

Konformative Transmission in konstitutionell unsymmetrischen Spiranen

J. Jamrozik* und S. Schab

Institut für Chemie, Jagellonische Universität, 30 060 Kraków, Polen

Conformational Transmission in Constitutionally Unsymmetrical Spiranes

Summary. The effect of conformational transmission in the series of ten new spiranes systems was studied with the aid of ^1H NMR spectra. Conformational transmission is observed in all cases.

Keywords. Conformational transmission; Dioxaspiranes; Dithiaspiranes; Azathiaspiranes.

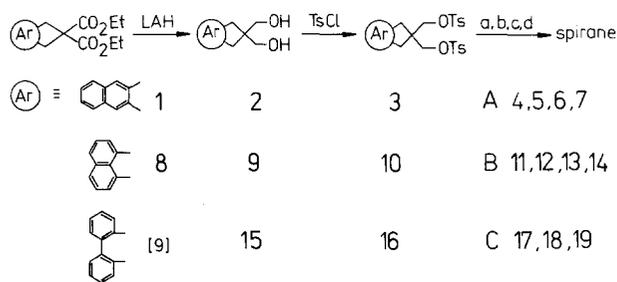
Einleitung

Die Spiranchemie war in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [1, 2]. Viele Arbeiten behandeln das Problem der Übertragung verschiedener Wechselwirkungen über das Spiroatom. Am Beispiel von Spiranen werden Phänomene wie Spirokonjugation [3] und konformative Transmission [4] besprochen. Unter letzterem Begriff versteht man die erstmals von Barton [5] beschriebene Fähigkeit des Spiroatoms, Wechselwirkungen von einer Seite des Moleküls auf die andere übertragen und *vice versa*. Diese Wechselseitigen Einwirkungen beziehen sich auch auf die aromatischen Ringe und werden durch gesättigte Gruppierungen im Molekül durch die Deformation der Valenzwinkel und Atomabstände vermittelt.

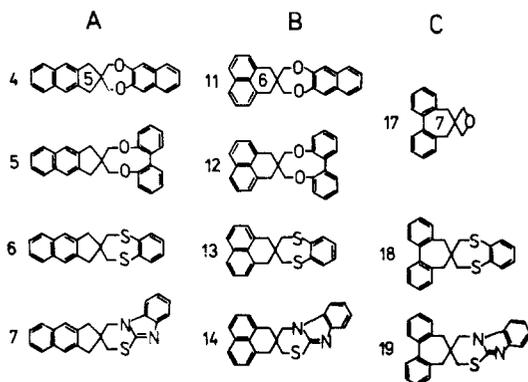
In unseren bisherigen Untersuchungen über die konformative Transmission in Spiranen haben wir uns hauptsächlich mit konstitutionell symmetrischen Spiranen beschäftigt [6].

Ergebnisse und Diskussion

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit konstitutionell unsymmetrischen Spiranen [7, 8]. Um solche Systeme zu erhalten, wurden Na-Derivate von 2,3-Naphthalindiol (**a**), 2,2'-Biphenyldiol (**b**), 1,2-Benzoldithiol (**c**) bzw. 2,3-Dihydro-1*H*-benzimidazol-2-thion (**d**) mit Ditosylaten der *Bis*-hydroxymethyl-cycloalkane **3**, **10** und **16** kondensiert (Schema 1), was zur Bildung der in Schema 2 angegebenen Spirane führte. Ihre Struktur wurde mittels Elementaranalyse sowie durch ^1H -NMR-, IR- und Massenspektren bestätigt.



