

Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen zu 1,2-Dialkenylcycloalkenen:

Ausgangsstoffe zur Synthese vielfältiger cyclischer Kohlenstoffgerüste

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Eckart Paultheo v. Zezschwitz

aus Wolfsburg

Göttingen 1999

D 7

Referent: Prof. Dr. A. de Meijere

Korreferent: Prof. Dr. A. Meller

Tag der mündlichen Prüfung: 04.11.1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1996 bis Juni 1999 am Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen angefertigt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. de Meijere, danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, für hilfreiche Diskussionen und Anregungen, sowie für seine stetige Unterstützung und Förderung.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für ein Promotionsstipendium.

Für Katharina

Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung	1
B.	Hauptteil	
1.	Zweifache Heck-Kupplungen an 1,2-difunktionalisierten Cycloalkenen	16
1.1.	Mechanismus und Allgemeines	16
1.2.	Synthese der Ausgangsverbindungen	18
1.3.	Heck-Reaktionen an 1,2-Dihalogenocycloalkenen	23
1.4.	Synthese von 1,2-Dialkenyl-3-hydroxycyclohexenen	27
2.	Darstellung unsymmetrischer Hexatriene	29
2.1.	Überblick über bisherige Versuche zur Synthese unsymmetrischer Hexatriene	29
2.2.	Versuch zur sukzessiven Einführung von Abgangsgruppen	31
2.3.	Sequenz aus Stille- und Heck-Reaktion mit Tributylethenylstannan	32
2.4.	Stille-Heck-Sequenz mit (<i>E</i>)-3-(Tributylstannyl)acrylsäuremethylester	37
2.5.	Stille-Heck-Sequenz mit Tributyl-(1-methoxyethenyl)stannan	40
3.	Elektrocyclisierung der 1,6-disubstituierten 1,3,5-Hexatriene	42
3.1.	Vorüberlegungen und bisherige Ergebnisse	42
3.2.	Photolysen der Hexatriene	46
3.3.	Thermische 6π -Elektrocyclisierungen	52
4.	Epoxidierung der 1,3,5-Hexatriene und Folgereaktionen der Produkte	59
4.1.	Synthese der Epoxide	59
4.2.	Umlagerungen der Dialkenylepoxide	64
4.3.	Palladium-katalysierte reduktive Öffnung der Epoxide zu Alkoholen	70
5.	Darstellung mittelgroßer Cycloalkenone durch Oxy-Cope-Umlagerungen	75
5.1.	Überblick und Vorüberlegungen	75
5.2.	Umlagerungen der Alkoxy-carbonyl-substituierten Dialkenylcycloalkanole	81
5.3.	Umlagerungen in Gegenwart von Benzyl- oder Silylhalogeniden	89
5.4.	Versuche zur Darstellung Silyl-substituierter Cycloalkenone	94
5.5.	Umlagerungen der 1,2-Dialkenylcyclohexandiole	98
6.	Umsetzungen der 2-Methoxy-1,3,5-hexatriene	100
6.1.	Synthese von Bicyclo[4.4.0]decenonen durch 6π -Elektrocyclisierungen	100
6.2.	Intramolekulare Michael-Additionen zu Bicyclo[4.3.0]nonenonen	103
6.3.	Weitere Umsetzungen der Bicycloalkenone	106
C.	Experimenteller Teil	
1.	Allgemeines	110
2.	Darstellung der Verbindungen	111

2.1.	Zweifache Heck-Kupplungen an 1,2-difunktionalisierten Cycloalkenen	112
2.1.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen	112
2.1.2.	Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen mit Alkenen	116
2.2.	Darstellung unsymmetrischer Hexatriene	120
2.2.1.	Versuch zur sukzessiven Einführung von Abgangsgruppen	120
2.2.2.	Sequenz aus Stille- und Heck-Kupplung	122
2.3.	Elektrocyclisierungen der 1,6-disubstituierten 1,3,5-Hexatriene	132
2.3.1.	Photolysen der Hexatriene	132
2.3.2.	Thermische Elektrocyclisierungen	135
2.4.	Epoxidierung der 1,3,5-Hexatriene und Folgereaktionen der Produkte	140
2.4.1.	Synthese der Epoxide	140
2.4.2.	Umlagerungen der Divinylepoxide	147
2.4.3.	Palladium-katalysierte, reduktive Öffnung der Epoxide zu Alkoholen	152
2.5.	Darstellung mittelgroßer Cycloalkenone durch Oxy-Cope-Umlagerungen	158
2.5.1.	Umlagerungen der Alkoxy-carbonyl-substituierten Dialkenylcycloalkanole	158
2.5.2.	Umlagerungen in Gegenwart von Benzyl- oder Silylhalogeniden	166
2.5.3.	Umlagerungen des Phenyl-substituierten Dialkenylcyclohexanols	173
2.5.4.	Umlagerungen der Silyl-substituierten Dialkenylcycloalkanole	175
2.5.5.	Umlagerungen der Dialkenylcyclohexandiole	176
2.6.	Umsetzungen der 2-Methoxy-1,3,5-hexatriene	178
2.6.1.	Synthese von Bicyclo[4.4.0]decenonen durch Elektrocyclisierungen	178
2.6.2.	Intramolekulare Michael-Additionen zu Bicyclo[4.3.0]nonenonen	182
2.6.3.	Reaktion der Bicyclodecenone mit Me_2CuLi	185
2.6.4.	Umsetzung der Bicycloalkenone zu Cycloalkinonen	187
D.	Zusammenfassung	191
E.	Literatur und Anmerkungen	194
F.	Spektrenanhang	
1.	UV/VIS-Spektren	201
2.	Eindimensionale ^1H -NMR-Spektren	202
3.	Zweidimensionale NMR-Spektren	231
G.	Röntgenographische Daten	241

A. Einleitung

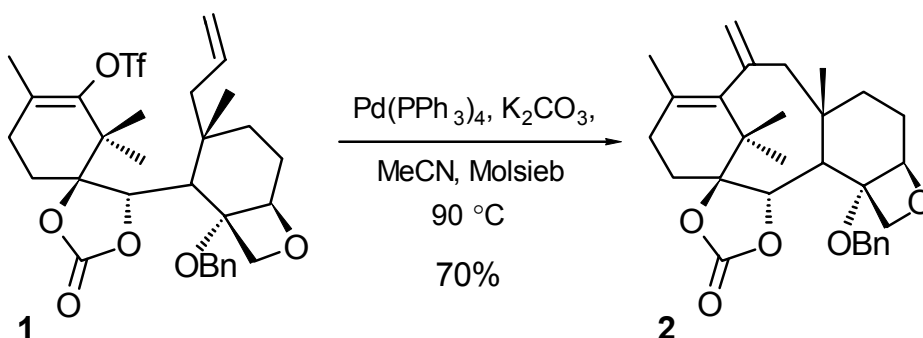
Die Chemie ist eine Wissenschaft, welche der ausbreitesten Anwendung und von dem gränzenlosesten Einflusse aufs Leben sich erweis't.

(J. W. v. Goethe, um 1828)

Diese zunächst unveröffentlichte Aussage Johann Wolfgang v. Goethes hätte seinerzeit sicherlich einiges Erstaunen hervorgerufen. Heute, im Jahr 1999, feiern wir seinen 250. Geburtstag, und der Wahrheitsgehalt dieses Zitats läßt sich nicht mehr bestreiten. Es war allerdings noch ein weiter Weg, den die vom Aberglauben beeinflusste (Al)chemie des Mittelalters und der frühen Neuzeit über die ersten Ansätze zu wissenschaftlicher Erklärung im 17. und 18. Jahrhundert – der Phlogiston- und später der Oxidationstheorie – in unsere heutige Zeit unternahm, in der genaugenommen kaum ein vom Menschen produzierter Gegenstand nicht auch einen synthetisch-chemischen Ursprung besitzt oder zumindest chemisch behandelt oder veredelt wurde. Auch Goethe selbst nahm an dieser Wandlung der Chemie teil.^[1] Als jugendlicher Student war er, angeregt durch Diskussionen mit seiner Freundin Katharina v. Klettenberg, noch alchemistischem Gedankengut verhaftet. Später förderte er die Erteilung des ersten Lehrauftrags für Chemie der Universität Jena an J. F. A. Göttling, der auf seinen Vorschlag hin zuvor in Göttingen bei J. F. Gmelin studiert hatte. Gleichzeitig fällt Goethes Äußerung in die Geburtsstunde der Organischen Synthese, in der Wöhler 1828 im chemischen Laboratorium die „tote“, anorganische Substanz Ammoniumcyanat in den vom lebenden Organismus produzierten Harnstoff umwandelte. Er konnte mit der ersten künstlichen Erzeugung einer organischen Verbindung zeigen, daß die Synthese dieser Substanzklasse keiner besonderen „Lebenskraft“ bedarf, sondern daß der Aufbau aus Kohlenstoff die prägende Gemeinsamkeit ist. Damit nahm die moderne Organische Chemie ihren Anfang. Inhalt der Organischen Synthese als Teilbereich der Organischen Chemie ist die Herstellung neuer Verbindungen aus bekannten Substanzen oder die Herstellung von Bekanntem auf neuen, einfacheren Wegen. Das Ziel einer erfolgreichen Synthese sind oftmals natürlich vorkommende Stoffe oder deren Analoga. Zum einen erscheint ihre Verschiedenartigkeit und hohe Komplexität reizvoll, zum anderen leiten sich insbesondere von ihren Strukturen neue Pharmaka ab. Daher sind Reaktionen, in denen neue Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen erzeugt werden, wichtige Instrumente des Synthetikers, denn mit diesen lassen sich kleine Einheiten zu immer größeren zusammenfügen. In den letzten Jahrzehnten richtete sich hierbei das Augenmerk vor allem auf die Entwicklung neuer Methoden zur Metall-katalysierten Transformation,^[2] denn der Zusatz von Metallen oder Metallverbindungen erhöht die Reaktivität vieler Substrate. Dadurch wird es in vielen Fällen möglich, bestimmte Produkte unter oftmals milden Bedingungen zu erhalten, wobei zahlreiche funktionelle Gruppen toleriert werden. Neben weiteren Übergangsmetallen hat sich gerade Palladium als äußerst wertvoll zur Bindungsbildung zwischen ungesättigten Kohlenstoffatomen erwiesen.

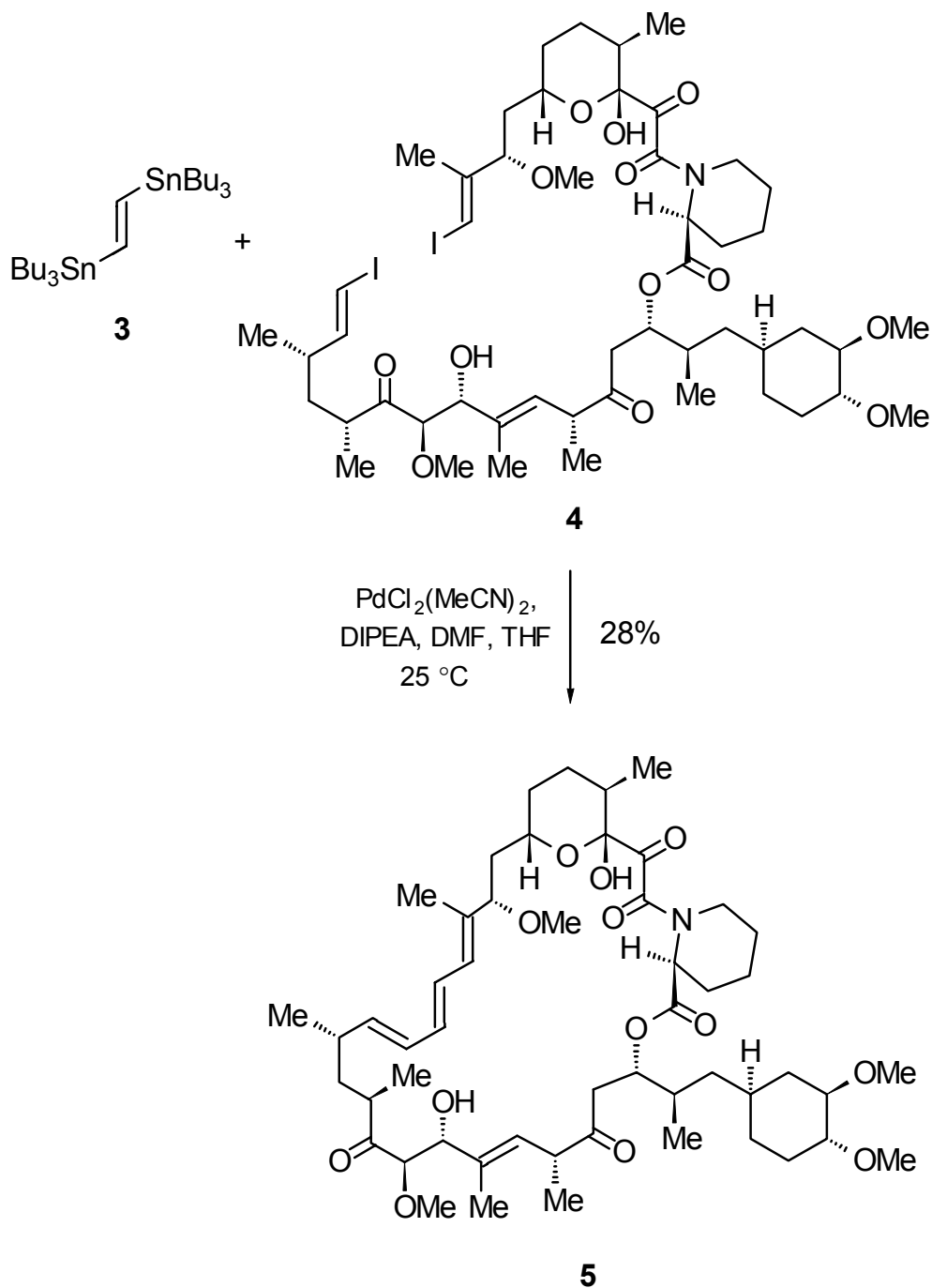
Es erlaubt in der nach ihrem Entdecker R. F. Heck benannten Reaktion^[3] die Kupplung von Aryl- und Alkenylhalogeniden oder -perfluoralkansulfonaten mit Alkenen und damit den einfachen Aufbau von Systemen konjugierter Mehrfachbindungen. Befinden sich die beiden benötigten, funktionellen Gruppen in unterschiedlichen Verbindungen, kann in einer intermolekularen Reaktion eine Verknüpfung der beiden Substrate und damit eine Strukturverweiterung erfolgen. Vereinigt ein Molekül hingegen beide Funktionalitäten in sich, kann in einer intramolekularen Reaktion ein Ringschluß zu einer cyclischen Verbindung eintreten. Dieses Konzept wandten Danishefsky et al.^[4] im entscheidenden Schritt einer Synthese des Taxol-Gerüsts an, in der ein Ringschluß – eine 8-*exo-trig*-Cyclisierung – zum B-Ring des als Cytostatikum in der Krebstherapie eingesetzten Pharmakons erfolgt (Schema 1).

Schema 1^[4].



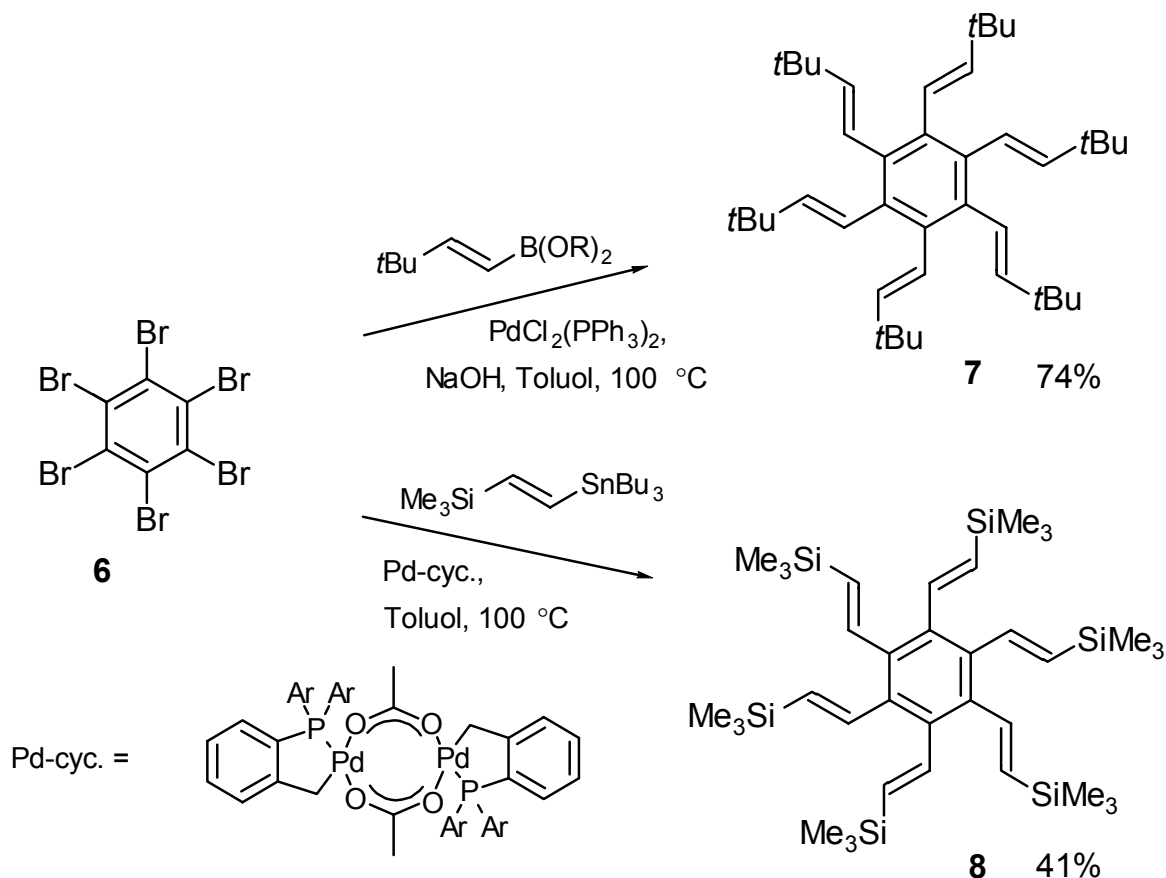
Während bei der Heck-Reaktion in manchen Fällen Regio- und Stereoselektivitätsprobleme auftreten können, ist bei anderen, später entwickelten Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen der Ort der Bindungsbildung genau definiert. In der als Stille-Reaktion^[5] bezeichneten Umsetzung wird ein organischer Rest von einer Zinnverbindung auf ein Aryl- oder Alkenylhalogenid übertragen, wobei die neue Bindung genau an den Positionen der beiden Substituenten eintritt. Für diese Kreuzkupplung werden im Vergleich zur Heck-Reaktion oftmals geringere Temperaturen benötigt. Nicolaou et al.^[6] erreichten mit dieser Methode den entscheidenden Ringschluß in ihrer Synthese des Rapamycins. In einer zweifachen Stille-Kupplung reagiert das Bisvinyljodid **4** mit dem Distannan **3** stereoselektiv zum 29-gliedrigen Ring **5** mit einer (*E,E,E*)-Hexatrieneinheit (Schema 2).

Schema 2^[6].



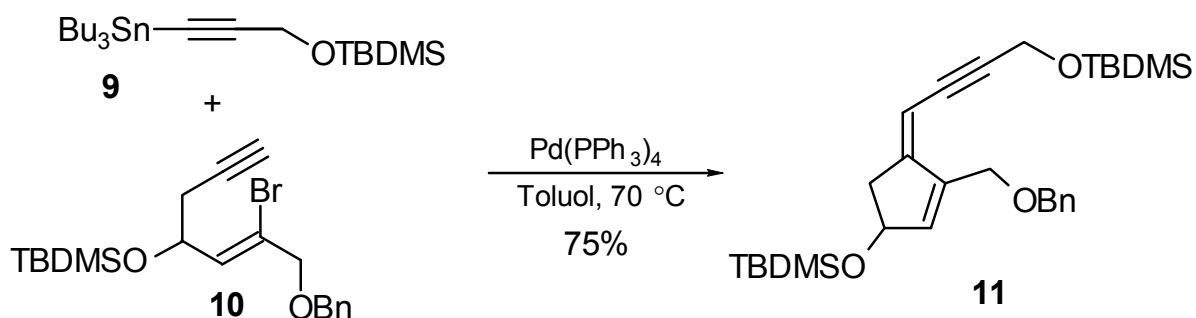
Kann man also schon durch einfache Kupplungsreaktionen intramolekular Strukturveränderungen oder intermolekular Erweiterungen vornehmen, wird das Spektrum der Anwendungen durch die Möglichkeit des mehrfachen Ablaufs noch vergrößert. Ein beeindruckendes Beispiel hierfür ist die Synthese von Hexaalkenylbenzol-Derivaten, die durch sechsfache Stille- oder Suzuki-Reaktion^[7] – einer Kupplung mit organischen Bor- statt Zinnverbindungen – an Hexabrombenzol zugänglich sind (Schema 3)^[8], und auch über mehrfache Heck-Reaktionen gibt es zahlreiche Angaben^[3g-i].

Schema 3^[8].



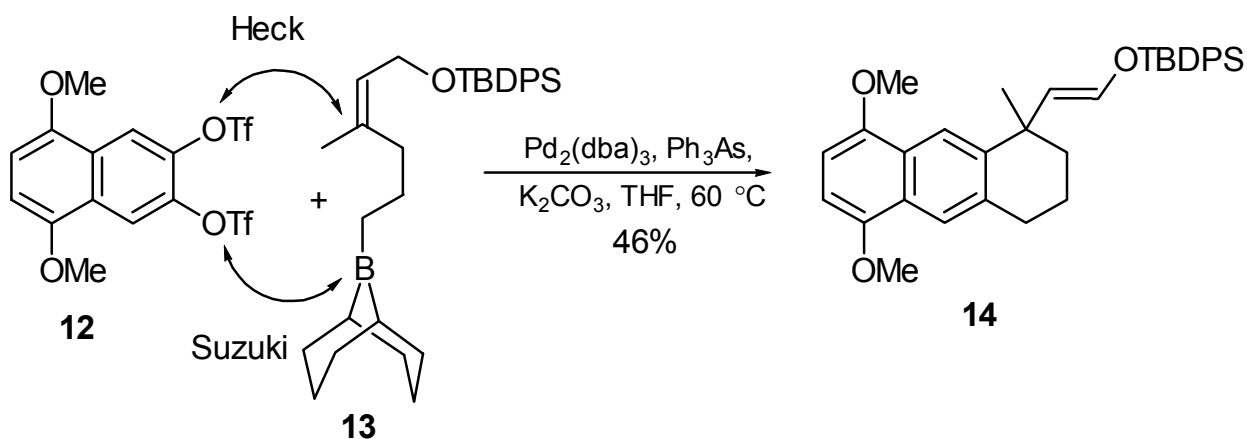
In allen drei Reaktionstypen ist die katalytisch wirksame Spezies, ein 14-Elektronenpalladium(0)-Komplex, dieselbe. Jedoch gibt es nur wenige Beispiele von Kaskaden dieser verschiedenen Kuppelungen^[9]. Hierzu zählt eine Abfolge aus Heck- und Stille-Reaktion, mittels derer Nuss et al.^[10] das Cyclopenten **11** durch intramolekulare *5-exo-trig*-Cyclisierung und nachfolgende intermolekulare Bindungsbildung darstellten (Schema 4). Diese Verbindung kann als eine Zwischenstufe auf dem Weg zur Synthese des Neocarzinostatin-Chromophors angesehen werden.

Schema 4^[10].



Shibasaki et al.^[11] berichteten von der Darstellung des Tricyclus **14**, bei der zunächst eine Suzuki-Kupplung des Bistriflats **12** mit dem Boran **13** und anschließend in einer Heck-Reaktion eine 6-*exo-trig*-Cyclisierung erfolgt. Mittels BINAP als chiralem Liganden am Palladium kann diese Reaktion auch enantioselektiv durchgeführt werden, wobei ein Enantiomerenüberschuß von 85% erzielt wird, die Ausbeute allerdings auf 20% sinkt. Das Produkt kann dann in mehreren Schritten zu den enantiomerenangereicherten Naturstoffen Halenaquinon und Halenaquinol umgesetzt werden.

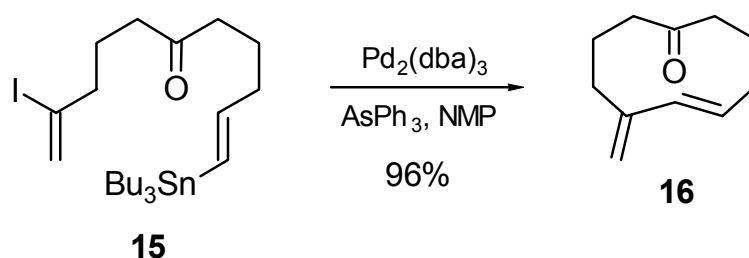
Schema 5^[11].



Auch mittelgroße Kohlenstoffringe stellen ein interessantes Forschungsgebiet dar. Ihre Synthese bedeutet eine Herausforderung an den Chemiker, denn bei der Bildung aus acyclischen Ausgangsstoffen ist der Ringschluß sowohl enthalpisch als auch entropisch ungünstig^[12]. Für den Cyclisierungsschritt geht man in der Regel von α,ω -difunktionalisierten, langkettigen Vorläufern aus. Langkettige α,ω -Dicarbonsäureester lassen sich per Acyloin-Kondensation reaktiv mit Natrium zu cyclischen α -Hydroxyketonen verschiedener Ringgrößen cyclisieren.^[13]

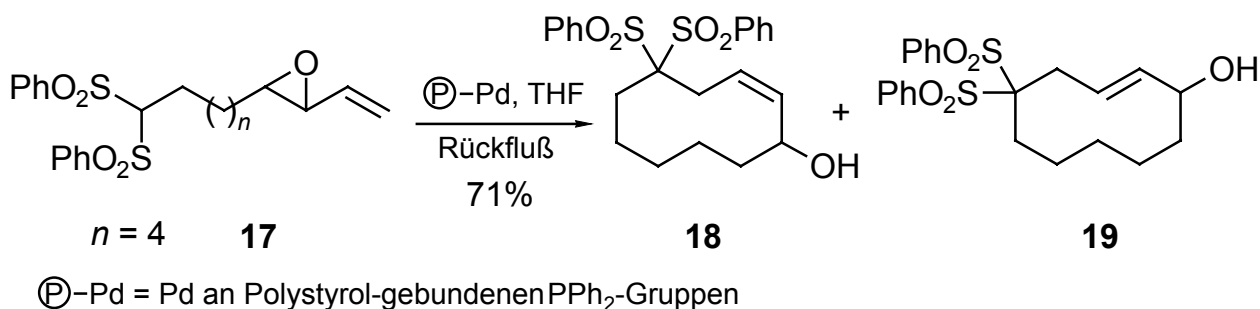
Nach Hodgson et al.^[14] kann das Cyclodecenon **16** unter Anwendung einer Stille-Kupplung in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden (Schema 6).

Schema 6^[14].



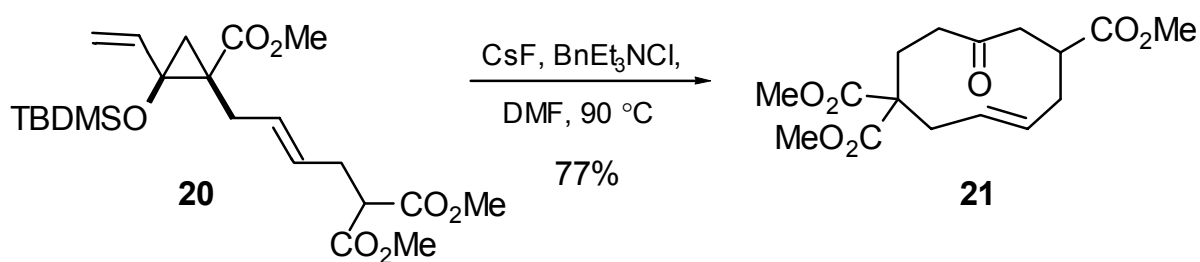
Eine weitere Methode beruht auf der Cyclisierung durch intramolekulare, nukleophile Substitution. Takahashi et al.^[15] gelang so die Darstellung eines Cyclodeca-2,6-dienons durch Deprotonierung eines geschützten Cyanhydrins und anschließenden Ringschluß unter Austritt eines Tosylations. In einem Beispiel von Ito et al.^[16] wird im basischen Milieu ein Oxiranring nucleophil geöffnet. Im neutralen Medium verläuft dagegen die Öffnung des Epoxids **17** nach Trost et al.^[17], bei der sich zunächst ein π -Allylpalladium-Komplex bildet (Schema 7). Die so entstandene Alkoxy-Funktion wird dann durch intramolekulare Übertragung eines Hydridions unter Ausbildung eines durch die Phenylsulfonylgruppen stabilisierten Carbanions protoniert. Abschließend tritt der Ringschluß zu den Cyclodecenolen **18** und **19** im Verhältnis 2 : 1 ein.

Schema 7^[17].



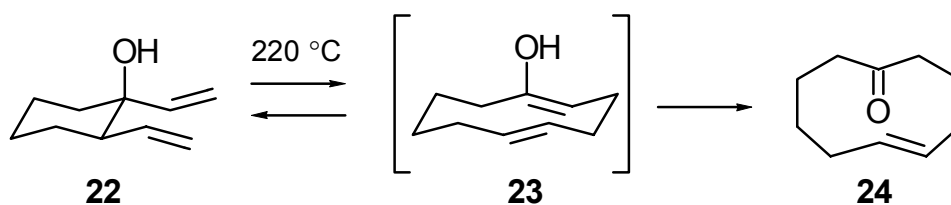
Eine andere Strategie geht bereits von cyclischen Substraten aus, die durch Ringerweiterungsreaktionen zu den gewünschten Kohlenstoffgerüsten transformiert werden. Radikalisch initiiert erfolgt nach Baldwin et al.^[18] die Reaktion von α -alkylierten β -Stannylcyclohexanon- und -cycloheptanon-Derivaten, die je nach Länge der Alkylkette eine Erweiterung um drei oder vier Glieder zu Cyclononen, Cyclodecenonen oder Cycloundecenonen ermöglicht. Reißig et al.^[19] berichteten über eine Ringvergrößerung um sieben Kohlenstoffatome, bei der aus Silyloxycyclopropan-Derivaten wie **20** durch Fluorid-induzierte Ringöffnung zunächst eine reaktive Enon-Einheit und ein Esterenolat entsteht. Nach Protonentransfer ergibt eine intramolekulare Michael-Addition des Malonsäurediester-Enolations an die Enon-Einheit ein hochfunktionalisiertes Cyclodecenon-Derivat **21** (Schema 8).

Schema 8^[19].



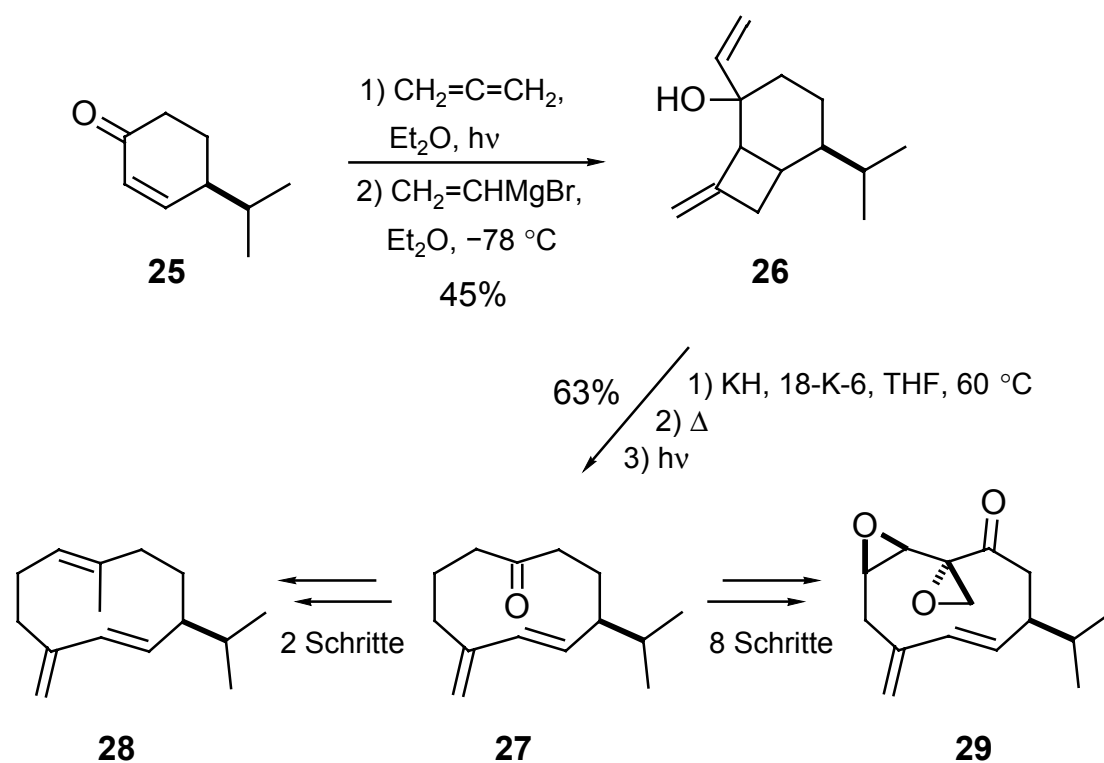
Häufig ist das Ziel der Darstellung solcher Systeme ein Naturstoff: Die zur Gruppe der ringförmigen Sesquiterpene zählenden Germacrane^[20] besitzen als Grundkörper einen 1,5-Cyclodecadienring oder lassen sich auf einen solchen zurückführen. Da einige Vertreter dieser Klasse Wirkung als Pheromone, Antibiotika, Cytotoxine oder Cytostatika^[21] zeigen, ist die Bildung dieses Systems besonders interessant. Eine Vielzahl von Germacranen wurde daher schon synthetisiert^[22], wobei sich die meisten Reaktionspfade in einem Punkt gleichen: Die Oxy-Cope-Umlagerung^[23] – eine zur Gruppe der [3,3]-sigmatropen Reaktionen zählende Transformation von 3-Hydroxyhexa-1,5-dienen – dient zum Aufbau des Ringsystems. Diese Umlagerung ermöglicht eine Vergrößerung um vier Ringglieder, wie Marvel und Whalley an der Darstellung eines Cyclodecenons demonstrieren konnten (Schema 9)^[23d].

Schema 9^[23d].



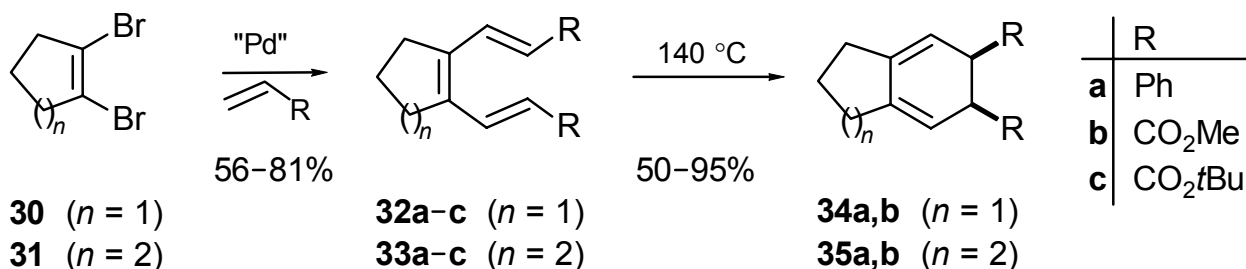
Die Verwendung der Oxy-Cope-Umlagerung bietet eine Reihe von Vorzügen. Zum einen wird diese Reaktion durch die große Regioselektivität und das hohe Maß an Chiralitätstransfer zu einem verlässlichen Synthesewerkzeug. Zum anderen erlaubt die Bildung einer Carbonylgruppe vielfältigste Folgechemie. Allerdings sind neben den bevorzugten sesselförmigen Übergangsstrukturen auch bootförmige Übergangszustände möglich, die zu Isomeren führen. In der anionischen Variante^[23e] wird diese Reaktion um den Faktor 10^{17} beschleunigt. Hierbei erfolgt die Umlagerung über durch Deprotonierung erhaltene Kaliumalkoxide. Auch der leichte Zugang zu 1,2-Dialkenylcyclohexanolen bietet Vorteile für Anwendungen von Oxy-Cope-Reaktionen. Meist werden diese Ausgangsstoffe durch 1,2-Addition von Alkenylmetallverbindungen an β,γ -ungesättigte Ketone erhalten. Beispiele hierfür sind die von Schreiber et al. entwickelten Synthesen von (*rac*)-Germacren D (**28**)^[22a] und (*rac*)-Periplanon B (**29**)^[22b], dem Sexuallockstoff der amerikanischen Küchenschabe (*Periplaneta americana*) (Schema 10), aber auch Germacran-Synthesen nach Still^[22c] und Mori et al.^[22d].

Schema 10^[22a,b].



Ansatzpunkt eines neuen Zugangs^[24] zu 1,2-Dialkenylcycloalkanolen als Ausgangsverbindungen für Oxy-Cope-Umlagerungen sind zweifache Heck-Reaktionen der Dibromcycloalkene **30** und **31** mit Styrol oder Acrylsäureestern bei $90\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ (Schema 11). Die gebildeten, 1,6-Diphenyl- oder 1,6-Dialkoxycarbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **32** und **33** lassen sich bei höheren Temperaturen glatt zu den Cyclohexadienen **34** und **35** cyclisieren^[24b].

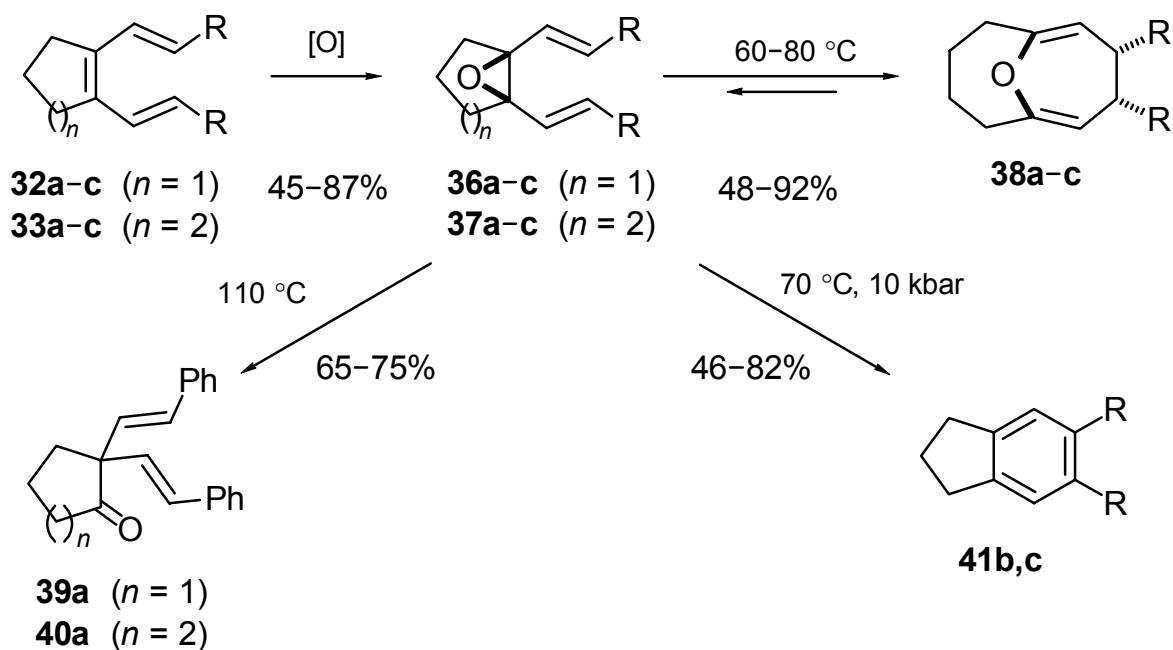
Schema 11^[24b].



"Pd" = $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 , $90\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$.

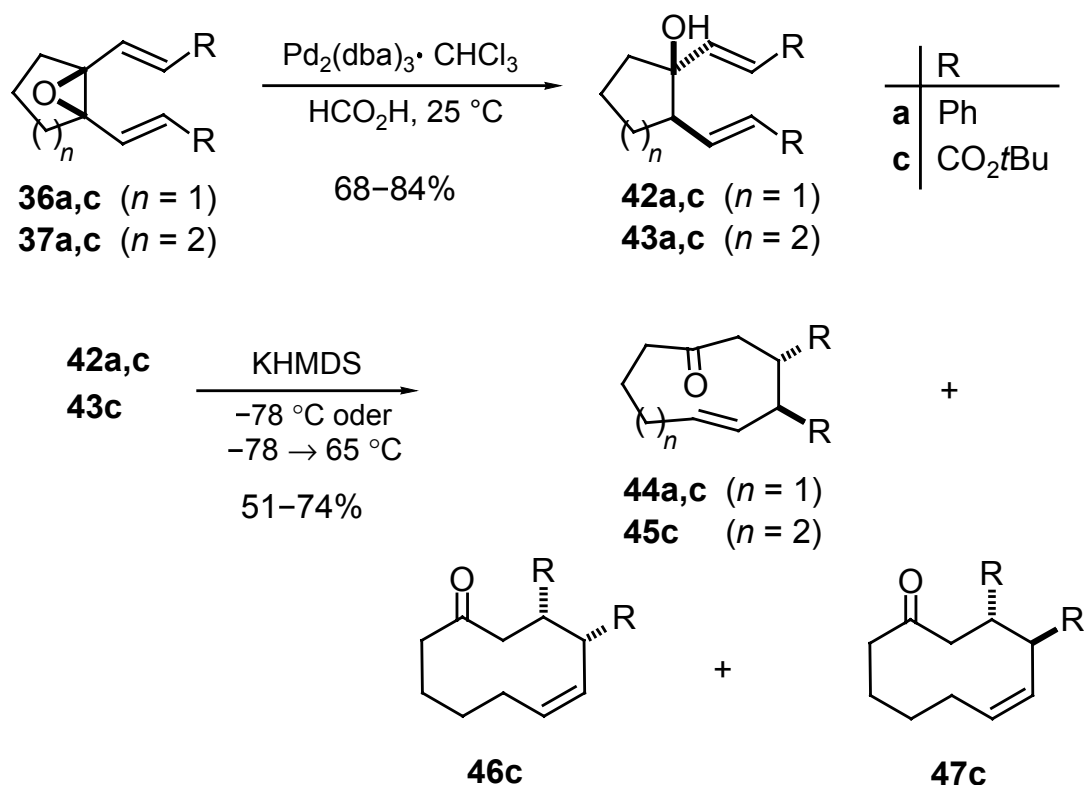
Alternativ kann die zentrale, tetrasubstituierte Doppelbindung der Hexatriene selektiv mit Percarbonsäuren oder Dimethyldioxiran oxidiert werden, wobei die *cis*-Dialkenylepoxide **36** und **37** in hohen Ausbeuten erhalten werden (Schema 12)^[24a]. Das Distyrylcyclohexenoxid **37a** läßt sich nach Lansky^[24a,g] in einer Cope-Umlagerung zu dem 11-Oxabicyclo[4.4.1]undec-1,5-dien **38a** (Umsatz 70%) transformieren. Wie in eigenen Arbeiten beschrieben^[24a,j], verläuft dagegen die Reaktion der Alkoxy-carbonyl-substituierten Epoxide **37b,c** vollständig. Die Cyclopentenoxide **36** gehen unter diesen Bedingungen keine Cope-Umlagerung ein. Beim Erhitzen ohne Aminzusatz wurde ausgehend von **36a** das 2,2-Distyrylcyclopentanon **39a** erhalten, und Versuche zur Cope-Umlagerung der Epoxide **36b,c** unter hohem Druck ergaben die Indan-Derivate **41b,c**.

Schema 12^[24a].



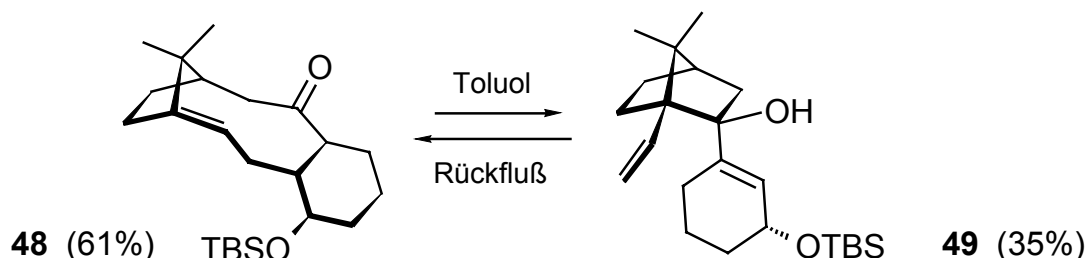
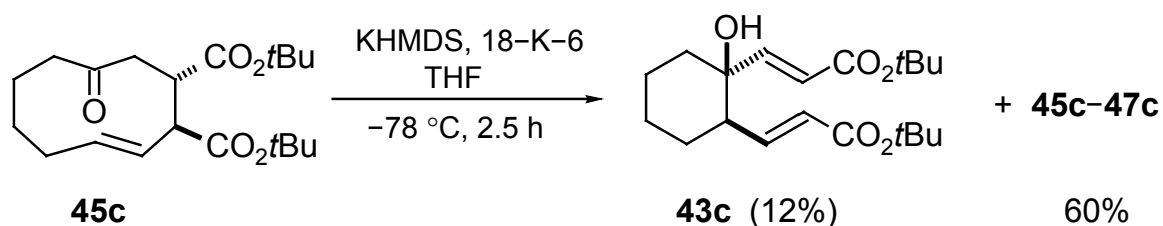
Voigt^[24i] berichtete über die Palladium-katalysierte, reduktive Öffnung der Epoxide **36a,c** und **37a,c** zu den 1,2-Dialkenylcycloalkanolen **42** und **43** (Schema 13). Hierbei wurde ein Protokoll von Tsuji, Shimizu et al.^[25] angewandt, demzufolge diastereoselektiv die *trans*-Verbindungen erhalten werden. Insbesondere die *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten Alkohole **42c** und **43c** lassen sich problemlos in anionischen Oxy-Cope-Umlagerungen zu Cycloalkanonen umsetzen. Die Phenyl-substituierten Derivate lagern sich dagegen erst bei höherer Temperatur und mit einem hohen Überschuß der Base Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) um. Eigenen Arbeiten zufolge^[24j] entsteht bei Umlagerungen des Cyclohexanols **43c** je nach Basenmenge und Abbruchskonditionen entweder ausschließlich das *trans*-Cyclodec-(*E*)-enon **45c** oder ein Gemisch der Isomere **45–47c** mit **46c** als Hauptkomponente.

Schema 13^[24i,j].



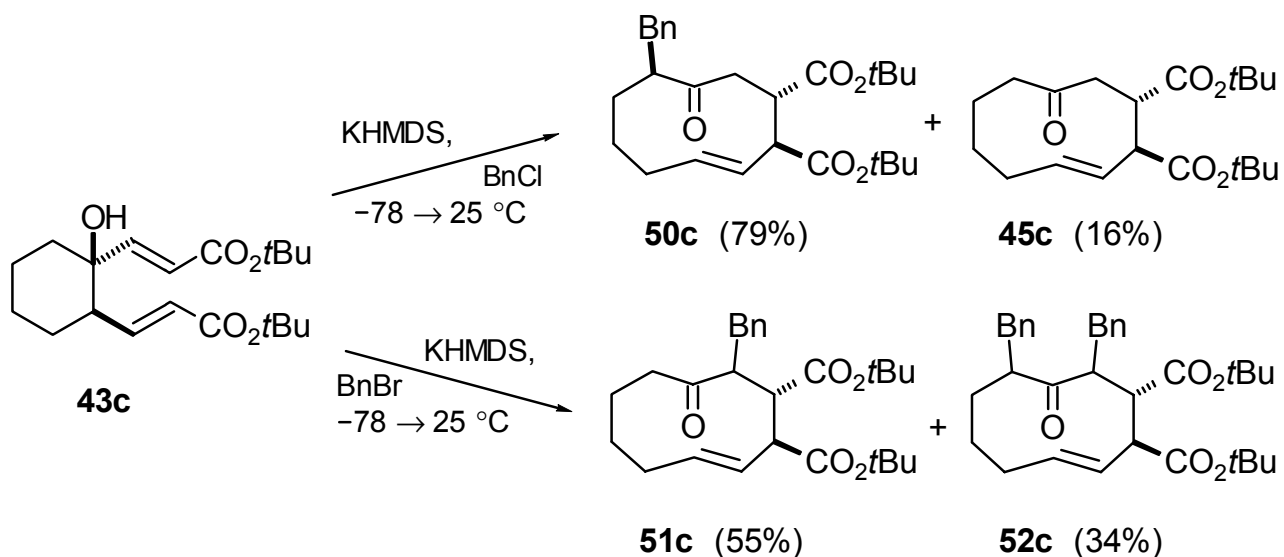
In einem ersten Versuch zur Klärung des Mechanismus dieser Umlagerungen wurde das isolierte Cyclodecenon **45c** den Umlagerungsbedingungen, die zur Bildung des Gemisches geführt hatten, ausgesetzt. Hierbei ergab sich ein Gemisch der Verbindungen **45c–47c**, allerdings auch der Alkohol **43c** (Schema 14). Damit wurde nach dem ersten Beispiel einer reversiblen thermischen Oxy-Cope-Umlagerung, der von Paquette et al.^[26] publizierten Umlagerung des Alkohols **49**, auch die Reversibilität der anionischen Variante erstmals gezeigt. Ein möglicher Grund für die Bildung des Alkohols **43c** ist der sterische Anspruch der *tert*-Butyl-Substituenten. Die Verwendung des entsprechenden Dimethylesters **43b** in weiteren Untersuchungen dieser Umlagerungen könnte daher die Rolle des sterischen Effekts aufzeigen und neue Aspekte zur Reversibilität der Reaktion liefern.

Schema 14^[24j], [26].



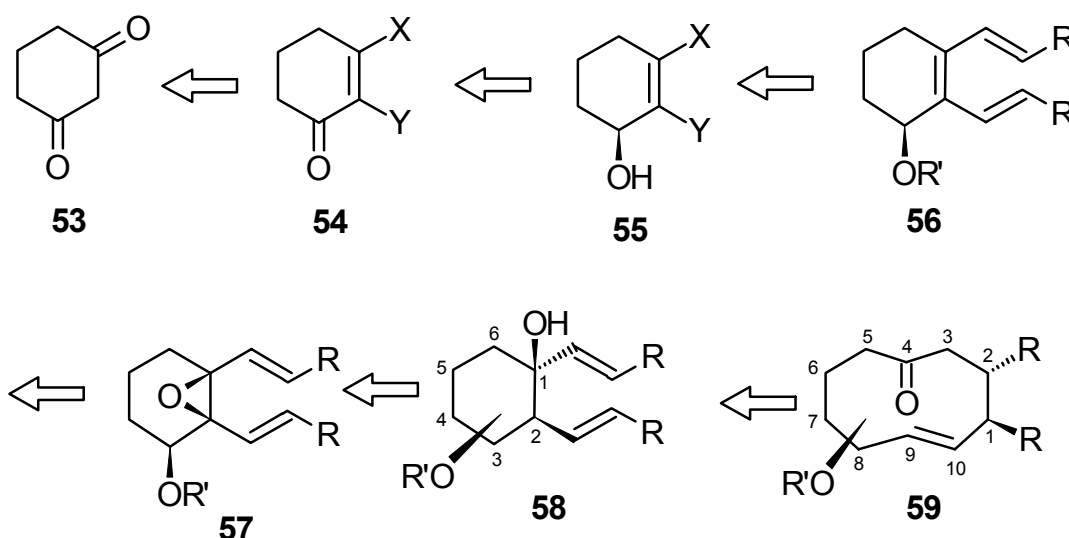
Da die Isomerisierung des Cycloodecenons **45c** somit aber auch über die Ausgangsverbindung **43c** verlaufen könnte, läßt sich anhand dieses Experiments nicht entscheiden, ob die Bildung der verschiedenen Cycloalkenone auf unterschiedliche Übergangszustände in der Umlagerung, eine Isomerisierung des Ausgangsmaterials vor der Umlagerung, oder eine Isomerisierung des Umlagerungsproduktes zurückzuführen ist. Durch Variation der Reaktionsparameter, beispielsweise der Reaktionstemperatur und -zeit, des Lösungsmittels und der Base oder durch Abbruch der Umlagerung mittels deuterierter Wasserstoffionenquellen sollten sich jedoch weitere Daten zur Produktelektivität ergeben, die den Grund für die Bildung der verschiedenen Cycloalkenone klären könnten. Oxy-Cope-Umlagerungen des Alkohols **43c** in Gegenwart von Benzylhalogeniden ergaben ebenfalls keinen Hinweis auf den genauen Mechanismus^[24j]. Die Bildung des 5-Benzylcycloodecenons **50c** bei Verwendung von Benzylchlorid und die Bildung des 3-Benzylcycloodecenons **51c** bei Verwendung von Benzylbromid stellen jedoch ein weiteres interessantes Detail dar (Schema 15), das genauer untersucht werden sollte. Auch hierbei könnte die Veränderung der Reaktionsbedingungen Aufschluß über die Gründe für die Bildung der verschiedenen Produkte geben.

Schema 15^[24j].



Insbesondere im Hinblick auf eine Anwendung in der Naturstoffsynthese wäre es wünschenswert, die Produkte dieser Sequenz von Dibromcycloalkenen zu Cycloalkenonen nicht nur diastereo-, sondern auch enantioselektiv zu erhalten. Sowohl die Hexatriene **32/33** als auch die Epoxide **36/37** enthalten eine Spiegelebene; die Aufhebung der Symmetrie erfolgt erst bei der Darstellung der Alkohole **42** und **43**. Diese Epoxidöffnung müßte also stereoselektiv gestaltet werden. Eigene Versuche^[24], an dem Epoxid **37** mittels 8-Phenylmenthoxycarbonyl-Substituenten eine asymmetrische Induktion zu erreichen, ergaben einen Diastereomerenüberschuß von 27%. Versuche zur enantioselektiven Öffnung des Epoxids **37b** mit chiralen Liganden wie BINAP oder PROPHOS am Palladium führten zur Bildung des Alkohols **43b** mit einem maximalen Enantiomerenüberschuß (*e.e.*) von 36%. Weitere Experimente mit neuen, einzähnigen Liganden werden bereits durchgeführt^[27]. Eine andere Möglichkeit bestünde darin, durch Einführung weiterer Substituenten am Ring bereits auf einer früheren Stufe ein Chiralitätszentrum zu erzeugen. Verliefen die nachfolgenden Reaktionen dann diastereoselektiv, bliebe die sterische Information bis zum Endprodukt der Sequenz, den Cycloalkenonen, erhalten. So sollten sich, ausgehend von 1,3-Cyclohexandion (**53**), 1,2-Dialkenylcyclohexen-Derivate **56** mit zusätzlicher Hydroxyfunktion in 3-Position synthetisieren lassen. Hierzu wäre in einem Schritt die Reduktion eines Cyclohex-2-enons **54** zu einem Cyclohexen-3-ol **55** erforderlich, für deren enantioselektive Durchführung es einige Beispiele in der Literatur gibt^[28]. Der Vorteil der zusätzlichen Hydroxy-Gruppe läge darin, daß sie in Epoxidierungen einen dirigierenden Effekt ausüben könnte^[29]. Die Reaktion erfolgt auf der Seite der Doppelbindung, die sich in geringerem räumlichen Abstand zur Hydroxygruppe befindet. Deshalb werden bei Epoxidierungen von cyclischen Allylalkoholen die *endo*-Produkte erhalten; das Cyclohexenol **56** sollte also zum Epoxid **57** reagieren. Bei der diastereoselektiven Epoxidöffnung könnten dann zwei Regioisomere gebildet werden: ein 1,2-Dialkenylcyclohexan-1,3-diol oder ein 1,2-Dialkenylcyclohexan-1,6-diol. Die Selektivität sollte sich hierbei durch Einführung von Schutzgruppen an der Hydroxyfunktion beeinflussen lassen.

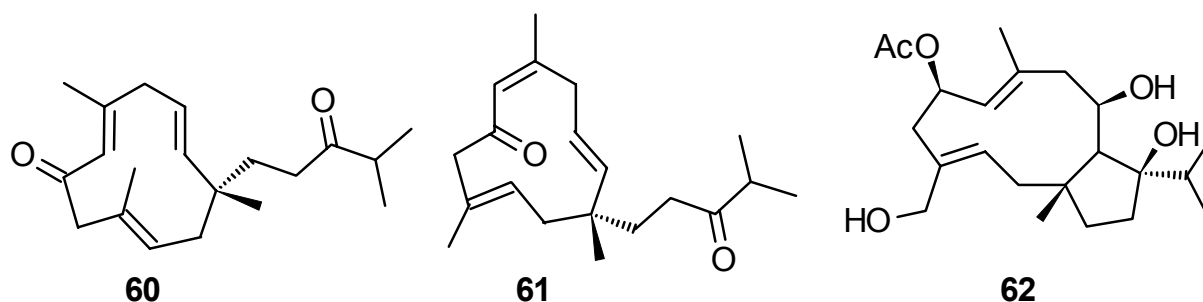
Schema 16.



X, Y = Abgangsgruppen in der Heck-Reaktion
R' = H oder Schutzgruppe

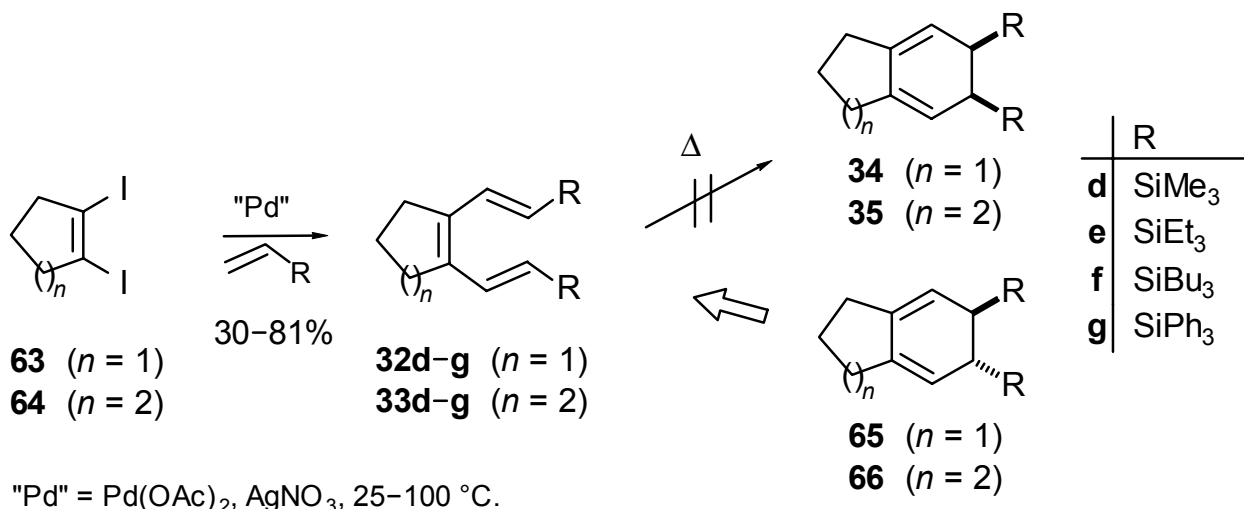
Die abschließende Oxy-Cope-Umlagerung der Alkohole **58** ergäbe dann Cyclodecenone **59** mit Hydroxyfunktion in 5- oder 8-Position. Insgesamt könnte so ein Zugang zu enantiomerenreinen oder -angereicherten mittelgroßen Cycloalkenonen geschaffen werden, deren zusätzliche funktionelle Gruppe für weitere Umsetzungen von synthetischem Wert wäre.

Die Isolierung neuer Diterpene, die einen 11-gliedrigen Kohlenstoffring enthalten, läßt weiterhin die Darstellung von Cycloundecenonen interessant erscheinen. Asakawa et al.^[30] identifizierten u. a. die Diterpene Denudatenon B (**60**) und Denudatenon C (**61**) vom sogenannten *ent*-Vibsan-Typ und Acetoxodontoschismenetriol (**62**) vom Dolabellan-Typ in einem Ether-Extract von *Odontoschisma denudatum*. Ausgehend von Cycloheptenen, die in 1- und 2-Position mit Abgangsgruppen für Heck-Reaktionen substituiert sind, sollten sich Dialkenylcycloheptene synthetisieren lassen, die dann in der Ringerweiterungssequenz umgesetzt werden könnten.



In Versuchen zur Einführung anderer Substituenten als Phenyl- oder Alkoxy-carbonylgruppen gelang Rosauer^[24b] die Darstellung der 1,6-Disilyl-1,3,5-hexatriene **32d-g** und **33d-g** (Schema 17). Hierzu mußte das Ausgangsmaterial durch Austausch von Brom gegen Iod modifiziert und die Heck-Kupplung unter geänderten Bedingungen durchgeführt werden. Versuche zur thermischen Electrocyclisierung, die nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[31] disrotatorisch zu den Cyclohexadienen **34** und **35** führen sollten, blieben dagegen erfolglos.

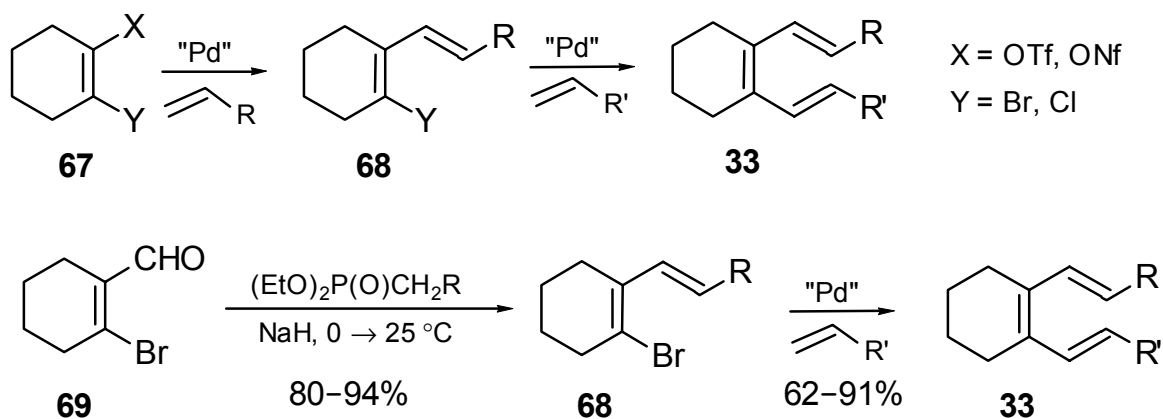
Schema 17^[24b].



Hindernis dieses Ringschlusses könnte die enge *cis*-Stellung der sperrigen Trialkylsilylgruppen in den Produkten sein. Photochemisch sollte die Reaktion jedoch konrotatorisch ablaufen und Produkte mit *trans*-ständigen Substituenten ergeben, so daß sterische Hindernisse ausgeräumt wären. Außerdem sollten sich Silyl-substituierte Cycloalkenone des Typs **44** und **45** durch Epoxidierung, Epoxidöffnung und Oxy-Cope-Umlagerung der Disilylhexatriene synthetisieren lassen. Da es sich bei diesen Verbindungen um Allylsilane handelt, wären weitere Umsetzungen mit Elektrophilen^[32] oder Sakurai-Reaktionen^[33] denkbar. Die Möglichkeit hierzu würde die Anwendungsbreite dieser Sequenz gut ergänzen.

Neben der Synthese symmetrischer Hexatriene wie **32** und **33** durch zweifache Heck-Reaktionen an den Dibromcycloalkenen **30** und **31** und den Diiodcycloalkenen **63** und **64** wurden von de Meijere und Mitarbeitern auch Wege gesucht, durch aufeinanderfolgende Heck-Kupplungen mit zwei verschiedenen Alkenen gemischt substituierte Verbindungen darzustellen. Ausgehend von Dibromcycloalkenen ist dies jedoch nicht möglich, da der zweite Reaktionsschritt, die Kreuzkupplung des intermediären Dienylbromids **68** zum Hexatrien, rascher als der erste Schritt erfolgt (Schema 18)^[24e]. Auch die Verwendung von Cyclohexen-Derivaten **67** mit Trifluormethansulfonyloxy-Substituenten als reaktiveren Abgangsgruppen in Heck-Reaktionen und Brom oder Chlor als unreaktiveren Substituenten brachte keine entscheidende Verbesserung (*vide infra*). Als günstiger erwies sich die Kombination einer Wittig-Horner-Emmons-Reaktion und einer Heck-Kupplung an 2-Bromcyclohexen-1-carbaldehyd (**69**).

Schema 18^[24b].



"Pd" = Pd(OAc)₂, PPh₃, 60–80 °C.

Unsymmetrisch substituierte Hexatriene sollten aber auch durch eine Abfolge zweier verschiedener, Palladium-katalysierter Kupplungsreaktionen an Cyclohexen-Derivaten des Typs **67** gebildet werden können. Da die Stille-Reaktion, wie bereits erwähnt, häufig schon bei tieferen Temperaturen eintritt, könnte eine Sequenz aus dieser und einer Heck-Reaktion ausgearbeitet werden. Hiermit ließen sich 1,3,5-Hexatriene mit neuem Substitutionsmuster synthetisieren, die ähnlich zu den bekannten Verbindungen **32** und **33** attraktive weitere Transformationen ermöglichen könnten.

Somit lassen sich folgende Ziele dieser Arbeit formulieren:

1. die systematische Untersuchung der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten der Dialkenylepoxide **36** und **37** gemäß Schema 12,
2. die Untersuchung der Oxy-Cope-Umlagerung der 1,2-Dialkenylcyclohexanole **43**, um auf diese Weise die Gründe für die Reversibilität und die Bildung verschiedener Diastereomere klären zu können,
3. die Synthese von 1,2-Dialkenyl-3-hydroxycycloalkanen und ihre diastereoselektive Umwandlung zu mittelgroßen Cycloalkanonen,
4. die Darstellung von Cycloundecenonen mittels Epoxidierung, Epoxidöffnung und Oxy-Cope-Umlagerung von 1,2-Dialkenylcycloheptenen,
5. die photochemische Elektrocyclisierung von 1,6-Disilyl-1,3,5-hexatrienen sowie die Umsetzung der Hexatriene zu Cycloalkanonen und
6. die Entwicklung einer Methode zur Synthese unsymmetrisch disubstituierter Hexatriene durch zwei aufeinanderfolgende, Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen.

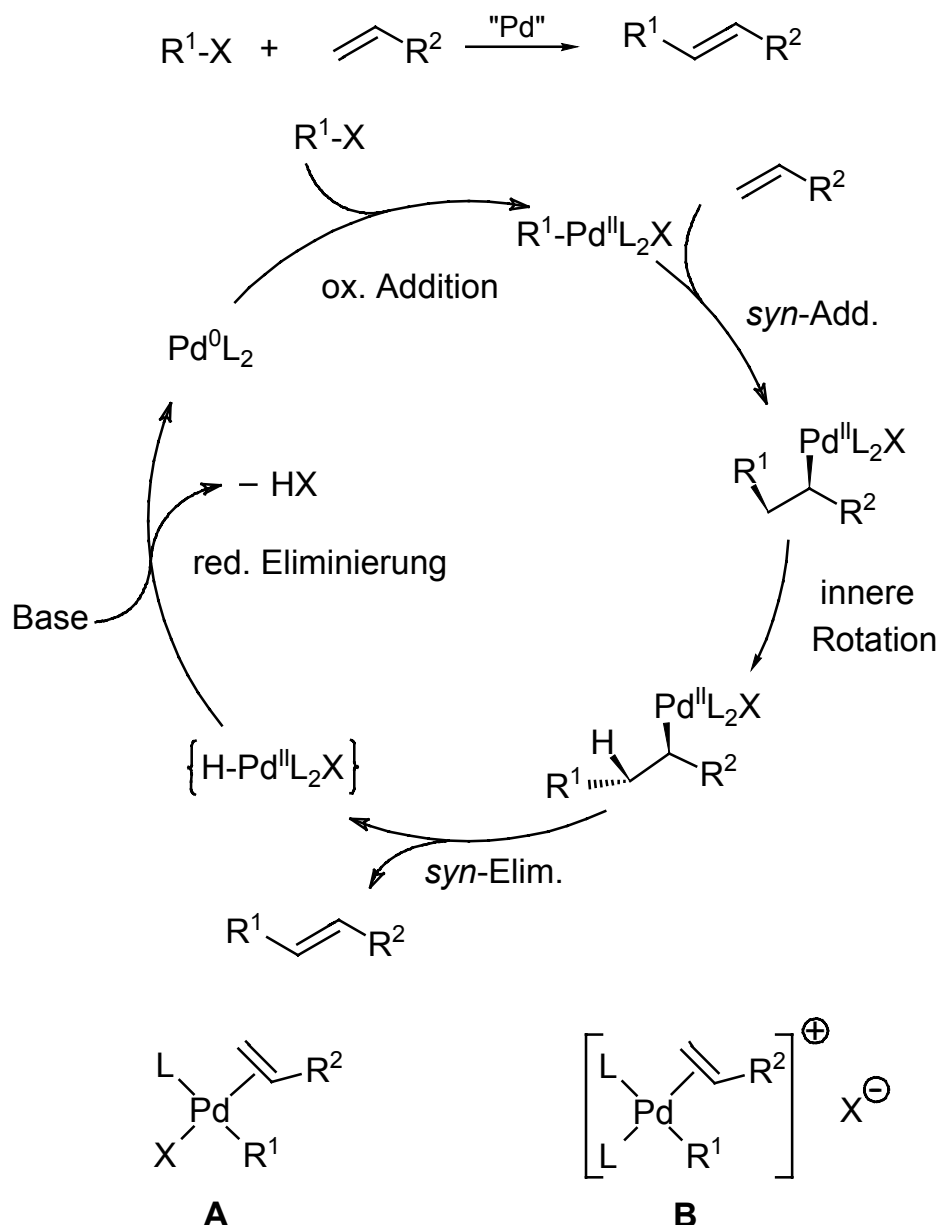
B. Hauptteil

1. Zweifache Heck-Kupplungen an 1,2-difunktionalisierten Cycloalkenen

1.1. Mechanismus und Allgemeines

Obwohl die im Folgenden als Heck-Reaktion bezeichnete Palladium-katalysierte Kupplung von Alkenyl-, Aryl-, Allyl- und Benzylhalogeniden an Alkene vor 28 Jahren erstmals publiziert wurde^[3b], konnte ihr Mechanismus^[34] noch nicht in allen Schritten bewiesen werden. Allgemein akzeptiert ist aber ein Katalysezyclus, in dem ein 14-Elektronenpalladium(0)-Komplex wirksam ist. Dieser bildet sich *in situ* aus den eingesetzten Vorläufern, beispielsweise der Palladium(0)-Verbindung Tetrakis-(triphenylphosphan)palladium. Durch Abspaltung zweier Phosphan-Liganden entsteht aus diesem kommerziell erhältlichen, Luft-empfindlichen Komplex der eigentliche, koordinativ-ungesättigte Katalysator^[34b]. Häufig werden auch Palladium(II)salze wie Palladiumacetat oder Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid verwendet, die in der Reaktionslösung zunächst durch das Lösungsmittel, das Alken^[34f], ein Amin^[34g] oder einen Phosphanliganden^[34b,c] reduziert werden. Erster Schritt im Katalysezyclus ist eine oxidative Addition der Halogenkomponente an die Palladiumspezies (Schema 19). Auf diese Weise bildet sich ein σ -Alkenyl- oder σ -Arylpalladium-Komplex, an den sich anschließend die Alkenkomponente koordiniert. Je nach Art der Reaktanden werden für diesen Komplex zwei verschiedene Formen diskutiert^[34a]. Handelt es sich bei der Abgangsgruppe X um Iodid, Bromid oder Chlorid, entsteht unter Abspaltung eines Liganden der neutrale Komplex **A**. Setzt man aber Silber(I)- oder Thallium(I)salze zu oder verwendet Perfluoralkansulfonsäureester statt Halogenverbindungen, entsteht der kationische Komplex **B**, da die Koordinationsfähigkeit der Abgangsgruppe X an das Palladium unter diesen Umständen niedrig ist. Bei Verwendung von Perfluoralkansulfonaten ist **B** in manchen Fällen nicht stabil, und es erfolgt keine weitere Transformation des Ausgangsmaterials. Dieses Problem kann durch Zusatz von Lithiumchlorid zur Reaktionsmischung umgangen werden, da dann **A** gebildet wird. Im nächsten Schritt insertiert die Alkenkomponente über eine Vierzentren-Übergangsstruktur in die C–Pd-Bindung (*syn*-Addition). Hierbei können Regioselektivitätsprobleme auftreten; in dieser Arbeit wurden aber ausschließlich Acrylsäureester eingesetzt, bei denen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildung nur an der unsubstituierten Seite erfolgt^[34a]. Eine anschließende innere Rotation ergibt die zur *syn*-Eliminierung nötige koplanare Stellung zwischen Palladium und β -ständigem Wasserstoff. Nach erfolgter β -Hydrideliminierung wird HX durch die anwesende Base abgefangen und der Katalysator somit regeneriert. Insgesamt kommt es also durch die Abfolge von *syn*-Addition, innerer Rotation und *syn*-Eliminierung bei acyclischen, vicinal-disubstituierten Alkenkomponenten zu einer Nettoinversion der Doppelbindungsgeometrie. Bei terminalen Doppelbindungen werden gewöhnlich die (*E*)-Isomere gebildet^[3h].

Schema 19.



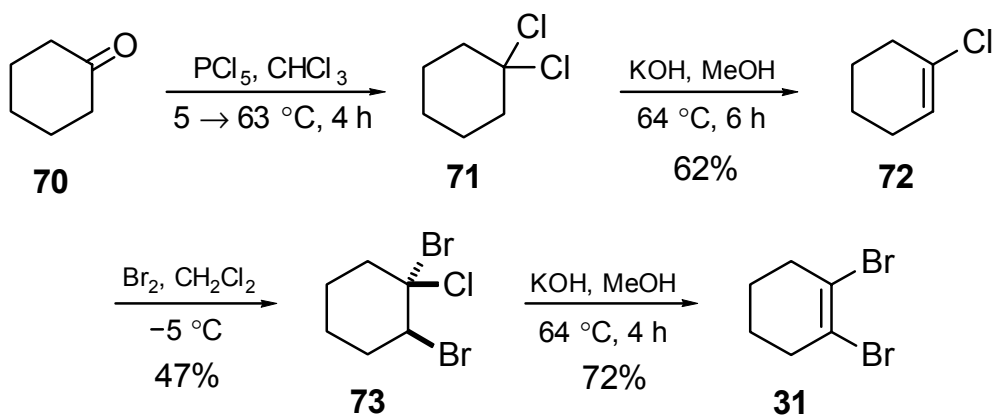
Die Qualität der Abgangsgruppe beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Maße. Dies wird vielfach als Hinweis darauf angesehen, daß die oxidative Addition der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Bromiodaromaten konnten mit Palladiumacetat als Katalysator-Vorläufer zunächst selektiv am Iod-substituierten Kohlenstoffatom gekuppelt werden; erst nach Zusatz von Triarylphosphan-Liganden trat auch eine oxidative Addition mit Bromid als Abgangsgruppe ein^[35]. Chlorverbindungen gehen die Reaktion dagegen nur unter Verwendung besonderer Katalysatorsysteme^[36, 37], spezieller Reaktionsbedingungen (z. B. hohen Drucks^[24d]) oder unter Zusatz von Additiven^[38] ein. Neben Alkenylhalogeniden sind auch Alkenylsulfonsäureester als Kupplungskomponenten etabliert, allen voran Trifluormethansulfonate (Triflate)^[39]. Vorteilhaft ist hier insbesondere ihr einfacher Zugang aus den Enolaten von Carbonylverbindungen^[40].

Die Reaktivität der Triflate kann, wie bereits erwähnt, davon abhängen, ob der Reaktionsmischung Chloridionen zugefügt sind; sie liegt in der Reihe der Halogenide aber meist zwischen derjenigen von Iodiden und Bromiden^[34e]. Neben den ursprünglichen "klassischen" Heck-Bedingungen – Verwendung von Triethylamin als Base und DMF als Lösungsmittel – wurden im Lauf der Jahre einige Alternativen entwickelt. Hierzu zählt insbesondere die Verwendung fester Basen wie Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat in Gegenwart von Tetra-*n*-butylammoniumchlorid oder -bromid als Phasentransferkatalysator^[41]. Nach diesem, im Folgenden als Jeffery-Bedingungen bezeichneten Protokoll, ist die Reaktionsgeschwindigkeit oftmals gesteigert, so daß Kupplungen schon bei niedrigeren Temperaturen erfolgen können.

1.2. Synthese der Ausgangsverbindungen

Zur geplanten Synthese von 1,3,5-Hexatrienen durch zweifache Heck-Kupplungen sollten zunächst Cycloalkene mit geeigneten Abgangsgruppen in 1- und 2-Position dargestellt werden. 1,2-Dibromcyclohexen (**31**) kann in einer Sequenz aus Chlorierung, Eliminierung, Bromierung und erneuter Eliminierung in einer Gesamtausbeute von 21% in großem Maßstab aus Cyclohexanon (**70**) erhalten werden (Schema 20)^[24b,f, 42]. Ausgehend von Cyclopentanon kann die Synthese von 1,2-Dibromcyclopenten (**30**) auf ähnliche Weise in einer Gesamtausbeute von 16% erfolgen^[24f]; es ist jedoch auch kommerziell erhältlich^[43].

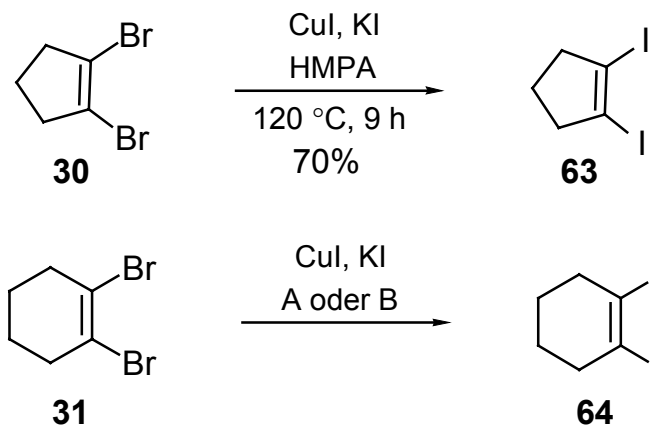
Schema 20^[24b,f, 42].



Die Umwandlung der Dibromide **30** und **31** in die Diide **63** und **64** wurde von Rosauer nach einem allgemeinen Protokoll von Suzuki et al.^[44] in Ausbeuten von 70 bzw. 78% beschrieben (Schema 21)^[24b]. Hierbei werden Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) als Lösungsmittel und Benzol als Extraktionsmittel in der Aufarbeitung eingesetzt. Die Verwendung von HMPA im Labor ist jedoch aufgrund der hohen Toxizität stark eingeschränkt. Deshalb wurde nach Wegen zur Substitution dieser Chemikalie gesucht. Die Darstellung des Cyclohexens **64** gelang auch in *N*-Methylpyrrolidon (NMP) in etwas niedrigerer Ausbeute, wobei in der Aufarbeitung Petrolether an Stelle von Benzol verwendet wurde. Die Reaktionszeit mußte jedoch deutlich verlängert werden. Bei der Darstellung des Cyclopentens **63** in NMP wurde erst nach 5 Tagen bei 120°C ein vollständiger Umsatz detektiert.

Allerdings bildete sich unter diesen Bedingungen auch ein Nebenprodukt, das sich nicht vom Diiodcyclopenten **63** abtrennen ließ. Da außerdem nur 28% der ursprünglich eingesetzten Masse zurückgewonnen wurden, scheint wegen der langsamen Substitutionsreaktion überwiegend Zersetzung einzutreten.

Schema 21.

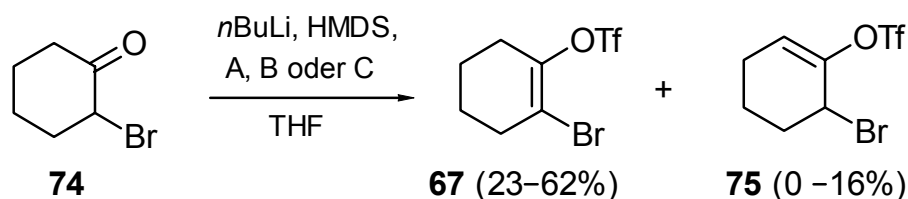


A: HMPA, 120 °C, 15 h, 78%. –

B: NMP, 120 °C, 39 h, 63%.

