

Langgestreckte Moleküle vom Dispiro[5.1.5.2]-Typ

J. Boettcher^a, R. Hartmann^b und F. Vögtle^{*a}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Institut für Physiologische Chemie der Universität Bonn^b,
Nußallee 11, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 3. Januar 1992 (auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht)

Key Words: Spiro compounds / Liquid crystals

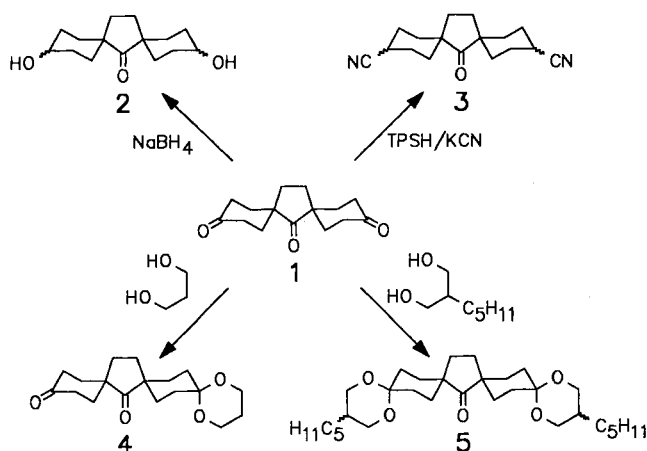
Rod-Like Dispiro[5.1.5.2] Compounds

A number of symmetrically and unsymmetrically substituted spiro compounds were synthesized starting from the dispiro[5.1.5.2]trione **1**. The *trans-trans* isomers of **2**, **3**, **6–10**, and **11** were separated from the *cis-cis* and *cis-trans* isomers. From

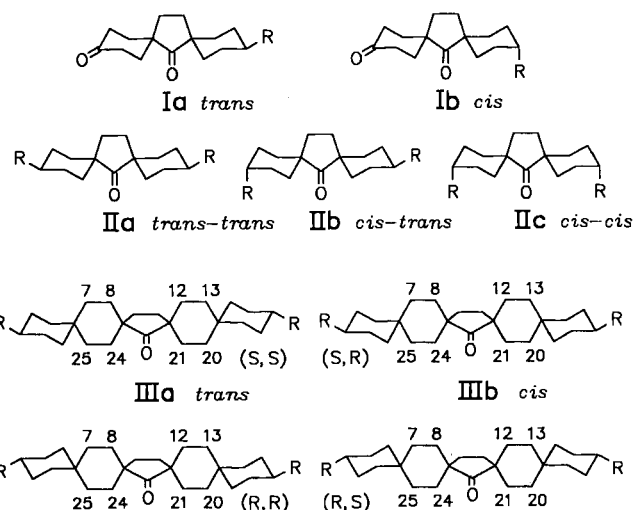
the trispiro compound **4** derivatives bearing differing substituents were synthesized. The tetraspiro compounds **5** were obtained in one step. Some of the compounds functionalized with flexible sidegroups show narrow liquid-crystal phases.

Flüssigkristalline Verbindungen bestehen häufig aus einem starren Grundgerüst mit flexiblen Seitengruppen. Um nematische Phasen zu erreichen, ist außerdem eine langgestreckte Molekülgeometrie günstig^[1]. Nachdem wir vor einiger Zeit zeigten, daß substituierte Dispiro[5.1.5.1]tetradecane breite flüssigkristalline Phasen bilden^[2], stellen wir jetzt eine Reihe von neuen Dispiro[5.1.5.2]pentadecanen vor, die vom Dispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,7,11-trion (**1**) abgeleitet sind^[3]. Durch regioselektive Umwandlung der beiden endständigen Carbonylfunktionen wird das Anbringen von terminalen Seitenketten möglich. Sowohl das Diol **2** als auch das Dicarbonitril **3** fallen als Isomerenmischungen an. Über das einseitig geschützte 12,16-Dioxatrispiro[5.1.2.5.2.2]icosan-3,7-dion **4** sind unterschiedlich substituierte Dispiro[5.1.5.2]pentadecane zugänglich. Umsetzung mit 2-Pentyl-1,3-propandiol liefert die Tetraspiro-Verbindungen **5** in einem einzigen Syntheseschritt.

können. Im folgenden Text werden **a**, **b** und **c** in diesem Sinne in Kombination mit den Verbindungsnummern verwendet. Von dem *trans*-Isomer (**IIIa**) der Tetraspiro-Verbindung **III** existieren zwei Enantiomere (*R,R*) und (*S,S*), bei dem *cis*-Isomer (**IIIb**) können die Enantiomere aufgrund einer molekularen Spiegelebene nicht auftreten^[4]. Die Formen (*S,R*) und (*R,S*) sind identisch und achiral.



Die möglichen Konfigurationsisomere der dargestellten Spirane werden im folgenden durch die Präfixe *cis* und *trans* anhand der relativen Stereochemie des jeweiligen Cyclohexan-Rings unterschieden. Bei monosubstituierten Dispiro[5.1.5.2]pentadecanone sind demzufolge zwei Isomere möglich (**Ia trans**, **Ib cis**), während bei disubstituierten Dispiro[5.1.5.2]pentadecanen die Isomere *trans-trans* (**IIa**), *cis-trans* (**IIb**) und *cis-cis* (**IIc**) unterschieden werden

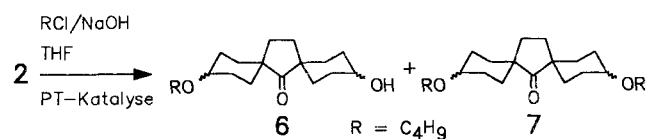


Darstellung von 3,11-Dihydroxydispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (**2**) und Folgereaktionen

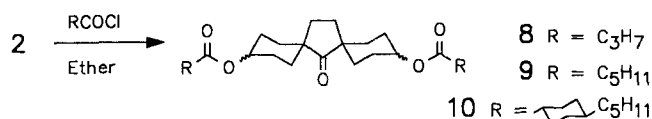
Die selektive Reduktion des Trions **1** in den Positionen 3 und 11 gelingt mit NaBH₄ in Ethanol bei 10°C mit 80% Ausbeute. Das zur Synthese von langgestreckten Molekülen geeignete *trans-trans*-3,11-Dihydroxydispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (**2a**) kann säulenchromatographisch nur in analytischen Mengen abgetrennt werden. Die Isomerentrennung erfolgte daher auf der Stufe der Folgeprodukte.

Die Veretherung der Diol-Isomere **2** gelingt in Anlehnung an eine Methode von Jursic^[5] mit 1-Chlorbutan in THF unter Phasen-Transfer-Bedingungen. Hauptprodukt sind die gemischten Monoether-Isomere **6**; *trans-trans*-3,11-Di-

butoxydispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (**7a**) kann mit 8% Ausbeute isoliert werden.



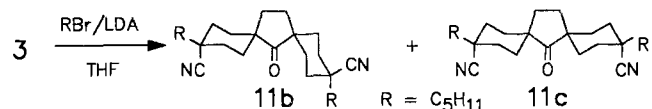
Veresterungen von **2** erfolgen mit kommerziell erhältlichem Butyryl- und Hexanoylchlorid in wasserfreiem Ether unter Zugabe von Pyridin. Die Gesamtausbeuten der Diester-Isomere liegen nach säulenchromatographischer Abtrennung der Ausgangssubstanzen bei 58% und 52%, die isolierten Ausbeuten von *trans-trans*-3,11-Dibutyryldispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (**8a**) bei 20% und *trans-trans*-3,11-Dihexanoyldispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (**9a**) bei 22%.



Zur Synthese von 3,11-Bis(*trans*-4-pentylcyclohexanoyl)-dispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (**10**) wird das benötigte Säurechlorid aus *trans*-4-Pentylcyclohexancarbonsäure^[6] und Thionylchlorid hergestellt. Die Veresterung erfolgt mit 51% Gesamtausbeute, neben dem gewünschten Isomer **10a** mit *trans-trans*-Konfiguration (13%) kann das *cis-trans*-Isomer **10b** (16%) isoliert werden.

Darstellung und Alkylierung von 7-Oxidispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,11-dicarbonitril (**3**)

Die Umwandlung von Dispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,7,11-trion (**1**) in 7-Oxidispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,11-dicarbonitril (**3**) gelingt nach einer Methode von Reese et al.^[7] Bei Raumtemperatur bildet sich in Methanol aus der Carbonyl-Komponente und 2,4,6-Triisopropylphenylsulfonylhydrazid (TPSH)^[8] das Dihydrizon, das nach KCN-Zugabe unter Rückfluß zu **3** zerfällt.