Schema 1



Schema 2

Eine Analyse der Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale von Methylengruppen, welche zwischen den Spiro- und den Sauerstoff-Schwefel -oder, Stickstoffatomen gelagert sind, gestattet, in diesen Systemen den Effekt einer konformationalen Transmission festzustellen. Die beobachteten Veränderungen sind als Folge einer Übertragung der Spannung über das Spiroatom vom carbocyclischen Ring auf das heterocyclische System zu betrachten. Für Verbindungen mit einem Cycloheptan- oder Cyclohexan ring (**18**, **19**, **11**, **13**) sind die Signale der besprochenen Protonen im Vergleich mit der chemischen Verschiebung dieser Protonen in den Verbindungen **4**, **5**, **6**, und **7** mit einem fünfgliedrigen spiroanellierten Ring jeweils um etwa 0.1–0.5 ppm zu tieferem Feldes verschoben.

In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **4**, **6**, **11**, und **13** erscheinen die Signale aller Methylengruppen als Singulets. Die magnetische Gleichwertigkeit der erwähnten Protonen ergibt sich als Folge schneller Inversion der beiden Ringe. Eine Analyse der *Dreiding*-Modelle der entsprechenden Verbindungen ergab, daß der siebengliedrige heterocyclische Ring **4**, **6**, **11**, **13**, und **18** die *twist-boat*-Konformation annehmen kann [6, 12]. Ähnliche Ergebnisse wurden für ein analoges Spirosystem mit einer Oxethan-Komponente an Stelle der Cyclopentankomponente erhalten [10].

In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **18** und **5** weisen bei Raumtemperatur die Signale der Methylengruppen für die Verbindung **18** eine Verbreiterung und für die Verbindung **5** eine Aufspaltung auf. Wir deuten dieses Verhalten als Folge der Inversionsbehinderung des neungliedrigen Ringes (Verb. **5**), welche sich aus dem Übergang über eine Form mit Symmetrieebene (C_s) ergibt (Abb. 1). Dabei rücken die Sauerstoffatome sehr eng aneinander. Der Effekt der konformativen

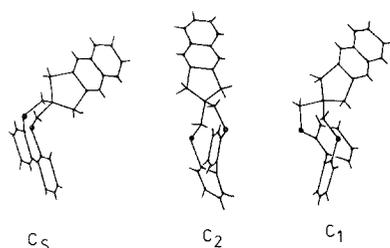


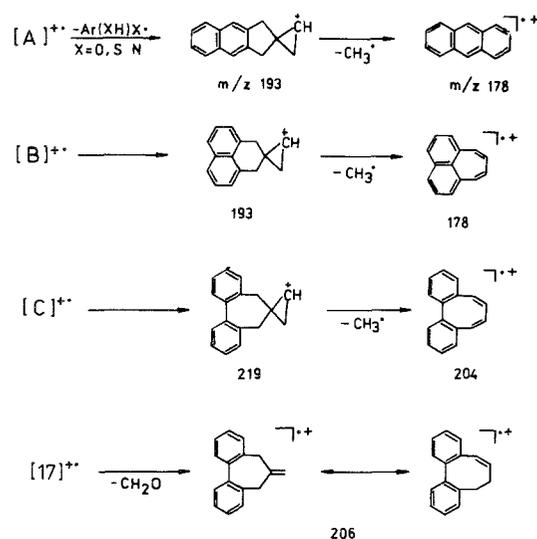
Abb. 1. Stereomodelle von drei Konformationen des Spirans **5**

Transmission erlaubt es, diese Inversionsbeschränkung in den fünfgliedrigen Ring zu übertragen, was sich ebenfalls in einer Verbreiterung des Signals der Methylenprotonen bemerkbar macht. Bei **5** verursacht die stärker gespannte Indankomponente eine größere Versteifung der beiden fünf- und neungliedrigen Ringe, was zu verstärkter Aufspaltung führt.

Aus Betrachtungen am *Dreiding*-Modell ergibt sich, daß das Spiran **5** (**12**) in der Konformation (C_2) vorliegt, in welcher die Benzolringe gegeneinander um den Winkel von *ca* 35° verdreht sind. Nach Dale [11] kann die Konformation des 1,5-Dioxacyclononanrings mit dem Symbol "9" beschrieben werden. Das bedeutet, daß nur *ein* Spiroatom des Ringes ein "Eckenatom" sein kann.