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung unsymmetrischer Hexatriene wurde außerdem 1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**67**) synthetisiert. Hierzu konnte auf Vorarbeiten von Voigt^[24b,h] zurückgegriffen werden, nach denen eine Enolisierung von 2-Bromcyclohexanon (**74**) mittels Lithiumhexamethyldisilazid (LiHMDS) mit nachfolgendem Abfang des Enolats durch Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O) möglich ist. Obwohl α -Halogenketone unter basischen Bedingungen normalerweise Favorskii-Umlagerungen^[45] eingehen können, werden auf diese Weise bei einer Ansatzgröße von 1.0 mmol Bromcyclohexanon **74** das gewünschte Produkt **67** in 39% Ausbeute und das Nebenprodukt **75** in 16% Ausbeute erhalten (Schema 22 und Tabelle 1, Eintrag 1). Eigene Versuche ergaben jedoch, daß die Ausbeute offenbar stark vom Reaktionsmaßstab abhängt. Mehrere Experimente mit 10 mmol Ausgangsmaterial ergaben nur Ausbeuten von 23% **67** und 6% **75** (Tabelle 1, Eintrag 2). Zwar konnte ohne weitere Verringerung der Ausbeute der Überschuß an Tf₂O von 3.0 auf 1.5 Äquivalente gesenkt werden (Eintrag 3), doch erschien trotzdem eine Optimierung der Reaktion sinnvoll. Neben Tf₂O können auch aromatische Triflimide zur Übertragung der Trifluormethansulfonyl-Gruppe verwendet werden^[40b]. Besonders häufig wird *N,N*-Bis(trifluormethansulfonyl)anilin (**76**) eingesetzt^[46], das aus Anilin, Triethylamin und Tf₂O synthetisiert werden kann oder auch kommerziell erhältlich ist. Eine Sulfonyl-Gruppe kann auf ein Enolat übertragen werden, die andere dient zur Stabilisierung des Stickstoffanions als Abgangsgruppe. Allerdings dauert diese Umsetzung selbst bei Temperaturen um 0 °C mehrere Stunden, so daß sich empfindliche Enolate zersetzen können. Auch bereitet die chromatographische Abtrennung von Imid-Nebenprodukten in manchen Fällen Schwierigkeiten. Das *N*-(5-Chlor-2-pyridyl)triflimid (**77**) weist dagegen wegen des elektronenärmeren aromatischen Systems eine höhere Reaktivität auf^[47]. Zwar sind auch bei seiner Verwendung längere Reaktionszeiten als bei Umsetzungen mit Tf₂O nötig, doch reicht eine Reaktionstemperatur von –78 °C aus.

Schema 22.



A: Tf_2O , $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min.

B: **76**, $-78 \rightarrow 25\text{ }^\circ\text{C}$, 25.5 h.

C: **77**, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h.

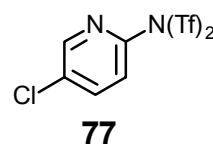
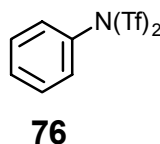


Tabelle 1. Darstellung des 2-Bromcyclohexenyltriflats **67**.

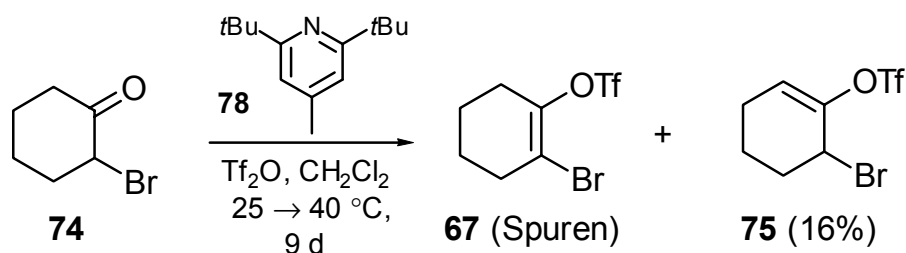
Eintrag	Reaktions- bedingungen	LiHMDS [Äquiv.]	Ansatzgröße [mmol]	Ausbeute ^[a]	
				67 (%)	75 (%)
1	A	1.05	1.0	39 ^[24b]	16
2	A	1.05	10	23	6
3	A ^[b]	1.05	10	23	5
4	B	1.05	1.0	38 ^[c]	Spur
5	B	1.30	1.0	51	–
6	B	1.50	1.0	43	–
7	B	1.30	30	62	–
8	C	1.10	1.0	34	2
9	C	1.30	1.0	44	9

^[a] Isolierte Ausbeuten. – ^[b] 1.5 statt 3.0 Äquiv. Tf_2O . – ^[c] 75 % Umsatz.

Verwendete man statt Tf_2O das Imid **76** als Übertragungsreagenz, ergab sich bei gleicher Basenmenge, verlängerter Reaktionszeit und erhöhter Reaktionstemperatur das Produkt **67** in 38% Ausbeute (Eintrag 4); die Bildung des Nebenprodukts **75** unterblieb weitgehend. Da der Umsatz allerdings unvollständig war, wurde die Menge an Base erhöht (Einträge 5, 6). Hierbei erwies sich die Verwendung von 1.3 Äquiv. LiHMDS als vorteilhaft. Im Gegensatz zur Verwendung des Anhydrids konnte unter diesen Bedingungen bei größerem Reaktionsansatz die Ausbeute sogar von 51 auf 62% gesteigert werden (Eintrag 7). Die chromatographische Abtrennung überschüssigen Imids **76** ließ sich dabei problemlos bewerkstelligen, indem das eingeeengte Reaktionsgemisch zunächst über neutrales Aluminiumoxid filtriert wurde. Ein weiterer Vorteil dieser Reaktionsbedingungen liegt darin, daß durch die selektive Bildung von **67** die oftmals schwierige Abtrennung des Nebenprodukts **75** nicht erforderlich wird. Die Verwendung des Aminopyridin-Derivates **77** brachte dagegen keine Verbesserung. Bei Tests im 1.0 mmol-Maßstab waren die Ausbeuten geringer als in den Experimenten mit **76** (Eintrag 8 vs. 4, Eintrag 9 vs. 5). Zusätzlich kam es wegen der niedrigeren Reaktionstemperatur erneut zur Bildung des Nebenprodukts **75**. Deshalb wurde hier auf Experimente mit erhöhter Ansatzgröße verzichtet.

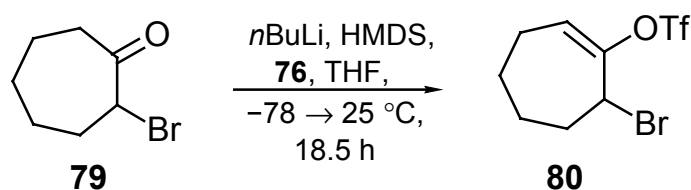
Alkenyltriflate können auch durch Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Tf_2O in Gegenwart einer sterisch gehinderten Base wie 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (**78**) gewonnen werden. Die Base dient nur zum Abfang von Protonen, ohne ein Salz mit dem Anhydrid zu bilden^[48]. Insbesondere Triflate mit steroidalem Gerüst konnten auf diese Weise synthetisiert werden^[49]. Zur Darstellung des Bromenoltriflats **67** ist diese Vorgehensweise allerdings ungeeignet. Nach 2 d bei Raumtemperatur und 7 d unter Rückfluß konnte **67** nur in Spuren isoliert werden. Bei einem Umsatz von 54% wurde stattdessen überwiegend das Isomer **75** erhalten (Schema 23).

Schema 23.



Für die geplante Synthese von 1,2-Dialkenylcyclohepten-Derivaten mußten geeignete siebengliedrige, 1,2-difunktionalisierte Cycloalkene dargestellt werden. Ausgehend von 2-Bromcycloheptanon (**79**) konnte jedoch selbst unter den optimierten Bedingungen zur Synthese von Bromenoltriflaten kein 1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohepten erhalten werden. Die Veränderung der Ringgröße begünstigt offensichtlich die Bildung des Isomers **80** (Schema 24). Daher wurde 1,2-Dibromcyclohepten (**81**) analog zur Darstellung der Dibromide **30** und **31** aus Cycloheptanon synthetisiert (vgl. Schema 20)^[50].

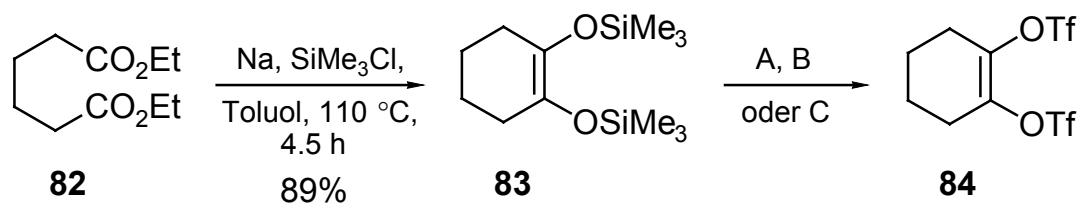
Schema 24.



Eine andere Möglichkeit zur Synthese geeigneter Ausgangsmaterialien für zweifache Heck-Kuppelungen wäre die Umwandlung von 1,2-Disilyloxycycloalkenen in die entsprechenden Bistriflate. Die Silylverbindungen können in hohen Ausbeuten durch Acyloin-Kondensation in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid erhalten werden (Schema 25)^[13c]. Für den Folgeschritt, die Umwandlung in Perfluoralkansulfonate, gibt es mehrere Konzepte. Nach Reißig, Hünig et al.^[51] lassen sich Monosilylenolether mit Nonafluorbutansulfonylfluorid in Gegenwart von Tetrabutylammoniumfluorid in die entsprechenden Nonaflate überführen, wobei auch eine Ein-Topf-Sequenz aus dieser Umsetzung und einer Heck-Reaktion beschrieben wurde^[51b]. Triflate können aus Monosilylenolethern durch Reaktion mit Methyllithium und *N,N*-Bis(trifluormethansulfonyl)anilin (**76**) nach McMurry und Scott^[46b] oder mit Methyllithium und Tf_2O nach Stang et al.^[52] erzeugt werden.

Nach Voigt^[24h] ist jedoch die Übertragung dieser Protokolle auf 1,2-Disilyloxycycloalkene problematisch. So konnte 1,2-Bis(trifluormethansulfonyloxy)cyclobuten maximal in 11%, das entsprechend substituierte Cyclohexen **84** bestenfalls in 17% Ausbeute erhalten werden. Vor kurzem publizierten Lange und Merica^[53] die Darstellung von 1,2-Diacetylcycloalkenen aus den Disilyoxyverbindungen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) oder 4-Pyrrolidinopyridin. Daher wurde geprüft, ob diese Vorschrift mit einem geeigneten Triflat-Übertragungsreagenz an Stelle von Essigsäureanhydrid auch für die Darstellung des Bistriflats **84** eingesetzt werden kann (Schema 25). Bei der lösungsmittelfreien Zugabe von Tf₂O zu den übrigen Reagentien (Bedingungen A) kam es zu einer stark exothermen Reaktion, und nach wässriger Aufarbeitung wurden keine identifizierbaren Produkte erhalten. Deshalb wurde im nächsten Versuch Tf₂O bei -78 °C zu einer Lösung der Silylverbindung in Diethylether gegeben (Bedingungen B). Hierbei bildete sich ein weißer Niederschlag, und nach Beendigung der Reaktion wurde lediglich Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Demnach wurde das Anhydrid durch eine Reaktion mit einem Lösungsbestandteil verbraucht. In einem weiteren Experiment wurde das Triflimid **76** eingesetzt (Bedingungen C). Auch hierbei reagierte das Triflat-Übertragungsreagenz ohne Beteiligung des Silylenolethers auf ungeklärte Weise mit einem weiteren Reaktanden, so daß nur Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde. Die Transformation der 1,2-Disilyloxycycloalkene in entsprechende Bistriflate bleibt also ein ungelöstes Problem.

Schema 25.



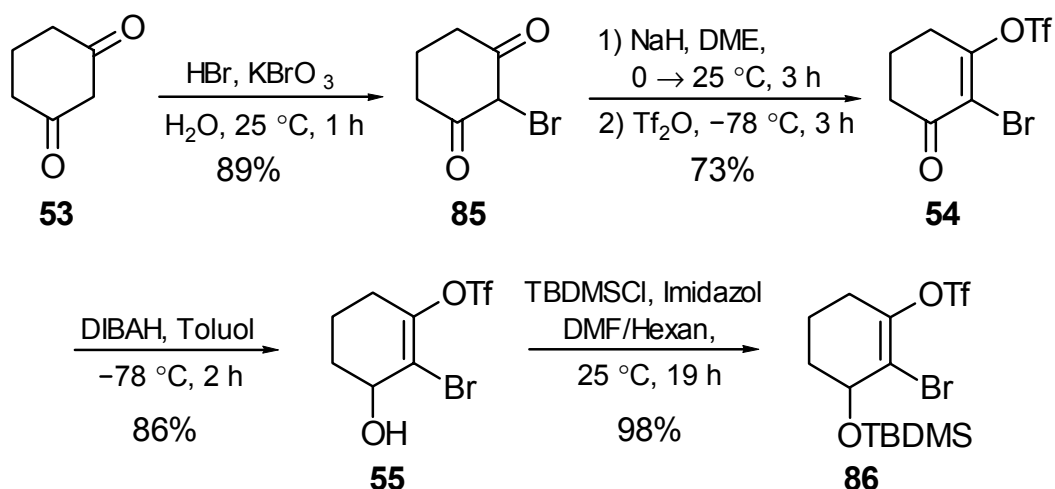
A: Tf₂O, DMAP, NEt₃, 25 °C, 10 min, Zersetzung. –

B: TF₂O, DMAP, NEt₃, Et₂O, -78 → 25 °C, 18 h, kein Umsatz. –

C: PhNTf₂ (**76**), DMAP, NEt₃, Et₂O, 0 → 25 °C, 42 h, kein Umsatz.

Als Ausgangsmaterial für die geplante Synthese von 1,2-Dialkenyl-3-hydroxycyclohexenen wurde Cyclohexan-1,3-dion (**53**) auf bekannte Weise^[54] bromiert (Schema 26). Aufgrund der hohen Acidität von 1,3-Dicarbonylverbindungen, die durch den Brom-Substituenten noch gesteigert sein sollte, konnte zur Darstellung des Enolats von **85** Natriumhydrid eingesetzt werden. Nach Abfang mittels Tf₂O wurde das Bromenoltriflat **54** – bezogen auf das im Überschuß eingesetzte Keton – in 73% Ausbeute erhalten. Die Transformation dieses Ketons zum geschützten Allylalkohol **86** ließ sich glatt in zwei Schritten durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid und anschließende Silylierung mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid nach Standardmethoden bewerkstelligen. Die TBDMSO-Gruppe kann zwar unter sauren Bedingungen oder in Gegenwart von Fluoridionen leicht abgespalten werden, sie ist aber um ein Vielfaches stabiler als Trimethylsilyl- oder Dimethylisopropylsilyl-Gruppen^[55]. Daher sollte der Silylenolether **86** im basischen oder neutralen Milieu der nachfolgenden Palladium-katalysierten Reaktionen beständig sein.

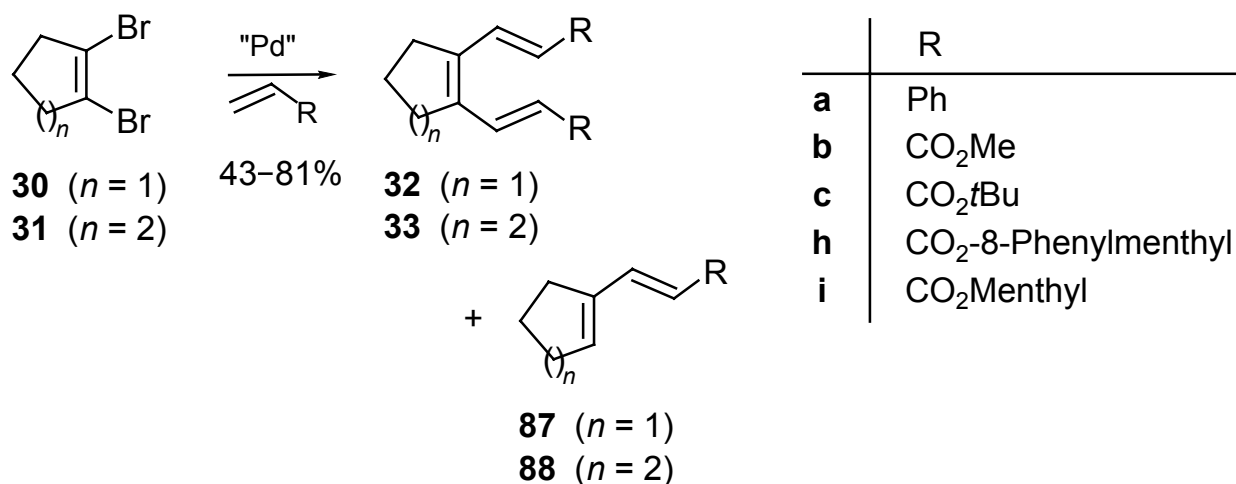
Schema 26.



1.3. Heck-Reaktionen an 1,2-Dihalogenocycloalkenen

Die zweifache Heck-Kupplung an 1,2-Dibromcyclopenten (**30**) bzw. 1,2-Dibromcyclohexen (**31**) ist mittlerweile eine gut untersuchte Reaktion (Schema 27 und Tabelle 2)^[24b]. So ergeben Umsetzungen mit Acrylsäureestern oder Styrol die 1,3,5-Hexatriene **32** und **33** mit (*E,Z,E*)-Konfiguration. In der Kupplung mit Acrylsäuremethylester ist dabei zwischen Cyclopenten- und Cyclohexen-Derivat ein deutlicher Unterschied in der Ausbeute festzustellen (Einträge 3, 4), in den anderen Fällen gibt es nur marginale Abweichungen. Allerdings werden in Reaktionen des Dibromids **31** mit Acrylsäureestern auch die durch Reduktion entstehenden Diene **88** in schwankenden Anteilen erhalten. Eine Bildung der entsprechenden Verbindungen **87** bleibt dagegen aus.

Schema 27^[24b].



„Pd“: Pd(OAc)₂, PPh₃, NEt₃, DMF, 90 – 100 °C.

Unklar war jedoch, ob die mäßige Ausbeute in der Kupplung des 8-Phenylmenthylesters (Eintrag 7) sterische Gründe hatte oder daran lag, daß hier anstelle von 5 Äquivalenten Alkenkomponente nur 2.5 eingesetzt wurden. Als Test wurde daher das Dibromid **31** mit 2.5 Äquivalenten Acrylsäure-*tert*-butylester umgesetzt. Unter diesen Bedingungen sank die Ausbeute an Hexatrien **33c** von 57 (5.0 Äquiv., Eintrag 6) auf 48%, womit offensichtlich die Höhe des Alkenüberschusses einen signifikanten Einfluß auf die Ausbeute ausübt.

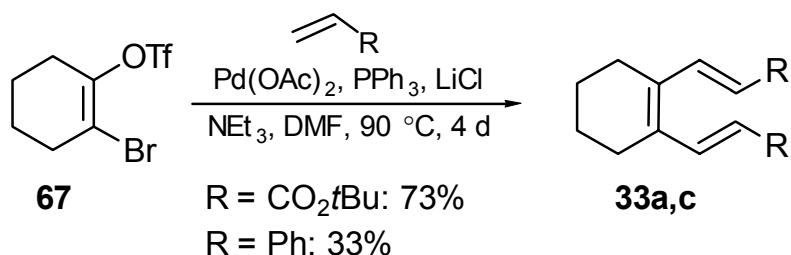
Tabelle 2. Heck-Reaktionen der Dibromcycloalkene **30** und **31**^[24b].

Eintrag	Ausgangs- verbindung	Alken (R)	Produkt	Temperatur [°C] / Zeit [h]	Ausbeute ^[a] (%)
1	30	a	32a	90 / 40	73
2	31	a	33a	90 / 92	69
3	30	b	32b	100 / 40	81
4	31	b	33b	100 / 72	55 ^[b]
5	30	c	32c	100 / 20	56
6	31	c	33c	90 / 20	57 ^[c]
7	31	h ^[d]	33h	100 / 90	43 ^[e]
8	31	i	33i	90 / 70	50 ^[f]

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Plus 16% **88b**. – [c] Plus 41% **88c**. – [d] Statt 5.0 wurden nur 2.5 Äquiv. Alken eingesetzt. – [e] Plus 11% **88h**. – [f] **88i** gebildet, aber nicht quantifiziert.

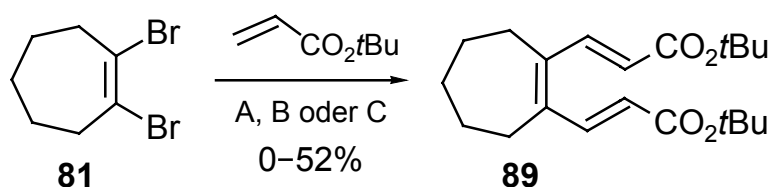
1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**67**) wurde bislang nur in Heck-Reaktionen mit substöchiometrischen Mengen an Alken-Komponente verwendet^[24h,i]. Auf diese Weise sollte die Kupplung nach dem ersten Schritt gestoppt werden, um die Zwischenprodukte in einer zweiten Heck-Reaktion mit einem anderen Alken umzusetzen (vgl. Kapitel 2.1.). Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Bromenoltriflat **67** erstmals mit dem üblichen fünffachen Überschuß an Acrylsäure-*tert*-butylester (2.5 Äquiv. pro Abgangsgruppe) umgesetzt. Hierbei ergab sich das Hexatrien **33c** in einer Ausbeute, die trotz einer längeren Reaktionszeit mit 73% deutlich über der ausgehend vom Dibromid **31** erzielbaren liegt (Schema 28 vs. Tabelle 2, Eintrag 6). Grund hierfür ist mutmaßlich, daß das Dien **88c** nicht gebildet wird. In der Reaktion mit Styrol betrug die Ausbeute an **33a** dagegen nur ca. die Hälfte der in der Reaktion mit **31** erzielten (Tabelle 2, Eintrag 2). Dieses Ergebnis ist ein weiterer Beleg für die bereits von Stille et al.^[39a] berichtete geringe Reaktivität von Styrol in Heck-Reaktionen mit Triflaten, wenn sich die katalytisch wirksame Spezies aus einem Palladium(II)-Katalysatorvorläufer bildet.

Schema 28.



Zur Darstellung von 1,2-Dialkenylcycloheptenen wurden Versuche zur Kupplung von 1,2-Dibromcyclohepten (**81**) mit Acrylsäure-*tert*-butylester als Alkenkomponente unternommen (Schema 29). Unter den Bedingungen A, die auch in den Reaktionen der Dibromcycloalkene **30** und **31** verwendet wurden, konnten bei vollständigem Umsatz des Dibromids nur Spuren des Hexatriens **89** erhalten werden. Da das Reaktionsgemisch bis zuletzt eine klare Lösung blieb, kann dieses Ergebnis nicht auf eine Zersetzung des Katalysators zurückgeführt werden. Bei Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium [Pd(PPh₃)₄] als Palladium(0)-Katalysatorvorläufer (Bedingungen B) blieb die Reaktionslösung ebenfalls bis zum Abbruch der Umsetzung klar, allerdings konnte hier nur komplette Zersetzung des Ausgangsmaterials detektiert werden. Unter Jeffery-Bedingungen^[41] ließ sich **81** aufgrund eines vorzeitigen Ausfalls des Palladiumkatalysators aus der Lösung (Bildung einer schwarzen Suspension) nicht vollständig umsetzen, doch konnte das Hexatrien **89** in 52% Ausbeute isoliert werden. Damit weicht das Dibromcyclohepten **81** in seinem Verhalten in Heck-Reaktionen stark von den analogen Cyclopenten- und Cyclohexen-Derivaten **30** und **31** ab. Im Gegensatz zu diesen kommt es unter klassischen Heck-Bedingungen zu Nebenreaktionen bzw. zur Zersetzung des Ausgangsmaterials. Unter den modifizierten Bedingungen mit fester Base, die nach Lansky^[24f] selbst bei 140 °C keinen Umsatz in Kupplungen von 1,2-Dibromcyclohexen (**31**) mit Acrylsäuremethylester ergeben, wird dagegen in einer raschen Reaktion das Dialkenylcyclohepten **89** gebildet. Trotz unvollständigen Umsatzes ist die Ausbeute dabei vergleichbar mit der Ausbeute der Dialkenylcycloalkene **32c** (56%) und **33c** (57%) unter klassischen Heck-Bedingungen.

Schema 29.



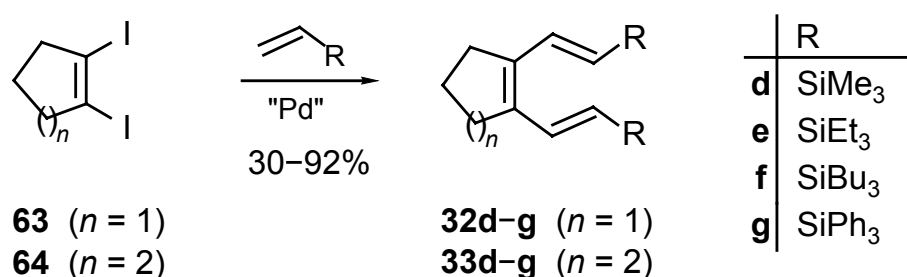
A = Pd(OAc)₂, PPh₃, LiCl, NEt₃, DMF, 90 °C, 46 h: Produktspuren. –

B = Pd(PPh₃)₄, LiCl, NEt₃, DMF, 100 °C, 24 h: Zersetzung. –

C = Pd(OAc)₂, K₂CO₃, NBu₄Br, LiCl, DMF, 90 °C, 8 h, 52% **89**, 81% Umsatz.

Für Heck-Reaktionen mit Ethenylsilanen sind die Dibromcycloalkene keine geeigneten Ausgangsmaterialien, da zum einen die Ausbeute an Kupplungsprodukten gering ist und zum anderen Desilylierungen erfolgen^[24f]. Nach Rosauer^[24b] können aber 1,6-Disilyl-1,3,5-hexatriene synthetisiert werden, indem die Diiodcycloalkene **63** und **64** in Anlehnung an Arbeiten von Hallberg et al.^[56] unter Phosphan-freien Bedingungen umgesetzt werden (Schema 30). Die besten Resultate erzielte man bei zweitägiger Behandlung mit 5 Äquivalenten Alken-Komponente bei Raumtemperatur. Je nach sterischem Anspruch der Trialkylsilylgruppe wurden die Verbindungen **32** und **33** in Ausbeuten von 30–81% (Tabelle 3, Einträge 1, 4–6) und 35–78% (Einträge 7, 12–14) gebildet. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C sanken die Ausbeuten (Eintrag 3 vs. 1, Eintrag 9 vs. 7). Als Gründe hierfür kamen eine geringe thermische Stabilität der Ausgangsverbindungen bzw. der Produkte oder das Auftreten von Nebenreaktionen in Betracht.

Schema 30.



„Pd“: Pd(OAc)₂, AgNO₃, NEt₃, DMSO.

Tabelle 3. Darstellungen von 1,6-Disilyl-1,3,5-hexatrienen.

Eintrag	Ausgangs- verbindung	Alken (R/Äquiv.)	Produkt	Temperatur [°C]/ Zeit [h]	Ausbeute ^[a] (%)
1	63	d /5.0	32d	25/48	80 ^[b]
2	63	d /7.0	32d	25/50	92
3	63	d /5.0	32d	100/48	73 ^[b]
4	63	e /5.0	32e	25/48	81 ^[b]
5	63	f /5.0	32f	25/48	71 ^[b]
6	63	g /5.0	32g	25/48	30 ^[b]
7	64	d /5.0	33d	25/48	78 ^[b]
8	64	d /3.0	33d	25/42	62 ^[c]
9	64	d /5.0	33d	100/48	72 ^[b]
10	64	d /5.0	33d	100/5	69
11	64	d /10.0	33d	100/10	92
12	64	e /5.0	33e	25/48	68 ^[b]
13	64	f /5.0	33f	25/48	35 ^[b]
14	64	g /5.0	33g	25/48	38 ^[b]

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Ergebnisse der Arbeiten von Rosauer^[24b]. – [c] 88% Umsatz.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher zunächst das Experiment zu Eintrag 9 mit stark verkürzter Reaktionszeit wiederholt (Eintrag 10). Bei vollständigem Umsatz der Alkenkomponente wurde ein Gemisch aus dem Kupplungsprodukt **33d** und dem Ausgangsmaterial **64** im Verhältnis 4 : 1 erhalten. Die isolierte Ausbeute an **33d** wich mit 69% nur unwesentlich von der des ursprünglichen Versuchs ab (72%). Eine Verdoppelung der Alken-Menge führte zur Bildung des Hexatrienes **33d** in 92% Ausbeute (Eintrag 11). Damit ist offensichtlich die geringe Stabilität des Trimethylethenylsilans für die verringerte Ausbeute bei erhöhter Temperatur verantwortlich, eine Zersetzung der Hexatriene tritt offenbar nicht ein. Auch bei Raumtemperatur machte sich die Änderung des Überschusses an Ethenylsilan in der Ausbeute bemerkbar. Eine Senkung von 5 auf 3 Äquivalente führte zur Verringerung der Ausbeute an **33d** von 78 auf 62% (Einträge 7, 8). Eine Erhöhung von 5 auf 7 Äquivalente führte zur Steigerung der Ausbeute an **32d** von 80 auf 92% (Einträge 1, 2), dabei wurden immer noch Spuren unumgesetzten Diiodids **63** im Rohprodukt gefunden.

1.4. Synthese von 1,2-Dialkenyl-3-hydroxycyclohexenen

Nach der erfolgreichen zweifachen Heck-Kupplung des unsubstituierten Bromenoltriflats **67** (vgl. Kapitel 1.3.) sollten nun die Verbindungen **54**, **55** und **86** in Kupplungsreaktionen verwendet werden, um so einen Zugang zu 1,2-Dialkenyl-3-hydroxycycloalkenen zu erhalten. Bei Umsetzungen des α,β -ungesättigten Ketons **54** wurde eine rasche oxidative Addition an den Palladium-Katalysator erwartet, denn durch den zusätzlichen negativ-induktiven Effekt der Carbonylgruppe sollte die C–O-Bindung des Triflats stark polarisiert werden. Unter den Bedingungen zur Kupplung des Triflats **67** (Katalysatorsystem A) kam es allerdings nur zur Zersetzung des Ausgangsmaterials (Schema 31 und Tabelle 4, Eintrag 1). Auch ein Wechsel des Katalysatorvorläufers, verbunden mit einer Senkung der Reaktionstemperatur, änderte an diesem Ergebnis nichts (Eintrag 2).

Schema 31.

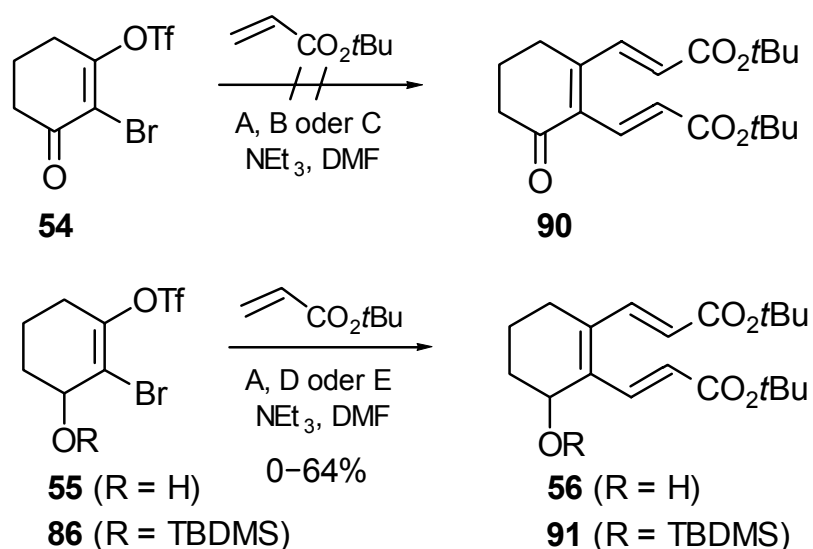


Tabelle 4. Synthese von 1,2-Dialkenyl-3-hydroxycyclohexenen.

Eintrag	Ausgangs- verbindung	Kat.- System	Produkt	Temperatur [°C]/ Zeit [h]	Ausbeute ^[a] (%)
1	54	A	90	90/21	–
2	54	B	90	80/16	–
3	54	C	90	55/10	–
4	54	C	90	25/23 ^[b]	–
5	55	D	56	85/17	53
6	55	A	56	85/17	– ^[c]
7	55	E	56	95/480	50
8	86	D	91	80/20.5	64
9	86	A	91	85/38.5	– ^[c]
10	86	A	91	90/96	–

A: Pd(OAc)₂, PPh₃, LiCl. – B: Pd(PPh₃)₂Cl₂, LiCl. – C: Pd(PPh₃)₄. – D: Wie in A ohne LiCl. – E: Wie in C mit LiCl. – ^[a] Isolierte Ausbeuten. – ^[b] Reaktion unter einem Druck von 10 kbar. – ^[c] Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Anstatt durch eine Temperaturerhöhung können Heck-Reaktionen aber auch durch Anwendung hohen Drucks beschleunigt werden^[57]. Voigt konnte Trifluormethansulfonyloxycyclohexen bei Raumtemperatur unter einem Druck von 10 kbar mit Styrol kuppeln, wobei Tetrakis(triphenylphosphan)palladium als Katalysatorvorläufer fungierte^[24i]. Ein Versuch zur Kupplung des Bromenoltriflats **54** unter hohem Druck bei Verwendung des Katalysatorsystems C führte hingegen zur vollständigen Zersetzung des Edukts (Eintrag 4), ebenso ein Kontrollexperiment unter normalem Druck bei 55 °C (Eintrag 3). In allen Fällen bestand der Rückstand, der nach wäßriger Aufarbeitung der Reaktionsmischungen und Abtrennen des Lösungsmittels erhalten wurde, fast ausschließlich aus Triphenylphosphan und geringen Mengen an DMF. Vermutlich entsteht aus dem Bromenoltriflat **54** unter den Reaktionsbedingungen ein hochpolares Zersetzungsprodukt [2-Bromcyclohexa-1,3-dion (**85**)?], das bei der Extraktion in die wäßrige Phase gelangt und verloren geht. Da die Carbonylfunktion offensichtlich die Heck-Reaktion des Bromenoltriflats **54** verhindert, wurde dessen Reduktionsprodukt, der Allylalkohol **55**, Palladium-katalysiert mit Acrylsäure-*tert*-butylester umgesetzt. Diese Reaktion zeigte eine gravierende Abhängigkeit von der An- bzw. Abwesenheit von Chloridionen in der Lösung. Mit dem Katalysatorsystem D konnte bereits nach 17 h bei 85 °C das Hexatrien **56** in 53% Ausbeute erhalten werden (Eintrag 5). Bei Zusatz von einem Äquivalent Lithiumchlorid wurden nach derselben Zeit nicht einmal Spuren des Produkts beobachtet, sondern nur unumgesetztes Ausgangsmaterial (Eintrag 6). Die Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium als Katalysatorvorläufer ermöglichte zwar auch in Gegenwart von LiCl eine Kupplung, doch war die Reaktion derart verlangsamt, daß erst nach 20 Tagen bei 95 °C kein Edukt mehr detektiert wurde (Eintrag 7). Da die Ausbeute an dem 1,2-Dialkenyl-3-hydroxycyclohexen **56** mit maximal 53% um 20% unter der mit dem unsubstituierten Bromenoltriflat **67** (Schema 28) erzielten liegt, wurden auch Heck-Reaktionen des Silylethers **86** untersucht, um den Einfluß der freien Hydroxyfunktion zu evaluieren.

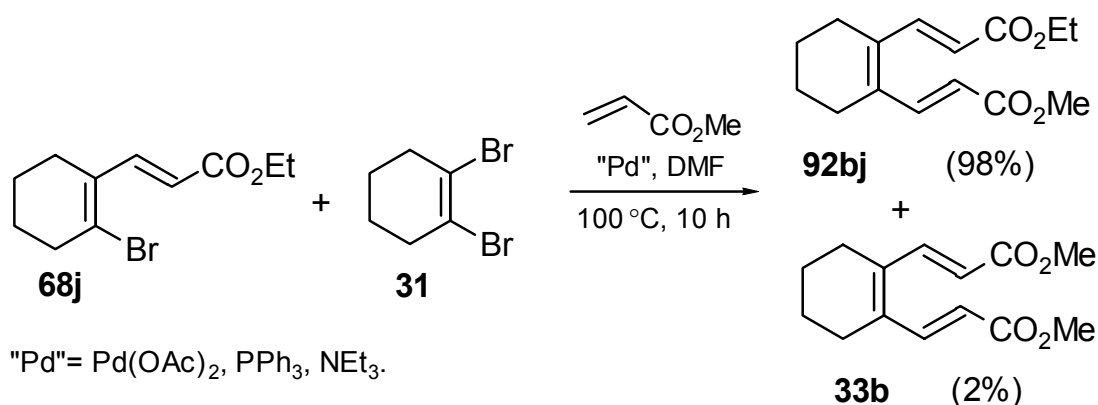
Unter ähnlichen Bedingungen wie in der Synthese der Verbindung **56** konnte das Hexatrien **91** in einer deutlich höheren Ausbeute von 64% erhalten werden (Eintrag 8 vs. Eintrag 5). Auch die Heck-Reaktionen von **86** wurden durch die Gegenwart von Chloridionen gestört. Während nach 38.5 h bei 85 °C kein Kupplungsprodukt, aber noch Ausgangsmaterial vorhanden war, wurde nach 96 h bei 90 °C vollständige Zersetzung beobachtet (Einträge 9, 10). Insgesamt bleibt festzuhalten, daß sich die Bromenoltriflate **55** und **86** gut als Ausgangsstoffe für die Synthese von Dialkenylcyclohexenen mit zusätzlicher Sauerstofffunktion eignen. Im Vergleich zu den Darstellungen des Hexatriens **33c** ohne zusätzliche Sauerstofffunktion sind die Ausbeuten an **56** und **91** gegenüber der mit dem Bromenoltriflat **67** erzielten erniedrigt (73%, Schema 28), liegen aber im Bereich der Ausbeute mit 1,2-Dibromcyclohexen (**31**) als Ausgangsmaterial (57%, Schema 27).

2. Darstellung unsymmetrischer Hexatriene

2.1. Überblick über bisherige Versuche zur Synthese unsymmetrischer Hexatriene

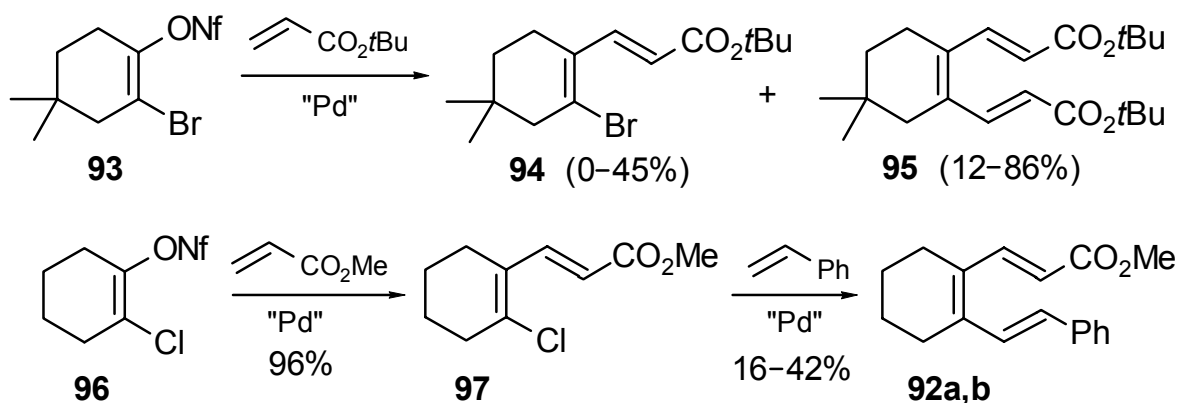
Strategien zur Palladium-katalysierten Darstellung von 1,3,5-Hexatrienen mit verschiedenen Substituenten in 1- und 6-Position beruhten bislang darauf, Heck-Reaktionen an 1,2-difunktionalisierten Cycloalkenen nach dem ersten Schritt zu stoppen und die Dienylhalogenide dann mit einem zweiten, unterschiedlichen Alken zu kuppeln. Nach Arbeiten von Lansky^[24e,g] ist dies, ausgehend von Dibromcycloalkenen, jedoch nicht möglich, da der zweite Kupplungsschritt in der Regel gegenüber dem ersten beschleunigt ist. Bei Kupplungen mit substöchiometrischen Mengen an Acrylsäurester wurden neben unumgesetztem Ausgangsmaterial nur die Produkte zweifacher Heck-Reaktionen erhalten. Ein Konkurrenzexperiment mit einem Überschuß des Dienylbromids **68j** und des Dibromids **31** bezüglich der Alkenkomponenten ergab fast ausschließlich das Kupplungsprodukt **92bj** des Dienylbromids **68j** (Schema 32). Offensichtlich bewirkt der negativ-induktive Effekt der Esterfunktion in den Dienylbromiden **68** eine zusätzliche Polarisierung der C–Br-Bindung, so daß die oxidative Addition des Palladium-Katalysators beschleunigt wird.

Schema 32^[24e].



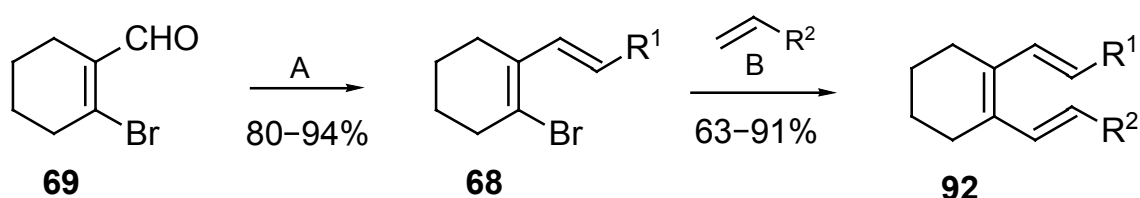
Deshalb wurden Cyclohexene mit zwei Abgangsgruppen unterschiedlicher Reaktivität synthetisiert^[24b] und ihr Verhalten in Kupplungsreaktionen mit Acrylsäureestern untersucht. Nach Arbeiten von Voigt^[24i] reicht dabei die erhöhte Reaktivität von Triflat gegenüber Bromid als Abgangsgruppe nicht zur gezielten Monokupplung aus; in Reaktionen des 1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexens (**67**) wurden nur Produkte der zweifachen Heck-Reaktion erhalten (vgl. Schema 28). Eigenen Arbeiten zufolge^[24j] kann in Umsetzungen des Bromenononafats **93** in manchen Fällen neben dem Hexatrien **95** auch das Intermediat **94** isoliert werden (Schema 33). Allerdings schwankt der Anteil daran sehr stark, und die Reaktionen zeigen eine geringe Reproduzierbarkeit. Erst die Kombination aus Nonafat und Chlorid läßt die selektive Darstellung von Dienylhalogeniden des Typs **97** zu^[24i]. Die Reaktivität des Chlorids **97** in Heck-Kupplungen ist allerdings so gering, daß unter normalem Druck das unsymmetrische Hexatrien **92ab** nur in 16% Ausbeute erhalten wird. Durch Anwendung hohen Drucks gelingt eine Steigerung der Ausbeute auf 42%.

Schema 33^[24b,j].



Insgesamt sind damit unsymmetrische Hexatriene des Typs **92** durch Abfolge zweier Heck-Reaktionen an 1,2-difunktionalisierten Cycloalkenen nur in sehr niedriger bis mäßiger Ausbeute darstellbar. Als günstiger erweist sich die von Lansky^[24b,g] entwickelte Sequenz aus Wittig-Horner-Emmons-Olefinierung des 2-Bromcyclohexen-1-carbaldehyds (**69**) und nachfolgender Palladium-katalysierter Kupplung mit Acrylsäuremethylester oder Styrol (Schema 34). Über zwei Stufen lassen sich damit Gesamtausbeuten von 60 bis 80% erreichen.

Schema 34^[24b,g].



A: $(\text{EtO})_2\text{POCH}_2\text{R}^1$, NaH, THF, 12 h, $0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$.

B: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 , NEt_3 , DMF, $60\text{--}80^\circ\text{C}$.

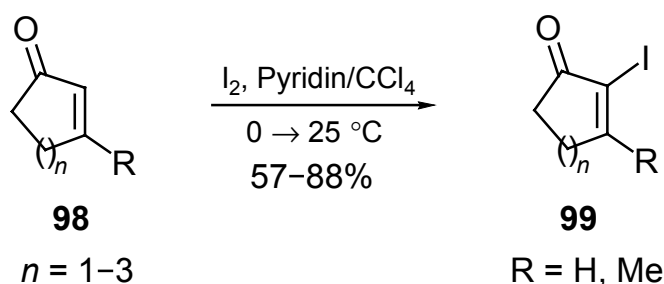
R^1 : CO_2Me , CO_2Et , Ph, CN.

R^2 : CO_2Me , Ph.

2.2. Versuch zur sukzessiven Einführung von Abgangsgruppen

Aufgrund der Schwierigkeiten, die in den Experimenten zur Synthese unsymmetrischer Hexatriene durch Abfolge zweier Heck-Reaktionen auftraten, wurde eine andere Vorgehensweise anvisiert: Hiernach sollte zunächst ein monofunktionalisiertes Cycloalken Palladium-katalysiert zu einem Dien umgesetzt werden. Nach der Einführung einer neuen Abgangsgruppe könnte dann eine weitere Heck-Reaktion mit einer anderen Alken-Komponente erfolgen. Den Ansatzpunkt für diese Strategie boten die Arbeiten von Johnson et al.^[58] zur Iodierung α,β -ungesättigter Cycloalkenone (Schema 35). Ließe sich dieses Protokoll auch auf 3-Alkenylcycloalk-2-enone ($R = \text{Alkenyl}$) anwenden, sollte die nachfolgende Heck-Reaktion der Dienyliodide aufgrund der hohen Reaktivität von Iodiden problemlos möglich sein.

Schema 35^[58].



Als Ausgangsmaterial dieser Sequenz wurde 3-Trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enon (**100**) nach Martinez, Hanack et al.^[59] durch Enolisierung von Cyclohexan-1,3-dion (**53**) und Abfang mit Tf_2O dargestellt. In Versuchen zur Heck-Reaktion dieses Triflats mit Trimethylethenylsilan oder Acrylsäure-*tert*-butylester traten allerdings Schwierigkeiten auf (Schema 36, Tabelle 5). Wie schon bei Umsetzungen des α,β -ungesättigten Cyclohexenons **54** beobachtet (Schema 31), zersetzte sich das Ausgangsmaterial offensichtlich zu wasserlöslichen Verbindungen. Denn der nach Aufarbeitung und Abtrennen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand enthielt in allen Experimenten fast nur Triphenylphosphan; teilweise konnten Spuren von Heck-Produkten isoliert werden.

Schema 36.

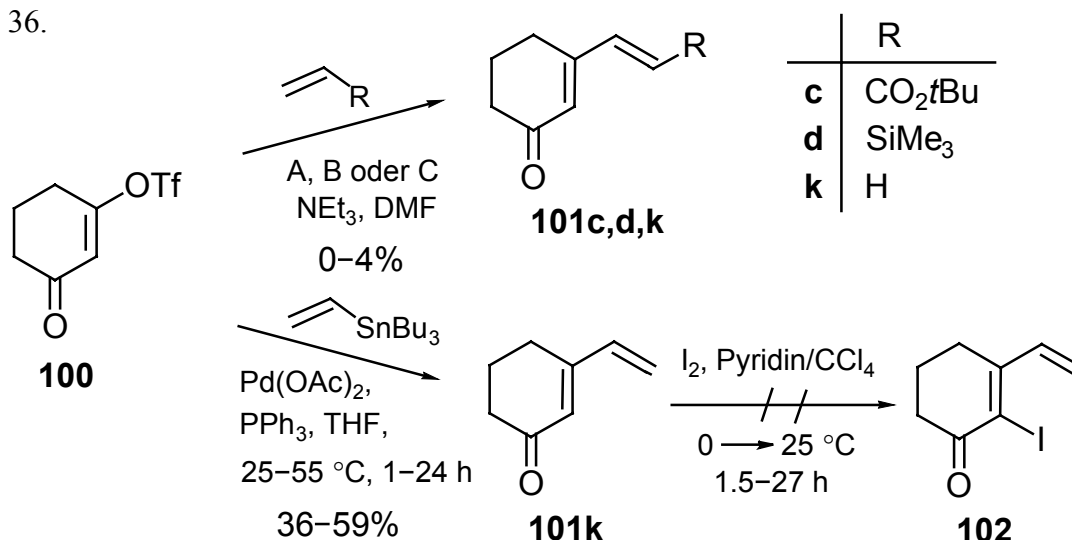


Tabelle 5. Heck-Reaktionen des Triflats **100**.

Eintrag	Kat.- System	Alken (R)	Produkt	Temperatur [°C]/ Zeit [h]	Ausbeute ^[a] (%)
1	A	d	101d	70/15	–
2	B	d	101d/101k	70/15	2/4
3	C	d	101k	70/14.5	[b]
4	C	c	101c	70/14.5	–

A: Pd(OAc)₂, PPh₃, LiCl. – B: Pd(PPh₃)₂Cl₂. – C: Pd(PPh₃)₄, LiCl. – ^[a] Isolierte Ausbeuten. – ^[b] Produkt **101k** in Spuren gebildet, jedoch nicht quantifiziert.

Die Stille-Kupplung des Enoltriflats **100** mit Tributylethenylstannan ist eine in der Literatur beschriebene Reaktion: Scott et al.^[60a] konnten bei Verwendung von Pd(PPh₃)₄ und LiCl als Katalysatorsystem Gemische aus 3-Ethenylcyclohex-2-enon (**101k**) und 3-Chlorcyclohex-2-enon erhalten. Ohne Chloridzusatz erfolgte kein Umsatz, da sich vermutlich der Katalysator zersetzte. Houpis^[60b] berichtete über die Darstellung des Kupplungsprodukts in 60% Ausbeute mittels Pd(OAc)₂ und PPh₃. Das Chlorcyclohexenon wurde hierbei aufgrund der Chlorid-freien Bedingungen nicht gebildet; die Acetationen übernahmen offensichtlich die Funktion der Chloridionen bei der Stabilisierung des Katalysators. In einem eigenen Versuch wurde das Kupplungsprodukt unter diesen Bedingungen (55 °C, 1 h) in 36% Ausbeute erhalten (Schema 36). Erst die Verringerung der Reaktionstemperatur auf 25 °C ergab das Dien **101k** in der beschriebenen Ausbeute. Die geplante anschließende Iodierung des Cyclohexenons scheiterte allerdings. Mit 4.2 Äquivalenten Iod wurde nach 90-minütiger Reaktionszeit nur unumgesetztes Ausgangsmaterial erhalten; nach 27 h konnte nur eine vollständige Zersetzung festgestellt werden.

2.3. Sequenz aus Stille- und Heck-Reaktion mit Tributylethenylstannan

Die niedrige Reaktionstemperatur in Stille-Kupplungen des Triflats **100** ließ vermuten, daß selektive Kupplungen von 2-Brom-3-trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enon (**54**) mit Stannanen möglich sind, in denen ausschließlich Triflat als Abgangsgruppe fungiert. Tatsächlich konnte das Protokoll der Umsetzung von **100** auf das Substrat **54** übertragen und das Dien **103** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden (Schema 37). Auch bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 55 °C trat die Stille-Kupplung ausschließlich in 3-Position ein, doch wie schon bei der Reaktion der Verbindung **100** beobachtet, sank die Ausbeute deutlich. Ein Versuch zur Heck-Kupplung des Dienylbromids **103** zum Hexatrien **104** blieb dagegen erfolglos. Unter den Standardbedingungen war bereits nach 7 h kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden. Als einziges identifizierbares Produkt wurden Spuren von 3-Ethenylcyclohex-2-enon (**101k**) beobachtet. Offensichtlich kommt es also in geringem Umfang zum Brom-Wasserstoff-Austausch im Ausgangsmaterial. Die Carbonylfunktion scheint daher nicht nur Heck-Reaktionen in β -Stellung (vgl. Schemata 31 und 36), sondern auch in α -Position zu verhindern. Daher wurde das Keton **103** mittels Diisobutylaluminiumhydrids zum Allylalkohol **105** reduziert. Heck-Reaktionen dieser Verbindung führten unter Verwendung von Palladiumacetat als Katalysator-Vorläufer zur Bildung des Hexatriens **106** in maximal 39% Ausbeute (Tabelle 6).

Mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium ließ sich die Ausbeute auf 52% steigern. Ein Versuch zur weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen durch Senkung der Temperatur blieb hingegen erfolglos: Offensichtlich existiert für diese Umsetzung eine Temperaturschwelle oberhalb von 65 °C.

Schema 37.

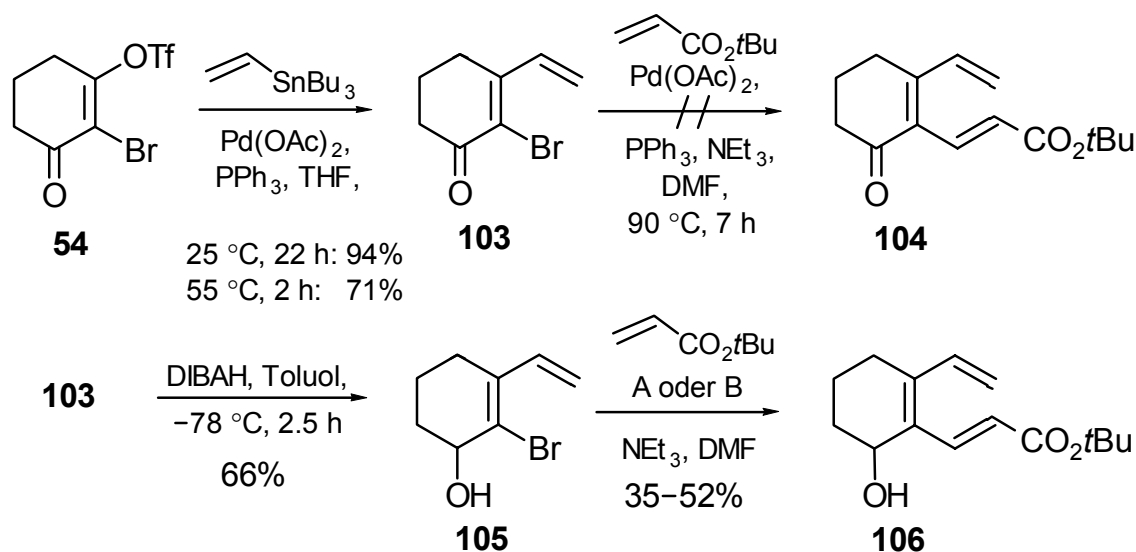


Tabelle 6. Heck-Reaktionen des Dienylbromids **105**.

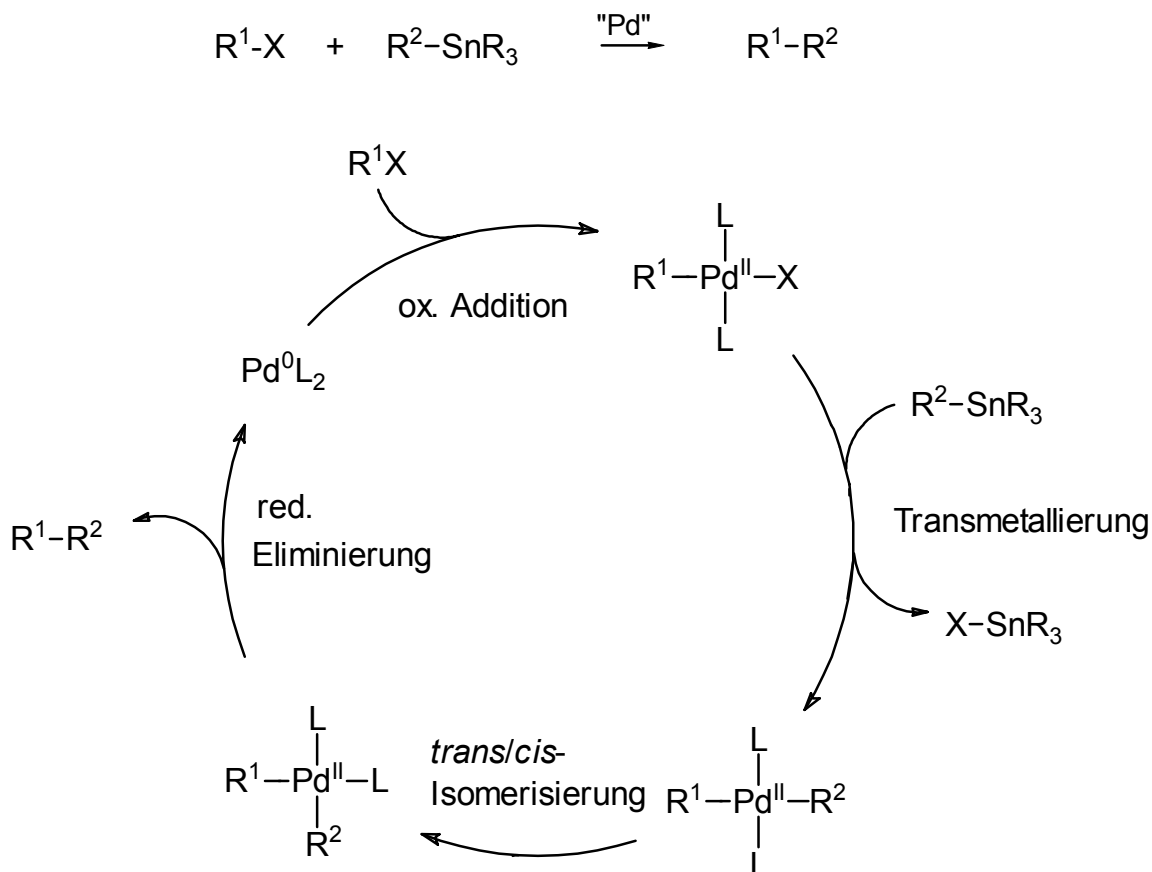
Eintrag	Kat.-System	Produkt	Temperatur [°C]/ Zeit [h]	Ausbeute ^[a] (%)
1	A	106	80/14.5	39 ^[b]
2	A	106	80/17.5	35
3	B	106	80/68	52
4	B	106	65/38	– ^[c]

A: Pd(OAc)₂, PPh₃. – B: Pd(PPh₃)₄. – ^[a] Isolierte Ausbeuten. – ^[b] Plus 34% Ausgangsmaterial. – ^[c] Ausgangsmaterial zu 68% zurückgewonnen.

Insgesamt kann auf diesem Weg das unsymmetrische Hexatrien **106** über drei Stufen in einer Ausbeute von 32% synthetisiert werden. Denkbar wäre allerdings auch, dieses Produkt in zwei Schritten darzustellen, indem die Reduktion der Ketofunktion vor der Stille-Reaktion erfolgt und die Sequenz aus Stille- und Heck-Kupplung als Ein-Topf- oder Kaskaden-Reaktion durchgeführt wird. Betrachtet man nämlich den Mechanismus der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung von Organozinnverbindungen mit Aryl- und Alkenylhalogeniden, der Stille-Reaktion^[5], zeigen sich zahlreiche Analogien zum Mechanismus der Heck-Reaktion (Schema 38 vs. Schema 19). Auch hier ist die katalytisch wirksame Spezies ein 14-Elektronenpalladium(0)-Komplex und der erste Katalyseschritt die oxidative Addition der Halogenkomponente. Anschließend kommt es in einer Transmetallierung, die als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen wird^[5a,61], zur Übertragung eines organischen Rests auf den Palladium-Komplex.

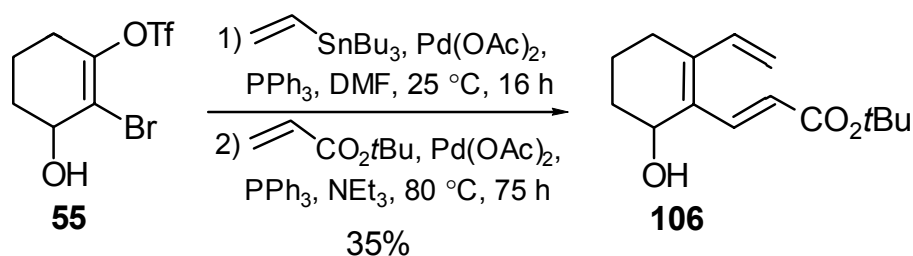
Bei Verwendung äquimolarer Mengen eines Alkenyltrialkylstannans wird dabei selektiv der Alkenylrest übertragen, da dessen Transmetallierung um ein Vielfaches schneller abläuft. Nach einer raschen *trans/cis*-Isomerisierung des Palladiumkomplexes wird in einer reduktiven Eliminierung das Kupplungsprodukt freigesetzt und der aktive Katalysator zurückgebildet.

Schema 38^[5a].



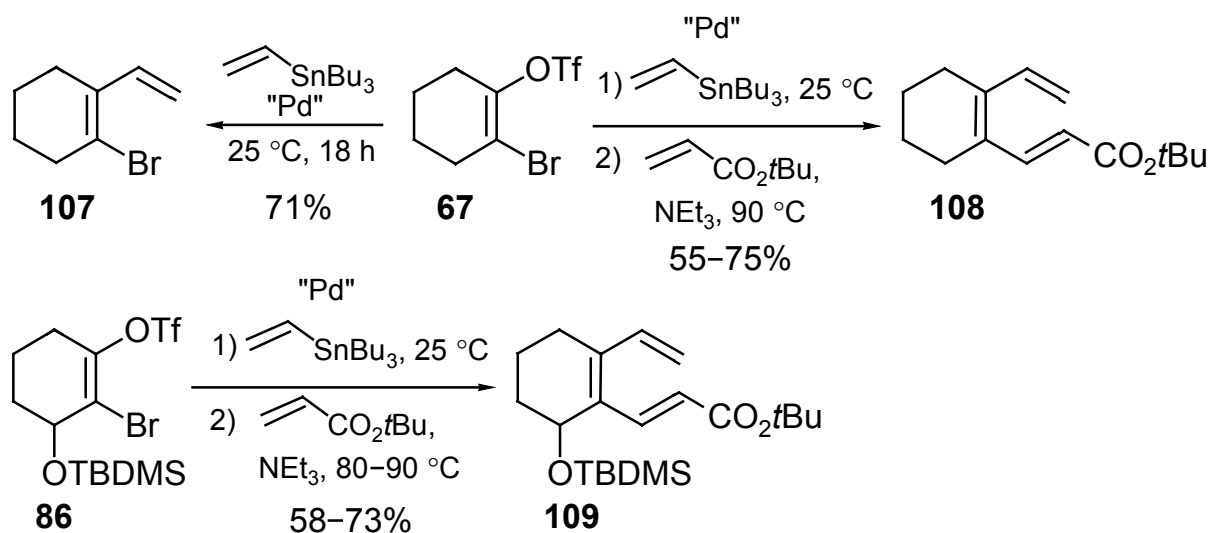
Zunächst wurde also das Bromenoltriflat **55** mit den Reagentien für die Stille-Kupplung versetzt, wobei wegen der anschließenden Heck-Reaktion DMF an Stelle von THF als Lösungsmittel verwendet wurde (Schema 39). Nach vollständigem Umsatz bei Raumtemperatur wurden die Reagentien für die Heck-Reaktion zugegeben und auf 80 °C erhitzt. Dabei war auch der Zusatz einer zweiten Charge des Katalysatorsystems Palladiumacetat/Triphenylphosphan erforderlich, denn eine Schwarzfärbung der Reaktionslösung nach der Stille-Kupplung zeigte den Ausfall von Palladium und damit die Zersetzung des Katalysators an. Nach 75 h Umsetzung konnte das Hexatrien **106** in einer Ausbeute isoliert werden, die mit 35% kaum von der Ausbeute der Zweischritt-Methode abwich ($94\% \times 39\% = 37\%$, Schema 37). Damit stört offensichtlich das Abfallprodukt des ersten Schrittes, das Trialkylstannyltrifluormethansulfonat, nicht oder nur marginal in der nachfolgenden Heck-Reaktion. Nach ersten Beispielen von Kaskaden aus intramolekularer Reaktion des Heck-Typs und intermolekularer Stille-Kupplung von Nuss et al.^[10] (Einleitung, Schema 4) bzw. intermolekularer Heck-artiger Reaktion und intermolekularer Stille-Kupplung von Kosugi et al.^[9], scheint diese Reaktion der erste Fall einer Kaskade aus intermolekularer Stille- und Heck-Reaktion zu sein.

Schema 39.



Da die freie Hydroxyfunktion ein möglichen Grund für die geringe Ausbeute in der Heck-Reaktion sein könnte, wurde die Sequenz auch auf das unsubstituierte Bromenoltriflat **67** und das Bromenoltriflat **86** mit geschützter Hydroxyfunktion übertragen (Schema 40, Tabelle 7). Als Vorversuch wurde das Bromenoltriflat **67** in der Stille-Reaktion umgesetzt. Obwohl in diesem Substrat die C–O-Bindung nicht durch eine Carbonylfunktion in β -Stellung zusätzlich aktiviert wird, wie bei dem Substrat **54**, erfolgte die Reaktion auch hier nur mit Triflat als Abgangsgruppe. In der Stille-Heck-Sequenz der Substrate **67** und **86** gab es im ersten Schritt nur geringe Unterschiede zur Umsetzung des Alkohols **55**, der zweite Schritt erfolgte aber erheblich schneller (ca. 20 h vs. 75 h, Einträge 1, 4 vs. Schema 39). Die Ausbeuten betragen mit ca. 70% ungefähr das Doppelte der Ausbeute an **106**. Problematisch gestaltete sich allerdings die Reinigung der Kupplungsprodukte. Anfängliche Schwierigkeiten bei der Abtrennung der Zinn-haltigen Abfallprodukte konnten überwunden werden, indem Aluminiumoxid anstelle von Kieselgel als stationäre Phase in der Chromatographie verwendet wurde. Es bildeten sich aber in geringer Menge nicht-identifizierte Nebenprodukte, die vom Hexatrien **109** nicht und nur von einer Teilfraktion des Hexatriens **108** abgetrennt werden konnten (s. experimenteller Teil).

Schema 40.



„Pd“: Pd(OAc)₂, PPh₃, DMF.

Tabelle 7. Sequenz aus Stille- und Heck-Reaktion mit Tributylethenylstannan.

Eintrag	Edukt	Kat. [mol%]		Produkt	T [°C] (t [h])		Ausbeute ^[a] (%)
		Stille / Heck			Stille / Heck		
1	67	7 / 7		108	25 (22) / 90 (21)	75	
2	67	7 ^[b] / 7		108	25 (73) / 90 (18)	70	
3	67	14 ^[b] / –		108	25 (51) / 90 (40)	55	
4	86	7 / 7		109	25 (21) / 80 (22)	73	
5	86	7 ^[b] / 7		109	25 (73) / 90 (18)	58	
6	86	7 / 7 ^[c]		109	25 (41) / 90 (29)	69	

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Zusätzlich 3 Äquiv. LiCl. – [c] Zwischen Stille- und Heck-Reaktion wurde aufgearbeitet und durch Säulenfiltration über Aluminiumoxid gereinigt.

Auch in diesen Umsetzungen zersetzte sich der Katalysator in der Stille-Kupplung. Dagegen lag bei Zusatz von Lithiumchlorid das Reaktionsgemisch nach dem ersten Schritt als klare, hellbraune Lösung vor; der Ausfall von Palladium blieb aus. Diese Stabilisierung des Katalysators ging mit einer Verlängerung der Reaktionszeit des ersten Schritts um den Faktor 3.5 und in der Reaktion des Bromenoltriflats **86** auch mit einer deutlichen Verringerung der Ausbeute einher (Einträge 2, 5). Eine Verlangsamung der Stille-Kupplung in Gegenwart von Chloridionen wurde auch von Piers et al.^[62] bei intramolekularen Reaktionen von Alkenyltriflaten in THF mit Pd(PPh₃)₄ als Katalysatorvorläufer beobachtet. Im Fall intermolekularer Kupplungen von Alkenyltriflaten in NMP mit Pd₂(dba)₃ und PPh₃ als Katalysatorsystem beschrieben Farina et al.^[61] ebenfalls eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von LiCl, allerdings war ohne LiCl der Umsatz unvollständig. Nach Scott und Stille^[63] erfolgt in THF mit Pd(PPh₃)₄ ohne Zusatz von LiCl sogar keinerlei Umsatz. Diskutiert werden dabei die folgenden Komplexe, die durch oxidative Addition der Triflate an die 14-Elektronenpalladium(0)-Verbindung entstehen sollen^[61, 34e,i]: Ohne LiCl-Zusatz könnte eine Spezies **Alkenyl–Pd(PPh₃)₂⁺** gebildet werden, die sich schnell zersetzt. Deshalb ist der Umsatz unvollständig, wenn die nachfolgende geschwindigkeitsbestimmende Transmetallierung nicht durch einen intramolekularen Prozeß beschleunigt ist. Mit LiCl bildet sich ein neutraler, stabiler Komplex **Alkenyl–Pd(PPh₃)₂Cl**. Dieser ist jedoch in der Transmetallierung unreaktiver, da zunächst ein Ligand abgespalten werden muß^[61]. Hieraus ergibt sich eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Die Umsetzungen der Triflate **67** und **86** mit Palladiumacetat bilden offenbar ein Mittelding zwischen diesen beiden Varianten. Durch die Acetationen wird der Katalysator auch ohne LiCl soweit stabilisiert, daß trotz allmählicher Zersetzung ein vollständiger Umsatz in der Stille-Kupplung erzielt wird. Hierzu trägt sicherlich auch das Lösungsmittel DMF bei, das den Palladiumkomplex besser als THF stabilisieren sollte. Mit Chloridionen ist die Stabilisierung weiter erhöht, so daß keinerlei Katalysatorzersetzung beobachtet wird. Unter diesen Bedingungen ist es deshalb möglich, die Gesamtmenge an Katalysator in einer Portion zu Beginn der Stille-Kupplung zuzusetzen und auf eine zweite Zugabe beim Start der Heck-Reaktion zu verzichten (Eintrag 3). Die Stille-Kupplung läuft auf diese Weise rascher ab, die Heck-Reaktion ist jedoch verlangsamt. Da aufgrund der verlängerten Reaktionszeit in höherem Maße Nebenreaktionen erfolgten, war die Ausbeute an Hexatrien **108** niedriger.

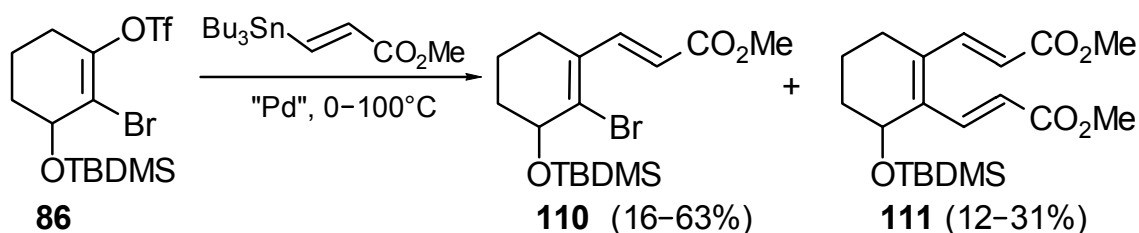
Wurde die Sequenz nach dem ersten Schritt abgebrochen und das isolierte Dienylbromid der Heck-Reaktion unterworfen, lag die Ausbeute über beide Schritte nicht höher als bei der Ein-Topf-Methode (Eintrag 6). Damit lassen sich die folgenden, aus synthetischer, präparativer und mechanistischer Sicht interessanten Ergebnisse zusammenfassen:

- 1) Die Sequenz aus Stille- und Heck-Kupplung an Bromenoltriflaten erlaubt die selektive Synthese terminal unsymmetrisch substituierter Hexatriene in hohen Ausbeuten (max. 75%, d. h. > 85% je Einzelschritt).
- 2) Die in der Stille-Reaktion gebildeten Zinnverbindungen haben keinen oder nur einen geringen Einfluß auf die Ausbeute in der nachfolgenden Heck-Reaktion, so daß die Sequenz ohne Nachteile als Ein-Topf-Prozeß durchgeführt werden kann.
- 3) In Gegenwart von Chloridionen ist die Stille-Kupplung zwar verlangsamt, doch wird der Katalysator soweit stabilisiert, daß ohne zusätzliche Palladiumzugabe ein vollständiger Umsatz in der nachfolgenden Heck-Reaktion erzielt wird. Der Palladiumkatalysator kann also nach Durchlaufen des Stille-Katalysezyclus in den Heck-Katalysezyclus eintreten.

2.4. Stille-Heck-Sequenz mit (*E*)-3-(Tributylstannyl)acrylsäuremethylester

Als weitere Zinnverbindung wurde ein Stannyl-substituierter Acrylsäuremethylester in der Sequenz aus Stille- und Heck-Kupplung eingesetzt. Damit sollten sich nach der erfolgreichen Synthese von 1,2-Dialkenyl-3-hydroxycyclohexenen mit identischen Substituenten an den Endpunkten des ungesättigten Systems (vgl. Kapitel 1.4.) auch solche mit unterschiedlichen Gruppen darstellen lassen. Zunächst wurde Acetonitril als Lösungsmittel verwendet^[64] und die Umsetzung mit bzw. ohne Lithiumchloridzusatz bei 70 °C durchgeführt (Schema 41 und Tabelle 8, Einträge 1, 2). Im Unterschied zur Reaktion mit dem Ethenylstannan wurde hier neben dem Monokupplungsprodukt **110** auch das Hexatrien **111** gebildet, wobei der Anteil an **110** in Gegenwart von Chloridionen deutlich höher war. Obwohl man 1.3 Äquivalente Stannan einsetzte, wurde auch Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Aus den Ausbeuten ergibt sich, daß in beiden Reaktionen nur ca. 0.8 Äquivalente des Stannans in der Kupplungsreaktion verbraucht wurde (Eintrag 1: $0.17 + 2 \times 0.31 = 0.79$, Eintrag 2: $0.56 + 2 \times 0.12 = 0.80$). Der Rest muß in Nebenreaktionen oder durch Zersetzung verlorengegangen sein. Deshalb wurden die folgenden Versuche mit LiCl und 1.5 Äquivalenten Stannan durchgeführt. Eine Senkung der Reaktionstemperatur auf 45 °C brachte erwartungsgemäß eine Verlängerung der Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz des Stannans mit sich, wobei die Verwendung von DMF als Lösungsmittel eine etwas höhere Selektivität ergab (Einträge 3, 4). Bei weiterer Verringerung der Reaktionstemperatur über 35 auf 25 °C erhöhte sich der Anteil an zweifach gekuppeltem Produkt (Einträge 5, 6). Selbst bei 0 °C trat der zweite Kupplungsschritt ein, die Selektivität war gegenüber dem Versuch bei 25 °C wieder gesteigert (Eintrag 7). Eine Erhöhung der Temperatur auf 100 °C ergab dagegen eine drastisch gesenkte Selektivität, wobei im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes auch Signale beobachtet wurden, die für die Bildung eines Dienyltriflats durch Reaktion mit Bromid als Abgangsgruppe sprechen (Eintrag 8).

Schema 41.



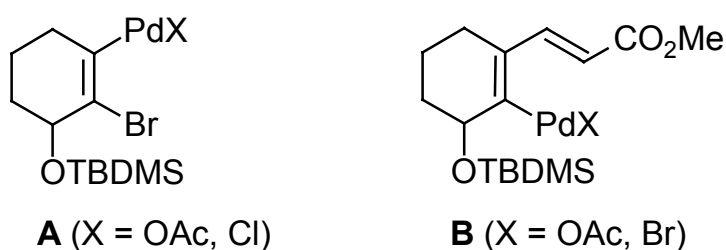
"Pd": $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 , LiCl , DMF oder MeCN.

Tabelle 8. Stille-Kupplung mit (*E*)-3-(Tributylstannyl)acrylsäuremethylester.

Eintrag	Lösungsmittel	T [°C] / t [h]	Ausbeute ^[a]		Umsatz (%)
			110 (%)	111 (%)	
1	MeCN	70 / 17 ^[b]	17	31	50
2	MeCN	70 / 17	56	12	79
3	MeCN	45 / 38.5	56	12	85
4	DMF	45 / 38.5	63	n. best.	87
5	DMF	35 / 71	56	25	88
6	DMF	25 / 71.5	44	30	94
7	DMF	0 / 264	54	21	100
8	DMF	100 / 4.5	16 ^[c]	26	59

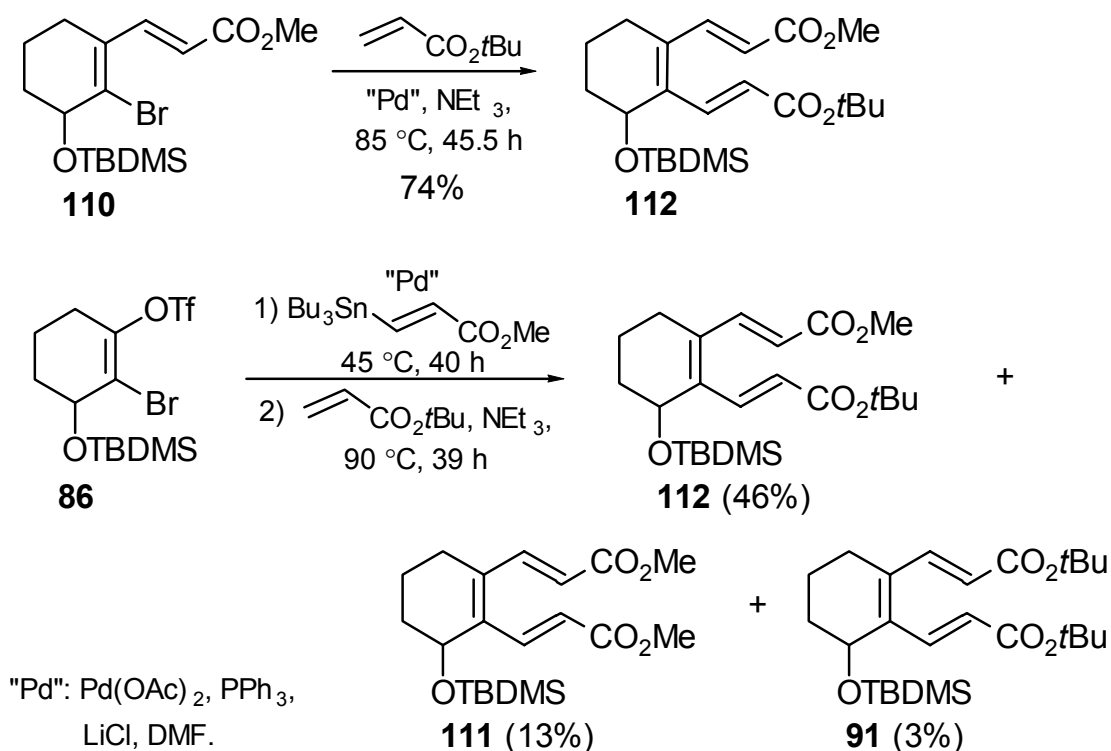
n. best. = nicht bestimmt. – ^[a] Isolierte Ausbeuten. – ^[b] Kein LiCl zugesetzt. – ^[c] Im $^1\text{H-NMR}$ des Rohproduktes wurden Signale eines zweiten Diens, mutmaßlich des Dienyltriflats beobachtet.

Bei diesem Experiment scheint sich auch ein Großteil der eingesetzten 1.5 Äquivalente Stannan zersetzt zu haben, denn die isolierte Ausbeute an Kupplungsprodukten ergibt nur einen Umsatz von 0.68 Äquiv. Stannan. Eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse in Tabelle 7 ist schwierig, da einerseits der Mechanismus der Stille-Reaktion insbesondere bei Umsetzungen von Triflaten sehr komplex ist^[61]. Andererseits wird Palladiumacetat sehr selten in Stille-Kupplungen als Katalysatorvorläufer eingesetzt und die Rolle von Acetationen in der Stille-Kupplung ist – im Gegensatz zur Heck-Kupplung^[34b] – bislang nicht untersucht worden. Das Produktverhältnis **110** zu **111** wird von den relativen Bildungsgeschwindigkeiten der Komplexe **A** und **B** durch oxidative Addition abhängig sein.