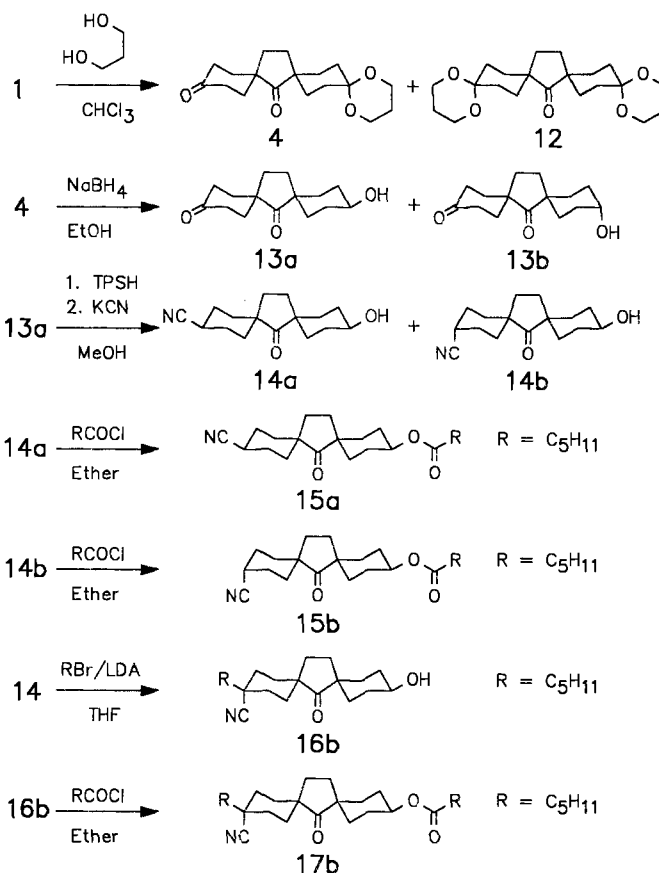


Die gemischten Dinitril-Isomere **3** werden mit LDA und 1-Brompentan in absolutem THF alkyliert. Hauptprodukt ist *cis-cis*-7-Oxo-3,11-dipentylispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,11-dicarbonitril (**11a**) mit 33% Ausbeute. Geringe Mengen von **11b** können nach säulenchromatographischer Trennung in einer Mischfraktion nachgewiesen werden. Das *cis-trans*-Isomer **11b** weist nach NMR-spektroskopischen Befunden eine abgewinkelte Konformation des Spiro-Systems auf.

Darstellung von 12,16-Dioxatrispiro[5.1.2.5.2.2]jicosan-3,7-dion (**4**) und Folgereaktionen

Zur Bildung des Monoacetals wird **3** mit 0.5 Äquivalenten 1,3-Propandiol in Chloroform umgesetzt. Neben dem Monoacetal **4** (33%) entsteht das Diacetal **12** (15%). Reduktion

mit NaBH₄ in Ethanol mit anschließender Hydrolyse des Acetals liefert *trans*-11-Hydroxydispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,7-dion (**13a**) mit 50% Ausbeute. Vom *cis*-Isomer **13b** werden nur geringe Mengen isoliert (10%). Aus **13a** erhält man wiederum mit TPSH und KCN in Methanol *trans*-11-Hydroxy-7-oxodispiro[5.1.5.2]pentadecan-3-carbonitril (**14**). Das *trans-trans*-Produkt **14a** (15%) und das *cis-trans*-Produkt **14b** (11%) entstehen in vergleichbaren Ausbeuten.



Mit beiden getrennten Isomeren wird eine Veresterung mit Hexanoylchlorid in wasserfreiem Ether durchgeführt. Die Hexanoyl-Derivate **15a** und **15b** entstehen mit 70 und 83% Ausbeute. Zur Alkylierung mit 1-Brompentan kann die Isomerenmischung von **14a** und **14b** eingesetzt werden *trans*-11-Hydroxy-7-oxo-3-pentylispiro[5.1.5.2]pentadecan-*cis*-3-carbonitril (**16b**) wird als Hauptprodukt mit 25% Ausbeute isoliert. Die Veresterung von **16b** zu *trans*-11-Hexanoyl-7-oxo-3-pentylispiro[5.1.5.2]pentadecan-*cis*-3-carbonitril (**17b**) gelang nur mit 35% Ausbeute.

Darstellung von 3,17-Dipentyl-1,5,15,19-tetraoxatetraspiro[5.2.1.2.5.2.2.2]pentacosan-10-on (**5**)

Das benötigte Diol wird durch Reduktion von 2-Pentylmalonsäure-diethylester mit LAH in THF erhalten^[9]. Die Acetalisierung von **3** erfolgt in Chloroform mit Toluensulfonsäure als Katalysator. Die Diastereomere **5a** und **5b** bilden sich mit 67% Ausbeute. Da das Racemat **5a** keine flüssigkristallinen Eigenschaften zeigt^[10], wurde auf eine Enantiomertrennung verzichtet.

NMR-Spektroskopie der Spiro-Verbindungen

Die Mehrzahl der synthetisierten Verbindungen zeigt in den 200-MHz- ^1H -NMR-Spektren kaum aufgelöste Multipletts, aus denen keine detaillierten Informationen über die Stellung der Substituenten an den Kohlenstoff-Atomen 3 und 11 erhalten werden können. Die Unterscheidung und Zuordnung der getrennten Isomere erfolgte daher anhand der ^{13}C -NMR-Spektren. Die unterschiedlichen Einflüsse von axial- oder äquatorial-ständigen Substituenten auf die chemische Verschiebung der Kohlenstoff-Atome in Position 3 und 11 des Grundgerüsts ermöglichen eine eindeutige Isomerenzuordnung. Dabei ist allgemein eine stärkere Entschirmung der α -Kohlenstoff-Kerne bei äquatorial stehenden Substituenten zu beobachten (siehe Tab. 1). Die größten Verschiebungsunterschiede zeigen die Alkoxy-Substituenten mit 3.5 ppm und die OH-Gruppe mit 3 ppm, gefolgt von den Estern, bei denen ein Unterschied von 2.5 ppm erreicht wird. Die sterisch nicht anspruchsvolle CN-Gruppe liefert dagegen nur einen Verschiebungsunterschied von <1 ppm. Es wurden daher bei den Verbindungen **3a** und **3c** zur Sicherung der Konfiguration Inkrementberechnungen durchgeführt^[11]. In Kombination mit den Verschiebungswerten der β - und γ -Positionen des Spiro-Sechsrings können auch die unsymmetrisch substituierten Isomere eindeutig unterschieden werden.

Tab. 1. Charakteristische Verschiebungen (δ -Werte) der Gerüst-Kohlenstoff-Atome in den ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3) der Spiro-Verbindungen **2**, **3**, **7**, **9**, **11**, **13**–**17**^[12]

		α	β	γ		α	β	γ
2b	OH_{ax}	67.39,	29.68,	28.68	OH_{eq}	69.95		
3b	CN_{ax}	26.51,	24.29,	29.62	CN_{eq}	27.04,	25.07,	30.87
7b	OR_{ax}	73.47,	26.37		OR_{eq}	77.01,		31.37
9b	OCOR_{ax}	69.20,	26.24,	28.36	OCOR_{eq}	71.72,	27.54,	31.04
11c	$\text{R}_{\text{eq}}, \text{CN}_{\text{ax}}$	38.39,	31.59,	29.62				
13a	$=\text{O}$	210.77,	37.51,	32.86	OH_{eq}	69.46		
13b	OH_{ax}	66.41,	29.16,	28.39	$=\text{O}$	210.80,	37.42,	33.03
14a					OH_{eq}	69.66,		
					CN_{eq}	27.35,	25.28,	30.81
14b	CN_{ax}	26.90,	24.60,	29.91	OH_{eq}	69.65		
15a					CN_{eq}	27.34,	25.17,	30.75
					OCOR_{eq}	71.45,	27.34,	30.75
15b	CN_{ax}	26.77,	24.50,	29.81	OCOR_{eq}	71.50,	27.39,	30.94
16b	$\text{R}_{\text{eq}}, \text{CN}_{\text{ax}}$	38.28,	31.35,	29.33	OH_{eq}	69.40		
17b	$\text{R}_{\text{eq}}, \text{CN}_{\text{ax}}$	38.37,	31.50,	29.53	OCOR_{eq}	71.62,	27.44,	30.72

Bei den alkylierten Nitrilen **11b**, **11c**, **16b** und **17b** steht die Pentyl-Kette aus sterischen Gründen äquatorial, was an einer charakteristischen Tieffeldverschiebung von 11.5 ppm des α -Kohlenstoff-Signals zu erkennen ist. Der axial eingeführte Pentyl-Rest in der Cyan-Verbindung **11b** wird durch Ringinversion in die äquatoriale Stellung übergeführt. Diese Ringinversion ist deutlich am fehlenden γ -Effekt (-6.1 ppm) in Position 14 des Cyclopentanon-Rings zu erkennen^[13].