Die Annahme minimaler sterischer Wechselwirkung der Sauerstoffatome führt zur Ausbildung einer Konformation mit C_2 -Achse. Mit der Verschiebung der Sauerstoffatome geht ein gleichzeitiges Umkippen des fünfgliedrigen Ringes entweder auf die eine oder auf die andere Seite einher (C_1). Dies stellt einen augenfälligen Beweis für die Bedeutung der konformativen Transmission in konstitutionell unsymmetrischen Spiranen dar.

Bei höherer Temperatur verschwindet im Spiran **5** die Inversionsbeschränkung des neungliedrigen Ringes. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Spirans **5** bei 140°C (HCB) weist für die Methylenprotonen beider Ringe lediglich Singulets auf. Die Inver-



Schema 3

sions-barrieren der Biphenylderivate sind sehr unterschiedlich und haben Werte zwischen 7 und 50 kcal/mol [13, 14].

Die Struktur der beschriebenen Spirane wurde auch durch ihre Massenspektren bestätigt. Die Verbindungen unterliegen einer Fragmentierung nach dem Schema 3.

Der erste Fragmentierung peak bei $m/z = 193$ (219, 206) ist dem Abbau der heterocyclischen Systeme zuzuordnen. Es werden dadurch stabile Radikationen gebildet, von welchen die Peaks bei $m/z = 178$ und 240 stammen [13]. Dies ist eine für Spirane dieses Type allgemein gültige Regel.

Wir erwarten, daß die beschriebene Synthesemethode nach Schema 1 die Herstellung von neuen Spiranen gestatten wird, die sich von aromatischen Kohlenwasserstoffen ableiten.

Experimentelles

Schmelzpunkte: Heiztisch nach Kofler, nicht korrigiert; Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240; IR: Zeiss UR-10; $^1\text{H-NMR}$: Varian VXR 300 (300 MHz) und Tesla BS 567A (100 MHz), TMS als interner Standard; MS: LKB 9000S.

2,2-Bis-ethoxycarbonyl-5,6-benzoindan (1)

4.6 g (0.2 mmol) Natrium wurden in 100 ml abs. Ethanol gelöst. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden 16.0 g (100 mmol) Malonester und 31.4 g (100 mmol) 2,3-Bis-brommethyl-naphthalin in 200 ml abs. Ethanol zugegeben und über 12 h zum Sieden erhitzt. Das Ethanol wurde auf dem Wasserbad abgedampft und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Es wurde mehrmals mit Ether extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Petrolether erhält man 16.2 g (52%) **1** als farblose Kristalle vom Schmp. 248–249 °C. IR (KBr): 3020, 2980, 2930 (CH_2 , CH_3), 1725 (CO), 1030 (C–O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.25 (t, $J = 7$ Hz, 6H, CH_3), 3.71 (s, 4H, CH_2), 4.10/4.31 (q, $J = 7$ Hz, 4H, OCH_2) 7.25–7.80 (m, 6H, arom. H) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 312 (33 M^+), 165 (100); $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (312.4); ber.: C 73.06, H 6.45; gef.: C 73.16, H, 6.59.

2,2-Bis-ethoxycarbonyl-1H-2,3-dihydrophenalin (8)

Herstellung analog zu **1**; farblose Kristalle (Petrolether); 61%; Schmp. 59–60 °C. IR (KBr): 3010, 2975, 2930 (CH_2 , CH_3), 1725 (CO), 1030 (C–O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.12 (t, $J = 7$ Hz, 6H, CH_3), 3.63 (s, 4H, CH_2), 4.00/4.22 (q, $J = 7$ Hz, 4H, OCH_2), 7.15–7.71 (m, 6H, arom. H) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 312 (14 M^+), 238 (100); $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (312.4); ber.: C 73.06, H 6.45; gef.: C 73.39, H 6.66.

