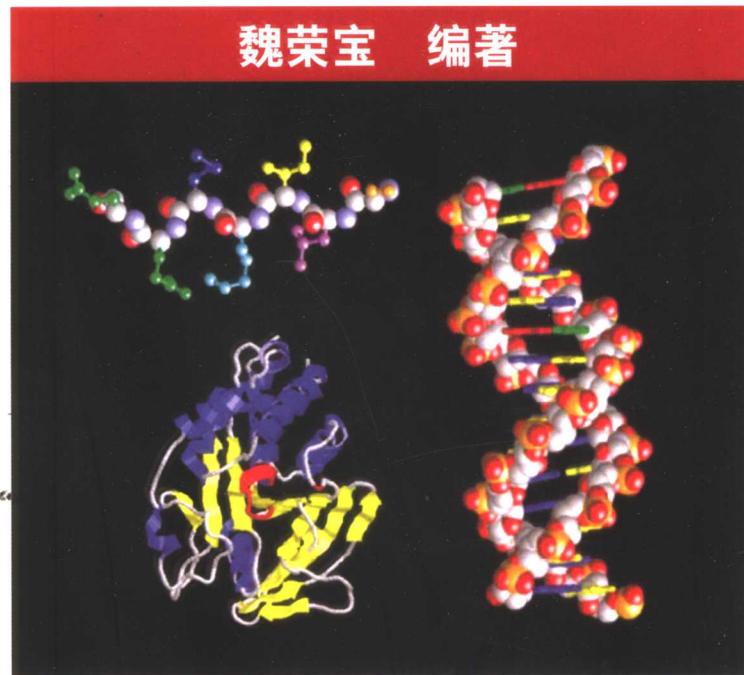


21世纪化学丛书

# 螺环化合物化学

魏荣宝 编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社

21世纪化学丛书

# 螺环化合物化学

国家自然科学基金资助

魏荣宝 编著



化学工业出版社

·北京·

元00.34 · 1 · 宝

本书系统介绍了螺环化合物的命名、合成方法、结构特征以及螺环化合物在高分子膨胀剂、农药、医药、防火材料、手性催化配体、光致变色材料、电致发光材料等方面的合成与应用。书中引用了大量国内外文献资料和最新的研究成果，是从事化学化工领域研究人员和大专院校学生很好的参考书。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

螺环化合物化学 / 魏荣宝编著. —北京：化学工业出版社, 2007.7

(21世纪化学丛书)

ISBN 978-7-122-00614-1

I. 螺… II. 魏… III. 螺环化合 IV. O626

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 084798 号

---

责任编辑：刘俊之

装帧设计：郑小红

责任校对：陶燕华

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：北京市彩桥印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张 14½ 字数 266 千字 2007 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：45.00 元

版权所有 违者必究

## 前　　言

螺环化合物具有刚性结构，结构稳定，其手性配体有较大的比旋光度，在不对称催化、发光材料、农药、高分子黏合剂等方面有重要应用。

为了介绍螺环化合物的奇特性质，了解国内外关于螺环化合物研究成果，在国内外专家的鼓励支持下，特编写此书，与广大读者分享螺环化合物的神奇和奥妙。

本书共分 7 章。第 1 章介绍了螺环化合物基础知识，包括分类、命名、构象（异头效应、螺共轭效应）和手性螺环化合物的<sup>1</sup>H NMR 特征等内容。为了使读者阅读此书方便，还介绍了与螺环有关的立体化学基础知识，其中一些是目前教科书中尚未介绍的内容，是作者多年教学体会和有关螺环化合物方面的积累及总结。如：产生旋光性的原因，构型标记的特殊规定，用氧化数法弥补 Cahn-Ingold-Prelog 顺序规则的缺欠等。第 2 章介绍了 30 余种螺环化合物的制备方法以及在防火材料、高分子膨胀剂等方面的应用。第 3 章详细介绍了各种手性配体的合成方法，在不对称催化方面应用的最新成果。第 4 章介绍了大分子多螺环化合物的独特性质、合成方法及应用的最新结果。第 5 章介绍了近年来光致变色的研究进展。第 6 章介绍了含螺环结构的电致发光材料。第 7 章介绍了螺环化合物在农药、医药中的应用。