Die diastereomeren Tetraspiro-Verbindungen **5a** und **5b** besitzen bezüglich ihres Kohlenstoff-Gerüsts eine gleich hohe Symmetrie; die ^{13}C -NMR-Spektren bieten keine Möglichkeit zur Unterscheidung. Auch die 500-MHz- ^1H -NMR-Spektren sind bis auf die Signale der Methylen-Protonen des zentralen Cyclopentanon-Rings nahezu deckungsgleich. Dieser Fünfring ist konformativ nicht fixiert und erscheint im zeitlichen Mittel planar, so daß eine Differenzierung in axiale und äquatoriale Wasserstoff-Atome nicht möglich ist. Die vier Protonen bilden jeweils AA'BB'-Systeme. Im *trans*-Isomer **5a**, das als Racemat isoliert wurde, sind die Protonen A

und B isochron, so daß sie als Singulett eines pseudo-A₄-Systems erscheinen. Beim *cis*-Isomer **5b** (dem Diastereomer des *trans*-Isomers) liegen alle freien Elektronenpaare der Dioxan-Sauerstoff-Atome auf der gleichen Seite und induzierten ein Dipolmoment senkrecht zur Ebene des Fünfrings. Die daraus resultierenden magnetischen Unterschiede der Protonen bewirken die Aufspaltung in ein AA'BB'-System mit der beobachteten Multiplizität.

Flüssigkristall-Eigenschaften

Beobachtungen des Schmelzverhaltens unter dem Polarisationsmikroskop ließen bei den dargestellten Verbindungen weder eine nematische noch eine smektische C-Phase erkennen. Andere Mesophasen können mit der Methode der Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) erkannt werden: Verbindung **9a** besitzt eine smektische B-Phase [K 72 S_B (70) I] und eine relativ hohe Viskosität ($\nu_{20^\circ\text{C}} = 200 \text{ mm}^2/\text{sec}$, extrapoliert aus einer unpolaren nematischen Mischung)^[14]. Die anderen Substanzen werden zur Zeit noch auf ihre Phaseneigenschaften untersucht.

Für die Unterstützung der Arbeit durch Sachmittel danken wir der Firma E. Merck, Darmstadt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch (Reichert). IR: Unicam-SP-1100-IR-Spektrometer (Pye Unicam). — ^1H -NMR: WH-90 (90 MHz), AC-200 (200 MHz), WM-250 (250 MHz), AMX-500 (500 MHz) (Bruker). — ^{13}C -NMR: WH-90 (22.62 MHz), AC-200 (50.32 MHz), WM-250 (62.81 MHz), AMX-500 (125.77 MHz) (Bruker). — MS: MS-30, MS-50 (AEI). — CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn.

Dispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,7,11-trion (**1**): Die Darstellung erfolgte in einer fünfstufigen Synthese in Anlehnung an Metwally^[3a] und Schwenzfeier^[3b].

3,11-Dihydroxydispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (**2**)^[3b]: Zunächst werden 2.5 g (10 mmol) **1** in 80 ml Ethanol unter Rückfluß gelöst und dann auf 0°C gekühlt. Dabei fällt **1** fein verteilt aus. 1.2 g (30 mmol) NaBH₄ werden so langsam zugegeben, daß die Innentemperatur 10°C nicht übersteigt. Das Reaktionsgemisch schäumt auf und wird gelb. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 50 ml Wasser engt man i. Vak. zur Trockene ein und extrahiert den entstandenen farblosen Feststoff 3 h mit 150 ml Dichlormethan im Soxhlet-Apparat; Ausb. 2.0 g (80%) Isomerengemisch. Eine säulenchromatographische Abtrennung (SiO₂; Essigester) des gewünschten *trans-trans*-Isomers **2a** gelang nur in analytischen Mengen. Zur weiteren Umsetzung wurde das Gemisch eingesetzt.

trans-trans-3,11-Dihydroxydispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (**2a**): Schmp. 205°C. — $R_f = 0.30$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 580 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1080 (vs), 1465 (m), 1750 (s), 2910 (s), 2990 (vs), 3440 (s). — ^{13}C -NMR (50.32 MHz, CD₃OD): $\delta = 228.85$ (C-7), 70.54 (C-3, C-11), 51.08 (C-6, C-8), 32.22 (4 CH₂), 32.05 (4 CH₂), 30.92 (C-14, C-15). — MS (70 eV): m/z (%) = 252 (1) [M^+], 94 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$].

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (252.4) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 70.95 H 9.54

3,11-Dibutoxydispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (**7**): In einer Mischung aus 50 ml THF und 0.1 ml H₂O werden 2.5 g (10 mmol) **2** vollständig gelöst und mit 1.85 g (20 mmol) 1-Chlorbutan, 1.6 g NaOH und 0.2 g Cetyltrimethylammoniumbromid 8 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene gelbe Feststoff wird abfiltriert und mit 60 ml THF gewaschen. Das farblose Filtrat wird mit Na₂SO₄ ge-

trocknet und i. Vak. eingengt. Eine erste säulenchromatographische Trennung [SiO₂; Dichlormethan/Essigester (1:1, v/v)] liefert den Diether **7**; Ausb. 0.6 g (16%) Isomerengemisch. Die weitere säulenchromatographische Trennung [SiO₂; Cyclohexan/Essigester (6:1, v/v)] des Gemisches liefert das *trans-trans*-Isomer **7a** und das *cis-trans*-Isomer **7b**.

trans-trans-3,11-Dibutoxydispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (7a): Ausb. 300 mg (8%). — Schmp. 32–38 °C. — R_f [SiO₂; Dichlormethan/Essigester (1:1, v/v)] = 0.95; R_f [SiO₂; Cyclohexan/Essigester (6:1, v/v)] = 0.35. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1125 cm⁻¹ (vs), 1460 (m), 1745 (s), 2910 (vs), 2990 (vs). — ¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 226.77 (C-7), 77.07 (C-3, C-11), 68.00 (C-16, C-20), 50.11 (C-6, C-8), 32.34 (C-17, C-21), 31.23 (C-1, C-5, C-9, C-13), 30.20 (C-14, C-15), 28.35 (C-2, C-4, C-10, C-12), 19.42 (C-18, C-22), 13.98 (C-19, C-23). — MS (70 eV): m/z (%) = 364 (50) [M⁺], 94 (100) [C₇H₁₁⁺].

C₂₃H₄₀O₃ (364.6) Ber. C 75.78 H 11.06 Gef. C 75.16 H 10.85

cis-trans-3,11-Dibutoxydispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (7b): Ausb. 100 mg (3%) farbloses Öl. — R_f [SiO₂; Dichlormethan/Essigester (1:1, v/v)] = 0.95; R_f [SiO₂; Cyclohexan/Essigester (6:1, v/v)] = 0.40. — ¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 225.66 (C-7), 77.01 (C-11), 73.47 (C-3), 67.89 (C-20), 67.49 (C-16), 49.96 (C-8), 49.48 (C-6), 32.24 (C-17, C-21), 31.47 (C-9, C-13), 31.12 (C-15), 29.96 (C-14), 28.35 (2 CH₂), 28.24 (2 CH₂), 26.37 (C-2, C-4), 19.47 (CH₂), 19.37 (CH₂), 13.98 (CH₃), 13.93 (CH₃).

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der 3,11-Bis(acyloxy)dispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-one 8–10: Eine Suspension von 2.5 g (10 mmol) **2** in 100 ml absol. Ether wird mit 10 ml wasserfreiem Pyridin versetzt und auf 0 °C gekühlt. Innerhalb von 2 h tropft man 100 mmol Säurechlorid in 50 ml absol. Ether zu und rührt noch 2 h bei Raumtemperatur. Nach zweimaligem Waschen mit 100 ml 7proz. HCl, ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung, Trocknen mit MgSO₄ und Abdestillieren des Ethers i. Vak. erhält man Rohprodukte, die unterschiedlich chromatographiert werden müssen.