2,2-Bis-hydroxymethyl-5,6-benzoindan (2)

Zu einer Suspension von 10.0 g (250 mmol) LiAlH_4 in 200 ml abs. THF wurde eine Lösung von 31.2 g (100 mmol) der Verbindung **1** in 100 ml abs. THF unter mäßigem Sieden zutropft. Anschließend wurde noch 12 h zum Sieden erwärmt. Das überschüssige LiAlH_4 wurde durch vorsichtiges Zutropfen einer Mischung von Wasser und Essigester unter Eiskühlung zersetzt und der Niederschlag abgesaugt und mit verd. HCl extrahiert. Das Filtrat wurde im Vacuum von Lösungsmitteln befreit. Nach Umkristallisieren aus n-Hexan/Chloroform erhält man 16.0 g (70%) **2** als farblose Kristalle vom Schmp. 191–192 °C. IR (KBr): 3500–3100 (OH), 2950, 2910, 2850 (CH_2), 1060, 1030 (C–O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.05 (s, 2H, OH), 3.00 (s, 4H, CH_2), 3.81 (s, 4H, OCH_2), 7.26–7.81 (m, 6H, arom. H) ppm. MS (70 eV): m/z (%) = 228 (11 M^+), 179 (100) $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (228.3); ber.: C 78.85, H 7.66; gef.: C 78.69, H 7.05.

2,2-Bis-hydroxymethyl-1H-2,3-dihydrophenalen (9)

Herstellung analog zu **2**; farblose Kristalle (n-Hexan/Chloroform); 64%; Schmp. 159–160 °C. IR(KBr): 3400–2900 (OH), 2950, 2920, 2850 (CH₂), 1050 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.18 (s, 2H, OH), 3.05 (s, 4H, CH₂), 3.69 (s, 4H, OCH₂), 7.26–7.79 (m, 6H, arom. H) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 228 (17, M⁺), 179 (100); C₁₅H₁₆O₂ (228.3); ber.: C 78.85, H 7.66; gef.: C 78.91, H 7.25.

6,6-Bis-hydroxymethyl-dibenzo[a,c]cycloheptan (15)

Herstellung analog zu **2**; farblose Kristalle (n-Hexan/Essigester); 60%; Schmp. 118–119 °C. IR(KBr): 3400–3100 (OH), 2945, 2900, 2840 (CH₂), 1050 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.05 (s, 2H, OH), 3.00 (s, 4H, CH₂), 3.81 (s, 4H, OCH₂), 7.26–7.81 (m, 6H, arom. H) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 254 (23, M⁺), 179 (100); C₁₇H₁₈O₂ (254.3); ber.: C 80.32, H 7.87; gef.: C 80.14, H 7.15.

Ditosylat des 2,2-Bis-hydroxymethyl-5,6-benzoindans (3)

22.8 g (100 mmol) **2** wurden mit 100 ml abs. Pyridin auf 0 °C gekühlt und ein Überschuß von *p*-Toluolsulfochlorid zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht stehengelassen, dann in 500 ml 2 M HCl gegossen. Das Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Farblose Kristalle (Methanol); 35.2 g (65%); Schmp. 164–165 °C. IR(KBr): 3015, 2975, 2930 (CH₂, CH₃), 1340, 1150 (SO₂), 1095, 1020 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.44 (s, 6H, CH₃), 2.90 (s, 4H, CH₂), 3.97 (s, 4H, OCH₂), 7.26–7.76 (s, 6H, arom. H) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 536 (2, M⁺), 192 (100); C₂₉H₂₈O₆S₂ (536.6); ber.: C 64.90, H 5.26; gef.: C 64.23, H 5.11.

