ml Hexan, hydrolysierte unter Eiskühlung mit 100 ml Wasser, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 30 ml Hexan, wusch die vereinigten organischen Phasen einmal mit 10 ml 0.1 M HCl und zweimal mit je 10 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung, trocknete über Molekularsieb 3 Å, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 40°C/12 Torr) und chromatographierte den Rückstand (2.47 g schwach gelber Feststoff) an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Hexan (Säule 25 \times 1.6 cm). Man vereinigte alle 7, $m = 3$ enthaltenden Eluate, zog das Elutionsmittel ab und erhielt so 2.38 g (95%) rohes 7, $m = 3$ als farblosen Feststoff [Reinheit 96% (GC)]. Zur Bestimmung der präzisen Masse sowie zur Aufnahme der Spektren wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt [3m \times 1/4" Allglassystem, 15% OV 101 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 200°C]. Farbloser Feststoff vom Schmelzintervall 272–276°C (Kapillare). — IR (KBr): 1620 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.90$ (s, 12H), 1.08 (s, 6H), 1.17 (s, 12H), 5.00 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 23.47, 25.99, 29.80, 43.26, 44.06, 44.58, 108.06, 161.76$. — MS (70 eV): $m/z = 236$ (4%, M^+), 110 (97), 96 (96), 95 (93), 57 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}$ Ber. 236.2504 Gef. 236.2504 (MS)

4,4,5,5,6,6,7,7-Octamethylspiro[2.4]heptan (8, $m = 2$): Man bedeckte 1.40 g frisch hergestelltes Zink/Silber-Paar⁹⁾ gerade eben mit wasserfreiem Ether, versetzte mit 389 mg (2.00 mmol) 7, $m = 2$ und tropfte anschließend unter Stickstoff und Rühren 2.68 g (10.0 mmol) Diiodmethan zu. Man verfolgte die Reaktion gaschromatographisch [3m \times 1/4" Allglassystem, 15% DC 710 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 175°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (7, $m = 2$) und 1.97 (8, $m = 2$)] und hielt nach Abklingen der anfangs stark exothermen Reaktion noch solange unter Rückfluß, bis die Umsetzung vollständig

war (3h). Man verdünnte mit 10 ml Ether, hydrolysierte mit 10 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, wusch die organische Phase zweimal mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 25°C/10 Torr) und chromatographierte den Rückstand (820 mg hellrote Flüssigkeit) an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Pentan (Säule 45 × 3.5 cm). Man vereinigte alle **8**, *m* = 2 enthaltenden Eluate, zog das Elutionsmittel ab und erhielt so 334 mg (80%) reines **8**, *m* = 2 als farblosen, wachsartigen Feststoff vom Schmelzintervall 95–105°C. — IR (KBr): 3090, 3060–2860 cm^{-1} (CH). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS int.): δ = 0.35 (s, 4H), 0.77 (s, 12H), 0.92 (s, 12H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3 , TMS int.): δ = 6.97, 24.39, 26.19, 37.46, 43.43, 47.73. — MS (70 eV): *m/z* = 180 (5%, M^+ — C_2H_4), 165 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ (208.4) Ber. C 86.46 H 13.54 Gef. C 86.55 H 13.43

4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Decamethylspiro[2.5]octan (3): Man bedeckte 10.0 g frisch hergestelltes Zink/Silber-Paar⁹⁾ gerade eben mit Ether, versetzte mit 909 mg rohem **7**, *m* = 3 [Gehalt ca. 873 mg (3.69 mmol)] und tropfte anschließend unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 2 h 22.5 g (84 mmol) frisch destilliertes Diiodmethan zu. Sobald die anfangs stark exotherme Reaktion abgeklungen war (20 min), erwärmte man auf 60°C. Man verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [$2\text{m} \times 1/4''$ Allglassystem, 15% DC 550 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 200 ml H_2/min , 200°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**7**, *m* = 3), 1.42 (nicht identifiziertes Produkt) und 1.74 (**3**)] und brach unmittelbar nach beendeter Zugabe ab (96% Umsatz nach GC). Man verdünnte mit 80 ml Hexan, hydrolysierte vorsichtig mit 20 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, filtrierte durch eine Fritte, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 10 ml Hexan, wusch die vereinigten organischen Phasen einmal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung, trocknete über Molekularsieb 3 Å, zog das Lösungsmittel ab (Badtemp. 30°C/13 Torr), chromatographierte den Rückstand (1.50 g Öl) an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Hexan (Säule 26 × 1.6 cm) und erhielt so 802 mg (87%) rohes **3** als farblosen Feststoff [Reinheit 95% (GC)], der ohne weitere Reinigung zur Darstellung von **4** verwendet wurde. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt. Farbloser Feststoff vom Schmp. > 300°C (Kapillare). — IR (KBr): 3095, 3060–2860 cm^{-1} (CH). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , CHDCl_2 int.⁸⁾, –60°C): δ = 0.43 (AA'BB', 4H), 0.56 (s, 6H), 0.90 (s, 6H), 0.93 (s, 3H), 1.01 (s, 6H), 1.16 (s, 6H), 1.20 (s, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, 1,3-Dimethoxybenzol, [D_8]Dioxan int.⁸⁾, +19°C): δ = 2.93, 13.45 (C_{sek}), 23.11, 24.16, 25.57, 25.81, 27.61, 29.66 (C_{prim}), 28.57, 41.94, 43.90, 45.10 (C_{quart}). — MS (70 eV): *m/z* = 222 (12%, M^+ — C_2H_4), 151 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}$ (250.5) Ber. C 86.32 H 13.68 Gef. C 86.31 H 13.70