Da dieser Schritt wohl irreversibel ist^[3i], wird schon mit der Reaktion des Palladium(0)-Katalysators zum Komplex **A** oder **B** festgelegt, ob im Durchgang durch den Katalysezyklus das Dien **110** oder das Trien **111** gebildet wird. Die folgenden Transmetallierungen als geschwindigkeitsbestimmende Schritte, also die Reaktionen der Komplexe **A** bzw. **B** mit dem Stannan, haben damit nur einen Einfluß auf das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte **110** und **111**, nicht jedoch auf die Selektivität. Wie bereits in Heck-Reaktionen beobachtet (vgl. Kapitel 2.1.), aktiviert die Esterfunktion im Dien **110** die C–Br-Bindung für die oxidative Addition an Palladium. Damit ist die absolute Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes **B** in Kupplungen mit (*E*)-3-(Tributylstannyl)-acrylsäuremethylester höher als in Umsetzungen mit Tributylethenylstannan (Kapitel 2.3.). Gleichzeitig sollte die relative Geschwindigkeit der Bildung von **B** bezüglich **A** gegenüber der Reaktion mit Ethenylstannan erhöht sein. Hieraus erklärt sich die geringere Selektivität der Umsetzungen mit dem Stannyl-substituierten Acrylsäuremethylester. Beide Komplexe könnten Acetat als Gegenion enthalten, Komplex **B** allerdings auch Bromid und Komplex **A** in Gegenwart von LiCl auch Chlorid. Die höhere Selektivität in Gegenwart von LiCl spricht dafür, daß die Chloridionen die Bildung des Komplexes **A** beschleunigen, während ein Einfluß auf die Bildung von **B** nur gering oder nicht vorhanden ist. Die bereits diskutierte Verlangsamung der Transmetallierung durch LiCl in Umsetzungen von Triflaten (vgl. Kapitel 2.3.) bleibt dagegen ohne Auswirkung auf das Verhältnis der Bildung von **110** und **111**. Die Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses ist im Bereich von 45 bis 0 °C gering. Eine Temperaturerhöhung auf 100 °C scheint dagegen die Bildung des Komplexes **B** stärker als die Bildung von **A** zu beschleunigen. Wenn man die Aktivierungsenergien in dem untersuchten Temperaturbereich als konstant ansieht, wäre also die Aktivierungsenergie für die Bildung von **B** höher als für die Bildung von **A**. Weitere Experimente zur Erhöhung der Selektivität müßten also eine relative Beschleunigung der Bildung von **A** zum Ziel haben. Hierzu könnte insbesondere das Katalysatorsystem modifiziert werden. Dies schließt sowohl den Katalysatorvorläufer, als auch den Liganden und das Halogenidsalz ein. Stille-Kupplungen mit Triflaten laufen nach Farina et al.^[61] mit Tris(2-furyl)phosphan oder Triphenylarsan anstelle von Triphenylphosphan und nach Scott und Stille^[63] mit Tetrabutylammoniumiodid anstelle von LiCl rascher ab. Dabei kann hier allerdings nicht entschieden werden, ob diese Änderungen nur einen Einfluß auf die Transmetallierung oder auch auf die oxidative Addition haben. Denkbar wäre auch, einen hohen Überschuß an Bromenoltriflat **86** bezogen auf das Stannan einzusetzen, da dann die relative Konzentration an Dien **110** niedrig wäre. Dies sollte zu einem geringeren Anteil an dem Trien **111** im Produkt führen. Zur Darstellung eines gemischt substituierten Hexatriens wurde das Bromdien **110** mit Acrylsäure-*tert*-butylester in einer Heck-Reaktion unter den üblichen Bedingungen umgesetzt. Hierbei bildete sich das Dialkenylcyclohexen **112** in guter Ausbeute (Schema 42). Für die Durchführung der beiden Kupplungsschritte als Ein-Topf-Prozeß wurden in der Stille-Kupplung die Bedingungen angewandt, die in den Vorversuchen die höchste Selektivität ergeben hatten (LiCl, DMF, 45 °C, Tabelle 8, Eintrag 4). Das gewünschte Produkt einer einfachen Stille- und anschließenden Heck-Reaktion wurde in 46% Ausbeute erhalten; diese stimmt also mit der Gesamtausbeute bei Isolierung des Diens **110** überein ($0.63 \times 0.74 = 0.47$). Daneben wurden auch die Produkte der zweifachen Stille-Kupplung **111** und der zweifachen Heck-Reaktion **91** gebildet, deren chromatographische Abtrennung problemlos möglich war.

Schema 42.



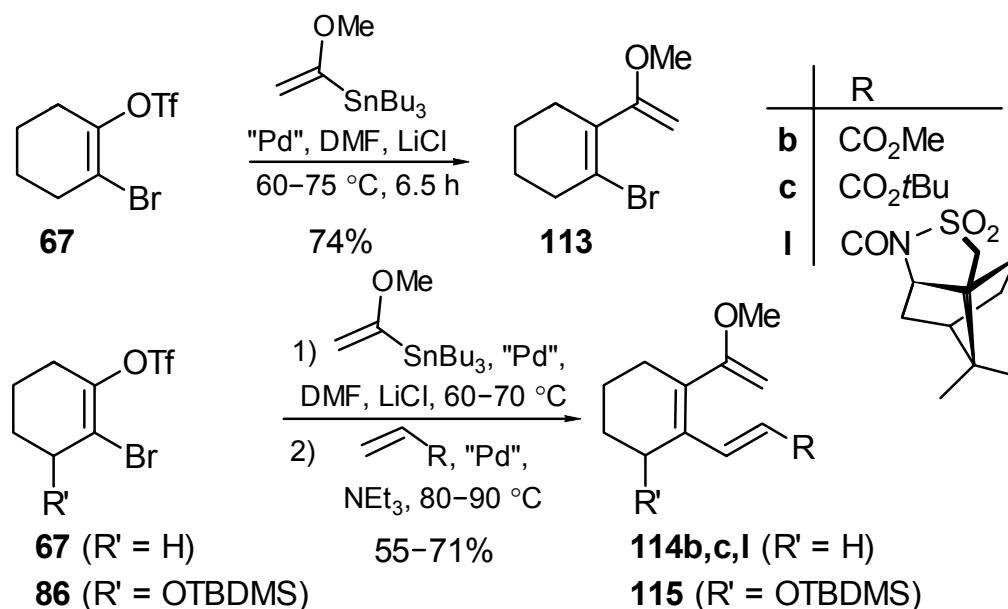
Demnach kann mit der Stille-Heck-Sequenz auch ein Hexatrien mit zwei verschiedenen elektronenziehenden Substituenten an den Endpunkten des konjugierten Systems dargestellt werden. Die Eleganz des Verfahrens mag zwar in diesem Fall aufgrund der Bildung der Nebenprodukte **111** und **91** geringer erscheinen, doch ist die Ausbeute mit 46%, d. h. ca. 68% pro Einzelschritt, immer noch zufriedenstellend. Kann allerdings auf den TBDMSO-Substituenten am Cyclohexenring verzichtet werden, ist wahrscheinlich die Sequenz aus Wittig-Chemie und Heck-Reaktion am 2-Bromcyclohexen-1-carbaldehyd (vgl. Kapitel 2.1.) präparativ von Vorteil, da die Verwendung der toxischen Zinnverbindungen entfällt und Gesamtausbeuten bis zu 80% möglich sind.

2.5. Stille-Heck-Sequenz mit Tributyl-(1-methoxyethenyl)stannan

Mittels Tributyl(1-methoxyethenyl)stannan als Zinnverbindung in der Stille-Heck-Sequenz sollten Hexatriene mit einem geänderten Substitutionsmuster darstellbar sein, die eine vielfältige Folgechemie erlauben (*vide infra*). Zunächst wurde die Stille-Kupplung mit dem Bromenoltriflat **67** untersucht. Bei Raumtemperatur konnte weder mit, noch ohne LiCl eine Reaktion beobachtet werden. Ein vollständiger Umsatz wurde erst mit LiCl bei Reaktionstemperaturen von 60 bis 75 °C erzielt (Schema 43). Trotzdem fungierte unter diesen Bedingungen nur der Triflatsubstituent als Abgangsgruppe. Nach einer Chromatographie an Aluminiumoxid konnte das Säure-empfindliche Dienylbromid **113** in 74% Ausbeute isoliert werden. Obwohl die Reaktionsmischung nach der Stille-Kupplung als klare Lösung vorlag, der Katalysator also nicht ausgefallen war, wurde in der Stille-Heck-Sequenz zusätzlich zu den 7 mol% Katalysator für die Stille-Kupplung die gleiche Menge auch zu Beginn der Heck-Reaktion zugesetzt.

Bei optimierter Reaktionszeit und -temperatur wurde das Hexatrien **114c** mit *tert*-Butylesterfunktion in 71% Ausbeute erhalten (Tabelle 9, Eintrag 1). Diese Ausbeute lag damit in derselben Größenordnung wie bei der Darstellung des Hexatrien **108** in der Sequenz mit Ethenylstannan (vgl. Schema 40). Wurde die Sequenz mit 7 mol% Palladium ohne zweite Zugabe des Katalysators durchgeführt, sank die Ausbeute auf 55% (Eintrag 2). Hierbei kam es während der Heck-Reaktion zur Zersetzung des Katalysators und zum Ausfall von Palladium, so daß auch 10% des unumgesetzten Dienylbromids **113** isoliert wurden. Die Synthese des Hexatriens **114b** mit Methylesterfunktion gelang nur in etwas geringerer Ausbeute (Eintrag 3), evtl. wegen der längeren Reaktionszeit im zweiten Schritt. Auch das Camphersultam-Acrylat ließ sich als Alkenkomponente einsetzen. Auf diese Weise wurde das Kupplungsprodukt **114l** dargestellt (Eintrag 4), das über ein hochpotentes chirales Auxiliär in 1-Position verfügt^[65]. Im Gegensatz hierzu berichtete Voigt^[24i], daß Versuche zur zweifachen Heck-Reaktion dieses *N*-Acrylsultams an 1,2-Dibromcyclohexen scheiterten.

Schema 43.



"Pd": Pd(OAc)₂, PPh₃.

Tabelle 9. Synthese der 5-Methoxy-hexatriene **114** und **115**.

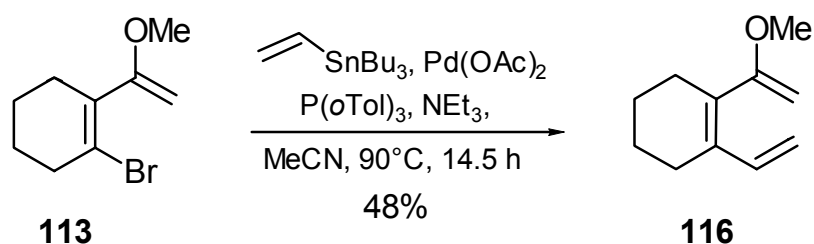
Eintrag	Ausgangs- verbindung	Alken (R)	Produkt	T [°C] (t [h]) Stille / Heck	Ausbeute ^[a] (%)
1	67	c	114c	70 (20) / 90 (42)	71
2	67	c	114c	60 (34) / 90 (40)	55 ^[b]
3	67	b	114b	70 (40) / 90 (63)	56
4	67	l	114l	70 (25) / 90 (19)	62
5	86	c	115	60 (18) / 90 (27)	60

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Plus 10% **113**, Reaktion ohne zweite Zugabe von Katalysator mit 7 mol% Pd(OAc)₂ durchgeführt.

Die Umsetzung des Bromenoltriflats **86** in dieser Sequenz führte zur Bildung des Hexatriens **115** in einer Ausbeute, die zwar mit 60% deutlich unter dem Ergebnis der Reaktion mit **67** liegt (Eintrag 5 vs. 1), aber immer noch einer Ausbeute von 77% pro Einzelschritt entspricht.

Im Hinblick auf geplante nachfolgende Reaktionen (vgl. Kapitel 6.1.) war auch die Synthese eines 1,3,5-Hexatriens ohne elektronenanziehenden Substituenten in 1-Position erforderlich. Hierzu sollte das Bromdien **113** in einer zweiten Stille-Kupplung mit Tributylethenylstannan umgesetzt werden. Quayle et al.^[66] beschrieben die Umsetzungen von Alkenylbromiden mit Stannanen in Gegenwart von Triethylamin und einem Katalysator aus Palladiumacetat und Tris-*ortho*-tolylphosphan. Für die Darstellung des Hexatriens **116** war dieses Protokoll allerdings nur bedingt geeignet (Schema 44). Aufgrund rascher Zersetzung des Katalysators, die sich in der Bildung einer schwarzen Suspension zeigte, mußte zum vollständigen Umsatz zweimal Palladiumacetat und Phosphan nachgegeben werden. Auch blieb die Ausbeute mit 48% hinter den Erwartungen zurück. Festzuhalten bleibt jedoch, daß neben einer Sequenz aus Stille- und Heck-Reaktion auch eine Sequenz aus zwei Stille-Kupplungen mit unterschiedlichen Stannanen an Bromenoltriflats des Typs **67** möglich ist. Die Bedingungen für die Reaktion mit Bromid bedürfen allerdings noch einer Optimierung, wobei natürlich auch hier die Durchführung als Ein-Topf-Prozeß wünschenswert wäre.

Schema 44.



3. Elektrocyclisierung der 1,6-disubstituierten 1,3,5-Hexatriene

3.1. Vorüberlegungen und bisherige Ergebnisse

Die durch zweifache Heck-Reaktion an 1,2-Dibromcycloalkenen dargestellten (*E,Z,E*)-Hexatriene **32** und **33** mit identischen terminalen Substituenten (Schema 27) und die durch Sequenz aus Wittig-Horner-Emmons- und Heck-Reaktion dargestellten (*E,Z,E*)-Hexatriene **92** mit unterschiedlichen Substituenten (Schema 34) wurden bereits von Lansky^[24b,g] in thermischen 6π -Elektrocyclisierungen zu den Cyclohexadienen **34** und **35** umgesetzt (Schema 45 und Tabelle 10). Je nach Substrat wurde dazu in sauerstofffreiem Xylol oder Di-*n*-butylether für mehrere Stunden auf 130 bis 150 °C erhitzt; das Hexatrien **32a** mit Phenyl-Substituenten konnte durch Erhitzen der Reinsubstanz in einer Kugelrohrapparatur cyclisiert werden (Eintrag 1). Aufgrund des disrotatorischen Ringschlusses unter thermischen Bedingungen^[31] haben die beiden Substituenten in den früheren Positionen 1 und 6 der Hexatriene eine *cis*-Stellung in den anellierten Cyclohexadienen **34** und **35**. Wurden für die chromatographische Trennung in der Umsetzung des Triens **92bj** das Kieselgel und das Lösungsmittel nicht deoxygeniert, erhielt man das Tetrahydronaphthalin-Derivat **117bj** (Eintrag 7).

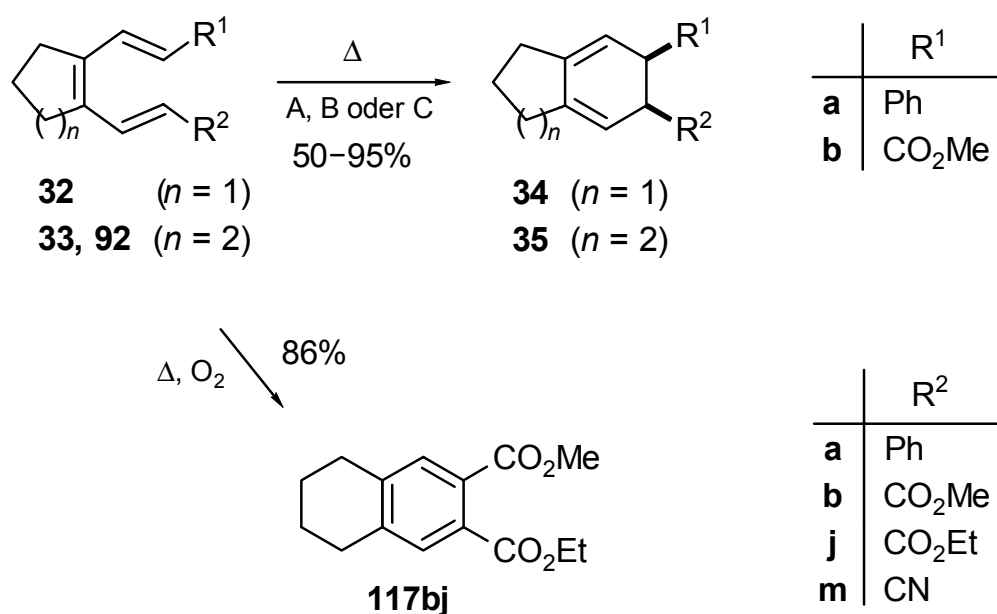


Tabelle 10. Elektrocyclisierungen der 1,3,5-(*E,Z,E*)-Hexatriene **32**, **33** und **92**.

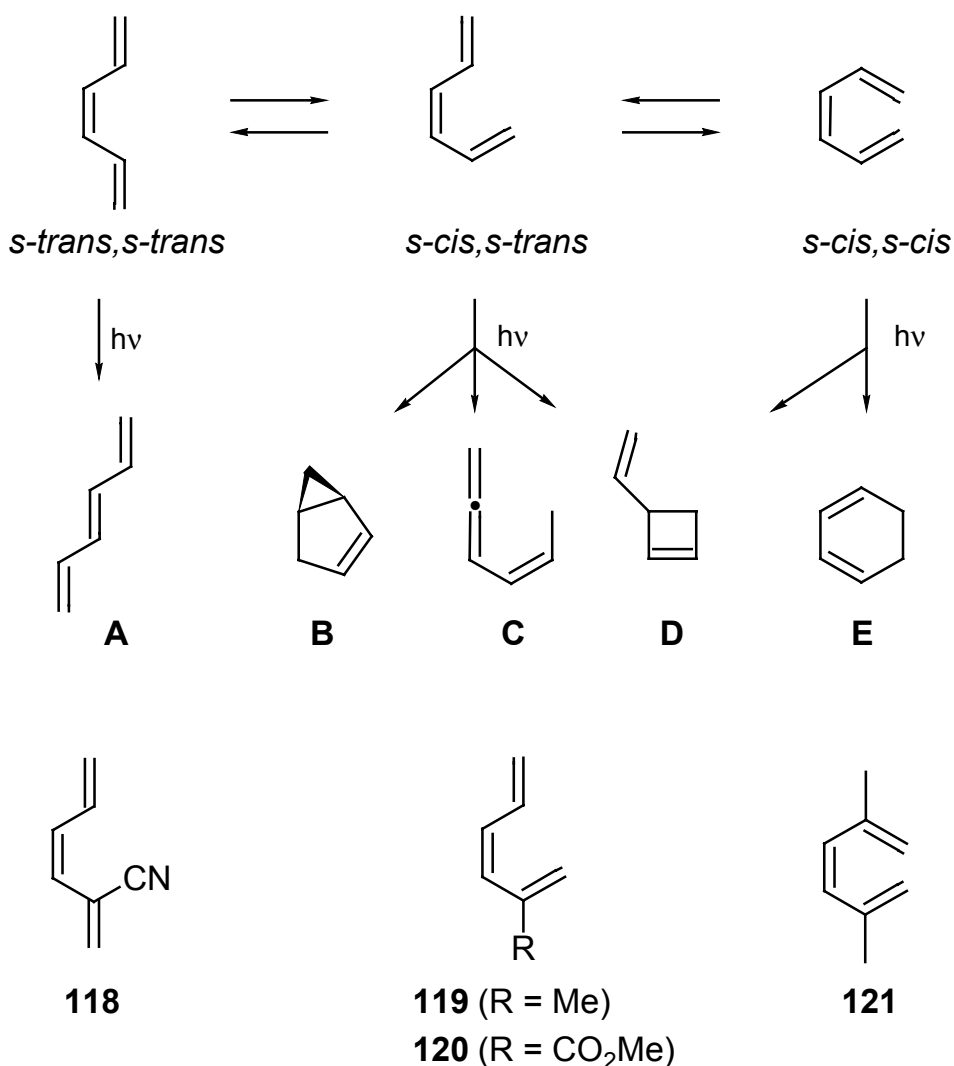
Eintrag	Hexatrien	Temperatur [°C]/ Zeit [h]	Produkt	Ausbeute ^[a] (%)
1	32a	A	34a	50
2	33a	B: 140/2	35a	95
3	32b	C: 140/7	34b	94
4	33b	B: 140/5	35b	89
5	92am	B: 130/15	35am	81
6	92bj	B: 150/12	35bj	84
7	92bj	B: 150/12	117bj	86 ^[b]
8	92bm	B: 140/20	35bm	74 ^[c]

A: 180 °C, 2 Torr, 8 min, Kugelrohr. – B: Xylol als Lösungsmittel. – C: *n*Bu₂O als Lösungsmittel. – ^[a] Isolierte Ausbeuten. – ^[b] Kieselgel und Lösungsmittel für Chromatographie nicht deoxygeniert. – ^[c] 20% isomerisiertes Produkt.

Rosauer^[24k] berichtete dagegen, daß die 1,6-Disilyl-substituierten Hexatriene **32d** und **33d** (**d**: R = SiMe₃) keine thermischen Elektrocyclisierungen eingehen. Demnach konnte weder unter den Bedingungen A oder B, noch beim Erhitzen auf 260 °C in Xylol die Bildung eines Cyclisierungsproduktes festgestellt werden. Auch Versuche, die Reaktion durch Erhitzen auf 250 °C in einer Kugelrohrapparatur oder durch Flash-Vakuum-Pyrolysen bei 400–650 °C zu initiieren, blieben erfolglos. Vermutlich war das Energieniveau des Übergangszustands wegen des hohen sterischen Anspruchs der Trimethylsilylgruppen so stark erhöht, daß keine thermische Cyclisierung eintreten konnte.

Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[31] für pericyclische Reaktionen würde der photochemische Ringschluß dagegen konrotatorisch erfolgen, so daß Cyclohexadiene mit *trans*-Stellung der Silylsubstituenten als Produkte zu erwarten wären. Der retardierende sterische Effekt der Trimethylsilylgruppen sollte dabei gering sein. Photochemische Transformationen von 1,3,5-Hexatrienen wurden früher besonders gut untersucht^[67]. Dies liegt wohl vor allem daran, daß die photochemische Öffnung eines Cyclohexa-1,3-diens zu einem 1,3,5-Hexatrien ein Schlüsselschritt in der Biogenese des Vitamins D ist. Das Ergebnis der Photolysen von Trienen mit (*Z*)-konfigurierter mittlerer Doppelbindung hängt entscheidend davon ab, in welcher Konformation das Ausgangsmaterial vorliegt (Schema 46). Aus der *s-trans,s-trans*-Konformation heraus ist die Isomerisierung der mittleren Doppelbindung zur (*E*)-Konfiguration vorherrschend (Struktur **A**), beispielsweise im unsubstituierten Stammsystem^[68] und bei 2-Cyano-1,3,5-hexatrien (**118**)^[67b]. Die (*E*)-Isomere **A** sind besonders polymerisationsanfällig und gehen offensichtlich keine weiteren Reaktionen zu monomeren Produkten ein. Wird in 2-Position ein größerer Substituent als die Cyanogruppe eingeführt, beispielsweise eine Methyl- oder Methoxycarbonylgruppe (**119**, **120**), wird die *s-cis,s-trans*-Konformation bevorzugt. Triene mit dieser Konformation reagieren überwiegend zu dem Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-System **B**, dem Allen **C** und dem Ethenylcyclobuten **D**. So ergibt die Photolyse von **119** ein Gemisch aus Produkten des Strukturtyps **A**, **B**, **C** und **D**^[68], die Photolyse von **120** dagegen ein Gemisch aus **B** und **C**^[67b]. Triene wie **121**, die in 2- und 5-Position große Substituenten tragen, liegen bevorzugt in *s-cis,s-cis*-Konformation vor. Diese Isomere cyclisieren besonders leicht zu Cyclohexadienen **E** und Ethenylcyclobutenen **D**^[68]. Die Vorzugskonformationen ergeben sich in den obigen Fällen daraus, daß die Überlappung der Atomorbitale und damit die Stabilisierung einer Verbindung bei koplanarer Anordnung des konjugierten ungesättigten System maximal ist. Entscheidend ist die relative Größe der Substituenten in 2- und 5-Position im Vergleich zu den Methylidengruppen. Sind beide Substituenten kleiner, werden die sterischen Wechselwirkungen in der *s-trans,s-trans*-Konformation minimiert. Im besten Fall wie beim Stammsystem, ist die Struktur tatsächlich koplanar; bei **118** tritt eine geringe Abweichung aus der Planarität durch Drehung um die C²-C³- und C⁴-C⁵-Achse auf. Ist einer der beiden Substituenten raumfüllender als die Methylidengruppe, wird die *s-cis,s-trans*-Konformation bevorzugt. In dieser Anordnung erzwingt jedoch die enge Stellung zwischen den Wasserstoffatomen in 1- und 5-Position eine ausgeprägtere Abweichung aus der Planarität. Sind schließlich beide Substituenten größer als die Methylidengruppen, liegt das Trien überwiegend in *s-cis,s-cis*-Konformation vor. Hier ist jedoch der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen in 1- und 6-Position so klein, daß eine sehr starke Verdrehung aus der Planarität erfolgt. Auch die Form der Signale im UV/Vis-Spektrum liefert einen Hinweis auf die Vorzugskonformation. *s-cis,s-cis*- und *s-cis,s-trans*-Konformere besitzen einfache UV-Maxima, *s-trans,s-trans*-Derivate solche mit Triplettstruktur^[67b].

Schema 46.



Das Substitutionsmuster der 1,6-disubstituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **32** und **33** läßt darauf schließen, daß die Verbindungen bevorzugt als *s-trans,s-trans*-Konformere vorliegen (Abb. 1). Die entscheidenden Positionen 2 und 5 sind nämlich unsubstituiert. Auch weisen die UV-Spektren der Verbindungen **32a**^[24g] und **32b**^[24g] und der Verbindungen **32d** und **33d** (siehe Spektrenanhang) eine Tripletstruktur des Absorptionsmaximums auf, was diese Konformationszuordnung weiter stützt. Die Lage des Maximums ist dabei von der Größe des konjugierten Systems, das in diesem Kontext auch als chromophore Gruppe bezeichnet wird, abhängig. Sie sinkt von 363 nm für das Phenyl-substituierte Hexatrien **32a** über 322 nm für das Methoxycarbonyl-substituierte Derivat **32b** auf 294 nm für das Silyl-substituierte Hexatrien **32d**. Die Dialkenylcyclohexen-Verbindung **33d** unterscheidet sich in ihrem Spektrum mit einem Maximum bei 291 nm kaum von dem kleineren Homologen **32d**. Obwohl damit die Vorzugskonformation als *s-trans,s-trans* angenommen werden kann, werden die Hexatriene **32** und **33** aus Platzgründen auch in den nachfolgenden Schemata als *s-cis,s-cis*-Konformere gezeichnet.

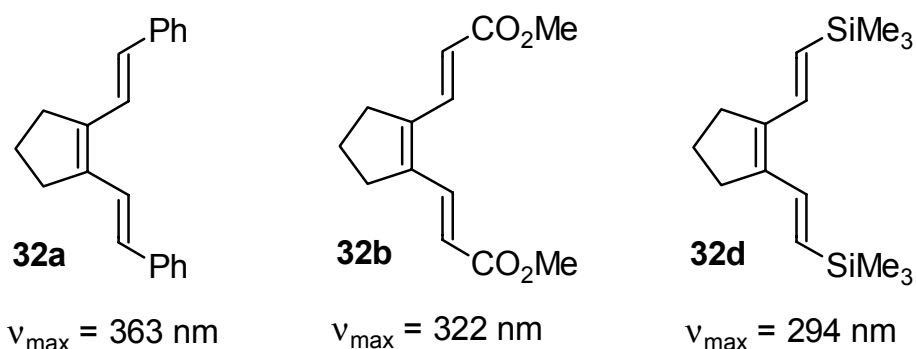


Abb. 1. Vorzugskonformation und UV-Maxima der Hexatriene **32a,b,d**.

Durch die Einbindung der zentralen, (*Z*)-konfigurierten Doppelbindung in einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring ist die Hauptreaktion dieses Konformationstyps, die Isomerisierung zur (*E*)-Konfiguration, ausgeschlossen. Andererseits könnte die Polymerisation durch die Substituenten an den Enden des konjugierten Systems so weitgehend behindert werden, daß den Verbindungen **32d** und **33d** genug Energie zur Isomerisierung zum *s-cis,s-cis*-Isomer und zu einer nachfolgenden 6π -Elektrocyclisierung zugeführt werden kann.

3.2. Photolysen der Hexatriene

Zunächst wurde das photochemische Verhalten des Bistrimethylsilyl-substituierten Dialkenylcyclohexens **33d** untersucht. Hierzu wurde eine Lösung aus **33d** in wasser- und sauerstofffreiem Pentan mit einer 150 W Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Die Apparatur bestand aus Pyrexglas, das bis herunter zu einer Wellenlänge von 290 nm durchlässig ist. Damit wurde dem Hexatrien Photoenergie im Bereich des Absorptionsmaximums zugeführt, energiereicheres kurzwelligeres Licht hingegen herausgefiltert. Die Photolyse wurde von Zeit zu Zeit unterbrochen und eine Probe $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht; die Anteile der verschiedenen Lösungsbestandteile wurden anhand der Intensitäten ihrer olefinischen Signale bestimmt. Hieraus ergab sich, daß das (*E,Z,E*)-Hexatrien **32d** unter diesen Bedingungen überwiegend zum (*E,Z,Z*)-Hexatrien **122d** isomerisierte (Schema 47 und Tabelle 11). Bei einem Verhältnis von 8 : 92 der Verbindungen **33d** und **122d** scheint ein stationärer Zustand erreicht zu werden (Einträge 2, 3); hierbei bilden sich allerdings auch Spuren zweier weiterer Produkte mit Signalen bei 6.92 und 5.52 bzw. 4.86 ppm (siehe Spektrenanhang). Ein Versuch zur chromatographischen Trennung scheiterte, da die Verbindungen sich in ihren Retentionswerten nicht ausreichend unterscheiden. Das erhaltene Gemisch aus **33d**, **122d** und den beiden Nebenprodukten betrug jedoch 97% der eingesetzten Masse, so daß offensichtlich keine Polymerisation eintrat. Auch ein Versuch zur Trennung durch Kugelrohrdestillation blieb erfolglos. Es kann deshalb nicht entschieden werden, ob sich die Nebenprodukte aus dem (*E,Z,E*)-Trien oder dem (*E,Z,Z*)-Trien gebildet haben; nach den NMR-Spektren sollte aber keines von beiden das Produkt einer 6π -Elektrocyclisierung zu einem Cyclohexadien oder eine Verbindung des Strukturtyps **B**, **C** oder **D** (Schema 46) sein.

Bei drastisch verlängerter Reaktionszeit (Eintrag 4) konnte nur ein Umsatz zu einem nicht trennbaren Produktgemisch festgestellt werden, das weder die Triene **33d** und **122d**, noch die obigen Nebenprodukte enthielt, jedoch auch keine Hinweise auf die Bildung eines Cyclohexadiens lieferte. Da bei Photolysen des Hexatriens **32d** die Verwendung von Diethylether anstelle von Pentan das Ergebnis der Reaktionen beeinflusste (*vide infra*), wurde in einem dritten Versuch auch für diese Photolyse Ether verwendet (Einträge 5, 6). Dabei ergab sich aber keine signifikante Änderung des Produktverhältnisses.

Schema 47.

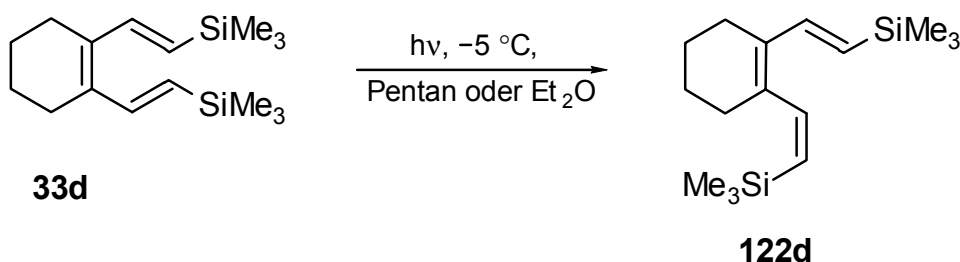


Tabelle 11. Photolyse des Hexatriens **33d**.

Eintrag	Versuch	Maßstab [mmol]	Lösungs- mittel	Zeit [min]	Verhältnis 33d / 122d (%)
1	I	0.998	Pentan	60	26 / 74
2				120	8 / 92[a,b]
3	II	1.00	Pentan	180	8 / 92[b]
4				1050	–[c]
5	III	0.718	Et ₂ O	50	24 / 76
6				100	10 / 90[b]

[a] Nach einer Säulenchromatographie wurden 97% der eingesetzten Masse erhalten. – [b] Zusätzlich Spuren zweier weiterer Produkte. – [c] Vollständiger Umsatz zu nicht identifizierten Produkten.

In photochemischen Umsetzungen des Cyclopenten-Derivats **32d** unter gleichen Bedingungen wurde ausschließlich die (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung einer exocyclischen Doppelbindung beobachtet (Schema 48 und Tabelle 12). In Pentan schien sich, den ¹H-NMR-Spektren kleiner im Verlauf der Reaktion entnommener Proben nach zu urteilen, ein stationärer Zustand bei einem Verhältnis von 57 : 43 der Verbindungen **32d** und **123d** einzustellen (Einträge 1–3). Nach Einengen der gesamten Reaktionslösung ergab sich dagegen ein Verhältnis von 76 : 24 (Eintrag 4). Da ein Oszillieren zwischen den Isomeren **32d** und **123d** unwahrscheinlich war, lag dieses Resultat vermutlich an einer geringen Löslichkeit des Triens **32d** in Pentan bei –5 °C. Demzufolge könnte sich **32d**, ein farbloser Feststoff, an der Apparatur abgesetzt haben, so daß bei der Analyse von Proben nur der in Lösung befindliche Teil erfaßt wurde. Erst nach Entnahme der kompletten Reaktionsmischung und Spülen der Apparatur mit Ether wäre also die vollständige Menge an Trien **32d** bestimmt worden.

Zur Verifizierung wurde das Experiment in Ether wiederholt (Einträge 5–8). Hierbei ergab sich sowohl in Proben als auch nach Einengen der gesamten Reaktionslösung die Einstellung eines stationären Zustands bei einem Verhältnis von 43 : 57 der Verbindungen **32d** und **123d**. Damit sollte tatsächlich die schlechte Löslichkeit des Triens **32d** in Pentan Grund für das unvermutete Ergebnis des ersten Versuchs sein. In einem dritten Experiment wurde eine größere Menge Ausgangsmaterial 3 h lang bestrahlt (Eintrag 9). Nach Abtrennung des Lösungsmittels wurden 98% der eingesetzten Masse eines Gemisches aus **32d** und **123d** im Verhältnis 52 : 48 erhalten. Eine Säulenchromatographie ergab 71% eines Gemisches aus **32d** (72% Anteil) und **123d** (28%) Anteil. Das (*E,Z,Z*)-Trien **123d** zersetzt sich also teilweise auf Kieselgel, hingegen ist das (*E,Z,E*)-Trien **32d** stabil (vor der Säule: $0.98 \times 0.52 = 0.51$; nach der Säule $0.71 \times 0.72 = 0.51$).

Schema 48.

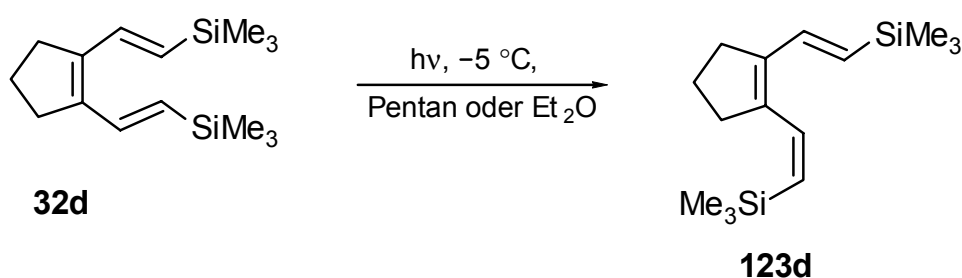


Tabelle 12. Photolyse des Hexatriens **32d**.

Eintrag	Versuch	Maßstab [mmol]	Lösungs- mittel	Zeit [min]	Verhältnis 32d / 123d (%)
1	I	0.20	Pentan	30	60 / 40
2				90	58 / 42
3				150	57 / 43
4				210	76 / 24 ^[a]
5	II	0.20	Et ₂ O	30	55 / 45
6				90	44 / 56
7				150	43 / 57
8	III	0.50	Et ₂ O	210	43 / 57 ^[a]
9				180	52 / 48 ^[a]

^[a] Anteile der Triene im Rohprodukt.

Da sich die Photolyseprodukte der Silyl-substituierten Hexatriene aufgrund geringer Polarität chromatographisch nicht voneinander trennen ließen, wurde in weiteren Versuchen das Bismethoxycarbonyl-substituierte Hexatrien **33b** bestrahlt (Schema 49 und Tabelle 13). Bei kurzer Reaktionszeit kam es auch hier zunächst zur Isomerisierung einer Doppelbindung, und das (*E,Z,Z*)-Trien **122b** konnte isoliert werden (Eintrag 1). Bei längerer Reaktionszeit bildete sich allmählich ein weiteres Produkt, dem die Struktur des Methoxycarbonyl-substituierten bicyclischen Acetals **124** zugeordnet wurde (Einträge 2–7). Die Bildung des Produkts **124** konnte beträchtlich beschleunigt werden, indem man die Bestrahlung in einer Quarzglasapparatur durchführte (Einträge 8–10).

Quarzglas absorbiert ultraviolette Strahlung nur in geringem Maße, so daß den Reaktanden energiereichere Strahlung als unter Verwendung von Pyrexglas zugeführt wird. Die Zuordnung der Struktur von **124** geschah auf Grund umfangreicher, ein- und zweidimensionaler NMR-Experimente, deren wichtigste Ergebnisse im Folgenden angegeben sind; die Spektren sind im Spektrenanhang abgebildet. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **124** wurden auch simuliert^[69] und zeigen für die meisten Signale eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten.

Schema 49.

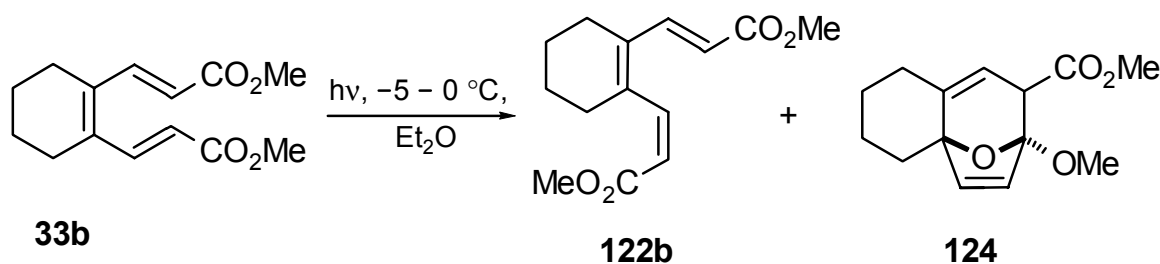
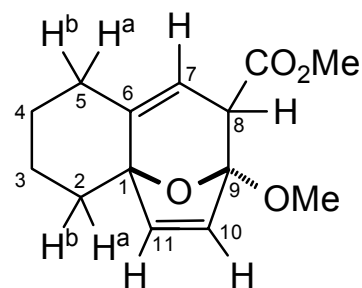


Tabelle 13. Photolyse des Hexatriens **33b**.

Eintrag	Versuch	Maßstab [mmol]	Zeit [min]	Verhältnis (%) 33b / 122b / 124
1	I	0.499	42	33 / 67 / – ^[a]
2	II	0.439	30	46 / 54 / –
3			90	28 / 70 / 2
4			210	26 / 65 / 9
5			330	23 / 62 / 15
6			780	11 / 37 / 52
7			1560	– / – / 100 ^[b]
8	III ^[c]	0.25	35	18 / 71 / 11
9			102	14 / 56 / 30
10			272	– / – / 100 ^[d]

^[a] **122b** in 51% und **33b** in 25% Ausbeute isoliert. – ^[b] **124** in 65% Ausbeute isoliert. – ^[c] Quarzglasapparatur. – ^[d] **124** in 69% Ausbeute isoliert.

	gef.	simul.		gef.	simul.
C-1	84.10	79.33	C-8	49.59	50.56
C-2	32.25	34.06	C-9	109.58	114.51
C-3	22.94	21.31	C-10	128.65	127.03
C-4	24.84	27.85	C-11	143.43	133.65
C-5	31.10	28.86	OMe	51.00	51.56
C-6	144.43	138.64	OMe	51.89	53.04
C-7	116.59	116.11	CO ₂	170.58	170.85



H-H-Nahkopplungen

5-H^a: 7-H, 8-H
 5-H^b: 7-H
 7-H: 5-H^a, 5-H^b, 8-H
 8-H: 5-H^a, 7-H, 10-H, 11-H
 10-H: 8-H, 11-H
 11-H: 8-H, 10-H

H-H-Fernkopplungen

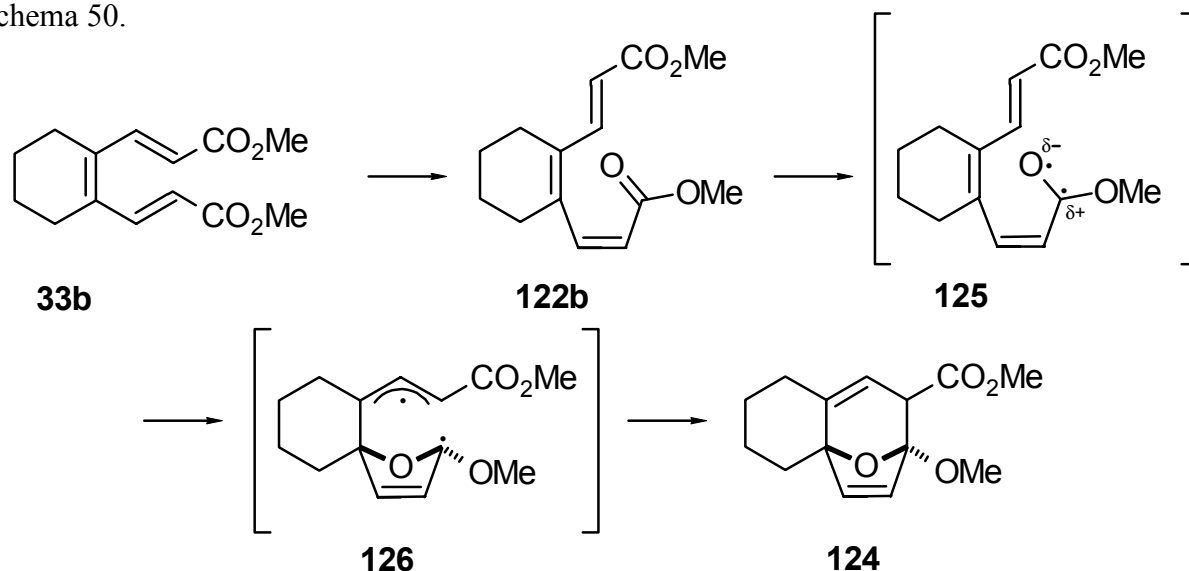
5-H^a: 7-H, 8-H
 5-H^b: 7-H, 8-H
 7-H: 5-H^a, 5-H^b, 8-H
 8-H: 5-H^a, 5-H^b, 7-H, 10-H
 10-H: 8-H, 11-H, 2-H^a
 11-H: 10-H, 2-H^a

C-H-Fernkopplungen

C-6: 2-H^a, 3-H^a, 5-H^a, 8-H
 C-7: 2-H^a, 5-H^a, 8-H
 C-8: 7-H, 11-H
 C-9: 7-H, 8-H, 10-H, 11-H
 C-10: 8-H, 11-H
 C-11: 5-H^b, 10-H
 C-1: 2-H^a, 5-H^a, 5-H^b, 7-H,
 10-H, 11-H,

Damit handelt es sich bei dem Tricyclus **124** um das Produkt einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zwischen der Carbonylfunktion eines Estersubstituenten als Dienophil und einer Dieneinheit des Kohlenstoffgerüsts. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[31] für pericyclische Reaktionen sind Diels-Alder-Reaktionen thermisch erlaubt, photochemisch dagegen verboten. Deshalb ist ein konzertierter Bildungsweg zu **124** unwahrscheinlich. Stattdessen könnte die Reaktion radikalisch gemäß Schema 50 erfolgt sein. Aus dem (*E,Z,Z*)-Trien **122b** sollte danach ein polarisiertes Diradikal **125** entstehen, das an dem ehemaligen Carbonyl-Sauerstoff eine negative Partialladung trägt. **125** reagiert dann im Sinne einer intramolekularen Michael-Addition zu **126**, und abschließend erfolgt eine diastereoselektive Cyclisierung zu dem Produkt **124**.

Schema 50.



In einer Literaturrecherche wurden weder frühere Beispiele für diesen Reaktionstyp noch ein Strukturtyp wie **124** gefunden, so daß die Strukturzuordnung und der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus durch Vergleiche nicht weiter erhärtet werden konnten. Die Annahmen stehen aber ausnahmslos im Einklang mit den vorhandenen Daten, womit diese Umsetzung das erste Beispiel eines interessanten neuen Reaktionswegs für 1,6-Dialkoxycarbonyl-substituierte 1,3,5-Hexatriene wäre.

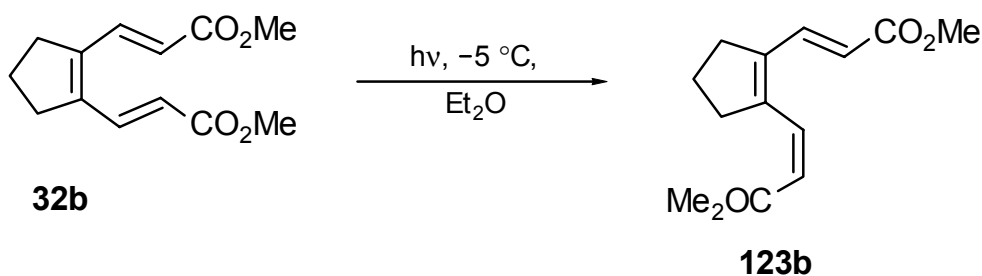
Zum Test auf Reversibilität der (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung wurde auch das isolierte (*E,Z,Z*)-Trien **122b** photolysiert (Tabelle 14). Hierbei ergab sich ebenfalls ein Gemisch aus (*E,Z,E*)-Trien **33b**, (*E,Z,Z*)-Trien **122b** und dem Tricyclus **124**. Es scheint sich also ein Gleichgewicht zwischen den Trienen **33b** und **122b** auszubilden, das durch die Weiterreaktion von **122b** zum Tricyclus **124** gestört wird. Die genaue Gleichgewichtslage läßt sich nicht mit Sicherheit angeben; in der Photolyse von **122b** wird aber ein annähernd konstantes Verhältnis von ca. 4.2 : 1 gefunden (Einträge 2, 3). In den Photolysen von **33b** wird dagegen kein stationärer Zustand erreicht; es stellt sich maximal ein Verhältnis von 3.4 : 1 in der Pyrexglasapparatur (Tabelle 13, Eintrag 6) und von 4.0 : 1 in der Quarzglasapparatur (Tabelle 13, Eintrag 9) ein. Diese Zahlenwerte stützen die Vermutung, daß sich der Tricyclus **124** aus dem (*E,Z,Z*)-Trien **122b** bildet.

Tabelle 14. Photolyse des Hexatriens **122b**.

Eintrag	Maßstab [mmol]	Zeit [min]	Verhältnis (%) 33b / 122b / 124
1	0.056	7	16 / 84 / –
2		28	16 / 66 / 18
3		60	13 / 56 / 31

In einer Photolyse des Bismethoxycarbonyl-substituierten Cyclopentenderivats **32b** wurde auch die (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung einer Doppelbindung gefunden, es ergaben sich jedoch keine Hinweise auf die Bildung eines Analogons zum Tricyclus **124** (Schema 51 und Tabelle 15). Dabei stellte sich ein stationärer Zustand bei einem Verhältnis von 67 : 33 der Diastereomere **32b** und **123b** ein (Einträge 2, 3). Bei Verlängerung der Reaktionszeit trat eine Zersetzung zu einer Vielzahl von Komponenten ein (Eintrag 4). Wurde die Bestrahlung in einer Quarzglasapparatur durchgeführt, konnte nur eine allmähliche Zersetzung festgestellt werden. Das Diastereomer **123b** wurde dabei nur in Spuren detektiert, ein Tricyclus wie **124** bildete sich nicht.

Schema 51.



Zur Gewinnung des reinen (*E,Z,Z*)-Triens **123b** wurde eine größere Menge **32b** in einer Pyrexglasapparatur bestrahlt. Obwohl mit Ausnahme einer vierfach höheren Konzentration des Triens alle Reaktionsbedingungen gleich waren, wurde in diesem Experiment ebenfalls von Beginn an eine langsame Zersetzung beobachtet. Da keine Pyrexapparatur mit größerem Volumen zur Verfügung stand, wurde die gewünschte Menge Trien **32b** deshalb portionsweise als 0.0036 M Lösung jeweils 120 min lang umgesetzt. Die vereinigten Rohprodukte enthielten die Triene **32b** und **123b** im Verhältnis 67 : 33, und nach Säulenchromatographie wurde das Trien **123b** in 24% Ausbeute neben 51% Ausgangsmaterial erhalten.

Tabelle 15. Photolyse des Hexatriens **32b**.

Eintrag	Maßstab [mmol]	Zeit [min]	Verhältnis (%) 32b / 123b
1	0.22[a]	20	81 / 19
2		70	68 / 32
3		190	66 / 34
4		390	–[b]

[a] 0.0037 M Lösung. – [b] Zersetzung.

Damit lassen sich die Ergebnisse der Photolyseversuche wie folgt zusammenfassen: Die Bistrimethylsilyl- und Bismethoxycarbonyl-substituierten 1,2-Dialkenylcycloalkene **32b,d** und **33b,d** reagieren photochemisch zu keinem der im Schema 46 wiedergegebenen üblichen Strukturtypen. Stattdessen erfolgt eine reversible (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung einer exocyclischen Doppelbindung. Das Ausmaß der Isomerisierung sinkt dabei in der Reihenfolge **33d** > **33b** > **32d** > **32b** (**b**: R = CO₂Me, **d**: R = SiMe₃). Bei verlängerter Reaktionszeit wird in Photolysen des Bismethoxycarbonyl-substituierten Hexatriens **33b** der Tricyclus **124** gebildet, in Photolysen des Bistrimethylsilyl-substituierten Hexatriens **33d** geringe Mengen zweier weiterer Produkte, die nicht identifiziert werden konnten. Die geplante 6 π -Elektrocyclisierung zu Cyclohexadienen wurde in keinem Fall beobachtet. Ihre Bildung aus den Isomeren **122** und **123** ist aber nicht zu erwarten, da unter photochemischen Bedingungen konrotatorisch die Verbindungen mit *cis*-Stellung der Substituenten gebildet würden.

3.3. Thermische 6 π -Elektrocyclisierungen

Vergleicht man 6 π -Elektrocyclisierungen von (*E,Z,Z*)-Trienen mit Transformationen von (*E,Z,E*)-Trienen, zeigt sich ein Gegensatz in Bezug auf die Stereochemie der Reaktionsprodukte: Der photochemische, konrotatorische Ringschluß der ersteren führt zu Cyclohexadienen mit *cis*-Stellung, der thermische, disrotatorische Ringschluß dagegen zu Cyclohexadienen mit *trans*-Stellung. Deshalb könnte sich die Synthese eines Ring-anellierten Cyclohexadiens mit *trans*-ständigen Silylsubstituenten aus dem Hexatrien **33d** statt durch direkte, photochemische Cyclisierung auch über eine Abfolge aus photochemischer Doppelbindungsisomerisierung und thermischer Elektrocyclisierung realisieren lassen. Als Vorversuche wurden die Methoxycarbonyl-substituierten Hexatriene **122b** und **123b** thermisch cyclisiert.

Tabelle 16. Thermische Elektrocyclisierung des (*E,Z,Z*)-Hexatriens **122d**.

Eintrag	Versuchbedingungen	Anteil von der eingesetzten Masse (%)	Verhältnis der Verbindungen (%)				
			122d	129	130	131	132/133
1	Decalin, 215 °C, 3 h	Rohprodukt: 72	–	>95	Spur	Spur	–
		Isol.: 54	–	>95	Spur	Spur	–
		7	–	–	–	–	100
2	FVP, 500 °C	Rohprodukt: 90	n. b.	70	13	12	5
3	FVP, 550 °C	Rohprodukt: 76	5	28	8	6	53
4	FVP, 450 °C, FK	Rohprodukt: 98	–	70	12	10	8
		Isol.: 75	–	81	9	10	–
		8	–	–	–	–	100
5	FVP, 470 °C, FK	Rohprodukt: 88	–	54	Spur	Spur	46
		Isol.: 35	–	>95	Spur	Spur	–
		27	–	–	–	–	100

FVP = Flash-Vakuum-Pyrolyse. – FK = Reaktorrohr mit Quarzglasfüllkörpern versehen.
– n. b. = nicht bestimmt.

Ein Experiment in Xylol bei 150 °C unter NMR-Kontrolle ergab zunächst überwiegend die Bildung des Cyclohexadiens **131**, also des eigentlich zu erwartenden Produkts (Tabelle 17). Bei längerer Reaktionszeit nahm allerdings nicht der Anteil daran, sondern derjenige an Isomer **129** zu. Mit der Bildung von **129** als Hauptprodukt ist dieser Versuch folglich im Einklang mit obigen Experimenten, deutet aber darauf hin, daß das Isomer **129** nicht direkt aus dem Hexatrien **122d**, sondern über das Cyclohexadien **131** als Zwischenprodukt entsteht. Die Bildung aromatischer Produkte bleibt dagegen aus. Dies wird als Hinweis gewertet, daß die Oxidation der Cyclohexadiene zum Aromaten **133** bzw. die formale Abspaltung von Trimethylsilan zum Aromaten **132** erst bei deutlich höheren Temperaturen oder bei Chromatographie in Gegenwart von Sauerstoff eintreten.

Tabelle 17. 6 π -Elektrocyclisierung von **122d** in Xylol.

Eintrag	Zeit [h]	Anteile der Verbindungen (%)				
		122d	129	130	131	132/133
1	1	82	Spur	Spur	18	–
2	3	39	43	Spur	18	–
3	6	20	67	Spur	13	–

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde auch die 6 π -Elektrocyclisierung des (*E,Z,E*)-Triens **33d** nochmals untersucht. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Rosauer konnte auch hier die Bildung von Cyclohexadienen festgestellt werden, die Produktverteilung unterschied sich aber von derjenigen in den Versuchen mit **122d**. In einer Cyclisierung in Decalin wurde fast ausschließlich das Cyclohexadien **130** gebildet, erst bei der chromatographischen Trennung entstanden auch die Aromaten **132** und **133** (Schema 54 und Tabelle 18, Eintrag 1).

Flash-Vakuum-Pyrolysen ohne Füllkörper im Pyrolyserohr im Temperaturbereich von 450–550 °C ergaben erst bei 550 °C einen vollständigen Umsatz. Die Selektivität für **130** sank dabei kontinuierlich mit steigender Temperatur, während sich der Anteil an aromatisiertem Material gleichzeitig erhöhte (Einträge 2–4). Mit Füllkörpern im Pyrolyserohr konnte bereits bei 450 °C kein Ausgangsmaterial mehr beobachtet werden; das Verhältnis zwischen den Isomeren **129** und **130** entsprach jeweils den Ergebnissen von Pyrolysen ohne Füllkörper bei 50 °C höherer Temperatur (Eintrag 5 vs. 2, Eintrag 7 vs. 3).

Schema 54.

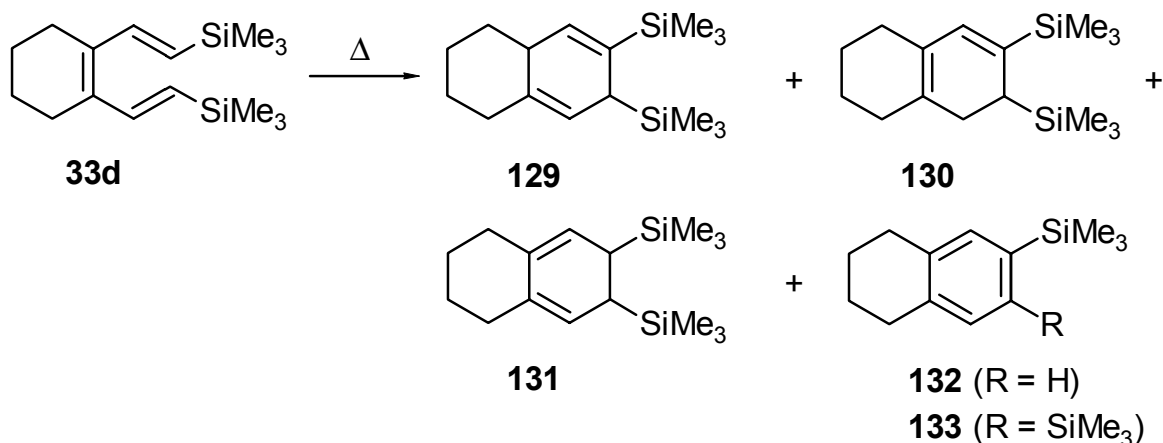
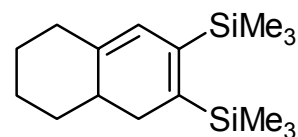


Tabelle 18. Thermische 6π -Elektrocyclisierung des (*E,Z,E*)-Hexatriens **33d**.

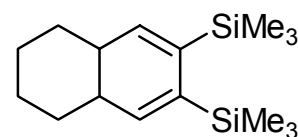
Eintrag	Versuchbedingungen	Anteile von der eingesetzten Masse (%)	Anteile der Verbindungen (%)				
			33d	129	130	131	132/133
1	Decalin, 230 °C, 1 h	Rohprodukt: n. b.	–	Spur	>95	–	–
		Isol.: 86	–	Spur	>95	–	–
		7	–	–	–	–	100
2	FVP, 450 °C	Isol.: 94	40	5	55	–	–
3	FVP, 500 °C	Rohprodukt: n. b.	11	13	74	2	n. b.
		Isol.: 77	14	12	73	1	–
		10	–	–	–	–	100
4	FVP, 550 °C	Rohprodukt: n. b.	–	21	73	6	n. b.
		Isol.: 48	–	19	79	2	–
		36	–	–	–	–	100
5	FVP, 400 °C, FK	Rohprodukt: 96	61	3	32	–	4
6	FVP, 430 °C, FK	Rohprodukt: 92	15	8	70	Spur	7
7	FVP, 450 °C, FK	Rohprodukt: 97	–	11	69	Spur	20
		Isol.: 61	–	6	94	–	–
		27	–	–	–	–	100

FVP = Flash-Vakuum-Pyrolyse. – FK = Reaktorrohr mit Quarzglasfüllkörpern versehen.
– n. b. = nicht bestimmt.

Die Strukturaufklärung der Cyclohexadiene **129**–**131** erfolgte anhand ihrer chemischen Eigenschaften und ihrer Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren: Die leichte Aromatisierung von **129** bzw. **130** zu den Verbindungen **132** und **133** ist ein Beleg für ein Cyclohexadiengerüst (Tabelle 16, Eintrag 1, bzw. Tabelle 18, Eintrag 1). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **129** weist vier sekundäre und zwei tertiäre alkyliche Signale, sowie je zwei tertiäre und quartäre olefinische Signale auf. Dies läßt sich nur mit der zugeordneten, nicht konjugierten 1,4-Cyclohexadienstruktur in Einklang bringen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **130** wurden fünf sekundäre und ein tertiäres alkyliches Signal, sowie ein tertiäres und drei quartäre olefinische Signale gefunden. Dieses Ergebnis stimmt mit der zugeordneten Struktur **130** und der Struktur **134** überein. In letzterer stehen die raumfüllenden Trimethylsilylgruppen auf Deckung, so daß diese Struktur energiereicher als die Struktur **130** und ihre Bildung damit unwahrscheinlicher sein sollte. Die Strukturzuordnung der Verbindung **131** muß dagegen mit Vorbehalt angesehen werden. Einerseits ist dieses Isomer in den nicht trennbaren Produktgemischen nur eine Minderkomponente. Andererseits enthalten die Gemische auch Spuren weiterer, nicht identifizierter Verbindungen ohne olefinische Wasserstoffatome, so daß eine eindeutige Identifizierung der alkylichen Signale von **131** nicht möglich war. Für **131** wird im ^{13}C -NMR-Spektrum ein tertiäres und ein quartäres olefinisches Signal beobachtet; **131** sollte also symmetrisch sein. Zwar kommt damit auch die Struktur **135** in Frage, doch spricht das Entstehen von **131** als Primärprodukt der 6π -Elektrocyclisierung in Xylol (Tabelle 17) eher für die zugeordnete Struktur, wobei die Silylsubstituenten *trans*-ständig sein sollten. Um die Cyclohexadienstrukturen von **129** und **130** zusätzlich zu belegen, wurde ein Gemisch aus **129** (12% Anteil), **130** (74% Anteil) und **33d** (14% Anteil) mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) oxidiert (Schema 55). Hierbei ergab sich ein Gemisch der Aromaten **136** (35% Anteil), **133** (5% Anteil) und **136** (60% Anteil), das 83% der eingesetzten Masse betrug. Offensichtlich sind die folgenden Reaktionen eingetreten: Das Hexatrien **33d** wurde zunächst cyclisiert, und die verschiedenen Cyclohexadiene wurden dann durch DDQ zu dem Tetrahydronaphthalin **133** dehydriert.

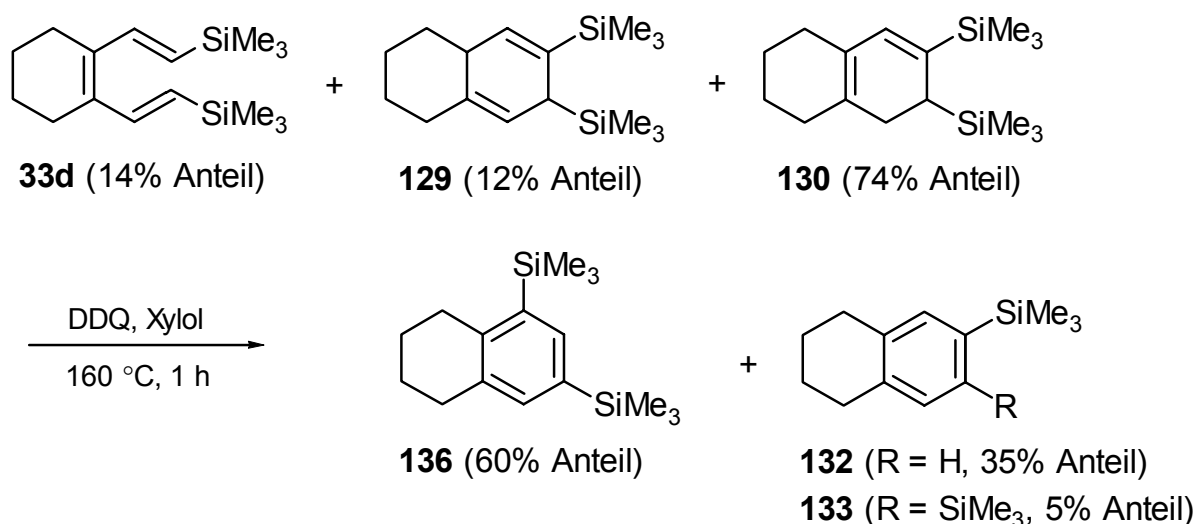


134



135

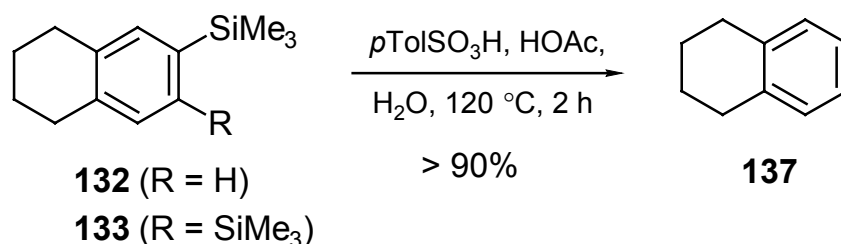
Schema 55.



Nach Seyferth und White^[70] reagiert *ortho*-Bis(trimethylsilyl)benzol beim Erhitzen in Gegenwart katalytischer Mengen Säure zu einem Gemisch des *meta*-Isomers (93%), des *para*-Isomers (5%) und des nicht umgesetzten *ortho*-Isomers (2%), daneben wird auch Trimethylsilylbenzol durch Säure-katalysierte Protiodesilylierung erhalten. Auf ähnliche Weise sollten sich hier die beiden Hauptprodukte **132** und **136** durch intramolekulare Migration bzw. Abspaltung einer Trimethylsilylgruppe aus dem Aromat **133** gebildet haben. Als Säure könnten hierbei das aus dem DDQ gebildete Dichlordicyanohydrochinon als ausreichend starke Säure gewirkt haben.

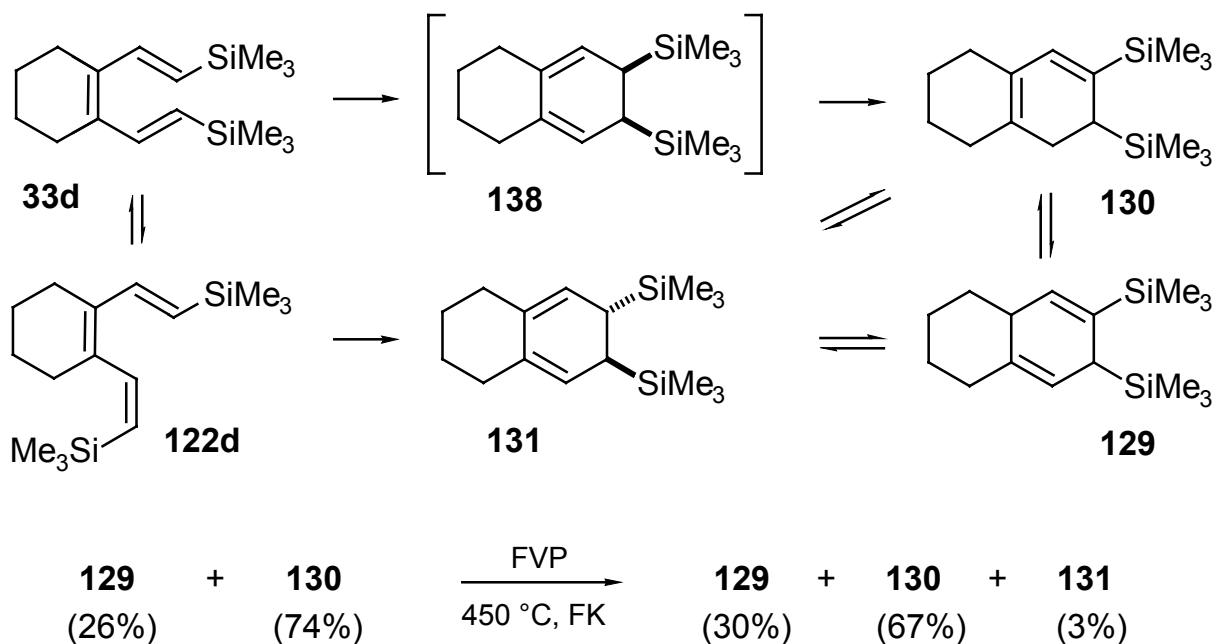
Zum Beweis des Kohlenstoffgerüsts der Aromaten **132** und **133** wurde ein Gemisch dieser Verbindungen nach einer Vorschrift von Benkeser und Krysiak^[71] zu Tetrahydronaphthalin (**137**) protiodesilyliert (Schema 56).

Schema 56.



Die Bildung der verschiedenen Cyclohexadiene könnte gemäß Schema 57 erfolgt sein: Das (*E,Z,E*)-Trien **33d** cyclisiert zum unbeständigen *cis*-5,6-Bis(trimethylsilyl)cyclohexadien **138**, das rasch zu **130** isomerisiert. Das (*E,Z,Z*)-Trien **122d** cyclisiert zum *trans*-5,6-Bis(trimethylsilyl)cyclohexadien **131**, das je nach Reaktionsbedingungen mehr oder weniger vollständig zu **129** isomerisiert. Die Bildung der Nebenprodukte **129** und **131** in Reaktionen von **33d** bzw. des Isomers **130** in Reaktionen von **122d** beruht demnach entweder auf einer (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung der Triene vor der Cyclisierung, oder auf einer direkten Isomerisierung der verschiedenen Cyclohexadiene.

Schema 57.



Bei Umlagerungen von **122d** ist aber zu bedenken, daß dieses aufgrund des Darstellungswegs nur als Gemisch mit dem Trien **33d** im Verhältnis 92 : 8 eingesetzt werden kann (vgl. Kapitel 3.2.). Unterzog man ein Gemisch aus **129** und **130** einer Pyrolyse bei 450 °C mit Füllkörpern im Pyrolyserohr, veränderte sich das Verhältnis zwischen diesen Cyclohexadienen geringfügig; darüber hinaus wurden Spuren des Isomers **131** erhalten (Schema 57). Offensichtlich besteht also eine Möglichkeit zur Isomerisierung der Cyclohexadiene unter den Bedingungen ihrer Bildung.

Versuche zur 6 π -Elektrocyclisierung des (*E,Z,E*)-Triens **32d** ergaben komplexe Produktgemische, in denen nur das Cyclohexadien **139** durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit dem homologen **130** identifiziert werden konnte (Schema 58 und Tabelle 19). Ob sich hier auch die den Verbindungen **129** und **131** entsprechenden Cyclohexadiene bildeten, ließ sich wegen der Vielzahl an Signalen sowohl im olefinischen, als auch im alkylichen Bereich der NMR-Spektren nicht feststellen. Daneben wurden bei Flash-Vakuum-Pyrolysen auch die Indan-Derivate **140** und **141** erhalten. Beim Erhitzen in Decalin kam es in hohem Maß zur Zersetzung (Eintrag 1); in den Pyrolysen zeigte sich ein ähnlicher Trend wie in Reaktionen des Triens **33d**: Bei Temperaturerhöhungen stieg zwar der Umsatz, aber auch der Anteil an Indan-Derivaten. Im Gegensatz zu **33d** wurde allerdings selbst bei einer Pyrolyse bei 480 °C mit Füllkörpern im Reaktorrohr noch Ausgangsmaterial zurückerhalten (Eintrag 5 vs. Tabelle 18, Eintrag 7). Aufgrund dieser Ergebnisse wurde davon abgesehen, auch das (*E,Z,Z*)-Trien **123d** in Cyclisierungsversuchen einzusetzen. Nach den bisherigen Erkenntnissen ist diese Verbindung ohnehin recht instabil (vgl. Kapitel 3.2.), und sie wäre allenfalls als Gemisch mit dem Trien **32d** im Verhältnis 57 zu 43 verfügbar.

Schema 58.

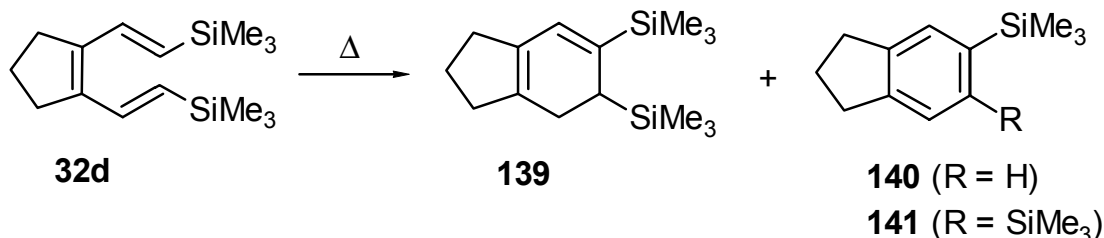


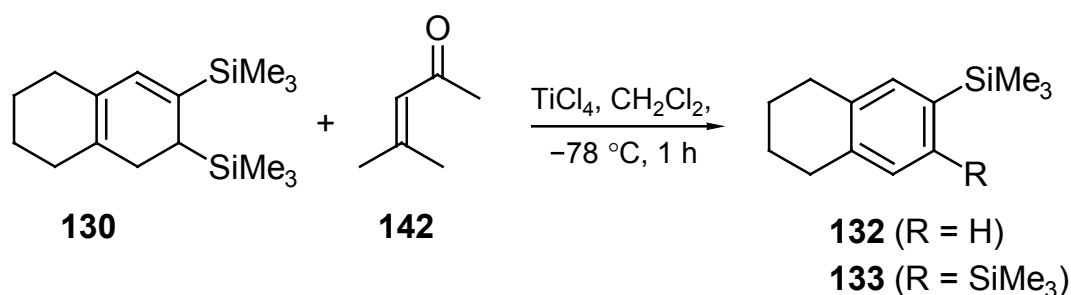
Tabelle 19. Thermische Elektrocyclisierung des (*E,Z,E*)-Hexatriens **32d**.

Eintrag	Versuchbedingungen	Anteile von der eingesetzten Masse (%)	Anteile der Verbindungen ^[a] (%)		
			32d	139	140/141
1	Decalin, 235 °C, 80 min	Rohprodukt: n. b.	n. b.	n. b.	–
2	FVP, 480 °C	Rohprodukt: 95	31	44	25
3	FVP, 520 °C	Rohprodukt: 90	19	52	29
4	FVP, 430 °C, FK	Rohprodukt: 98	21	65	14
5	FVP, 480 °C, FK	Rohprodukt: 97	13	64	23
		Isol.: 36	Spur	>95	–
		36	50	50	–
		7	–	–	100

FVP = Flash-Vakuum-Pyrolyse. – FK = Reaktorrohr mit Quarzglasfüllkörpern versehen. – n. b. = nicht bestimmt. – ^[a] Bei allen Versuchen zusätzlich große Mengen nicht identifizierter Produkte.

Insgesamt läßt sich damit festhalten, daß sowohl das Bis(trimethylsilyl)-substituierte (*E,Z,Z*)-Hexatrien **122d**, als auch das entsprechende (*E,Z,E*)-Hexatrien **33d** thermisch cyclisiert werden können. Die erwarteten Cyclohexadiene werden allerdings nicht oder nur in geringem Umfang erhalten, stattdessen je nach Konfiguration des Ausgangsmaterials entweder das Isomer **129** oder das Isomer **130**. Umlagerungen in Decalin bei 215–230 °C ergeben dabei höhere Selektivitäten als Flash-Vakuum-Pyrolysen bei 400–550 °C. Zwar lassen sich die Cyclisierungsprodukte nicht vollständig von Nebenprodukten trennen, doch bieten sie mit ihren Vinyl- und Allylsilylgruppen interessante Funktionalitäten für weitere Umsetzungen. Synthesen solcher Disilyl-substituierten Cyclohexadiene sind überdies kaum bekannt. In einer Literaturrecherche wurde lediglich eine Darstellung von Verbindungen des Strukturtyps **134** (S. 56) nach Vollhardt et al.^[72] gefunden, bei der α,ω -Enine mit Bis(trimethylsilyl)acetylen an einem Cobalt-Katalysator cocyclisiert wurden. Disilyl-substituierte Cyclohexadiene ohne anellierten Cycloalkanring konnten von Jackson et al.^[73] durch partielle Reduktion von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol synthetisiert werden. Als mögliche Folgechemie der Cyclisierungsprodukte kommen insbesondere Umsetzungen mit Elektrophilen^[32] und Sakurai-Reaktionen^[33] in Betracht. Ein erster Versuch einer Sakurai-Reaktion führte allerdings nicht zur Bildung eines Addukts mit Mesityloxid (**142**), sondern zur Aromatisierung zu den Tetrahydronaphthalin-Derivaten **132** und **133** (Schema 59).

Schema 59.



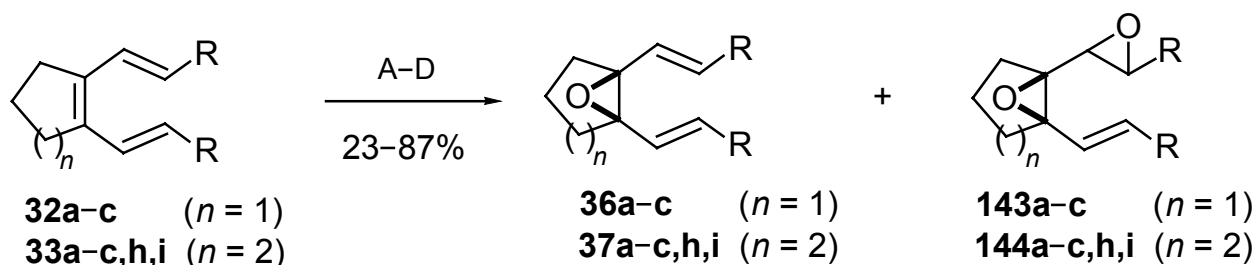
4. Epoxidierung der 1,3,5-Hexatriene und Folgereaktionen der Produkte

4.1. Synthese der Epoxide

Die selektive Epoxidierung der Diphenyl- und Dialkoxycarbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **32** und **33** mit den Oxidationsmitteln *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA), Dimethyldioxiran (DMDO, 0.1 M Lösung in Aceton) und Peroxytrifluoressigsäure wurde bereits eingehend untersucht^[24a]. Reaktionen mit *m*-CPBA ergaben die Dialkenylepoxide **36** und **37** in moderaten bis guten Ausbeuten (Schema 60 und Tabelle 20, Einträge 1–6)^[24g,i]. Neben geringen Mengen Ausgangsmaterials wurden allerdings in allen Fällen auch die zweifach epoxidierten Verbindungen **143** und **144** erhalten. Da die Ausbeute an den Monoepoxiden **36** und **37** außerdem in hohem Maß von der Qualität der Perbenzoesäure abhängt^[24j], wurden auch Experimente mit anderen Oxidationsmitteln unternommen. DMDO eignete sich besonders gut zur Synthese der Phenyl-substituierten Epoxide (Einträge 7, 8).

In Umsetzungen mit Alkoxycarbonyl-substituierten Trienen wurden hingegen unterschiedliche Ausbeuten erzielt (Einträge 9, 10). Zur Epoxidierung letzterer erwies sich die Verwendung von Peroxytrifluoressigsäure, hergestellt aus Trifluoressigsäureanhydrid und Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex, als vorteilhaft. Auf diese Weise wurden konstant hohe Ausbeuten an den Epoxiden **37** und lediglich geringe Mengen mehrfach oxidierter Verbindungen erhalten (Einträge 11–14).

Schema 60^[24a].



A: *m*-CPBA, Et₂O, 25 °C. – B: *m*-CPBA, CH₂Cl₂,

Na₂HPO₄, 25 °C. – C: DMDO, Aceton, –20 →

25 °C. – D: CF₃CO₃H, CH₂Cl₂, Na₂HPO₄, 40 °C.

	R
a	Ph
b	CO ₂ Me
c	CO ₂ <i>t</i> Bu
h	CO ₂ -8-Phenylmenthyl
i	CO ₂ Menthyl

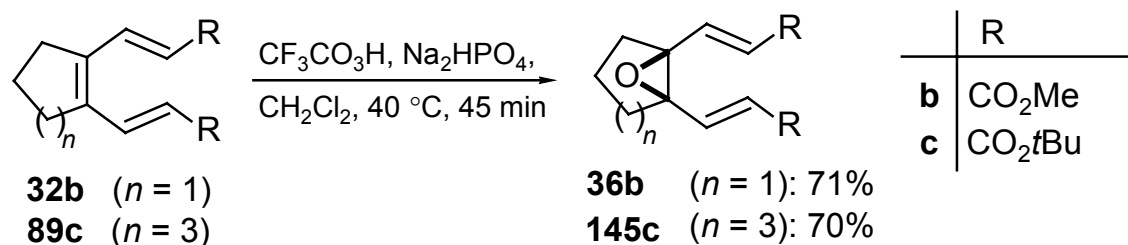
Tabelle 20. Epoxidierung der Hexatriene **32a–c** und **33a–c,h,i**^[24a].

Eintrag	Hexatrien	Reagenz (Äquiv.)	Zeit [h]/ Temp. [°C]	Produkt	Ausbeute ^[a] (%)
1	32a	<i>m</i> -CPBA (2)	15/0→25	36a	84
2	33a	<i>m</i> -CPBA (2)	15/0→25	37a	87
3	33b	<i>m</i> -CPBA (2)	24/0→25	37b	34
4	32c	<i>m</i> -CPBA (2)	24/0→25	36c	82
5	33c	<i>m</i> -CPBA (2)	24/0→25	37c	74
6	33i	<i>m</i> -CPBA (2)	24/0→25	37i	23
7	32a	DMDO (1.6)	16/–20→25	36a	66
8	33a	DMDO (1.9)	7/–20→25	37a	73
9	32b	DMDO (3.8)	50/–20→25	36b	64
10	33c	DMDO (3.2)	44/–20→25	37c	44
11	33b	CF ₃ CO ₃ H (10)	1/40	37b	64
12	33c	CF ₃ CO ₃ H (7)	1/40	37c	74
13	33h	CF ₃ CO ₃ H (5)	1/40	37h	63
14	33i	CF ₃ CO ₃ H (9)	1/40	37i	45

[a] Isolierte Ausbeuten.

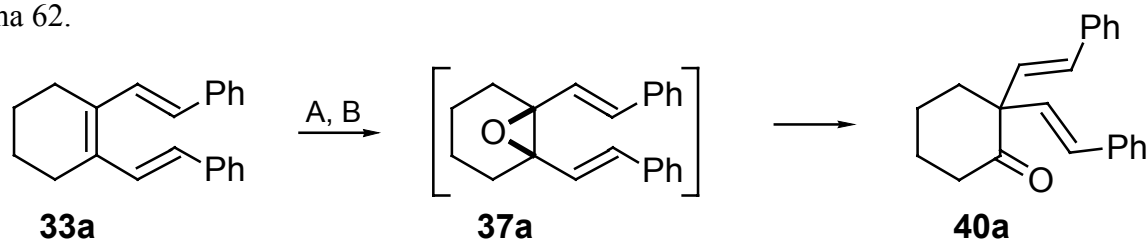
Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals auch Triene mit einer Cyclopenten-, bzw. Cyclohepten-Einheit mit Peroxytrifluoressigsäure umgesetzt (Schema 61). Mit sieben Äquivalenten Persäure wurden die Epoxide **36b** und **145c** in Ausbeuten von rund 70% erhalten, die damit im Rahmen der Ergebnisse bei Umsetzungen verwandter Cyclohexenderivate lagen (Tabelle 20, Einträge 11, 12).

Schema 61.