作者感谢国家自然科学基金对螺环化合物合成及应用研究的支持，书中展示了我们的部分研究成果。在本书编写过程中，对南开大学长期从事螺环化合物研究并取得显著成果的周其林教授（长江学者、博士生导师）、孟继本教授（博士生导师）的指导和帮助深表谢意。全书使用文献和专利 400 余条，其中多是 2000 年以后的较新文献。在此向作者表示感谢。感谢化学工业出版社编辑对本书出版给予的大力协助和支持。

参加本书编写的有：梁娅（第 1~3 章），魏荣宝（第 4~7 章），全书由魏荣宝定稿。研究生张杰、陈苏战、刘秀明、李洪波、郭金晶、刘博、刘洋、张大为参加了文献翻译、部分章节编写和校对工作。

螺环化合物的文献和资料浩如烟海，尽管作者已尽力收集了国内外文献并进行了精心的整理，但肯定有遗漏和不妥之处，敬请批评指正。

编著者  
2007 年 3 月

# 目 录

<b>第1章 螺环化合物基础知识</b> .....	1
1.1 螺环化合物的分类命名和构象 .....	1
1.1.1 螺环化合物的分类 .....	1
1.1.2 螺环化合物的命名 .....	2
1.2 螺环化合物的构象和异头效应 .....	4
1.2.1 简单碳螺环的分子构象 .....	4
1.2.2 杂螺环的异头效应 .....	5
1.3 与螺环有关的立体化学知识 .....	7
1.3.1 基本概念 .....	7
1.3.2 产生旋光性的原因 .....	9
1.3.3 构型标记的特殊规定 .....	10
1.3.4 用氧化数法弥补 Cahn-Ingold-Prelog 顺序规则缺欠的建议 .....	13
1.3.5 螺环化合物的构型标定 .....	14
1.3.6 螺环化合物构型的测定 .....	16
1.3.7 旋光与构型的关联 .....	17
1.3.8 手性螺环化合物的获得 .....	17
1.4 螺环化合物 <sup>1</sup> H NMR 波谱特征 .....	18
1.4.1 简介 .....	18
1.4.2 手性螺环化合物的 <sup>1</sup> H NMR 图谱特征 .....	19
参考文献 .....	22
<b>第2章 简单螺环化合物的合成</b> .....	24
2.1 常见螺环化合物的合成方法 .....	24
2.1.1 偶极加成法 .....	25
2.1.2 缩醛酮法 .....	26
2.1.3 丙二酸酯与季戊四溴（氯）反应 .....	28
2.1.4 形成配位化合物 .....	28
2.1.5 五配位的螺原子化合物的合成 .....	28
2.1.6 酸酐与双格氏试剂的反应 .....	29
2.1.7 联萘酚二羧酸酯重排法 .....	29

2.1.8 戊内酰胺法.....	30
2.1.9 烯酮光解法.....	30
2.1.10 邻苯二胺与酮无溶剂反应 .....	30
2.1.11 脯氨酸诱导法合成手性螺环化合物 .....	31
2.1.12 环外双键与卡宾反应 .....	31
2.1.13 分子内缩合法 .....	32
2.1.14 Pinacol 重排反应 .....	32
2.1.15 使用金属有机化合物法 .....	33
2.1.16 通过卤代烃亲核取代反应制备 .....	33
2.1.17 Micheal 加成法 .....	34
2.1.18 1,6-二氧杂螺 [4.4] 壬烷的制备 .....	34
2.1.19 羟醛缩合方法 .....	36
2.1.20 通过 D-A 反应制备 .....	36
2.2 较为复杂的螺环化合物.....	37
2.2.1 手性螺 [4.5]-2,7-癸二酮 .....	37
2.2.2 7,8-二甲基-3,6-二苯基-5-氧-8-氮螺[2.6]-4,9-壬二酮.....	38
2.2.3 1-螺[2.4]-4,6-庚二烯基甲醇 .....	38
2.2.4 蒽油烯的 De-Mayo 环加成反应 .....	39
2.2.5 螺[1-溴-4-(1R,2S,5R)-1-蓋氨基-5-氧杂-6-氧代双环[3.1.0]己烷-2,2'-(3'- $\alpha$ -磷酸二乙酯基-(S)-苯甲氨基-4'-1-(1R,2S,5R)-氨基丁内酯)] .....	40
2.2.6 1,1'-螺二茚-7,7'-二酚的合成 .....	40
2.2.7 氮杂螺环化合物.....	41
2.2.8 3-(4-甲氧基苯基)3-磷杂-2,4-二氮杂螺[4.5]癸二硫酮的合成 .....	42
2.2.9 螺[5.5]十一烷并[3,2-d]-5-(4-氯苯基)咪唑[2,3-b]噻唑的合成.....	42
2.2.10 6,7-反-8,9-顺-6,7-二-(4-溴苯基)-9-羟基-苯并[2,3]茚并[8,9-b]-螺[4.4]1-壬酮的合成 .....	43
2.2.11 2-(5-氯-2,2,3,3,4,4,4,5,5-八氟戊烷基)-3-(1-碘甲基)-8,8-二甲基-7,9-二氧杂螺[4.5]6,10-癸二酮的合成 .....	44
2.2.12 1,5-二芳基-3,7,16 三氧代-8,15-二氧杂二螺[5.2.5.2]-十六烷的合成 .....	45
2.2.13 螺环-环丙烷类化合物的合成 .....	46
2.2.14 2,7-二氮螺 [4.4] 壬烷的合成 .....	46