1-Ethyl-2,2,3,3,4,4,5,5-octamethylcyclopentan (9) und Decamethylcyclopentan (10): Zu einer Lösung von 220 mg (1.05 mmol) **8**, *m* = 2 in 15 ml Eisessig gab man 200 mg Platindioxid und hydrierte 16 h bei 50°C und einem Wasserstoffdruck von 1.1 at in einer Schüttelapparatur. Zu diesem Zeitpunkt enthielt das Reaktionsgemisch nach GC-Analyse [$3\text{m} \times 1/4''$ Allylglassystem, 15% DC 710 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 175°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**9**), 1.17 (**8**, *m* = 2) und 1.43 (**10**)] 21% **9**²³⁾, 35% **8**, *m* = 2²³⁾ und 44% **10**. Man dekantierte vom Katalysator, wusch einmal mit 2 ml Eisessig, versetzte mit 50 ml Wasser, extrahierte dreimal mit je 10 ml Pentan, wusch die vereinigten Extrakte einmal mit 10 ml Wasser, trocknete über Molekularsieb 3 Å, engte im Rotationsverdampfer ein und trennte **9** und **10** präparativ gaschromatographisch ab.

9: Schmp. 76–82°C. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS int.): δ = 0.7–1.5 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3 , TMS int.): δ = 15.37, 19.70, 22.01, 23.60, 24.59, 29.53, 44.68, 47.57, 59.97. — MS (70 eV): *m/z* = 210 (0.1%, M^+), 126 (22), 111 (68), 97 (97), 84 (100).

10: Schmp. 86–90°C. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 0.90$ (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 25.95, 47.95$. — MS (70 eV): $m/z = 210$ (0.1%, M^+), 126 (24), 111 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ (210.4) Ber. C 85.63 H 14.37

9: Gef. C 85.76 H 14.30

10: Gef. C 85.66 H 14.34

Dodecamethylcyclohexan (4) und *1-Ethyl-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-decamethylcyclohexan* (11): Zu einer Lösung von 394 mg rohem 3 [Gehalt ca. 374 mg (1.49 mmol)] in 30 ml Eisessig gab man 405 mg Platindioxid und hydrierte bei 50°C und einem Wasserstoffdruck von 1.1 at in einer Schüttelapparatur. Man verfolgte die Umsetzung gaschromatographisch [2m \times 1/4" Allglassystem, 15% DC 550 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 220 ml H_2 /min, 220°C; relative Retentionszeiten: 0.62, 0.69, 0.75, 0.85 (nicht identifizierte Produkte), 0.93 (11), 1.00 (3) und 1.17 (4)], setzte nach 48 h weitere 200 mg Platindioxid zu und brach die Hydrierung nach insgesamt 120 h ab (86% Umsatz nach GC). Man dekantierte vom Katalysator, wusch zweimal mit je 4 ml Eisessig, versetzte mit 150 ml Wasser, extrahierte dreimal mit je 30 ml Hexan, trocknete die vereinigten Extrakte über Molekularsieb 3 Å, zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 75°C/14 Torr) und erhielt so 358 mg farblosen Feststoff, der nach GC-Analyse 67% 11, 12% 3 und 3% 4 enthielt. Zur Abtrennung von 3 löste man das Rohprodukt in 15 ml Chloroform, gab unter Stickstoff, Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 86 mg (0.54 mmol) Brom in 700 μl Chloroform zu, rührte 1 h unter Eiskühlung weiter, zog dann das Lösungsmittel ab (Badtemp. 25°C/15 Torr) und chromatographierte den Rückstand (gelbroter Feststoff) an Kieselgel (0.2–0.5 mm) in Pentan (Säule 12 \times 1 cm). Nach Abziehen des Elutionsmittels verblieben 330 mg farbloser Feststoff, der nach GC-Analyse 75% 11 und 3.3% 4, jedoch kein 3 mehr enthielt. 4 und 11 wurden anschließend präparativ gaschromatographisch getrennt, wobei ein beheizbarer Detektorausgang (+240°C) unbedingt erforderlich war. Verlusten durch Aerosolbildung wurde dadurch vorgebeugt, daß den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen eine mit Kieselgel gefüllte Patrone nachgeschaltet war, aus der 4 bzw. 11 durch Elution mit Pentan gewonnen wurde.