Zur Epoxidierung des Diphenyl-substituierten Triens **33a** eigneten sich diese Bedingungen dagegen nicht (Schema 62): Zwar muß sich das Epoxid **37a** gebildet haben, trotz der Gegenwart von Natriumhydrogenphosphat als Puffer wurde aber nur das Produkt **40a** einer nachfolgenden, Säure-katalysierten 1,2-Alkenylwanderung erhalten. Diese Umlagerung konnte selbst durch die Verwendung von Natriumcarbonat als basischerem Puffer nicht verhindert werden, die Ausbeute an 2,2-Distyrylcyclohexanon (**40a**) sank lediglich von 53 auf 45%. Hierin zeigte sich bereits die größere Wanderungstendenz von Styryl- gegenüber Alkoxy-carbonylvinyl-Resten (vgl. Kapitel 4.2.).

Schema 62.

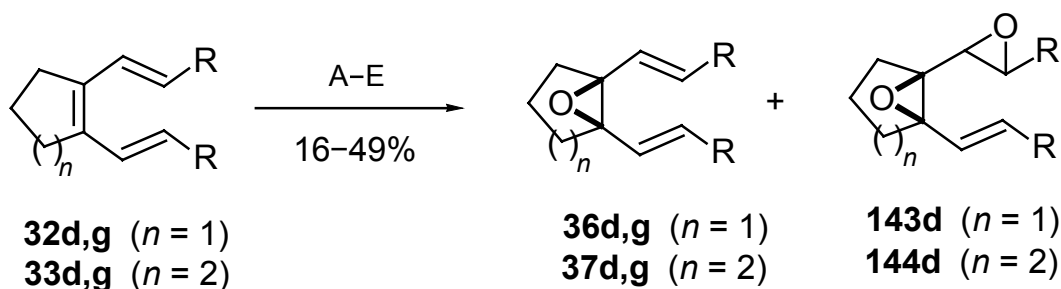


A = CF₃CO₃H, Na₂HPO₄, CH₂Cl₂, 40 °C, 45 min: 53%.

B = Wie in A aber Na₂CO₃ statt Na₂HPO₄: 45%.

Zur Epoxidierung der Silyl-substituierten Hexatriene konnte auf Vorarbeiten von Rosauer^[24k] zurückgegriffen werden. Mittels *m*-CPBA können danach das Trimethylsilyl-substituierte Cyclopentenoxid **36d** in 13% Ausbeute (Schema 63 und Tabelle 21, Eintrag 1) und die Triphenylsilyl-substituierten Cycloalkenoxide **36g** und **37g** in 47 bzw. 30% Ausbeute erhalten werden (Einträge 2, 3). Problematisch scheint hierbei zu sein, daß der Angriff des Oxidationsmittels an der Doppelbindung mit der Oxidation der Silylgruppe konkurriert. Damit ließe sich erklären, warum sich in Reaktionen der Triene mit der stabileren Triphenylsilylgruppe höhere Ausbeuten an den Epoxiden ergeben. Da jedoch die Ausbeuten an den Hexatrienen **32d** und **33d** in den vorangegangenen Heck-Kupplungen um ein Vielfaches höher als die Ausbeuten an **32g** und **33g** waren (Kapitel 1.3., Tabelle 3) und Triphenylethenylsilan teurer als Trimethylethenylsilan ist, wurde in eigenen Versuchen nur die Epoxidierung der Verbindungen **32d** und **33d** untersucht.

Schema 63.



A: *m*-CPBA, CH₂Cl₂, Na₂HPO₄. – B: DMDO, Aceton, CH₂Cl₂. – C: CF₃CO₃H, CH₂Cl₂, Na₂HPO₄. – D: H₂O₂, CH₃CN, KHCO₃, MeOH. – E: wie in D mit PhCN.

	R
d	SiMe ₃
g	SiPh ₃

Tabelle 21. Epoxidierung der 1,6-Disilyl-substituierten Hexatriene **32d,g** und **33d,g**.

Eintrag	Hexatrien	Oxidans (Äquiv.)	Zeit [h] / Temp. [°C]	Ausbeute (%) ^[a]	Bisepoxid (%) ^[b]	Umsatz (%)
1	32d	<i>m</i> -CPBA (2)	22 / 0→25	13 ^[24k]	30	100
2	32g	<i>m</i> -CPBA (2)	22 / 0→25	47 ^[24k]	n. b.	100
3	33g	<i>m</i> -CPBA (2)	22 / 0→25	30 ^[24k]	n. b.	100
4	32d	<i>m</i> -CPBA (1.2)	3.5 / 0	37	20	92
5	32d	<i>m</i> -CPBA (2)	2 / 0	39	40	100
6	32d	DMDO (2.0)	28 / –25→25	41	–	83
7	32d	DMDO (3.0)	28 / –25→25	49	22	100
8	32d	CF ₃ CO ₃ H (1.5)	0.75 / 40	36	–	64
9	32d	CF ₃ CO ₃ H (1.5) ^[c]	0.75 / 40	27	–	43
10	32d	CF ₃ CO ₃ H (3.0)	0.75 / 40	36	6	100
11	32d	CF ₃ CO ₃ H (4.0) ^[c]	0.75 / 40	38	15	100
12	33d	<i>m</i> -CPBA (1.2)	2 / 0	18	25	100
13	33d	DMDO (2.0)	28 / –20→25	16	–	100
14	33d	DMDO (3.3)	54 / –20→25	20	–	100
15	33d	CF ₃ CO ₃ H (2.0)	0.75 / 40	17	–	78
16	33d	CF ₃ CO ₃ H (2.0) ^[c]	0.75 / 40	24	–	74
17	33d	CF₃CO₃H (3.0)^[c]	0.75 / 40	25	2	100
18	33d	CF ₃ CO ₃ H (4.0) ^[c]	0.75 / 40	24	11	100
19	33d	CH ₃ CN / H ₂ O ₂ (1.1)	17 / 25	–	–	0
20	33d	CH ₃ CN / H ₂ O ₂ (10)	144 / 25	–	–	n. b.
21	33d	PhCN / H ₂ O ₂ (7.5)	144 / 25	–	–	n. b.

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Isolierte Ausbeuten, Bisepoxide als Diastereomergemische erhalten.
– [c] Na₂CO₃ als Puffer.

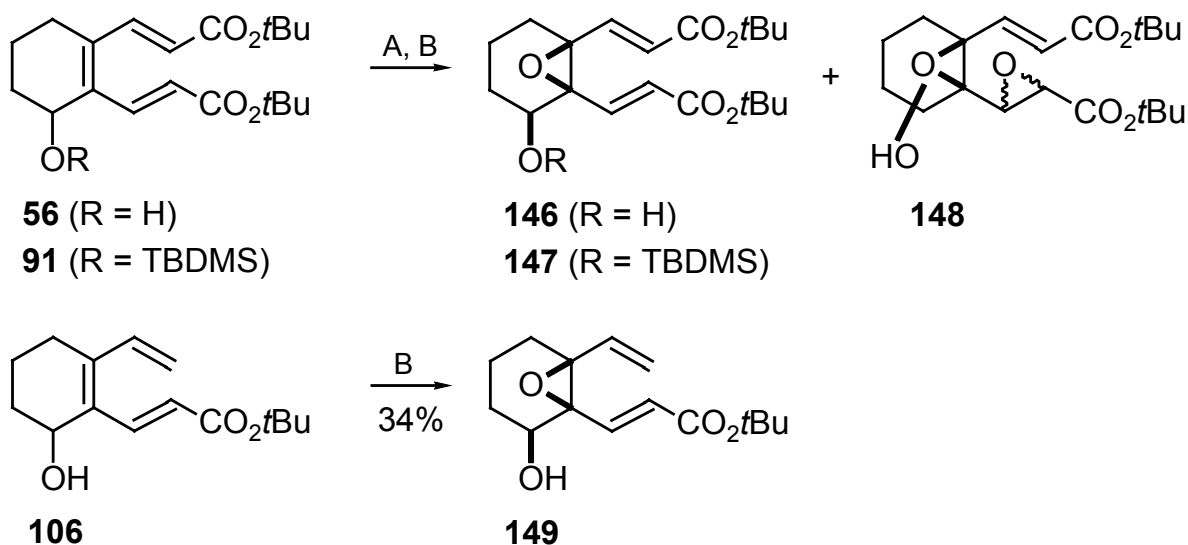
Ein erstes Experiment mit verringerter Menge an *m*-CPBA, verkürzter Reaktionszeit und niedrigerer Reaktionstemperatur ergab bei unvollständigem Umsatz eine deutlich höhere Ausbeute (Eintrag 4). Wurde die Menge an Oxidationsmittel gesteigert, erhielt man nur geringfügig mehr Monoepoxid, stattdessen stieg der Anteil an mehrfach epoxidierten Verbindungen (Eintrag 5). Mit Dimethyldioxiran können Epoxidierungen in neutralem Milieu durchgeführt werden, so daß zumindest eine Säurevermittelte Zersetzung der Silylgruppe ausgeschlossen sein sollte. Tatsächlich ließ sich die Ausbeute an **37d** auf diese Weise bis auf 49% steigern (Eintrag 7). Die Verwendung von Peroxytrifluoressigsäure ergab dagegen schlechtere Ergebnisse: Mit 1.5 Äquivalenten wurde mit Natriumhydrogenphosphat als Puffer ein Umsatz von 64% erzielt, mit Natriumcarbonat aufgrund einer rascheren Zersetzung der Persäure^[74] sogar lediglich ein Umsatz von 43% (Einträge 8, 9). Bei höherem Überschuß an Oxidationsmittel stieg die Ausbeute geringfügig; der Umsatz erhöhte sich aber insbesondere zugunsten der Bildung zweifach epoxidierter Produkte (Einträge 10, 11). Insgesamt konnte also die Ausbeute an **36d** von 13 auf 49% vervierfacht werden.

Schwieriger gestaltete sich die Synthese des Cyclohexenoxids **37d**. Mit DMDO, *m*-CPBA oder Peroxytrifluoressigsäure wurde eine maximale Ausbeute von 25% erreicht, dabei isolierte man in allen Reaktionen nur einen geringen Teil der eingesetzten Masse (Einträge 12–18). Vermutlich kam es in den Umsetzungen des Triens **33d** in höherem Maße zur Reaktion der Silylgruppen mit dem Oxidationsmittel; die Zersetzungsprodukte könnten dann beim Einengen der Reaktionslösung im Vakuum verlorengegangen sein. Dieses Resultat deckt sich mit der Beobachtung, daß auch in den Epoxidierungen der Triene **32g** und **33g** das Cyclopentenoxid in besserer Ausbeute erhalten wird (Einträge 2, 3). Eine weitere etablierte, milde Methode zur Synthese von Oxiranen ist die Umsetzung mit Wasserstoffperoxid und einem Nitril in schwach basischem Medium^[75]. Dabei bildet sich zunächst eine Imidopercarbonsäure, die dann mit einem Alken zum Epoxid und dem entsprechenden Säureamid reagiert. In Reaktionen mit **33d** bewährte sich diese Vorschrift allerdings nicht. Unter den zur Epoxidierung von Cycloocten geeigneten Bedingungen^[75c] konnte keinerlei Umsatz beobachtet werden (Eintrag 19). Bei verlängerter Reaktionszeit und erhöhter Menge an Oxidationsmittel wurde zwar nur ein Teil des Ausgangsmaterials zurückerhalten, doch konnten nicht einmal Spuren eines Epoxids detektiert werden (Einträge 20, 21).

Die Epoxidierung des Dialkenylhydroxycyclohexens **56** mit Percarbonsäuren erfolgte diastereoselektiv, wobei entsprechend ähnlicher Reaktionen^[29] die Verbindung **146** mit *cis*-Stellung der Hydroxyfunktion und des Oxiranrings entstanden sein dürfte (Schema 64 und Tabelle 21). Mit Peroxytrifluoressigsäure betragen die Ausbeuten das Doppelte der mit *m*-CPBA erzielten (Einträge 1–4), wobei eine Variation des Überschusses an Persäure nur einen geringen Effekt zeigte. Das gleiche Bild bot sich auch in Epoxidierungen des Triens **91** mit geschützter Hydroxyfunktion; die mit *m*-CPBA bzw. Peroxytrifluoressigsäure erzielten Ausbeuten entsprachen denen an Epoxid **146** (Einträge 5–7); allerdings wurde hier nur ein niedriger Umsatz in der Reaktion mit *m*-CPBA erreicht. Dabei bildete sich ebenfalls nur ein Diastereomer, das nach späteren Untersuchungen (vgl. Kapitel 4.3.) dieselbe Konfiguration wie das Epoxid **146** aufwies.

Auch in Umsetzungen des Triens **106** mit unsubstituierter Ethenylgruppe trat die Reaktion bevorzugt an der zentralen Doppelbindung ein, dabei wurde das Epoxid **149** mit *m*-CPBA diastereoselektiv in 34% Ausbeute erhalten.

Schema 64.



A: CF₃CO₃H, Na₂HPO₄, CH₂Cl₂, 40 °C, 45 min.

D: *m*-CPBA, Na₂HPO₄, CH₂Cl₂, 0 → 25 °C, 22 h.

Tabelle 22. Epoxidierung der Hexatriene **56** und **91**.

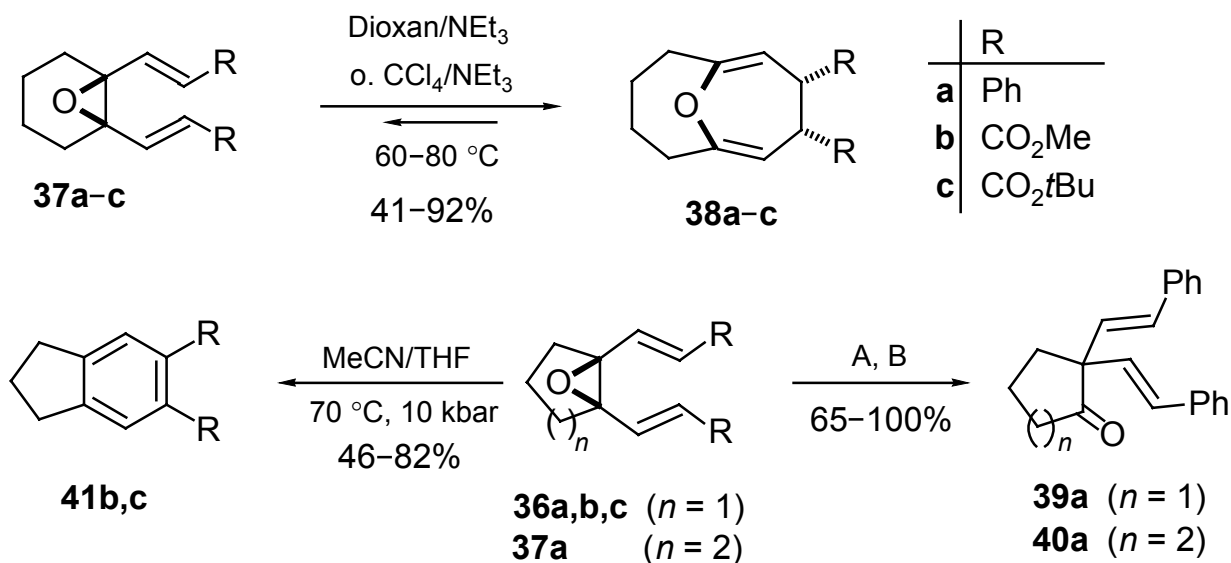
Eintrag	Hexatrien	Oxidans (Äquiv.)	Ausbeute ^[a] (%)	Bisepoxid (%)	Umsatz (%)
1	56	<i>m</i> -CPBA (2)	26	n. b.	100
2	56	CF ₃ CO ₃ H (3.5)	50	n. b.	92
3	56	CF ₃ CO ₃ H (5.0)	50	29	100
4	56	CF ₃ CO ₃ H (7.0)	52	29	100
5	91	<i>m</i> -CPBA (2)	20	–	24
6	91	CF ₃ CO ₃ H (6.0)	52	–	100
7	91	CF ₃ CO ₃ H (7.0)	57	–	100

[a] Isolierte Ausbeuten.

4.2. Umlagerungen der Dialkenylepoxide

Die Epoxide **36** und **37** weisen mit ihren *cis*-ständigen Alkenylgruppen eine geeignete Struktur für Cope-Umlagerungen^[76] zu 1,6-Sauerstoff-überbrückten Cycloalka-1,5-dienen auf (Schema 65). Während sich nämlich einfache *cis*-1,2-Dialkenyloxirane bereits bei leichtem Erwärmen umlagern, gehen die *trans*-Isomere solche [3.3]-sigmatropen Reaktionen erst unter drastischeren Bedingungen ein^[77]. Lansky^[24a,g] konnte durch Erhitzen des Epoxids **37a** in einem Triethylamin-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch das *endo,endo*-3,4-Diphenylbicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien **38a** bei unvollständigem Umsatz in 48% Ausbeute darstellen (Tabelle 23, Eintrag 1). Die Konfiguration der Verbindung wurde dabei durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt. Offensichtlich verlief die Reaktion über eine bezüglich des Oxiranrings *endo,endo*-orientierte, bootförmige Übergangsstruktur zur Verbindung **38a** mit (*Z,Z*)-konfigurierten Doppelbindungen.

Schema 65.



A: [D₈]Toluol, 110 °C, 1 bar. – B: CH₂Cl₂, 25 °C, 12 kbar.

Tabelle 23. Umlagerungen der Dialkenylepoxide **36** und **37**[24a].

Eintrag	Epoxid	Lösungsmittel	Temp. [°C] / Zeit [h] / Druck [bar]	Produkt	Ausbeute ^[a] (%)
1	37a	CCl ₄ / NEt ₃	80 / 15 / 1	38a ^[24g]	48 ^[b]
2	36a	CCl ₄ / NEt ₃	100 / 15 / 1	39a ^[24g]	0 ^[b]
3	36a	CH ₂ Cl ₂ ^[c]	20 / 14 / 1.2×10 ⁴	39a ^[24g]	quant.
4	36a	[D ₈]Toluol ^[c]	110 / 8 / 1	39a ^[24g]	75
5	37a	[D ₈]Toluol ^[c]	110 / 5 / 1	40a ^[24g]	65
6	37a	Dioxan	80 / 23 / 1	38a ^[24j]	41 ^[b]
7	37b	Dioxan	60 / 22 / 1	38b ^[24j]	92
8	37c	Dioxan	80 / 19 / 1	38c ^[24j]	83
9	37c	CCl ₄ / NEt ₃	80 / 22 / 1	38c ^[24j]	69
10	36b	Dioxan	80 / 15 / 1	39b ^[24j]	0 ^[b]
11	36c	Dioxan	80 / 21 / 1	39c ^[24j]	0 ^[b]
12	36c	MeCN / THF	20 / 24 / 10 ⁴	41c ^[24j]	0 ^[b]
13	36c	MeCN / THF	70 / 72 / 10 ⁴	41c ^[24j]	46 ^[b]
14	36b	MeCN / THF	70 / 72 / 10 ⁴	41b ^[24j]	82

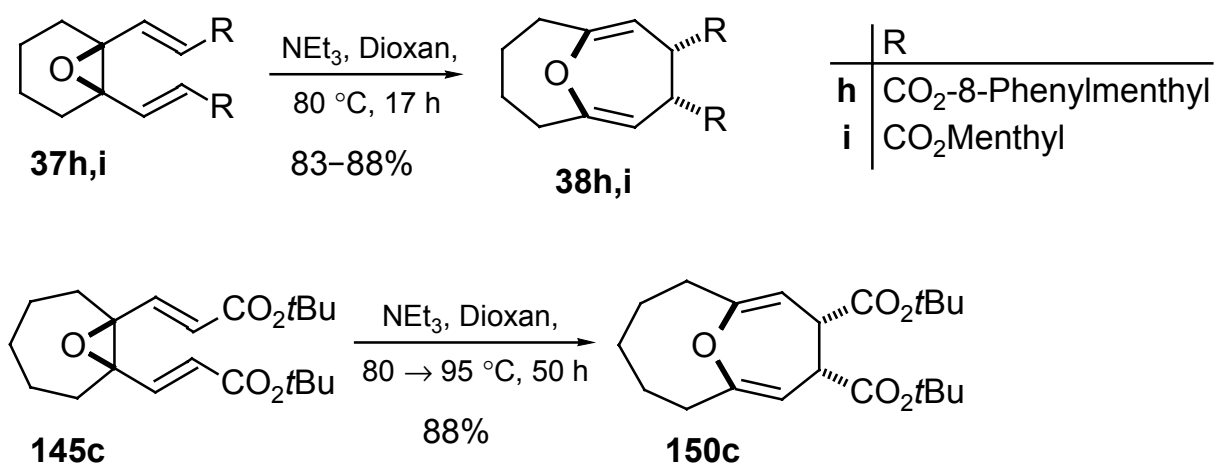
[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Ausgangsmaterial zurückerhalten. – [c] Keine Base zugefügt.

Allgemein können solche Reaktionen auch über eine *exo,exo*-orientierte bootförmige Übergangsstruktur zu den entsprechenden (*E,E*)-konfigurierten Verbindungen oder über eine sesselförmige Übergangsstruktur zu den (*E,Z*)-konfigurierten Derivaten erfolgen. Die selektive Bildung von **38a** befindet sich jedoch im Einklang mit theoretischen Überlegungen, die für die anderen Isomere höhere Energieniveaus vorhersagen^[24a].

Das kleinere Homologe **36a** ging dagegen selbst bei um 20 °C höherer Temperatur keine Umlagerung ein (Eintrag 2). Cope-Umlagerungen sind allgemein reversibel^[76c]; also muß hier entweder die Aktivierungsenergie der Reaktion gesteigert oder das Energieniveau des Umlagerungsprodukts deutlich über dem des Ausgangsmaterials liegen. Da die Anwendung hohen Drucks oftmals eine Beschleunigung von Cope-Reaktionen bewirkt^[78], wurde **36a** von Lansky bei 12 kbar in Dichlormethan umgesetzt (Eintrag 3). Dies führte allerdings lediglich zur Bildung des Distyrylcyclopentans **39a**. Versuche zur spektroskopischen Verfolgung der Umlagerungen durch Erhitzen in [D₈]-Toluol ohne Aminzusatz ergaben ebenfalls die Produkte **39a** bzw. **40a** einer Alkenylwanderung (Einträge 4, 5). Nach eigenen Versuchen^[24j] erfolgt die Umlagerung der Alkoxy-carbonyl-substituierten Epoxide **37b,c** vorteilhafter in Dioxan in Gegenwart von zwei Äquivalenten Amin (Einträge 7–9). Bei vollständigem Umsatz können so Ausbeuten bis zu 92% erreicht werden. Obwohl demnach die Estersubstituenten die Bildung der Bicycloalka-1,5-diene begünstigen, konnten auch hier die kleineren Homologen **36b,c** nicht umgelagert werden (Einträge 10, 11). Setzte man diese Verbindungen dagegen hohem Druck aus, wurde bei Raumtemperatur kein Umsatz beobachtet, bei 70 °C bildeten sich die Indan-Derivate **41b,c** (Einträge 12–14).

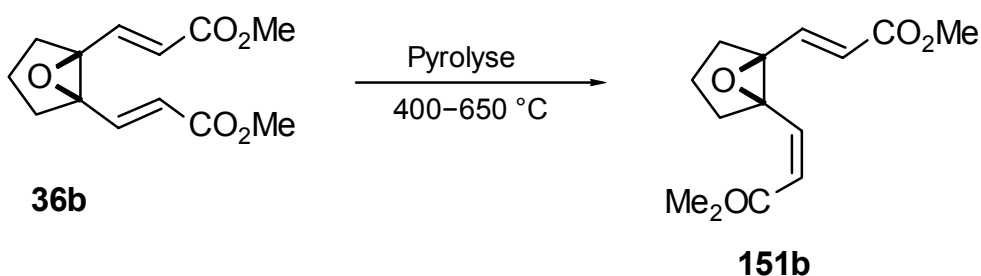
In dieser Arbeit wurden auch die Epoxide **37h,i** mit chiralen Alkoxy-carbonylsubstituenten in Dioxan umgelagert (Schema 66). Bei vollständigem Umsatz erhielt man so die Oxepine **38h** (83% Ausbeute) und **38i** (88% Ausbeute). Das Epoxid **145c** mit siebengliedrigem Kohlenstoffring konnte ebenfalls komplett umgelagert werden, allerdings war die Reaktionszeit trotz höherer Reaktionstemperatur deutlich länger. Ferner wurde isoliertes Oxepin **38a** als Test der Reversibilität dieser Reaktionstypen den Bedingungen seiner Bildung ausgesetzt (vgl. Tabelle 23, Eintrag 1). Nach 24 h bei 80 °C wurde ein Gemisch von **38a** und dem Epoxid **37a** erhalten, das mit einem Verhältnis von 60 : 40 des Oxepins und des Epoxids genau der Produktrelation der Bildungsreaktion entsprach^[24g].

Schema 66.



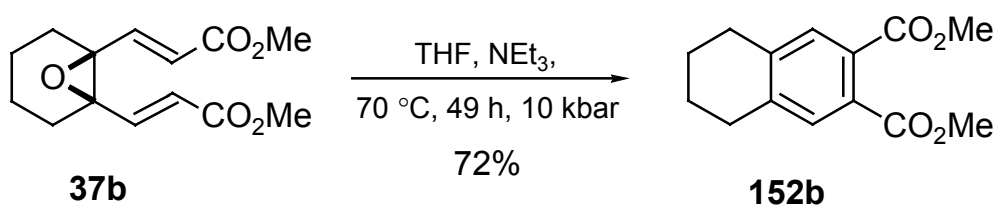
Da das Scheitern der bisherigen Versuche zur Umlagerung der Dialkenylcyclopentenoxide **36** auf eine hohe Aktivierungsenergie zurückzuführen sein könnte, wurde **36b** in Flash-Vakuum-Pyrolysen umgesetzt. Bei 400 °C ergab sich bei einem Umsatz von 15% lediglich das (*E*)/(*Z*)-isomerisierte Epoxid **151b** in 6% Ausbeute (Schema 67). Nach Umsetzung bei 500 °C wurde ein Gemisch aus dem Ausgangsmaterial, dem Epoxid **151b** und kleineren Mengen nicht identifizierter Verbindungen erhalten, das 45% der eingesetzten Masse entsprach. Eine weitere Temperatursteigerung auf 650 °C resultierte schließlich in einer vollständigen Zersetzung des Ausgangsmaterials, ohne daß auch nur Spuren des Cope-Umlagerungsprodukts detektiert werden konnten. Offensichtlich tritt also beim Übergang vom 11-Oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien **38** zum kleineren Analogon 10-Oxabicyclo[4.3.1]deca-1,5-dien eine derartige Erhöhung der sterischen Spannung ein, daß das Gleichgewicht in den entsprechenden Cope-Umlagerungen komplett auf der Epoxidseite liegt. Die Alkoxy-carbonyl-substituierten Cycloalkenoxide mit sechs- oder siebengliedrigem Ring lassen sich dagegen in hohen Ausbeuten vollständig umlagern.

Schema 67.



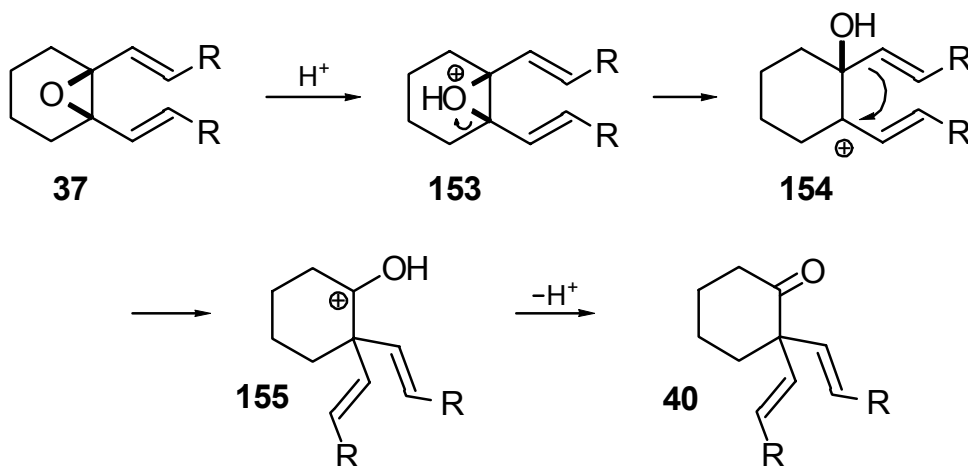
Ein Versuch zur Umsetzung des Epoxids **37b** unter hohem Druck zeigte anhand der Bildung des Tetrahydronaphthalins **152b**, daß nicht nur die Dialkenylcyclopentenoxide **36b,c** unter diesen Bedingungen zu aromatischen Verbindungen reagieren (Schema 68 und Tabelle 23, Einträge 13, 14). Der Mechanismus dieser Reaktion konnte bislang nicht geklärt werden, doch würde eine Abfolge aus Deoxygenierung unter Neubildung der zentralen Doppelbindung, Elektrocyclisierung und abschließender Dehydrogenierung zu solchen Produkten führen. Insgesamt stellt dieser Prozeß eine Dehydratisierung dar, die wegen des Elektrostriktionseffekts^[79] unter hohem Druck begünstigt ist: Wenn im Lauf einer Reaktion in Lösung geladene Teilchen gebildet werden, sinkt das Reaktionsvolumen, so daß sich unter hohem Druck eine kräftige Reaktionsbeschleunigung ergibt. Unter hohem Druck ist Wasser eine beträchtlich stärkere Säure, so daß es die Bildung der aromatischen Systeme **152b** aus **37b** bzw. **41b,c** aus **36b,c** katalysieren könnte.

Schema 68.



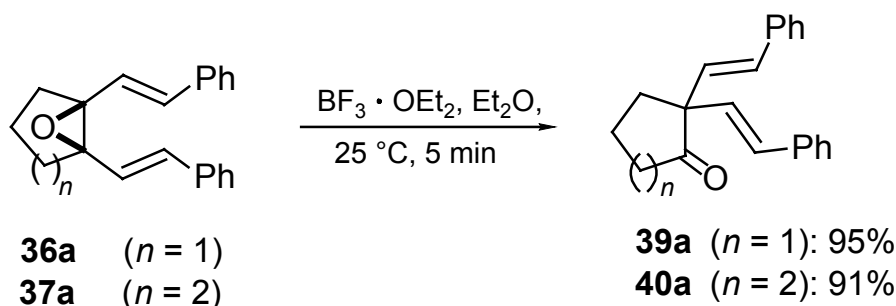
Abschließend wurde die Umlagerung der 1,2-Dialkenylepoxide **36** und **37** zu den 2,2-Dialkenylcycloalkanonen **39** und **40** untersucht. Wie in anderen bekannten Beispielen^[80] sollte diese Reaktion Säure-katalysiert gemäß Schema 69 erfolgen.

Schema 69.



Ist in den Umlagerungsversuchen in $[\text{D}_8]$ Toluol die Abwesenheit einer Base für die Bildung der Verbindungen **39a** und **40a** verantwortlich (Tabelle 23, Einträge 4, 5), sollte die gesteigerte Polarität von Dichlormethan unter hohem Druck^[81] die Styryl-Wanderung im Versuch zu Eintrag 3 ermöglicht haben. Tatsächlich konnte das Cyclohexanon **40a** nach Umsetzung bei Raumtemperatur in Gegenwart von konz. Salzsäure in 62% Ausbeute erhalten werden. Diese Bedingungen waren allerdings aggressiver als nötig, denn bereits mit substöchiometrischen Mengen an Bortrifluorid-Etherat entstanden die Cycloalkanone **39a** und **40a** rasch und in exzellenten Ausbeuten (Schema 70).

Schema 70.



Die entsprechenden Reaktionen der Alkoxy-carbonyl-substituierten Verbindungen erforderten dagegen sehr viel drastischere Bedingungen. Mit konz. Salzsäure in THF kam es in einer Reaktion von **36b** nur zur allmählichen Zersetzung (Schema 71 und Tabelle 24, Eintrag 1); bei Verwendung von **37c** war selbst nach vier Tagen noch Ausgangsmaterial vorhanden, ohne daß auch nur Spuren des Cyclohexanons **40c** gebildet worden waren (Eintrag 7).

Schema 71.

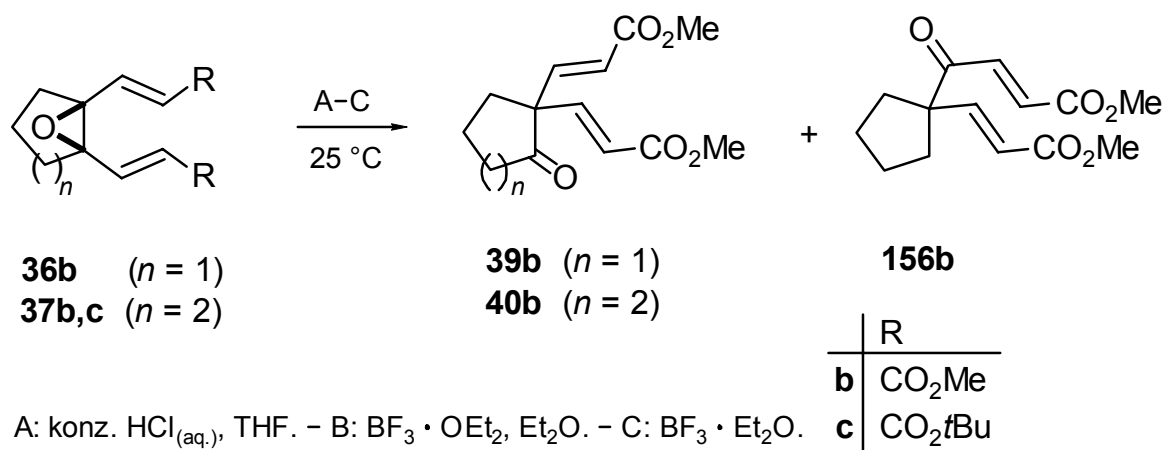


Tabelle 24. Säure-katalysierte Umlagerungen der Epoxide **36b** und **37b,c**.

Eintrag	Epoxid	Bedingungen	Zeit	Produkt	Ausbeute ^[a] (%)
1	36b	A	51 h	39b	–
2	36b	B ^[b]	19 h	39b	– ^[c]
3	36b	C	25 min	39b	71
4	37b	C	10 min	40b ^[d]	13
5	37b	B ^[e]	15 min	40b	Spur ^[c]
6	37c	C	25 min	40c	–
7	37c	A	96 h	40c	– ^[c]

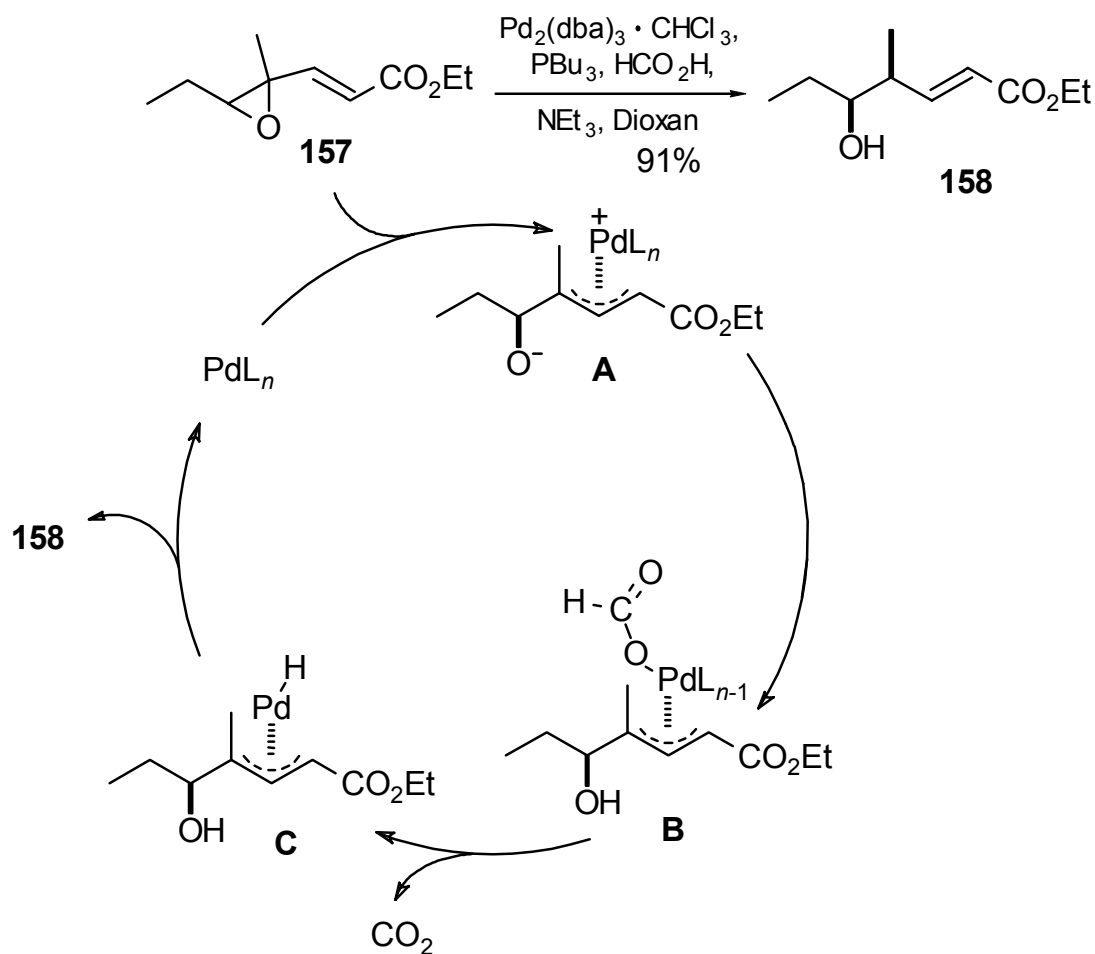
^[a] Isolierte Ausbeuten. – ^[b] 10 Äquiv. Säure. – ^[c] Ausgangsmaterial zu-rückgehalten. – ^[d] Zusätzl. 67% **156b**. – ^[e] Gemisch Säure/Ether 1 : 1.

Mit 10 Äquivalenten Bortrifluorid trat die Wanderung der Methoxycarbonylvinyl-Gruppe ebenfalls nicht ein; nach 19 h wurde neben Zersetzungsprodukten nur Edukt erhalten (Eintrag 2). Erst eine Umsetzung in reinem Bortrifluorid-Etherat führte zur Bildung des Cyclopentanons **39b** in 71% Ausbeute (Eintrag 3). Ein Experiment mit dem Epoxid **37b** ergab das analoge Cyclohexanon **40b** lediglich in einer Ausbeute von 13% (Eintrag 4). Auf der Stufe des Kations **154** (Schema 69) ist hier die Wanderung der Alkylkette gegenüber derjenigen des Alkenylsubstituenten bevorzugt, denn als Hauptprodukt wurde der Diester **156b** erhalten. Beim Epoxid **36b** würde diese Reaktion dagegen zu einem viergliedrigen Kohlenstoffring führen, was offensichtlich ungünstiger als die Bildung von **39b** ist. Die entsprechende Reaktion des Epoxids **37c** scheiterte allerdings. Es ergab sich ein Gemisch, dessen Masse nur 20% des eingesetzten Epoxids betrug und das keine identifizierbaren Substanzen enthielt (Eintrag 6). Vermutlich kam es zur Spaltung der *tert*-Butylesterfunktionen, und die gebildeten Carbonsäuren gingen in der wässrigen Aufarbeitung verloren. Für den Erfolg dieser Umsetzungen ist aber die Verwendung reinen Bortrifluorids wichtig: Bereits in einem Gemisch mit Diethylether im Verhältnis 1 : 1 war die Reaktion von **37b** stark verlangsamt (Eintrag 5). Insgesamt ergibt sich damit für die Säure-katalysierten Reaktionen der Epoxide **40** folgende Reihenfolge der Wanderungstendenz: Styrylsubstituent > Alkylkette > Methoxycarbonylvinyl-Substituent.

4.3. Palladium-katalysierte reduktive Öffnung der Epoxide zu Alkoholen

Neben den bereits beschriebenen Kupplungen vom Heck-, Stille- und Suzuki-Typ verwendet man Palladiumkomplexe in der Organischen Chemie auch in Substitutionsreaktionen an Verbindungen, die eine Abgangsgruppe in Allylstellung aufweisen^[82]. Unter Austritt dieser Gruppe (meist Acetat) bildet sich ein π -Allylpalladiumkomplex, welcher von einem Nukleophil angegriffen werden kann. Nach intermediärer Koordination an die neugebildete Doppelbindung wird schließlich das Palladium abgespalten. Eine Variante dieses Reaktionstyps ist die Palladium-katalysierte Hydrogenolyse von Alkenylepoxiden nach Tsuji, Shimizu et al.^[25] (Schema 72). Durch Öffnung des Oxiranrings bildet sich ein π -Allylpalladiumalkoxidkomplex **A**, der durch Ameisensäure protoniert wird und zum π -Allylpalladiumformiat **B** reagiert. Durch Abspaltung von CO_2 wird Hydrid als Nukleophil generiert, das dann auf einen Terminus der Allylsystems übertragen wird. Mit Ausnahme von DMSO als Lösungsmittel wird hierbei mit hoher Regioselektivität der Homoallylalkohol **158** gebildet, was nach Meinung der Autoren an einer intramolekularen Koordination des Palladiums an die Hydroxyfunktion liegt.

Schema 72^[25].



Die Anwendung dieser Vorschrift auf die Dialkenylepoxide **36** und **37** führte zur diastereoselektiven Synthese der Alkohole **42** und **43** mit *trans*-ständigen Alkenylgruppen in Ausbeuten von 68 bis 84% (Schema 73 und Tabelle 25)^[24i,j]. In der vorliegenden Arbeit wurden im Fall der Epoxide **37b,c** die berichteten Ausbeuten deutlich übertroffen, so daß die Alkohole **42** und **43** mit elektronenanziehenden Substituenten allgemein in Ausbeuten von rund 80% erhalten werden konnten (Einträge 5, 7 vs. 4, 6).

Schema 73.

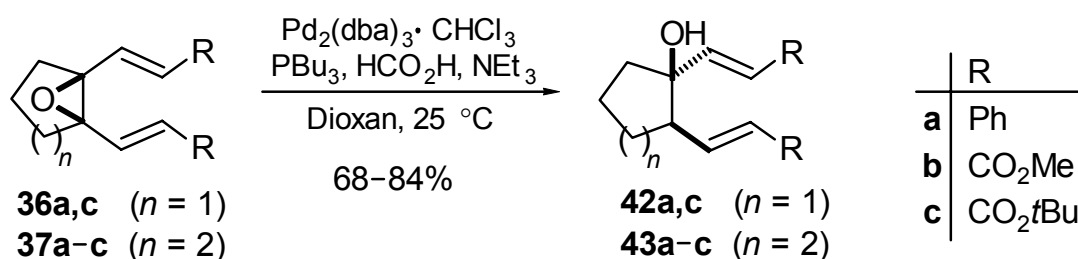


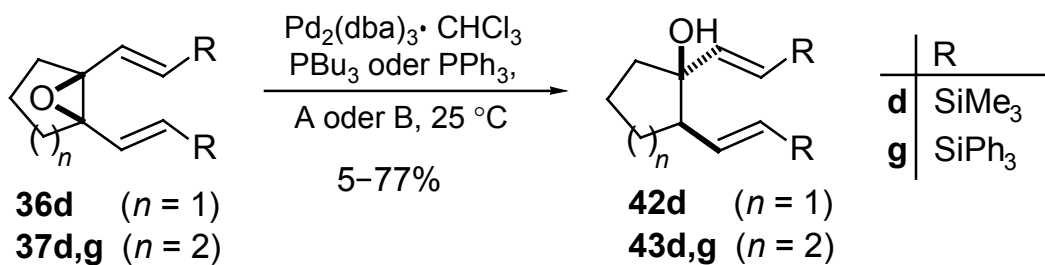
Tabelle 25. Synthese der Alkohole **42** und **43**.

Eintrag	Epoxid	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute ^[a] (%)
1	36a	2	42a ^[24i]	84
2	36c	7	42b ^[24i]	80
3	37a	2	43a ^[24i]	79
4	37b	4.5	43b ^[24j]	73
5	37b	4.5	43b	84
6	37c	6.5	43c ^[24i]	68
7	37c	6.5	43c	81

[a] Isolierte Ausbeuten.

Die entsprechende Reaktion der Silyl-substituierten Verbindungen **36d** und **37d,g** gestaltete sich zunächst schwierig. Die Umsetzung von **36d** ergab unter den üblichen Bedingungen den Alkohol **42d** nur in 5% Ausbeute (Schema 74 und Tabelle 26, Eintrag 1), während im Fall von **37g** keine Reaktion eintrat (Eintrag 11). Die Umsätze waren unvollständig, da sich der Katalysator schnell zersetzte und in schwarzen Flocken ausfiel. In einem weiteren Experiment wurde deshalb die Menge an Palladiumkomplex verdreifacht und DMF als Lösungsmittel verwendet, das einerseits den Katalysator stabilisieren und andererseits die Reaktion beschleunigen sollte^[25]. Tatsächlich kam es so bei einem raschen, vollständigen Umsatz zur Steigerung der Ausbeute an **42d** auf 19% (Eintrag 2). Mit Acetonitril als Lösungsmittel waren Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute weiter erhöht (Eintrag 3), allerdings schien sich trotzdem noch ein Großteil des Substrats zersetzt zu haben. Da vermutlich die Ameisensäure eine Spaltung der Silylgruppe herbeiführte, wurde in weiteren Versuchen das Ammoniumsalz eingesetzt und das Lösungsmittel variiert. Auf diese Weise konnten allgemein höhere Ausbeuten an **42d** erzielt werden.

Schema 74.



A: HCO₂H, NEt₃. – B: NH₄HCO₂.

Tabelle 26. Reduktive Öffnung der Silyl-substituierten Epoxide **36d** und **37d,g**.

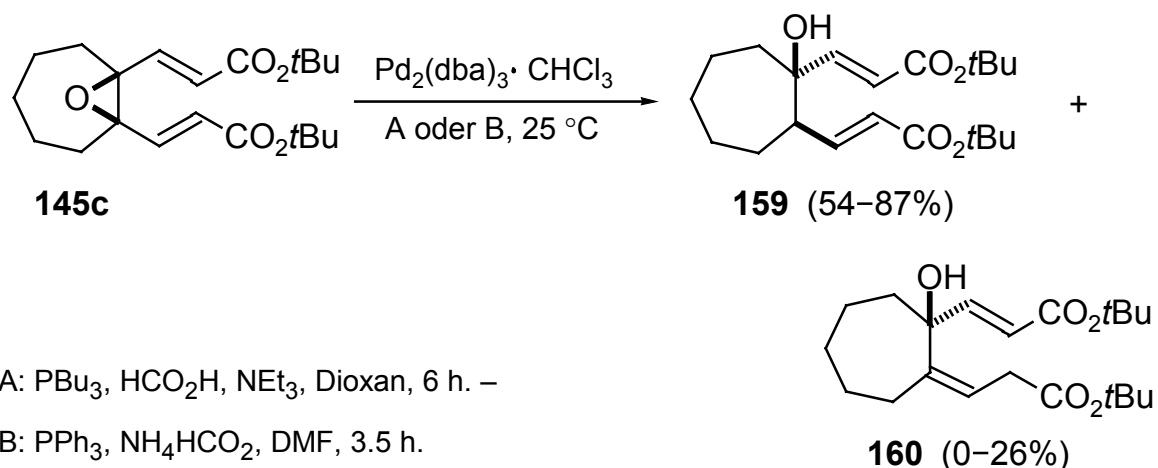
Eintrag	Epoxid	Äquiv. Kat. / Ligand	Reduktions- mittel	Lösungs- mittel	Zeit [h]	Ausbeute ^[a] (%)	Umsatz (%)
1	36d	0.025 / PBu ₃	A	Dioxan	22	5	44
2	36d	0.075 / PBu ₃	A	DMF	1	19	100
3	36d	0.05 / PBu ₃	A	MeCN	0.5	28	100
4	36d	0.05 / PBu ₃	B	MeCN	1.25	44	100
5	36d	0.05 / PBu ₃	B	DMF	1.75	51	100
6	36d	0.05 / PBu ₃	B	THF	22	19	71
7	36d	0.05 / PBu ₃	B	Dioxan	22	10	54
8	36d	0.05 / PPh₃	B	DMF	1.5	61	100
9	37d	0.05 / PBu ₃	B	DMF	0.5	60	100
10	37d	0.05 / PPh₃	B	DMF	1.25	61	100
11	37g	0.025 / PBu ₃	A	Dioxan	32	0	9
12	37g	0.05 / PPh₃	B	DMF	5	77	100

[a] Isolierte Ausbeuten.

Erneut blieb der Umsatz infolge einer Katalysatorzersetzung unvollständig, wenn Lösungsmittel mit geringer Koordinationsfähigkeit an das Palladium verwendet wurden (Einträge 4–7). Das beste Ergebnis erzielte man schließlich bei zusätzlichem Wechsel des Phosphanliganden: Mit Triphenylphosphan als Liganden, das aufgrund einer im Vergleich zum Butyl-Derivat geringeren Elektronendichte am Phosphor rascher vom Palladium dissoziieren sollte (Schritt **A** → **B**, Schema 72), Ammoniumformiat als milder Hydridquelle und DMF als stabilisierendem Lösungsmittel konnte **42d** in 61% Ausbeute erhalten werden (Eintrag 8). Diese Bedingungen eigneten sich auch für Umsetzungen der Cyclohexenoxide **37d,g**, wobei die Ausbeute im Fall von **37d** identisch und im Fall von **37g** aufgrund der höheren Stabilität der Silylsubstituenten nochmals 16% höher war (Einträge 10, 12). In Öffnungen von Dialkenylepoxiden mit elektronenanziehenden Substituenten zeigte sich diese Vorschrift den herkömmlichen Bedingungen ebenfalls in manchen Fällen überlegen. Während Versuche zur Reproduktion der Öffnung von **37a** nach der „alten“ Vorschrift an vorzeitiger Katalysatorzersetzung scheiterten, wurde der Alkohol **43a** unter den modifizierten Bedingungen glatt in 80% Ausbeute erhalten (vgl. Schema 73 und Tabelle 25, Eintrag 3).

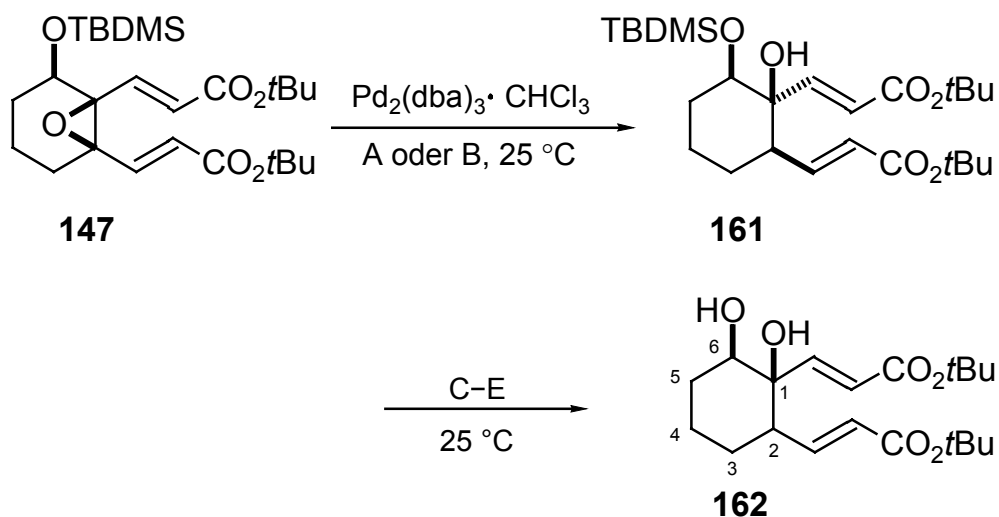
In Umsetzungen des Cycloheptenoxids **145c** wurde dagegen eine gesteigerte Regioselektivität beobachtet: Unter den Bedingungen A wurde ein Gemisch aus dem Alkohol **159** (54% Ausbeute) und dem Isomer **160** (26% Ausbeute) erhalten, im anderen Fall ergab sich ausschließlich **159** (87% Ausbeute, Schema 75).

Schema 75.



Ein anderes Bild bot sich in Versuchen zur Öffnung der Epoxide mit zusätzlicher Sauerstofffunktion. Unter beiden Bedingungen erfolgten sowohl die Hydridübertragung, als auch die Öffnung des Oxirangrings völlig regioselektiv unter Bildung des Homoallylalkohols **161** (Schema 76, zur Strukturaufklärung siehe unten); das entsprechende 1,2-Dialkenyl-1,3-diol wurde nicht einmal in Spuren detektiert.

Schema 76.

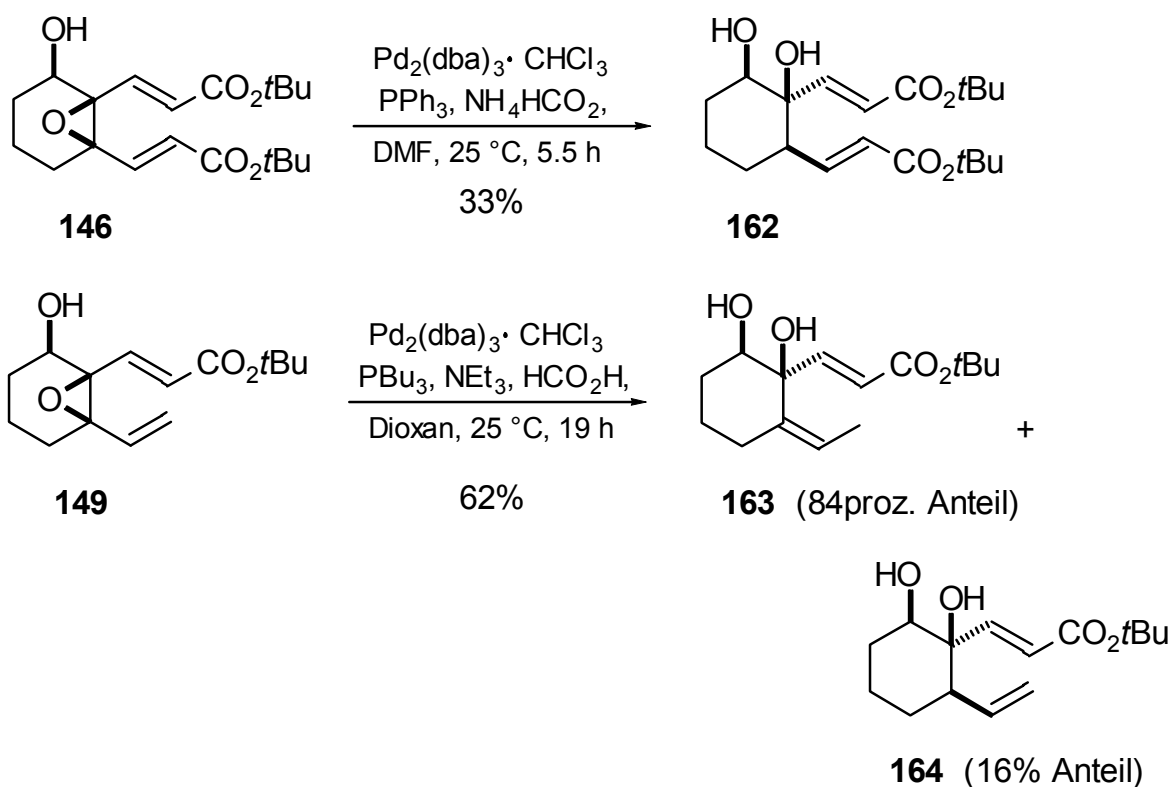


A: PBU_3 , HCO_2H , NEt_3 , Dioxan, 7 d, 54%. – B: PPh_3 , NH_4HCO_2 , DMF, 5.5 h. – C: $\text{HOAc}/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 3:1:1, 24.5 h. – D: Dowex 50, MeOH, 14 d. – E: NEt_4Cl , KF, H_2O , MeCN, 5 d.

Unter den modifizierten Bedingungen konnte **161** allerdings nur als untrennbares Gemisch mit Dibenzylidenaceton (dba) und einem Nebenprodukt erhalten werden. Hier erwies sich die Verwendung des ursprünglichen Protokolls als vorteilhaft. Zwar war mit sieben Tagen eine extrem lange Reaktionszeit notwendig, doch wurde hier das Dibenzylidenaceton im Lauf der Reaktion hydriert und die Bildung des Nebenprodukts unterblieb, so daß **161** als Reinsubstanz isoliert werden konnte. Zur Abtrennung des Produkts aus dem im ersten Versuch erhaltenen Gemisch sollte der Silylether gespalten werden. Obwohl solche Hydrolysen im Allgemeinen leicht in Gegenwart von Säuren oder Fluoridionen erfolgen^[55], waren hier zunächst einige orientierende Vorversuche nötig. In einem Gemisch aus Essigsäure, Wasser und THF^[55b] wurde nach 24.5 h ein Verhältnis von 77 : 23 der Verbindungen **161** und **162** detektiert, zusätzlich entstanden aber auch Nebenprodukte (Schema 76). Mit Dowex 50^[55d] als Ionenaustauscherharz in protonierter Form kam es tatsächlich nur zur Etherspaltung, doch waren selbst nach 14 Tagen noch 15% des Silylethers nicht umgesetzt. Als Methode der Wahl stellte sich schließlich die Umsetzung mit Tetraethylammoniumchlorid und Kaliumfluorid in feuchtem Acetonitril^[55c] heraus. Eine Teilfraktion des verunreinigten Silylethers **161** konnte so innerhalb von fünf Tagen vollständig hydrolysiert werden, wobei sich rechnerisch über die beiden Schritte Epoxidöffnung und Silyletherspaltung eine Ausbeute von 88% ergab. Zur Strukturaufklärung von **162** wurde die Zuordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum durch C-H- und H-H-Korrelationsexperimente abgesichert. Danach kommt es zu Kopplungen von 2-H mit vier weiteren Protonen und von CHOH mit zwei weiteren Protonen, nicht jedoch zu Kopplungen untereinander. Damit muß die Verbindung **162** das 1,6-Diol sein; eine 1,3-Diol-Struktur ist auf Grund des Kopplungsschemas ausgeschlossen.

Die direkte Darstellung des Alkohols **162** durch Öffnung des Hydroxyepoxids **146** lieferte schlechtere Ergebnisse (Schema 77).

Schema 77.



Als Hauptprodukt wurde **162** in 33% Ausbeute erhalten, daneben ergab eine Säulenchromatographie auch eine zweite Fraktion, deren Masse 18% des eingesetzten Epoxids betrug und die unter anderem auch ein Isomer von **162** enthielt. Immerhin konnte hieraus abgeleitet werden, daß die Epoxide **146** und **147** dieselbe Konfiguration aufweisen, d. h. bei beiden sollten der Oxiranring und die benachbarte Sauerstofffunktion *cis*-ständig sein.

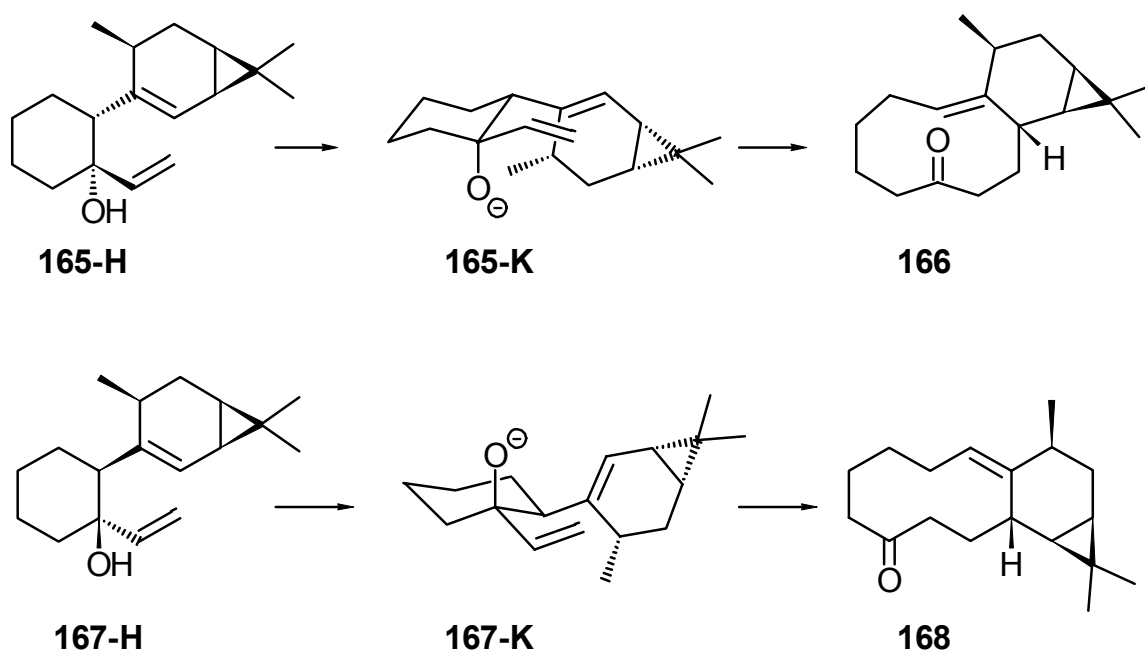
In der Öffnung des Epoxids **149** wurde dagegen wieder eine absolut regioselektive Öffnung des Oxiranrings beobachtet, allerdings war hier die Selektivität der Hydridübertragung verändert, so daß nur ein untrennbares Gemisch des gewünschten Alkohols **164** als Minderkomponente mit **163** als Hauptkomponente erhalten wurde.

5. Darstellung mittelgroßer Cycloalkenone durch Oxy-Cope-Umlagerungen

5.1. Überblick und Vorüberlegungen

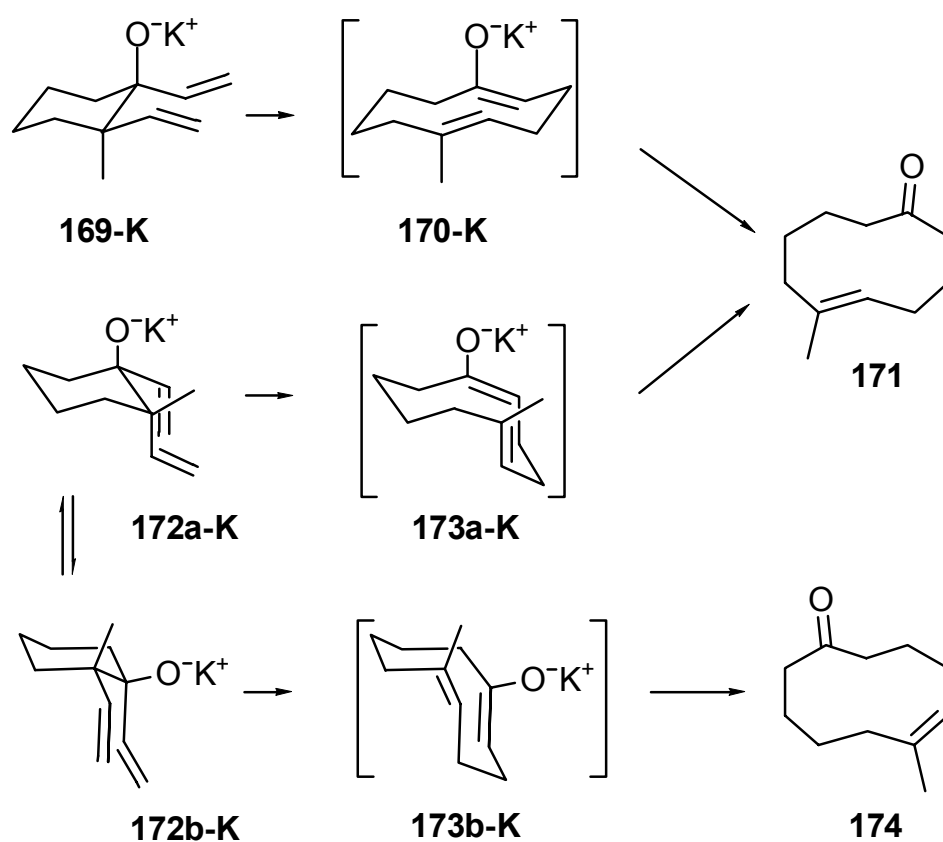
Bereits in der Einleitung wurden die Vorzüge der Oxy-Cope-Umlagerung – Bildung einer Carbonylfunktion, hohe Regioselektivität und hohes Maß an Chiralitätstransfer – beschrieben, jedoch auch darauf hingewiesen, daß mechanistisch neben einer sesselförmigen auch eine bootförmige Übergangsstruktur energetisch zulässig ist und aufgrund struktureller Gegebenheiten im Molekül erforderlich werden kann^[23]. Dies zeigt sich u. a. in anionischen Umlagerungen der diastereomeren *trans*-1,2-Dialkenylcyclohexanole **165** und **167** nach Paquette et al.^[83] (Schema 78). Bei **165** erfolgt die Reaktion über eine sesselförmige Übergangsstruktur zum (*E*)-Cyclodecenon **166**, dagegen reagiert **167** über eine bootförmige Übergangsstruktur zum (*Z*)-Isomer **168**, um sterische Wechselwirkungen zwischen dem Ethenylsubstituenten und dem Cyclopropanring zu vermeiden.

Schema 78^[83].



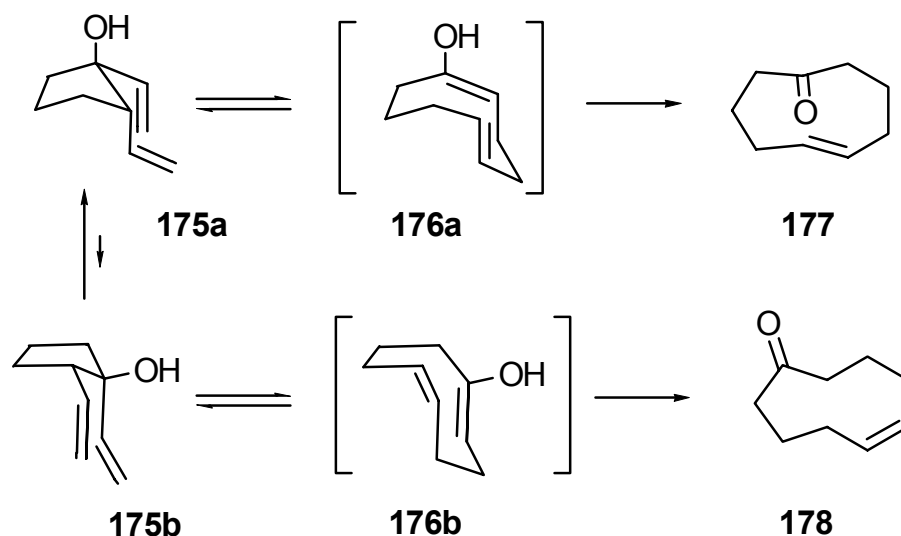
Bei Umsetzungen von *cis*-1,2-Dialkenylcyclohexanolen können zwei verschiedene Produkte gebildet werden, obwohl die Reaktion in beiden Fällen über sesselförmige Übergangszustände verläuft: Während sich das *trans*-Cyclohexanol **169** über ein (*E,E*)-Cyclodecadien **170** zum (*E*)-Cyclodecenon **171** umlagert (Schema 79)^[84], ist beim *cis*-Isomer **172** die Ausbildung zweier verschiedener (*E,Z*)-Cyclodecadiene **173a** und **173b** möglich (die angegebene Doppelbindungsgeometrie bezieht sich hier und im Folgenden immer auf die Konfiguration des Ringes selbst, obwohl eigentlich der Sauerstoffs substituent eine höhere Priorität besitzt). In der anionischen Reaktion bildet sich fast nur das (*E*)-Isomer **171**, in der thermischen Variante erhält man ein Gemisch aus **171** und **174** im Verhältnis 60 : 40. Offensichtlich ist die axiale Stellung der Sauerstofffunktion in **172a** und die Ausbildung einer (*E*)-konfigurierten Doppelbindung in **171** begünstigt.

Schema 79^[84].



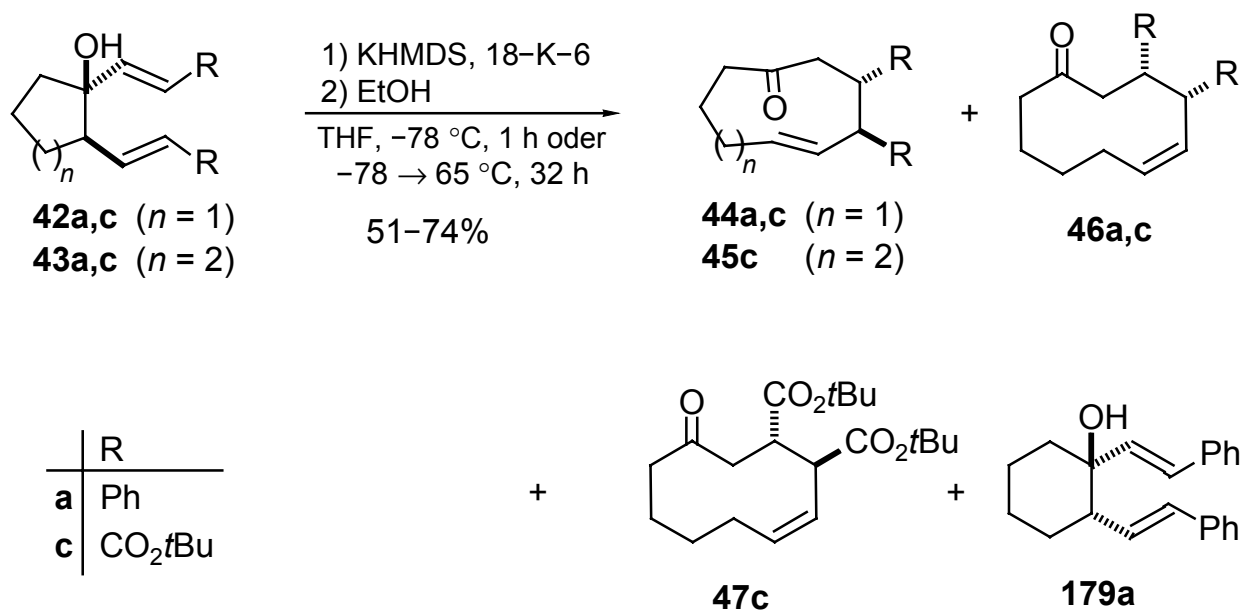
Absolut selektiv verläuft dagegen die thermische Umlagerung von *cis*-1,2-Diethenylcyclopentanol (**175**) zu **177** (Schema 80)^[85]. Die Strukturen **175a** und **176a** müssen gegenüber den entsprechenden Formen **175b** und **176b** so stark stabilisiert sein, daß ausschließlich (*E*)-Cyclonon-5-enon (**177**) erhalten wird.

Schema 80^[85].



Die Oxy-Cope-Umlagerungen der Cycloalkanole **42** und **43** bieten ein komplizierteres Bild: Voigt^[24i] berichtete über die Umsetzung der Cyclopentanoole **42a,c** zu den Cyclononenonen **44a,c** mit (*E*)-konfigurierter Doppelbindung und *trans*-Stellung der Substituenten (im Folgenden (*E*)/*trans*-Isomere), wobei die Umlagerung des Phenyl-substituierten Alkohols einen höheren Überschuss an Base, eine längere Reaktionszeit und eine höhere Reaktionstemperatur erforderte (Schema 81). Die Strukturzuweisung erfolgte aufgrund der Kopplungskonstanten im ¹H-NMR-Spektrum von **44a**. Auf ähnliche Weise wurden von Voigt auch die Cyclohexanoole **43a,c** umgesetzt und den erhaltenen Cyclodecenonen die entsprechende Struktur **45** zugeordnet.

Schema 81^[24i,j].



Eigenen Arbeiten zufolge^[24j] werden jedoch in Umlagerungen von **43c** neben dem (*E*)/*trans*-Isomer **45c** meist auch das (*Z*)/*cis*-Isomer **46c** und das (*Z*)/*trans*-Isomer **47c** gebildet (Tabelle 27). Wurde die Reaktion durch rasche Zugabe von ungekühltem Ethanol beendet (Abbruchvariante A), erhielt man bei Überschuß an KHMDS ein Gemisch der drei Isomere mit **46c** als Hauptkomponente (Eintrag 1). Eine sukzessive Verringerung der Basenmenge auf 0.7 Äquivalente führte zu einer nahezu vollständigen Umkehr der Anteile an **45c** und **46c**: Der Gehalt an (*Z*)/*cis*-Isomer **46c** sank von 80 auf 11%, der Anteil an (*E*)/*trans*-Isomer **45c** stieg von 7 auf 89%, und das (*Z*)/*trans*-Isomer **47c** wurde letztlich gar nicht mehr gebildet (Einträge 3–6). Gab man dagegen zum Abbruch der Reaktion Ethanol aus einem auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Tropftrichter langsam zu (Abbruchvariante B), wurde bei Basenüberschuß **45c** bevorzugt und mit 0.7 Äquivalenten sogar ausschließlich gebildet (Einträge 2, 7).

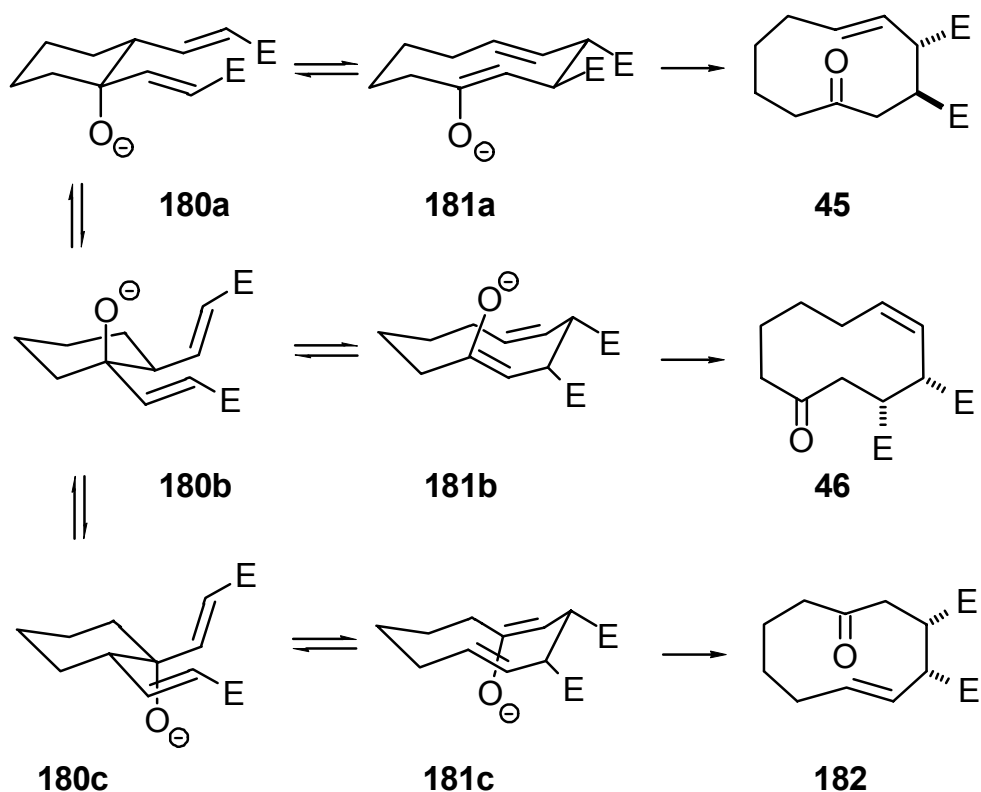
Tabelle 27. Oxy-Cope-Umlagerungen von **43c**^[24j].

Eintrag	KHMDS [Äquiv.]	Abbruch ^[a]	Ausbeute ^[b] (%)	Anteil im Produkt (%)			Umsatz (%)
				45c	46c	47c	
1	1.5	A	68	7	80	13	97
2	1.5	B	71	75	25	–	86
3	1.0	A	59	9	63	28	97
4	0.9	A	64	49	40	11	77
5	0.8	A	73	78	16	6	82
6	0.7	A	63	89	11	–	79
7	0.7	B	60	100	–	–	82

[a] Abbruch bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Zugabe von: A: ungekühltem Ethanol. – B: auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltem Ethanol. – [b] Isolierte Ausbeuten.

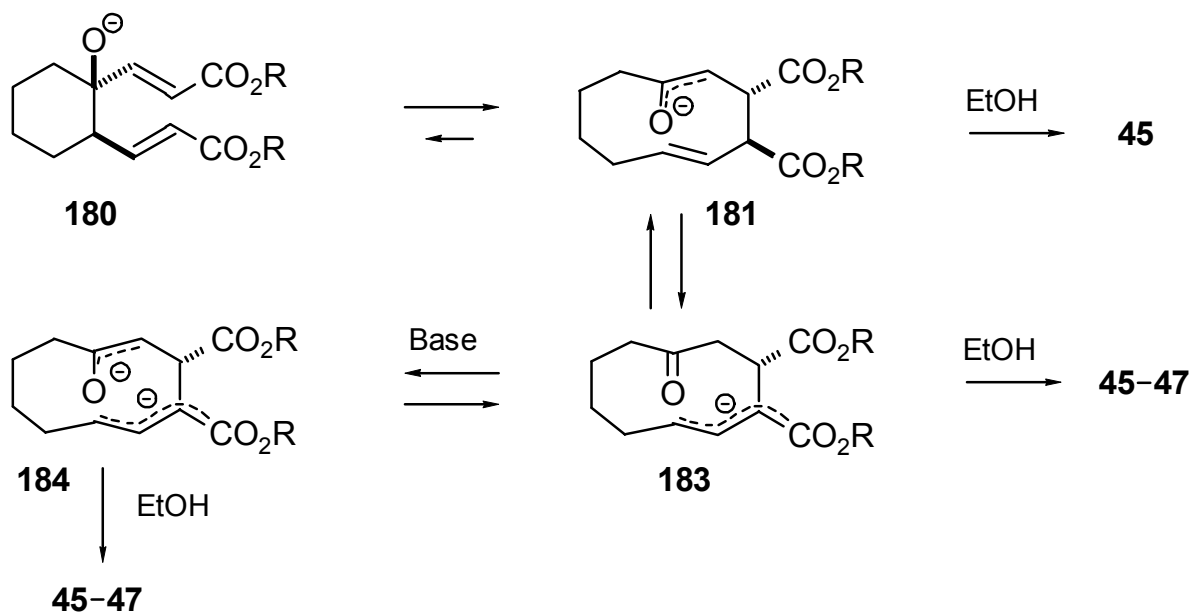
Die Struktur des Isomers **46c** konnte durch eine Röntgen-Strukturanalyse bewiesen werden, während sich die Struktur von **45c** aus umfangreichen spektroskopischen Experimenten und dem Spektrenvergleich mit einem Derivat (**50c**, vgl. Kapitel 5.3.) ergab, von dem ebenfalls eine Röntgen-Strukturanalyse angefertigt wurde. Die Struktur von **47c**, das nur als untrennbares Gemisch mit **45c** erhalten wurde, ließ sich anhand der Verschiebung des Carbonylsignals im ^{13}C -NMR-Spektrum^[86], der Kopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum und theoretischer Überlegungen aufklären. Aus diesen Erkenntnissen ergab sich auch, daß in der Umlagerung des Phenyl-substituierten Cyclohexanols **43a** nach Voigt nicht das (*E*)/*trans*-Isomer **45a**, sondern das (*Z*)/*cis*-Isomer **46a** gebildet wird. Die Bildung der Cyclodecenone **45c–47c** läßt sich auf verschiedene Weise erklären. Die Umlagerung könnte über verschiedene Übergangszustände verlaufen sein (Schema 82): Die sesselförmige Übergangsstruktur **181a** führt zum (*E*)/*trans*-Isomer **45** (Schema 82), die beiden bootförmigen Strukturen **181b** und **181c** zum (*Z*)/*cis*-Isomer **46** bzw. zu einem (*E*)/*cis*-Isomer **182**, welches nicht als Produkt der Umlagerungen beobachtet wurde.

Schema 82.



Die Bildung des (*Z*)/*trans*-Isomers **47** läßt sich damit jedoch nicht erklären. Es wäre aber möglich, daß die verschiedenen Cyclodecenone durch Isomerisierung eines einheitlichen primären Umlagerungsprodukts entstehen. Beispielsweise könnte das Ketoenolat **181** durch einen Protonierungs-Deprotonierungsprozeß zum Esterenolat **183** reagieren (Schema 83). Zwar haben C–H-Bindungen in α -Stellung zu Ketofunktionen allgemein einen niedrigeren pK_s -Wert als solche neben Esterfunktionen^[87], doch wird in **183** das Anion durch die Allylstellung zusätzlich stabilisiert.