Ditosylat des 2,2-Bis-hydroxymethyl-1H-2,3-dihydrophenalins (10)

Herstellung analog zu **3**; farblose Kristalle (Methanol); 65%; Schmp. 119–120 °C. IR(KBr): 3015, 2980, 2935 (CH₂, CH₃), 1345, 1150, (SO₂), 1080, 1025 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.42 (s, 6H, CH₃), 2.95 (s, 4H, CH₂), 3.86 (s, 4H, OCH₂), 7.08–7.67 (m, 6H, arom. H) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 536 (13, M⁺), 193 (100); C₂₉H₂₈O₆S₂ (536.6); ber.: C 64.90, H 5.26; gef.: C 63.88, H 5.06.

Ditosylat des 6,6-Bis-hydroxymethyl-dibenzo[a,c]cycloheptans (16)

Herstellung analog zu **3**; farblose Kristalle (Methanol); 80%; Schmp. 218–219 °C. IR(KBr): 3020, 2995, 2955 (CH₂, CH₃), 1340, 1140, (SO₂), 1090, 1020 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 1.82–1.95 (m, 4H, CH₂), 2.48 (s, 6H, CH₃), 3.84 (s, 4H, OCH₂), 6.85–7.82 (m, 8H, arom. H) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 562 (10, M⁺), 218 (100); C₃₁H₃₀O₆S₂ (562.7); ber.: C 66.11, H 5.37; gef.: C 66.41, H 5.54.

Spiro-(2H-naphtho-(β,β) [f]-3,4-dihydro-1,5-dioxepin-3,2'-5',6-benzoindan) (4)

In ein dickwandiges Schmelzrohr wurden 50 ml Cellosolve und 0.23 g (0.01 grammatom Natrium) eingetragen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden 0.80 g (5 mmol) 2,3-Naphtalindiol und später 2.68 g (5 mmol) **3** zugegeben. Das Rohr wurde zugeschmolzen und 48 h auf 120–130 °C erwärmt, danach wieder geöffnet und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Zum Rückstand wurden 50 ml Benzol gegeben; es wurde erwärmt und anschließend das Natriumtosylat abfiltriert. Nach Reinigung über eine Kieselgel-Säule (Benzol) konnte aus dem Filtrat das Produkt erhalten werden. Es wurde im Hochvakuum (0.1 torr) sublimiert und anschließend aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle; 200 mg (12%); Schmp. 245–246 °C. IR(KBr): 3025, 2970, 2875 (CH₂), 1260, 1090 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 3.19 (s, 4H, CH₂), 4.17 (s, 4H, OCH₂), 7.25–7.75 (m, 12H, arom. H) ppm; MS (70 eV): *m/z* = 352 (48, M⁺), 193 (100), 178 (48); C₂₅H₂₀O₂ (352.4); ber.: 85.23, H 5.68; gef.: C 84.16, H 5.67.

Spiro-(2H-dibenzo[f, h]-3,4-dihydro-1,5-dioxacyclononen-3,2'-5',6-benzoindan) (5)

Herstellung analog zu **4**; farblose Kristalle (Chloroform/Methanol); 8%; Schmp. 271–272 °C. IR(KBr): 2970, 2875 (CH₂), 1265, 1140 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.83/3.16 (AB-system *J* = 6 Hz, 4H, CH₂), 4.28/4.52 (AB-system, *J* = 4 Hz, 4H, OCH₂), 7.10–7.80 (m, 14H, arom. H) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 378 (22, M⁺), 193 (100), 178 (48); C₂₇H₂₂O₂ (378.5); ber.: C 85.71, H 5.82; gef.: C 85.51, H 5.71.

Spiro-(2H-benzo[f]-3,4-dihydro-1,5-dithiepen-3,2'-5',6'-benzoindan) (6)

Herstellung analog zu **4** farblose Kristalle (Chloroform/Methanol); 18%; Schmp. 230–231 °C. IR(KBr): 2975, 2870 (CH₂) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.99 (s, 4H, CH₂), 3.22 (s, 4H, SCH₂), 7.15–7.78 (m, 10H, arom. H) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 334 (49 M⁺), 193 (82), 179 (100), 178 (99); C₂₁H₁₈S₂ (334.5); ber.: 75.44, H 5.68; gef.: C 75.23, H 5.33.