2.2.15 C <sub>60</sub> 螺吡喃化合物的合成 .....	47
2.2.16 Pd 催化的环化反应 .....	48
2.2.17 螺[2. n] 环的合成及光分解反应 .....	48
2.2.18 2-亚甲基 1,4-二氧二螺[4.2.5.2]十五烷 .....	49
2.2.19 2,4,8,10-四硫杂-3,9-二(1,1-二氟基次甲基)螺[5.5] 十一烷 .....	52
2.2.20 多碳螺环化合物的合成及应用 .....	52
2.2.21 含杂原子的多螺环化合物 .....	54
2.2.22 手性螺环离子液体的合成 .....	55
2.2.23 2-氧杂-6-硫杂-9-氮杂-6-甲基螺[4.4]壬烷 .....	56
2.2.24 1-氧杂-8-氧化-2,6,10,10-四甲基螺[4.5]-6-癸烯的合成 .....	56
2.2.25 螺环液晶材料 .....	56
2.2.26 螺环茂化合物 .....	57
2.2.27 桥联茂类 Ti Zr Hf 类螺环金属有机化合物 .....	58
2.2.28 含硫螺环结构的有机化合物 .....	59
2.2.29 螺环缩醛稳定剂 .....	61
2.2.30 螺环类药物模板化合物 .....	61
2.2.31 含有不饱和侧链的螺环化合物 .....	62
<b>2.3 高分子膨胀剂 .....</b>	<b>63</b>
2.3.1 简介 .....	63
2.3.2 合成路线 .....	65
<b>2.4 含磷杂螺环化合物的合成 .....</b>	<b>66</b>
2.4.1 简介 .....	66
2.4.2 合成方法 .....	67
<b>参考文献 .....</b>	<b>70</b>
<b>第3章 手性螺环配体 .....</b>	<b>75</b>
3.1 手性螺环双氧配体 .....	75
3.2 手性螺环单磷(膦)配体 .....	77
3.2.1 螺环亚磷酰胺手性配体 .....	78
3.2.2 螺环亚磷酸酯和亚膦酸酯手性配体 .....	82
3.2.3 螺环膦-噁唑啉手性配体 .....	88
3.3 手性螺环双磷配体 .....	88
3.3.1 手性螺环双氧膦配体 .....	88
3.3.2 螺环二膦手性配体 .....	92
3.4 手性螺环双异噁唑啉配体 .....	94