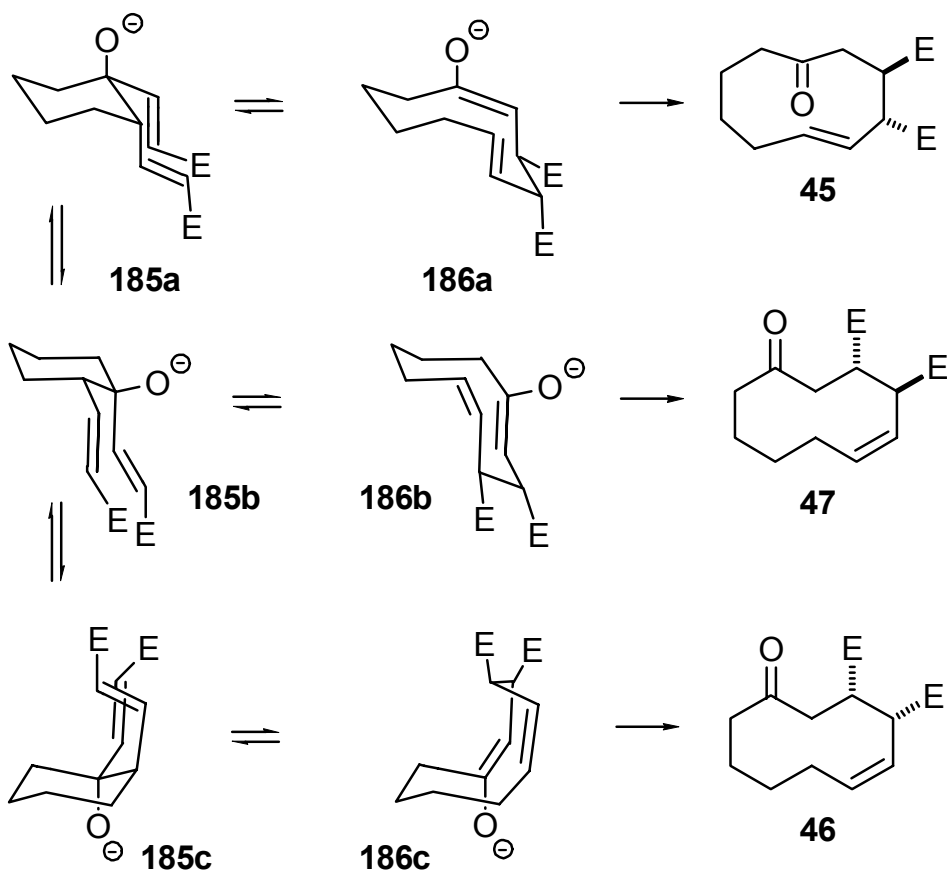
Schema 83.



Bei Zugabe von Ethanol könnte dieses zu den verschiedenen Isomeren **45–47** protoniert werden. Insbesondere bei hohem Basenüberschuß wären auch zweifach deprotonierte Verbindungen wie **184** denkbar.

Schließlich könnte auch eine Isomerisierung der 1,2-Dialkenylcyclohexanole vor der Umlagerung eintreten, denn in Umsetzungen von **43a** wurde der entsprechende Alkohol **179a** mit *cis*-ständigen Alkenylgruppen erhalten (Schema 81). Die Umlagerung dieser *cis*-Cyclohexanole **179** würde über sesselförmige Übergangsstrukturen zu den Cyclodecenonen **45** und **47**, und über bootförmige Übergangsstrukturen zum Isomer **46** führen (Schema 84).

Schema 84.



Außerdem könnte natürlich bei einer *trans/cis*-Isomerisierung des Alkohols **43** vor der Umlagerung auch eine (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung einer Doppelbindung erfolgen, womit zusätzliche Umlagerungswege möglich wären. Im Folgenden werden weitere Versuche zur Klärung des Reaktionsmechanismus beschrieben. Ferner soll diskutiert werden, welcher Reaktionsweg aufgrund der Ergebnisse plausibel erscheint.

5.2. Umlagerung der Alkoxy-carbonyl-substituierten Dialkenylcycloalkanole

Zunächst wurde der Alkohol **43b** mit Methoxycarbonylsubstituenten erstmals in Oxy-Cope-Umlagerungen umgesetzt. Entgegen der Ergebnisse mit dem Di-*tert*-butylester **43c** wurde unabhängig von Basenmenge und Abbruchvariante fast nur das (*Z*)/*cis*-Isomer **46b** erhalten; mit 0.7 Äquivalenten Base und langsamem Abbruch entstand allerdings geringfügig mehr (*E*)/*trans*-Isomer **45b** (Schema 85 und Tabelle 28).

Schema 85.

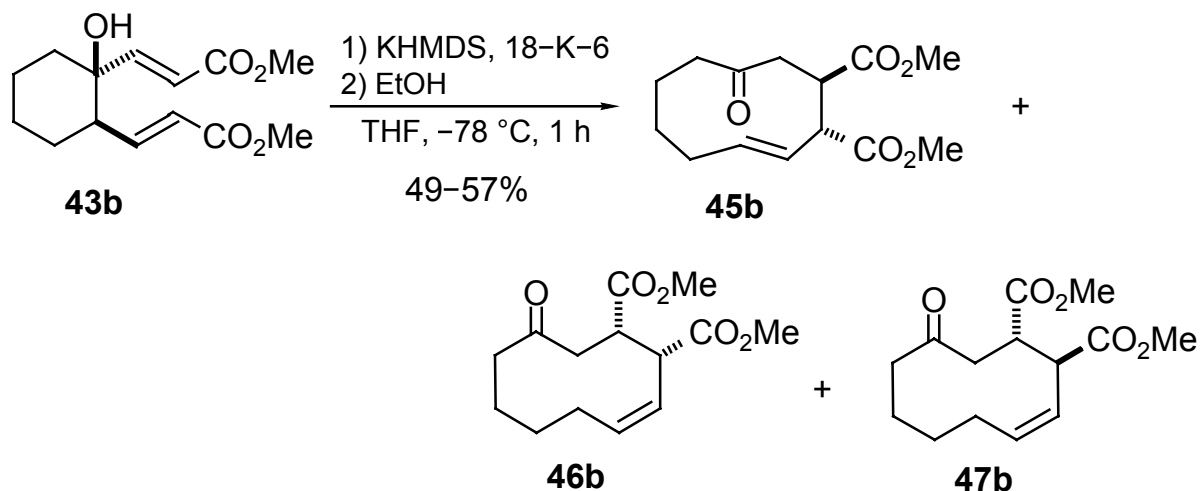


Tabelle 28. Oxy-Cope-Umlagerungen von **43b**.

Eintrag	KHMDS [Äquiv.]	Abbruch ^[a]	Ausbeute ^[b] (%)	Anteil im Produkt (%)			Umsatz (%)
				45b	46b	47b	
1	1.5	A	57	1	98	1	92
2	0.7	B	49	5	93	2	74

[a] Abbruch bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durch Zugabe von: A: ungekühltem Ethanol. – B: auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltem Ethanol. – [b] Isolierte Ausbeuten.

In anderen Versuchsreihen wurde bei konstanter Basenmenge (1.5 Äquivalente) und Abbruch mittels ungekühlten Ethanol der Einfluß der Reaktionszeit auf die Produktselektivität untersucht (Tabelle 29). Die Ausbeuten an den Umlagerungsprodukten unterschieden sich dabei insgesamt kaum von den Experimenten mit einstündiger Reaktionszeit; in Umsetzungen von **43c** wurde aber ein größerer Teil des Ausgangsmaterials zurückgewonnen. Im Fall des Di-*tert*-butylesters **43c** ergab sich nach 5-minütiger Reaktionszeit ausschließlich das (*E*)/*trans*-Isomer **45c**, erst nach längerer Reaktionszeit entstand das übliche Gemisch aus **45c**, **46c** und **47c**, in dem dann wieder **46c** die Hauptkomponente war (Einträge 1–5). Umlagerungen des Dimethylesters **43b** ergaben dagegen bereits nach 5 min ein Produktgemisch, das sich nur marginal von dem nach einstündiger Reaktionszeit erhaltenen unterschied (Einträge 6, 7).

Tabelle 29. Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Umlagerungen von **43b,c**.

Eintrag	Alkohol	Zeit [min]	Ausbeute ^[a] (%)	Anteil im Produkt (%)			Umsatz (%)
				45	46	47	
1	43c	4 ^[b]	58	100	–	–	68
2	43c	5	55	100	–	–	58
3	43c	5	63	88	12	–	69
4	43c	10	53	88	12	–	73
5	43c	30	56	27	63	10	81
6	43b	5	68	–	86	14	93
7	43b	15	67	4	93	3	88

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] 0.7 Äquivalente Base und Abbruch mit gekühltem Ethanol, ansonsten immer 1.5 Äquivalente Base und Abbruch mit ungekühltem Ethanol.

In weiteren Umlagerungen von **43c** wurde die Menge an KHMDS nochmals verringert (Tabelle 30, Einträge 1, 2). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Tabelle 27 wurde dabei ausschließlich das (*E*)/*trans*-Cyclodecenon **45c** gebildet. Trotz der geringen Basenmenge lagen die Ausbeuten im üblichen Rahmen. Offensichtlich wird der Alkohol **43c** nicht nur durch die zugesetzte Stickstoffbase, sondern auch durch das im Zuge der Reaktion entstehende Ketoenolat deprotoniert (vgl. Schema 87, S. 87). Es reichen deshalb schon katalytische Mengen an KHMDS aus, um den üblichen Umsatz zu erzielen. Versuche zur Durchführung der Umlagerung in THF bei höherer Temperatur scheiterten, denn neben Spuren an Ausgangsmaterial und dem (*Z*)/*trans*-Cyclodecenon **47c** wurden nur Zersetzungsprodukte detektiert (Eintrag 3). Führte man die Reaktion dagegen – analog zu späteren Versuchen – in Acetonitril durch, wurde ein Gemisch der Verbindungen **46c** und **47c** im Verhältnis 10 : 1 erhalten (Eintrag 4). Aufgrund späterer Erkenntnisse wurde die Umlagerung dabei durch Zugabe von Essigsäure anstelle von Ethanol gestoppt.

Tabelle 30. Umlagerungen von **43c** mit katalytischen Menge Base bzw. bei –35 °C.

Eintrag	KHMDS [Äquiv.]	T [°C] / t [min]	Abbruch ^[a]	Ausbeute ^[b] (%)	Anteil (%)			Umsatz (%)
					45	46	47	
1	0.4	–78 / 60	B	69	100	–	–	74
2	0.2	–78 / 60	B	53	100	–	–	61
3	1.5	–35 / 20	C	– ^[c]	–	–	–	100
4	1.5 ^[d]	–35 / 20	C	58	–	91	9	100

[a] Abbruch durch Zugabe von: B: auf –78 °C gekühltem Ethanol. – C: ungekühlter HOAc. –

[b] Isolierte Ausbeuten. – [c] Zersetzung. – [d] Reaktion in MeCN statt THF.

Neben Kaliumhexamethyldisilazid wird Kaliumhydrid (KH) häufig als Base in anionischen Oxy-Cope-Umlagerungen verwendet. Zwar berichtete Voigt, daß KH als Base für Umsetzungen der Phenyl-substituierten Alkohole **42a** und **43a** ungeeignet sei, es wurde aber trotzdem in Umlagerungsexperimenten von **43b** und **43c** eingesetzt (Tabelle 31). In einem ersten Versuch mit **43c** konnte nach 20 min bei 0 °C nur eine Zersetzung festgestellt werden (Eintrag 1).

Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgte dagegen kein Umsatz (Eintrag 2). Gab man die Reagentien bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zusammen und erwärmte anschließend auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, wurde trotz Abbruchs mit ungekühltem Ethanol ausschließlich und nahezu quantitativ das (*E*)/*trans*-Isomer **45c** erhalten (Eintrag 3). Unter denselben Bedingungen war auch in Umlagerungen des Dimethylesters **43b** die Ausbeute viel höher als in Umsetzungen mit KHMDS (Eintrag 4). Zwar wurde ein Gemisch der Isomere **45b** und **46b** gebildet, doch war hier das (*E*)/*trans*-Cyclodecenon **45b** das Hauptprodukt. Diese geänderte Produktselektivität könnte entweder an den unterschiedlichen Eigenschaften der Basen, oder an der höheren Temperatur beim Abbruch liegen. In den Versuchen zu den Einträgen 5 und 6 wurde deshalb nach einer Umsetzung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, bevor man die Reaktion stoppte. Bei Abbruch mit gekühltem Ethanol wurde dabei keine Veränderung der Produktzusammensetzung beobachtet, mit ungekühltem Ethanol war im Einklang zu den Versuchen mit KHMDS der Anteil an **45b** verringert.

Tabelle 31. Umlagerungen von **43b,c** mit Kaliumhydrid.

Eintrag	Alk.	KH [Äquiv.]	T [$^{\circ}\text{C}$] / t [min]	Abbruch ^[a] / T [$^{\circ}\text{C}$]	Ausbeute ^[b] (%)	Anteil (%)		
						45	46	47
1	43c	8	0 / 20	B/0	– ^[c]	–	–	–
2	43c	2	$-78 / 60$	A/ -78	– ^[d]	–	–	–
3	43c	2	$-78 / 10 \rightarrow -30 / 10$	A/ -30	94	100	–	–
4	43b	2	$-78 / 10 \rightarrow -30 / 10$	A/ -30	81	78	22	–
5	43b	2	$-78 / 10 \rightarrow -30 / 10$	A/ -78 ^[e]	51	63	36	1
6	43b	2	$-78 / 10 \rightarrow -30 / 10$	B/ -78 ^[e]	66	74	26	–

^[a] Abbruch bei angegebener Temperatur durch Zugabe von: A: ungekühltem Ethanol. – B: auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltem Ethanol. – ^[b] Isolierte Ausbeuten. – ^[c] Zersetzung. – ^[d] Kein Umsatz. – ^[e] Vor Abbruch 40 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt.

Die Gesamtheit dieser Ergebnisse läßt sich am besten mit der Isomerisierung eines primären Umlagerungsprodukts vor der Protonierung gemäß Schema 83 erklären. Demnach bildet sich über eine sesselförmige Übergangsstruktur ein (*E*)/*trans*-Ketoenolat **181**, das durch Deprotonierung des Ausgangsmaterials **43** zum (*E*)/*trans*-Cyclodecenon **45** reagiert. Dieses Produkt kann dann je nach Menge an Base in unterschiedlichem Umfang wieder zu **181** und zum Esterenolat **183** deprotoniert werden. Nach Ergebnissen, die im Folgenden vorgestellt werden (Kapitel 5.3.), sollte das (*E*)/*trans*-Isomer das thermodynamisch bevorzugte Produkt sein. Deshalb tritt bei langsamer, thermodynamisch kontrollierter Protonierung des Esterenolats **183** mit *tert*-Butoxycarbonylsubstituenten überwiegend eine Protonierung zu **45c** ein, bei schnellem Abbruch bilden sich kinetisch kontrolliert das (*Z*)/*cis*-Isomer **46c** und in geringerem Umfang das (*Z*)/*trans*-Isomer **47c**. Die Bildung des Esterenolats **183** erfolgt bei **43c** langsamer als die Umlagerung des Kaliumalkoxids **180** zum Ketoenolat **181** mit anschließender Protonierung zu **45c**, so daß bei kurzer Reaktionszeit kaum eine Isomerisierung des Cyclodecenons **45c** beobachtet wird. Beim Dimethylester **43b** ist dagegen einerseits die Bildung von **183** relativ zur Umlagerung von **180** zu **181** wegen des geringeren sterischen Anspruchs der Methoxycarbonylgruppe beschleunigt, und **46b** wird deshalb auch bei kurzer Reaktionszeit als Hauptprodukt erhalten.

Andererseits wird das Isomer **46b** durch die *cis*-Stellung der kleineren Estergruppen weniger destabilisiert, so daß **46b** auch bei langsamer Protonierung von **183** bevorzugt gebildet wird. Die bevorzugte Bildung der Cyclodecenone **45** in den Umlagerungen mit KH liegt dann zum einen daran, daß bei höherer Temperatur allgemein das thermodynamisch stabilste Isomer in höherem Maße erhalten wird. Zum anderen tritt nach weiteren Ergebnissen aufgrund der Eigenschaften der Base hier die Deprotonierung zu **183** nicht (**43c**) bzw. nur in geringem Umfang (**43b**) ein. Die Bildung von **46c** als Hauptprodukt der Umlagerung in Acetonitril bei -35 °C könnte einerseits an der höheren Polarität des Lösungsmittels liegen. Andererseits kann Acetonitril unter den Reaktionsbedingungen deprotoniert werden (pK_s -Wert: 25)^[87] und so als im Vergleich zu KHMDs und zum Cyclodecenon-Anion sterisch anspruchslosere Base die Bildung des Esterenolats **183** begünstigen. Durch Verwendung von Essigsäure als Abbruchsreagenz wird außerdem die abschließende Protonierung forciert, und die Bildung des kinetisch bevorzugten Produkts **46c** ist deshalb nicht erstaunlich.

Um die Möglichkeit einer Isomerisierung der Cyclodecenone zu untersuchen, wurden auch schon in früheren Arbeiten^[24j] isolierte Cyclodecenone den Bedingungen ihrer Bildung ausgesetzt (Tabelle 31). Hierbei wurden zwar Cyclodecenongemische erhalten, allerdings in den Tieftemperaturexperimenten zusätzlich der Alkohol **43** (Einträge 1, 3–5). Die Irreversibilität der anionischen Oxy-Cope Umlagerung, die lange Zeit außer Frage stand^[23a], ist damit wohl erstmals widerlegt. Das Gleichgewicht liegt im Fall des Di-*tert*-butylesters **45c** weiter auf der Alkoxidseite als beim Dimethylester **46b** (Eintrag 1 vs. 5). Möglicherweise spielen also sterische Gründe bei der Reversibilität dieser Reaktion eine Rolle. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß auch bei Isomerisierungsversuchen von **46c** deutlich weniger Alkohol als im Fall von **45c** gebildet wird (Eintrag 1 vs. 3, 4). Bei Temperaturerhöhung auf 0 °C verschiebt sich das Gleichgewicht ganz auf die Ketoenolatseite (Eintrag 2). Damit läßt sich begründen, warum bei Umlagerungen mit KH bei -30 °C der Umsatz vollständig und die Ausbeute an den Cyclodecenonen höher waren (vgl. z. B. Tabellen 27 und 31). Im Fall des (*E*)/*trans*-Cyclodecenons **45c** kommt es je nach Reaktionsbedingungen zu einer Isomerisierung zu **46c** und **47c** in unterschiedlichem Ausmaß (Einträge 1, 2), dagegen wird bei Verwendung der (*Z*)/*cis*-Cyclodecenone **46b,c** das Cyclodecenon **45** nur in minimalem Umfang neben deutlichen Anteilen an **47** erhalten (Einträge 3–5).

Tabelle 31. Isomerisierung der Cyclodecenone **45** und **46**.

Eintrag	Cyclodecenon	T [°C]/ t [h]	Abbruch ^[a]	Ausbeute ^[b] (%)	Anteil (%)			Alkohol 43 (%)
					45	46	47	
1	45c	$-78 / 6$	B	51	45	37	18	14
2	45c ^[24j]	$-78 \rightarrow 0 / 6$	A	87	58	25	17	–
3	46c	$-78 / 4$	A	39	1	84	15	Spur
4	46c	$-78 / 4$	B	42	–	82	18	Spur
5	46b	$-78 / 3.5$	A	40	4	84	12	2

[a] Abbruch durch Zugabe von: A: ungekühltem Ethanol. – B: auf -78 °C gekühltem Ethanol. – [b] Isolierte Ausbeuten.

Insgesamt kann mit diesen Resultaten die Isomerisierung der Cyclodecenone nach der Umlagerung nicht bewiesen werden, denn aufgrund der Reversibilität der Oxy-Cope-Umlagerung könnte die Bildung von **46** und **47** aus **45**, bzw. von **45** und **47** aus **46** auch über eine Rückreaktion zum Alkoxid **180** mit anschließender Umlagerung über einen anderen Übergangszustand oder eine Isomerisierung des Alkoxids vor der anschließenden Umlagerung verlaufen sein (vgl. Schemata 82–84).

Deshalb wurden Versuche unternommen, die Reaktion mit deuterierten Abbruchreagentien zu stoppen. Nach den oben geäußerten Überlegungen sollte sich dann in den Umlagerungsprodukten Deuterium sowohl in α -Stellung zur Ketofunktion, als auch – besonders bei den Isomeren **46** und **47** – in α -Stellung zur Esterfunktion befinden. Zunächst wurden aussagekräftige Versuche wiederholt und zum Abbruch $[D_6]$ -Ethanol und 5 min später D_2O zugegeben (Schema 86 und Tabelle 32). Hierbei ergaben sich meist dieselben Ausbeuten an den Cyclodecenonen und dieselbe Produktzusammensetzung wie in den jeweiligen früheren Experimenten.

Schema 86.

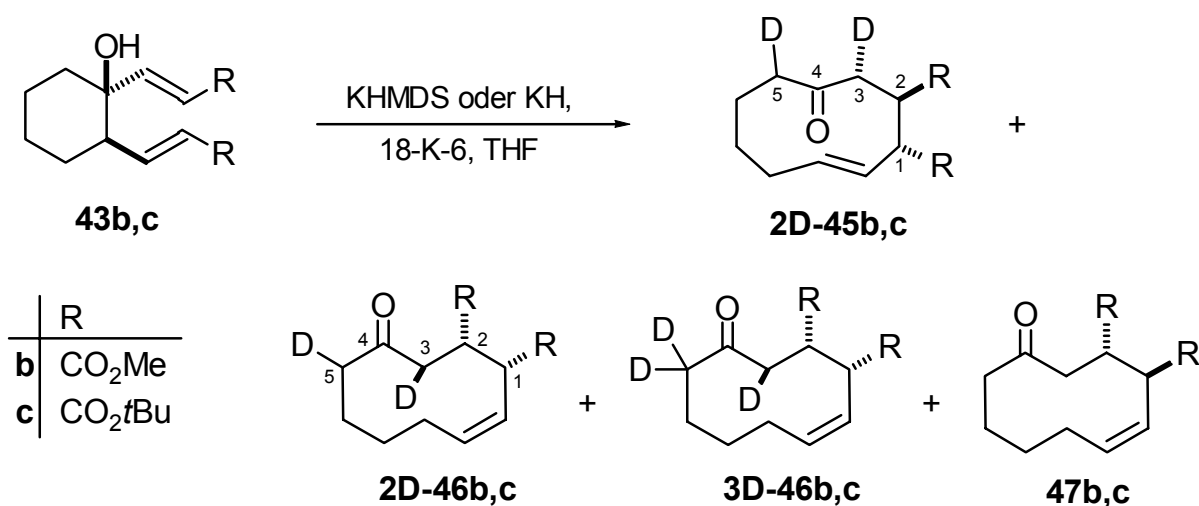


Tabelle 32. Abbruch der Umlagerung von **43b,c** mit $[D_6]$ -Ethanol.

Eintrag	Alk.	Base (Äquiv.)	T [°C]/ t [min]	Abbruch ^[a]	Ausb. ^[b] (%)	Anteil (%)			Umsatz (%)
						2D-45	2D-46	47	
1	43c	KHMDS (1.5)	-78/60	A	68	32	57 ^[c]	11	n. best.
2	43c	KHMDS (1.5)	-78/60	B	57	37	55 ^[c]	8	91
3	43c	KHMDS (1.5)	-78/5	A	70	93	7 ^[c]	–	87
4	43c	KHMDS (0.7)	-78/60	B	59	100	–	–	76
5	43c	KH (2)	-30/10	A	89	100	–	–	100
6	43b	KHMDS (1.5)	-78/60	A	47	1	98 ^[c]	1	n. best.
7	43b	KHMDS (1.5)	-78/5	A	55	3	94 ^[c]	3	n. best.
8	43b	KH (2)	-30/10	A	78	93	7	–	100

n. best. = nicht bestimmt. – ^[a] Abbruch durch Zugabe von: A: ungekühltem $[D_6]$ -Ethanol. – B: auf -78 °C gekühltem $[D_6]$ -Ethanol. – ^[b] Isolierte Ausbeuten. – ^[c] Gemische aus **2D-46** und **3D-46**.

Allerdings wurde beim Substrat **43c** und überschüssiger Menge an KHMDS kaum ein Unterschied zwischen einem Abbruch mit gekühltem oder ungekühltem Ethanol festgestellt (Einträge 1, 2 vs. Tabelle 27, Einträge 1, 2). In der Umlagerung von **43b** mit KH wurde außerdem das Cyclodecenon **45b** deutlich selektiver als im früheren Versuch gebildet (Eintrag 8 vs. Tabelle 31, Eintrag 4). ^1H NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der Produkte **45** und **46** ergaben keine Anzeichen einer Deuterierung in α -Stellung zur Esterfunktion (Position 1); über das Isomer **47** konnte aufgrund der geringen Anteile in den Gemischen keine Aussage getroffen werden. Stattdessen waren mindestens zwei, bei Verbindung **46** teilweise sogar drei Protonen in α -Stellung zur Ketofunktion gegen Deuterium ausgetauscht. Da das Entstehen der entsprechenden, in α -Stellung zur Ketofunktion mehrfach deprotonierten Verbindungen auszuschließen ist, müssen sich **2D-45** und **2/3D-46** auf folgendem Weg gebildet haben: Bei Zugabe des $[\text{D}_6]$ -Ethanol lagen wahrscheinlich Cyclodecenone, ihre Ketoenolate und teilweise auch überschüssiges KHMDS bzw. KH vor. Durch Deuterierung dieser Verbindungen entstand Ethanolat, das die Cyclodecenone erneut zu den jeweiligen Ketoenolaten deprotonierte. Diese wurden dann durch $[\text{D}_6]$ -Ethanol nochmals deuteriert. In weiteren Experimenten wurde deshalb deuterierte Essigsäure zum Abbruch verwendet, da mit dieser Reagenz die Anionenkonstellation des Reaktionsgemischs genau fixiert werden sollte. Auch hier ähnelten die Ausbeuten und die Produktzusammensetzungen weitgehend den früheren Versuchen (Tabelle 33).

Tabelle 33. Abbruch der Umlagerung von **43b,c** mit $[\text{D}_4]$ -Essigsäure.

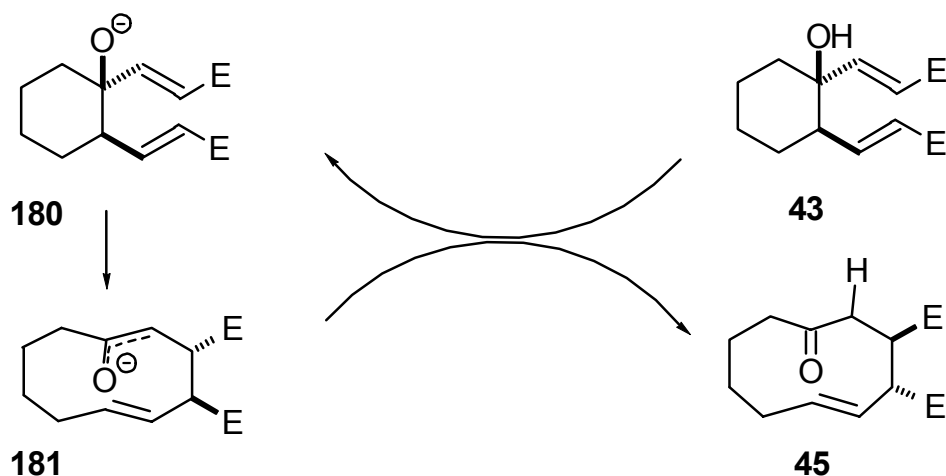
Eintrag	Alk.	Base (Äquiv.)	T [°C]/ t [min]	Abbruch ^[a]	Ausb. ^[b] (%)	Anteil (%)			Umsatz (%)
						45	46	47	
1	43c	KHMDS (1.5)	-78/60	C	68	61 ^[c]	34 ^[d]	5	n. best.
2	43c	KH (2)	-30/20	C	90	100	–	–	100
3	43c	KH (0.4)	-30/40	C	90	100	–	–	100
4	43b	KHMDS (1.5)	-78/60	C	54	–	>98 ^[e]	–	n. best.
5	43b	KH (2)	-30/20	C	74	93	7	–	100
6	43b	KH (0.4)	-30/50	C	78	96	4	–	100

n. best. = nicht bestimmt. – ^[a] Abbruch durch Zugabe von: C: ungekühlter $[\text{D}_4]$ -Essigsäure. – ^[b] Isolierte Ausbeuten. – ^[c] 3-H zu 60% deuteriert. – ^[d] 3-H zu 50% deuteriert. – ^[e] 3-H zu 20% deuteriert.

Ausnahmen betrafen die Umlagerung von **43b** mit KH (Eintrag 5), in der die Selektivität für die Bildung von **45b** erneut erhöht war, und die Umlagerung von **43c** mit KHMDS, in der **45c** statt **46c** als Hauptprodukt gebildet wurde (Eintrag 1). In Umlagerungen mit zwei Äquivalenten KH wurden in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der Produkte nicht einmal Spuren einer Deuterierung beobachtet (Einträge 2, 5); ein D-NMR-Spektrum der auf diese Weise erhaltenen Verbindung **45c** zeigte kleinste Mengen Deuterium in 3-Position (zur Numerierung der Cyclodecenone siehe Schema 86). Offensichtlich wird nur ein geringer Teil des KH zur Initiierung der Umlagerung durch Deprotonierung der Alkohole **43** zu **180** benötigt (Schema 87). Diese Alkoxidspuren lagern sich zum Ketoenolat **181** um, das wiederum den Alkohol zum Alkoxid deprotoniert. Deshalb liegt bei Zugabe der Essigsäure neben nicht umgesetztem KH nur der kleinste Teil der Cyclodecenone als Ketoenolat vor und kann deuteriert werden.

Analog zu den in Tabelle 30 zusammengefaßten Umlagerungen mit katalytischen Mengen KHMDS reichen also schon substöchiometrische Mengen an KH zum vollständigen Umsatz aus (Tabelle 33, Einträge 3, 6).

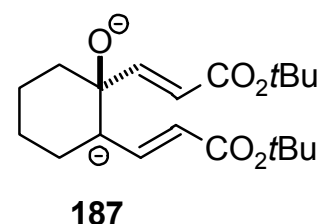
Schema 87.



Obwohl in Umsetzungen mit KHMDS ein Überschuß an Base verwendet wurde (Einträge 1, 4), waren die gebildeten Cyclodecenone in 3-Position zwar in deutlichen Anteilen, aber doch nicht vollständig deuteriert. Auch hier scheint also nur ein Teil der Base in die Reaktion eingegriffen zu haben, allerdings ist dieser Anteil aufgrund der Homogenität der Reaktionsmischung deutlich höher (KH wurde als unlöslicher Feststoff, KHMDS als Lösung eingesetzt).

Um den Mechanismus nach Schema 87 zu belegen, wurde abschließend versucht, durch H-D-Austausch mit $[D_4]$ -Methanol die Hydroxyfunktion der Alkohole **43b,c** zu deuterieren und diese Alkohole dann mit KH umzusetzen. Würden dann die Ketoenolate **181** durch „Dedeuterierung“ der Alkohole zu den Cyclodecenonen **45** reagieren, müßte Deuterium in hohem Maße in 3-Position zu finden sein. In der Praxis ließ sich dies aber nicht bestätigen: In den auf diese Weise gebildeten Cyclodecenonen **45b,c** konnte anhand der 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren keine Deuterierung festgestellt werden. Trotzdem ist der vorgeschlagene Mechanismus wahrscheinlich; vermutlich gelang lediglich der H-D-Austausch der Alkohole nicht. Diese haben nämlich schon in fehlgeschlagenen Versuchen zur Veretherung mit Natriumhydrid und Benzylbromid^[24i] gezeigt, daß ihre Hydroxyfunktion sehr unreaktiv ist.

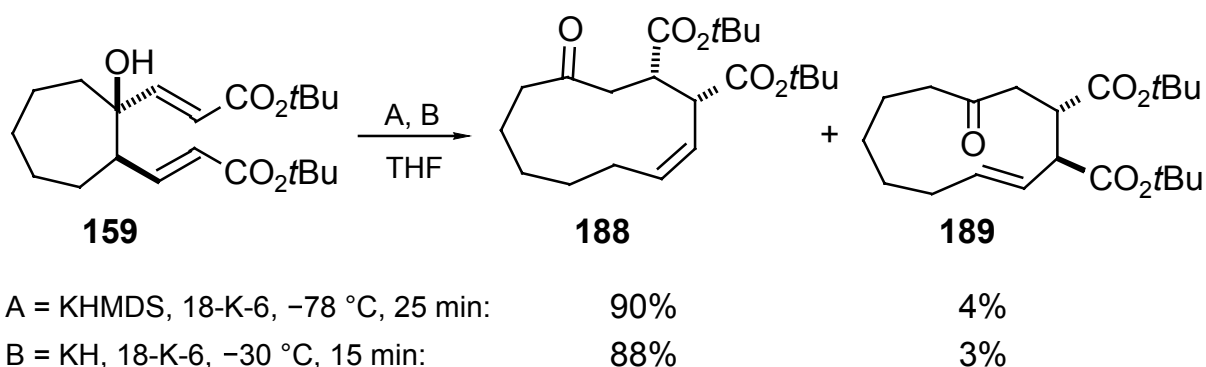
Der Bildungsweg der Cyclodecenone **45–47** über ein Esterenolat **183** konnte also weder durch die Isomerisierungsversuche noch durch die Deuterierungsexperimente bewiesen werden (Schema 83); aufgrund des Fehlens einer Deuterierung in 1-Position kann sogar zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs kein Esterenolat vorgelegen haben. Auf der anderen Seite muß entweder eine Isomerierung des Ausgangsmaterials, oder aber des Umlagerungsproduktes eingetreten sein, denn mit dem Modell der unterschiedlichen Übergangsstrukturen kann die beobachtete Abhängigkeit von der Art und Menge an Base nicht erklärt werden (vgl. Schema 82). Zur Isomerisierung der Alkohole müßte aber intermediär ein Dianion des Typs **187** existieren, dessen Bildung gegenüber der Bildung eines Esterenolats **183** unwahrschein-



lich ist. Bei einer Isomerisierung der Alkohole vor der Umlagerung wäre außerdem zu erwarten, daß zumindest Spuren der entsprechenden *cis*-1,2-Dialkenylcyclohexanole oder doppelbindungsisomerisierter Alkohole im Rohprodukt der Umlagerungen beobachtet werden. Weiterhin läßt sich ein im Abschnitt 5.3. vorzustellendes Ergebnis der Umlagerungen von **43c** in Gegenwart von Benzylhalogeniden nur schwer mit einer Isomerisierung der Alkohole erklären. Als Quintessenz der Umlagerungsversuche und Überlegungen wird deshalb der oben vorgeschlagene Reaktionsweg über ein Esterenolat **183** dahingehend modifiziert, daß **183** nur intermediär in minimaler Konzentration gebildet und schon unter den Reaktionsbedingungen zu den verschiedenen Cyclodecenonen **45–47** protoniert wird. Das einzige, dieser These widersprechende Ergebnis ist die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von den Abbruchbedingungen (Tabelle 27, Einträge 1, 2), die mit einer kinetisch oder thermodynamisch kontrollierten Protonierung von **183** erklärt wurde. Diese Beobachtung muß aber selbst in Frage gestellt werden, denn in späteren Versuchen (z. B. Tabelle 32, Einträge 1, 2) konnte die Abhängigkeit von der Temperatur des Abbruchreagenz Ethanol nicht reproduziert werden. Letztlich bleibt aber noch Raum für andere Thesen, z. B. ein Zusammenspiel mehrerer Faktoren; ein eindeutiger Beweis konnte mit den gewählten Mitteln und Methoden nicht erbracht werden.

Umlagerungen des Cycloheptanols **159** ergaben schließlich die Cycloundecenone **188** und **189** (Schema 88). Unabhängig von der Base KH oder KHMDS waren in beiden Versuchen Ausbeute und Produktzusammensetzung ähnlich: Auch bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt im Gegensatz zu Reaktionen der Cyclohexanole **43** das Alkoxid-Ketoenolat-Gleichgewicht ganz auf der Enolatseite, so daß der Umsatz auch unter den Bedingungen A vollständig ist und die Ausbeuten an den Cycloundecenonen über 90% liegen. Außerdem wird selbst mit KH bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, das im Fall des Cyclohexanols **43c** eine selektive Bildung des (*E*)/*trans*-Cyclodecenons **45c** bewirkte, fast nur das (*Z*)/*cis*-Isomer **188** gebildet.

Schema 88.



Die Produktselektivität der anionischen Oxy-Cope-Umlagerungen solcher 1,2-Dialkenylcycloalkanoole hängt offensichtlich entscheidend von der Ringgröße ab: Nach Voigt^[24i] wird in Reaktionen des Cyclopentanol **42c** selektiv das (*E*)/*trans*-Cyclononenon **44c** gebildet (Schema 81), das Cyclohexanol **43c** reagiert je nach Bedingungen bevorzugt zum (*E*)/*trans*-Cyclodecenon **45c** oder (*Z*)/*cis*-Cyclodecenon **46c**, und aus dem Cycloheptanol **159** entsteht fast ausschließlich das (*Z*)/*cis*-Cycloundecenon **188**.

5.3. Umlagerungen in Gegenwart von Benzyl- oder Silylhalogeniden

Bereits in früheren Arbeiten^[24j] wurden Oxy-Cope-Umlagerungen des Alkohols **43c** in Gegenwart von Benzylhalogeniden durchgeführt und benzylierte Cyclodecenone erhalten. Die Umlagerung der Alkoxide zu den Ketoenolaten erfolgt also um einiges schneller als die Reaktion der Alkoxide mit den Benzylhalogeniden zu Benzylethern. In Reaktionen mit dem Chlorid wurde das 5-Benzylcyclodecenon **50c** neben geringen Mengen des unbenzylierten Produkts **45c** erhalten; die Struktur von **50c** konnte durch eine Röntgen-Strukturanalyse abgesichert werden (Schema 89 und Tabelle 34, Eintrag 1). Mit Benzylbromid wurde dagegen ein untrennbares Gemisch aus einem weiteren Benzylcyclodecenon **51c** und einem zweifach benzylierten Produkt **52c** gebildet, denen die angegebenen Strukturen aufgrund ihrer NMR-Spektren zugewiesen wurden (Eintrag 3). Um reines Cyclodecenon **51c** zu gewinnen, wurde in dieser Arbeit eine Umlagerung mit Benzylbromid und substöchiometrischer Menge an Base durchgeführt (Eintrag 4). Im Gegensatz zum früheren Experiment unterblieb so die Bildung von **52c**, stattdessen wurde bei unvollständigem Umsatz auch das 5-Benzylcyclodecenon **50c** erhalten. Das Cyclodecenon **51c** konnte für eine Röntgen-Strukturanalyse kristallisiert werden (Abb. 2). Die Bildung der verschiedenen Produkte wird vermutlich gemäß Schema 90 erfolgen: Als primäres Umlagerungsprodukt entsteht das Ketoenolat **181**, das entweder durch Deprotonierung des Ausgangsmaterials **43** zum Cyclodecenon **45** reagiert, oder in Gegenwart von Benzylbromid teilweise oder vollständig zum Benzylcyclodecenon **51** alkyliert wird. Durch Deprotonierung von **45** entstehen die Ketoenolate **181** und **193**. Bei der Alkylierung von **181** zum 3-Benzylcyclodecenon **51** treten in höherem Maße sterische Effekte auf, und Benzylchlorid ist hierzu offensichtlich nicht reaktiv genug. Deshalb kann **45** mit Benzylbromid zu **51** und mit dem Chlorid nur zu **50** alkyliert werden. Bei Basenüberschuß und Verwendung des Bromids tritt darüber hinaus eine zweite Deprotonierung und Benzylierung zum Dibenzylcyclodecenon **52** ein.

Schema 89.

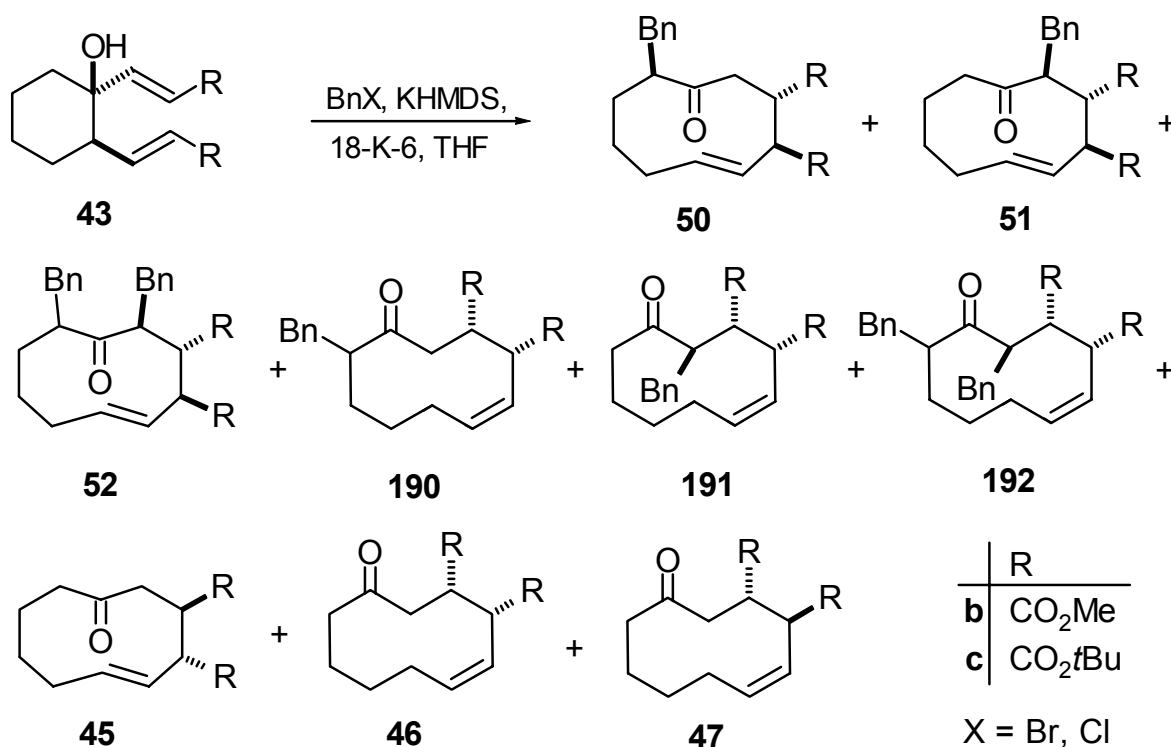
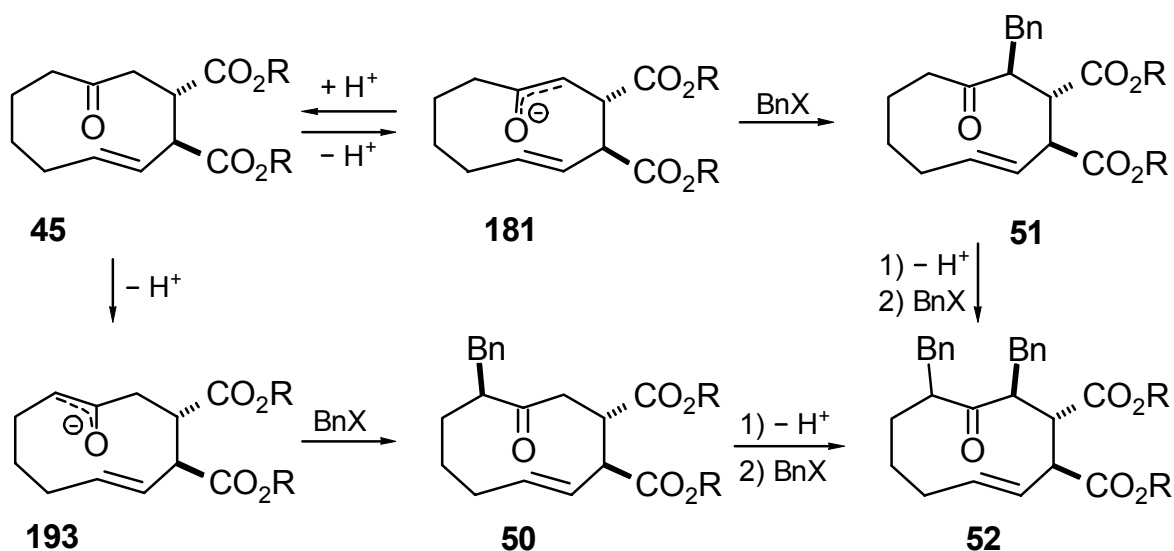


Tabelle 34. Umlagerung der Alkohole **43b,c** in Gegenwart von Benzylhalogeniden.

Eintrag	Alkohol	KHMDS [Äquiv.]	BnX [Äquiv.]	T [°C] / t [h]	Ausbeute (%)									Umsatz (%)
					50	51	52	190	191	192	45	46	47	
1	43c ^[24j]	1.5	2.0 / Cl	-78→25 / 20	79	–	–	–	–	–	16	–	–	100
2	43c	1.5	2.0 / Cl	-78 / 6	55	3	–	1	–	–	6	–	–	100
3	43c ^[24j]	1.7	2.0 / Br	-78→25 / 19	–	55	34	–	–	–	–	–	–	100
4	43c	0.9	2.0 / Br	-78→25 / 18	9	27	–	–	–	–	11	–	–	64
5	43c	1.2	0.9 / Br	-78 / 3	14	36	–	23	–	–	13	3	2	100
6	43c	1.2	0.9 / Br	-78→25 / 14.5	31	36	–	–	–	–	13	–	–	100
7	43c	1.2	0.9 / Br	-78 / 3 ^[a]	52	19	–	–	9	–	–	–	–	100
8	43c	1.2	0.9 / Br	-78→25 / 16 ^[a]	56	6	–	–	–	–	31	–	–	100
9	43b	1.5	2.0 / Cl	-78→25 / 17	4	–	–	–	4	1	4	2	1	100
10	43b	1.5	2.0 / Br	-78→25 / 17	30	13	16	–	–	17	–	–	–	100
11	43b	1.2	2.0 / Br	-78→25 / 19.5	37	19	–	–	–	–	17	–	–	100
12	43b	1.2	0.9 / Br	-78→25 / 16.5	45	10	–	–	–	2	17	–	–	100
13	43b	1.2	0.9 / Br	-78 / 6	43	6	–	–	–	3	27	–	–	100
14	43b	1.2	0.9 / Br	-78→25 / 16 ^[a]	–	–	–	46	5	–	25	8	–	100
15	43b	1.2	0.9 / Br	-78 / 6 ^[a]	–	–	–	43	18	–	25	6	–	100

[a] Erst KHMDS, dann 20–25 min später Benzylbromid zugesetzt.

Schema 90.



Weitere Versuche sollten klären, ob die Benzylierungen bereits bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eintreten oder erst bei höheren Temperaturen. Bei Abbruch der Reaktion mit Benzylchlorid bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ergaben sich die Produkte **45c** und **50c** in geringerer Ausbeute, außerdem wurden Spuren des (*Z*)/*cis*-Isomers von **50c**, **190c**, und des 3-Benzylcyclodecenons **51c** gebildet (Eintrag 2). Schließlich wurden mehrere Versuche mit substöchiometrischen Mengen an Benzylbromid und leichtem Überschuß an Base durchgeführt (Einträge 5–8). Nach drei Stunden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erhielt man das 3-Benzylcyclodecenon **51c**, das 5-Benzylcyclodecenon **50c** und sein (*Z*)/*cis*-Isomer **190c**, sowie ein Gemisch der unbenzylierten Produkte **45c–47c** (Eintrag 5). Ließ man die Reaktionsmischung dagegen auf Raumtemperatur erwärmen, wurden ausschließlich die (*E*)/*trans*-Formen gebildet (Eintrag 6). Die Ausbeute an dem 3-Benzylcyclodecenon **51c** war dabei identisch, die Ausbeute an dem 5-Benzylcyclodecenon **50c** entsprach ungefähr der Summe der Ausbeuten an den 5-Benzylcyclodecenonen **50c** und **190c** im Tieftemperaturexperiment (31 vs. 14% + 23 = 37%). Offensichtlich kommt es also bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zur Isomerisierung des benzylierten (*E*)/*trans*-Cyclodecenons **50c** zum (*Z*)/*cis*-konfigurierten Produkt oder zur Isomerisierung des (*E*)/*trans*-Cyclodecenons **45c** vor der Benzylierung; bei Temperaturanstieg entstehen dann wieder die (*E*)/*trans*-Isomere. Dies belegt, daß die Bildung der (*E*)/*trans*-Isomere thermodynamisch bevorzugt ist. Der unterschiedliche Anteil an den 5-Benzylcyclodecenonen in Umlagerungen mit 0.9 oder 2.0 Äquivalenten Benzylbromid und verschiedenen Mengen KHMDS spricht dafür, daß nur bei hoher Konzentration an Alkylierungsmittel und Base die Benzylierung des primär gebildeten Ketoenolats **181** zu **51** erfolgreich mit der Protonierung zu **45** konkurriert (Schema 90). Bildet sich aber erst einmal **45**, kann mit Benzylbromid eine Alkylierung zu **50** und **51** eintreten. Um diese primäre Benzylierung des Ketoenolats **181** zu vermeiden, wurde das Alkylierungsmittel in den Versuchen zu den Einträgen 7 und 8 in Tabelle 34 erst einige Zeit nach der Base zugesetzt. In Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus wurde so fast nur (Eintrag 8) oder zumindest bevorzugt (Eintrag 7) das 5-Benzylcyclodecenon **50c** erhalten, wobei im Tieftemperaturexperiment erneut auch (*Z*)/*cis*-Isomere gebildet wurden. Die direkte (*E*)/*trans*-(*Z*)/*cis*-Isomerisierung dieser benzylierten Cyclodecenone wird als viel wahrscheinlicher als eine Abfolge aus Rückreaktion zu den entsprechenden benzylierten Alkoholen, Isomerisierung und erneuter Umlagerung angesehen.

Deshalb stützen diese Ergebnisse die in Kapitel 5.2. dargelegten Überlegungen bezüglich der Bildung der Cyclodecenone **45–47** unter verschiedenen Bedingungen. In den Umlagerungen des Dimethylesters **43b** ergaben sich abweichende Ergebnisse. Mit Benzylchlorid wurde ein komplexes Produktgemisch in 16% Gesamtausbeute erhalten; der Rest muß sich zersetzt haben (Eintrag 9). Mit Überschuß an Benzylbromid und 1.5 Äquivalenten KHMDS wurde im Gegensatz zur Reaktion des Alkohols **43c** das 5-Benzylcyclodecenon **50b** als Hauptprodukt erhalten, und anstelle der Dibenzylverbindung **52c** in 34% Ausbeute ein Gemisch aus **52b** und dem (*Z*)/*cis*-Isomer **192b** in insgesamt 33% Ausbeute gebildet (Eintrag 10 vs. 3). Reduzierte man die Menge an Base, unterblieb die zweifache Benzylierung (Eintrag 11), wobei man ebenfalls **50b** als Hauptprodukt erhielt. Wurden zusätzlich nur substöchiometrische Mengen an Benzylbromid eingesetzt, war die Selektivität für die Bildung von **50b** nochmals erhöht, unerwarteterweise isolierte man allerdings auch Spuren des Dibenzylcyclodecenons **192b** (Eintrag 12). Dasselbe Ergebnis wurde erzielt, wenn die Reaktion nach sechs Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgebrochen wurde (Eintrag 13). Im Gegensatz zu den Versuchen mit **43c** entstanden unter diesen Bedingungen nicht die (*Z*)/*cis*-Isomere (Einträge 12, 13 vs. 5, 6). Wurde dagegen das Benzylbromid erst einige Zeit nach der Base zugesetzt, bildeten sich neben den unbenzylierten Cyclodecenonen **45b** und **46b** nur die (*Z*)/*cis*-Isomere der 5-Benzyl- und 3-Benzylcyclodecenone (Eintrag 14).

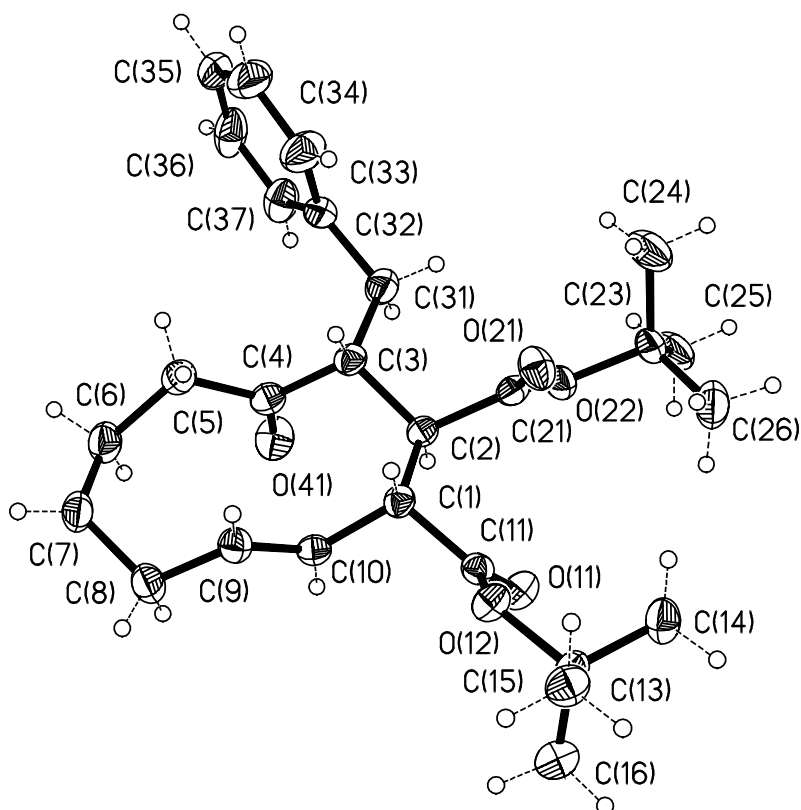


Abb. 8. Molekülstruktur von **51c** im Kristall, $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_5$, orthorhombische Kristalle der Raumstruktur $\text{Pna}2_1$, $Z = 4$, Elementarzelle $a = 1154.7(10)$, $b = 1123.4(10)$, $c = 1953.7(10)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, Volumen: $2.534(3)$ nm³, Kristallgröße $1.00 \times 1.00 \times 0.50$ mm. Bindungslängen und Winkel siehe Anhang „Röntgenographische Daten“.

Dabei waren die Ergebnisse unabhängig davon, ob die Reaktion bei Raumtemperatur oder bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgebrochen wurde (Eintrag 15). Die Verhältnisse zwischen den 3-Benzyl- und 5-Benzylprodukten differierten in diesen Versuchen kaum von den vorangegangenen Umlagerungen (Einträge 14, 15 vs. 12, 13). Als Unterschied zu den Versuchen mit dem Alkohol **43c** kann festgehalten werden, daß zum einen das Verhältnis zwischen 3-Benzyl- und 5-Benzylcyclodecenonen hier nicht von der Reihenfolge der Zugabe von Base und Alkylierungsmittel abhängt. Wahrscheinlich erfolgt im Fall der Dimethylester die Protonierung des primär gebildeten Ketoenolats **181** zu **45b** rascher als die direkte Alkylierung zu **51b**, so daß die Bildung der benzylierten Produkte ausschließlich auf einer erneuten Deprotonierung der Cyclodecenone beruht. Zum anderen entscheidet hier nicht die Temperatur beim Abbruch der Reaktion, sondern die Reihenfolge der Reaktandenzugabe darüber, ob die (*Z*)/*cis*-Isomere oder die (*E*)/*trans*-Isomere gebildet werden. In Gegenwart von Benzylbromid wird offensichtlich das primär gebildete (*E*)/*trans*-Cyclodecenon **45b** benzyliert, bevor es zur (*Z*)/*cis*-konfigurierten Verbindung **46b** reagieren kann, und es erfolgt keine Isomerisierung der benzylierten Produkte. Bei verzögerter Zugabe des Bromids sollte dagegen das zunächst gebildete (*E*)/*trans*-Cyclodecenon **45b** gemäß den Ergebnissen in Abschnitt 5.2. fast vollständig zum (*Z*)/*cis*-Cyclodecenon **46b** isomerisiert worden sein, bevor die Benzylierung eintrat. Die gebildeten (*Z*)/*cis*-konfigurierten Produkte **190b** und **191b** können dann ebenfalls nicht mehr isomerisiert werden. Dieses Unvermögen zur Isomerisierung nach erfolgter Benzylierung läßt sich damit erklären, daß zu diesem Zeitpunkt keine Basen mehr im Reaktionsgemisch vorhanden waren, die die Cyclodecenone in α -Stellung zur Esterfunktion deprotonieren könnten (vgl. Schema 83, Abschnitt 5.2.). Da aber weniger Benzylbromid als KHMDS verwendet wurde, müssen unbekannte Protonenquellen die überschüssige Base verbraucht haben.

Versetzt man Ketoenolate mit Silylchloriden, entstehen im Gegensatz zum Abfang mit Benzylhalogeniden keine α -substituierten Ketone, sondern Silylenolether. Deshalb wurde erwartet, daß bei anionischen Oxy-Cope-Umlagerungen von **43c** in Gegenwart von Silylchloriden Enolether des Cyclodecenons **45** entstehen würden. Tatsächlich ergaben sich aber in einer Umsetzung von **43c** in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid (TMSCl) nur geringe Mengen des silylierten Alkohols **194** und Spuren von **45c** (Schema 91 und Tabelle 35, Eintrag 1).

Schema 91.

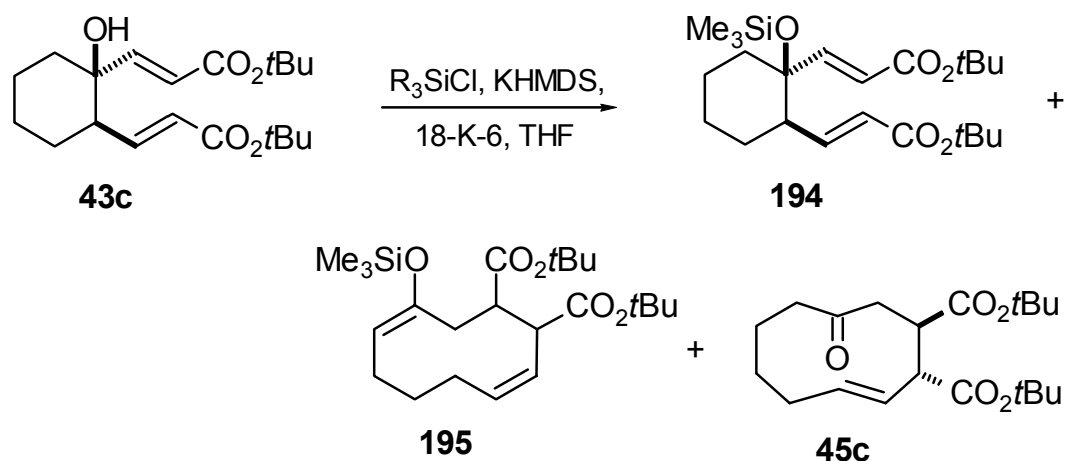


Tabelle 35. Umlagerung von **43c** in Gegenwart von Silylchloriden.

Eintrag	Base (Äquiv.)	R ₃ SiCl/ [Äquiv.]	T [°C] / t [min]	Ausbeute ^[a] (%)			Umsatz (%)
				194	195	45c	
1	KHMDS (1.2)	TMSCl/1.5	-78 / 80	9	–	4	16
2	KHMDS (1.2)	TMSCl/1.5 ^[b]	-78 / 80	–	15	49	79
3	KH (2)	TMSCl/2 ^[b]	-30 / 10	–	–	95	100
4	KHMDS (1.5)	TBDMSCl/2 ^[b]	-78 / 135	–	- ^[c]	40	75

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Silylchlorid einige Zeit nach der Base zugesetzt. – [c] Man erhielt 16% eines Gemisches aus mindestens 6 verschiedenen silylierten Produkten.

Offensichtlich sind drei verschiedene Reaktionen in unterschiedlichem Ausmaß abgelaufen. Ein Großteil der Base scheint sofort mit TMSCl reagiert zu haben [möglicherweise zu Tris(trimethylsilyl)amin], weshalb der Umsatz des Alkohols **43c** sehr gering ist. Der Rest deprotonierte den Alkohol, der dann überwiegend zu **194** silyliert wurde und sich nur zu einem kleineren Teil zum Cyclodecenon **45c** umlagerte. In einem weiteren Experiment wurde deshalb TMSCl erst 35 min nach der Zugabe von KHMDS zugesetzt (Eintrag 2). Auf diese Weise erhielt man bei unvollständigem Umsatz das Cyclodecenon **45c** als Hauptprodukt und zusätzlich einen Silylenolether **195**. Dessen genaue Struktur konnte aufgrund einer raschen Zersetzung nicht aufgeklärt werden, die Kopplungskonstanten im ¹H-NMR-Spektrum deuten auf eine (*Z*)-Konfiguration der disubstituierten Doppelbindung hin. Wie schon aus den Deuterierungsexperimenten in Abschnitt 5.2. hervorgeht, liegt also zum Zeitpunkt der TMSCl-Zugabe nur ein Teil der Umlagerungsprodukte in deprotonierter Form vor und kann silyliert werden. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Benzylhalogeniden kommt es nicht zu weiteren Deprotonierungen und anschließenden Silylierungen (bzw. Benzylierungen), denn die Base wird durch direkte Reaktion mit dem Silylchlorid verbraucht. Verwendet man anstelle von KHMDS als Base KH, ist dieser deprotonierte Anteil verschwindend gering, und es wird ausschließlich das Cyclodecenon **45c** gebildet (Eintrag 3). In einer Umlagerung mit KHMDS und *tert*-Butyldimethylsilylchlorid wurde als einziger Unterschied zur entsprechenden Reaktion mit TMSCl nicht ein einheitliches silyliertes Produkt, sondern ein Gemisch aus mindestens sechs verschiedenen Verbindungen erhalten (Eintrag 4 vs. 2).

5.4. Versuche zur Darstellung Silyl-substituierter Cycloalkenone

Anionische Oxy-Cope-Umlagerungen der 1,2-Dialkenylcycloalkanole **42d** und **43d** sollten in Analogie zu den Reaktionen der Phenyl- und Alkoxy-carbonyl-substituierten Verbindungen mittelgroße Cycloalkenone mit Silylsubstituenten ergeben, die als Allylsilane interessante Substrate für weitere Umsetzungen wären. Versuche, diese Umlagerung unter den üblichen Bedingungen durchzuführen, scheiterten allerdings: In einer Reaktion des Cyclopentanol **42d** mit überschüssigem KHMDS wurde die Reaktionstemperatur langsam von -78 °C auf Raumtemperatur gesteigert (Schema 92 und Tabelle 36, Eintrag 1). Dabei beobachtete man bis zu einer Temperatur von 0 °C keinerlei Umsatz, bei Raumtemperatur sowie in einem weiteren Versuch bei 65 °C (Eintrag 2) zersetzte sich das Ausgangsmaterial. Mit überschüssigem KH kam es dagegen auch bei Raumtemperatur zu keiner Umlagerung (Eintrag 3), unter Rückfluß trat erneut eine Zersetzung ein (Eintrag 4).

Schema 92.

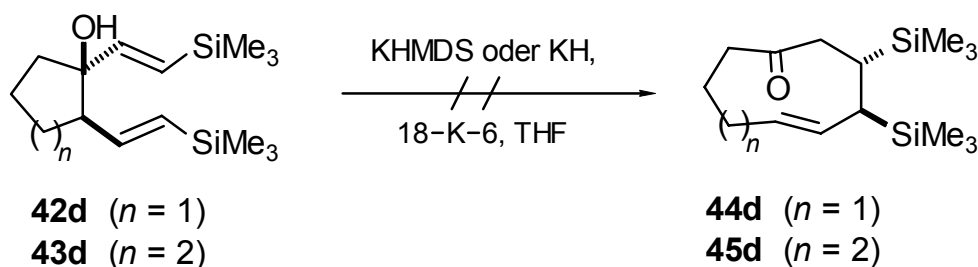


Tabelle 36. Umlagerung der Silyl-substituierten Cycloalkanole **42** und **43**.

Eintrag	Alkohol	Base (Äquiv.)	T [°C] / t [h]	Ergebnis
1	42d	KHMDS (4.0)	-78 → 25 / 5	Zersetzung
2	42d	KHMDS (4.0)	65 / 1	Zersetzung
3	42d	KH (6.3)	-78 → 25 / 20	Kein Umsatz
4	42d	KH (8.0)	65 / 0.5	Zersetzung
5	43d	KHMDS (8.0)	-78 → 25 / 22	Kein Umsatz
6	43d	KH (8.0)	-78 → 25 / 22	Kein Umsatz
7	43d	KH (8.0)	65 / 0.5	Zersetzung

In Experimenten mit dem Cyclohexanol **43d** wurde weder mit KHMDS noch mit KH bei Raumtemperatur ein Umsatz erzielt; mit KH unter Rückfluß zersetzte sich das Ausgangsmaterial (Einträge 5–7). Vermutlich liegt also unter den getesteten Bedingungen das Alkoxid-Ketoenolat-Gleichgewicht vollständig auf der Alkoxidseite. Voigt^[24i] berichtete über ähnliche Schwierigkeiten in Versuchen zur Umlagerung der Phenyl-substituierten Verbindungen **42a** und **43a**, die erst nach mehrstündigem Erhitzen auf Rückflußtemperatur die entsprechenden Cycloalkenone ergaben. Da diese Vorschrift hier wegen der geringen thermischen Stabilität der Alkohole **42d** und **43d** keinen Erfolg brachte, wurden andere Wege zur Aktivierung gesucht. Aufgrund des hochgeordneten Übergangszustands könnte das Aktivierungsvolumen von Oxy-Cope-Umlagerungen negativ sein, so daß die Reaktionen analog zu Cope-Umlagerungen^[78] unter hohem Druck beschleunigt wären. Dieser Sachverhalt wurde mit dem Phenyl-substituierten Dialkenylcyclohexanol **43a** als Substrat getestet. Hierzu wurden Reaktionslösungen aus Alkohol, Kronenether und Base in THF bzw. Acetonitril hergestellt. Ein Teil der Lösungen wurde jeweils in einen Teflonschlauch eingeschweißt und drei Stunden lang einem Druck von 10 kbar ausgesetzt, der Rest wurde drei Stunden lang bei normalem Druck umgesetzt. Die Ausbeuten wurden aus den ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte durch Vergleich der Intensitäten der aromatischen Signale (10 Protonen, 100%) mit den Intensitäten der olefinischen Signale der Umlagerungsprodukte (2 Protonen x%) bestimmt. Es ergab sich, daß in beiden Lösungsmitteln die Ausbeute an Cyclodecenon **45a** unter hohem Druck geringer ist und die Verwendung von Acetonitril Vorteile bietet (Schema 93 und Tabelle 37, Einträge 1–4). Die niedrigere Ausbeute unter hohem Druck schien dabei nicht auf einem geringeren Umsatz, sondern auf der Bildung von Nebenprodukten zu beruhen.

Schema 93.

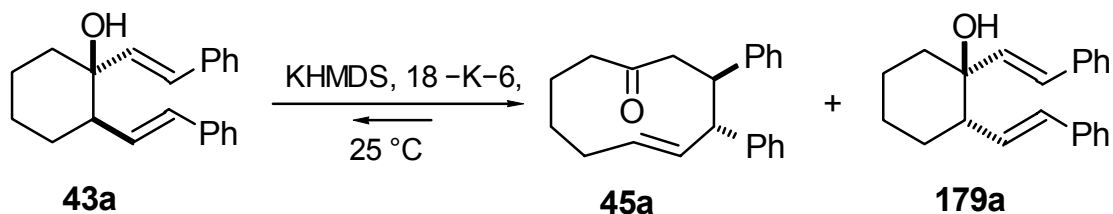


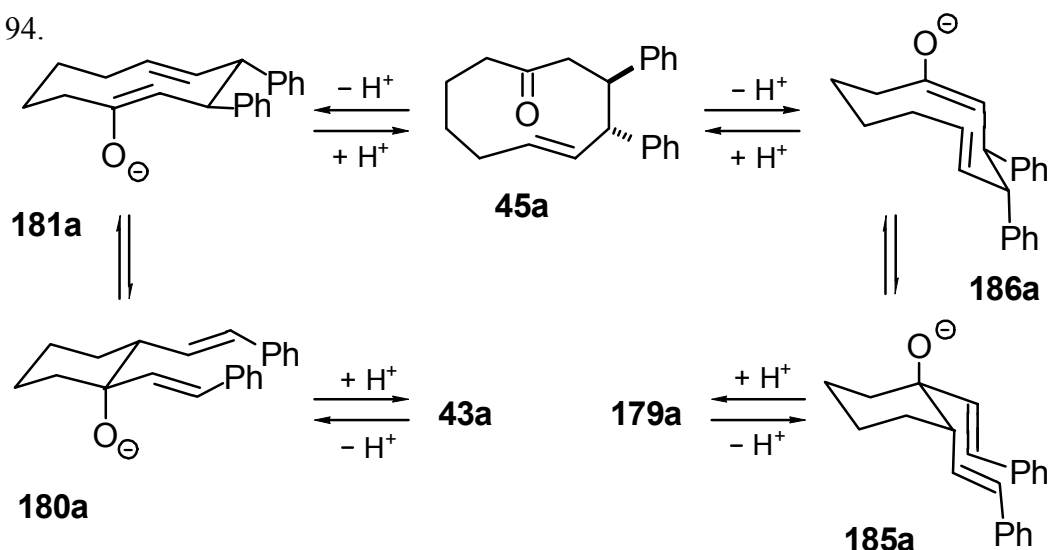
Tabelle 37. Umlagerung des Phenyl-substituierten Cyclohexanols **43a**.

Eintrag	KHMDS [Äquiv.]	Lösungs- mittel	T [°C] / t [h]	Ausbeute (%)		Umsatz (%)
				45a	179a	
1	0.9	THF	25 / 3 ^[a]	15 ^[b]	n. best.	n. best.
2	0.9	THF	25 / 3	25 ^[b]	n. best.	n. best.
3	0.9	MeCN	25 / 3 ^[a]	45 ^[b]	n. best.	n. best.
4	0.9	MeCN	25 / 3	60 ^[b]	n. best.	n. best.
5	0.9	MeCN	25 / 2.5	62 ^[c]	9	79
6	1.5	MeCN	25 / 2.5	55 ^[c]	6	77
7	0.9	DMSO	25 / 1.25	9 ^[b]	n. best.	n. best.

n. best. = nicht bestimmt. – ^[a] Reaktionen unter einem Druck von 10 kbar durchgeführt. – ^[b] Ausbeuten aus dem Verhältnis der Intensitäten der aromatischen und der olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum errechnet. – ^[c] Isolierte Ausbeuten.

Deshalb wurde der Versuch zu Eintrag 4 in größerem Maßstab wiederholt, wobei man neben dem Cyclodecenon **45a** in 62% Ausbeute auch geringe Mengen an dem isomerisierten Alkohol **179a** erhielt (Eintrag 5). Die berechnete Ausbeute entspricht damit der isolierten. Unter ansonsten gleichen Bedingungen wurde mit einem Überschuß an KHMDS ein geringfügig schlechteres Ergebnis erzielt (Eintrag 6). Unklar blieb dabei, worauf der gesteigerte Umsatz in Acetonitril zurückzuführen ist. Einerseits könnte die höhere Polarität von Acetonitril im Vergleich zu THF Grund hierfür sein, andererseits könnte Acetonitril ($\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert: 25)^[87a] durch KHMDS deprotoniert werden und als sterisch ungehindertere Base fungieren. Eine Umsetzung in DMSO als Lösungsmittel mit nochmals gesteigerter Polarität führte dagegen zur Bildung von **45a** in lediglich 9% Ausbeute (Eintrag 7). Ferner konnte die Reversibilität dieser Umlagerung gezeigt werden: Wurde isoliertes Cyclodecenon **45a** 90 min lang mit KHMDS in MeCN umgesetzt, erhielt man 63% **45a**, 25% **43a** und 10% **179a**. Diese Zahlenwerte stimmen hervorragend mit dem Ergebnis der Bildungsreaktion von **45a** überein (vgl. Eintrag 5). Im Gegensatz zu Umlagerungen von **43a** mit 10 Äquivalenten KHMDS in THF unter Rückfluß, in denen nach Voigt selektiv^[24i] das Cyclodecenon **46a** mit (*Z*)-Konfiguration der Doppelbindung und *cis*-Stellung der Phenylsubstituenten entsteht (vgl. Schema 81), wird also hier das (*E*)/*trans*-Isomer **45a** erhalten. Zur Klärung des genauen Reaktionswegs zum Isomer **45a** und zum Alkohol **179a** wurden zwar im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Untersuchungen angestellt, denkbar wäre jedoch, daß **179a** durch eine Umlagerung über das (*E,Z*)-konfigurierte Cyclodecadien **186a** statt der (*E,E*)-konfigurierten Verbindung **181a** gebildet wird (Schema 94).

Schema 94.



Eine direkte Isomerisierung des Alkohols **43a** oder eine Isomerisierung des Cyclodecenons **45a** ist im Gegensatz zu den Alkoxy-carbonyl-substituierten Verbindungen **43b,c** unwahrscheinlich, da C–H-Bindungen in α -Stellung zu einem Phenylsubstituenten um Größenordnungen weniger acide als solche neben Alkoxy-carbonylgruppen sind (pK_s -Werte: Toluol 37, Essigsäuremethylester 25)^[87].

Unter den optimierten Bedingungen wurden Umlagerungen der Silyl-substituierten Alkohole **42d** und **43d,g** durchgeführt. Im Fall des Cyclopentanol **42d** wurde auf diese Weise nach 21 h ein Gemisch des Ausgangsmaterials und eines Cyclononenons **44d** mit (*E*)-konfigurierter Doppelbindung im Verhältnis 3 : 1 erhalten (Schema 95 und Tabelle 38, Eintrag 1). Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte zum selben Ergebnis (Eintrag 2), so daß das angegebene Verhältnis der Gleichgewichtszusammensetzung unter diesen Bedingungen entsprechen sollte.

Schema 95.

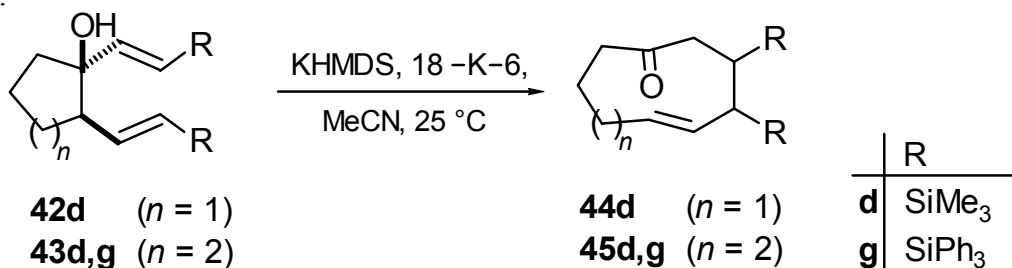


Tabelle 38. Umlagerung der Silyl-substituierten Cycloalkanole **42** und **43**.

Eintrag	Alkohol	KHMDS [Äquiv.]	t [h]	Ergebnis
1	42d	2.0	21	Gemisch aus 42d und 44d i. V. 3 : 1
2	42d	2.0	120	Gemisch aus 42d und 44d i. V. 3 : 1
3	43d	1.8	24	Kein Umsatz
4	43g	2.0	21	Zersetzung

i. V. = im Verhältnis

Das Umlagerungsprodukt konnte aber chromatographisch nicht vom Alkohol **42d** getrennt werden, da sich die Retentionswerte kaum unterschieden. In den Experimenten mit den Cyclohexanolen **43** konnte sogar keinerlei Umlagerung festgestellt werden; das Ausgangsmaterial wurde zu 94% (**43d**) bzw. 32% (**43g**) zurückerhalten. Damit verschiebt sich offensichtlich in der Reihenfolge **43a** > **42d** > **43d,g** das Gleichgewicht von der Cycloalkenon-Seite auf die Dialkenylcycloalkanol-Seite. Die Versuche zur Darstellung Silyl-substituierter, mittelgroßer Cycloalkenone wurden daher abgebrochen.

5.5. Umlagerungen der 1,2-Dialkenylcyclohexandiole

Wie in der Einleitung unter Punkt 4 als Ziel definiert gelang es, 1,2-Dialkenyl-3-hydroxycyclohexene zu synthetisieren (Kapitel 1.4.) und diese durch Epoxidierung und Epoxidöffnung diastereoselektiv zu 1,2-Dialkenylcyclohexan-1,6-diolen umzusetzen (Kapitel 4). Abschließend sollten Oxy-Cope-Umlagerungen zu den entsprechenden 5-Hydroxycyclodecenonen durchgeführt werden. Zunächst wurden Experimente zur Umlagerung der Verbindung **161** mit geschützter zweiter Hydroxyfunktion vorgenommen. Unter den üblichen Bedingungen für Umsetzungen der Dialkoxycarbonyl-substituierten Verbindungen (Abschnitt 5.2.) trat keine Reaktion ein (Schema 96 und Tabelle 39, Eintrag 1). Erhöhte man die Reaktionstemperatur dagegen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, wurden sowohl mit KHMDS als auch mit KH als Base Spuren des Cyclodecenons **196** im Rohprodukt detektiert (Einträge 2, 3). Daneben kam es allerdings überwiegend zur Zersetzung des Ausgangsmaterials. Unter Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel wurden ebenfalls nur Spuren des Umlagerungsprodukts gebildet, und die Zersetzung des Ausgangsmaterials war verstärkt (Eintrag 4). Die Rohprodukte der Versuche zu den Einträgen 2–4 wurden vereinigt und ergaben nach einer säulenchromatographischen Trennung 11% des Cyclodecenons **196** und 28% des Alkohols **161**. Die Konfiguration von **196** konnte dabei nicht mit Sicherheit ermittelt werden, da die Signale in den NMR-Spektren sehr unscharf waren. Die Lage der Signale spricht aber für die angegebene Struktur.

Schema 96.

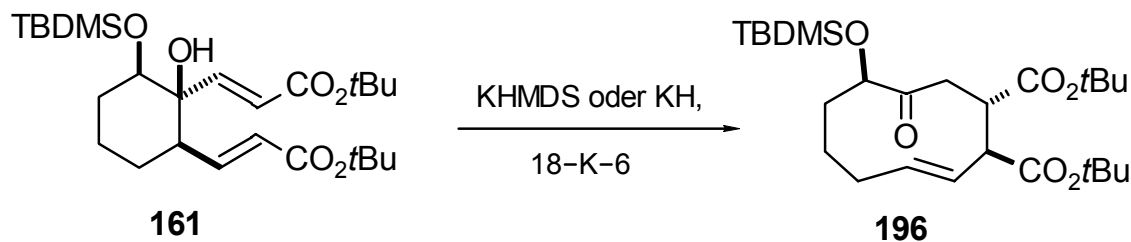


Tabelle 39. Umlagerung des Cyclohexanols **161**.

Eintrag	Base (Äquiv.)	Lösungs- mittel	T [$^{\circ}\text{C}$] / t [h]	Ergebnis
1	KHMDS (0.8)	THF	-78 / 1	Kein Umsatz
2	KHMDS (1.0)	THF	$-78 \rightarrow -30$ / 3	Spur 196 , Zersetzung
3	KH (2.0)	THF	-30 / 3	Spur 196 , Zersetzung
4	KHMDS (1.0)	MeCN	-30 / 0.5	Spur 196 , Zersetzung

Die Umsetzung des Diols **162** unter den üblichen Bedingungen für Umlagerungen der Dialkoxycarbonyl-substituierten Verbindungen ergab unabhängig von der Base das Cyclodecenon **197** in 23% Ausbeute bei einem Umsatz von 54% (Schema 97 und Tabelle 40, Einträge 1, 2). Weitere Versuche mit KHMDS in THF unter Variation der Menge an Base und der Reaktionszeit ergaben das folgende Bild: Die anionische Oxy-Cope-Umlagerung des Cyclohexandiols **162** erfolgt im Vergleich zum entsprechenden Cyclohexanol **43c** sehr langsam (Eintrag 3). Diese geringe Reaktionsgeschwindigkeit stellt ein Problem dar, denn es kommt unter den Umlagerungsbedingungen auch zur Zersetzung. Sowohl die Bildung des Cyclodecenons als auch die Zersetzung können durch höheren Überschuss an Base bis zu einem bestimmten Punkt beschleunigt werden (Eintrag 4), ab dem dann nur noch Zersetzung erfolgt (Eintrag 5). Im Gegensatz zu den Umlagerungen des Phenyl-substituierten Dialkenylcyclohexanols **43a** (Abschnitt 5.3.) konnte in Acetonitril kein höherer Umsatz erzielt werden (Eintrag 6). Als bestes Ergebnis ist also dasjenige der Umsetzung mit 2.3 Äquivalenten KHMDS in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ festzuhalten (Eintrag 5), die das Cyclodecenon **197** diastereoselektiv in 32% (Umsatz-bezogen 46%) Ausbeute ergab.

Schema 97.

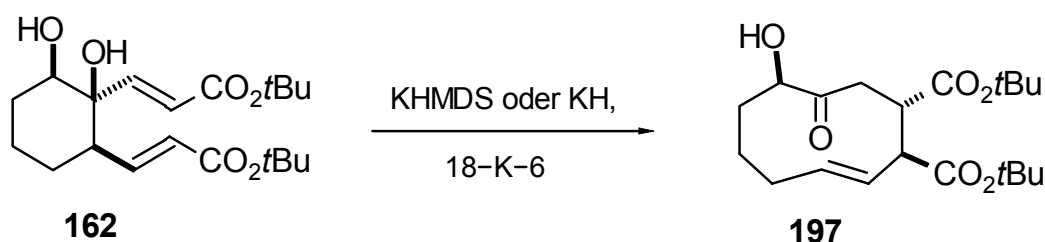


Tabelle 40. Umlagerung des Cyclohexandiols **162**.