3,11-Dibutyryldispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (8): Einmalige säulenchromatographische Trennung [SiO₂; Dichlormethan/Essigester (20:1, v/v)] liefert die drei möglichen Isomere; Ausb. 2.3 g (58%) reine Isomere und Mischfraktionen.

trans-trans-3,11-Dibutyryldispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (8a): Ausb. 800 mg (20%) farblose Nadeln. — Schmp. 96 °C. — R_f = 0.25. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1035 cm⁻¹ (vs), 1125 (w), 1210 (vs), 1460 (w), 1745 (vs), 2910 (m), 3000 (s). — ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): δ = 225.18 (C-7), 173.01 (C-16, C-20), 71.63 (C-3, C-11), 49.36 (C-6, C-8), 36.48 (C-17, C-21), 30.74 (C-1, C-5, C-9, C-13), 30.42 (C-14, C-15), 27.44 (C-2, C-4, C-10, C-12), 18.48 (C-18, C-22), 13.56 (C-19, C-23). — MS (70 eV): m/z (%) = 392 (1) [M⁺], 304 (10) [M⁺ - H₇C₃CO₂H], 94 (100) [C₇H₁₁⁺].

C₂₃H₃₆O₅ (392.3) Ber. C 70.38 H 9.24 Gef. C 70.14 H 9.41

cis-trans-3,11-Dibutyryldispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (8b): Ausb. 200 mg (5%). — Schmp. 30 °C. — R_f = 0.55. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1050 cm⁻¹ (s), 1150 (s), 1205 (vs), 1745 (vs), 2910 (m), 3010 (s). — ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): δ = 224.98 (C-7), 173.36 (C-16), 173.07 (C-20), 71.69 (C-11), 69.20 (C-3), 49.42 (C-8), 49.13 (C-6), 36.64 (CH₂), 36.54 (CH₂), 31.04 (C-9, C-13), 30.91 (C-15), 30.36 (C-14), 28.36 (C-1, C-5), 27.54 (C-10, C-12), 26.28 (C-2, C-4), 18.57 (CH₂), 18.51 (CH₂), 13.62 (C-19, C-23). — MS (70 eV): m/z (%) = 393 (0.1) [M⁺ + 1], 304 (10) [M⁺ - H₇C₃CO₂H], 216 (100) [M⁺ - 2 H₇C₃CO₂H], 94 (100) [C₇H₁₁⁺].

C₂₃H₃₆O₅ (392.3) Ber. C 70.38 H 9.24 Gef. C 70.30 H 9.15

cis-cis-3,11-Dibutyryldispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (8c): Ausb. 150 mg (4%) farbloses Öl. — R_f = 0.70. — ¹³C-NMR (22.63 MHz,

CDCl₃): δ = 224.85 (C-7), 173.39 (C-16, C-20), 69.20 (C-3, C-11), 49.16 (C-6, C-8), 36.67 (C-17, C-21), 30.81 (C-14, C-15), 28.54 (C-1, C-5, C-9, C-13), 26.28 (C-2, C-4, C-10, C-12), 18.61 (C-18, C-22), 13.69 (C-19, C-23).

3,11-Dihexanoyldispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (9): Eine erste säulenchromatographische Trennung [SiO₂; Dichlormethan/Essigester (20:1, v/v)] liefert das *trans-trans*-Isomer **9a** sowie eine Mischfraktion aus **9b** und **9c**; Ausb. 2.35 g (52%). Eine analytische Trennung des Gemischs erfolgt wiederum säulenchromatographisch [SiO₂; Cyclohexan/Essigester (4:1, v/v)].

trans-trans-3,11-Dihexanoyldispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (9a): Ausb. 1.00 g (22%). — Schmp. 71 °C. — R_f [SiO₂; Dichlormethan/Essigester (20:1, v/v)] = 0.55; R_f [SiO₂; Cyclohexan/Essigester (4:1, v/v)] = 0.65. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 890 cm⁻¹ (w), 1035 (s), 1130 (m), 1205 (vs), 1260 (m), 1460 (w), 1745 (vs), 2910 (s), 3000 (vs). — ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): δ = 225.24 (C-7), 173.26 (C-16, C-22), 71.69 (C-3, C-11), 49.42 (C-6, C-8), 34.63 (C-17, C-23), 31.29 (C-18, C-24), 30.81 (C-1, C-5, C-9, C-13), 30.45 (C-14, C-15), 27.51 (C-2, C-4, C-10, C-12), 24.72 (C-19, C-25), 22.33 (C-20, C-26), 13.91 (C-21, C-27). — MS (70 eV): m/z (%) = 448 (2) [M⁺], 332 (20) [M⁺ - H₁₁C₅CO₂H], 216 (100) [M⁺ - 2 H₁₁C₅CO₂H].

C₂₇H₄₄O₅ (448.6) Ber. C 72.28 H 9.88 Gef. C 71.99 H 9.81

cis-trans-3,11-Dihexanoyldispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (9b): Farbloses, nach Tagen erstarrendes Öl. — R_f [SiO₂; Dichlormethan/Essigester (20:1, v/v)] = 0.75; R_f [SiO₂; Cyclohexan/Essigester (4:1, v/v)] = 0.65. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 895 cm⁻¹ (w), 1030 (s), 1115 (s), 1150 (s), 1200 (vs), 1255 (vs), 1460 (s), 1750 (vs), 2910 (vs), 3000 (vs). — ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): δ = 224.98 (C-7), 173.55 (C-16), 173.23 (C-22), 71.72 (C-11), 69.20 (C-3), 49.42 (C-8), 49.13 (C-6), 34.69 (CH₂), 34.60 (CH₂), 31.29 (C-18, C-24), 31.04 (C-9, C-13), 30.94 (C-15), 30.32 (C-14), 28.36 (C-1, C-5), 27.54 (C-10, C-12), 26.24 (C-2, C-4), 24.72 (C-19, C-25), 22.30 (C-20, C-26), 13.91 (C-21, C-27). — MS (70 eV): m/z (%) = 449 (0.1) [M⁺ + 1], 448 (0.1) [M⁺], 332 (20) [M⁺ - H₁₁C₅CO₂H], 216 (100) [M⁺ - 2 H₁₁C₅CO₂H].

C₂₇H₄₄O₅ (448.6) Ber. C 72.28 H 9.88 Gef. C 72.02 H 9.90

cis-cis-3,11-Dihexanoyldispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (9c): Farbloses Öl. — R_f [SiO₂; Dichlormethan/Essigester (20:1, v/v)] = 0.75; R_f [SiO₂; Cyclohexan/Essigester (4:1, v/v)] = 0.55. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1000 cm⁻¹ (m), 1115 (m), 1150 (m), 1200 (s), 1250 (s), 1460 (m), 1750 (vs), 2910 (m), 3000 (s). — ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): δ = 224.73 (C-7), 173.55 (C-16, C-22), 69.16 (C-3, C-11), 49.16 (C-6, C-8), 34.73 (C-17, C-23), 31.29 (C-18, C-24), 30.78 (C-14, C-15), 28.54 (C-1, C-5, C-9, C-13), 26.28 (C-2, C-4, C-10, C-12), 24.79 (C-19, C-25), 22.33 (C-20, C-26), 13.91 (C-21, C-27). — MS (70 eV): m/z (%) = 332 (10) [M⁺ - H₁₁C₅CO₂H], 216 (100) [M⁺ - 2 H₁₁C₅CO₂H].

3,11-Bis(trans-4-pentylcyclohexanoyl)dispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (10): *trans*-4-Pentylcyclohexanoylchlorid wird durch Lösen von 4.0 g (20 mmol) *trans*-4-Pentylcyclohexancarbonsäure in 25 ml Thionylchlorid und anschließendes Einengen i. Vak. als braunes Öl erhalten, das ohne Reinigung in 50 ml Ether aufgenommen und eingesetzt wird. Die erste säulenchromatographische Trennung [SiO₂; Dichlormethan/Essigester (20:1, v/v)] liefert das *trans-trans*-Isomer **10a**, das *cis-trans*-Isomer **10b** sowie Mischfraktionen; Ausb. 3.1 g (51%).

trans-trans-3,11-Bis(trans-4-pentylcyclohexanoyl)dispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (10a): Ausb. 0.8 g (13%). — Schmp. 230–250 °C. — R_f = 0.65. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1040 cm⁻¹ (m), 1160 (m), 1200 (s), 1460 (m), 1740 (vs), 2900 (s), 2980 (vs). — ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): δ = 225.09 (C-7), 175.53 (C-16, C-28), 71.27 (C-3, C-11),

49.33 (C-6, C-8), 43.70 (C-17, C-29), 37.13 (C-23, C-35), 36.90 (C-20, C-32), 32.27 (C-19, C-21, C-31, C-33), 32.07 (C-25, C-37), 30.68 (C-1, C-5, C-9, C-13), 30.49 (C-14, C-15), 29.00 (C-18, C-22, C-30, C-34), 27.38 (C-2, C-4, C-10, C-12), 26.44 (C-24, C-36), 22.59 (C-26, C-38), 14.01 (C-27, C-39). — MS (70 eV): m/z (%) = 612 (0.1) $[M^+]$, 216 (100) $[M^+ - 2 C_{11}H_{21}CO_2H]$.