3.4.1 已合成的手性双异噁唑啉配体	94
3.4.2 手性螺环双异噁唑啉配体的合成	95
3.4.3 应用	96
3.5 螺环单膦噁唑啉手性配体	98
3.5.1 螺环单膦噁唑啉手性配体的合成	98
3.5.2 螺环单膦噁唑啉手性配体的应用	98
3.6 手性螺环配体在不对称合成中的应用	99
3.6.1 不对称加氢反应	99
3.6.2 不对称 Michael 加成反应	100
3.6.3 不对称烯丙基烷基化反应	101
3.6.4 不对称 Wacker-Type 环化反应	101
3.6.5 不对称分子内氨基化反应	101
3.6.6 不对称氢甲酰化反应	101
参考文献	102
<b>第4章 手性轴大分子多螺环化合物的合成</b>	105
4.1 引言	105
4.2 线型螺环大分子化合物聚缩醛（酮）螺胞二醚的合成	107
4.2.1 模型化合物的合成	107
4.2.2 1,3-二(2,6-二氧杂-4,4-二羟甲基环己基)苯的合成	111
4.2.3 2,4,8,10-四氧杂-3,9-二(3'-甲酰基苯基)螺[5.5]十一烷的合成	112
4.2.4 聚缩醛胞螺二醚的合成	113
4.3 螺环树形大分子化合物的合成	114
4.3.1 简介	114
4.3.2 三乙酰基苯为核的树形大分子化合物	125
4.3.3 以苯三甲醛为树核的螺杂环缩醛树枝醇的合成	130
4.4 其他大分子螺环化合物	136
4.4.1 杯吡咯螺环化合物	136
4.4.2 杯[4]芳烯为核的大分子化合物	137
参考文献	140
<b>第5章 光致变色的螺杂环化合物</b>	144
5.1 光致变色化合物简介	144
5.1.1 引言	144
5.1.2 光致变色物质的反应类型	145
5.1.3 光致变色材料的应用	148

5.2 螺噁嗪和螺吡喃化合物 .....	154
5.2.1 螺噁嗪的合成 .....	154
5.2.2 螺吡喃的合成 .....	157
5.2.3 基态的开环和关环反应 .....	160
5.2.4 芳杂环化合物中的螺共轭现象 .....	162
5.2.5 螺噁嗪和螺吡喃的光学特性和应用 .....	163
5.3 其他螺杂环化合物 .....	167
5.3.1 聚乙二醇支载的螺吡喃化合物 .....	167
5.3.2 螺(环己二烯-吲哚啉) .....	167
5.3.3 嘧啶螺环己二烯酮 .....	168
5.3.4 1,3-二(螺环己二烯-4-酮)二氮杂环戊烷 .....	169
5.3.5 七元环的螺吡喃化合物 .....	170
5.3.6 偶极螺 $\sigma$ -体系 .....	171
参考文献 .....	172
<b>第6章 含螺环结构的电致发光材料 .....</b>	<b>177</b>
6.1 双螺有机化合物和电致发光材料 .....	178
6.1.1 已合成的双螺有机化合物 .....	178
6.1.2 典型化合物的合成 .....	178
6.1.3 双螺杂环化合物 .....	180
6.2 单螺有机化合物和电致发光材料 .....	181
6.2.1 简介 .....	181
6.2.2 已合成的单螺有机聚合物 .....	182
6.3 含其他元素的螺环化合物电致发光材料 .....	185
6.3.1 含硅元素的螺环化合物发光材料 .....	185
6.3.2 中心原子是硅原子螺环化合物 .....	186
6.4 展望 .....	186
参考文献 .....	186
<b>第7章 含螺环结构的农药和医药 .....</b>	<b>189</b>
7.1 含螺环结构的农药 .....	189
7.1.1 生物杀虫剂 .....	189
7.1.2 具有除螨作用的螺环化合物 .....	190
7.1.3 有机磷杀虫剂和除草剂 .....	190
7.1.4 植物生长调节剂 .....	191
7.2 含螺环结构的医药 .....	191
7.2.1 抗焦虑药盐酸丁螺环酮 .....	191