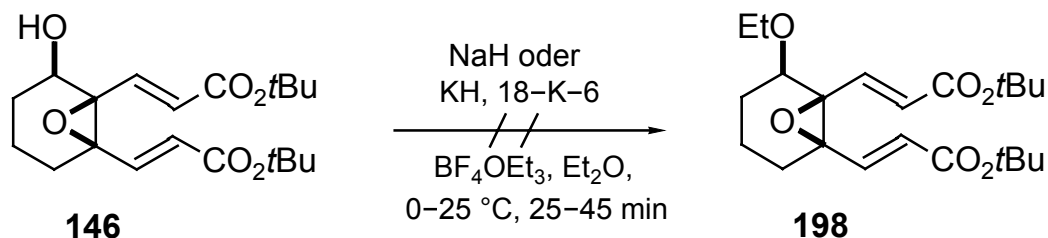
Eintrag	Base (Äquiv.)	Lösungs- mittel	T [$^{\circ}\text{C}$] / t [min]	Ausbeute ^[a] (%)	Umsatz (%)
1	KHMDS (1.5)	THF	$-78 / 70$	23	54
2	KH (2.0)	THF	$-35 / 70$	23	54
3	KHMDS (1.5)	THF	$-78 / 10$	4	16
4	KHMDS (2.3)	THF	$-78 / 60$	32	70
5	KHMDS (4.0)	THF	$-78 / 25$	– ^[b]	100
6	KHMDS (3.0)	MeCN	$-35 / 45$	Spur	n. best.

n. best. = nicht bestimmt. – ^[a] Isolierte Ausbeuten. – ^[b] Zersetzung.

Damit konnte einerseits das Ziel der diastereoselektiven Synthese eines Cyclodecenons mit zusätzlicher Hydroxyfunktion erreicht werden. Andererseits müßten weitere Untersuchungen klären, ob durch Verwendung einer anderen als der *tert*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe bessere Ausbeuten in der abschließenden Oxy-Cope-Umlagerung erzielbar sind. In dieser Arbeit wurde bereits versucht, das Hydroxyepoxid **146** zu verethern (Schema 98). Beim Versuch zur Alkylierung durch Behandlung mit Natriumhydrid und Meerweinsalz^[88] trat keinerlei Reaktion ein, da vermutlich keine Deprotonierung des Alkohols erfolgte.

Mit Kaliumhydrid als Base reagierte das Ausgangsmaterial ebenfalls nur teilweise, und lediglich Spuren eines Ethylethers wurden gebildet. In künftigen Versuchen sollte daher die Einführung einer geeigneten Schutzgruppe bereits auf einer früheren Stufe der Reaktionssequenz zu mittelgroßen Cyclodecenonen erfolgen.

Schema 98.

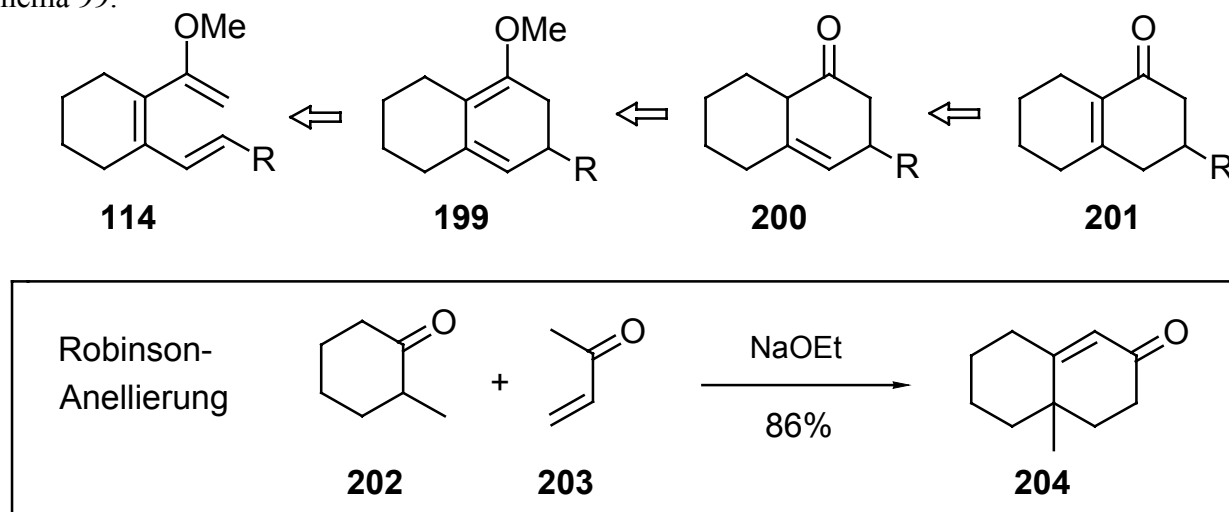


6. Umsetzungen der 2-Methoxy-1,3,5-hexatriene

6.1. Synthese von Bicyclo[4.4.0]decenonen durch 6π -Elektrocyclisierungen

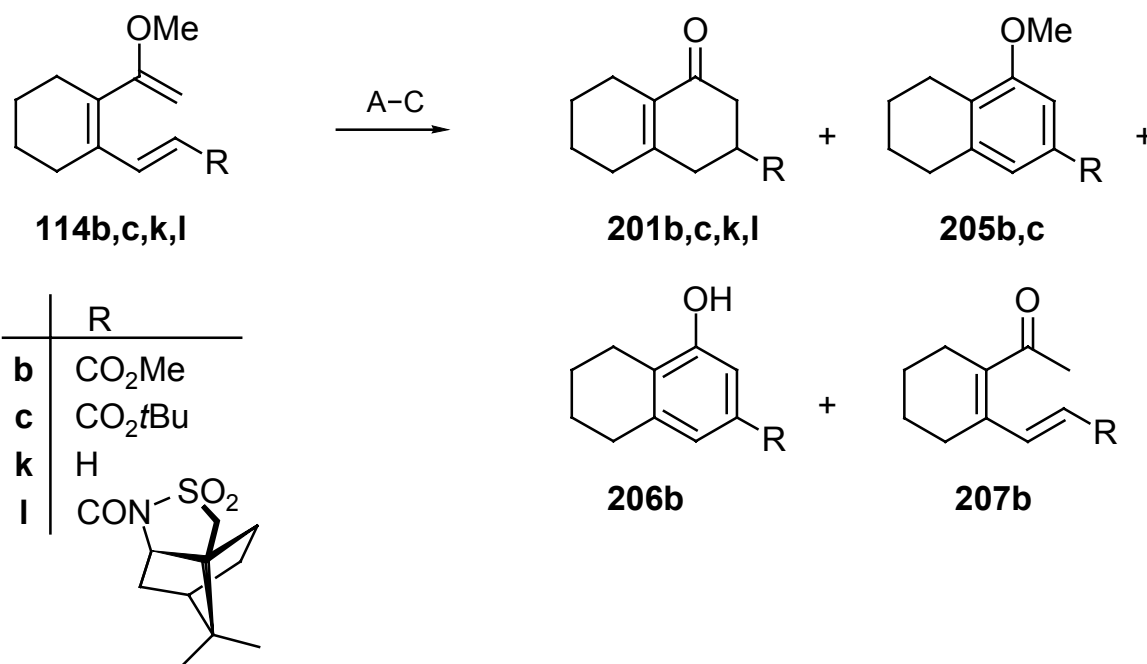
Die durch zweifache Heck-Reaktionen zugänglichen, 1,6-disubstituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene konnten nach den in den Kapiteln 3–5 beschriebenen Reaktionen zu interessanten 3,4-disubstituierten Hexahydronaphthalin-Derivaten, Sauerstoff-überbrückten Cyclodecadienen und mittelgroßen Cycloalkenonen umgesetzt werden. Doch auch die 2-Methoxy-1,3,5-hexatriene, die durch eine Sequenz aus Stille-Kupplung mit Tributyl-(1-methoxyethenyl)stannan und Heck-Reaktion mit Acrylsäureestern dargestellt wurden (vgl. Kapitel 2.5.), versprachen als vielfältige Synthesebausteine verwendet werden zu können. Hierbei wurde in erster Linie an thermische 6π -Elektrocyclisierungen gedacht, die Cyclohexadiene **199** ergäben (Schema 99). Eine anschließende, Säure-katalysierte Spaltung der Enolether-Einheit würde primär zum Hydrolyseprodukt **200** führen, welches dann zum stabileren Bicyclo[4.4.0]decenon **201** mit α,β -ungesättigter Carbonylfunktion isomerisieren könnte. Damit sollte diese Strategie die bekannte Robinson-Anellierung^[89] komplettieren, die über eine Abfolge aus Michael-Addition und intramolekularer Aldol-Kondensation zu Bicyclodecenonen **204** mit anderer Position der ungesättigten Carbonylfunktion führt.

Schema 99.



Silylenolether des Strukturtyps **114** wurden bereits von Scott et al.^[90] zu Verbindungen **201** umgesetzt, allerdings ergaben Versuche zur thermischen 6π -Elektrocyclisierung nach 7 d bei 110 °C lediglich eine Ausbeute von 34%. Durch Zusatz eines Palladiumkatalysators erfolgte die Reaktion dagegen nach einem anderen Mechanismus, und die Ausbeuten stiegen bis auf 84%. Da dieser Reaktionsweg jedoch auf Silylenolether beschränkt ist, wurde hier die Möglichkeit zur thermischen Cyclisierung der Methylenolether untersucht. In einem ersten Experiment erwärmte man das *tert*-Butylester-Derivat **114c** 39 h lang in Xylol unter Rückfluß (Schema 100 und Tabelle 41, Eintrag 1). Dabei wurden der Reaktionslösung zwei Äquivalente Triethylamin zugesetzt, um eine vorzeitige Hydrolyse der Enolether-Einheit durch Säurespuren zu vermeiden. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts konnten zwar Signale detektiert werden, die auf die Bildung eines Cyclohexadiens **199** hindeuten; nach einer Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid ergaben sich aber das Tetralin-Derivat **205c**, Spuren der Hydrolyseprodukte **201c** und **207c** des Cyclohexadiens **199c** bzw. des Ausgangsmaterials und geringe Mengen an Ausgangsmaterial. Wie bereits in früheren Versuchen beobachtet (vgl. Kapitel 3.1.) trat also auch hier eine Oxidation des Cyclisierungsprodukts durch Sauerstoff im Adsorbens und/oder Eluens auf. Um einen möglichen sterischen Effekt der Alkoxycarbonylgruppe abzuschwächen, wurde in einem weiteren Versuch zur Cyclisierung in Xylol der Methylester **114b** verwendet. Nach Erwärmen auf 145 °C (22 h) wurde die Reaktionslösung mit konz. Salzsäure in Ethanol versetzt, um in einem Schritt die Carbonylverbindung **201b** zu erhalten (Eintrag 2). Tatsächlich erhielt man **201b** in 19% Ausbeute; Hauptprodukt der Umlagerung war aber erneut der Aromat **205b**, wobei hier Art und Herkunft des Oxidationsmittels unklar blieb. Darüber hinaus wurde auch das Acetyldien **207b** als Folge der Hydrolyse unumgesetzten Ausgangsmaterials erhalten; die Cyclisierung war also offensichtlich nicht vollständig eingetreten. Ferner wurde zur gezielten Synthese von **205b** nach 22.5 h Erhitzen auf 145 °C DDQ zur Reaktionslösung gegeben und nochmals kurzzeitig erhitzt (Eintrag 3). Neben **205b** wurde auf diese Weise auch der hydrolysierte Aromat **206b** gebildet, daneben ergaben sich Ausgangsmaterial und das Bicyclo[4.4.0]dece-**201b**. Um die Reaktionszeit verkürzen zu können, wurden die 6π -Elektrocyclisierungen auch bei höherer Temperatur durchgeführt. Hierzu wurde das Trien **114b** in einer Kugelrohr-Apparatur unter einem Druck von 20 Torr 90 min lang auf 220 °C erhitzt (Eintrag 4). Das organische Material verdampfte dabei langsam in der Heizzone des Ofens, um an kühleren Stellen wieder zu kondensieren. Nach saurer Aufarbeitung wurde **201b** als Hauptprodukt in 63% Ausbeute neben geringen Mengen an **205b** und **207b** erhalten. Damit war offensichtlich eine Temperaturerhöhung der richtige Weg zur Synthese des Zielprodukts. Dieses konnte schließlich in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden, wenn man das Trien **114b** als Lösung in Decalin (Siedepkt. 190 °C) 1 h lang in einer dickwandigen, verschlossenen Pyrexflasche auf 215 °C erhitzte (Eintrag 5). Die Übertragung der Vorgehensweise auf das *tert*-Butylesterderivat **114c** ergab das Bicyclo[4.4.0]dece-**201c** zunächst nur in deutlich geringerer Ausbeute (Eintrag 6). Dies lag aber nicht an Verlusten in der Cyclisierung, sondern in der Hydrolyse. Vermutlich trat mit konz. Salzsäure teilweise auch eine Spaltung der Esterfunktion auf, denn bei Hydrolyse mit verd. Säure in *tert*-Butylalkohol entsprach die Ausbeute an **114c** der an **114b** (Eintrag 7 vs. 5). Auch das Trien **114l** mit seiner komplexen chiralen Hilfsgruppe konnte auf diese Weise umgesetzt werden (Eintrag 8), die Ausbeute blieb allerdings – eventuell aufgrund geringerer thermischer Stabilität – hinter den üblichen Werten zurück.

Schema 100.



A: Xylol, NEt₃, 145 °C. – B: Kugelrohr, 220 °C. – C: Decalin, NEt₃, 215 °C.

Tabelle 41. Darstellung von Bicyclo[4.4.0]decenonen **201**.

Eintrag	Trien	Variante	T [°C] / t [h]	Aufarbeitung	Ausbeute ^[a] (%)			
					201	205	206	207
1	114c	A	145 / 39	–	Spur	34 ^[b]	–	Spur
2	114b	A	145 / 22	konz. HCl / EtOH	19	54	–	15
3	114b	A	145 / 22.5	DDQ, 145 °C, 15 min	14	56 ^[b]	14	–
4	114b	B	220 / 1.5 ^[c]	konz. HCl / EtOH	63	7	–	7
5	114b	C	215 / 1	konz. HCl / EtOH	95	–	–	–
6	114c	C	215 / 2	konz. HCl / EtOH	77	–	–	–
7	114c	C	215 / 1.3	verd. HCl / <i>t</i> BuOH	93	–	–	–
8	114l	C	225 / 0.6	verd. HCl / EtOH	71 ^[d]	–	–	–
9	114k	C	225 / 1.2	verd. HCl / EtOH	97	–	–	–

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Zusätzlich geringe Mengen an Ausgangsmaterial. – [c] Bei einem Druck von 20 Torr. – [d] Diastereomer I 42%, Diastereomer II 29%.

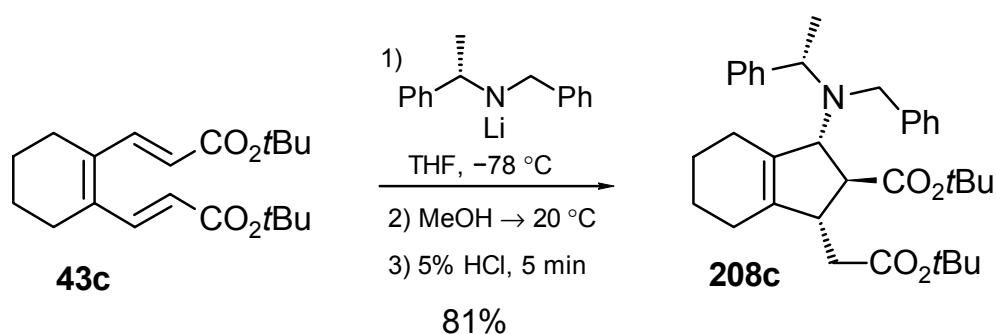
Obwohl mit Camphersultam als chiraalem Auxiliar in einer Reihe von Umsetzungen hohe Diastereomerenüberschüsse erzielt wurden^[65], beobachtete man hier nur eine niedrige stereochemische Induktion: Die beiden leicht voneinander trennbaren Diastereomere von **201l** wurden in einem Verhältnis von 59 : 41 (*d. e.* = 18%) isoliert; diese Relation stimmt mit dem aus den Intensitäten im ¹³C-NMR-Spektrum des Rohprodukts errechneten Wert überein. Zu guter Letzt war auch die Umsetzung eines Triens ohne elektronenanziehenden Substituenten am Terminus des konjugierten Systems geplant. Scott et al.^[90] hatten nämlich das unbefriedigende Ergebnis ihrer Versuche zur thermischen Umlagerung von 1-(1-Trimethylsilyloxyethenyl)-2-ethenylcyclohexen darauf zurückgeführt, daß sich elektronenreiche Hexatriene allgemein nur schwer cyclisieren lassen.

Wie in Kapitel 2.5. beschrieben, wurde deshalb der entsprechende Methylenolether **114k** durch eine Sequenz aus zwei Stille-Kupplungen dargestellt und der optimierten Prozedur zur 6π -Elektrocyclisierung unterworfen. In einer Ausbeute von 97% wurde so das Bicyclo[4.4.0]decenon **201k** erhalten und die von Scott et al. geäußerte These zumindest in diesem Fall in Frage gestellt. Allerdings muß festgehalten werden, daß die 6π -Elektrocyclisierung von Hexatrienen des Typs **114** langsamer als entsprechende Reaktionen von Hexatrienen mit elektronenanziehenden Substituenten an beiden Enden des konjugierten Systems erfolgt (Kapitel 3.1.). Zusätzlich waren auch zur thermischen Cyclisierung der elektronenreichen, 1,6-Disilyl-substituierten Hexatriene höhere Reaktionstemperaturen erforderlich gewesen (Kapitel 3.3.). Inwieweit diese unterschiedliche Reaktivität sterische oder elektronische Gründe hat, konnte aber aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht entschieden werden. Insgesamt kann also entlang einer Abfolge von Stille-Kupplung, Heck-Reaktion, 6π -Elektrocyclisierung und Hydrolyse in zwei Arbeitsschritten ein interessanter, sechsgliedriger Ring an 1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**67**) anelliert werden, wobei Gesamtausbeuten bis zu 66% möglich sind. Da das Ausgangsmaterial letztlich auch aus Cyclohexanon erhalten wird, ist diese Sequenz eine zweckmäßige Ergänzung der Robinson-Anellierung für Syntheseeziele, die eine andere Position der Carbonylfunktion erfordern. Weitere Untersuchungen zur Vergrößerung der Anwendungsbreite dieser Methode und zur Synthese von Naturstoffen werden bereits durchgeführt^[91].

6.2. Intramolekulare Michael-Additionen zu Bicyclo[4.3.0]nonenonen

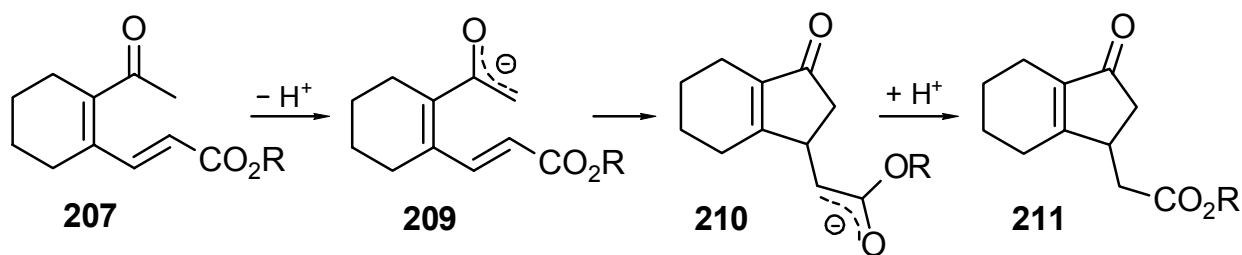
Neben 6π -Elektrocyclisierungen zu sechsgliedrigen Ringen bieten die durch zweifache Heck-Kupplungen dargestellten 1,2-Dialkenylcycloalkene auch eine Möglichkeit zur Synthese fünfgliedriger Ringe. Voigt^[24c,i] berichtete über Domino-Michael-Additionen mit Stickstoff-Nukleophilen, mittels derer beispielsweise aus dem Dialkoxycarbonyl-substituierten Hexatrien **43c** diastereoselektiv die β -Aminosäure **208c** mit drei neuen stereogenen Zentren erhalten werden kann (Schema 101).

Schema 101^[24c,i].



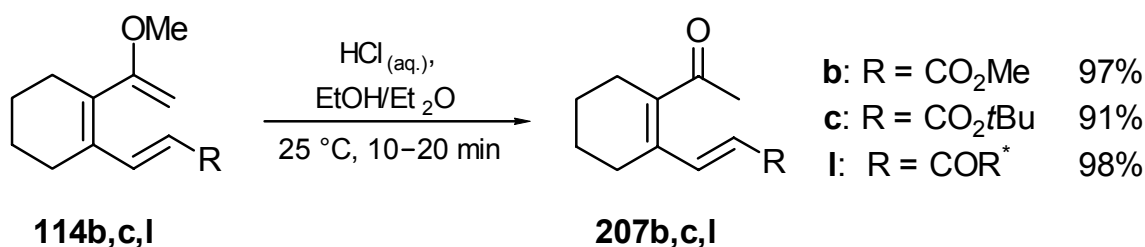
Während in dieser Reaktion zunächst eine intermolekulare und nachfolgend eine intramolekulare 1,4-Addition erfolgt, könnten die Hydrolyseprodukte der 2-Methoxy-1,3,5-hexatriene **114**, die Acetyldiene **207**, durch einfache, intramolekulare 1,4-Additionen einen Zugang zu Bicyclo[4.3.0]nonenonen des Typs **211** bieten (Schema 102).

Schema 102.



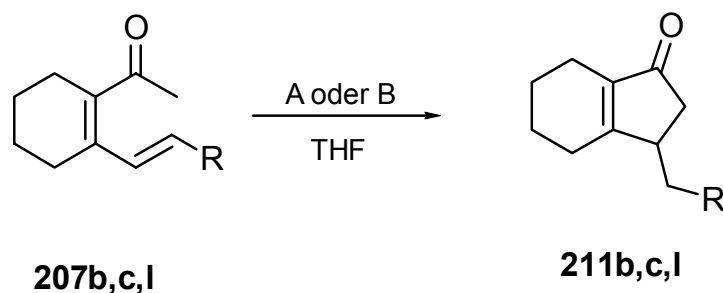
Zunächst wurde deshalb die Enoether-Einheit der Hexatriene **114b,c,l** hydrolysiert, was sich nach den Ergebnissen in Kapitel 6.1. problemlos mit substöchiometrischen Mengen an verd. Salzsäure bewerkstelligen ließ (Schema 103).

Schema 103.



Die anschließende Cyclisierung wurde dann anhand des *tert*-Butylesters **207c** untersucht (Schema 104 und Tabelle 42). Lithiumdiisopropylamid erwies sich als ungeeignete Base, denn weder bei -78 °C noch beim Erwärmen auf Raumtemperatur trat eine Michael-Addition oder eine andere Reaktion ein, obwohl eine Gelbfärbung der Reaktionslösung auf eine Deprotonierung des Ausgangsmaterials hinwies (Einträge 1, 2). In weiteren Versuchen wurde KHMDS als Base verwendet und die Bildung eines „nackten“ Anions durch Zusatz von 18-Krone-6 als Chelatbildner für Kaliumionen begünstigt. Dabei wurden lediglich substöchiometrische Mengen an Base eingesetzt, denn aufgrund des allgemein höheren pK_S -Werts von Estern sollte das Esterenolat **210** das Keton **207** deprotonieren können (vgl. Schema 102). Die dünnschichtchromatographische Kontrolle einer Umsetzung bei -78 °C zeigte bereits nach wenigen Minuten einen vollständigen Umsatz an; nach Abbruch der Reaktion wurde jedoch nur Ausgangsmaterial erhalten (Eintrag 3). Offensichtlich war die Reaktion also innerhalb kürzester Zeit beim Erwärmen in der zum Auftragen der Reaktionslösung auf die DC-Karte verwendeten Kapillare eingetreten. In einem weiteren Versuch wurde deshalb die Base zwar bei -78 °C zugegeben, das Reaktionsgemisch dann aber für kurze Zeit bei 0 °C gerührt (Eintrag 4). Auf diese Weise ergab sich das gewünschte Produkt **211c** quantitativ und in analysenreiner Form, ohne daß eine chromatographische Trennung erforderlich war. Analog dazu konnte der Methyl ester **207b** umgesetzt werden, wobei sich – auch hier ohne Säulenchromatographie – das Bicyclo[4.3.0]nonenon **211b** in 96% Ausbeute bildete (Eintrag 5). Ändert man also die Reihenfolge aus Hydrolyse und Cyclisierungsschritt und bewirkt den Ringschluß mittels Michael-Addition statt durch 6π -Elektrocyclisierung, werden anstelle von Bicyclo[4.4.0]decenonen (Kapitel 6.1.) Bicyclo[4.3.0]nonenone erhalten, wobei auch hier die Ausbeuten über beide Schritte oberhalb von 90% liegen.

Schema 104.



A: $\text{HN}(i\text{Pr})_2$, $n\text{BuLi}$. – B: KHMDS, 18-K-6.

Tabelle 42. Darstellung von Bicyclo[4.3.0]nonenonen **211**.

Eintrag	Dien	Base (Äquiv.)	T [°C] / t [min]	<i>d. e.</i> (%)	Ausbeute ^[a] (%)
1	207c	A (1.1)	–78 / 90	–	–[b]
2	207c	A (1.1)	–78 → 25 / 250	–	–[b]
3	207c	B (0.4)	–78 / 8	–	–[b]
4	207c	B (0.4)	–78 → 0 / 6	–	>99
5	207b	B (0.4)	–78 → 0 / 6	–	96
6	207l	B (0.4)	–78 → 0 / 16	26	75
7	207l	B (0.4)	–78 → –25 / 5	34	72
8	207l	B (0.95)	–78 → –30 / 4	20	83
9	207l	B (0.15)	–78 → –30 / 7	20	84

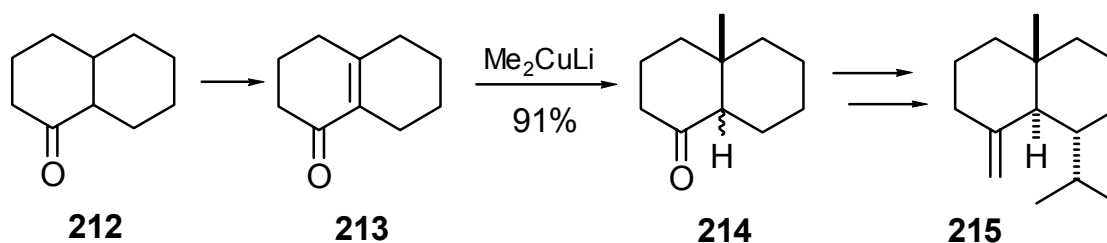
[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Kein Umsatz.

Schließlich wurde getestet, inwieweit das Camphersultam als chirales Auxiliar zu einer stereochemischen Induktion bei dieser Transformation befähigt ist. Unter den Standardbedingungen ergab sich sowohl im Rohprodukt als auch im isolierten Bicyclo[4.3.0]nonenon **211** – die Diastereomere konnten hier nicht getrennt werden – aus den ^{13}C -NMR-Spektren ein Diastereomerenüberschuß (*d. e.*) von 26% (Eintrag 6). Die Selektivität konnte auf einen *d. e.* von 34% gesteigert werden, indem die Reaktionslösung nur auf –25 °C erwärmt wurde und der Abbruch bei dieser Temperatur stattfand (Eintrag 7). Dabei erschien die Verwendung von 0.4 Äquivalenten Base als optimal: Wurde ein größerer oder kleinerer Anteil des Ausgangsmaterials bereits bei –78 °C durch KHMDS und nicht erst beim Erwärmen durch das gebildete Esterenolat **210** deprotoniert, ergaben sich schlechtere Ergebnisse (Einträge 8, 9). Damit ist also die gewählte chirale Hilfsgruppe weder in der thermischen 6π -Elektrocyclisierung noch in der intramolekularen Michael-Addition zur diastereoselektiven Prozeßführung geeignet. Die prinzipielle Möglichkeit hierzu konnte zwar gezeigt werden, doch bleibt das Erreichen eines zweckmäßigen Diastereomerenüberschusses weiteren Untersuchungen vorbehalten.

6.3. Weitere Umsetzungen der Bicycloalkenone

Neben Sesquiterpenen vom Germacrantyp mit einem zehngliedrigen Ring als Grundkörper (vgl. Einleitung) weist eine Reihe von Vertretern auch ein bicyclisches, vom Decalin abgeleitetes Gerüst auf^[20]. Hierzu zählt u. a. β -Gorgonen (**215**), das von Boeckmann et al.^[92] in einer Totalsynthese ausgehend von α -Decalon **212** dargestellt werden konnte (Schema 105). Die Einführung der Methylgruppe gelang dabei in einer Michael-Addition von Lithiumdimethylcuprat an das Bicyclo[4.4.0]-decenon **213**.

Schema 105^[92].



Diese Reaktion wurde auch mit den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Derivaten von **213** mit zusätzlichen Alkoxy-carbonylsubstituenten getestet. Entsprechend der publizierten Vorschrift wurden die Bicyclo[4.4.0]decenone **201b,c** mit einem 2.5-fachen Überschuss an Cuprat umgesetzt und die methylierten Produkte als untrennbares Gemisch dreier Isomere in mäßiger (**216b**) bis schlechter Ausbeute (**216c**) erhalten (Schema 106 und Tabelle 43). Zusätzlich wurden geringe Mengen an Ausgangsmaterial und die Tetrahydronaphthalin-Derivate **206** als Nebenprodukte einer Oxidation isoliert.

Schema 106.

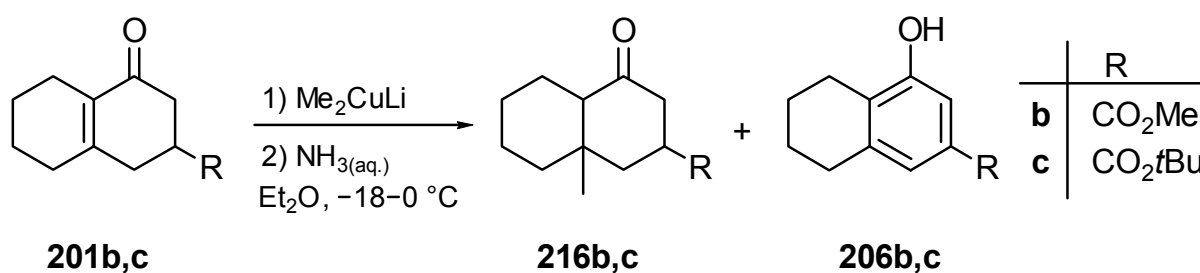


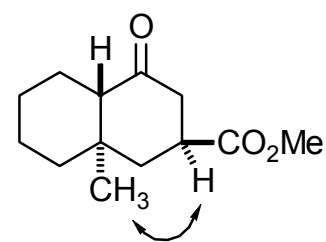
Tabelle 43. Michael-Addition mit Me₂CuLi.

Eintrag	Keton	T [°C] / t [h]	Ausbeute ^[a] (%)		Umsatz (%)
			216	206	
1	201b	0 / 2.5 \rightarrow -18 / 18	50 ^[b]	6	91
2	201c	0 / 20	22 ^[c]	11	92

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Gemisch dreier Diastereomere i. V.

82 : 14 : 4. – [c] Gemisch dreier Diastereomere i. V. 78 : 11 : 11.

Zur Bestimmung der relativen Konfiguration der Produkte wurden NOE-Messungen an **216b** durchgeführt. Hierbei ließ der einzige verwertbare Effekt auf eine *trans*-Stellung von Methyl- und Alkoxy-carbonylgruppe im Hauptisomer schließen. Über die Verknüpfung der beiden Ringe kann aber die chemische Verschiebung der Methylprotonen Aufschluß geben. Sie beträgt im Derivat **214** im Fall des *cis*-Isomers 1.05 und im Fall des *trans*-Isomers 0.80 (in CDCl₃)^[92]. Die verschiedenen Diastereomere von **216b** weisen entsprechende Verschiebungen von

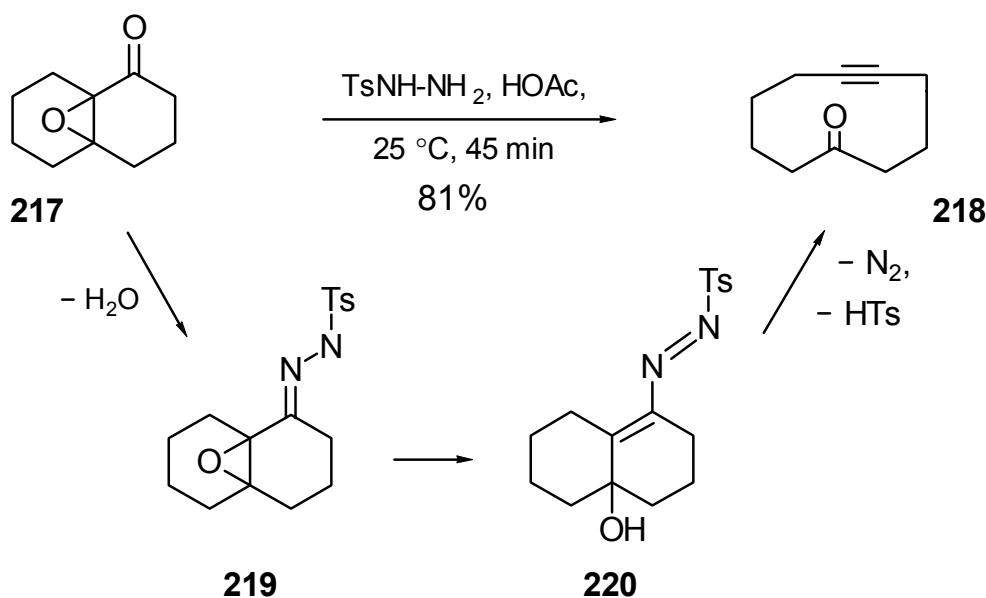


216b

0.79 (Hauptisomer) und 0.91 (1. Nebenisomer) auf, das Signal des dritten Isomers ist im ¹H-NMR-Spektrum nicht aufgelöst. Dies wird als Indiz dafür gewertet, daß als Hauptprodukt der Michael-Addition das *trans,trans*-Isomer gebildet wird. Die Einführung einer zusätzlichen Esterfunktion in das Bicyclo[4.4.0]decenon **213** bewirkt also eine deutliche Verringerung der Ausbeute in Michael-Additionen mit Lithiumdimethylcuprat. Bezüglich möglicher Auswirkungen auf die Selektivität können keine Vergleiche angestellt werden, da sich hierzu keine Angaben in der Referenzliteratur befinden.

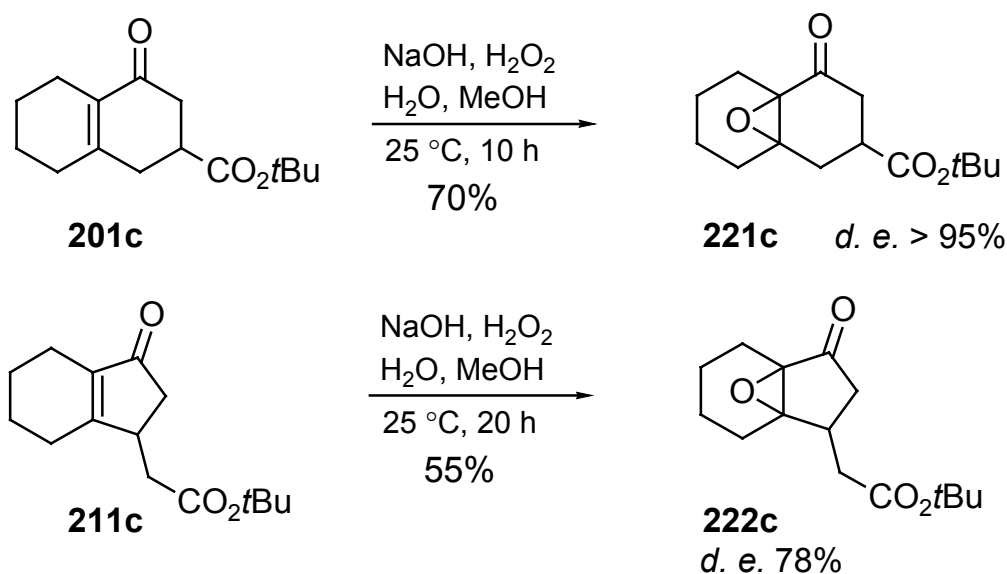
Als weitere interessante Umsetzung der Bicycloalkenone bot sich eine Sequenz aus Epoxidierung der Doppelbindung und anschließender Eschenmoser-Fragmentierung^[93] der α,β -Epoxyketone an, die im Fall des Epoxids **217** zu Cyclodec-5-inon (**218**) führt (Schema 107). Bei der Umsetzung von **217** mit Tosylhydrazin in Essigsäure bildet sich zunächst das Hydrazon **219**, das über das Intermediat **220** unter Freisetzung von Stickstoff fragmentiert.

Schema 107^[93a].



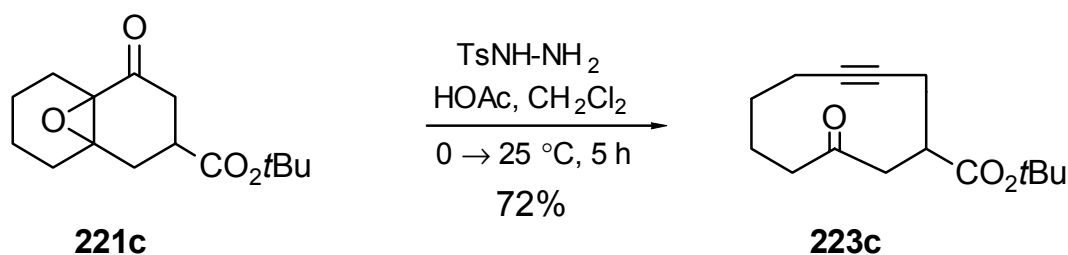
Zur Epoxidierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen werden meist alkalische Lösungen von Wasserstoffperoxid oder *tert*-Butylhydroperoxid verwendet, denn wegen ihrer elektronenarmen Doppelbindung reagieren diese nur langsam mit den elektrophilen, sonst häufig verwendeten Per-carbonsäuren. Da jedoch einerseits die Methylesterfunktion im Bicyclo[4.4.0]decenon **201b** unter den basischen Epoxidierungsbedingungen gespalten werden sollte, sie aber andererseits im sauren Milieu der nachfolgenden Fragmentierungsreaktion stabiler als der entsprechende *tert*-Butylester wäre, wurde zunächst die Oxidation von **201b** mit Peroxytrifluoressigsäure und Dimethyldioxiran (DMDO) untersucht. Obwohl es für beide Reagentien Beispiele von Umsetzungen mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen gibt^[74,94], wurde selbst mit achtfachem Überschuß an DMDO kein Umsatz erzielt, während mit 10 Äquivalenten Peroxytrifluoressigsäure neben nicht umgesetztem Ausgangsmaterial nur kleinste Spuren eines Epoxids detektiert wurden. Deshalb wurden die *tert*-Butylester **201c** und **211c** mit Wasserstoffperoxid entsprechend einer Vorschrift^[95] zur Darstellung des Epoxids **217** oxidiert (Schema 108). Die Umsetzung des Bicyclo[4.4.0]decenons **201c** erforderte dabei einen geringeren Überschuß an Oxidans und eine kürzere Reaktionszeit; man erhielt das Oxiran diastereoselektiv und in höherer Ausbeute.

Schema 108.



Auch die nachfolgende Fragmentierung gestaltete sich mit **221c** leichter. Nach Behandlung mit einem geringen Überschuß an Tosylhydrazin wurde das Cyclodeceton **223c** in einer Ausbeute isoliert, die mit 72% kaum von der mit dem Epoxid **217** ohne Alkoxy-carbonylgruppe erzielten abwich (Schema 109).

Schema 109.



Unter diesen Bedingungen konnte dagegen das Cyclononinon **224c** lediglich in 30% Ausbeute erhalten werden (Schema 110 und Tabelle 44, Eintrag 1). Ein denkbarer Grund für die geringere Ausbeute an **224c** war, daß das Produkt mit überschüssigem Tosylhydrazin zum entsprechenden Hydrazon reagiert haben könnte. Deshalb wurde der Versuch mit 0.9 Äquivalenten Tosylhydrazin wiederholt (Eintrag 2). Bei unvollständigem Umsatz war dabei allerdings die Ausbeute die gleiche. In der Literatur finden sich auch Beispiele für Fragmentierungen in Ethanol als milderem Reaktionsmedium^[93], in dem die Reaktion allerdings langsamer verläuft – die im Zuge der Reaktion gebildete Toluolsulfinsäure dient als Katalysator. Im Fall des Epoxids **222c** wurde aber selbst nach 3 Tagen bei Raumtemperatur kein Umsatz beobachtet (Eintrag 3); nach Zusatz von Essigsäure traten Reaktionen ein, die zu nicht identifizierten Produkten führten. Schwierigkeiten können bei diesem Reaktionstyp auch auftreten, wenn die Fragmentierung des Hydrazons (**219** in Schema 107) rascher als seine Bildung erfolgt, da dann das Fragmentierungsprodukt als Carbonylverbindung mit noch nicht umgesetztem Tosylhydrazin reagieren kann. In diesem Fall empfiehlt es sich, durch Verwendung von 2 Äquivalenten Tosylhydrazin das Hydrazon des Fragmentierungsprodukts darzustellen und anschließend zu spalten. Nach Umsetzung von **222c** unter diesen Bedingungen wurde jedoch ein komplexes Produktgemisch erhalten, das das erwartete Produkt nicht enthielt (Eintrag 4).

Schema 110.

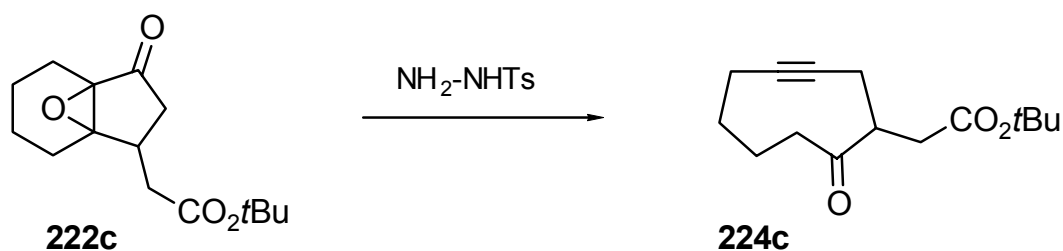


Tabelle 44. Fragmentierung von **222c**.

Eintrag	Hydrazin [Äquiv.]	Lösungs- mittel	T [°C] / t [h]	Ausbeute ^[a] (%)	Umsatz (%)
1	1.2	HOAc/CH ₂ Cl ₂	0 → 25 / 5.5	30	100
2	0.9	HOAc/CH ₂ Cl ₂	0 → 25 / 3	30	77
3	1.2	EtOH ^[b]	25 / 96	–	100
4	2.2	HOAc/CH ₂ Cl ₂	0 → 25 / 3	–	100

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Nach dreitägigem Umsatz HOAc zugefügt.

Auch wenn die Darstellung eines Cyclononinons somit noch nicht in befriedigender Ausbeute bewerkstelligt wurde, können aufgrund dieser Arbeiten ausgehend von Dialkenylcycloalkenen mit geeigneten Substituenten nicht nur mittelgroße Kohlenstoffringe mit einer Doppelbindung, sondern auch solche mit einer Dreifachbindung in drei Schritten synthetisiert werden. Ohnehin sollte die Möglichkeit zur Darstellung von Cyclodecinonen für die Naturstoffsynthese interessanter sein, da zehngliedrige Ringe in der Natur viel verbreiteter als die nächstkleineren Homologen sind.

C. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

$^1\text{H-NMR}$: Bruker AM 250 (250 MHz) oder Varian VXR 500 S (500 MHz); $\delta = 0$ für Tetramethylsilan, 7.16 für $[\text{D}_5]\text{Benzol}$, 7.26 ppm für Chloroform. Charakterisierung der Signalaufspaltung: s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multiplett, m_c = zentriertes Multiplett, dd = doppeltes Dublett, ddd = Dublett eines doppelten Dublett, dt = doppeltes Triplet. Spektren wurden nach 1. Ordnung ausgewertet. Sämtliche Kopplungskonstanten werden als Betrag angegeben. Abkürzungen für Zuordnungen der Signale: Ar-H = aromatisch, cPent-H = cyclopentylisch, cHex-H = cyclohexylisch, cHept-H = cycloheptylisch, cNon-H = cyclononylisch, cDec-H = cyclodecylisch. – $^{13}\text{C-NMR}$: Varian VXR 200 (50.3 MHz) oder VXR 500 S (125.7 MHz), Bruker AC 200 (50.3 MHz), AM 250 (62.9 MHz) oder AW 250 (62.9 MHz); $\delta = 77.0$ für Deuteriochloroform, 128.0 für $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. Die Multiplizität der Signale wurde, wenn nicht anders vermerkt, durch die DEPT-Aufnahmetechnik (DEPT = distortionless enhancement by polarisation transfer; Pulswinkel des letzten Impulses 135°) oder die APT-Technik (APT = attached proton test) bestimmt und wie folgt angegeben. DEPT: + = primäre oder tertiäre (positives DEPT-Signal), – = sekundäre (negatives DEPT-Signal), C_{quart} = quartäre C-Atome (DEPT-Signallintensität Null); APT: + = primäre oder tertiäre (positives APT-Signal), – = sekundäre oder quartäre C-Atome (negatives APT-Signal). Abkürzung für Zuordnungen der Signale: Ar-C = aromatisch. Vertauschbare Zuordnungen werden durch „*“ gekennzeichnet. – IR: Bruker IFS 66. – UV-Vis: Varian-Cary 219. – MS: Varian 311 A. – HRMS (High Resolution MS): Finnigan MAT 95 oder Varian MAT 311 A; korrekte HRMS = vorgewählter Ionen-Peak stimmt bei $R \gg 10000$ mit einer Fehlerbreite von ± 2 ppm mit der exakten Masse überein. – Drehwerte wurden an einem Perkin-Elmer 241 digital Polarimeter bei einer Wellenlänge von 589 nm (Na-D-Linie) in einer 1.0 dm Meßzelle mit einem Volumen von 1 ml gemessen. Die Angabe des Drehwertes $[\alpha]_D^{20}$ erfolgt in Grad pro Dezimeter bei der angegebenen Temperatur und in den angegebenen Konzentrationen in Gramm pro 100 ml des verwendeten Lösungsmittels. – Säulenchromatographie (SC): Chromatographische Trennungen erfolgten an Merck Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm, 70–230 mesh ASTM), an Macherey-Nagel Kieselgel 60 (0.040–0.063 mm, 230–400 mesh ASTM) als Flash-Chromatographie nach Still et al.^[96] oder an ICN Aluminiumoxid (neutral). Die Säulendimensionen werden als „Säulendurchmesser \times Höhe der Kieselgelsäule“ angegeben. Laufmittel wurden nur destilliert eingesetzt. – Dünnschichtchromatographie (DC): Macherey-Nagel Fertigfolien Alugram[®] Sil G/UV₂₅₄ oder Macherey-Nagel Fertigfolien Polygram Aluminiumoxid N/UV₂₅₄. Detektion unter UV-Licht bei 254 nm, Entwicklung mit *p*-Anisaldehyd-Lösung^[97] (85 ml Methanol, 10 ml Eisessig, 5 ml konz. Schwefelsäure, 2 ml *p*-Anisaldehyd, Tauchlösung), Molybdätosphat^[97] (5% Phosphormolybdänsäure in Ethanol, Tauchlösung) oder Kaliumpermanganat (1 g Kaliumpermanganat, 5 g Natriumcarbonat in 100 ml Wasser, Tauchlösung). – Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi; die gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. – Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse: Die Kristallstrukturanalyse der Verbindung **51c** wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen von Herrn Dr. Noltemeyer an einem Siemens Stoe AED2-Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\mu =$

71.069 pm) bestimmt, durch direkte Methoden gelöst und mit Hilfe des SHELXTL-Programms^[98] verfeinert. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Göttingen. – Reaktionen unter hohem Druck wurden in zugeschweißten Teflon-Schläuchen oder in speziellen Teflongefäßen durchgeführt (Hochdruckaggregat 89.3029 der Fa. Andreas Hofer, Mühlheim). – Photolyse: Hanovia 150 W Quecksilbermitteldrucklampe. – Flash-Vakuum-Pyrolyse: Die Ausgangsstoffe wurden bei einem Druck von 10^{-5} Torr verdampft und in einem Reaktorrohr mit einer Länge von 72 cm und einem Durchmesser von 2.5 cm, Länge der Heizzone 60 cm, umgesetzt. In einigen Versuchen war das Reaktorrohr mit Quarzglasröhrchen (Durchmesser 9 mm, Kantenlänge 6 mm) gefüllt. Die Produkte wurden in einer mit flüssigem Stickstoff versehenen Kühlfalle ausgefroren. – Lösungsmittel wurden generell bei möglichst tiefer Temperatur (Raumtemp.) im Rotationsverdampfer entfernt. Alle Umsetzungen wurden unter inerter Atmosphäre (Argon oder Stickstoff), die Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen zusätzlich in ofengetrockneten, geflammten Kolben durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach üblichen Laboratoriumsmethoden getrocknet^[99] und unter Stickstoff destilliert (THF, Diethylether, Dioxan, DME, Toluol, Decalin und Pentan mit Natrium/Benzophenon, HMPA, NMP, NEt_3 , DMF, DMSO, CCl_4 und CH_2Cl_2 mit CaH_2 , Aceton und Acetonitril mit P_4O_{10}). Der verwendete Petrolether (PE) hat einen Siedebereich von 35–60 °C. Styrol und Acrylsäuremethylester wurden vor Gebrauch bei Raumtemp. unter vermindertem Druck umkondensiert. Hexamethyldisilazan (HMDS) wurde über CaH_2 getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Benzylchlorid wurde über P_4O_{10} getrocknet und unter Stickstoff destilliert. 18-Krone-6 wurde in Benzol gelöst; das Lösungsmittel und Feuchtigkeitsspuren wurden bei Raumtemp. i. Vak. azeotrop abgetrennt. Wenn nicht anders angegeben, sind Lösungen von NH_4Cl , NaCl , Na_2SO_3 und NaHCO_3 gesättigte wäßrige Lösungen. – Der Gehalt an Alkyl-lithium-Verbindungen wurde nach Suffert^[100] bestimmt. – Feststoffe wurden, wenn nicht anders angeführt, pulverisiert eingesetzt. – Nicht gesondert aufgeführte Chemikalien sind kommerziell erhältlich.

2. Darstellung der Verbindungen

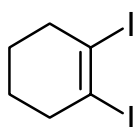
Die folgenden Substanzen wurden nach Literaturangaben dargestellt: 1,2-Dibromcyclopenten (**30**)^[24f], 1,2-Dibromcyclohexen (**31**)^[24b], (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]cyclopent-1-enyl}acrylsäuremethylester (**32b**)^[24b], (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-enyl}acrylsäuremethylester (**33b**)^[24c], (*E,E*)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**36a**)^[24a] und (*E,E*)-1,6-Distyryl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (**37a**)^[24a] nach Lansky, (*E*)-3-{6-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäuremethylester (**37b**), (*E*)-3-{6-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**37c**), (–)-(*E*)-3-{6-[(*E*)-2-[(1*R*,2*S*,5*R*)-8-Phenylmenthoxycarbonyl]ethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-(1*R*,2*S*,5*R*)-8-phenylmenthylester (**37h**), (–)-(*E*)-3-{6-[(*E*)-2-(1*R*,2*S*,5*R*)-Menthoxycarbonylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-(1*R*,2*S*,5*R*)-menthylester (**37i**) und *endo,endo*-3,4-Diphenyl-11-oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien (**38a**) nach eigenen Arbeiten^[24a], 1,2-Diiodcyclopenten (**63**) und 1,6-Bis[(*E*)-2-triphenylsilylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (**37g**) nach Rosauer^[24b], 2-Bromcyclohexanon (**74**) und 2-Bromcycloheptanon (**79**) nach Belcher, Hoyle und West^[101], *N,N*-Bis(trifluormethansulfonyl)anilin (**76**) nach Hendrickson und Bergeron^[46a], *N*-(5-

Chlor-2-pyridyl)triflimid (**77**) nach Comins^[47], 1,2-Dibromcyclohepten (**81**) nach Wightman et al. und Wittig et al.^[50], 1,2-Bistrimethylsilyloxycyclohexen (**83**) nach Rühlmann^[13c], 2-Bromcyclohexa-1,3-dion (**85**) nach Shepherd und White^[54], 3-Trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enon (**100**) nach Garcia Martinez, Hanack et al.^[59], Tributylethenylstannan nach Seyferth und Stone^[102], Tributyl(1-methoxyethenyl)stannan nach Soderquist und Hsu^[103], (*E*)-3-(Tributylstannyl)acrylsäuremethylester nach Pulido et al.^[104], [(7*S*)-10,10-dimethyl-5,5-dioxo-5-thia-4-azatricyclo-[5.2.1.0^{3,7}]dec-4-yl]prop-2-enon nach Binger et al.^[105], Trifluormethansulfonsäureanhydrid nach Stang, Hanack und Subramanian^[106], Dimethyldioxiran nach Adam, Hadjirapoglou und Smercz^[94], Pd₂(dba)₃ • CHCl₃ nach Ukai, Kawazura, Ishii, Bonnet und Ibers^[107].

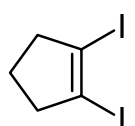
2.1. Zweifache Heck-Kupplungen an 1,2-difunktionalisierten Cycloalkenen

2.1.1. Synthese der Ausgangsverbindungen

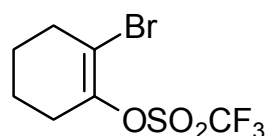
Darstellung von 1,2-Diiodcyclohexen (64) in NMP: Eine Lösung aus 1,2-Dibromcyclohexen (**31**) (3.63 g, 15.1 mmol) in wasserfreiem NMP (50 ml) wurde mit CuI (14.3 g, 75.1 mmol) und KI (24.9 g, 150 mmol) 39 h lang bei 120 °C umgesetzt und anschließend auf 2 N HCl und PE (je 300 ml) gegeben. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₃-Lösung, 2 N HCl und Wasser (je 150 ml) gewaschen; die wäßrigen Phasen wurden jeweils mit PE (100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (75 g, PE, Säule 3 × 22 cm) ergab 3.20 g (63%) der Diiodverbindung **64**, deren analytische Daten mit den Literaturangaben^[108] übereinstimmen.



Darstellung von 1,2-Diiodcyclopenten (63) in NMP: Eine Lösung aus 1,2-Dibromcyclopenten (**30**) (3.389 g, 15.00 mmol) in wasserfreiem NMP (50 ml) wurde mit CuI (14.28 g, 74.98 mmol) und KI (24.9 g, 150 mmol) 5 d lang bei 120 °C umgesetzt und anschließend auf 2 N HCl und PE (je 300 ml) gegeben. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben für Verbindung **64** beschrieben. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (75 g, PE, Säule 3 × 22 cm) ergab 950 mg eines Gemisches aus 1,2-Diiodcyclopenten (**63**) als Hauptkomponente und einer nicht identifizierten Verbindung. Die spektroskopischen Daten von **63** stimmten mit den Literaturangaben^[24b] überein.



1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (67), Variante A: Bei -78 °C wurde zu einer Lösung aus Hexamethyldisilazan (6.54 g, 40.5 mmol) in wasserfreiem THF (140 ml) innerhalb von 5 min *n*BuLi (16.5 ml, 38.9 mmol, 2.36 M in Hexan) gegeben. Nach 20 min gab man 2-Bromcyclohexanon (**74**) (5.31 g, 30.0 mmol) in wasserfreiem THF (30 ml) innerhalb von 10 min zu. Weitere 10 min später wurde mit *N,N*-Bis(trifluormethansulfonyl)anilin (**76**) (11.25 g, 31.49 mmol) in wasserfreiem THF (30 ml) innerhalb von 8 min versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min lang bei -78 °C, 8 h lang bei 0 °C und 17 h lang bei Raumtemp. gerührt, anschließend i. Vak. konzentriert und über Aluminiumoxid (150 g, 5% H₂O, PE/Et₂O 30 : 1, Säule 3 × 21 cm) filtriert. Eine

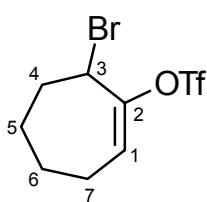


Säulenchromatographie an Kieselgel (150 g, PE/Et₂O 30 : 1, Säule 4 × 26 cm) ergab 5.73 g (62%) des Cycloalkens **67** ($R_f = 0.52$, PE/Et₂O 20 : 1), dessen analytische Daten mit den Literaturangaben^[24b] übereinstimmten.

Variante B: Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde zu einer Lösung aus Hexamethyldisilazan (218 mg, 1.35 mmol) in wasserfreiem THF (6 ml) innerhalb von 5 min *n*BuLi (0.55 ml, 1.3 mmol, 2.36 M in Hexan) gegeben. Nach 20 min wurde 2-Bromcyclohexanon (**74**) (177 mg, 1.00 mmol) in wasserfreiem THF (2 ml) innerhalb von 4 min zugefügt. Weitere 11 min später wurde mit *N*-(5-Chlor-2-pyridyl)triflimid (**77**) (432 mg, 1.10 mmol) in wasserfreiem THF (2 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h lang bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, dann mit EtOH (2 ml) versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemp. auf Et₂O und 10% NaOH gegeben (je 100 ml). Die organische Phase wurde mit 10% NaOH (50 ml) gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit Et₂O (100 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über K₂CO₃ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (50 g, PE/Et₂O 20 : 1, Säule 3 × 14 cm) ergab 137 mg (44%) des Cycloalkens **67** ($R_f = 0.52$) und 27 mg (9%) 3-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**75**) ($R_f = 0.40$), dessen analytische Daten mit den Literaturangaben^[24b] übereinstimmten.

Variante C: Zu 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (**78**) (678 mg, 3.30 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (15 ml) wurden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ Trifluormethansulfonsäureanhydrid (903 mg, 3.20 mmol) und 2-Bromcyclohexanon (**74**) (531 mg, 3.00 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 39 h lang bei Raumtemp. und 7 d lang unter Rückfluß gerührt und anschließend i. Vak. konzentriert. Der Rückstand wurde in Pentan (100 ml) aufgenommen, mit 1 N HCl und NaCl-Lösung (je 60 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel [50 g, PE/Et₂O 20 : 1 (420 ml), dann 5 : 1, Säule 3 × 14 cm] ergab 41 mg stark verunreinigten Cycloalkens **67** ($R_f = 0.52$), 144 mg (16%) 3-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**75**) ($R_f = 0.40$) und 242 mg (46%) der Ausgangsverbindung ($R_f = 0.21$).

Versuch zur Darstellung von 1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohepten: Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde zu



einer Lösung aus Hexamethyldisilazan (3.27 g, 20.3 mmol) in wasserfreiem THF (70 ml) langsam *n*BuLi (8.25 ml, 19.5 mmol, 2.36 M in Hexan) getropft. Nach 20 min gab man 2-Bromcycloheptanon (**79**) (2.866 g, 15.00 mmol) in wasserfreiem THF (15 ml) innerhalb von 10 min zu. Weitere 10 min später wurde mit *N,N*-Bis(trifluormethansulfonyl)anilin (**76**) (5.63 g, 15.8 mmol) in

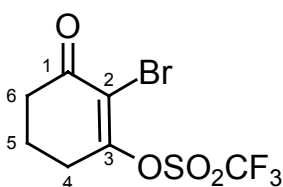
wasserfreiem THF (15 ml) innerhalb von 8 min versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min lang bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h lang bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und 10 h lang bei Raumtemp. gerührt, anschließend i. Vak. konzentriert und über Aluminiumoxid (100 g, 4% H₂O, PE/Et₂O 30 : 1, Säule 3 × 14 cm) filtriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (100 g, PE/Et₂O 50 : 1, Säule 4 × 17 cm) ergab 120 mg eines nicht identifizierten Nebenprodukts ($R_f = 0.82$) als farbloses Öl und 2.525 g eines farblosen Öls ($R_f = 0.67$), das überwiegend aus 3-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohepten (**80**) bestand. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.50\text{--}2.33$ [m, 6 H, 4(5,6)-H], 2.54 (m_c, 1 H, 7-H), 2.73 (m_c, 1 H, 7-H), 4.84 (m_c, 1 H, 3-H), 6.05 (ddd, $J = 1.6$, $J = 5.4$, $J = 7.5$ Hz, 1 H, 1-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 24.61$ (–, C-6*), 24.82 (–, C-5*), 25.65 (–, C-4*), 33.22 (–, C-7*), 50.85 (+, C-3), 118.39 (q, ¹J_{CF} = 320.3 Hz, C_{quart}, CF₃), 128.21 (+, C-1), 150.10 (C_{quart}, C-2). – C₈H₁₀BrF₃O₃S (323.1).

Versuche zur Darstellung von 1,2-Bis(trifluormethansulfonyloxy)cyclohexen (84), Variante A: Ein Gemisch aus 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)cyclohexen (**83**) (517 mg, 2.00 mmol), NEt₃ (1.9 ml, 14 mmol) und DMAP (37 mg, 0.30 mmol) wurde bei 0 °C tropfenweise mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (3.39 g, 12.0 mmol) versetzt. Hierbei trat unter Schwarzfärbung eine starke Erwärmung ein. Nach Verdünnung mit CH₂Cl₂ (100 ml) wurde das Reaktionsgemisch mit NaCl-Lösung (60 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenfiltration des Rückstands an Aluminiumoxid (15 g, PE/Et₂O 10 : 1, Säule 1.5 × 9 cm) ergab 430 mg eines farblosen Öls, das weder Ausgangsmaterial noch das gewünschte Produkt **84** enthielt.

Variante B: Zu einer Lösung aus Cyclohexen **83** (259 mg, 1.00 mmol), DMAP (18 mg, 0.15 mmol) und NEt₃ (0.46 ml, 3.3 mmol) in wasserfreiem Et₂O (15 ml) wurde bei –78 °C Trifluormethansulfonsäureanhydrid (848 mg, 3.01 mmol) gegeben, wobei ein weißer Niederschlag entstand. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 4 h auf Raumtemp. erwärmt, dann weitere 14 h lang gerührt und auf NaCl-Lösung und Et₂O gegeben (je 100 ml). Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Es wurden 204 mg eines farblosen Öls erhalten, das laut ¹H-NMR Spektrum überwiegend aus der Ausgangsverbindung bestand; das gewünschte Produkt **84** wurde nicht detektiert.

Variante C: Bei 0 °C wurde zu einer Lösung aus Cyclohexen **83** (129 mg, 0.499 mmol), DMAP (9.0 mg, 74 μmol) und NEt₃ (0.31 ml, 2.2 mmol) in wasserfreiem Et₂O (10 ml) *N,N*-Bis(trifluormethansulfonyl)anilin (**76**) (713 mg, 2.00 mmol) gegeben und die Lösung innerhalb von 3 h auf Raumtemp. erwärmt. Nach 39 h bei Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. konzentriert. Eine ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstands ergab keinen Anhalt für die Bildung von **84**; beobachtet wurden Signale der Ausgangsverbindung **83**.

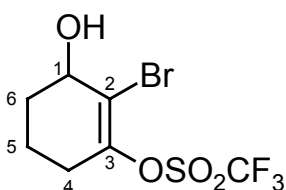
2-Brom-3-trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enon (54): Zu einer Suspension aus Natriumhydrid



(760 mg, 19 mmol, 60% in Mineralöl) in 80 ml wasserfreiem Dimethoxyethan wurde bei 0 °C portionsweise 2-Bromcyclohexa-1,3-dion (**85**) (3.82 g, 20.0 mmol) gegeben. 10 min später wurde auf Raumtemp. erwärmt und 3 h lang gerührt. Dann wurde bei –78 °C Trifluormethansulfonsäureanhydrid (5.20 g, 18.4 mmol) zugegeben, wobei es zur Entwicklung eines Gases kam und eine gelbe Lösung entstand. Nach 3 h bei –78 °C wurde erneut auf Raumtemp. erwärmt und das Lösungsmittel i. Vak. abgetrennt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (150 ml) aufgenommen und mit NaHCO₃-Lösung und Wasser (je 100 ml) gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden mit CH₂Cl₂ (100 ml) reextrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingeengt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (50 g, CH₂Cl₂, Säule 3 × 14 cm) ergab 4.74 g (73% bezogen auf Cyclohexadion **85**) des Ketons **54** (*R*_f = 0.67, CHCl₃) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2964 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1703 (C=O), 1625 (C=C), 1431, 1266, 1219, 1186, 1136, 1052, 950, 911, 820, 789, 756, 598. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.11$ (m_C, 2 H, 5-H), 2.60 (m_C, 2 H, 4-H*), 2.79 (t, *J* = 6.1 Hz, 2 H, 6-H*). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 20.15$ (t, ¹*J*_{CH} = 132.5 Hz, –, C-5), 30.21 (t, ¹*J*_{CH} = 130.7 Hz, –, C-6*), 36.52 (t, ¹*J*_{CH} = 130.8 Hz, –, C-4*), 117.35 (C_{quart}, C-2), 117.98 (q, ¹*J*_{CF} = 320.3 Hz, C_{quart}, CF₃), 163.71 (C_{quart}, C-3), 190.12 (t, ²*J*_{CH} = 6.8 Hz, C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 324/322

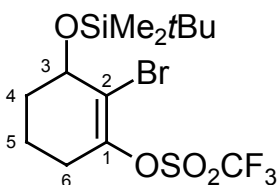
(79/79) [M⁺], 232/230 (73/75), 174/172 (11/11) [M⁺ – CF₃SO₃H], 166/164 (57/59), 135/133 (25/26), 69 (100) [CF₃⁺]. – C₇H₆BrF₃O₄S (323.1): ber. C 26.02, H 1.87; gef. C 25.89, H 1.77.

2-Brom-3-trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enol (55): Bei –78 °C wurde zu einer Lösung aus



2-Brom-3-trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enon (**54**) (3.741 g, 11.58 mmol) in wasserfreiem Toluol (64 ml) Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung (12.7 ml, 13 mmol, 1.0 M in Hexan) gegeben und die Reaktionsmischung 2 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde Methanol (2 ml) zugesetzt und auf Raumtemp. erwärmt. Nach Verdünnen mit Diethylether (100 ml) wurde mit 2 N Salzsäure und mit Wasser (je 100 ml) gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden mit Diethylether (100 ml) reextrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (70 g, CH₂Cl₂, Säule 3 × 20 cm) wurden 3.224 g (86%) des Alkohols **55** (R_f = 0.37) als farbloser Feststoff erhalten, Schmp. 34 °C. – IR (Film): ν = 3367 cm⁻¹ (O–H), 2956 (C–H), 1669, 1421, 1340, 1212, 1136, 1047, 998, 929, 896, 855, 831, 793, 763, 594. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.73–2.04 [m, 4 H, 5(6)-H], 2.43 (m_c, 2 H, 4-H), 2.68 (bs, 1 H, OH), 4.45 (m_c, 1 H, 1-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 18.05 (–, C-5), 29.46 (–, C-6*), 30.82 (–, C-4*), 70.37 (+, C-1), 118.17 (q, ¹J_{CF} = 320.3 Hz, C_{quart}, CF₃), 118.90 (C_{quart}, C-2), 148.47 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), m/z (%): 326/324 (16/16) [M⁺], 298/296 (2/2), 245 (100) [M⁺ – Br], 181 (15), 148/146 (8/8), 123/121 (7/8), 69 (22) [CF₃⁺]. – C₇H₈BrF₃O₄S (325.1): ber. C 25.86, H 2.48; gef. C 25.82, H 2.38.

2-Brom-3-(tert-butyltrimethylsilyloxy)-1-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (86): Eine Lösung aus



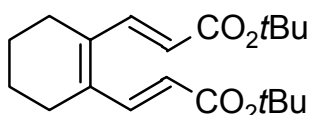
2-Brom-3-trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enol (**55**) (2.674 g, 8.225 mmol) in wasserfreiem DMF (10 ml) wurde mit Imidazol (5.60 g, 82.3 mmol) und *tert*-Butyltrimethylsilylchlorid (16.5 ml, 50% in Hexan, d = 0.75 g/ml, 41.1 mmol) versetzt und 19 h lang bei Raumtemp. gerührt.

Dann wurde mit Diethylether (200 ml) verdünnt und mit Wasser (2 × 100 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Eine Säulenfiltration an Kieselgel (130 g, CH₂Cl₂, Säule 4 × 22 cm) ergab 3.54 g (98%) des Silylethers **86** (R_f = 0.30, PE) als farblosen Feststoff, Schmp. 29 °C. – IR (Film): ν = 2956 cm⁻¹ (C–H), 2858 (C–H), 1473, 1424, 1342, 1247, 1214, 1178, 1143, 1094, 1030, 1000, 955, 897, 877, 827, 784, 759, 633, 590. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.11 (s, 3 H, CH₃), 0.17 (s, 3 H, CH₃), 0.90 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.70–1.84 [m, 3 H, 4(5)-H], 1.93–2.07 (m, 1 H, 4-H), 2.39–2.44 (m, 2 H, 6-H), 4.44 (m_c, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = –4.73 (+, CH₃), –4.55 (+, CH₃), 17.63 (–, C-5), 18.04 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 25.68 [+ , C(CH₃)₃], 29.47 (–, C-4*), 32.42 (–, C-6*), 71.20 (+, C-3), 118.24 (q, ¹J_{CF} = 320.3 Hz, C_{quart}, CF₃), 119.16 (C_{quart}, C-2), 148.10 (C_{quart}, C-1). – DCI-MS (NH₃), m/z (%): 458/456 (100/97) [M + NH₄⁺], 310/308 (16/15) [M + H⁺ – OSiMe₂tBu]. – C₁₃H₂₂BrF₃O₄SSi (439.4): ber. C 35.54, H 5.05; gef. C 35.63, H 4.94.

2.1.2. Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen mit Alkenen

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Heck-Reaktionen mit Acrylsäureestern und Styrol (AAV 1): In eine dickwandige Pyrex-Flasche wurden Pd(OAc)₂ (18 mg, 80 μmol), PPh₃ (63 mg, 0.24 mmol), LiCl (34 mg, 0.80 mmol) und das jeweilige Bromcycloalken (1.00 mmol) eingewogen. Die Flasche wurde mit einem Septum verschlossen, evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Dann wurde wasserfreies DMF (20 ml) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 10 min lang im Ultraschallbad mit Stickstoff be-
gast. Nach Zugabe von NEt₃ (0.56 ml, 4.0 mmol) und der Alkenkomponente (5.00 mmol) wurde die Flasche mit einem Schraubdeckel verschlossen und die Lösung für die angegebene Zeit bei der entsprechenden Temperatur gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde auf Diethylether und Wasser (je 50 ml) gegeben, die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen (2 × 30 ml), und die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit Diethylether (50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet, i. Vak. konzentriert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

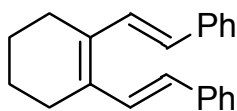
Darstellung von (E)-3-{2-[(E)-2-tert-Butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-enyl}acrylsäure-tert-butylester (33c) mit verringerter Menge an Alkenkomponente: Der Umsatz



von 1,2-Dibromcyclohexen (**31**) (960 mg, 4.00 mmol) gemäß AAV 1 mit Pd(OAc)₂ (72 mg, 0.32 mmol), PPh₃ (252 mg, 0.961 mmol), LiCl (136 mg, 3.21 mmol), NEt₃ (2.23 ml, 16.0 mmol) und Acrylsäure-tert-butylester (1.28 g, 9.99 mmol) in DMF (35 ml) ergab nach 24 h bei 90 °C und Säulenchromatographie an Kieselgel (65 g, PE/EtOAc 100 : 3, Säule 3 × 19 cm) 637 mg (48%) des Triens **33c**, dessen analytische Daten mit den Literaturangaben^[24c] übereinstimmten.

(E)-3-{2-[(E)-2-tert-Butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-enyl}acrylsäure-tert-butylester (33c): Der Umsatz von 1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**67**) (147 mg, 0.476 mmol) gemäß AAV 1 mit Pd(OAc)₂ (9.0 mg, 40 μmol), PPh₃ (30 mg, 0.11 mmol), LiCl (16 mg, 0.38 mmol), NEt₃ (0.27 ml, 1.9 mmol) und Acrylsäure-tert-butylester (305 mg, 2.38 mmol) in DMF (7 ml) ergab nach 4 d bei 90 °C und Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, PE/EtOAc 25 : 1, Säule 2 × 13 cm) 116 mg (73%) des Triens **33c**.

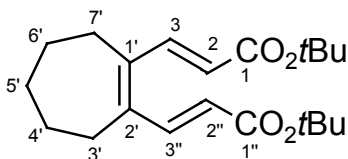
(E,E)-1,2-Distyrylcyclohexen (33a): Der Umsatz von 1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohex-



en (**67**) (213 mg, 0.689 mmol) gemäß AAV 1 mit Pd(OAc)₂ (12 mg, 53 μmol), PPh₃ (43 mg, 0.16 mmol), LiCl (23 mg, 0.54 mmol), NEt₃ (0.38 ml, 2.7 mmol) und Styrol (359 mg, 3.45 mmol) in DMF (7 ml) ergab

nach 4 d bei 90 °C und Säulenchromatographie an Kieselgel [25 g, PE (170 ml), dann PE/CH₂Cl₂ 20 : 1, Säule 2 × 16 cm) 65 mg (33%) des Triens **33a**, dessen analytische Daten mit den Literaturangaben^[24b] übereinstimmten.

Versuche zur Darstellung von (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonyl]ethenyl}cyclohept-1-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**89**), Variante A: Der Umsatz von 1,2-Dibromcyclohepten (**81**) (127 mg, 0.500 mmol) gemäß AAV 1 mit Pd(OAc)₂ (9.0 mg, 40 μmol), PPh₃ (31 mg, 0.12 mmol), LiCl (17 mg, 0.40 mmol), NEt₃ (0.28 ml, 2.0 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (320 mg, 2.50 mmol) in DMF (10 ml) ergab nach 46 h bei 90 °C einen Rückstand, der kein Ausgangsmaterial und nur Spuren des Triens **89** enthielt.



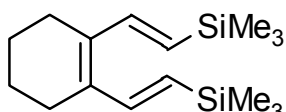
Variante B: Der Umsatz von 1,2-Dibromcyclohepten (**81**) (127 mg, 0.500 mmol) analog zu AAV 1 mit Pd(PPh₃)₄ (58 mg, 50 μmol), LiCl (17 mg, 0.40 mmol), NEt₃ (0.28 ml, 2.0 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (320 mg, 2.50 mmol) in DMF (10 ml) ergab nach 24 h bei 100 °C einen Rückstand, der weder Ausgangsmaterial noch Trien **89** enthielt.

Variante C: In eine dickwandige Pyrex-Flasche wurden Pd(OAc)₂ (49 mg, 0.22 mmol), (*n*Bu)₄NBr (877 mg, 2.72 mmol), LiCl (231 mg, 5.45 mmol), K₂CO₃ (1.88 g, 13.6 mmol) und 1,2-Dibromcyclohepten (**81**) (691 mg, 2.72 mmol) eingewogen. Die Flasche wurde mit einem Septum verschlossen, evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Dann wurde wasserfreies DMF (40 ml) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 10 min lang im Ultraschallbad mit Stickstoff begast. Nach Zugabe von Acrylsäure-*tert*-butylester (1.74 g, 13.6 mmol) wurde die Flasche mit einem Schraubdeckel verschlossen und die Lösung 8 h lang bei 90 °C gerührt. Nach Aufarbeitung wie in AAV 1 beschrieben, ergab eine Säulenchromatographie an Kieselgel (50 g, Pentan/EtOAc 33 : 1, Säule 3 × 14 cm) 128 mg (19%) des Edukts (*R*_f = 0.82, PE/EtOAc 30 : 1) und 491 mg (ca. 52%) des Hexatriens **89** (*R*_f = 0.32, PE/EtOAc 30 : 1) als farbloses Öl, das auch durch weitere chromatographische Trennungsversuche nicht vollständig von Verunreinigungen getrennt werden konnte. – IR (Film): $\nu = 2977 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2926 (C–H), 2854 (C–H), 1706 (C=O), 1607 (C=C), 1456, 1392, 1367, 1313, 1207, 1148, 978, 931, 858, 733. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.35\text{--}1.53$ [m, 4 H, 4'(6')-H], 1.46 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 1.72 [m_c, 2 H, 5'-H], 2.47 [m_c, 4 H, 3'(7')-H], 5.88 [d, *J* = 15.5 Hz, 2 H, 2(2'')-H], 7.88 [d, *J* = 15.5 Hz, 2 H, 3(3'')-H]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 25.42$ [–, C-4'(6')], 28.10 [+ , C(CH₃)₃], 29.34 [–, C-3'(7')], 31.42 [–, C-5'], 80.28 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 120.91 [+ , C-2(2'')], 139.24 [+ , C-3(3'')], 143.78 [C_{quart}, C-1'(2')], 166.40 [C_{quart}, C-1(1'')]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 348 (4) [M⁺], 275 (1) [M⁺ – OC₄H₉], 236 (40) [M⁺ – 2 C₄H₈], 218 (90) [M⁺ – C₄H₈ – HOC₄H₉], 190 (100) [M⁺ – CO₂C₄H₉ – C₄H₉], 173 (21), 145 (25), 57 (68) [C₄H₉⁺]. – C₂₁H₃₂O₄ (348.5).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Diiodcycloalkenen mit Trimethylethenylsilanen (AAV 2): In eine dickwandige Pyrex-Flasche wurden Pd(OAc)₂ (11 mg, 49 μmol), AgNO₃ (340 mg, 2.00 mmol) und das Diiodcycloalken **63** oder **64** (1.00 mmol) eingewogen. Die Flasche wurde mit einem Septum verschlossen, evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Dann wurde wasserfreies DMSO (10 ml) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 10 min lang im Ultraschallbad mit Stickstoff begast. Nach Zugabe von NEt₃ (0.84 ml, 6.0 mmol) und Trimethylethenylsilan (501 mg, 5.00 mmol) wurde die Flasche mit einem Schraubdeckel verschlossen und die Lösung für die angegebene Zeit bei der entsprechenden Temperatur gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde auf Wasser (80 ml) gegeben und mit Pentan (3 × 80 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über

Na₂SO₄ getrocknet, i. Vak. konzentriert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel oder durch Umkristallisation gereinigt.

1,2-Bis[(E)-2-trimethylsilylethenyl]cyclohexen (33d), Variante A: Gemäß AAV 2 wurde 1,2-Diiod-



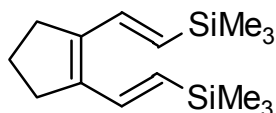
cyclohexen (**64**) (334 mg, 1.00 mmol) mit Pd(OAc)₂ (11 mg, 49 μmol), AgNO₃ (340 mg, 2.00 mmol), NEt₃ (0.84 ml, 6.0 mmol) und Trimethylethenylsilan (1.00 g, 9.98 mmol) in DMSO (10 ml) 10 h lang bei 100 °C

umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (35 g, Pentan, Säule 2 × 23 cm) wurden 255 mg (92%) des Triens **33d** erhalten, dessen analytische Daten mit den Literaturangaben^[24b] übereinstimmen.

Variante B: Gemäß AAV 2 wurde 1,2-Diiodcyclohexen (**64**) (334 mg, 1.00 mmol) mit Pd(OAc)₂ (11 mg, 49 μmol), AgNO₃ (340 mg, 2.00 mmol), NEt₃ (0.84 ml, 6.0 mmol) und Trimethylethenylsilan (500 mg, 4.99 mmol) in DMSO (10 ml) 5 h lang bei 100 °C umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (35 g, Pentan, Säule 2 × 23 cm) wurden 192 mg (69%) des Triens **33d** erhalten.

Variante C: Gemäß AAV 2 wurde 1,2-Diiodcyclohexen (**64**) (668 mg, 2.00 mmol) mit Pd(OAc)₂ (22 mg, 98 μmol), AgNO₃ (680 mg, 4.00 mmol), NEt₃ (1.67 ml, 12.0 mmol) und Trimethylethenylsilan (600 mg, 5.99 mmol) in DMSO (22 ml) 42 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (80 g, Pentan, Säule 3 × 24 cm) und einer Umkristallisation aus Aceton wurden 345 mg (62%) des Triens **33d** und 80 mg (12%) der Ausgangsverbindung erhalten.

1,2-Bis[(E)-2-trimethylsilylethenyl]cyclopenten (32d): Gemäß AAV 2 wurde 1,2-Diiodcyclopenten (**63**) (650 mg, 2.03 mmol) mit Pd(OAc)₂ (23 mg, 0.10 mmol), AgNO₃



(690 mg, 4.06 mmol), NEt₃ (1.70 ml, 12.2 mmol) und Trimethylethenylsilan (1.43 g, 14.3 mmol) in DMSO (20 ml) 50 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Nach einer Umkristallisation aus Aceton wurden 495 mg (92%) des

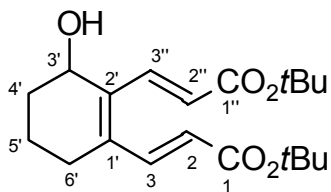
Triens **32d** erhalten, dessen analytische Daten mit den Literaturangaben^[24b] übereinstimmen.