4: Schmp. 295°C (Kapillare). — IR (Gas)²⁴⁾: 3056, 3024, 2980, 1485, 1452, 1399, 1195, 1159, 1097, 1068, 1001 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, symm. $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, C_2HDCl_4 int.⁸⁾, +12°C): $\delta = 0.98$ (q, $^4J_{\text{HH}} = 0.74$ Hz, 18H), 1.19 (q, $^4J_{\text{HH}} = 0.74$ Hz, 18H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 ⁸⁾): $\delta = 25.14, 27.40, 44.18$. — MS (70 eV): $m/z = 252$ (0.2%, M^+), 126 (13), 111 (61), 84 (17), 69 (22), 57 (100).

11: Schmp. 185–192°C (Kapillare). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 0.80$ –1.05 (teilaufgelöstes m, 30H), 1.26 (s, 3H), 1.55–1.95 (m, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 10.74, 12.78, 21.58, 21.76, 22.86, 24.10, 24.48, 24.73, 25.10, 27.01, 29.77$ ($\text{C}_{\text{prim.}}$), 25.09 ($\text{C}_{\text{sek.}}$), 42.79 ($\text{C}_{\text{tert.}}$), 40.79, 43.10, 43.19, 43.95, 44.85 ($\text{C}_{\text{quant.}}$). — MS (70 eV): $m/z = 252$ (2%, M^+), 126 (11), 125 (15), 111 (61), 98 (24), 97 (49), 85 (11), 84 (26), 83 (30), 71 (24), 69 (34), 57 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ Ber. 252.2817 4: Gef. 252.2817 (MS)

11: Gef. 252.2817 (MS)

Temperaturabhängige ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen: Die Messungen wurden in 5-mm-Präzisionsröhrchen der Fa. Wilmad Glass Co. an folgenden Lösungen vorgenommen: (a) 8 mg 3 in 460 μl CD_2Cl_2 und (b) 16 mg 3 in 460 μl symm. $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $^1\text{H-NMR}$ -Messungen (200 MHz) auf einem Gerät XL-200 der Fa. Varian; (c) 60 mg 3 in 400 μl 1,3-Dimethoxybenzol und 30 μl [D_8]Dioxan sowie (d) 60 mg 3 in 400 μl 1,3-Dimethoxybenzol und 35 μl [D_{18}]Cyclosilan, $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen (50.3 MHz) auf einem Gerät XL-200 der Fa. Varian;

(e) 1.5 mg **4** in 350 μ l symm. $C_2D_2Cl_4$, 1H -NMR-Messungen (79.6 MHz) auf einem Gerät FT 80A der Fa. Varian. Die Temperaturkontrolle erfolgte bei Messungen auf dem Gerät XL-200 über ein geräteeigenes Thermoelement (max. Abweichung $\pm 2^\circ C$), bei Messungen auf dem Gerät FT 80A wie in Lit.³⁾ beschrieben (max. Abweichung $\pm 0.3^\circ C$).

Rechnungen: Zur Analyse der 1H -DNMR-Spektren von **4** diente das Programm DNMR 5¹⁾, zur anschließenden Berechnung der Aktivierungsparameter das Programm ACTPAR¹³⁾. Alle Rechnungen wurden an der Sperry Univac 1100 Großrechenanlage der Gesellschaft für Wissenschaftliche Datenverarbeitung, Göttingen, durchgeführt.

CAS-Registry-Nummern

3: 92406-80-9 / **4:** 71938-94-8 / **5** (m = 2): 92406-82-1 / **5** (m = 3): 92406-77-4 / **6** (m = 2): 103457-83-6 / **6** (m = 3): 103457-84-7 / **7** (m = 2): 103457-85-8 / **7** (m = 3): 103457-86-9 / **8** (m = 2): 92406-78-5 / **9:** 92406-79-6 / **10:** 84979-99-7 / **11:** 92406-81-0