7.2.2 延缓动脉硬化的螺环吲哚衍生物 .....	193
7.2.3 非甾体抗炎药螺环吲哚衍生物 .....	196
7.2.4 抗滤过性病原体的双环螺环化合物 .....	196
7.2.5 有生理活性的药物中间体氮杂螺环化合物 .....	197
7.2.6 抗抑郁病的氧杂螺环化合物 .....	198
7.2.7 抑制胃酸分泌物的螺环化合物 .....	198
7.2.8 消炎止痛的螺苯并呋喃酮化合物 .....	199
7.2.9 抑制血小板聚合的螺苯并噻吩酮类化合物 .....	199
7.2.10 抗溃疡的取代螺苯并呋喃类化合物 .....	200
7.2.11 治疗糖尿病的螺环化合物 .....	201
7.2.12 制胺氧化酶 B 的螺 [萘-2(1H),2'-氮杂环己烷] 及其应用 ..	202
7.2.13 抗高血压药 .....	202
7.2.14 具有抗环状杆菌的螺环化合物 .....	203
7.2.15 具有安定作用的螺环化合物 .....	204
7.2.16 抗组胺的喹啉类螺环化合物 .....	204
7.2.17 药物中间体甾烷螺环化合物 .....	204
7.2.18 抗尿毒症的螺环化合物 .....	204
7.2.19 治疗高血压的螺环化合物 .....	205
7.2.20 对生殖健康具有调节作用的螺硫代类固醇 .....	206
7.2.21 治疗老年痴呆含氮螺杂环化合物 .....	207
7.2.22 抗血小板凝剂三氮杂螺环化合物 .....	207
7.2.23 具有广谱抗菌活性螺杂环衍生物 .....	208
7.2.24 抗组胺剂 .....	208
7.2.25 具有 AP-1 活性抑制功能的螺环化合物 .....	209
7.2.26 抗肿瘤的螺环化合物 .....	209
7.2.27 具有烟碱药理的螺环化合物 .....	210
7.2.28 治疗女性更年期的螺环化合物 .....	212
7.2.29 治疗神经痛的氮杂-螺环化合物 .....	212
7.2.30 治疗男性生理功能障碍的酞嗪螺环化合物 .....	212
7.2.31 治疗帕尔森氏病氮杂螺环化合物 .....	212
7.2.32 刺激生长激素产生的螺环化合物 .....	213
7.2.33 具有脂肪氧化酶抑制作用的螺环化合物 .....	214
7.2.34 螺环抗菌药物 .....	215
7.2.35 治疗哮喘病的螺环化合物中间体 .....	216
7.2.36 具有乙酰胆碱激活作用的螺环化合物 .....	216

7.3 展望 .....	217
参考文献.....	217
<b>结束语.....</b>	<b>219</b>
参考文献.....	219

# 第1章 螺环化合物基础知识

## 1.1 螺环化合物的分类命名和构象

两个单环共用一个碳原子的多环化合物称为螺环化合物，共用的碳原子称为螺原子。

### 1.1.1 螺环化合物的分类

(1) 按螺原子的个数螺环化合物可分为单螺环化合物，二螺、三螺及含多个螺原子的多螺环化合物。

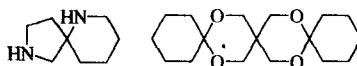


单螺环化合物



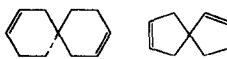
多螺环化合物

(2) 按所含原子的种类可分为碳环螺环化合物和杂环螺环化合物。上面的化合物都是碳环螺环化合物；当组成螺环的碳原子被其他原子所取代后，形成杂环螺环化合物。

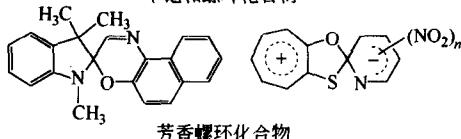


杂环螺环化合物

(3) 按环的种类可分为饱和、不饱和、芳香和脂肪螺环化合物。



不饱和螺环化合物



芳香螺环化合物

(4) 配位杂螺环化合物。螺环化合物中的螺原子可以是碳原子，也可以是其他的元素，如 Si, N, P, Ge 等元素。如果螺原子是金属原子，一般均形成配位键，这样的螺环化合物称为配位杂螺环化合物。



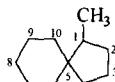
配位杂螺环化合物

### 1.1.2 螺环化合物的命名

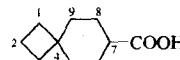
(1) 简单螺环化合物的命名 其命名原则是：根据参与成环的碳原子总数确定母体烃的名称；将螺环上所有原子按先小环后大环并使螺原子处于最小位的顺序依次编号；然后在方括号内顺着整个环的编号次序用数字标明各螺原子间所夹的碳原子数目，加上在相当于整个环的链烃名称的前面；数字之间用下角圆点隔开，其格式为螺 [a.b] 某烷。英文用 spiro 表示螺。如：螺 [2.4] 庚烷 (1)、1-甲基螺 [4.5] 癸烷 (2)、螺 [3.5]-7-壬烷甲酸 (3)。