Versuche zur Heck-Reaktion an 2-Brom-3-trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enon (54), Variante A: Das Cyclohexenon **54** (933 mg, 2.89 mmol) wurde gemäß AAV 1 mit Pd(OAc)₂ (52 mg, 0.23 mmol), PPh₃ (182 mg, 0.694 mmol), LiCl (98 mg, 2.3 mmol), NEt₃ (1.6 ml, 11 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (1.85 g, 14.4 mmol) in DMF (30 ml) 21 h lang bei 90 °C umgesetzt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden 265 mg eines Rückstands erhalten, in dessen ¹H-NMR-Spektrum weder Signale des Ausgangsmaterials noch Signale eines Heck-Produkts detektiert wurden.

Variante B: Der Umsatz des Cyclohexenons **54** (323 mg, 1.00 mmol) entsprechend AAV 1 mit Pd(PPh₃)₂Cl₂ (70 mg, 0.10 mmol), LiCl (21 mg, 0.50 mmol), NEt₃ (0.56 ml, 4.0 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (640 mg, 4.99 mmol) in DMF (25 ml) ergab nach 16 h bei 80 °C 116 mg eines Rückstands, der laut ¹H-NMR-Spektrum weder die Ausgangsverbindung noch das Produkt einer Heck-Reaktion enthält.

Varianten C und D: Entsprechend AAV 1 wurde eine Reaktionslösung aus Cyclohexenon **54** (327 mg, 1.01 mmol), Pd(PPh₃)₄ (117 mg, 0.101 mmol), NEt₃ (0.57 ml, 4.1 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (650 mg, 5.07 mmol) in DMF (10 ml) hergestellt. Ein Teil der Lösung (6 ml) wurde 10 h lang bei 55 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurden 144 mg eines Öls erhalten, das laut ¹H-NMR-Spektrum weder die Ausgangsverbindung noch das Produkt einer Heck-Reaktion enthielt. Der Rest der Reaktionslösung wurde 23 h lang bei Raumtemp. einem Druck von 10 kbar ausgesetzt. Nach der Aufarbeitung ergaben sich 65 mg eines Öls, das laut ¹H-NMR-Spektrum ebenfalls weder die Ausgangsverbindung noch das Produkt einer Heck-Reaktion enthielt.

Versuche zur Heck-Reaktion an 2-Brom-3-trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enol (55), Variante A:



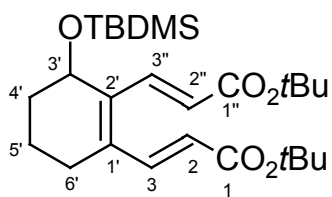
Das Cyclohexenol **55** (813 mg, 2.50 mmol) wurde gemäß AAV 1 mit Pd(OAc)₂ (45 mg, 0.20 mmol), PPh₃ (157 mg, 0.599 mmol), NEt₃ (1.4 ml, 10 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (1.60 g, 12.5 mmol) in DMF (30 ml) 17 h lang bei 85 °C umgesetzt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (80 g, PE/EtOAc 5 : 1 + 2% MeOH, Säule 3 ×

24 cm) mit anschließender Umkristallisation aus PE/EtOAc 5 : 1 ergab 463 mg (53%) (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonyl-ethenyl]-3-hydroxycyclohex-1-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**56**) (*R*_f = 0.34) als farblosen Feststoff, Schmp. 126 °C. – IR (KBr): $\nu = 3522 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 2976 (C–H), 2948 (C–H), 1707 (C=O), 1616 (C=C), 1458, 1392, 1363, 1325, 1259, 1211, 1151, 1088, 1005, 972, 940, 874, 852, 796, 763. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.38\text{--}1.93$ (m, 4 H, *c*Hex-H), 1.45 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 2.08–2.26 (m, 1 H, *c*Hex-H), 2.35–2.43 (m, 1 H, *c*Hex-H), 2.57 (m_c, 1 H, OH), 4.52 (m_c, 1 H, 3'-H), 5.93 (d, *J* = 15.7 Hz, 1 H, 2''-H*), 6.14 (d, *J* = 15.7 Hz, 1 H, 2-H*), 7.78 (d, *J* = 15.7 Hz, 1 H, 3''-H*), 7.82 (d, *J* = 15.7 Hz, 1 H, 3-H*). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 16.07$ (–, C-5'), 26.72 (–, C-6'), 27.97 [+ , C(CH₃)₃], 30.65 (–, C-4'), 63.86 (+, C-3'), 80.40 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 80.58 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 122.18 (+, C-2''*), 122.85 (+, C-2*), 137.57 (C_{quart}, C-1'*), 137.91 (+, C-3''*), 138.95 (+, C-3*), 139.03 (C_{quart}, C-2'*), 165.92 (C_{quart}, C-1''*), 166.32 (C_{quart}, C-1*). – CI-MS (NH₃), *m/z* (%): 368 (100) [M + NH₄⁺]. – C₂₀H₃₀O₅ (350.5): ber. C 68.55, H 8.63; gef. C 68.73, H 8.39.

Variante B: Der Umsatz des Cyclohexenols **55** (813 mg, 2.50 mmol) gemäß AAV 1 mit Pd(OAc)₂ (45 mg, 0.20 mmol), PPh₃ (157 mg, 0.599 mmol), LiCl (106 mg, 2.50 mmol), NEt₃ (1.4 ml, 10 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (1.60 g, 12.5 mmol) in DMF (30 ml) ergab nach 17 h bei 85 °C einen Rückstand, der laut ¹H-NMR-Spektrum zwar noch das Ausgangsmaterial, aber kein Hexatrien **56** enthielt.

Variante C: Entsprechend AAV 1 wurde das Cyclohexenol **55** (975 mg, 3.00 mmol) mit Pd(PPh₃)₄ (347 mg, 0.300 mmol), LiCl (102 mg, 2.41 mmol), NEt₃ (1.7 ml, 12 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (1.92 g, 15.0 mmol) in DMF (20 ml) 20 d lang bei 95 °C umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (75 g, PE/EtOAc 5 : 1, Säule 3 × 22 cm) wurden 527 mg (50%) des Hexatriens **56** erhalten.

Versuche zur Heck-Reaktion an 2-Brom-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1-trifluormethansulfonyloxy-



cyclohexen (**86**), Variante A: Entsprechend AAV 1 wurde das Cycloalken **86** (1.315 g, 2.993 mmol) mit Pd(OAc)₂ (54 mg, 0.24 mmol), PPh₃ (188 mg, 0.717 mmol), NEt₃ (1.7 ml, 12 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (1.92 g, 15.0 mmol) in DMF (30 ml) 20.5 h lang bei 80 °C gerührt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (100 g,

PE/EtOAc 40 : 1, Säule 4 × 17 cm) ergab 893 mg (64%) (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylenyl]-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**91**) (*R*_F = 0.29) als farbloses Öl, das bei 0 °C langsam zu einem farblosen Feststoff erstarrte, Schmp. 54 °C. – IR (Film): $\nu = 2933 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1710 (C=O), 1617 (C=C), 1472, 1392, 1367, 1312, 1257, 1148, 1088, 1025, 976, 836, 774. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.08$ (s, 6 H, CH₃), 0.83 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.44–1.65 (m, 2 H, *c*Hex-H), 1.47 [s, 18 H, OC(CH₃)₃], 1.78–1.94 (m, 2 H, *c*Hex-H), 2.06–2.22 (m, 1 H, *c*Hex-H), 2.30–2.42 (m, 1 H, *c*Hex-H), 4.48 (m_c, 1 H, 3'-H), 5.91 (d, *J* = 15.7 Hz, 1 H, 2''-H*), 5.92 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, 2-H*), 7.61 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, 3-H*), 7.79 (d, *J* = 15.7 Hz, 1 H, 3''-H*). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = -4.81$ (+, CH₃), -3.99 (+, CH₃), 16.50 (–, C-5'), 18.03 [C_{quart}, SiC(CH₃)₃], 25.72 [+ , SiC(CH₃)₃], 26.51 (–, C-6'), 28.05 [+ , OC(CH₃)₃], 31.48 (–, C-4'), 66.02 (+, C-3'), 80.13 [C_{quart}, OC(CH₃)₃], 80.33 [C_{quart}, OC(CH₃)₃], 121.99 (+, C-2''*), 123.71 (+, C-2*), 136.77 (C_{quart}, C-1'*), 139.27 (+, C-3''*), 139.60 (C_{quart}, C-2'*), 140.32 (+, C-3*'), 165.89 (C_{quart}, C-1''*), 166.10 (C_{quart}, C-1*). – MS (70 eV), *m/z* (%): 407 (3) [M⁺ – C₄H₉], 391 (2) [M⁺ – OC₄H₉], 351 (19) [M⁺ – C₄H₈ – C₄H₉], 335 (14) [M⁺ – C₄H₈ – OC₄H₉], 307 (8) [M⁺ – CO₂C₄H₉ – C₄H₈], 295 (100) [M⁺ – C₄H₉ – 2 C₄H₈], 277 (48), 249 (37), 233 (19), 175 (21), 131 (18), 57 (69) [C₄H₉⁺]. – C₂₆H₄₄O₅Si (464.7): ber. C 67.20, H 9.54; gef. C 67.48, H 9.55.

Variante B: Der Umsatz des Cyclohexens **86** (1.318 g, 3.000 mmol) gemäß AAV 1 mit Pd(OAc)₂ (54 mg, 0.24 mmol), PPh₃ (189 mg, 0.721 mmol), LiCl (127 mg, 3.00 mmol), NEt₃ (1.7 ml, 12 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (1.92 g, 15.0 mmol) in DMF (30 ml) ergab nach 38.5 h bei 85 °C einen Rückstand, der laut ¹H-NMR-Spektrum zwar noch das Ausgangsmaterial, aber kein Hexatrien **91** enthält.

Variante C: Der Umsatz des Cyclohexens **86** (1.538 g, 3.501 mmol) gemäß AAV 1 mit Pd(OAc)₂ (63 mg, 0.28 mmol), PPh₃ (220 mg, 0.839 mmol), LiCl (148 mg, 3.49 mmol), NEt₃ (2.0 ml, 14 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (2.24 g, 17.5 mmol) in DMF (35 ml) ergab nach 96 h bei 90 °C einen Rückstand, der laut ¹H-NMR-Spektrum weder das Ausgangsmaterial noch das Hexatrien **91** enthält.

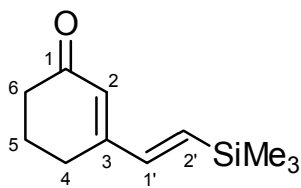
2.2. Darstellung unsymmetrischer Hexatriene

2.2.1. Versuch zur sukzessiven Einführung von Abgangsgruppen

Versuche zur Heck-Reaktion an 3-Trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enon (**100**), Variante A: Das Cyclohexenon **100** (600 mg, 2.46 mmol) wurde gemäß AAV 1 mit Pd(OAc)₂ (28 mg, 0.12 mmol), PPh₃ (97 mg, 0.37 mmol), LiCl (52 mg, 1.2 mmol), NEt₃ (0.69 ml, 5.0 mmol) und Trimethylethylenylsilan (616 mg, 6.15 mmol) in DMF (25 ml) 15 h lang bei 70 °C umgesetzt. Nach

der Aufarbeitung wurden 112 mg eines Rückstands erhalten, in dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weder Signale des Ausgangsmaterials noch Signale eines Heck-Produkts detektiert wurden.

Variante B: Der Umsatz des Cyclohexenons **100** (605 mg, 2.48 mmol) entsprechend AAV 1 mit



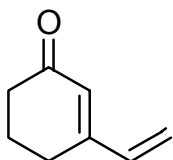
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (87 mg, 0.12 mmol), NEt_3 (0.70 ml, 5.0 mmol) und Trimethylethenylsilan (621 mg, 6.20 mmol) in DMF (25 ml) ergab nach 15 h bei 70 °C und nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 2 × 13 cm) 8 mg (2%) 3-[(*E*)-2-Trimethylsilyl]ethenyl]cyclohex-2-enon (**101d**) ($R_f = 0.30$) und 12 mg (4%)

3-Ethenylcyclohex-2-enon (**101k**) ($R_f = 0.23$). Die analytischen Daten von **101k** stimmten mit den Literaturangaben^[109] überein. – **101d**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.17$ (s, 9 H, CH_3), 2.03 (m_c , 2 H, 5-H), 2.47 [m_c , 4 H, 4(6)-H], 5.94 (s, 1 H, 2-H), 6.44 (d, $J = 18.9$ Hz, 1 H, 2'-H), 6.64 (d, $J = 18.9$ Hz, 1 H, 1'-H). – $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (194.3).

Variante C: Entsprechend AAV 1 wurde das Cyclohexenon **100** (485 mg, 1.99 mmol) mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (115 mg, 99.5 μmol), LiCl (42 mg, 0.99 mmol), NEt_3 (0.55 ml, 3.9 mmol) und Trimethylethenylsilan (498 mg, 4.97 mmol) in DMF (30 ml) 14.5 h lang bei 70 °C umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 120 mg eines farblosen Öls erhalten, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Ausgangsmaterial und nur Spuren des desilylierten Produkts **101k** enthielt.

Variante D: Entsprechend AAV 1 wurde das Cyclohexenon **100** (471 mg, 1.93 mmol) mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (111 mg, 96.1 μmol), LiCl (41 mg, 0.97 mmol), NEt_3 (0.54 ml, 3.9 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (618 mg, 4.82 mmol) in DMF (30 ml) 14.5 h lang bei 70 °C umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 94 mg eines farblosen Öls erhalten, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weder das Ausgangsmaterial noch das Produkt einer Heck-Reaktion enthielt.

Versuche zur Stille-Kupplung an 3-Trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enon (100), Variante A: In



eine dickwandige Pyrex-Flasche wurden $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (17 mg, 76 μmol), PPh_3 (39 mg, 0.15 mmol) und das Cyclohexenon **100** (257 mg, 1.05 mmol) eingewogen.

Die Flasche wurde mit einem Septum verschlossen, evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Dann wurde wasserfreies THF (12 ml) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 10 min lang im Ultraschallbad mit Stickstoff begast. Nach Zugabe von Tri-

butylethenylstannan (400 mg, 1.26 mmol) wurde die Flasche mit einem Schraubdeckel verschlossen und die Lösung 1 h lang bei 55 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. konzentriert und ergab nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (55 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 3 × 16 cm) 46 mg (36%) 3-Ethenylcyclohex-2-enon (**101k**).

Variante B: Das Cyclohexenon **100** (607 mg, 2.49 mmol) wurde wie unter Variante A beschrieben mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (39 mg, 0.17 mmol), PPh_3 (91 mg, 0.35 mmol) und Tributylethenylstannan (946 mg, 2.98 mmol) in THF (30 ml) 24 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (60 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 3 × 17 cm) wurden 179 mg (59%) 3-Ethenylcyclohex-2-enon (**101k**) erhalten.

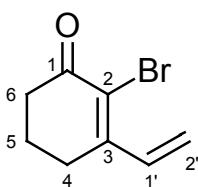
Versuche zur Darstellung von 3-Ethenyl-2-iod-cyclohex-2-enon (102), Variante A: Zu einer Lösung aus 3-Ethenylcyclohex-2-enon (**101k**) (94 mg, 0.77 mmol) in einem Gemisch aus CCl_4 und Pyridin

(je 2.5 ml) wurde bei 0 °C eine Lösung aus Iod (820 mg, 3.23 mmol) in einem Gemisch aus CCl₄ und Pyridin (je 2.5 ml) getropft. Anschließend wurde 60 min lang bei 0 °C und 30 min lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung mit Et₂O (100 ml) verdünnt und mit Wasser (50 ml), mit 1 N HCl (2 × 50 ml), mit Na₂S₂O₃ (50 ml) und nochmals mit Wasser (50 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Man erhielt 69 mg (73%) des Ausgangsmaterials **101k**.

Variante B: Wie in Variante A beschrieben, wurde 3-Ethenylcyclohex-2-enon (**101k**) (69 mg, 0.56 mmol) mit Iod (602 mg, 2.37 mmol) in einem Gemisch aus CCl₄ und Pyridin (je 5 ml) 3 h lang bei 0 °C und 24 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Nach gleicher Aufarbeitung wurden 22 mg eines Öls erhalten, das laut ¹H-NMR-Spektrum weder das Ausgangsmaterial noch das gewünschte Produkt enthielt.

2.2.2. Sequenz aus Stille- und Heck-Kupplung

2-Brom-3-ethenylcyclohex-2-enon (103), Variante A: In eine dickwandige Pyrex-Flasche wurden



Pd(OAc)₂ (48 mg, 0.21 mmol), PPh₃ (111 mg, 0.423 mmol) und 2-Brom-3-trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enon (**54**) (980 mg, 3.03 mmol) eingewogen.

Die Flasche wurde mit einem Septum verschlossen, evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Dann wurde wasserfreies THF (50 ml) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 5 min lang im Ultraschallbad mit Stickstoff begast. Nach Zugabe von Tri-

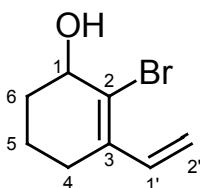
butylethenylstannan (1.15 g, 3.63 mmol) wurde die Flasche mit einem Schraubdeckel verschlossen und die Lösung 22 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel (120 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 4 × 20 cm) gereinigt. Man erhielt 573 mg (94%) des Diens **103** (*R_f* = 0.30) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2948 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1680 (C=O), 1610 (C=C), 1553, 1456, 1429, 1321, 1278, 1178, 1132, 1017, 978, 936, 899, 795, 599, 552, 503. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.03$ (m_c, 2 H, 5-H), 2.61 [m_c, 4 H, 4(6)-H], 5.62 (d, *J* = 11.0 Hz, 1 H, 2'-H), 5.80 (d, *J* = 17.4 Hz, 1 H, 2'-H), 7.12 (dd, *J* = 11.0, *J* = 17.4 Hz, 1 H, 1'-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.38$ (–, C-5), 27.38 (–, C-4), 38.09 (–, C-6), 123.81 (–, C-2'), 124.52 (C_{quart}, C-2), 136.91 (+, C-1'), 153.15 (C_{quart}, C-3), 191.74 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 202/200 (96/98) [M⁺], 174/172 (60/62) [M⁺ – C₂H₄], 146/144 (23/24), 121 (25) [M⁺ – Br], 93 (79) [M⁺ – Br – C₂H₄], 65 (100). – C₈H₉BrO (201.1): ber. C 47.79, H 4.51; gef. C 48.71, H 4.80.

Variante B: Wie in Variante A beschrieben, wurde das Cyclohexenon **54** (161 mg, 0.498 mmol) mit Pd(OAc)₂ (8.0 mg, 36 μmol), PPh₃ (18 mg, 69 μmol) und Tributylethenylstannan (190 mg, 0.599 mmol) in THF (8 ml) 2 h lang bei 55 °C umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (55 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 3 × 16 cm) wurden 71 mg (71%) des Diens **103** erhalten.

Versuch zur Darstellung von (E)-3-[6-Ethenyl-2-oxocyclohex-6-en-1-yl]acrylsäure-tert-butylester (104): Gemäß AAV 1 wurde 2-Brom-3-ethenylcyclohex-2-enon (**103**) (60 mg, 0.30 mmol) mit Pd(OAc)₂ (3.3 mg, 15 μmol), PPh₃ (12 mg, 46 μmol), NEt₃ (83 μl, 0.60 mmol) und Acrylsäure-tert-butylester (96 mg, 0.75 mmol) in DMF (6 ml) 7 h lang bei 90 °C umgesetzt. Nach der Aufarbei-

tung wurden 70 mg eines farblosen Öl erhalten, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weder das Ausgangsmaterial noch das Hexatrien **104**, aber Spuren von 3-Ethenylcyclohex-2-enon (**101k**) enthält.

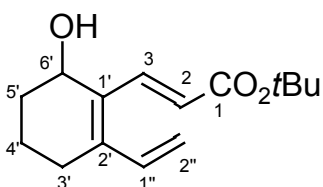
2-Brom-3-ethenylcyclohex-2-enol (105): Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde zu einer Lösung aus 2-Brom-3-ethenyl-



cyclohex-2-enon (**103**) (86 mg, 0.43 mmol) in wasserfreiem Toluol (2.5 ml) Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung (0.64 ml, 0.64 mmol, 1.0 M in Hexan) gegeben und die Reaktionsmischung 2.5 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde Methanol (0.5 ml) zugesetzt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt. Nach Verdünnen mit Diethylether (50 ml) wurde mit 2 N Salzsäure und

mit Wasser (je 30 ml) gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden mit Diethylether (30 ml) reextrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (16 g, PE/EtOAc 10 : 1 + 5% MeOH, Säule 1.5×20 cm) ergab 57 mg (66%) des Alkohols **105** ($R_f = 0.35$) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 3377\text{ cm}^{-1}$ (O–H), 2941 (C–H), 2868 (C–H), 1684, 1626, 1591, 1417, 1342, 1256, 1166, 1081, 1029, 987, 965, 921, 842, 796, 725. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.64\text{--}1.73$ (m, 1 H, 5-H), 1.75–1.97 [m, 3 H, 4(5)-H], 2.14–2.26 (m, 1 H, 6-H), 2.31–2.42 (m, 1 H, 6-H), 2.82 (s, 1 H, OH), 4.35 (m_c , 1 H, 1-H), 5.27 (d, $J = 11.0$ Hz, 1 H, 2'-H), 5.40 (d, $J = 17.3$ Hz, 1 H, 2'-H), 6.85 (dd, $J = 17.3$, $J = 11.0$ Hz, 1 H, 1'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 17.73$ (–, C-5), 27.18 (–, C-6*), 31.89 (–, C-4*), 71.51 (+, C-1), 117.42 (–, C-2'), 127.51 (C_{quart} , C-2*), 135.42 (C_{quart} , C-3*), 136.58 (+, C-1'). – MS (70 eV), m/z (%): 204/202 (4/5) [M^+], 123 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 105 (6) [$\text{M}^+ - \text{Br} - \text{H}_2\text{O}$], 95 (13) [$\text{M}^+ - \text{Br} - \text{C}_2\text{H}_4$], 86 (30), 84 (48). – $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrO}$ (203.1).

Versuche zur Darstellung von (E)-3-(2-Ethenyl-6-hydroxycyclohex-1-enyl)acrylsäure-tert-butylester



(**106**), *Variante A*: Gemäß AAV 1 wurde 2-Brom-3-ethenylcyclohex-2-enol (**105**) (148 mg, 0.729 mmol) mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (59 mg, 51 μmol), NEt_3 (0.20 ml, 1.4 mmol) und Acrylsäure-tert-butylester (233 mg, 1.82 mmol) in DMF (7 ml) 68 h lang bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, PE/EtOAc 7 : 1, Säule $2 \times$

20 cm) wurden 95 mg (52%) des Hexatriens **106** ($R_f = 0.24$, PE/EtOAc 10 : 1) als farbloses Öl erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.42\text{--}1.99$ (m, 5 H, $c\text{Hex-H}$, OH), 1.50 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.13–2.28 (m, 1 H, $c\text{Hex-H}$), 2.47–2.55 (m, 1 H, $c\text{Hex-H}$), 4.56 (m_c , 1 H, 6'-H), 5.32 (d, $J = 10.9$ Hz, 1 H, 2''-H), 5.46 (d, $J = 17.2$ Hz, 1 H, 2''-H), 6.13 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, 2-H), 7.06 (dd, $J = 10.9$, $J = 17.2$ Hz, 1 H, 1''-H), 7.86 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, 3-H). – $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (250.4).

Variante B: Der Umsatz des Cyclohexenols **105** (44 mg, 0.22 mmol) gemäß AAV 1 mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (2.0 mg, 8.9 μmol), PPh_3 (9.0 mg, 34 μmol), NEt_3 (60 μl , 0.43 mmol) und Acrylsäure-tert-butylester (70 mg, 0.55 mmol) in DMF (5 ml) ergab nach 14.5 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Säulenchromatographie an Kieselgel (11 g, PE/EtOAc 7 : 1, Säule 1.5×13 cm) 15 mg (34%) des Ausgangsmaterials und 21 mg (39%) des Hexatriens **106**.

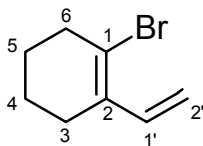
Variante C: Der Umsatz des Cyclohexenols **105** (83 mg, 0.41 mmol) gemäß AAV 1 mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5.0 mg, 22 μmol), PPh_3 (16 mg, 61 μmol), NEt_3 (0.11 ml, 0.79 mmol) und Acrylsäure-tert-butylester (131 mg, 1.02 mmol) in DMF (7 ml) ergab nach 17.5 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Säulenchromatographie an Kieselgel (22 g, PE/EtOAc 7 : 1, Säule 2×14 cm) 36 mg (35%) des Hexatriens **106**.

Variante D: Gemäß AAV 1 wurde das Cyclohexenol **105** (226 mg, 1.11 mmol) mit Pd(PPh₃)₄ (90 mg, 78 μmol), NEt₃ (0.31 ml, 2.2 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (357 mg, 2.79 mmol) in DMF (9 ml) 38 h lang bei 65 °C umgesetzt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, PE/EtOAc 5 : 1, Säule 2 × 13 cm) ergab 154 mg (68%) des Ausgangsmaterials.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sequenz aus Stille- und Heck-Kupplung als Ein-Topf-Reaktion (AAV 3): In eine dickwandige Pyrex-Flasche wurden Pd(OAc)₂ (16 mg, 71 μmol), PPh₃ (37 mg, 0.14 mmol), LiCl (127 mg, 3.00 mmol) und das jeweilige Cyclohexen (**55**, **67** oder **86**) (1.00 mmol) eingewogen. Die Flasche wurde mit einem Septum verschlossen, evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Dann wurde wasserfreies DMF (15 ml) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 10 min lang im Ultraschallbad mit Stickstoff begast. Nach Zugabe des Stannans (1.30 mmol) wurde die Flasche mit einem Schraubdeckel verschlossen und die Lösung für die angegebene Zeit bei der jeweiligen Temperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz in der Stille-Kupplung wurden Pd(OAc)₂, (15 mg, 67 μmol), PPh₃ (37 mg, 0.14 mmol), NEt₃ (0.28 ml, 2.0 mmol) und der Acrylsäureester (2.5 mmol) zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde die angegebene Zeit lang bei der jeweiligen Temperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz der Heck-Kupplung wurde entweder nach AAV 1 oder wie folgt aufgearbeitet: Das Reaktionsgemisch wurde auf 5% NH₃-Lösung und Et₂O (je 70 ml) gegeben und mit NH₃-Lösung gewaschen (40 ml). Die wäßrigen Phasen wurden mit Et₂O (80 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über K₂CO₃ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid gereinigt.

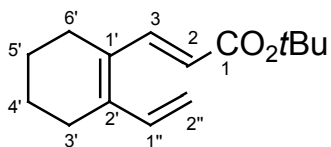
*Darstellung von (E)-3-(2-Ethenyl-6-hydroxycyclohex-1-enyl)acrylsäure-*tert*-butylester (**106**) in einer Ein-Topf-Reaktion:* Gemäß AAV 3 wurde 2-Brom-3-trifluormethansulfonyloxycyclohex-2-enol (**55**) (125 mg, 0.385 mmol) zunächst mit Pd(OAc)₂ (6.0 mg, 27 μmol), PPh₃ (14 mg, 53 μmol) und Tributylethenylstannan (146 mg, 0.460 mmol) in DMF (7 ml) 16 h lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden Pd(OAc)₂, (6.0 mg, 27 μmol), PPh₃ (14 mg, 53 μmol), LiCl (16 mg, 0.38 mmol), NEt₃ (0.21 ml, 1.5 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (246 mg, 1.92 mmol) zugesetzt und die Reaktionslösung 75 h lang bei 80 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde wie in AAV 1 beschrieben aufgearbeitet. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, PE/EtOAc 5 : 1, Säule 1.5 × 19 cm) ergab 34 mg (35%) des Hexatriens **106**.

*2-Ethenyl-1-bromcyclohexen (**107**):* Entsprechend AAV 3 wurde 1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**67**) (162 mg, 0.524 mmol) mit Pd(OAc)₂ (8.0 mg, 36 μmol),



PPh₃ (19 mg, 72 μmol) und Tributylethenylstannan (200 mg, 0.631 mmol) in DMF (10 ml) 18 h lang bei Raumtemp. gerührt (nur Stille-Kupplung). Das Reaktionsgemisch wurde gemäß AAV 1 aufgearbeitet und ergab nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, Pentan, Säule 2 × 20 cm) 70 mg (71%) des Diens **107** (*R_f* = 0.42) als farbloses Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.73 [m_c, 4 H, 4(5)-H], 2.27 (m_c, 2 H, 3-H*), 2.62 (m_c, 2 H, 6-H*), 5.12 (d, *J* = 10.9 Hz, 1 H, 2'-H), 5.26 (d, *J* = 17.2 Hz, 1 H, 2'-H), 6.89 (dd, *J* = 10.9, *J* = 17.2 Hz, 1 H, 1'-H). – C₈H₁₁Br (187.1).

(*E*)-3-(2-Ethenylcyclohex-1-enyl)acrylsäure-*tert*-butylester (**108**), Variante A: Nach AAV 3 wurde



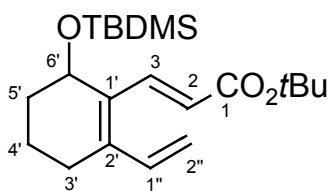
1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**67**) (309 mg, 1.00 mmol) zunächst mit Pd(OAc)₂ (16 mg, 71 μmol), PPh₃ (37 mg, 0.14 mmol), LiCl (127 mg, 3.00 mmol) und Tributylethenylstannan (412 mg, 1.30 mmol) in wasserfreiem DMF (15 ml) 73 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Dann wurden Pd(OAc)₂ (15 mg, 67 μmol),

PPh₃ (37 mg, 0.14 mmol), NEt₃ (0.28 ml, 2.0 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (640 mg, 4.99 mmol) zugesetzt und 18 h lang bei 90 °C gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 1 ergab eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [100 g, 2.5% H₂O, PE (400 ml), dann PE/Et₂O 100 : 1 (200 ml), dann 50 : 1, Säule 3 × 14 cm] 164 mg (ca. 70%) des leicht verunreinigten Hexatriens **108** (R_f = 0.30, PE/Et₂O 60 : 1) als farbloses Öl. Eine weitere Säulenchromatographie an Kieselgel (60 g, PE/Et₂O 60 : 1, Säule 3 × 17 cm) ergab neben Mischfraktionen 92 mg (39%) des analysenreinen Produkts. – IR (Film): ν = 2976 cm⁻¹ (C–H), 2931 (C–H), 1706 (C=O), 1611 (C=C), 1456, 1391, 1367, 1305, 1256, 1150, 1023, 982, 910, 860, 782. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.49 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.65 [m_c, 4 H, 4'(5')-H], 2.25 (m_c, 2 H, 3'-H*), 2.32 (m_c, 2 H, 6'-H*), 5.18 (d, J = 11.0 Hz, 1 H, 2''-H), 5.33 (d, J = 17.2 Hz, 1 H, 2''-H), 5.80 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, 2-H), 7.12 (dd, J = 11.0, J = 17.2 Hz, 1 H, 1''-H), 7.96 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 22.04 (–, C-5'*), 22.13 (–, C-4'*), 26.05 (–, C-3'*), 26.21 (–, C-6'*), 28.16 [+ , C(CH₃)₃], 80.04 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 114.93 (–, C-2''), 118.22 (+, C-2), 131.16 (C_{quart}, C-1'*), 133.39 (+, C-1''), 140.10 (C_{quart}, C-2'*), 140.24 (+, C-3), 167.13 (C_{quart}, C-1). – DCI-MS (NH₃), m/z (%): 252 (100) [M + NH₄⁺], 235 (24) [M + H⁺], 196 (45) [M + NH₄⁺ – C₄H₈]. – C₁₅H₂₂O₂ (234.3): ber. C 76.88, H 9.46; gef. C 76.96, H 9.63.

Variante B: Das Cyclohexen **67** (155 mg, 0.501 mmol) wurde nach AAV 3 zunächst mit Pd(OAc)₂ (8.0 mg, 36 μmol), PPh₃ (18 mg, 69 μmol) und Tributylethenylstannan (239 mg, 0.754 mmol) in wasserfreiem DMF (8 ml) 22 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Dann wurden Pd(OAc)₂ (8.0 mg, 36 μmol), PPh₃ (19 mg, 72 μmol), NEt₃ (0.14 ml, 1.0 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (161 mg, 1.26 mmol) zugesetzt und 21 h lang bei 90 °C gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 1 ergab eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (50 g, 2.5% H₂O, PE/Et₂O 50 : 1, Säule 2 × 16 cm) 88 mg (ca. 75%) leicht verunreinigten Produkts **108**.

Variante C: Das Cyclohexen **67** (155 mg, 0.501 mmol) wurde nach AAV 3 zunächst mit Pd(OAc)₂ (16 mg, 71 μmol), PPh₃ (37 mg, 0.14 mmol), LiCl (64 mg, 1.5 mmol) und Tributylethenylstannan (207 mg, 0.653 mmol) in wasserfreiem DMF (8 ml) 51 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Dann wurden NEt₃ (0.14 ml, 1.0 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (321 mg, 2.50 mmol) zugesetzt und 40 h lang bei 90 °C gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 1 ergab eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (50 g, 2.5% H₂O, PE/Et₂O 50 : 1, Säule 2 × 16 cm) 65 mg (ca. 55%) leicht verunreinigten Hexatriens **108**.

(*E*)-3-[6-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-ethenylcyclohex-1-enyl]acrylsäure-*tert*-butylester (**109**), Variante A: Gemäß AAV 3 wurde 2-Brom-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**86**) (1.316 g, 2.995 mmol) zunächst mit Pd(OAc)₂ (47 mg, 0.21 mmol), PPh₃ (110 mg, 0.419 mmol) und Tributylethenylstannan (1.14 g, 3.60 mmol) in wasserfreiem DMF (30 ml) 21 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Dann wurden Pd(OAc)₂ (47 mg, 0.21 mmol), PPh₃



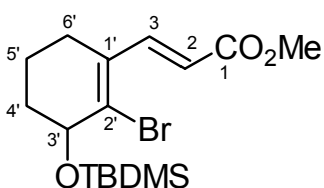
(110 mg, 0.419 mmol), NEt_3 (0.83 ml, 6.0 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (960 mg, 7.49 mmol) zugesetzt und 22 h lang bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde entsprechend AAV 1 aufgearbeitet und ergab nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (100 g, PE/EtOAc 25 : 1, Säule 4 × 17 cm) 795 mg (ca. 73%) des leicht ver-

unreinigten Hexatriens **109** ($R_f = 0.30$, PE/EtOAc 60 : 1) als farbloses Öl, das auch durch weitere chromatographische Trennungsversuche nicht vollständig von einer Verunreinigung separiert werden konnte. – IR (Film): $\nu = 2929 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2856 (C–H), 1710 (C=O), 1617 (C=C), 1473, 1391, 1367, 1305, 1258, 1151, 1087, 1041, 1003, 982, 958, 836, 773. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.11$ (s, 6 H, CH_3), 0.86 [s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.46–1.68 (m, 2 H, *c*Hex-H), 1.48 [s, 9 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 1.82–1.91 (m, 2 H, *c*Hex-H), 2.13–2.24 (m, 1 H, *c*Hex-H), 2.40–2.55 (m, 1 H, *c*Hex-H), 4.52 (m_c , 1 H, 6'-H), 5.23 (d, $J = 11.0$ Hz, 1 H, 2''-H), 5.39 (d, $J = 17.3$ Hz, 1 H, 2''-H), 5.91 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, 2-H), 7.00 (dd, $J = 11.0$, $J = 17.3$ Hz, 1 H, 1''-H), 7.69 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -4.68$ (+, CH_3), -3.92 (+, CH_3), 16.43 (–, C-4'), 18.15 [C_{quart} , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 25.85 [+ , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 26.29 (–, C-3'), 28.14 [+ , $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 31.73 (–, C-5'), 65.69 (+, C-6'), 79.92 [C_{quart} , $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 116.41 (–, C-2''), 121.09 (+, C-2), 133.45 (C_{quart} , C-1'*), 134.24 (+, C-1''), 139.89 (+, C-3), 140.04 (C_{quart} , C-2'*), 166.78 (C_{quart} , C-1). – DCI-MS (NH_3), m/z (%): 382 (100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 250 (87) [$\text{M} + \text{NH}_4^+ - \text{HOSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$]. – $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Si}$ (364.6).

Variante B: Das Cyclohexen **86** (439 mg, 0.999 mmol) wurde nach AAV 3 zunächst mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (16 mg, 71 μmol), PPh_3 (37 mg, 0.14 mmol), LiCl (127 mg, 3.00 mmol) und Tributylethenylstannan (412 mg, 1.30 mmol) in wasserfreiem DMF (15 ml) 73 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Dann wurden $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (15 mg, 67 μmol), PPh_3 (37 mg, 0.14 mmol), NEt_3 (0.28 ml, 2.0 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (640 mg, 4.99 mmol) zugesetzt und 18 h lang bei 90 °C gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 1 ergab eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [100 g, 2.5% H_2O , PE/ Et_2O 100 : 1 (404 ml), dann 50 : 1, Säule 3 × 14 cm] 211 mg (ca. 58%) des leicht verunreinigten Hexatriens **109**.

Variante C: Das Cyclohexen **86** (220 mg, 0.501 mmol) wurde nach AAV 3 mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (8.0 mg, 36 μmol), PPh_3 (18 mg, 69 μmol) und Tributylethenylstannan (191 mg, 0.602 mmol) in DMF (8 ml) 41 h lang bei Raumtemp. umgesetzt (nur Stille-Kupplung). Das Reaktionsgemisch wurde gemäß AAV 1 aufgearbeitet und durch Säulenfiltration an Aluminiumoxid (30 g, 2.5% H_2O , PE/EtOAc 25 : 1, Säule 2 × 10 cm) gereinigt. Entsprechend AAV 1 wurde das Filtrat (162 mg) mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (8.0 mg, 36 μmol), PPh_3 (18 mg, 69 μmol), NEt_3 (0.14 ml, 1.0 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (160 mg, 1.25 mmol) in DMF (8 ml) 29 h lang bei 90 °C gerührt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, PE/ Et_2O 40 : 1, Säule 2 × 20 cm) ergab 126 mg (ca. 69%) des leicht verunreinigten Hexatriens **109**.

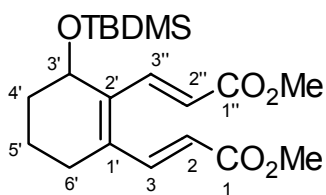
(*E*)-3-[2-Brom-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl]acrylsäuremethylester (**110**), *Variante*



A: Gemäß AAV 3 wurde 2-Brom-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**86**) (110 mg, 0.250 mmol) mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (4.0 mg, 18 μmol), PPh_3 (9.0 mg, 34 μmol), LiCl (32 mg, 0.75 mmol) und (*E*)-3-(Tributylstannyl)acrylsäuremethylester (140 mg, 0.373 mmol) in DMF (5 ml) 38.5 h lang bei 45 °C umgesetzt. Nach

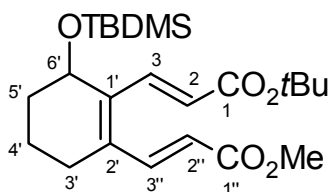
Aufarbeitung mit NH_3 -Lösung und Trocknung über MgSO_4 ergab eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [55 g, 3% H_2O , PE/ Et_2O 10 : 1 (330 ml), dann PE/ EtOAc 10 : 1, Säule 2×17 cm] 14 mg (13%) des Ausgangsmaterials ($R_f = 0.87$, PE/ Et_2O 10 : 1), 59 mg (63%) des Dienylbromids **110** ($R_f = 0.49$, PE/ Et_2O 10 : 1) als farblosen Feststoff, Schmp. 42°C , und 12 mg eines Gemisches ($R_f = 0.32$, PE/ EtOAc 10 : 1), das neben nicht identifizierten Produkten (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl}acrylsäuremethylester (**111**) enthält. – **110**: IR (KBr): $\nu = 2949\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2856 (C–H), 1726 (C=O), 1626 (C=C), 1472, 1435, 1361, 1312, 1292, 1258, 1173, 1100, 1034, 980, 952, 885, 858, 840, 776, 744, 697. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.12$ (s, 3 H, CH_3), 0.18 (s, 3 H, CH_3), 0.91 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.65–1.93 (m, 4 H, *c*Hex-H), 2.10–2.20 (m, 1 H, *c*Hex-H), 2.28–2.37 (m, 1 H, *c*Hex-H), 3.77 (s, 3 H, CH_3), 4.36 (m_c , 1 H, 3'-H), 5.99 (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H, 2-H), 7.85 (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -4.66$ (+, CH_3), -4.44 (+, CH_3), 17.22 (–, C-5'), 18.14 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 25.78 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.64 (–, C-6'), 33.36 (–, C-4'), 51.74 (+, CH_3), 72.34 (+, C-3'), 120.39 (+, C-2), 133.32 (C_{quart} , C-1'), 134.88 (C_{quart} , C-2'), 144.65 (+, C-3), 167.20 (C_{quart} , C-1). – MS (70 eV), m/z (%): 361/359 (2/2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 345/343 (4/4) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 319/317 (100/98) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 259/257 (42/42) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$], 237 (8), 205 (7), 163 (13), 149 (68), 121 (63), 103 (29), 91 (18), 75 (56). – $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{BrO}_3\text{Si}$ (375.4): ber. C 51.20, H 7.25; gef. C 51.49, H 7.36.

Variante B: Das Cyclohexen **86** (110 mg, 0.250 mmol) wurde gemäß AAV 3 mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (4.0 mg, 18 μmol), PPh_3 (9.0 mg, 34 μmol) und (*E*)-3-(Tributylstannylyl)acrylsäuremethylester (122 mg, 0.325 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (5 ml) 17 h lang bei 70°C umgesetzt. Nach Aufarbeitung mit NH_3 -Lösung und Trocknung über MgSO_4 ergab eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [60 g, 3% H_2O , PE/ Et_2O 10 : 1 (440 ml), dann PE/ EtOAc 10 : 1, Säule 2×19 cm] 55 mg (50%) des Ausgangsmaterials ($R_f = 0.87$, PE/ Et_2O 10 : 1), 16 mg (17%) des Dienylbromids **110** ($R_f = 0.49$, PE/ Et_2O 10 : 1) und 30 mg (31%) (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl}acrylsäuremethylester (**111**) ($R_f = 0.32$, PE/ EtOAc 10 : 1) als farblosen Feststoff, Schmp. 89°C . – **111**: IR (KBr): $\nu = 2953\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2929 (C–H), 2855 (C–H), 1722 (C=O), 1616 (C=C), 1437, 1316, 1252, 1196, 1175, 1084, 1029, 976, 902, 889, 865, 830, 774, 718, 667, 634. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.10$ (s, 3 H, CH_3), 0.11 (s, 3 H, CH_3), 0.84 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.56–1.72 (m, 2 H, *c*Hex-H), 1.82–1.94 (m, 2 H, *c*Hex-H), 2.13–2.27 (m, 1 H, *c*Hex-H), 2.37–2.50 (m, 1 H, *c*Hex-H), 3.76 (s, 3 H, CH_3), 3.77 (s, 3 H, CH_3), 4.53 (m_c , 1 H, 3'-H), 6.04 [d, $J = 15.7$ Hz, 2 H, 2(2'')-H], 7.78 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, 3-H*), 7.91 (d, $J = 15.7$ Hz, 1 H, 3''-H*). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -4.64$ (+, CH_3), -3.97 (+, CH_3), 16.29 (–, C-5'), 18.07 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 25.76 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 26.62 (–, C-6'), 31.34 (–, C-4'), 51.75 (+, CH_3), 65.65 (+, C-3'), 120.10 (+, C-2''), 121.12 (+, C-2*), 137.64 (C_{quart} , C-2''), 139.82 (C_{quart} , C-1''), 140.39 (+, C-3''*), 141.23 (+, C-3*), 167.30 [C_{quart} , C-1(1'')]. – MS (70 eV), m/z (%): 380 (<1) [M^+], 349 (1) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 323 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 291 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{HOCH}_3$], 263 (11) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 249 (6) [$\text{M}^+ - \text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$], 217 (12) [$\text{M}^+ - \text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{HOCH}_3$], 170 (12), 139 (20), 111 (100). – $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Si}$ (380.6): ber. C 63.12, H 8.48; gef. C 63.44, H 8.52.



Variante C: Das Cyclohexen **86** (110 mg, 0.250 mmol) wurde gemäß AAV 3 mit Pd(OAc)₂ (4.0 mg, 18 μmol), PPh₃ (9.0 mg, 34 μmol), LiCl (32 mg, 0.75 mmol) und (*E*)-3-(Tributylstannyl)acrylsäuremethylester (140 mg, 0.373 mmol) in DMF (5 ml) 11 d lang bei 0 °C umgesetzt. Nach Aufarbeitung mit NH₃-Lösung und Trocknung über MgSO₄ ergab eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [50 g, 5% H₂O, PE/Et₂O 10 : 1 (440 ml), dann PE/EtOAc 10 : 1, Säule 2 × 16 cm] 51 mg (54%) des Dienylbromids **110** und 20 mg (21%) des Hexatriens **111**.

(*E*)-3-{2-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]-6-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl}acrylsäure-

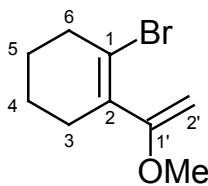


re-*tert*-butylester (**112**): Gemäß AAV 1 wurde (*E*)-3-[2-Brom-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl]acrylsäuremethylester (**110**)

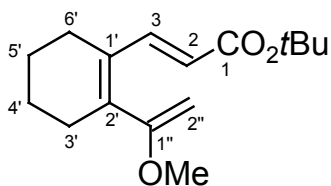
(245 mg, 0.653 mmol) mit Pd(OAc)₂ (10 mg, 45 μmol), PPh₃ (36 mg, 0.14 mmol), LiCl (83 mg, 2.0 mmol), NEt₃ (0.18 ml, 1.3 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (209 mg, 1.63 mmol) in DMF (15 ml) 45.5 h lang bei 85 °C umgesetzt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (35 g, PE/Et₂O 10 : 1, Säule 2 × 23 cm) ergab 204 mg (74%) des Hexatriens **112** (*R_f* = 0.21) als farbloses Öl. – IR (Film): ν = 2950 cm⁻¹ (C–H), 2857 (C–H), 1721 (C=O), 1618 (C=C), 1472, 1435, 1367, 1311, 1257, 1154, 1088, 1025, 975, 836, 774. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.11 (s, 6 H, CH₃), 0.85 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.49 [s, 9 H, OC(CH₃)₃], 1.58–1.96 (m, 4 H, *c*Hex-H), 2.12–2.25 (m, 1 H, *c*Hex-H), 2.35–2.46 (m, 1 H, *c*Hex-H), 3.76 (s, 3 H, CH₃), 4.51 (m_c, 1 H, 6'-H), 5.96 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, 2''-H*), 6.01 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, 2-H*), 7.65 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, 3-H*), 7.90 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, 3''-H*). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = –4.83 (+, CH₃), –3.97 (+, CH₃), 16.43 (–, C-4'), 18.05 [C_{quart}, SiC(CH₃)₃], 25.73 [+ , SiC(CH₃)₃], 26.44 (–, C-3'), 28.06 [+ , OC(CH₃)₃], 31.42 (–, C-5'), 51.62 (+, CH₃), 65.96 (+, C-6'), 80.31 [C_{quart}, OC(CH₃)₃], 119.70 (+, C-2''*), 123.85 (+, C-2*), 136.69 (C_{quart}, C-1'*), 139.11 (+, C-3''*), 140.23 (C_{quart}, C-2'*), 141.40 (+, C-3*), 166.03 (C_{quart}, C-1'*), 167.23 (C_{quart}, C-1*). – DCI-MS (NH₃), *m/z* (%): 440 (100) [M + NH₄⁺], 291 (72) [M⁺ – OSi(CH₃)₂C₄H₉]. – C₂₃H₃₈O₅Si (422.6).

*Darstellung von (E)-3-{2-[(E)-2-Methoxycarbonylethenyl]-6-(tert-butyl-dimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl}acrylsäure-tert-butylester (**112**) in einer Ein-Topf-Reaktion:* Gemäß AAV 3 wurde 2-Brom-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**86**) (121 mg, 0.275 mmol) zunächst mit Pd(OAc)₂ (4.3 mg, 19 μmol), PPh₃ (10 mg, 38 μmol), LiCl (35 mg, 0.83 mmol) und (*E*)-3-(Tributylstannyl)acrylsäuremethylester (155 mg, 0.413 mmol) in DMF (10 ml) 40 h lang bei 45 °C umgesetzt. Dann wurden Pd(OAc)₂ (4.3 mg, 19 μmol), PPh₃ (10 mg, 38 μmol), NEt₃ (77 μl, 0.55 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (88 mg, 0.69 mmol) zugesetzt und 39 h lang bei 90 °C gerührt. Nach Aufarbeitung mit NH₃-Lösung und Trocknung über MgSO₄ ergab eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [80 g, 3% H₂O, PE/Et₂O 10 : 1 (440 ml), dann PE/EtOAc 10 : 1, Säule 3 × 12 cm] 4 mg (3%) (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**91**) (*R_f* = 0.31, PE/Et₂O 10 : 1), 54 mg (46%) des Hexatriens **112** (*R_f* = 0.19, PE/Et₂O 10 : 1) und 14 mg (13%) (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl}acrylsäuremethylester (**111**) (*R_f* = 0.1, PE/Et₂O 10 : 1).

1-Brom-2-(1-methoxyethenyl)cyclohexen (113): Gemäß AAV 3 wurde 1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**67**) (155 mg, 0.501 mmol) mit Pd(OAc)₂ (8.0 mg, 36 μmol), PPh₃ (18 mg, 69 μmol), LiCl (64 mg, 1.5 mmol) und Tributyl(1-methoxyethenyl)stannan (260 mg, 0.749 mmol) in DMF (10 ml) 3 h lang bei 60 °C umgesetzt (nur Stille-Kupplung). Da eine dünnschichtchromatographische Kontrolle der abgekühlten Reaktionslösung unvollständigen Umsatz anzeigte, wurde weitere 3.5 h lang bei 75 °C gerührt. Nach Aufarbeitung mit NH₃-Lösung und einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (70 g, 5% H₂O, PE, Säule 2 × 22 cm) wurden 91 mg eines Gemisches aus dem Kupplungsprodukt **113** und einem nicht identifizierten Nebenprodukt erhalten. Eine weitere Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (50 g, 5% H₂O, PE, Säule 2 × 16 cm) ergab 81 mg (74%) **113** (*R_f* = 0.61, Aluminiumoxid) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2931 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2859 (C–H), 2837 (C–H), 1669, 1612, 1449, 1332, 1291, 1261, 1215, 1138, 1090, 1064, 1030, 970, 895, 842, 812, 669, 629. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.68$ [*m_c*, 4 H, 4(5)-H], 2.25 (*m_c*, 2 H, 3-H*), 2.53 (*m_c*, 2 H, 6-H*), 3.57 (s, 3 H, CH₃), 4.09 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H, 2'-H), 4.17 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H, 2'-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 22.01$ (–, C-4*), 24.33 (–, C-5*), 31.11 (–, C-3*), 36.44 (–, C-6*), 54.91 (+, CH₃), 84.12 (–, C-2'), 121.59 (C_{quart}, C-1*), 134.72 (C_{quart}, C-2*), 162.26 (C_{quart}, C-1'). – MS (70 eV), *m/z* (%): 218/216 (43/40) [M⁺], 203/201 (5/4) [M⁺ – CH₃], 189/187 (8/10), 137 (65) [M⁺ – Br], 105 (57), 79 (100) [M⁺ – Br – C₃H₆O]. – C₉H₁₃BrO (217.1).



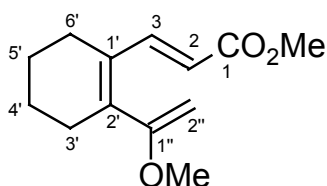
(E)-3-[2-(1-Methoxyethenyl)cyclohex-1-enyl]acrylsäure-tert-butylester (114c), Variante A: Gemäß AAV 3 wurde 1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**67**)



(1.546 g, 5.002 mmol) zunächst mit Pd(OAc)₂ (79 mg, 0.35 mmol), PPh₃ (184 mg, 0.702 mmol), LiCl (636 mg, 15.0 mmol) und Tributyl(1-methoxyethenyl)stannan (2.257 g, 6.502 mmol) in DMF (70 ml) 20 h lang bei 70 °C umgesetzt. Dann wurden Pd(OAc)₂ (78 mg, 0.35 mmol), PPh₃ (183 mg, 0.698 mmol), NEt₃ (1.4 ml, 10 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (1.603 g, 12.51 mmol) zugesetzt und 41.5 h lang bei 90 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung mit NH₃-Lösung ergab eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (100 g, 5% H₂O, PE/Et₂O 50 : 1, Säule 3 × 14 cm) 942 mg (71%) des Hexatriens **114c** (*R_f* = 0.36, PE/Et₂O 20 : 1, Aluminiumoxid) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2934 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1707 (C=O), 1619 (C=C), 1450, 1391, 1367, 1277, 1151, 1104, 1062, 985, 908, 859, 813, 733, 630. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.44$ [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.61 [*m_c*, 4 H, 4'(5')-H], 2.16 (*m_c*, 2 H, 3'-H*), 2.29 (*m_c*, 2 H, 6'-H*), 3.55 (s, 3 H, CH₃), 3.97 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H, 2''-H), 4.22 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H, 2''-H), 5.72 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H, 2-H), 7.75 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.90$ (–, C-4*), 21.99 (–, C-5*), 25.00 (–, C-3*), 28.03 [+ , C(CH₃)₃], 29.71 (–, C-6*), 54.81 (+, CH₃), 79.67 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 85.97 (–, C-2''), 117.56 (+, C-2), 131.10 (C_{quart}, C-1'*), 142.44 (C_{quart}, C-2'*), 143.25 (+, C-3), 160.89 (C_{quart}, C-1''), 166.96 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 264 (3) [M⁺], 208 (23) [M⁺ – C₄H₈], 191 (11) [M⁺ – OC₄H₉], 163 (100) [M⁺ – CO₂C₄H₉], 131 (9) [M⁺ – CO₂C₄H₉ – HOCH₃], 121 (60), 91 (18), 57 (11) [C₄H₉⁺]. – C₁₆H₂₄O₃ (264.4): ber. C 72.69, H 9.15; gef. C 72.84, H 9.09.

Variante B: Gemäß AAV 3 wurde das Cyclohexen **67** (110 mg, 0.356 mmol) zunächst mit Pd(OAc)₂ (6.0 mg, 27 μmol), PPh₃ (14 mg, 53 μmol), LiCl (45 mg, 1.1 mmol) und Tributyl(1-methoxyethenyl)stannan (161 mg, 0.464 mmol) in DMF (6 ml) 34 h lang bei 60 °C umgesetzt. Dann wurden NEt₃ (0.10 ml, 0.72 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (114 mg, 0.889 mmol) zugesetzt und 39.5 h lang bei 90 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung mit NH₃-Lösung ergab eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (75 g, 2.5% H₂O, PE/Et₂O 30 : 1, Säule 2 × 24 cm) 8 mg (10%) 1-Brom-2-(1-methoxyethenyl)cyclohexen (**113**) und 52 mg (55%) des Hexatriens **114c**.

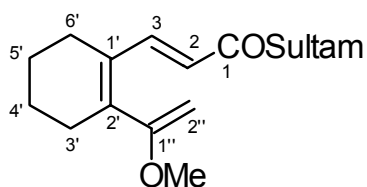
(*E*)-3-[2-(1-Methoxyethenyl)cyclohex-1-enyl]acrylsäuremethylester (**114b**): Gemäß AAV 3 wurde



1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**67**) (338 mg, 1.09 mmol) zunächst mit Pd(OAc)₂ (17 mg, 76 μmol), PPh₃ (40 mg, 0.15 mmol), LiCl (139 mg, 3.28 mmol) und Tributyl(1-methoxyethenyl)stannan (494 mg, 1.42 mmol) in DMF (30 ml) 40 h lang bei 70 °C umgesetzt. Dann wurden Pd(OAc)₂ (17 mg, 76 μmol), PPh₃ (40 mg,

0.15 mmol), NEt₃ (305 μl, 2.19 mmol) und Acrylsäuremethylester (235 mg, 2.73 mmol) zugesetzt und 63 h lang bei 90 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit NH₃-Lösung aufgearbeitet und ergab nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [100 g, 3% H₂O, PE/Et₂O 20 : 1 (420 ml), dann 15 : 1 (224 ml), dann 10 : 1, Säule 3 × 14 cm] 135 mg (56%) des Hexatriens **114b** (*R*_f = 0.20, PE/Et₂O 20 : 1, Aluminiumoxid) als farbloses Öl. – IR (Film): ν = 2936 cm⁻¹ (C–H), 1722 (C=O), 1621 (C=C), 1434, 1276, 1170, 1104, 1062, 1027, 985, 907, 857, 815, 753. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.65 [m_c, 4 H, 4'(5')-H], 2.19 (m_c, 2 H, 3'-H*), 2.32 (m_c, 2 H, 6'-H*), 3.58 (s, 3 H, OCH₃), 3.71 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.97 (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H, 2''-H), 4.26 (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H, 2''-H), 5.81 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H, 2-H), 7.83 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 21.89 (–, C-4'*), 21.96 (–, C-5'*), 25.00 (–, C-3'*), 29.72 (–, C-6'*), 51.33 (+, CO₂CH₃), 54.95 (+, OCH₃), 86.31 (–, C-2''), 115.40 (+, C-2), 131.10 (C_{quart}, C-1'*), 143.26 (C_{quart}, C-2'*), 144.45 (+, C-3), 160.78 (C_{quart}, C-1''), 168.08 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 222 (12) [M⁺], 207 (9) [M⁺ – CH₃], 191 (5) [M⁺ – OCH₃], 163 (100) [M⁺ – CO₂CH₃], 147 (5), 131 (13) [M⁺ – CO₂CH₃ – HOCH₃], 121 (77), 91 (32). – C₁₃H₁₈O₃ (222.3).

(*E*)-3-[2-(1-Methoxyethenyl)cyclohex-1-enyl]-1-[(7*S*)-10,10-dimethyl-5,5-dioxo-5-thia-4-azatricyclo[5.2.1.0^{3,7}]dec-4-yl]prop-2-enon (**114i**): Gemäß AAV 3 wurde

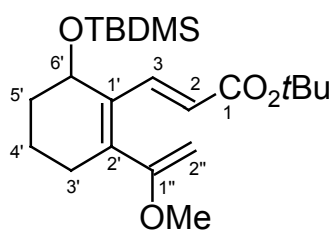


1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**67**) (206 mg, 0.666 mmol) mit Pd(OAc)₂ (10 mg, 45 μmol), PPh₃ (24 mg, 92 μmol), LiCl (85 mg, 2.0 mmol) und Tributyl(1-methoxyethenyl)stannan (301 mg, 0.867 mmol) in DMF (15 ml) 24.5 h lang bei

70 °C umgesetzt. Dann wurden Pd(OAc)₂ (11 mg, 49 μmol), PPh₃ (25 mg, 95 μmol), NEt₃ (0.19 ml, 1.4 mmol) und [(7*S*)-10,10-dimethyl-5,5-dioxo-5-thia-4-azatricyclo[5.2.1.0^{3,7}]dec-4-yl]-prop-2-enon (449 mg, 1.67 mmol) zugesetzt und 18.5 h lang bei 90 °C gerührt. Nach Aufarbeitung mit NH₃-Lösung ergab eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (60 g, 5% H₂O, PE/EtOAc 7 : 1, Säule 2 × 19 cm) 167 mg (62%) des Hexatriens **114i** (*R*_f = 0.18, Aluminiumoxid) als farblosen Feststoff, Schmp. 134 °C. – IR (KBr): ν = 2937 cm⁻¹ (C–H), 1676 (C=O), 1603 (C=C), 1451, 1372, 1329, 1279, 1213, 1165, 1133, 1059, 995, 881, 822, 766, 736, 616. – ¹H-NMR (250 MHz,

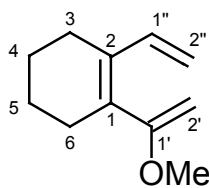
CDCl₃): δ = 0.96 (s, 3 H, CH₃), 1.17 (s, 3 H, CH₃), 1.28–1.46 (m, 2 H, CH₂), 1.64 [m_c, 4 H, 4'(5')-H], 1.87 (m_c, 3 H, CH, CH₂), 2.02–2.40 [m, 6 H, CH₂, 3'(6')-H], 3.43 (d, J = 13.8 Hz, 1 H, CH₂SO₂), 3.50 (d, J = 13.8 Hz, 1 H, CH₂SO₂), 3.58 (s, 3 H, CH₃), 3.92 (m_c, 1 H, CHN), 4.00 (d, J = 2.1 Hz, 1 H, 2''-H), 4.27 (d, J = 2.1 Hz, 1 H, 2''-H), 6.54 (d, J = 15.3 Hz, 1 H, 2-H), 7.97 (d, J = 15.3 Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 19.82 (+, CH₃), 20.73 (+, CH₃), 21.83 (–, C-4'*), 21.94 (–, C-5'*), 25.12 (–, C-3'*), 26.44 (–, CH₂), 29.81 (–, C-6'*), 32.70 (–, CH₂), 38.52 (–, CH₂), 44.57 (+, CH), 47.67 [C_{quart}, C(CH₃)₂], 48.30 (C_{quart}, CCH₂S), 53.02 (–, CCH₂S), 54.95 (+, CH₃), 65.10 (+, CHN), 86.64 (–, C-2''), 115.12 (+, C-2), 131.53 (C_{quart}, C-1'*), 144.76 (C_{quart}, C-2'*), 145.19 (+, C-3), 160.68 (C_{quart}, C-1''), 164.83 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), m/z (%): 405 (8) [M⁺], 390 (<1) [M⁺ – CH₃], 326 (2), 298 (<1), 218 (1), 190 (34) [M⁺ – HSultam], 163 (100) [M⁺ – COSultam], 131 (4), 121 (13), 91 (6). – C₂₂H₃₁NO₄S (405.6).

(*E*)-3-[6-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-(1-methoxyethenyl)cyclohex-1-enyl]acrylsäure-*tert*-butylester (**115**): Gemäß AAV 3 wurde 2-Brom-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**86**) (879 mg, 2.00 mmol) mit Pd(OAc)₂ (31 mg, 0.14 mmol), PPh₃ (72 mg, 0.27 mmol), LiCl (254 mg, 5.99 mmol) und Tributyl(1-methoxyethenyl)stannan (833 mg, 2.40 mmol) in DMF (40 ml) 18 h lang bei 60 °C umgesetzt. Dann wurden Pd(OAc)₂ (32 mg, 0.14 mmol), PPh₃ (75 mg, 0.29 mmol), NEt₃ (0.56 ml, 4.0 mmol) und Acrylsäure-*tert*-butylester (641 mg, 5.00 mmol) zuge-



setzt und 26.5 h lang bei 90 °C gerührt. Nach Aufarbeitung mit NH₃-Lösung ergab eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (100 g, 2.5% H₂O, PE/Et₂O 50 : 1, Säule 3 × 14 cm) 182 mg einer Fraktion, die ein Gemisch aus dem Hexatrien **115** und einer nicht identifizierten Substanz enthielt, sowie 387 mg reinen Produkts **115** (R_f = 0.20, Aluminiumoxid) als farblosen Feststoff, Schmp. 48 °C. Fraktion I ergab nach einer zweiten Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (100 g, 2.5% H₂O, PE/Et₂O 50 : 1, Säule 3 × 14 cm) weitere 85 mg Hexatrien. Insgesamt wurden somit 472 mg (60%) des Kupplungsprodukts **115** erhalten. – IR (KBr): ν = 2935 cm⁻¹ (C–H), 2857 (C–H), 1710 (C=O), 1627 (C=C), 1472, 1391, 1367, 1275, 1257, 1151, 1083, 1033, 984, 964, 899, 861, 835, 772. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.11 (s, 6 H, CH₃), 0.85 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.43–1.62 (m, 2 H, *c*Hex-H), 1.46 [s, 9 H, OC(CH₃)₃], 1.78–1.96 (m, 2 H, *c*Hex-H), 2.12–2.27 (m, 1 H, *c*Hex-H), 2.38–2.52 (m, 1 H, *c*Hex-H), 3.58 (s, 3 H, CH₃), 4.02 (d, J = 2.3 Hz, 1 H, 2''-H), 4.27 (d, J = 2.3 Hz, 1 H, 2''-H), 4.53 (m_c, 1 H, 6'-H), 5.89 (d, J = 16.0 Hz, 1 H, 2-H), 7.61 (d, J = 16.0 Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = –4.68 (+, CH₃), –3.76 (+, CH₃), 16.31 (–, C-4'), 18.14 [C_{quart}, SiC(CH₃)₃], 25.85 [+ , SiC(CH₃)₃], 28.15 [+ , OC(CH₃)₃], 29.92 (–, C-3'*), 31.52 (–, C-5'*), 54.96 (+, CH₃), 64.35 (+, C-6'), 79.66 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 86.58 (–, C-2''), 119.10 (+, C-2), 133.27 (C_{quart}, C-1'*), 141.91 (+, C-3), 143.56 (C_{quart}, C-2'*), 160.78 (C_{quart}, C-1''), 167.08 (C_{quart}, C-1). – DCI-MS (NH₃), m/z (%): 414 (100) [M + 2 H + NH₄⁺], 412 (67) [M + NH₄⁺], 395 (39) [M + H⁺], 263 (37) [M + H⁺ – HOSi(CH₃)₂C₄H₉]. – C₂₂H₃₈O₄Si (394.6): ber. C 66.96, H 9.71; gef. C 66.97, H 9.64.

1-(1-Methoxyethenyl)-2-ethenylcyclohexen (116): In eine dickwandige Pyrex-Flasche wurden Pd(OAc)₂ (6.0 mg, 27 μmol), P(*o*Tol)₃ (17 mg, 56 μmol) und 1-Brom-2-(1-methoxyethenyl)cyclohexen (**113**) (120 mg, 0.553 mmol) eingewogen. Die Flasche wurde mit einem Septum verschlossen, evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Dann wurde wasserfreies Acetonitril (5 ml) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 10 min lang im Ultraschallbad mit Stickstoff begast. Nach Zugabe von



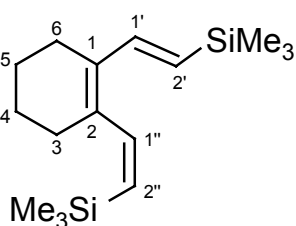
NEt₃ (40 μl, 0.29 mmol) und Tributylethenylstannan (210 mg, 0.662 mmol) wurde die Flasche mit einem Schraubdeckel verschlossen und die Lösung 4 h lang bei 90 °C gerührt. Da eine dünnschichtchromatographische Untersuchung der Reaktionsmischung unvollständigen Umsatz und eine Schwarzfärbung die Zersetzung des Katalysators anzeigten, wurde nach Zugabe von Pd(OAc)₂ (6.0 mg, 27 μmol) und P(*o*Tol)₃ (17 mg, 56 μmol) weitere 6 h lang bei 90 °C gerührt. Nach erneuter Zugabe von Pd(OAc)₂ (6.0 mg, 27 μmol), P(*o*Tol)₃ (17 mg, 56 μmol) und Tributylethenylstannan (88 mg, 0.28 mmol) wurde nochmals 4.5 h lang bei 90 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde entsprechend AAV 3 mit NH₃-Lösung aufgearbeitet. Eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (40 g, 5% H₂O, Pentan, Säule 2 × 13 cm) ergab 44 mg (48%) des Hexatriens **116** (*R_f* = 0.55, Aluminiumoxid) als farbloses Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.64 [m_c, 4 H, 4(5)-H], 2.23 [m_c, 4 H, 3(6)-H], 3.58 (s, 3 H, CH₃), 3.98 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H, 2'-H), 4.19 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H, 2'-H), 4.96 (d, *J* = 10.9 Hz, 1 H, 2''-H), 5.16 (d, *J* = 17.6 Hz, 1 H, 2''-H), 6.85 (dd, *J* = 10.9, *J* = 17.6 Hz, 1 H, 1''-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 22.20 (–, C-5*), 22.49 (–, C-4*), 24.43 (–, C-6*), 29.70 (–, C-3*), 54.82 (+, CH₃), 84.55 (–, C-2'), 111.35 (–, C-2''), 132.68 (C_{quart}, C-2*), 135.15 (C_{quart}, C-1*), 136.40 (+, C-1''), 162.18 (C_{quart}, C-1'). – C₁₁H₁₆O (164.2).

2.3. Elektrocyclisierungen der 1,6-disubstituierten 1,3,5-Hexatriene

2.3.1. Photolysen der Hexatriene

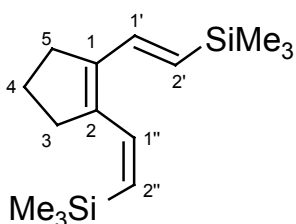
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Photolysen (AAV 4): Eine Lösung des Hexatrienes **32b**, **32d**, **33b** oder **33d** in wasserfreiem, entgastem Diethylether oder Pentan wurde bei der angegebenen Temperatur für die jeweilige Zeit in einer Photolyseapparatur mit einer 150 W-Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Die Umsetzung wurde gegebenenfalls unterbrochen, um eine Probe zu entnehmen und ¹H-NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Die Probensubstanz wurde dann wieder dem Reaktionsgemisch zugefügt und die Bestrahlung fortgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch i. Vak. konzentriert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt.

1-[(E)-2-Trimethylsilylethenyl]-2-[(Z)-2-trimethylsilylethenyl]cyclohexen (122d): Eine Lösung aus 1,2-Bis[(E)-2-trimethylsilylethenyl]cyclohexen (**33d**) (278 mg, 0.998 mmol) in wasserfreiem, entgastem Pentan (55 ml) wurde gemäß AAV 4 unter ¹H-NMR-Kontrolle in einer Photolyseapparatur mit Pyrexglasschacht 2 h lang bei –5 °C bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. konzentriert und durch eine Säulendifiltration an Kieselgel (12 g, PE,



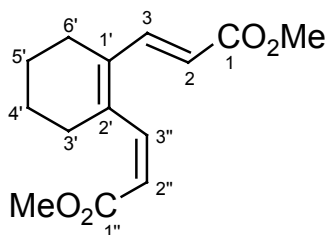
Säule 1.5 × 14 cm) gereinigt. Man erhielt 270 mg (97%) eines farblosen Öls ($R_f = 0.95$), das das (*E,Z,Z*)-1,3,5-Hexatrien **122d** und das Ausgangsmaterial im Verhältnis 92 : 8 enthielt, daneben aber auch Spuren zweier weiterer Produkte. – **122d**: IR (Film): $\nu = 2952 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2896 (C–H), 2859 (C–H), 2836 (C–H), 1620 (C=C), 1586, 1435, 1318, 1247, 993, 839, 764, 728, 690, 658, 613, 510. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.01$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.06 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.54–1.70 [m, 4 H, 4(5)-H], 2.08 (m_c , 2 H, 3*-H), 2.18 (m_c , 2 H, 6*-H), 5.69 (d, $J = 15.1$ Hz, 1 H, 2''-H), 5.71 (d, $J = 19.1$ Hz, 1 H, 2'-H), 6.75 (d, $J = 15.1$ Hz, 1 H, 1''-H), 7.02 (d, $J = 19.1$ Hz, 1 H, 1'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -1.10$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -0.44 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 22.46 (–, C-4*), 22.49 (–, C-5*), 24.47 (–, C-6*), 30.98 (–, C-3*), 124.75 (+, C-2''*), 130.92 (C_{quart} , C-2*), 132.45 (+, C-2'*), 139.60 (C_{quart} , C-1*), 144.29 (+, C-1''*), 146.83 (+, C-1'*). – $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Si}_2$ (278.6): ber. C 68.98, H 10.85; gef. C 68.68, H 10.77.

1-[(*E*)-2-Trimethylsilylethenyl]-2-[(*Z*)-2-trimethylsilylethenyl]cyclopenten (**123d**): Eine Lösung aus 1,2-Bis[(*E*)-2-trimethylsilylethenyl]cyclopenten (**32d**) (132 mg, 0.499 mmol) in wasserfreiem, entgastem Diethylether (60 ml) wurde gemäß AAV 4 unter $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle in einer Photolyseapparatur mit Pyrexglasschacht 3 h lang bei -5°C bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. konzentriert; man erhielt 130 mg (98%) eines Gemisches aus dem (*E,Z,Z*)-1,3,5-Hexatrien **123d** und dem Edukt im Verhältnis



48 : 52. Eine Säulenfiltration an Kieselgel (6 g, Pentan, Säule 1.5 × 7 cm) ergab 94 mg (71%) eines Gemisches ($R_f = 0.86$) aus dem Trien **123d** und dem Edukt im Verhältnis 28 : 72. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3); die mit „#“ markierten Signale stimmen mit den Signalen für **32d** überein: $\delta = 0.02$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.05 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.06 [s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]#, 1.76–1.97 (m, 2 H, 4-H)#, 2.50–2.64 [m, 4 H, 3(5)-H]#, 5.72 (d, $J = 15.7$ Hz, 1 H, 2''-H), 5.77 (d, $J = 18.9$ Hz, 1 H, 2'-H), 5.84 [d, $J = 18.8$ Hz, 2 H, 2'(2'')-H]#, 6.96 (d, $J = 18.9$ Hz, 1 H, 1'-H), 7.11 [d, $J = 18.8$ Hz, 2 H, 1'(1'')-H]#. Das Signal für 1''-H wird durch das Dublett bei 7.11 verdeckt. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT); die mit „#“ markierten Signale stimmen mit den Signalen für **32d** überein: $\delta = -1.18$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]#, -0.48 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 21.18 (–, C-4)#, 22.01 (–, C-4), 32.68 (–, C-5*), 33.66 [–, C-3(5)]#, 37.17 (–, C-3*), 130.68 (+, C-2''*), 131.37 [+ , C-2'(2'')]#, 131.61 (C_{quart} , C-2*), 132.50 (+, C-2'*), 136.77 [+ , C-1'(1'')]#, 138.21 (+, C-1'*), 140.15 [C_{quart} , C-1(2)]#, 140.39 (+, C-1''*), 140.81 (C_{quart} , C-1*). – $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{Si}_2$ (264.6).

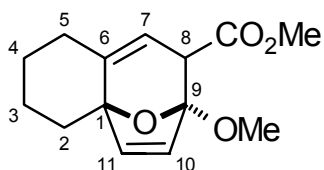
(*E*)-3-{2-[(*Z*)-2-Methoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-enyl}acrylsäuremethylester (**122b**): Analog zu AAV 4 wurde (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-enyl}acrylsäuremethylester



(**33b**) (125 mg, 0.499 mmol) in wasserfreiem, entgastem Diethylether (60 ml) gelöst und in einer Photolyseapparatur mit Pyrexglasschacht 42 min lang bei -5°C bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. konzentriert und durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel (40 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 2 × 25 cm) gereinigt. Man erhielt 64 mg (51%) des (*E,Z,Z*)-Hexatriens **122b** ($R_f = 0.32$) als farbloses Öl und 31 mg (25%) des Ausgangsmaterials ($R_f = 0.25$). – IR (Film): $\nu = 2934 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2860 (C–H), 1726 (C=O), 1619 (C=C), 1436, 1399, 1300, 1276, 1196, 1174, 1038, 1016, 982, 920, 859, 817, 734.

– $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.65–1.76 [m, 4 H, 4'(5')-H], 2.21–2.26 [m, 4 H, 3'(6')-H], 3.65 (s, 3 H, OCH_3), 3.71 (s, 3 H, OCH_3), 5.80 (d, J = 15.7 Hz, 1 H, 2-H), 5.93 (d, J = 12.0 Hz, 1 H, 2''-H), 6.79 (d, J = 12.0 Hz, 1 H, 3''-H), 7.51 (d, J = 15.7 Hz, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = 21.91 (–, C-4*), 22.07 (–, C-5*), 24.65 (–, C-6*), 29.99 (–, C-3'*), 51.37 (+, OCH_3), 51.42 (+, OCH_3), 115.36 (+, C-2''*), 121.73 (+, C-2*), 129.36 (C_{quart} , C-2'*), 142.65 (C_{quart} , C-1'*), 143.30 (+, C-3''*), 144.96 (+, C-3*), 165.57 (C_{quart} , C-1''*), 167.95 (C_{quart} , C-1*). – $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (250.3): ber. C 67.18, H 7.25; gef. C 66.89, H 7.27.

9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1.6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethylester (124), Variante A: Eine Lösung aus (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-Methoxycarbonyl-ethenyl]cyclohex-1-enyl}acrylsäuremethylester (**33b**) (62 mg, 0.25 mmol) in wasserfreiem, entgastem Diethylether (150 ml) wurde gemäß AAV 4 unter $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle in einer Photolyseapparatur mit Quarzglasschicht 4.5 h lang bei 0 °C bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. konzentriert und durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel (8 g, PE/EtOAc 6 : 1, Säule

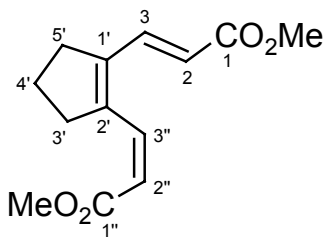


1.5 × 10 cm) gereinigt. Man erhielt 43 mg (69%) des Cyclisierungsprodukts **124** (R_f = 0.28, PE/EtOAc 10 : 1) als farbloses Öl. – IR (Film): ν = 2933 cm^{-1} (C–H), 1740 (C=O), 1436, 1329, 1316, 1278, 1195, 1171, 1146, 1122, 1113, 1008. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.06 [m_c , 2 H, 3(4)-H], 1.37–1.43 (m, 1 H, 4-H), 1.45–1.51 (m, 1 H, 3-H), 1.75 (dt, J = 4.5, J = 13.5 Hz, 1 H, 2-H), 1.79–1.91 [m, 2 H, 2(5)-H], 2.12–2.17 (m, 1 H, 5-H), 3.28 (2 × s, 3 H, OCH_3), 3.47 (3 × s, 3 H, OCH_3), 4.04 (m_c , 1 H, 8-H), 5.23 (m_c , 1 H, 7-H), 6.21 (d, J = 5.8 Hz, 1 H, 10-H), 6.45 (d, J = 5.8 Hz, 1 H, 11-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = 22.94 (–, C-3), 24.84 (–, C-4), 31.10 (–, C-5), 32.25 (–, C-2), 49.59 (+, C-8), 51.00 (+, OCH_3), 51.89 (+, OCH_3), 84.10 (C_{quart} , C-1), 109.58 (C_{quart} , C-9), 116.59 (+, C-7), 128.65 (+, C-10), 143.78 (+, C-11), 144.43 (C_{quart} , C-6), 170.58 (C_{quart} , CO_2). – MS (70 eV), m/z (%): 250 (1) [M^+], 218 (29) [$\text{M}^+ - \text{HOCH}_3$], 191 (22) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 175 (7), 159 (20) [$\text{M}^+ - \text{HOCH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 147 (7), 131 (100), 121 (39), 105 (24), 91 (63), 59 (26) [CO_2CH_3^+]. – $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (250.3).

Variante B: Eine Lösung des Hexatriens **33b** (110 mg, 0.439 mmol) in wasserfreiem, entgastem Diethylether (120 ml) wurde gemäß AAV 4 unter $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle in einer Photolyseapparatur mit Pyrexglasschicht 26 h lang bei 0 °C bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. konzentriert und durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 1.5 × 17 cm) gereinigt. Man erhielt 72 mg (65%) des Cyclisierungsprodukts **124**.

Test auf Reversibilität der Bildung von (E)-3-{2-[(Z)-2-Methoxycarbonyl-ethenyl]cyclohex-1-enyl}acrylsäuremethylester (122b): Eine Lösung des Hexatriens **122b** (14 mg, 56 μmol) in wasserfreiem, entgastem Diethylether (60 ml) wurde gemäß AAV 4 unter $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle in einer Photolyseapparatur mit Pyrexglasschicht 60 min lang bei –5 °C bestrahlt. Nach Konzentration des Reaktionsgemisches i. Vak. wurden 15 mg eines farblosen Öls erhalten, das nach der Intensität der olefinischen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Ausgangsmaterial, (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-Methoxycarbonyl-ethenyl]cyclohex-1-enyl}acrylsäuremethylester (**33b**) und 9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1.6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethylester (**124**) im Verhältnis 56 : 13 : 31 enthielt.