$C_{39}H_{64}O_5$ (612.9) Ber. C 76.43 H 10.52 Gef. C 76.81 H 10.72

cis-trans-3,11-Bis(trans-4-pentylcyclohexanoyl)dispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on (10b): Ausb. 1.0 g (16%). — Schmp. 121–124°C. R_f = 0.85. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1030 cm^{-1} (m), 1160 (m), 1200 (s), 1460 (m), 1745 (vs), 2900 (s), 2980 (vs). — ^{13}C -NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ = 225.02 (C-7), 175.79 (C-16), 175.58 (C-28), 71.31 (C-11), 68.63 (C-3), 49.32 und 49.26 (C-6 und C-8), 43.81 und 43.73 (C-17 und C-29), 37.16 (C-23, C-35), 36.91 (C-20, C-32), 32.31 (C-19, C-21, C-31, C-33), 32.12 (C-25, C-37), 30.91 (C-9, C-13), 30.55 und 30.42 (C-14 und C-15), 29.05 (C-18, C-22, C-30, C-34), 28.11 (C-1, C-5), 27.44 (C-10, C-12), 26.50 (C-24, C-36), 26.13 (C-2, C-4), 22.66 (C-26, C-38), 14.10 (C-27, C-39). — MS (70 eV): m/z (%) = 613 (0.1) $[M^+ + 1]$, 612 (0.1) $[M^+]$, 216 (100) $[M^+ - 2 C_{11}H_{21}CO_2H]$.

$C_{39}H_{64}O_5$ (612.9) Ber. C 76.43 H 10.52 Gef. C 76.13 H 10.43

2,4,6-Trisopropylphenylsulfonylhydrazid (TPSH): Die Darstellung der Verbindung erfolgte in Anlehnung an Reese et al.^[5,6]. Das sich an Kolbenwand, Trichtern und Stopfen abscheidende TPSH kann mit ca. 100 ml THF aufgenommen und der weiteren Aufarbeitung zugeführt werden. Dadurch verlängert sich jedoch der Zeitaufwand beim Abdestillieren des Lösungsmittels erheblich. Günstiger ist daher die Verwendung von Dichlormethan. Bei dieser Variante dürfen allerdings wasserhaltige Dichlormethan- und THF-Phasen nicht gemischt werden, da mit ges. NaCl-Lösung keine Phasentrennung mehr eintritt.

7-Oxodispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,11-dicarbonitril (3): Eine Suspension von 2.5 g (10 mmol) **1** und 7.5 g (25 mmol) TPSH in 100 ml Methanol wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 15 min haben sich die Komponenten vollständig gelöst, nach 30 min bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach 1 h erfolgt Zugabe von 7.8 g (120 mmol) KCN, wonach sich der Niederschlag auflöst. Beim 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß erfolgt eine Farbänderung des Reaktionsgemischs von Gelb über Orange nach Braun. Nach Zugabe von 100 ml H_2O fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird mit weiteren 200 ml H_2O versetzt und mit 300 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung und H_2O gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und i. Vak. eingengt. Man erhält ein braunes, nach HCN riechendes Öl. Eine erste säulenchromatographische Aufarbeitung [SiO_2 ; Chloroform/Ether (4:1, v/v)] liefert **3** in zur weiteren Umsetzung ausreichender Reinheit; Ausb. 1.1 g (41%) Isomerengemisch. Für analytische Zwecke kann das Isomerengemisch säulenchromatographisch getrennt werden [SiO_2 ; Cyclohexan/Essigester (1:1, v/v)].

trans-trans-7-Oxodispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,11-dicarbonitril (3a): Schmp. 166–205°C. — R_f [SiO_2 ; Chloroform/Ether (4:1, v/v)] = 0.65; R_f [SiO_2 ; Cyclohexan/Essigester (1:1, v/v)] = 0.70. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 885 cm^{-1} (w), 945 (w), 1030 (m), 1210 (m), 1460 (s), 1735 (vs), 2260 (w), 2900 (m), 3000 (s). — ^{13}C -NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ = 224.08 (C-7), 122.15 (C-16, C-17), 48.86 (C-6, C-8), 31.04 (C-1, C-5, C-9, C-13), 30.78 (C-14, C-15), 27.37 (C-3, C-11), 25.33 (C-2, C-4, C-10, C-12). — MS (70 eV): m/z (%) = 270 (40) $[M^+]$, 121 (90) $[C_8H_{11}N^+]$, 94 (100) $[C_7H_7^+]$.

cis-trans-7-Oxodispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,11-dicarbonitril (3b): Schmp. 147–152°C. — R_f [SiO_2 ; Chloroform/Ether (4:1, v/v)] = 0.60; R_f [SiO_2 ; Cyclohexan/Essigester (1:1, v/v)] = 0.65. — IR

(KBr): $\tilde{\nu}$ = 945 cm^{-1} (w), 1005 (w), 1225 (m), 1460 (s), 1740 (vs), 2260 (w), 2910 (m), 2990 (s). — ^{13}C -NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ = 223.16 (C-7), 121.97 (C-17), 121.51 (C-16), 48.57 und 48.46 (C-6 und C-8), 31.06 (C-15), 30.87 (C-10, C-12), 30.29 (C-14), 29.62 (C-1, C-5), 27.04 (C-11), 26.51 (C-3), 25.07 (C-9, C-13), 24.29 (C-2, C-4). — MS (70 eV): m/z (%) = 270 (50) $[M^+]$, 121 (90) $[C_8H_{11}N^+]$, 94 (100) $[C_7H_7^+]$.

cis-cis-7-Oxodispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,11-dicarbonitril (3c): Schmp. 180–202°C. — R_f [SiO_2 ; Chloroform/Ether (4:1, v/v)] = 0.50; R_f [SiO_2 ; Cyclohexan/Essigester (1:1, v/v)] = 0.40. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 990 cm^{-1} (m), 1225 (m), 1460 (s), 1740 (vs), 2260 (w), 2900 (m), 2980 (s). — ^{13}C -NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ = 222.76 (C-7), 121.65 (C-16, C-17), 48.62 (C-6, C-8), 31.16 (C-14, C-15), 29.93 (C-1, C-5, C-9, C-13), 26.68 (C-3, C-11), 24.45 (C-2, C-4, C-10, C-12). — MS (70 eV): m/z = 270 (90) $[M^+]$, 121 (100) $[C_8H_{11}N^+]$, 94 (90) $[C_7H_7^+]$.

7-Oxo-3,11-dipentylispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,11-dicarbonitril (11): Eine Lösung von 1.6 g (16 mmol) Diisopropylamin in 100 ml absol. THF unter Ar wird auf –78°C gekühlt. Nach Zugabe von 10 ml (16 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und 800 mg (3.0 mmol) **3** (Isomerengemisch) wird das Reaktionsgemisch gelb und trüb. Nach Zugabe von 2 g (14 mmol) 1-Brompentan verschwindet der Niederschlag, und die Farbe wechselt nach Orange. Man rührt noch 2 h bei Raumtemperatur. Die Lösung wird mit 100 ml 7proz. HCl angesäuert, die THF-Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 60 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung und H_2O gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und i. Vak. eingengt. Aus dem entstandenen Produktgemisch wird das *cis-cis*-Isomer **11c** durch säulenchromatographische Aufarbeitung [SiO_2 ; Cyclohexan/Essigester (7:3, v/v)] abgetrennt. Die spektroskopischen Daten des *cis-trans*-Isomers **11b** können aus einer Mischfraktion ermittelt werden; Ausb. 500 mg (41%) reines Isomer und Mischfraktionen.

cis-trans-7-Oxo-3,11-dipentylispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,11-dicarbonitril (11b): R_f = 0.65. — ^{13}C -NMR (125.77 MHz, $CDCl_3$): δ = 223.60 (C-7), 123.89 (C-17), 122.84 (C-16), 50.57 (C-6), 46.95 (C-8), 40.74 (C-18), 39.30 (C-23), 38.45 (C-3, C-11), 35.28 (C-14), 31.89 und 31.87 (C-20 und C-25), 31.61 (C-2, C-4), 30.71 (2 CH_2), 30.40 (2 CH_2), 30.26 (2 CH_2), 29.11 (C-15), 24.26 (C-24), 24.10 (C-19), 22.51 (C-21, C-26), 14.06 (C-22, C-27).

cis-cis-7-Oxo-3,11-dipentylispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,11-dicarbonitril (11c): Ausb. 400 mg (33%). — Schmp. 303–312°C. — R_f = 0.50. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 710 cm^{-1} (w), 955 (m), 1215 (w), 1460 (s), 1740 (s), 2910 (s), 3000 (vs). — ^{13}C -NMR (22.63 MHz, $CDCl_3$): δ = 222.76 (C-7), 122.84 (C-16, C-17), 49.65 (C-6, C-8), 40.75 (C-18, C-23), 38.39 (C-3, C-11), 31.84 (C-20, C-25), 31.59 (C-2, C-4, C-10, C-12), 29.62 (C-1, C-5, C-9, C-13), 29.42 (C-14, C-15), 24.05 (C-19, C-24), 22.46 (C-21, C-26), 13.98 (C-22, C-27). — MS (70 eV): m/z (%) = 410 (50) $[M^+]$.