Spiro-(3,4-dihydro-2H-[1,3]-thiazino[3,2-a]benzimidazol-3,2'-5',6'-benzoindan) (7)

Herstellung analog zu **4** farblose Kristalle (Chloroform/Methanol); 15%; Schmp. 284–285 °C. IR(KBr): 3020, 2980, 2875 (CH₂), 1620 (C=N), 1360 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 3.15/3.35 (AB-System AB, *J* = 5 Hz, 4H, CH₂), 3.30 (s, 2H, SCH₂), 4.10 (s, 2H, NCH₂), 7.05–7.78 (m, 10H, arom. H) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 342 (100 M⁺), 193 (22), 178 (80); C₂₂H₁₈N₂S (342.5); ber.: C 77.19, H 5.26, N 8.18; gef.: C 77.39, H 5.20, N 7.89.

Spiro-(2H-naphtho(β,β)[f]-3,4-dihydro-1,5-dioxepen-3,2'-1'H-2',3'-dihydrophenalen) (11)

Herstellung analog zu **4**; farblose Kristalle (Chloroform/Methanol); 14%; Schmp. 175–176 °C. IR(KBr): 2970, 2875 (CH₂), 1265, 1130 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 3.21 (s, 4H, CH₂), 4.08 (s, 4H, OCH₂), 7.21–7.75 (m, 12H, arom. H) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 352 (100 M⁺), 193 (98), 178 (45); C₂₅H₂₀O₂ (352.4); ber.: C 85.23, H 5.68; gef.: C 84.68, H 5.86.

Spiro-(2H-dibenzo[f, h]-3,4-dihydro-1,5-dioxacyclononen-3,2'-1'H-2',3'-dihydrophenalen) (12)

Herstellung analog zu **4**; farblose Kristalle (Chloroform); 8%; Schmp. 266–267 °C. IR(KBr): 3020, 2970, 2875 (CH₂), 1260, 1120 (C–O) cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%) = 378 (30 M⁺), 193 (100), 178(23); C₂₇H₂₂O₂ (378.4); ber.: C 85.71, H 5.82; gef.: C 85.58; H 5.86.

Spiro-(2H-benzo[f]-3,4-dihydro-1,5-dithiepen-3,2'-1'H-2',3'-dihydrophenalen) (13)

Herstellung analog zu **4**; farblose Kristalle (Chloroform/Methanol); 9%; Schmp. 281–282 °C. IR(KBr): 2975, 2870 (CH₂) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.93 (s, 4H, CH₂), 3.27 (s, 4H, SCH₂), 3.27 (s, 4H, SCH₂), 7.26–7.68 (m, 10H, arom. H) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 334 (100 M⁺), 193 (25), 178 (63); C₂₁H₁₈S₂ (334.5); ber.: C 75.44, H 5.68; gef.: C 75.58, H 5.28.

Spiro-(3,4-dihydro-2H-[1,3]thiazino[3,2-a]benzimidazol-3,2'-1'H-2',3'-dihydrophenalen) (14)

Herstellung analog zu **4** Kristalle (Chloroform); 11%; Schmp. 306–307 °C. IR(KBr): 2970, 2875 (CH₂), 1360, 1620 (C=N) cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%) = 342 (100 M⁺), 193 (10), 178 (40); C₂₂H₁₈N₂S (342.5); ber.: C 77.19, H 5.26, N 8.18; gef.: C 76.89, H 5.23, N 7.94.