1 螺 [2.4] 庚烷  
spiro[2.4]heptane

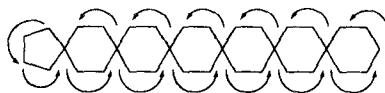


2 1-甲基螺 [4.5] 癸烷  
1-methylspiro[4.5]decane

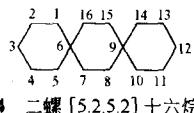


3 螺 [3.5]-7-壬烷甲酸  
spiro[3.5]-7-nonane carboxylic acid

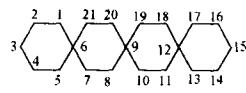
(2) 多螺环化合物的命名 根据所含螺原子数确定词头为二螺、三螺等；多螺环由较小的端环顺次编完，尽量给螺原子以最小编号。然后再考虑取代基的编号应尽量小。其编号顺序是：



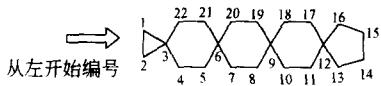
如下列化合物 4、5、6、7。



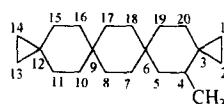
4 二螺 [5.2.5.2] 十六烷



5 三螺 [5.2.2.5.2.2] 二十一烷



从左开始编号  
6 四螺 [2.2.2.2.4.2.2.2] 二十二烷



从右开始编号  
以使甲基的编号小  
7 4-甲基四螺 [2.2.2.2.2.2.2] 二十烷

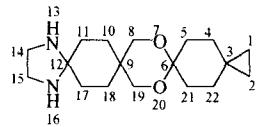
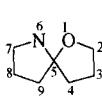
(3) 含杂原子螺环化合物的命名 含杂原子螺环化合物的命名要遵循三个最小原则。

① 小环编号最小。例如：



6-氮杂螺 [2.5] 辛烷

② 杂原子按 O, N, S 顺序编号, 优先原子给予最小号。例如:

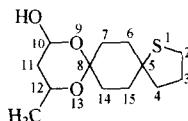


1-氧杂-6-氮杂螺 [4.4] 壬烷

7, 20-二氧杂-13, 16-二氮杂四螺 [2.2.2.4.2.2.2] 二十二烷

③ 取代基位置最小。在不违反①②的情况下, 使取代基的顺序号保持最小。

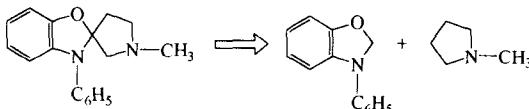
例如:



1-硫杂-9, 13-二氧杂-12-甲基二螺 [4.2.5.2]-10-十五醇

#### (4) 复杂螺环化合物的命名

① 将组成螺环的化合物从螺原子处分开, 形成两个单环。如:



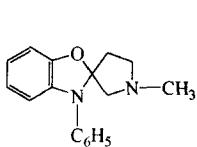
② 将单环标号 (其中一个环要用撇, 以示区别) 并命名。如:



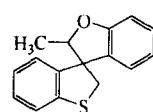
A 3-苯基-2H, 3H-二氢苯并 [d] 噻唑

B 1'-甲基吡咯啉

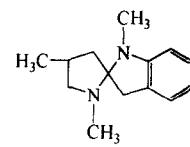
③ 将两环从螺原子处相接, 使螺原子重合, 并写成“取代基螺 [A-a, b-B]”形式。其中 a, b 分别代表在各自的环中螺原子所处的位置。



1'-甲基-3-苯基-3H-螺  
[苯并[d]恶唑-2, 3'-吡咯啉]

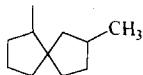


2'-甲基-2H, 2'H-螺  
[苯并噻吩-3, 3'-苯并呋喃]