$C_{27}H_{42}N_2O$ (410.6) Ber. C 78.97 H 10.31 N 6.82

Gef. C 78.56 H 10.29 N 6.68

12,16-Dioxatrispiro[5.1.2.5.2.2]icosan-3,7-dion (4): Eine Lösung von 5.0 g (20 mmol) **1** in 250 ml Chloroform wird mit 1 g Toluensulfonsäure-hydrat und 1.5 g (20 mmol) 1,3-Propandiol versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Zur säulenchromatographischen Trennung (SiO_2 ; Ether) löst man das entstandene Produktgemisch in Chloroform, gibt Kieselgel hinzu und engt i. Vak. ein. Neben dem Diacetal **12** und der Ausgangsverbindung **1** erhält man eine Mischfraktion aus dem Monoacetal **4** und dem Diacetal **12**, die aus Cyclohexan umkristallisiert wird; Ausb. 2.1 g (34%). — Schmp. 154–159°C. — R_f = 0.35. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 860 cm^{-1} (m), 895 (m), 990 (m), 1020 (s), 1060 (m), 1125 (vs), 1140 (m), 1185 (m), 1460

(m), 1735 (vs), 1750 (vs), 2910 (m), 3000 (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): δ = 224.34 (C-7), 210.46 (C-3), 96.88 (C-11), 59.30 (OCH_2), 59.10 (OCH_2), 49.94 (C-8), 48.52 (C-6), 37.51 (C-2, C-4), 33.05 (C-1, C-5), 31.01 (C-20), 30.36 (C-19), 29.39 (CH_2), 28.88 (CH_2), 25.51 (C-14). — MS (70 eV): m/z (%) = 306 (5) [M^+], 113 (100) [$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2^+$], 100 (95) [$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2^+$].

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (306.4) Ber. C 70.56 H 8.55 Gef. C 70.60 H 8.63

1,5,15,19-Tetraoxatetraspiro[5.2.1.2.5.2.2.2]pentacosan-10-on (12): Schmp. 191–196°C. — R_f = 0.45. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 860 cm^{-1} (m), 885 (m), 980 (m), 990 (m), 1025 (m), 1060 (s), 1120 (vs), 1150 (s), 1165 (s), 1250 (m), 1285 (m), 1450 (m), 1735 (m), 2900 (s), 3000 (vs). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): δ = 225.25 (C-10), 97.10 (C-6, C-14), 59.33 (OCH_2), 59.14 (OCH_2), 49.71 (C-9, C-11), 30.33 (C-22, C-23), 29.26 (CH_2), 28.94 (CH_2), 25.60 (C-3, C-17). — MS (70 eV): m/z (%) = 364 (5) [M^+], 113 (100) [$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2^+$], 100 (85) [$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2^+$].

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5$ (364.5) Ber. C 69.20 H 8.85 Gef. C 69.30 H 8.87

11-Hydroxydispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,7-dion (13): Eine Lösung von 1.8 g (6 mmol) **4** in 100 ml Methanol wird auf 0°C gekühlt. Die entstehende Trübung verschwindet nach Zugabe von 0.1 g (3 mmol) NaBH_4 . Man gibt 100 ml 1proz. HCl zu, destilliert das Methanol ab und extrahiert mit 100 ml Dichlormethan. Die organischen Phasen werden mit ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingengt. Neben den erwarteten beiden Monohydroxy-Isomeren sind im Rohprodukt noch kleine Mengen **1** enthalten. Die säulenchromatographische Abtrennung (SiO_2 ; Essigester) des *trans*-Isomers **13a** gelang vollständig; vom *cis*-Isomeren **13b** wurden analytische Mengen erhalten.

trans-11-Hydroxydispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,7-dion (13a): Ausb. 750 mg (50%). — Schmp. 128–132°C. — R_f = 0.40. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 895 cm^{-1} (m), 1065 (s), 1460 (m), 1740 (vs), 2900 (m), 2980 (s), 3560 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): δ = 225.12 (C-7), 210.77 (C-3), 69.46 (C-11), 49.98 (C-8), 48.53 (C-6), 37.51 (C-2, C-4), 32.86 (2 CH_2), 31.31 (2 CH_2), 31.18 (C-9, C-13), 31.09 (C-15), 29.94 (C-14). — MS (70 eV): m/z (%) = 250 (100) [M^+], 232 (20) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 94 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$], 79 (95) [C_6H_8^+].

cis-11-Hydroxydispiro[5.1.5.2]pentadecan-3,7-dion (13b): Schmp. 152–155°C. — R_f = 0.55. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 885 cm^{-1} (m), 980 (m), 1045 (m), 1210 (m), 1735 (vs), 1745 (vs), 2910 (s), 2980 (s), 3540 (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): δ = 224.27 (C-7), 210.80 (C-3), 66.41 (C-11), 49.18 (C-8), 48.49 (C-6), 37.42 (C-2, C-4), 33.03 (C-1, C-5), 31.21 (C-15), 30.61 (C-14), 29.16 (C-10, C-12), 28.39 (C-9, C-13). — MS (70 eV): m/z (%) = 250 (50) [M^+], 232 (90) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 94 (95) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$], 79 (100) [C_6H_8^+].

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (250.3) Ber. C 71.97 H 8.86 Gef. C 71.69 H 8.82

trans-11-Hydroxy-7-oxodispiro[5.1.5.2]pentadecan-3-carbonitril (14): Reaktionsführung und Aufarbeitung wie bei der Darstellung von **3**. Es werden 1.0 g (4 mmol) **13a**, 1.5 g (5 mmol) TPSH in 10 ml Methanol und 0.8 g (12 mmol) KCN eingesetzt. Die säulenchromatographische Trennung (SiO_2 ; Essigester) liefert beide Isomere in einer für weitere Umsetzungen ausreichenden Reinheit.

trans-11-Hydroxy-7-oxodispiro[5.1.5.2]pentadecan-trans-3-carbonitril (14a): Ausb. 150 mg (14%). — Schmp. 153–165°C. — R_f = 0.65. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1070 cm^{-1} (s), 1460 (s), 1740 (vs), 2260 (w), 2900 (s), 2980 (vs), 3500 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): δ = 225.38 (C-7), 122.16 (C-16), 69.66 (C-11), 49.78 (C-8), 48.71 (C-6), 31.23 (4 CH_2), 30.98 (C-15), 30.81 (2 CH_2), 29.91 (C-14), 27.35 (C-3), 25.28 (C-2, C-4). — MS (70 eV): m/z (%) = 261 (4) [M^+], 94 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$].

trans-11-Hydroxy-7-oxodispiro[5.1.5.2]pentadecan-cis-3-carbonitril (14b): Ausb. 110 mg (11%). — Schmp. 154–167°C. — R_f = 0.50. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1010 cm^{-1} (m), 1030 (m), 1065 (s), 1095 (s), 1225 (m), 1375 (m), 1460 (s), 1740 (vs), 2260 (w), 2910 (s), 2990 (vs), 3580 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): δ = 224.60 (C-7), 121.77 (C-16), 69.65 (C-11), 49.81 (C-8), 48.52 (C-6), 31.75 (C-15), 31.43 (2 CH_2), 31.30 (2 CH_2), 29.91 (C-1, C-5), 29.84 (C-14), 26.90 (C-3), 24.60 (C-2, C-4). — MS (70 eV): m/z (%) = 261 (20) [M^+], 94 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$].