Spiro-(dibenzo[a, c]cycloheptan-6,3'-oxetan) (17)

Herstellung analog zu **4**; farblose Kristalle (Methanol); 42%; Schmp. 76–77 °C. IR(KBr): 2970, 2885 (CH₂), 1250, 1060 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.83 (s, 4H, CH₂), 4.58 (s, 4H, OCH₂), 7.25–7.48

(m, 8H, arom. H) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 236 (38 M⁺), 206 (100); C₁₇H₁₆O (236.3); ber.: C 86.41, H 6.78; ger.: C 86.26, H 6.93.

Spiro-(2H-benzof[f]-3,4-dihydro-1,5-dithiopen-3,6'-dibenzo[a,c]-cycloheptan) (18)

Herstellung analog zu **4**; farblose Kristalle (Chloroform/Methanol); 17%, Schmp. 175–176 °C. IR(KBr): 2970, 2870 (CH₂)cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.20 (breit, s, 4H, CH₂), 2.75 (breit, s, 4H, SCH₂), 7.09–7.55 (m, 12H, arom. H) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 360 (100 M⁺), 219 (41), 204 (11); C₂₃H₂₀S₂ (360.5); ber.: C 76.67, H 5.56; gef.: C 76.28, H 5.23.

Spiro-(3,4-dihydro-2H-[1,3]thiazino[3,2-a]benzimidazol-3,6'-dibenzo[a,c]cycloheptan) (19)

Herstellung analog zu **4**; farblose Kristalle (Chloroform/Methanol); 11%, Schmp. 264–265 °C. IR(KBr): 2975, 2875 (CH₂), 1650 (C=N), 1350 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.54 (s, 4H, CH₂), 3.23 (s, 2H, SCH₂), 4.01 (s, 2H, NCH₂), 7.21–7.71 (m, 12H, arom. H) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 368 (100 M⁺), 219 (3), 204 (11); C₂₄H₂₀N₂S (368.5); ber.: C 78.26, H 5.44, N 7.61; gef.: C 78.45, H 5.41, N 7.52.

Dank

J. J. dankt Herrn Prof. Dr. R. Neidlein (Universität Heidelberg) für Hilfestellung und Diskussionen und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für das gewährte Stipendium.

Literatur

- [1] Ginsburg D. (1987) of Propellanes and of Spirans. *Top. Curr. Chem.* **137**: 1
- [2] Baeckvall J. E., Andersson P. G. (1991) *J. Org. Chem.* **56**: 2274
- [3] Smoliński S., Balazy M., Iwamura H., Sugawara T., Kawada Y., Iwamura M. (1982) *Bull. Chem. Soc. Japan* **55**: 1106
- [4] Smoliński S., Kinyua G. (1971) *Tetrahedron* **27**: 265
- [5] Barton D. H., Mc Capra F., May P. J. (1960) *J. Chem. Soc.* 1297
- [6] Jamrozik J., Schab Sz., Nagraha K. (1994) *Monatsh. Chem.* **125**: 451
- [7] Smoliński S., Jamrozik J. (1975) *Tetrahedron* **31**: 1237
- [8] Smoliński S., Paluchowska M. (1980) *Monatsh. Chem.* **111**: 413
- [9] Iffland D. C., Siegel H. (1958) *J. Am. Chem. Soc.* **80**: 1947
- [10] Archer A. W., Claret P. A., Heyman D. P. (1971) *J. Chem. Soc.* 1231
- [11] Dale J. (1978) *Stereochemie und Konformationsanalyse* 171
- [12] Stadnicka K., Lebioda L., Grochowski J. (1979) *Acta Cryst. B.* **35**: 2763
- [13] Müllen K., Heinz W., Klärner F. G., Roth W. R., Kindermann J., Adamczak O., Wette M., Lex J. (1990) *Chem. Ber.* **123**: 2349
- [14] Jamrozik J., Zeslawski W. (1993) *J. Prakt. Chem.* **335**: 482

Received January 17, 1994. Accepted January 25, 1994