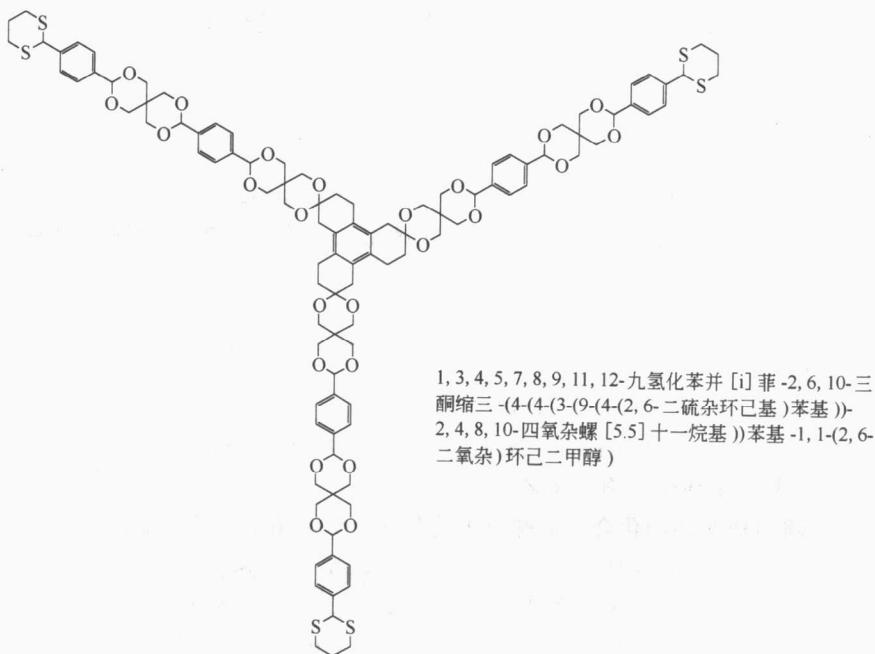


1, 1', 4'-三甲基螺  
[吲哚啉-2, 2'-吡咯啉]

(5) 螺环基的命名 螺环基的命名要先按螺环编号, 同时使取代基的号数最小。例如 8。含有螺环单元的复杂化合物命名时, 要用到螺环基的命名, 例如, 下面树的 CCS (中国化学会) 命名。



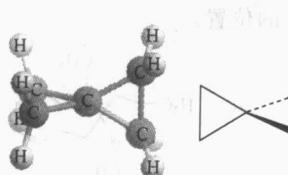
8 7-甲基螺 [4.4]-1-壬基



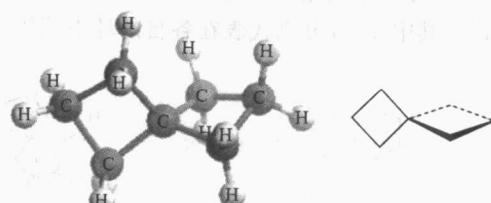
## 1.2 螺环化合物的构象和异头效应

### 1.2.1 简单碳螺环的分子构象

螺原子是  $sp^3$  杂化，所以两个环之间是相互垂直的。下面用 ChemDraw-MM2 来描述典型的螺环的分子构象（9~12）。



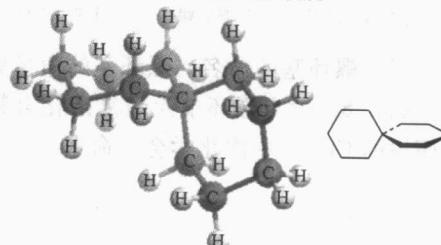
9 螺 [2.2] 戊烷



10 螺 [3.3] 庚烷



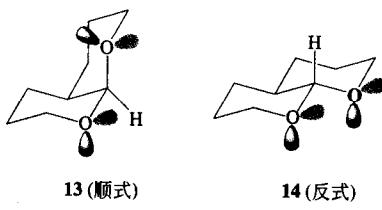
11 螺 [4.4] 壬烷



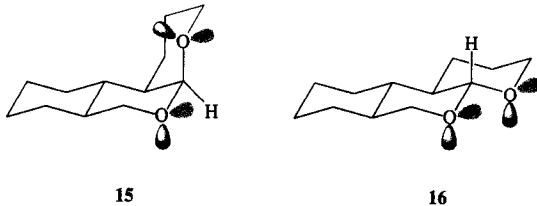
12 螺 [5.5] 十一烷

### 1.2.2 杂螺环的异头效应

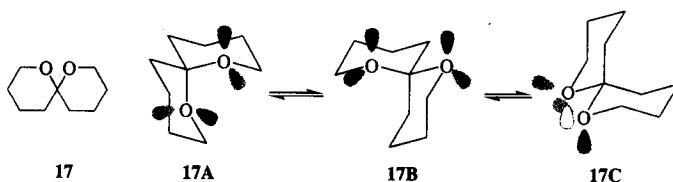
异头效应是指在构象中两个电负性强的原子或孤对电子处于反方向，以减小分子的偶极矩，使分子内能下降。1968年，Descotes研究小组首先提出了异头效应。他们在研究二环缩醛的时候发现化合物<sup>13</sup>和化合物<sup>14</sup>在80℃时的平衡混合物中含有57%的顺式异构体和43%的反式异构体，顺式异构体比反式异构体稳定，之间能量差为0.71kJ/mol。因为顺式异构体存在异头效应，而反式异构体没有这种效应。