- ¹⁾ 4. Mitteil.: L. Fitjer, D. Wehle und H.-J. Scheuermann, Chem. Ber. **119**, 1162 (1986).
- ²⁾ Vorläufige Mitteil.: L. Fitjer, H.-J. Scheuermann und D. Wehle, Tetrahedron Lett. **25**, 2329 (1984).
- ³⁾ L. Fitjer, U. Klages, W. Kühn, D. S. Stephenson, G. Binsch, M. Noltemeyer, E. Egert und G. M. Sheldrick, Tetrahedron **42**, 4337 (1984).
- ⁴⁾ L. Fitjer, H.-J. Scheuermann, U. Klages, D. Wehle, D. S. Stephenson und G. Binsch, Chem. Ber. **119**, 1144 (1986).
- ⁵⁾ J. M. Denis und J. M. Conia, Synthesis **1972**, 549.
- ⁶⁾ C. W. Woodworth, V. Buss und P. v. R. Schleyer, Chem. Commun. **1968**, 569.
- ⁷⁾ 1H -NMR-Doppelresonanzexperimente belegten die Existenz einer an ein quartäres Kohlenstoffatom gebundenen Ethylgruppe sowie einer an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebundenen Methylgruppe. Die Entscheidung zwischen der angegebenen 1,2-Anordnung und einer denkbaren 1,3-Anordnung wurde durch Konnektivitätsstudien mit Hilfe der INADEQUATE-Technik [R. Richarz, W. Ammann und T. Wirthlin, J. Magn. Reson. **45**, 270 (1981)] getroffen. Wir danken Herrn R. Machinek für die Durchführung der Experimente.
- ⁸⁾ Bei Verwendung anderer Standards als TMS wurden folgende chemische Verschiebungen zugrunde gelegt: $\delta_H(CHCl_3) = 7.27$, $\delta_H(C_2H_5DCl_4) = 5.99$, $\delta_H(CH_2DCl_2) = 5.32$, $\delta_C(CDCl_3) = 77.00$, $\delta_C([D_8]Dioxan) = 66.50$, $\delta_{C(CH_3Si)}([D_{18}]Cyclosilan) = 2.62$, $\delta_C(C_6D_6) = 128.00$.
- ⁹⁾ S. L. Patt und J. Shoolery, J. Magn. Reson. **46**, 535 (1982).
- ¹⁰⁾ Zuordnung in Analogie zu dem für Methylcyclohexane geltenden Befund, wonach die ^{13}C -Resonanzen axial ständiger Methylgruppen bei deutlich höherem Feld als die äquatorial ständiger Methylgruppen liegen. Bei Methylcyclohexan beträgt die Differenz 6 ppm [F. L. A. Anet, C. H. Bradley und G. W. Buchanan, J. Am. Chem. Soc. **93**, 258 (1971)], bei 1,1-Dimethylcyclohexan 10 ppm [D. K. Dalling, D. M. Grant und L. F. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3678 (1971)].
- ¹¹⁾ D. S. Stephenson und G. Binsch, J. Magn. Reson. **32**, 145 (1978); Quantum Chem. Program Exchange **11**, 365 (1978).
- ¹²⁾ J. Sandström, Dynamic NMR Spectroscopy, S. 86ff., Academic Press, London 1982.
- ¹³⁾ G. Binsch und H. Kessler, Angew. Chem. **92**, 445 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 411 (1980).
- ¹⁴⁾ J. E. Anderson, Fortschr. Chem. Forsch. **45**, 139 (1974).
- ¹⁵⁾ S. Brownstein, Can. J. Chem. **40**, 870 (1962).
- ¹⁶⁾ G. Gatti, M. Grassi, G. Di Silvestro, M. Farina und S. Brückner, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1982**, 255.
- ¹⁷⁾ H. Werner, G. Mann, M. Mühlstädt und H. J. Köhler, Tetrahedron Lett. **1970**, 3563; H. Werner, G. Mann, H. Jancke und G. Engelhardt, ebenda **1975**, 1917.
- ¹⁸⁾ H. van Konigsveld, J. M. A. Baas, B. van de Graaf und H. A. Hoefnagel, Cryst. Struct. Commun. **11**, 1065 (1982); nicht angegebene Diederwinkel wurden aus den Atomkoordinaten berechnet und anschließend gemittelt und gerundet.

- ¹⁹⁾ C. W. Jefford und U. Burger, *Chimia* **24**, 385 (1970); H.-J. Schneider und W. Freitag, *Chem. Ber.* **112**, 16 (1979), und dort angegebene Literatur.
- ²⁰⁾ O. Ermer, P. M. Ivanov und E. Ōsawa, *J. Comput. Chem.* **6**, 401 (1985).
- ²¹⁾ Zwei weitere Beispiele finden sich in Lit.³⁾
- ²²⁾ D. M. Doddrell, D. T. Pegg und M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **48**, 323 (1982).
- ²³⁾ In Lit.²⁾ wurden die Ausbeuten an **8**, $m = 2$ und **9** irrtümlich vertauscht.
- ²⁴⁾ GC/FT-IR-Spektrum; wir danken Herrn Dr. W. Merres (Fa. Bruker, Karlsruhe) für diese Messung.

[103/86]