trans-11-Hexanoyl-7-oxodispiro[5.1.5.2]pentadecan-trans-3-carbonitril (15a): Eine Suspension von 78 mg (0.3 mmol) **14a** in 6 ml absol. Ether wird mit 0.3 ml wasserfreiem Pyridin und 0.4 g (3 mmol) Hexanoylchlorid versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Waschen mit 7proz. HCl, ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl-Lösung, Trocknen mit MgSO_4 und Abdestillieren des Ethers i. Vak. liefern öliges Rohprodukt. Die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch [SiO_2 ; Essigester/Cyclohexan (1:1, v/v)]; Ausb. 75 mg (70%). — Schmp. 82°C. — R_f = 0.75. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1030 cm^{-1} (s), 1205 (vs), 1255 (s), 1470 (s), 1745 (vs), 2260 (w), 2910 (vs), 3000 (vs). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): δ = 224.52 (C-7), 173.11 (C-17), 122.04 (C-16), 71.45 (C-11), 49.37 (C-8), 48.58 (C-6), 34.46 (C-18), 31.14 (C-19), 30.75 (C-1, C-5, C-10, C-12, C-15), 30.11 (C-14), 27.34 (C-9, C-13), 27.20 (C-3), 25.17 (C-2, C-4), 24.60 (C-20), 22.20 (C-21), 13.84 (C-22). — MS (70 eV): m/z (%) = 359 (1) [M^+], 243 (30) [$\text{M}^+ - \text{H}_{11}\text{C}_5\text{CO}_2\text{H}$], 94 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$].

$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_3$ (359.5) Ber. C 73.50 H 9.25 N 3.90
Gef. C 73.27 H 9.36 N 3.27

trans-11-Hexanoyl-7-oxodispiro[5.1.5.2]pentadecan-cis-3-carbonitril (15b): Reaktionsführung und Aufarbeitung wie bei der Darstellung von **15a**. Es werden 104 mg (0.4 mmol) **14b**, 6 ml absol. Ether, 0.3 ml wasserfreies Pyridin und 0.4 g (3 mmol) Hexanoylchlorid eingesetzt; Ausb. 115 mg (83%). — Schmp. 90–98°C. — R_f = 0.70. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1035 cm^{-1} (s), 1205 (vs), 1260 (s), 1465 (s), 1745 (vs), 2260 (w), 2910 (vs), 3000 (vs). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): δ = 223.91 (C-7), 173.12 (C-17), 121.63 (C-16), 71.50 (C-11), 49.40 (C-8), 48.46 (C-6), 34.47 (C-18), 31.56 (C-15), 31.15 (C-19), 30.94 (C-10, C-12), 30.02 (C-14), 29.81 (C-1, C-5), 27.39 (C-9, C-13), 26.77 (C-3), 24.60 (C-20), 24.50 (C-2, C-4), 22.22 (C-21), 13.84 (C-22). — MS (70 eV): m/z (%) = 359 (15) [M^+], 243 (95) [$\text{M}^+ - \text{H}_{11}\text{C}_5\text{CO}_2\text{H}$], 94 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$].

$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_3$ (359.5) Ber. C 73.50 H 9.25 N 3.90
Gef. C 73.46 H 9.41 N 4.04

trans-11-Hydroxy-7-oxo-3-pentylidspiro[5.1.5.2]pentadecan-cis-3-carbonitril (16b): Reaktionsführung und Aufarbeitung wie bei der Synthese von **11**. Man verwendet 0.8 g (8 mmol) Diisopropylamin, 50 ml absol. THF, 5 ml (8 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, 340 mg (1.3 mmol) **14** (Isomerengemisch) und 1.0 g (7 mmol) 1-Brompentan. Säulenchromatographische Aufarbeitung [SiO_2 ; Essigester/Cyclohexan (1:1, v/v)] liefert **16b**; Ausb. 110 mg (25%). — Schmp. 187–190°C. — R_f = 0.20. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1035 cm^{-1} (s), 1205 (vs), 1260 (s), 1465 (s), 1745 (vs), 2260 (w), 2910 (vs), 3000 (vs). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): δ = 225.02 (C-7), 122.80 (C-16), 69.40 (C-11), 49.70 (C-6), 49.42 (C-8), 40.44 (C-17), 38.28 (C-3), 31.63 (C-19), 31.35 (C-2, C-4), 31.06 (2 CH_2), 31.03 (2 CH_2), 29.82 (C-14), 29.33 (C-1, C-5), 29.25 (C-15), 23.88 (C-18), 22.28 (C-20), 13.85 (C-21). — MS (70 eV): m/z (%) = 331 (10) [M^+], 94 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$].

trans-11-Hexanoyl-7-oxo-3-pentylidspiro[5.1.5.2]pentadecan-cis-3-carbonitril (17b): Reaktionsführung und Aufarbeitung wie bei der Synthese von **15a**. Es werden 80 mg (0.25 mmol) **16b**, 6 ml absol. Ether, 0.3 ml wasserfreies Pyridin und 0.4 g (3 mmol) Hexanoylchlorid eingesetzt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch

[SiO₂; Cyclohexan/Essigester (4:1, v/v)]; Ausb. 35 mg (34%). — Schmp. 182–186°C. — $R_f = 0.70$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1035\text{ cm}^{-1}$ (s), 1210 (vs), 1255 (m), 1470 (s), 1745 (vs), 2250 (w), 2910 (s), 3000 (vs). — ¹³C-NMR (62.81 MHz, CDCl₃): $\delta = 224.07$ (C-7), 173.24 (C-22), 122.79 (C-16), 71.62 (C-11), 49.82 (C-6), 49.16 (C-8), 40.63 (C-17), 38.37 (C-3), 34.56 (C-23), 31.77 (C-19), 31.50 (C-2, C-4), 31.24 (C-24), 30.72 (C-9, C-13), 30.40 (C-14), 29.53 (C-1, C-5), 29.37 (C-15), 27.44 (C-10, C-12), 24.68 (C-25), 23.99 (C-18), 22.39 und 22.27 (C-20 und C-26), 13.93 und 13.89 (C-21 und C-27). — MS (70 eV): m/z (%) = 429 (5) [M⁺], 313 (70) [M⁺ – H₁₁C₅CO₂H], 122 (50) [C₈H₁₂N⁺], 94 (100) [C₇H₁₁⁺].

C₂₇H₄₃NO₃ (429.6) Ber. C 75.48 H 10.09 N 3.26
Gef. C 75.09 H 10.01 N 3.49

2-Pentyl-1,3-propandiol: Die Darstellung der Verbindung erfolgt nach Demus^[7].

3,17-Dipentyl-1,5,15,19-tetraoxatetraspiro[5.2.1.2.5.2.2.2]pentacosan-10-on (5): Reaktionsführung und Aufarbeitung wie bei der Synthese von **4**. Man verwendet 8.3 g (57 mmol) 2-Pentyl-1,3-propandiol, 5.0 g (20 mmol) **1** und 1 g Toluensulfonsäurehydrat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man aus Methanol um; Ausb. 6.8 (67%) Mischung von *cis*- und *trans*-Isomer. Die Isomerentrennung erfolgt säulenchromatographisch [SiO₂; Chloroform/Essigester (9:1, v/v)].