Beaulieu在三环体系中(<sup>15</sup>, <sup>16</sup>)同样发现这种异头效应。其顺式异构体的异头效应产生的能量差为6.9kJ/mol。

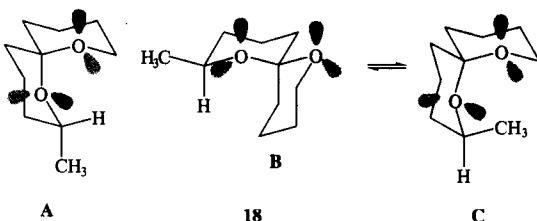


Pothier首次利用低温NMR研究了含氧螺环化合物1,7-二氧杂螺[5.5]十一烷(<sup>17</sup>)，发现它的三个异构体相互转换有较大的能垒。



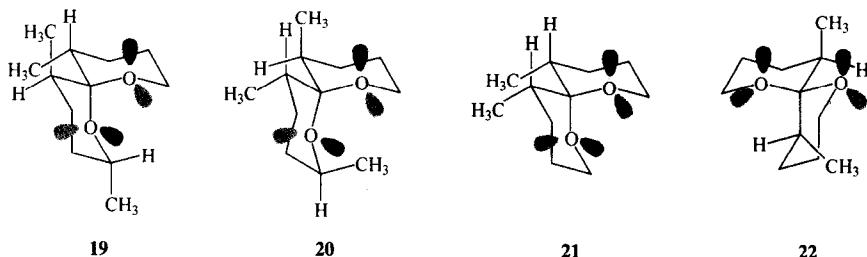
在<sup>17A</sup>中，氧上的孤对电子的取向均相反，存在两种异头效应；在<sup>17B</sup>中，氧上的孤对电子的取向有一对相同，一对相反，存在一种异头效应；在<sup>17C</sup>中，氧上的孤对电子的取向两对相同，不存在异头效应。经计算，一个异头效应的能量降低5.9kJ/mol，因此，<sup>17A</sup>和<sup>17B</sup>比<sup>17C</sup>分别降低10.18kJ/mol和5.9kJ/mol。

当<sup>17</sup>的2位有一个甲基取代时，可能存在三种构象(<sup>18</sup>)。

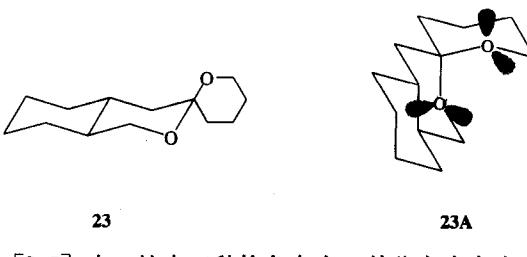


其中 **18A** 存在两种异头效应，是稳定的构象；**18B** 无异头效应，是不稳定构象；**18C** 由于甲基的空间位阻，在平衡体系中该结构物质的含量微乎其微。这样的结果已被实验事实所证明。

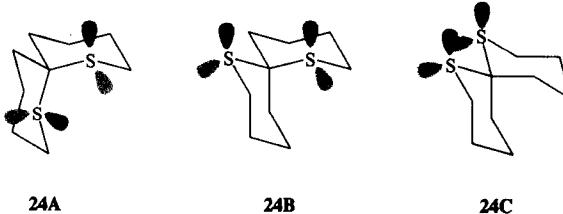
当化合物 **18** 的 5, 11 位上有两个甲基的时候，其稳定构象是 **19** 和 **20**，之间的比例为 97 : 3；当异构体 **21** 和 **22** 用酸处理后，也转化成 **19** 和 **20**。



对于三元环的螺环化合物 **23** 其稳定构象是 **23A**。



1,7-二硫杂螺 [5.5] 十一烷有三种构象存在，其稳定次序为： **24A** > **24B** > **24C**。



1-氧-7-硫杂螺 [5.5] 十一烷有四种构象存在，**25A** 有两个异头效应，**25B** 和 **25C** 有一个异头效应，**25D** 无异头效应。其稳定次序为：**25A** > **25B** > **25C** > **25D**。