trans-3,17-Dipentyl-1,5,15,19-tetraoxatetraspiro[5.2.1.2.5.2.2.2]pentacosan-10-on (5a): Ausb. 1.5 g (15%). — Schmp. 182°C. — $R_f = 0.35$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 885\text{ cm}^{-1}$ (m), 1110 (s), 1150 (s), 1470 (w), 1740 (m), 2900 (s), 2970 (vs), 3010 (vs). — ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 3.89$ und 3.82 (dd, ² $J = 11$ Hz, ³ $J_{\text{ax,eq}} = 5$ Hz, je 2H, 2-H_{eq}, 4-H_{eq}, 16-H_{eq} und 18-H_{eq}), 3.56 und 3.43 (dd, ² $J = 11$ Hz, ³ $J_{\text{ax,ax}} = 9$ Hz, je 2H, 2-H_{ax}, 4-H_{ax}, 16-H_{ax} und 18-H_{ax}), 2.47 (d, ² $J = 14$ Hz, 2H, 13-H_{eq} und 25-H_{eq}), 2.30 (d, ² $J = 14$ Hz, 2H, 7-H_{eq} und 20-H_{eq}), 2.13 (ddd, ² $J = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,ax}} = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,eq}} = 4$ Hz, 2H, 8-H_{ax} und 21-H_{ax}), 2.03 (ddd, ² $J = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,ax}} = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,eq}} = 4$ Hz, 2H, 12-H_{ax} und 24-H_{ax}), 1.81 (m, 2H, 3-H und 17-H), 1.76 (ddd, ² $J = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,ax}} = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,eq}} = 4$ Hz, 2H, 7-H_{ax} und 20-H_{ax}), 1.67 (s, 4H, 22-H₂ und 23-H₂), 1.58 (ddd, ² $J = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,ax}} = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,eq}} = 4$ Hz, 2H, 13-H_{ax} und 25-H_{ax}), 1.37 (d, ² $J = 14$ Hz, 4H, 8-H_{eq}, 12-H_{eq}, 21-H_{eq} und 24-H_{eq}), 1.31 (m, ³ $J = 6$ Hz, 4H, 2 [CH₂]₃CH₂CH₃), 1.23 (m, 4H, 2 CH₂CH₂[CH₂]₂CH₃), 1.18 (m, 4H, 2 [CH₂]₂CH₂CH₂CH₃), 1.06 (m, 4H, 2 CH₂[CH₂]₃CH₃), 0.98 (t, ³ $J = 6$ Hz, 6H, 2 CH₃). — ¹³C-NMR (125.77 MHz, C₆D₆): $\delta = 224.46$ (C-10), 97.74 (C-6, C-14), 64.86 und 64.69 (C-2, C-4, C-16 und C-18), 50.28 (C-9, C-11), 35.17 (C-3, C-17), 33.17 (C-7, C-20), 32.77 (2 [CH₂]₂CH₂CH₂CH₃), 31.12 (C-22, C-23), 30.42 (C-8, C-12, C-21 und C-24), 29.49 (2 CH₂[CH₂]₃CH₃), 26.95 (2 CH₂CH₂[CH₂]₂CH₃), 26.40 (C-13, C-25), 23.34 (2 [CH₂]₃CH₂CH₃), 14.75 (2 CH₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 504 (0.5) [M⁺], 183 (100) [C₁₁H₁₉O₂⁺].

C₃₁H₅₂O₅ (504.7) Ber. C 73.77 H 10.38 Gef. C 73.81 H 10.38

cis-3,17-Dipentyl-1,5,15,19-tetraoxatetraspiro[5.2.1.2.5.2.2.2]pentacosan-10-on (5b): Ausb. 0.9 g (9%). — Schmp. 162–170°C. — $R_f = 0.50$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 885\text{ cm}^{-1}$ (s), 940 (m), 970 (m), 1040 (s), 1110 (vs), 1145 (vs), 1460 (s), 1735 (s), 2900 (vs), 2990 (vs). — ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 3.88$ und 3.82 (dd, ² $J = 11$ Hz, ³ $J_{\text{ax,eq}} = 5$ Hz, je 2H, 2-H_{eq}, 4-H_{eq}, 16-H_{eq} und 18-H_{eq}), 3.56 und 3.42 (dd, ² $J = 11$ Hz, ³ $J_{\text{ax,ax}} = 9$ Hz, je 2H, 2-H_{ax}, 4-H_{ax}, 16-H_{ax} und 18-H_{ax}), 2.48 (d, ² $J = 14$ Hz, 2H, 7-H_{eq} und 13-H_{eq}), 2.31 (d, ² $J = 14$ Hz, 2H, 20-H_{eq} und 25-H_{eq}), 2.16 (ddd, ² $J = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,ax}} = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,eq}} = 4$ Hz, 2H, 21-H_{ax} und 24-H_{ax}), 2.03 (ddd, ² $J = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,ax}} = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,eq}} = 4$ Hz, 2H, 8-H_{ax} und 12-H_{ax}), 1.81 (m, 2H, 3-H und 17-H), 1.79 (ddd, ² $J = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,ax}} = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,eq}} = 4$ Hz, 2H, 20-H_{ax} und 25-H_{ax}), 1.64 (AA'BB', 4H, 22-H₂ und 23-H₂), 1.54 (ddd, ² $J = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,ax}} = 14$ Hz, ³ $J_{\text{ax,eq}} = 4$ Hz, 2H, 7-H_{ax} und 13-H_{ax}), 1.41 (d, ² $J = 14$ Hz, 2H, 21-H_{eq} und 24-H_{eq}), 1.35 (d, ² $J = 14$ Hz, 2H, 8-H_{eq} und 12-H_{eq}), 1.32 (m, ³ $J = 6$ Hz, 4H, 2 [CH₂]₃CH₂CH₃), 1.25 (m, 4H, 2 CH₂CH₂[CH₂]₂CH₃), 1.16 (m, 4H, 2 [CH₂]₂CH₂CH₂CH₃), 1.07 (m, 4H, 2 CH₂[CH₂]₃CH₃), 0.98 (t, ³ $J = 6$ Hz, 6H, 2 CH₃). — ¹³C-NMR (125.77 MHz, C₆D₆): $\delta = 224.42$ (C-10), 97.72 (C-6, C-14), 64.89 und 64.73 (C-2, C-4, C-16 und C-18), 50.27 (C-9, C-11), 35.17 (C-3, C-17), 33.39 (C-20, C-25), 32.77 (2 [CH₂]₂CH₂CH₂CH₃), 31.11 (C-22, C-23), 30.65 (C-8, C-21), 30.18 (C-12, C-24), 29.45 (2 CH₂[CH₂]₃CH₃), 26.92 (2 CH₂CH₂[CH₂]₂CH₃), 26.16 (C-7, C-13), 23.34 ([CH₂]₃CH₂CH₃), 14.75 (2 CH₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 504 (2) [M⁺], 183 (100) [C₁₁H₁₉O₂⁺].

C₃₁H₅₂O₅ (504.7) Ber. C 73.77 H 10.38 Gef. C 73.72 H 10.41

^[1] Übersicht: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 1989, Teubner-Verlag, Stuttgart, S. 279–332.

^[2] W. Calaminus, F. Vögtle, Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem. 1986, 41B, 1011–1014.

^[3] ^[3a] M. A. Metwally, E. Afsah, M. M. Khalifa, J. Prakt. Chem. 1987, 329, 732–734. — ^[3b] H. P. Schwenzfeier, Dissertation, Universität Bonn, 1989.

^[4] Die Tetraspiro-Verbindungen **III** weisen zwei Chiralitätsachsen auf. Vergleichsverbindungen mit Chiralitätszentren sind die vier Diastereomere von 2,5-Dialkylcyclopentanon.

^[5] B. Jursic, Tetrahedron 1988, 44, 6677–6680.

^[6] *trans*-4-Pentylcyclohexancarbonsäure (99% *trans*) wurde von der Firma E. Merck, Darmstadt, erhalten.

^[7] J. Jiricny, D. M. Orere, C. B. Reese, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1980, 1487–1492.

^[8] N. J. Cusack, C. B. Reese, A. C. Risius, B. Roozpeikar, Tetrahedron 1976, 32, 2157–2162.

^[9] H. M. Vorbrodt, S. Deresch, H. Kresse, A. Wiegeleben, D. Demus, H. Zäschke, J. Prakt. Chem. 1981, 232, 902–913.

^[10] Dr. U. Finkenzeller, Firma E. Merck, Darmstadt, persönliche Mitteilung.

^[11] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1984, S. 236–242.

^[12] Die spektroskopischen Daten der Gerüstpositionen der Verbindung **2b** konnten aus der Isomerenmischung **2** erhalten werden.

^[13] Spektroskopische Daten von Dispiro-Verbindungen sind in einer Übersicht zusammengestellt: D. Zimmermann, R. Ottinger, J. Reisse, H. Christol, J. Brugidou, Org. Magn. Reson. 1974, 6, 346–354.

^[14] Für die Durchführung der DSC-Messungen danken wir Herrn Dr. U. Finkenzeller und Herrn Dr. Tarumin, Firma E. Merck, Darmstadt, sowie Frau A. Bail, Bonn.

[2/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 117221-94-0 / **2a:** 139564-55-9 / **2b:** 139628-94-7 / **3a:** 139564-56-0 / **3b:** 139628-95-8 / **3c:** 139628-96-9 / **4:** 139564-57-1 / **5a:** 139564-58-2 / **5b:** 139628-97-0 / **7a:** 139564-59-3 / **7b:** 139628-98-1 / **8a:** 139564-60-6 / **8b:** 139628-99-2 / **8c:** 139629-00-8 / **9a:** 139564-61-7 / **9b:** 139629-01-9 / **9c:** 139629-02-0 / **10a:** 139564-62-8 / **10b:** 139629-03-1 / **11b:** 139564-63-9 / **11c:** 139629-04-2 / **12:** 139564-64-0 / **13a:** 139564-65-0 / **13b:** 139564-66-2 / **14a:** 139582-71-1 / **14b:** 139683-23-1 / **15a:** 139564-67-3 / **15b:** 139629-05-3 / **16b:** 139564-68-4 / **17b:** 139564-69-5