(*E*)-3-{2-[(*Z*)-2-Methoxycarbonylethenyl]cyclopent-1-enyl}acrylsäuremethylester (**123b**): Eine Lösung aus (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]cyclopent-1-enyl}-acrylsäuremethylester (**32b**) (204 mg, 0.863 mmol) in wasserfreiem, entgastem Diethylether (240 ml) wurde in vier Portionen von jeweils 60 ml Lösung in einer Photolyseapparatur mit Pyrexglasschacht je 2 h lang bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestrahlt. Die vereinigten Reaktionsgemische wurden i. Vak. konzentriert und durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel



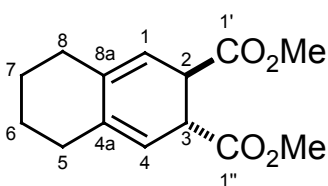
(40 g, PE/EtOAc 8 : 1, Säule 2×25 cm) gereinigt. Man erhielt 48 mg (24%) des (*E,Z,Z*)-Hexatriens **123b** ($R_f = 0.43$) als farblosen Feststoff, Schmp. $34\text{ }^{\circ}\text{C}$, und 105 mg (51%) des Ausgangsmaterials ($R_f = 0.36$). – IR (KBr): $\nu = 2951\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1721 (C=O), 1616 (C=C), 1437, 1307, 1286, 1251, 1198, 1166, 1022, 972, 855, 824. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.92$ (quin, $J = 7.5$ Hz, 2 H, 4'-H), 2.56 (m_c , 2 H, 3''-H), 2.76 (m_c , 2 H, 5''-H), 3.71 (s, 3 H, OCH_3), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 5.86 (d, $J = 15.5$ Hz, 1 H, 2-H), 5.89 (d, $J = 12.5$ Hz, 1 H, 2''-H), 6.88 (dt, $^4J = 1.1$, $^3J = 12.5$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.66 (d, $J = 15.5$ Hz, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 22.44$ (–, C-4'), 32.61 (–, C-5'*), 36.06 (–, C-3'*), 51.53 (+, OCH_3), 51.61 (+, OCH_3), 119.69 (+, C-2''*), 120.60 (+, C-2*), 134.04 (+, C-3''*), 136.80 (+, C-3*), 142.47 (C_{quart} , C-2''*), 145.00 (C_{quart} , C-1'*), 166.60 (C_{quart} , C-1''*), 167.55 (C_{quart} , C-1*). – $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (236.3): ber. C 66.09, H 6.83; gef. C 66.10, H 6.95.

Versuch zur Photolyse von (E)-3-{2-[(E)-2-Methoxycarbonylethenyl]cyclopent-1-enyl}acrylsäuremethylester (32b) im Quarzglasschacht: Eine Lösung des Hexatriens **32b** (150 mg, 0.635 mmol) in wasserfreiem, entgastem Diethylether (150 ml) wurde gemäß AAV 4 unter $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle in einer Photolyseapparatur mit Quarzglasschacht 150 min lang bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestrahlt. Nach Konzentration des Reaktionsgemisches i. Vak. wurde ein farbloses Öl erhalten, das neben Spuren des (*E*)/(*Z*)-isomerisierten Hexatriens **123b** nur noch eine geringe Menge der Ausgangsverbindung enthielt.

2.3.2. Thermische Elektrocyclisierungen

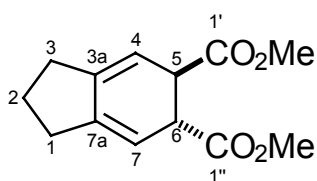
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur thermischen Elektrocyclisierung in Lösung (AAV 5): In einer dickwandigen Pyrexflasche mit Schraubverschluß wurde das jeweilige Hexatrien (**32d**, **33d**, **122b**, **122d** oder **123b**) (0.10 mmol) in wasserfreiem Decalin (10 ml) gelöst und die Lösung 15 min lang im Ultraschallbad durch Einleitung von Stickstoff begast. Dann wurde die Flasche verschlossen und das Reaktionsgemisch für die angegebene Zeit bei $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde entweder als Lösung in Decalin oder nach Konzentration ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.01 Torr) durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-trans-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**128**): Gemäß AAV 5 wurde (*E*)-3-{2-[(*Z*)-2-Methoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-enyl}acrylsäuremethylester (**122b**) (30 mg, 0.12 mmol) in wasserfreiem Decalin (10 ml) 90 min lang bei $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Eine Säulenchromatographie der Reaktionsmischung mit entgastem Lösungsmittel an entgastem Kieselgel (26 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 2×17 cm) ergab 25 mg



(83%) des Cyclisierungsprodukts **128** ($R_f = 0.36$) als farblosen Feststoff, Schmp. 64 °C. – IR (KBr): $\nu = 2922 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1735 (C=O), 1725 (C=O), 1439, 1300, 1288, 1252, 1241, 1172, 1011. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40\text{--}1.49$ [m, 2 H, 6(7)-H], 1.64–1.70 [m, 2 H, 6(7)-H], 2.16–2.37 [m, 4 H, 5(8)-H], 3.63 [m_c, 2 H, 2(3)-H], 3.73 (s, 6 H, OCH₃), 5.46 [m_c, 2 H, 1(4)-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 24.19$ [–, C-6(7)], 30.67 [–, C-5(8)], 42.05 [+ , C-2(3)], 52.26 (+, OCH₃), 116.79 [+ , C-1(4)], 135.89 [C_{quart}, C-4a(8a)], 173.94 [C_{quart}, CO₂CH₃]. – MS (70 eV), m/z (%): 250 (10) [M⁺], 218 (6) [M⁺ – HOCH₃], 191 (100) [M⁺ – CO₂CH₃], 159 (58) [M⁺ – HOCH₃ – CO₂CH₃], 131 (27) [M⁺ – HCO₂CH₃ – CO₂CH₃], 105 (75), 91 (17), 59 (17) [CO₂CH₃⁺]. – C₁₄H₁₈O₄ (250.3): ber. C 67.18, H 7.25; gef. C 66.94, H 7.04.

5,6-Dihydroindan-trans-5,6-dicarbon säuredimethylester (127): Entsprechend AAV 5 wurde (*E*)-3-



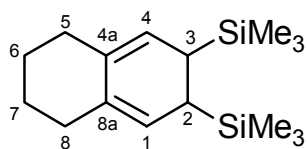
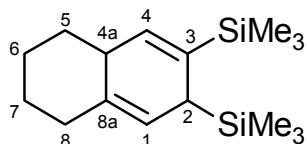
{2-[(*Z*)-2-Methoxycarbonyl-ethenyl]cyclopent-1-enyl}acrylsäuremethyl-ester (**123b**) (26 mg, 0.11 mmol) in wasserfreiem Decalin (10 ml) 60 min lang bei 215 °C gerührt. Eine Säulenchromatographie der Reaktionsmischung an Kieselgel (10 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 1.5 × 12 cm) ergab 20 mg (77%) des Dihydroindans **127** ($R_f = 0.31$) als farblosen

Feststoff, Schmp. 57 °C. – IR (KBr): $\nu = 2956 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1738 (C=O), 1440, 1322, 1289, 1266, 1217, 1174, 1152, 1053, 1026, 1006, 949, 903, 816, 799, 738. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.71$ (quin, $J = 7.2$ Hz, 2 H, 2-H), 2.34 [m_c, 4 H, 1(3)-H], 3.73 (s, 6 H, OCH₃), 3.85 [m_c, 2 H, 5(6)-H], 5.54 [m_c, 2 H, 4(7)-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 24.74$ (–, C-2), 30.96 [–, C-1(3)], 42.61 [+ , C-5(6)], 52.27 (+, OCH₃), 112.22 [+ , C-4(7)], 140.64 [C_{quart}, C-3a(7a)], 174.04 [C_{quart}, CO₂CH₃]. – MS (70 eV), m/z (%): 236 (11) [M⁺], 204 (7) [M⁺ – HOCH₃], 177 (100) [M⁺ – CO₂CH₃], 145 (60) [M⁺ – HOCH₃ – CO₂CH₃], 117 (36) [M⁺ – HCO₂CH₃ – CO₂CH₃], 105 (48), 91 (15), 59 (20) [CO₂CH₃⁺]. – C₁₃H₁₆O₄ (236.3): ber. C 66.09, H 6.83; gef. C 66.22, H 6.90.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Pyrolysen der Bis(trimethylsilyl-ethenyl)cycloalkene (AAV 6): Das Dialkenylcycloalken **32d**, **33d** oder **122d** wurde einer Flash-Vakuum-Pyrolyse bei der angegebenen Temperatur unter einem Druck von 10^{-5} Torr (Vorlagenheizung 150 °C → 250 °C, Reaktorrohr – wenn angegeben – mit Quarzglasfüllkörpern versehen) unterzogen. Die Apparatur wurden nach Erkalten mit Et₂O gespült und die erhaltene Lösung i. Vak. konzentriert. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation bei 200 °C unter einem Druck von 0.01 Torr vom Schliffett abgetrennt. Dann wurde die Zusammensetzung des Destillats anhand der Intensitäten der olefinischen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt und das Gemisch durch Säulenchromatographie an Kieselgel weiter aufgetrennt.

*Versuche zur thermischen Elektrocyclisierung von 1-[(*E*)-2-Trimethylsilyl-ethenyl]-2-[(*Z*)-2-trimethylsilyl-ethenyl]cyclohexen (122d), Versuch 1*: Entsprechend AAV 5 wurde das (*E,Z,Z*)-Hexatrien **122d** (54 mg, 0.19 mmol) in Decalin (10 ml) 3 h lang bei 215 °C umgesetzt. Nach Konzentration i. Vak. bei 50 °C wurden 39 mg (72% der eingesetzten Masse) 2,3-Bis(trimethylsilyl)-2,4a,5,6,7,8-hexahydronaphthalin (**129**) erhalten, das durch Spuren von 2,3-Bis(trimethylsilyl)-3,4,5,6,7,8-hexahydronaphthalin (**130**) (*vide infra*) und 2,3-Bis(trimethylsilyl)-2,3,5,6,7,8-hexahydronaphthalin

(**131**) verunreinigt war. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (6 g, Pentan, Säule 1.5 × 7 cm) ergab 29 mg (54% der eingesetzten Masse) eines Gemisches aus **129** und Spuren von **130** und **131** ($R_f = 0.93$) und 4 mg (7% der eingesetzten Masse) 2-Trimethylsilyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (**132**) (*vide infra*) ($R_f = 0.83$).



– **129**: IR (Film): $\nu = 2952 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2926 (C–H), 2856 (C–H), 1457, 1246, 1191, 1152, 1090, 837, 792, 747, 726, 687, 656. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3); Signale, die dem Nebenprodukt **131** zugeordnet werden, sind mit „#“ gekennzeichnet: $\delta = -0.04$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.01 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.51–1.97 [m, 10 H, 2(4a,5,6,7,8)-H], 5.18 [m_c, 2 H, 1(4)-H][#], 5.36–5.47 [m, 2 H, 1(4)-H].

– $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT); Signale, die dem Nebenprodukt **131** zugeordnet werden, sind mit „#“ gekennzeichnet: $\delta = -3.35$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -3.07 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$][#], -1.07 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 23.22 (–, C-6*), 23.29 (–, C-7*), 27.14 (+, C-2), 28.12 (–, C-5), 30.34 (+, C-4a), 31.57 (–, C-8), 120.59 [+ , C-1(4)][#], 124.84 (C_{quart} , C-3*), 124.99 (+, C-4*), 126.62 (+, C-1*), 128.79 (C_{quart} , C-8a*), 132.90 [C_{quart} , C-4a(8a)][#]. – DCI-MS (NH_3), m/z (%): 281/280/279 (6/22/100) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Si}_2$ (278.6).

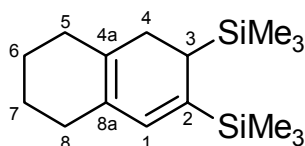
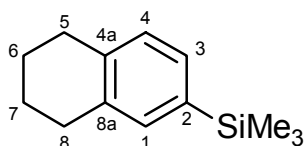
Versuch 2: Eine Lösung des (*E,Z,Z*)-Hexatriens **122d** (58 mg, 0.21 mmol) in wasserfreiem, entgastem Xylol (30 ml) wurde unter Rückfluß gerührt. Nach 1 h wurde eine Probe entnommen, i. Vak. konzentriert und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Probe wurde dem Reaktionsgemisch wieder zugesetzt und das Gemisch weitere 2 h lang auf Rückfluß erhitzt. Dann wurde nochmals eine Probe wie oben analysiert und anschließend weitere 3 h lang unter Rückfluß gerührt. Nach Konzentration i. Vak. wurden 52 mg (90%) eines Gemisches erhalten, das nach den Intensitäten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus dem Cyclohexadien **129** (67% Anteil), dem Cyclohexadien **130** (Spuren), dem Cyclohexadien **131** (13% Anteil) und dem Ausgangsmaterial (20% Anteil) bestand.

Versuch 3: Eine Flash-Vakuum-Pyrolyse des Hexatriens **122d** (63 mg, 0.23 mmol) gemäß AAV 6 bei 550 °C ergab 48 mg (76% der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls, das nach den Intensitäten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus dem Cyclisierungsprodukt **129** (28% Anteil), dem Cyclisierungsprodukt **130** (8% Anteil), dem Cyclisierungsprodukt **131** (6% Anteil), dem Aromaten **132** und 2,3-Bis(trimethylsilyl)-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin^[110] (**133**) (53% Anteil) und dem Ausgangsmaterial (5% Anteil) bestand. Das Ergebnis eines weiteren Versuches bei 500 °C ist in Tabelle 16 im Hauptteil dieser Arbeit zusammengefaßt.

Versuch 4: Eine Flash-Vakuum-Pyrolyse des Hexatriens **122d** (61 mg, 0.22 mmol) gemäß AAV 6 bei 450 °C (mit Füllkörpern) ergab nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (12 g, Pentan, Säule 1.5 × 14 cm) 46 mg (75% der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls, das nach den Intensitäten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus den Cyclisierungsprodukten **129** (81% Anteil), **130** (9% Anteil) und **131** (10% Anteil) bestand, und 5 mg (8% der eingesetzten Masse) eines Gemisches der Aromaten **132** und **133**. Das Ergebnis eines weiteren Versuches bei 470 °C ist in Tabelle 16 im Hauptteil dieser Arbeit zusammengefaßt.

*Versuche zur thermischen Electrocyclisierung von 1,2-Bis[(E)-2-trimethylsilyl]ethenyl]cyclohexen (**33d**)*, *Versuch 1*: Entsprechend AAV 5 wurde das (*E,Z,E*)-Hexatrien **33d** (70 mg, 0.25 mmol) in

Decalin (10 ml) 60 min lang bei 230 °C umgesetzt. Nach Konzentration i. Vak. bei 50 °C ergab eine



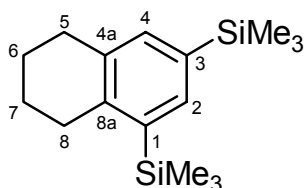
Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (12 g, Pentan, Säule 1.5 × 14 cm) 60 mg (86% der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls ($R_f = 0.92$), das überwiegend aus dem Cyclisierungsprodukt **130**, daneben

auch aus Spuren des Cyclohexadiens **129** und nicht-identifizierter Nebenprodukte bestand, und 5 mg (7% der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls ($R_f = 0.83$), das aus dem Aromaten **132** und Spuren des Aromaten **133** sowie weiterer Nebenprodukte bestand. – **130**: IR (Film): $\nu = 2952 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2928 (C–H), 2857 (C–H), 2832 (C–H), 1557, 1437, 1246, 1146, 1110, 1035, 975, 931, 834, 752, 687, 618. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.04$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.10 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.55–1.98 [m, 11 H, 3(4,5,6,7,8)-H], 5.94 (s, 1 H, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -0.88$ [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, -0.51 [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 22.96 (–, C-6*), 23.13 (–, C-7*), 27.58 (+, C-3), 27.66 (–, C-4), 30.31 (–, C-5*), 30.99 (–, C-8*), 129.20 (C_{quart} , C-2*), 130.46 (C_{quart} , C-8a*), 135.46 (+, C-1), 139.16 (C_{quart} , C-4a*). – DCI-MS (NH_3), m/z (%): 282/281/280/279 (2/10/29/100) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Si}_2$ (278.6). – **132**: IR (Film): $\nu = 2932 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2858 (C–H), 1437, 1247, 1196, 1102, 876, 861, 836, 754, 690, 652. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.27$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.82 [m_c , 4 H, 6(7)-H], 2.80 [m_c , 4 H, 5(8)-H], 7.08–7.11 (m, 1 H, Ar-H), 7.25–7.29 (m, 2 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -1.05$ [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 23.14 (–, C-6*), 23.28 (–, C-7*), 29.36 [–, C-5(8)], 128.67 (+, Ar-C), 130.36 (+, Ar-C), 134.32 (+, Ar-C), 136.45 (C_{quart} , Ar-C), 136.94 (C_{quart} , Ar-C), 138.02 (C_{quart} , Ar-C). – DCI-MS (NH_3), m/z (%): 205 (64) [$\text{M} + \text{H}^+$], 107 (100). – $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Si}$ (204.4).

Versuch 2: Eine Flash-Vakuum-Pyrolyse des Hexatriens **33d** (69 mg, 0.25 mmol) gemäß AAV 6 bei 450 °C ergab nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (12 g, Pentan, Säule 1.5 × 14 cm) 65 mg (94% der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls, das aus den Cyclisierungsprodukten **130** und **129** und dem Ausgangsmaterial im Verhältnis 55 : 5 : 40 sowie aus geringen Mengen nicht-identifizierter Verunreinigungen bestand. Die Ergebnisse weiterer Versuche bei höheren Temperaturen sind in Tabelle 18 im Hauptteil dieser Arbeit zusammengefaßt.

Versuch 3: Eine Flash-Vakuum-Pyrolyse des Hexatriens **33d** (66 mg, 0.24 mmol) gemäß AAV 6 bei 450 °C (mit Füllkörpern) ergab nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, Pentan, Säule 1.5 × 17 cm) 40 mg (61% der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls, das aus dem Cyclisierungsprodukt **130** (94% Anteil) und dem Cyclisierungsprodukt **129** (6% Anteil) bestand, und 18 mg (27% der eingesetzten Masse) eines Gemisches der Aromaten **132** (79% Anteil) und **133** (21% Anteil). Die Ergebnisse weiterer Versuche bei anderen Temperaturen sind in Tabelle 18 im Hauptteil dieser Arbeit zusammengefaßt.

Oxidation von 2,3-Bis(trimethylsilyl)-3,4,5,6,7,8-hexahydronaphthalin (130) und 1,2-Bis[(E)-2-trimethylsilyl]ethenyl]cyclohexen (33d) unter Bildung von 1,3-Bis(trimethylsilyl)-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (136) als Hauptprodukt: In eine dickwandige Pyrexflasche mit Schraubverschluß wurde ein Gemisch der Cyclohexadiene **129** und **130** und des Hexatriens **33d** im Verhältnis



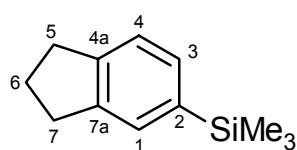
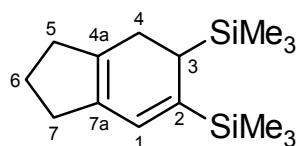
12 : 74 : 14 (29 mg, 0.10 mmol) und DDQ (35 mg, 0.15 mmol) einge-

wogen. Nach Zugabe von wasserfreiem Xylol (10 ml) wurde das Reaktionsgemisch 60 min lang bei 160 °C gerührt und anschließend filtriert; der Rückstand wurde mit Et₂O (20 ml) gewaschen. Nach Konzentration der vereinigten Filtrate i. Vak. ergab eine Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (10 g, Pentan, Säule 1.5 × 12 cm) 24 mg (83% der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls (*R_f* = 0.82), das den Aromat **136**, 2-Trimethylsilyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (**132**) und 2,3-Bis(trimethylsilyl)-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (**133**) im Verhältnis 60 : 35 : 5 enthält. – **136**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃); Signale, die mit den Angaben für **132** übereinstimmen, sind mit „#“ gekennzeichnet, solche, die mit den Angaben für **133** übereinstimmen, sind mit „∇“ gekennzeichnet: δ = 0.26 [s, Si(CH₃)₃], 0.27 [s, Si(CH₃)₃][#], 0.34 [s, Si(CH₃)₃], 0.36 [s, Si(CH₃)₃][∇], 1.82 [m_c, 4 H, 6(7)-H]^{∇#}, 2.79–2.96 [m, 4 H, 5(8)-H]^{∇#}, 7.06–7.49 (m, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT); Signale, die mit den Angaben für **132** übereinstimmen, sind mit „#“ gekennzeichnet, solche, die mit den Angaben für **133** übereinstimmen, sind mit „∇“ gekennzeichnet: δ = –1.07 [+ , Si(CH₃)₃][#], 0.18 [+ , Si(CH₃)₃], 1.96 [+ , Si(CH₃)₃], 22.89 (–, C-6*), 23.12 (–, C-6*)[#], 23.26 (–, C-7*)[#], 23.42 (–, C-7*), 29.34 (–, C-5*)[#], 29.36 (–, C-8*)[#], 30.09 (–, C-5*), 30.46 (–, C-8*), 128.65 (+, Ar-C)[#], 130.33 (+, Ar-C)[#], 134.30 (+, Ar-C)[#], 135.68 (C_{quart}, Ar-C), 135.88 (+, Ar-C), 135.93 (C_{quart}, Ar-C), 136.44 (C_{quart}, Ar-C)[#], 136.61 (+, Ar-C)[∇], 136.81 (+, Ar-C), 136.93 (C_{quart}, Ar-C)[#], 137.72 (C_{quart}, Ar-C), 138.00 (C_{quart}, Ar-C)[#], 143.74 (C_{quart}, Ar-C).

Desilylierung von 2-Trimethylsilyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (132) und 2,3-Bis(trimethylsilyl)-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (133): Eine Lösung aus *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (1.79 g, 9.41 mmol) und einem Gemisch der Aromaten **132** und **133** (47 mg) in HOAc (6 ml) und H₂O (0.85 ml) wurde 2 h lang bei 120 °C gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung mit H₂O (30 ml) verdünnt und mit Pentan (2 × 30 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit NaHCO₃-Lösung (40 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Man erhielt 26 mg Tetralin (**137**), das durch geringe Mengen einer Tolyilverbindung verunreinigt war.

Isomerisierung der Cyclisierungsprodukte unter Pyrolysebedingungen: Ein Gemisch der Cyclohexadiene **130** (74% Anteil) und **129** (26% Anteil) (42 mg, 0.15 mmol) wurde gemäß AAV 6 einer Flash-Vakuum-Pyrolyse bei 450 °C (mit Füllkörpern) unterzogen. Man erhielt 36 mg (86% der eingesetzten Masse) eines Gemisches der Cyclisierungsprodukte **130** (67% Anteil), **129** (30% Anteil) und **131** (3% Anteil), das auch Spuren der Aromaten **132** und **133** enthielt.

Versuche zur thermischen Elektrocyclisierung von 1,2-Bis[(E)-2-trimethylsilylethenyl]cyclopenten



(**32d**), *Versuch 1*: Eine Flash-Vakuum-Pyrolyse des Hexatriens **32d** (58 mg, 0.22 mmol) entsprechend AAV 6 bei 480 °C (mit Füllkörpern) ergab nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Pentan, Säule 2 × 13 cm) 21 mg (36% der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls (*R_f* = 0.89), das überwiegend aus 2,3-Bis(trimethylsilyl)-3,4-dihydroindan (**139**), daneben auch aus Spuren der Ausgangsverbindung und nicht-identifizierten Nebenprodukten bestand, 21 mg (36% der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls (*R_f* = 0.85), das aus dem Cyclohexadien **139**, der Ausgangsverbindung und nicht-identifizierten Nebenprodukten bestand, und 4 mg (7%

der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls ($R_f = 0.71$), das aus 2-Trimethylsilylindan (**140**) und nicht-identifizierten Nebenprodukten bestand. – **139**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.05$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.11 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.73–1.93 [m, 3 H, 3(6)-H], 2.15–2.37 [m, 6 H, 4(5,7)-H], 6.19 [s, 1 H, 1-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -0.85$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -0.45 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 22.46 (–, C-6*), 26.42 (–, C-7*), 28.22 (+, C-3), 32.57 (–, C-5*), 35.36 (–, C-4*), 125.80 (C_{quart} , C-2*), 131.06 (+, C-1), 135.73 (C_{quart} , C-7a*), 137.27 (C_{quart} , C-4a*). – $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{Si}_2$ (264.6). – **140**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.28$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.08 (m_c , 2 H, 6-H), 2.94 [m_c , 4 H, 5(7)-H], 7.24–7.44 (m, 3 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -0.93$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 25.23 (–, C-6), 32.76 (–, C-7*), 32.92 (–, C-5*), 123.99 (+, Ar-C), 129.31 (+, Ar-C), 131.19 (+, Ar-C), 137.73 (C_{quart} , Ar-C), 143.63 (C_{quart} , Ar-C), 145.10 (C_{quart} , Ar-C). – $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Si}$ (190.4).

Versuch 2: Eine Flash-Vakuum-Pyrolyse des Hexatriens **32d** (79 mg, 0.30 mmol) gemäß AAV 6 bei 480 °C ergab 75 mg (95% der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls, das aus dem Cyclisierungsprodukt **139**, den Aromaten **140** und 2,3-Bis(trimethylsilyl)indan (**141**)^[110] und dem Ausgangsmaterial im Verhältnis 44 : 25 : 31 sowie aus zahlreichen nicht identifizierten Nebenprodukten bestand. Das Ergebnis eines weiteren Versuchs bei 520 °C ist in Tabelle 19 im Hauptteil dieser Arbeit zusammengefaßt.

Versuch 3: Entsprechend AAV 5 wurde das (*E,Z,E*)-Hexatrien **32d** (103 mg, 0.389 mmol) in Decalin (14 ml) 80 min lang bei 235 °C umgesetzt. Nach Konzentration i. Vak. bei 50 °C wurde ein Rückstand erhalten, der neben dem Cyclohexadien **139** und der Ausgangsverbindung zahlreiche weitere Produkte enthielt.

*Versuch zur Sakurai-Reaktion an 2,3-Bis(trimethylsilyl)-3,4,5,6,7,8-hexahydronaphthalin (**130**)*: Bei –78 °C wurde TiCl_4 (21 μl , 0.19 mmol) zu einer Lösung aus Mesityloxid (**142**) (22 μl , 0.19 mmol) in wasserfreiem CH_2Cl_2 (0.5 ml) gegeben. Nach 5 min wurde das Cyclohexadien **130** (53 mg, 0.19 mmol) in wasserfreiem CH_2Cl_2 (1.5 ml) innerhalb von 15 min zugegeben und anschließend weitere 60 min lang gerührt. Dann wurde NaHCO_3 -Lösung (2 ml) zugesetzt und das auf Raumtemp. erwärmte Gemisch auf NaHCO_3 -Lösung und Et_2O (je 50 ml) gegeben. Die wäßrige Phase wurde mit Et_2O (30 ml) reextrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. konzentriert. Man erhielt 27 mg eines farblosen Öls, das nach DC- und NMR-Analyse überwiegend ein Gemisch aus 2-Trimethylsilyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (**132**) und 2,3-Bis(trimethylsilyl)-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (**133**) enthielt. Signale des Ausgangsmaterials oder Signale einer Acetylgruppe wurden nicht detektiert.

2.4. Epoxidierung der 1,3,5-Hexatriene und Folgereaktionen der Produkte

2.4.1. Synthese der Epoxide

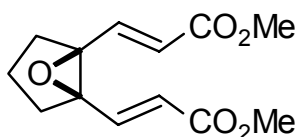
*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Epoxidierung der (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene mit Peroxytrifluoressigsäure (AAV 7)*: Zu einer Suspension von Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex (395 mg, 4.20 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (12 ml) wurde bei 0 °C Trifluoressigsäureanhydrid (735 mg, 3.50 mmol) innerhalb von 5 min gegeben und weitere 45 min bei dieser Temperatur ge-

rührt, wobei eine klare Lösung entstand. Eine Suspension aus dem jeweiligen Hexatrien (**32b**, **32d**, **33a**, **33d**, **56**, **89c**, **91** oder **106**, 0.500 mmol) und Na₂HPO₄ • 2 H₂O (1.25 g, 7.02 mmol) oder Na₂CO₃ (742 mg, 7.00 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (20 ml) wurde zum Rückfluß erhitzt und die Peroxytrifluoressigsäure-Lösung innerhalb von 15 min unter heftigem Rühren zugetropft. Anschließend wurde 30 min bei 40 °C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemp. mit CH₂Cl₂ (50 ml) verdünnt, mit 10% Na₂SO₃-Lösung (40 ml), NaHCO₃-Lösung (2 × 40 ml) und NaCl-Lösung (40 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (5% H₂O) gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Epoxidierung der (E,Z,E)-1,3,5-Hexatriene mit m-CPBA (AAV 8): Eine Lösung des Hexatriens **32d**, **33d**, **91** oder **106** (1.00 mmol) in CH₂Cl₂ (30 ml) wurde auf 0 °C gekühlt, mit Na₂HPO₄ • 2 H₂O (712 mg, 4.00 mmol) und *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA, ca. 55%) (628 mg, 2.0 mmol) versetzt und für die angegebene Zeit bei der jeweiligen Temperatur gerührt. Nach Verdünnen mit CH₂Cl₂ (30 ml) wurde mit 10% Na₂SO₃-Lösung (40 ml), mit NaHCO₃-Lösung (2 × 40 ml) und mit NaCl-Lösung (40 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde an Aluminiumoxid (5% H₂O) chromatographiert.

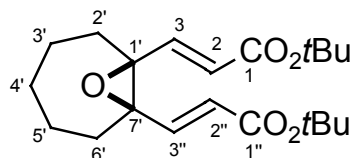
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Epoxidierung der (E,Z,E)-1,3,5-Hexatriene mit Dimethyldioxiran (DMDO) (AAV 9): Zu einer Lösung des Hexatriens **32d** oder **33d** (0.500 mmol) in einem Gemisch aus wasserfreiem Aceton und wasserfreiem CH₂Cl₂ (je 20 ml) wurde bei -25 °C eine auf -78 °C gekühlte Lösung von DMDO in Aceton (5 ml, 0.5 mmol, 0.1 M) gegeben. Die Lösung wurde innerhalb von 3 h auf Raumtemp. erwärmt und 12 h lang gerührt. Zeigte eine dünnschichtchromatographische Kontrolle noch Ausgangsmaterial an, wurde erneut auf -25 °C gekühlt und DMDO-Lösung wie beschrieben zugegeben. Dieser Schritt wurde so oft wiederholt, bis entweder der Umsatz vollständig war oder die Reaktion wegen des Auftretens von Nebenprodukten vorzeitig abgebrochen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. konzentriert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (5% H₂O) gereinigt.

(E)-3-{5-[(E)-2-Methoxycarbonyl-ethenyl]-6-oxabicyclo[3.1.0]hex-1-yl}acrylsäuremethylester



(36b): Der Umsatz von *(E)*-3-{2-[(*E*)-2-Methoxycarbonyl-ethenyl]cyclopent-1-enyl}acrylsäuremethylester (**32b**) (898 mg, 3.80 mmol) gemäß AAV 7 mit Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex (3.00 g, 31.9 mmol), Trifluoressigsäureanhydrid (5.59 g, 26.6 mmol) und Na₂HPO₄ • 2 H₂O (9.50 g, 53.4 mmol) in Acetonitril (30 ml) und CH₂Cl₂ (115 ml) ergab nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (100 g, 5% H₂O, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 3 × 14 cm) 684 mg (71%) des Epoxids **36b** (*R_f* = 0.32), dessen analytische Daten mit den Literaturangaben^[24a] übereinstimmen.

(E)-3-{7-[(E)-2-tert-Butoxycarbonyl-ethenyl]-8-oxabicyclo[5.1.0]oct-1-yl}acrylsäure-tert-butylester



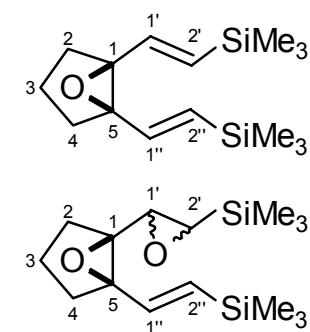
(145c): Nach AAV 7 wurde *(E)*-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonyl-ethenyl]cyclohept-1-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**89c**) (222 mg, 0.637 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (30 ml) mit Na₂HPO₄ • 2 H₂O (1.587 g, 8.916 mmol) und einer Peroxytrifluoressigsäure-Lösung

aus Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex (503 mg, 5.35 mmol) und Trifluoressigsäureanhydrid (937 mg, 4.46 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (15 ml) umgesetzt. Eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (100 g, 5% H₂O, PE/EtOAc 50 : 1, Säule 3 × 14 cm) ergab 163 mg (70%) des Epoxids **145c** (*R_f* = 0.29, Aluminiumoxid) als farblosen Feststoff, Schmp. 78 °C. – IR (KBr): ν = 2978 cm⁻¹ (C–H), 2933 (C–H), 2853 (C–H), 1717 (C=O), 1656 (C=C), 1456, 1368, 1311, 1295, 1259, 1146, 998, 985, 969, 869, 857, 623, 553. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.38–1.60 (m, 2 H, 4'-H), 1.45 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 1.69–1.82 [m, 6 H, 2'(3',5',6')-H], 2.26 [m_c, 2 H, 2'(6')-H], 5.90 [d, *J* = 15.8 Hz, 2 H, 2(2'')-H], 6.71 [d, *J* = 15.8 Hz, 2 H, 3(3'')-H]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 24.83 [–, C-3'(5')], 28.03 [+ , C(CH₃)₃], 31.23 [–, C-4'], 33.18 [–, C-2'(6')], 68.43 [C_{quart}, C-1'(7')], 80.61 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 124.83 [+ , C-2(2'')], 143.52 [+ , C-3(3'')], 165.21 [C_{quart}, C-1(1'')]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 364 (<1) [M⁺], 346 (1) [M⁺ – H₂O], 291 (17) [M⁺ – OC₄H₉], 263 (13) [M⁺ – CO₂C₄H₉], 252 (100) [M⁺ – 2 C₄H₈], 234 (67) [M⁺ – H₂O – 2 C₄H₈], 216 (42), 188 (31), 57 (62) [C₄H₉⁺]. – C₂₁H₃₂O₅ (364.5): ber. C 69.20, H 8.85; gef. C 69.33, H 9.05.

(*E,E*)-2,2-Distyrylcyclohexanon (**40a**), Variante A: Der Umsatz von (*E,E*)-1,2-Distyrylcyclohexen (**33a**) (150 mg, 0.524 mmol) gemäß AAV 7 mit Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex (118 mg, 1.25 mmol), Trifluoressigsäureanhydrid (220 mg, 1.05 mmol) und Na₂HPO₄ · 2 H₂O (373 mg, 2.10 mmol) in Acetonitril (10 ml) und CH₂Cl₂ (15 ml) ergab nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (40 g, 5% H₂O, PE/CH₂Cl₂ 4 : 1, Säule 2 × 13 cm) 84 mg (53%) des Cyclohexanons **40a**, dessen analytische Daten mit den Literaturangaben^[24a] übereinstimmen.

Variante B: Das Hexatrien **33a** (105 mg, 0.367 mmol) wurde gemäß AAV 7 mit Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex (83 mg, 0.88 mmol), Trifluoressigsäureanhydrid (154 mg, 0.733 mmol) und Na₂CO₃ (175 mg, 1.65 mmol) in Acetonitril (8 ml) und CH₂Cl₂ (12 ml) umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (40 g, 5% H₂O, PE/CH₂Cl₂ 4 : 1, Säule 2 × 13 cm) wurden 50 mg (45%) des Cyclohexanons **40a** erhalten.

1,5-Bis[(*E*)-2-trimethylsilylethenyl]-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**36d**) und 1-(2-Trimethylsilyl-1,2-epoxyethyl)-5-[(*E*)-2-trimethylsilylethenyl]-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**143d**), Variante A: Entsprechend AAV 9 wurde 1,2-Bis[(*E*)-2-trimethylsilylethenyl]cyclopenten (**32d**) (132 mg, 0.499 mmol) mit Dimethyldioxiran (15 ml, 1.5 mmol, 0.1 M in Aceton) in einem Gemisch aus wasserfreiem Aceton (20 ml) und wasserfreiem CH₂Cl₂ (20 ml) umgesetzt. Dabei wurden 7.5 ml DMDO zu Beginn der Reaktion, 5 ml nach 14 h und 2.5 ml nach 24 h zugesetzt. Nach 28 h wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. eingengt und säulenchromatographisch an Aluminiumoxid getrennt (70 g, 5% H₂O, PE/EtOAc 100 : 1, Säule 2 × 22 cm). Hierbei wurden 69 mg (49%) des Epoxids **36d** (*R_f* = 0.46, Aluminiumoxid) als farbloser Feststoff, Schmp. 43 °C, 18 mg (12%) des Diastereomers I des Bisepoxids **143d** (*R_f* = 0.27, Aluminiumoxid) als farbloses Öl und 15 mg (10%) des Diastereomers II des Bisepoxids **143d** (*R_f* = 0.23, Aluminiumoxid) als farbloses Öl erhalten.



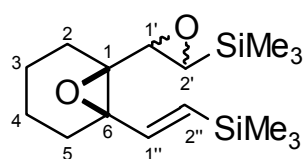
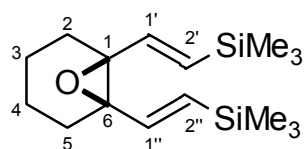
– **36d**: IR (Film): ν = 2952 cm⁻¹ (C–H), 1610 (C=C), 1377, 1298, 1261, 1238, 1095, 1065, 1018,

995, 885, 864, 832, 766. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.06$ [s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.41–1.64 (m, 2 H, 3-H), 1.99 [m_c, 4 H, 2(4)-H], 5.94 [d, $J = 19.0$ Hz, 2 H, 2'(2'')-H], 6.09 [d, $J = 19.0$ Hz, 2 H, 1'(1'')-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -1.39$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 18.39 (–, C-3), 29.49 [–, C-2(4)], 73.34 [C_{quart} , C-1(5)], 134.17 [+ , C-2'(2'')], 140.68 [+ , C-1'(1'')]. – MS (70 eV), m/z (%): 280 (43) [M^+], 207 (5) [$\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 147 (10), 133 (6) [$\text{M}^+ - \text{HSi}(\text{CH}_3)_3 - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 73 (100) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$]. – $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{OSi}_2$ (280.6): ber. C 64.22, H 10.06; gef. C 64.45, H 10.00. – **143d**, Diastereomer I: IR (Film): $\nu = 2956$ cm^{-1} (C–H), 1617, 1248, 989, 868, 840, 800. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.07$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.08 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.36–2.02 [m, 6 H, 2(3,4)-H], 2.39 (d, $J = 3.5$ Hz, 1 H, 2'-H*), 2.85 (d, $J = 3.5$ Hz, 1 H, 1'-H*), 6.02 (d, $J = 19.0$ Hz, 1 H, 2''-H), 6.13 (d, $J = 19.0$ Hz, 1 H, 1''-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -3.72$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -1.43 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 18.10 (–, C-3), 26.73 (–, C-2*), 29.62 (–, C-4*), 48.89 (+, C-2'*), 53.34 (+, C-1'*), 71.50 (C_{quart} , C-1*), 71.76 (C_{quart} , C-5*), 134.82 (+, C-2''), 139.80 (+, C-1''). – **143d**, Diastereomer II: IR (Film): $\nu = 2956$ cm^{-1} (C–H), 1617, 1249, 990, 867, 840, 724. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.04$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.07 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.25–2.00 [m, 6 H, 2(3,4)-H], 2.23 (d, $J = 3.7$ Hz, 1 H, 2'-H*), 2.86 (d, $J = 3.7$ Hz, 1 H, 1'-H*), 6.06 (d, $J = 19.1$ Hz, 1 H, 2''-H), 6.16 (d, $J = 19.1$ Hz, 1 H, 1''-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -3.75$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -1.45 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 18.07 (–, C-3), 26.07 (–, C-2*), 29.36 (–, C-4*), 47.62 (+, C-2'*), 54.29 (+, C-1'*), 71.47 (C_{quart} , C-1*), 71.88 (C_{quart} , C-5*), 134.66 (+, C-2''), 140.36 (+, C-1''). – $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_2$ (296.6).

Variante B: Das Hexatrien **32d** (79 mg, 0.30 mmol) wurde gemäß AAV 8 mit $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (267 mg, 1.50 mmol) und *m*-CPBA (188 mg, 0.60 mmol, 55%) in CH_2Cl_2 (10 ml) 2 h lang bei 0 °C umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (65 g, 5% H_2O , PE/EtOAc 100 : 1, Säule 2 × 20 cm) wurden 33 mg (39%) des Epoxids **36d**, 18 mg (20%) des Diastereomers I des Bisepoxids **143d** und 18 mg (20%) des Diastereomers II erhalten.

Variante C: Das Hexatrien **32d** (53 mg, 0.20 mmol) wurde gemäß AAV 7 mit Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex (34 mg, 0.36 mmol), Trifluoressigsäureanhydrid (63 mg, 0.30 mmol) und $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (143 mg, 0.80 mmol) in Acetonitril (4 ml) und CH_2Cl_2 (6 ml) umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [60 g, 5% H_2O , PE (100 ml), dann PE/EtOAc 50 : 1, Säule 2 × 19 cm] wurden 19 mg (36%) der Ausgangsverbindung und 20 mg (36%) des Epoxids **36d** erhalten.

1,6-Bis[(E)-2-trimethylsilylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (37d) und 1-(2-Trimethylsilyl-1,2-epoxyethyl)-6-[(E)-2-trimethylsilylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (144d), *Variante A*: Entsprechend AAV 8 wurde 1,2-Bis[(E)-2-trimethylsilylethenyl]cyclohexen (**33d**) (81 mg, 0.29 mmol) mit



$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (259 mg, 1.46 mmol) und *m*-CPBA (110 mg, 0.35 mmol, 55%) in CH_2Cl_2 (10 ml) 2 h lang bei 0 °C umgesetzt. Man erhielt nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (60 g, 5% H_2O , PE/EtOAc 100 : 1, Säule 2 × 19 cm) 15 mg (18%) des Epoxids **37d** ($R_f = 0.54$, Aluminiumoxid) als farbloses Öl, 5 mg (6%) des Diastereomers I des Bisepoxids **144d** ($R_f = 0.32$, Aluminiumoxid) als farbloses Öl und 17 mg (19%) des Diastereomers II des Bisepoxids **144d** ($R_f = 0.26$, Aluminiumoxid) als

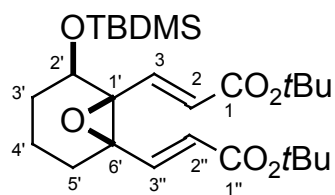
farbloses Öl. – **37d**: IR (Film): $\nu = 2955 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2936 (C–H), 1615 (C=C), 1433, 1247, 1207, 991, 870, 837, 729. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.04$ [s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.25–1.39 [m, 2 H, 3(4)-H], 1.47–1.65 [m, 2 H, 3(4)-H], 1.82–2.07 [m, 4 H, 2(5)-H], 5.95 [m_c, 4 H, 1'(1'',2'',2'')-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -1.31$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 20.23 [– , C-3(4)], 27.46 [– , C-2(5)], 66.67 [C_{quart} , C-1(6)], 132.23 [+ , C-2'(2'')], 144.90 [+ , C-1'(1'')]. – MS (70 eV), m/z (%): 294 (4) [M^+], 221 (12) [$\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 147 (10) [$\text{M}^+ - \text{HSi}(\text{CH}_3)_3 - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 73 (100) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$]. – $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{OSi}_2$ (294.6): ber. C 65.24, H 10.26; gef. C 65.52, H 10.38. – **144d**, Diastereomer I: IR (Film): $\nu = 2956 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2936 (C–H), 1699, 1651, 1617, 1248, 992, 867, 839. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.04$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.07 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.25–1.97 [m, 8 H, 2(3,4,5)-H], 2.35 (d, $J = 3.6 \text{ Hz}$, 1 H, 2'-H*), 2.81 (d, $J = 3.6 \text{ Hz}$, 1 H, 1'-H*), 5.99 (d, $J = 19.0 \text{ Hz}$, 1 H, 2''-H), 6.10 (d, $J = 19.0 \text{ Hz}$, 1 H, 1''-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -3.66$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -1.32 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 19.68 (– , C-3*), 20.30 (– , C-4*), 22.45 (– , C-2), 28.60 (– , C-5), 47.48 (+ , C-2'*), 55.08 (+ , C-1'*), 64.00 (C_{quart} , C-1*), 66.24 (C_{quart} , C-6*), 132.92 (+ , C-2''), 143.49 (+ , C-1''). – **144d**, Diastereomer II: IR (Film): $\nu = 2956 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2936 (C–H), 1699, 1665, 1614, 1248, 993, 869, 838. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.13$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.18 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.11–1.94 [m, 8 H, 2(3,4,5)-H], 2.00 (d, $J = 3.7 \text{ Hz}$, 1 H, 2'-H*), 2.75 (d, $J = 3.7 \text{ Hz}$, 1 H, 1'-H*), 6.07 [m_c, 2 H, 1''(2'')-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -3.69$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -1.36 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 19.75 (– , C-3*), 20.26 (– , C-4*), 21.56 (– , C-2), 28.06 (– , C-5), 46.77 (+ , C-2'*), 56.33 (+ , C-1'*), 64.95 [C_{quart} , C-1(2)], 132.67 (+ , C-2''), 143.91 (+ , C-1''). – $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}_2$ (310.6).

Variante B: Der Umsatz des Hexatriens **33d** (111 mg, 0.398 mmol) gemäß AAV 7 mit Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex (135 mg, 1.44 mmol), Trifluoressigsäureanhydrid (251 mg, 1.20 mmol) und Na_2CO_3 (296 mg, 2.79 mmol) in Acetonitril (8 ml) und CH_2Cl_2 (12 ml) ergab nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [60 g, 5% H_2O , PE (120 ml), dann PE/EtOAc 100 : 1 (300 ml), dann 25 : 1, Säule $2 \times 19 \text{ cm}$] 29 mg (25%) des Epoxids **37d** und 3 mg (2%) des Bisepoxids **144d** als Gemisch zweier Diastereomere.

Variante C: Entsprechend AAV 9 wurde das Hexatrien **33d** (132 mg, 0.474 mmol) mit Dimethyldioxiran (15.5 ml, 1.55 mmol, 0.1 M in Aceton) in einem Gemisch aus wasserfreiem Aceton (20 ml) und wasserfreiem CH_2Cl_2 (20 ml) umgesetzt. Dabei wurden 5 ml DMDO zu Beginn der Reaktion, 2.5 ml nach 9 h, 2.5 ml nach 21.5 h, 2.5 ml nach 29.5 h und 3 ml nach 46 h zugesetzt. Nach 54 h wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. eingengt und säulenchromatographisch an Aluminiumoxid getrennt [60 g, 5% H_2O , PE (200 ml), dann PE/EtOAc 100 : 1, Säule $2 \times 19 \text{ cm}$]. Hierbei wurden 28 mg (20%) des Epoxids **37d** erhalten.

Variante D: Eine Lösung des Hexatriens **33d** (93 mg, 0.334 mmol) in MeOH (10 ml) wurde bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Acetonitril (32 μl , 0.61 mmol), KHCO_3 (6 mg, 0.06 mmol) und H_2O_2 (40 μl , 0.39 mmol, 30%) versetzt, innerhalb von 4 h auf Raumtemp. erwärmt und 13 h lang gerührt. Anschließend wurde mit Et_2O (50 ml) verdünnt, mit 10% Na_2SO_3 -Lösung (30 ml) und NaHCO_3 -Lösung (30 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand bestand laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausschließlich aus der Ausgangsverbindung.

(*E*)-3-{6-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-2-*tert*-butyldimethylsilyloxy-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**147**), Variante A: Nach AAV 7 wurde

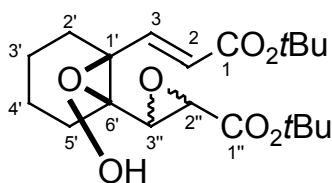


(*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**91**) (706 mg, 1.52 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (65 ml) mit Na₂HPO₄ • 2 H₂O (3.786 g, 21.27 mmol) und einer Peroxytrifluoressigsäure-Lösung aus

Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex (1.20 g, 12.8 mmol) und Trifluoressigsäureanhydrid (2.23 g, 10.6 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (25 ml) umgesetzt. Eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (100 g, 5% H₂O, Pentan/EtOAc 25 : 1, Säule 3 × 14 cm) ergab 413 mg (57%) des Epoxids **147** (*R*_f = 0.32, Aluminiumoxid) als farblosen Feststoff, Schmp. 91 °C. – IR (KBr): $\nu = 2947 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2857 (C–H), 1715 (C=O), 1662 (C=C), 1473, 1391, 1367, 1312, 1259, 1153, 1097, 1075, 974, 863, 833, 778. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.00$ (s, 3 H, CH₃), 0.01 (s, 3 H, CH₃), 0.80 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.28–1.66 (m, 4 H, *c*Hex-H), 1.41 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.42 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.73–1.83 (m, 1 H, *c*Hex-H), 1.95–2.03 (m, 1 H, *c*Hex-H), 4.08 (m_c, 1 H, 2'-H), 5.83 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, 2-H*), 5.86 (d, *J* = 15.6 Hz, 1 H, 2''-H*), 6.51 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, 3-H*), 6.66 (d, *J* = 15.6 Hz, 1 H, 3''-H*). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = -4.89$ (+, CH₃), -4.29 (+, CH₃), 17.95 [C_{quart}, SiC(CH₃)₃], 19.26 (–, C-4'), 25.60 [+ , SiC(CH₃)₃], 25.94 (–, C-5'), 27.94 [+ , OC(CH₃)₃], 28.68 (–, C-3'), 67.56 (C_{quart}, C-1'*), 69.38 (C_{quart}, C-6'*), 70.95 (+, C-2'), 80.23 [C_{quart}, OC(CH₃)₃], 80.52 [C_{quart}, OC(CH₃)₃], 125.59 (+, C-2''*), 126.86 (+, C-2*), 141.55 (+, C-3''*), 143.15 (+, C-3*), 164.75 (C_{quart}, C-1''*), 165.01 (C_{quart}, C-1*). – MS (70 eV), *m/z* (%): 423 (16) [M⁺ – C₄H₉], 407 (2) [M⁺ – OC₄H₉], 351 (6) [M⁺ – C₄H₈ – OC₄H₉], 311 (56) [M⁺ – 2 C₄H₈ – C₄H₉], 293 (20), 265 (100), 221 (11), 191 (7), 57 (46) [C₄H₉⁺]. – C₂₆H₄₄O₆Si (480.7): ber. C 64.96, H 9.23; gef. C 65.20, H 9.11.

Variante B: Nach AAV 8 wurde eine Suspension aus dem Hexatrien **91** (203 mg, 0.437 mmol), Na₂HPO₄ • 2 H₂O (389 mg, 2.19 mmol) und *m*-CPBA (274 mg, 0.87 mmol, 55%) in CH₂Cl₂ (25 ml) innerhalb von 3 h von 0 °C auf Raumtemp. erwärmt und anschließend 16 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (50 g, 5% H₂O, PE/EtOAc 25 : 1, Säule 2 × 16 cm) 154 mg (76%) des Ausgangsmaterials und 42 mg (20%) des Epoxids **147**.

(*E*)-3-{6-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-2-hydroxy-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**146**) und (*E*)-3-[6-(2-*tert*-Butoxycarbonyl-1,2-epoxyethyl)-2(5)-hydroxy-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl]acrylsäure-*tert*-butylester (**148**), Variante A: Nach AAV 7 wurde



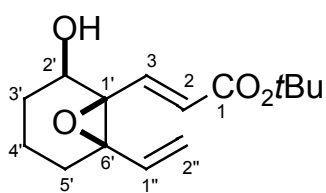
(*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-3-hydroxycyclohex-1-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**56**) (78 mg, 0.22 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (10 ml) mit Na₂HPO₄ • 2 H₂O (555 mg, 3.12 mmol) und einer Peroxytrifluoressigsäure-Lösung aus Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex (176 mg, 1.87 mmol) und Trifluoressigsäureanhydrid (327 mg, 1.56 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (5 ml) umgesetzt. Eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [50 g, 4% H₂O, PE/EtOAc 4 : 1

(300 ml), dann 2 : 1, Säule 2 × 16 cm] ergab 42 mg (52%) des Epoxids **146** (*R*_f = 0.24, PE/EtOAc

3 : 1, Aluminiumoxid) als farbloses Öl und 25 mg (29%) des Bisepoxids **148** ($R_f = 0.21$, PE/EtOAc 3 : 1, Aluminiumoxid) als farbloses Öl. – **146**: IR (Film): $\nu = 3459 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 2978 (C–H), 1715 (C=O), 1653 (C=C), 1457, 1393, 1368, 1315, 1154, 979, 851, 733. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.37\text{--}1.50$ (m, 1 H, *c*Hex-H), 1.43 [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.61 (m_c , 3 H, *c*Hex-H), 1.95 (m_c , 2 H, *c*Hex-H), 2.33 (m_c , 1 H, OH), 4.13 (m_c , 1 H, 2'-H), 5.89 (d, $J = 15.8 \text{ Hz}$, 1 H, 2-H*), 5.99 (d, $J = 15.7 \text{ Hz}$, 1 H, 2''-H*), 6.58 (d, $J = 15.8 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H*), 6.69 (d, $J = 15.7 \text{ Hz}$, 1 H, 3''-H*). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 16.71$ (–, C-4'), 26.94 (–, C-5'), 28.00 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.34 (–, C-3'), 67.79 (+, C-2'), 68.19 (C_{quart} , C-1'*), 68.59 (C_{quart} , C-6'*), 80.75 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 80.82 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 126.13 (+, C-2''*), 127.31 (+, C-2*), 140.96 (+, C-3''*), 142.36 (+, C-3*), 164.73 (C_{quart} , C-1''*), 164.89 (C_{quart} , C-1*). – DCI-MS (NH_3), m/z (%): 750 (41) [$2 \text{ M} + \text{NH}_4^+$], 384 (100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$]. – $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (366.5): ber. C 65.55, H 8.25; gef. C 65.31, H 8.36. – **148**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19\text{--}1.69$ (m, 4 H, *c*Hex-H), 1.45 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.46 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.92 (m_c , 2 H, *c*Hex-H), 2.43 (m_c , 1 H, OH), 3.19 (d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, 1 H, 2''-H*), 3.33 (d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, 1 H, 3''-H*), 3.88 (m_c , 1 H, CH), 6.01 (d, $J = 15.8 \text{ Hz}$, 1 H, 2-H), 6.84 (d, $J = 15.8 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 16.83$ (–, CH_2), 27.34 (–, CH_2), 27.84 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.01 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.52 (–, CH_2), 51.22 (+, C-3''*), 56.46 (+, C-2''*), 64.57 (+, CH), 65.35 (C_{quart} , C-1'*), 66.35 (C_{quart} , C-6'*), 80.90 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 83.01 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 125.87 (+, C-2), 142.57 (+, C-3), 164.65 (C_{quart} , C-1''*), 166.67 (C_{quart} , C-1*).

Variante B: Nach AAV 8 wurde eine Suspension aus dem Hexatrien **56** (48 mg, 0.14 mmol), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (195 mg, 1.10 mmol) und *m*-CPBA (86 mg, 0.27 mmol, 55%) in CH_2Cl_2 (15 ml) innerhalb von 3 h von 0 °C auf Raumtemp. erwärmt und anschließend 16 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (50 g, 4% H_2O , PE/EtOAc 2.5 : 1, Säule 2 × 16 cm) 13 mg (26%) des Epoxids **146**.

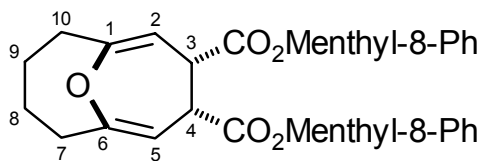
(E)-3-(6-Ethenyl-2-hydroxy-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)acrylsäure-*tert*-butylester (**149**): Nach



AAV 8 wurde eine Suspension aus *(E)*-3-{2-Ethenyl-6-hydroxycyclohex-1-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**106**) (130 mg, 0.519 mmol), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (370 mg, 2.08 mmol) und *m*-CPBA (244 mg, 0.78 mmol, 55%) in CH_2Cl_2 (25 ml) innerhalb von 3 h von 0 °C auf Raumtemp. erwärmt und anschließend 12.5 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [50 g, 5% H_2O , PE/EtOAc 7 : 1 (300 ml), dann 5 : 1 (300 ml), dann 3 : 1, Säule 2 × 16 cm] 47 mg (34%) des Epoxids **149** als farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22\text{--}1.74$ (m, 5 H, *c*Hex-H, OH), 1.45 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.95–2.09 (m, 2 H, *c*Hex-H), 4.14 (m_c , 1 H, 2'-H), 5.29 (dd, $^2J = 1.2$, $^3J = 10.8 \text{ Hz}$, 1 H, 2''-H), 5.33 (dd, $^2J = 1.2$, $^3J = 17.5 \text{ Hz}$, 1 H, 2''-H), 5.71 (dd, $J = 10.8$, $J = 17.5 \text{ Hz}$, 1 H, 1''-H), 6.02 (d, $J = 15.7 \text{ Hz}$, 1 H, 2-H), 6.78 (d, $J = 15.7 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 16.48$ (–, C-4'), 26.84 (–, C-5'*), 28.06 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.76 (–, C-3'*), 67.71 [+ und C_{quart} , C-2'(6'*), 69.55 (C_{quart} , C-1'*), 80.69 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 118.77 (–, C-2''), 126.73 (+, C-2), 135.11 (+, C-1''), 142.14 (+, C-3), 165.05 (C_{quart} , C-1). – $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (266.3).

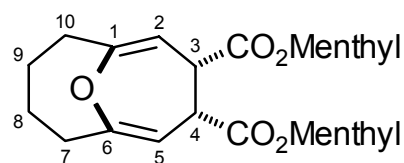
2.4.2. Umlagerungen der Divinylepoxide

(-)-endo,endo-3,4-Di[(1*R*,2*S*,5*R*)-8-phenylmenthoxy-carbonyl]-11-oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien (**38h**): Eine Lösung aus (-)-(*E*)-3-{6-[(*E*)-2-[(1*R*,2*S*,5*R*)-8-Phenylmenthoxy-carbonyl]ethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-(1*R*,2*S*,5*R*)-8-phenylmenthylester (**37h**) (30 mg, 45 μ mol) und NEt₃ (13 μ l, 93 μ mol) in wasserfreiem Dioxan (6 ml) wurde 17 h lang



bei 80 °C gerührt. Nach Konzentration des abgekühlten Reaktionsgemisches i. Vak. ergab eine Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g, PE/EtOAc 20 : 1, Säule 1.5 × 12 cm) 25 mg (83%) des Oxepins **38h** ($R_f = 0.37$) als farbloses Öl. – $[\alpha]_D^{20} = -79.8$ ($c = 1.20$, CHCl₃). – IR (Film): $\nu = 2922$ cm⁻¹ (C–H), 1733 (C=O), 1496, 1444, 1389, 1370, 1319, 1270, 1235, 1196, 1159, 1143, 1094, 1036, 979, 805, 763, 737, 701. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.76$ –2.26 [m, 23 H, CH, CH₂, 7(8,9,10)-H], 0.81 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, CH₃), 0.88 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, CH₃), 1.17 (s, 3 H, CH₃), 1.25 (s, 3 H, CH₃), 1.29 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 2.40–2.57 (m, 1 H, CH), 2.63 (m_c, 1 H, 3-H*), 3.74 (m_c, 1 H, 4-H*), 4.50 (m_c, 1 H, 2-H*), 4.74 (dt, $J = 4.2$, $J = 10.6$ Hz, 1 H, OCH), 4.83 (dt, $J = 4.3$, $J = 10.9$ Hz, 1 H, OCH), 5.27 (d, $J = 5.9$ Hz, 1 H, 5-H*), 7.12–7.37 (m, 10 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.71$ (+, CH₃), 21.82 (+, CH₃), 23.91 (+, CH₃), 24.24 (+, CH₃), 25.42 (–, C-9*), 25.64 (–, C-8*), 26.43 (–, CH₂), 26.92 (–, CH₂), 28.73 (+, CH₃), 29.53 (+, CH₃), 31.17 (+, CH), 31.22 (+, CH), 32.81 (–, C-10*), 33.19 (–, C-7*), 34.40 (–, CH₂), 34.73 (–, CH₂), 39.45 [C_{quart}, C(CH₃)₂Ph], 40.27 [C_{quart}, C(CH₃)₂Ph], 40.91 (+, C-3*), 41.03 (–, CH₂), 41.41 (–, CH₂), 44.69 (+, C-4*), 50.39 (+, 2 CH), 74.76 (+, OCH), 75.04 (+, OCH), 108.78 (+, C-2*), 110.26 (+, C-5*), 125.12 (+, Ar-C), 125.24 (+, Ar-C), 125.34 (+, Ar-C), 125.43 (+, Ar-C), 127.96 (+, Ar-C), 128.01 (+, Ar-C), 151.09 (C_{quart}, Ar-C), 152.05 (C_{quart}, Ar-C), 159.55 (C_{quart}, C-1*), 163.83 (C_{quart}, C-6*), 170.61 (C_{quart}, CO₂), 171.72 (C_{quart}, CO₂). – DCI-MS (NH₃), m/z (%): 684 (100) [M⁺ + NH₄], 667 (19) [M⁺ + H]. – C₄₄H₅₈O₅ (666.9).

(-)-endo,endo-3,4-Di[(1*R*,2*S*,5*R*)-menthoxy-carbonyl]-11-oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien (**38i**):

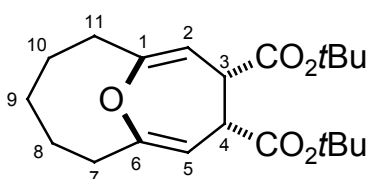


Eine Lösung aus (-)-(*E*)-3-{6-[(*E*)-2-(1*R*,2*S*,5*R*)-Menthoxy-carbonylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-(1*R*,2*S*,5*R*)-menthylester (**37i**) (60 mg, 0.12 mmol) und NEt₃ (33 μ l, 0.24 mmol) in wasserfreiem Dioxan (8 ml) wurde 17 h lang bei 80 °C gerührt. Nach Konzentration des abgekühlten Reaktionsgemisches i. Vak. ergab eine Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, PE/EtOAc 35 : 1, Säule 1.5 × 18 cm) 53 mg (88%) des Oxepins **38i** ($R_f = 0.37$) als farblosen Feststoff, Schmp. 78 °C.

– $[\alpha]_D^{20} = -117.4$ ($c = 0.89$, CHCl₃). – IR (KBr): $\nu = 2952$ cm⁻¹ (C–H), 2868 (C–H), 1731 (C=O), 1456, 1369, 1302, 1241, 1201, 1143, 1037, 1014, 985, 917, 806, 734. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.70$ (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, CH₃), 0.72 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, CH₃), 0.80–1.09 (m, 18 H, CH, CH₂, CH₃), 1.30–1.70 [m, 10 H, 8(9)-H, CH, CH₂], 1.75–1.98 [m, 6 H, 8(9)-H, CH₂], 2.11–2.36 [m, 4 H, 7(10)-H], 3.96 (m_c, 1 H, 3-H*), 4.23 (m_c, 1 H, 4-H*), 4.64 (dt, $J = 4.4$, $J = 10.9$ Hz, 1 H, OCH), 4.67 (dt, $J = 4.4$, $J = 10.9$ Hz, 1 H, OCH), 4.97 (m_c, 1 H, 2-H*), 5.25 (d, $J = 5.1$ Hz, 1 H, 5-H*). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 16.02$ (+, CH₃), 16.16 (+,

CH₃), 20.82 (+, CH₃), 20.84 (+, CH₃), 21.97 (+, 2 CH₃), 23.07 (–, CH₂), 23.20 (–, CH₂), 25.41 (–, C-9*), 25.45 (–, C-8*), 25.76 (+, CH), 26.12 (+, CH), 31.33 (+, CH), 31.34 (+, CH), 33.05 (–, C-10*), 33.13 (–, C-7*), 34.13 (–, CH₂), 34.17 (–, CH₂), 40.60 (–, 2 CH₂), 42.00 (+, C-3*), 43.98 (+, C-4*), 46.93 (+, CH), 46.99 (+, CH), 74.69 (+, OCH), 74.78 (+, OCH), 109.94 (+, C-2*), 110.39 (+, C-5*), 161.07 (C_{quart}, C-1*), 162.57 (C_{quart}, C-6*), 171.74 (C_{quart}, CO₂), 171.79 (C_{quart}, CO₂). – DCI-MS (NH₃), *m/z* (%): 549 (51) [M⁺ + NH₃ + NH₄], 532 (100) [M⁺ + NH₄], 515 (2) [M⁺ + H]. – C₃₂H₅₀O₅ (514.7): ber. C 74.67, H 9.79; gef. C 74.49, H 9.52.

endo,endo-3,4-Di-*tert*-butoxycarbonyl-12-oxabicyclo[5.4.1]dodeca-1,5-dien (**150c**): Eine Lösung aus (*E*)-3-{7-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonyl]ethenyl}-8-oxabicyclo[5.1.0]oct-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**145c**) (57 mg, 0.16 mmol) und NEt₃ (43 μl, 0.31 mmol) in wasserfreiem Dioxan (10 ml) wurde 20 h lang bei 80 °C gerührt.

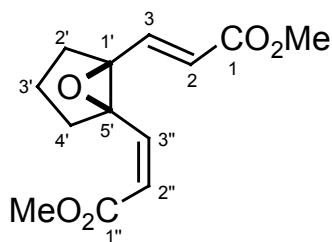


ester (**145c**) (57 mg, 0.16 mmol) und NEt₃ (43 μl, 0.31 mmol) in wasserfreiem Dioxan (10 ml) wurde 20 h lang bei 80 °C gerührt. Da eine ¹H-NMR-Kontrolle unvollständigen Umsatz anzeigte, wurde anschließend 30 h lang bei 95 °C gerührt. Eine Säulenchromatographie der konzentrierten Reaktionslösung an Kieselgel (20 g, PE/EtOAc 25 : 1, Säule 2 × 13 cm) ergab 50 mg (88%) des Oxepins **150c** (*R_f* = 0.37) als farblosen Feststoff, Schmp. 42 °C. – IR (KBr): $\nu = 2977\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2924 (C–H), 2851 (C–H), 1730 (C=O), 1450, 1392, 1368, 1322, 1284, 1255, 1212, 1150, 1086, 1050, 993, 967, 942, 873, 843, 787.

– ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.16\text{--}1.58$ [m, 4 H, 8(10)-H], 1.42 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 1.95 (m_c, 2 H, 9-H), 2.13 [m_c, 4 H, 7(11)-H], 3.75 [m_c, 2 H, 3(4)-H], 5.16 [m_c, 2 H, 2(5)-H]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 27.84$ [–, C-8(10)], 27.95 [+ , C(CH₃)₃], 32.47 (–, C-9), 36.29 [–, C-7(11)], 43.14 [+ , C-3(4)], 80.78 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 106.21 [+ , C-2(5)], 161.22 [C_{quart}, C-1(6)], 171.24 (C_{quart}, CO₂). – MS (70 eV), *m/z* (%): 364 (2) [M⁺], 308 (4) [M⁺ – C₄H₈], 291 (1) [M⁺ – OC₄H₉], 252 (13) [M⁺ – 2 C₄H₈], 235 (11) [M⁺ – C₄H₈ – OC₄H₉], 207 (44) [M⁺ – CO₂C₄H₉ – C₄H₈], 189 (18) [M⁺ – CO₂C₄H₉ – HOC₄H₉], 162 (10) [M⁺ – 2 CO₂C₄H₉], 107 (14), 57 (100) [C₄H₉⁺]. – C₂₁H₃₂O₅ (364.5): ber. C 69.20, H 8.85; gef. C 69.49, H 9.05.

Test der Reversibilität der Cope-Umlagerung von (E,E)-1,6-Distyryl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (37a): Eine Lösung aus *endo,endo*-3,4-Diphenyl-11-oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien (**38a**) (14 mg, 46 μmol) in einem Gemisch aus wasserfreiem NEt₃ und wasserfreiem CCl₄ (je 7 ml) wurde 24 h lang bei 80 °C gerührt, nach Abkühlung auf Raumtemp. mit Et₂O (200 ml) verdünnt und filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedunstet und durch eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (15 g, 5% H₂O, PE/Et₂O 10 : 1, Säule 1.5 × 9 cm) gereinigt. Man erhielt 12 mg (86%) eines Gemisches (*R_f* = 0.59/0.42), das nach der Intensität der olefinischen Signale im ¹H-NMR-Spektrum aus dem Oxepin **38a** und dem Epoxid **37a** im Verhältnis 60 : 40 bestand. Die analytischen Daten der beiden Verbindungen entsprachen den Literaturangaben^[24a].

Versuche zur Cope Umlagerung von (E)-3-{5-[(E)-2-Methoxycarbonyl]ethenyl}-6-oxabicyclo[3.1.0]hex-1-yl}acrylsäuremethylester (36b) durch Pyrolysen, Versuch 1: Eine Flash-Vakuum-Pyrolyse des Epoxids **36b** (54 mg, 0.21 mmol) bei 400 °C unter einem Druck von 10^{–5} Torr (Vorlagentemperatur 150 °C → 200 °C) ergab 101 mg eines Gemisches (Verunreinigung mit Schliffett), das an Aluminiumoxid säulenchromatographisch getrennt wurde (30 g, 5% H₂O, PE/EtOAc 10 : 1,



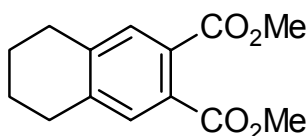
Säule 1.5×17 cm). Hierbei wurden 3 mg (6%) (*E*)-3-{5-[(*Z*)-2-Methoxycarbonyl-ethenyl]-6-oxabicyclo[3.1.0]hex-1-yl}acrylsäuremethylester (**151b**) ($R_f = 0.40$, Aluminiumoxid) als farbloses Öl und 46 mg (85%) des Ausgangsmaterials ($R_f = 0.31$, Aluminiumoxid) erhalten.

– $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.50\text{--}1.76$ (m, 2 H, 3'-H), 2.02–2.20 [m, 4 H, 2'(4')-H], 3.68 (s, 3 H, OCH_3), 3.72 (s, 3 H, OCH_3), 5.94 (d, $J = 11.7$ Hz, 1 H, 2''-H), 5.98 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, 2-H), 6.31 (d, $J = 11.7$ Hz, 1 H, 3''-H), 6.79 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 19.45$ (–, C-3'), 29.80 (–, C-2*), 31.25 (–, C-4*), 51.54 (+, OCH_3), 51.64 (+, OCH_3), 72.66 [C_{quart} , C-1'(5')], 122.73 (+, C-2), 131.88 (+, C-2''), 140.76 (+, C-3), 143.43 (+, C-3''), Signale für die Carbonyl-Kohlenstoffatome wurden auf Grund einer zu geringen Intensität nicht beobachtet. – $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (252.3).

Versuch 2: Eine Flash-Vakuum-Pyrolyse des Epoxids **36b** (98 mg, 0.39 mmol) bei 500 °C unter einem Druck von 10^{-5} Torr (Vorlagenheizung 150 °C) ergab 210 mg eines Gemisches (Verunreinigung mit Schliffett), das an Aluminiumoxid säulenchromatographisch getrennt wurde (30 g, 5% H_2O , PE/EtOAc 10 : 1, Säule 1.5×17 cm). Hierbei ergaben sich 10 mg (10% der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls ($R_f = 0.39$, Aluminiumoxid), das das isomerisierte Epoxid **151b** als Hauptkomponente enthielt, und 34 mg (35%) eines farblosen Öls ($R_f = 0.31$, Aluminiumoxid), das überwiegend aus der Ausgangsverbindung bestand.

Versuch 3: Eine Flash-Vakuum-Pyrolyse des Epoxids **36b** (94 mg, 0.37 mmol) bei 650 °C unter einem Druck von 10^{-5} Torr (Vorlagenheizung 150 °C) ergab 178 mg eines Gemisches (Verunreinigung mit Schliffett). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts wies keine Signale der Ausgangsverbindung oder des isomerisierten Epoxids **151b** auf. Beim Versuch zur säulenchromatographischen Trennung an Aluminiumoxid [60 g, 2.5% H_2O , PE/EtOAc 20 : 1 (200 ml), dann 10 : 1 (400 ml), dann EtOAc, Säule 2×19 cm] wurden außer Schliffett keine weiteren Fraktionen erhalten.

Versuch zur Darstellung von endo,endo-3,4-Dimethoxycarbonyl-11-oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien (38b) unter hohem Druck:



In einem verschlossenen Teflongefäß wurde eine Lösung aus (*E*)-3-{6-[(*E*)-2-Methoxycarbonyl-ethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäuremethylester (**37b**) (52 mg, 0.20 mmol) und NEt_3 (54 μl , 0.39 mmol) in wasserfreiem THF (8 ml)

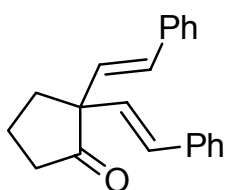
49 h lang bei 70 °C einem Druck von 10 kbar ausgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde i. Vak. konzentriert und der Rückstand durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, PE/EtOAc 7 : 1, Säule 2×20 cm) gereinigt. Man erhielt 35 mg (72%) 5,6,7,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**152b**) ($R_f = 0.31$, PE/EtOAc 10 : 1), dessen analytische Daten mit den Literaturangaben^[110] übereinstimmten.

(*E,E*)-2,2-Distyrylcyclohexanon (**40a**), Variante A: Zu einer Lösung von (*E,E*)-1,6-Distyryl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (**37a**) (32 mg, 0.11 mmol) in wasserfreiem Et_2O (2 ml) wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (10 μl , 80 μmol) gegeben und das Gemisch 5 min lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde auf H_2O und Et_2O (je 30 ml) gegeben und die wäßrige Phase mit Et_2O (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie

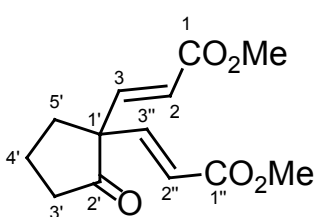
matographie an Kieselgel (6 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 1.5 × 7 cm) ergab 29 mg (91%) des Ketons **40a** ($R_f = 0.55$).

Variante B: Zu einer Lösung des Epoxids **37a** (68 mg, 0.22 mmol) in wasserfreiem THF (3 ml) wurde konz. HCl (10 μ l) gegeben und das Gemisch 30 min lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde auf NaHCO₃-Lösung und Et₂O (je 40 ml) gegeben und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g, PE/EtOAc 7 : 1, Säule 1.5 × 12 cm) ergab 42 mg (62%) des Ketons **40a**.

(E,E)-2,2-Distyrylcyclopentanon (**39a**): Zu einer Lösung von *(E,E)*-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**36a**) (44 mg, 0.15 mmol) in wasserfreiem Et₂O (3 ml) wurde BF₃ • OEt₂ (15 μ l, 0.12 mmol) gegeben und das Gemisch 5 min lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde auf H₂O und Et₂O (je 30 ml) gegeben und die wäßrige Phase mit Et₂O (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 1.5 × 12 cm) ergab 42 mg (95%) des Ketons **39a**, dessen analytische Daten den Literaturangaben^[24a] entsprachen.



(E)-3-{1-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]-2-oxocyclopent-1-yl}acrylsäuremethylester (**39b**), *Variante A:* Eine Lösung aus *(E)*-3-{5-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]-6-oxabicyclo[3.1.0]hex-1-yl}acrylsäuremethylester (**36b**) (63 mg, 0.25 mmol) in BF₃ • OEt₂ (2 ml) wurde 25 min lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit Et₂O (50 ml) verdünnt und mit NaHCO₃-Lösung (2 × 30 ml) gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden mit Et₂O (50 ml) reextrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄

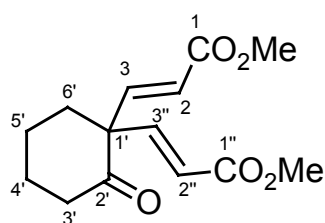
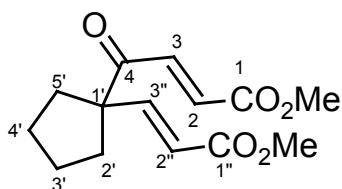


getrocknet und i. Vak. eingengt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g, PE/EtOAc 4 : 1, Säule 1.5 × 12 cm) ergab 45 mg (71%) des Cyclopentanons **39b** ($R_f = 0.34$) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2952 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1726 (C=O), 1648 (C=C), 1437, 1405, 1318, 1279, 1200, 1176, 988, 864, 712. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.97$ (m_c, 2 H, 4'-H), 2.22 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H, 3'-H*), 2.34 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H, 5'-H*), 3.72 (s, 6 H, OCH₃), 5.86 [d, $J = 16.0$ Hz, 2 H, 2(2'')-H], 6.83 [d, $J = 16.0$ Hz, 2 H, 3(3'')-H]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 18.95$ (–, C-4'), 34.26 (–, C-3'*), 37.11 (–, C-5'*), 51.79 (+, OCH₃), 58.09 (C_{quart}, C-1'), 122.89 [+ , C-2(2'')], 145.57 [+ , C-3(3'')], 166.02 [C_{quart}, C-1(1'')], 213.53 (C_{quart}, C-2'). – MS (70 eV), m/z (%): 252 (49) [M⁺], 220 (57) [M⁺ – HOCH₃], 192 (80) [M⁺ – HCO₂CH₃], 165 (67), 160 (43) [M⁺ – HCO₂CH₃ – HOCH₃], 133 (100) [M⁺ – HCO₂CH₃ – CO₂CH₃], 121 (67), 105 (92), 91 (79), 59 (62) [CO₂CH₃⁺]. – C₁₃H₁₆O₅ (252.3): ber. C 61.90, H 6.39; gef. C 61.84, H 6.59.

Variante B: Zu einer Lösung des Epoxids **36b** (48 mg, 0.19 mmol) in wasserfreiem Et₂O (5 ml) wurde BF₃ • OEt₂ (0.24 ml, 1.9 mmol) gegeben und das Gemisch 19 h lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde auf NaHCO₃-Lösung und Et₂O (je 40 ml) gegeben. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Es ergaben sich 56 mg eines farblosen Öls, das laut DC- und ¹H-NMR-Analyse aus der Ausgangsverbindung als Hauptkomponente sowie aus nicht identifizierten Produkten bestand.

Variante C: Zu einer Lösung des Epoxids **36b** (46 mg, 0.18 mmol) in wasserfreiem THF (2 ml) wurde konz. HCl (10 μ l) gegeben und das Gemisch 51 h lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde auf NaHCO₃-Lösung und Et₂O (je 30 ml) gegeben und die wäßrige Phase mit Et₂O (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Es ergaben sich 41 mg eines farblosen Öls, das laut DC- und ¹H-NMR-Analyse aus einer Vielzahl nicht identifizierter Produkte bestand.

(E)-4-{1-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]cyclopent-1-yl}-4-oxobut-2-ensäuremethylester (**156b**)



und (*E*)-3-{1-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]-2-oxocyclohex-1-yl}acrylsäuremethylester (**40b**), *Variante A:* Eine Lösung von (*E*)-3-{6-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäuremethylester (**37b**) (78 mg, 0.29 mmol) in BF₃ • OEt₂ (2 ml) wurde 10 min lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit Et₂O (100 ml) verdünnt und mit NaHCO₃-Lösung (2 × 50 ml) gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden mit Et₂O (50 ml) reextrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingengt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel [12 g, PE/EtOAc 7 : 1 (200 ml), dann 4 : 1, Säule 1.5 × 14 cm] ergab 52 mg (67%) des Cyclopentans **156b** (*R*_f = 0.45, PE/EtOAc 5 : 1) als farblosen Feststoff, Schmp. 29 °C, und 10 mg (13%) des Cyclohexanons **40b** (*R*_f = 0.24, PE/EtOAc 5 : 1) als farbloses Öl. – **156b**: IR (Film): ν = 2952 cm⁻¹ (C–H), 2873 (C–H), 1730 (C=O), 1699 (C=O), 1642 (C=C), 1437, 1287, 1198, 1175, 1031, 986, 939, 859, 716. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.59–1.80 [m, 6 H, 2'(3',4',5')-H], 2.16–2.24 [m, 2 H, 2'(5')-H], 3.72 (s, 3 H, OCH₃), 3.78 (s, 3 H, OCH₃), 5.79 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H, 2''-H), 6.78 (d, *J* = 15.4 Hz, 1 H, 2-H), 7.01 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H, 3''-H), 7.23 (d, *J* = 15.4 Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 24.52 [–, C-3'(4')], 34.00 [–, C-2'(5')], 51.78 (+, OCH₃), 52.32 (+, OCH₃), 61.84 (C_{quart}, C-1'), 121.71 (+, C-2''), 131.61 (+, C-2), 136.50 (+, C-3), 149.47 (+, C-3''), 165.71 (C_{quart}, C-1*), 166.40 (C_{quart}, C-1''*), 197.29 (C_{quart}, C-4). – DCI-MS (NH₃), *m/z* (%): 285 (88) [M + H + NH₄⁺], 284 (100) [M + NH₄⁺]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 250 (<1), 235 (2) [M⁺ – OCH₃], 207 (9) [M⁺ – CO₂CH₃], 175 (4) [M⁺ – CO₂CH₃ – HOCH₃], 153 (89) [C₅H₈ – C₂H₂ – CO₂CH₃⁺], 113 (100) [M⁺ – C₅H₈ – C₂H₂ – CO₂CH₃], 93 (73), 59 (26) [CO₂CH₃⁺]. – C₁₄H₁₈O₅ (266.3): ber. C 63.15, H 6.81; gef. C 62.88, H 6.75. – **40b**: IR (Film): ν = 2950 cm⁻¹ (C–H), 2864 (C–H), 1725 (C=O), 1646 (C=C), 1437, 1319, 1277, 1224, 1201, 1169, 1024, 986, 714. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.86 [m_c, 4 H, 4'(5')-H], 2.06 (m_c, 2 H, 6'-H*), 2.34 (m_c, 2 H, 3'-H*), 3.74 (s, 6 H, OCH₃), 5.77 [d, *J* = 16.2 Hz, 2 H, 2(2'')-H], 7.06 [d, *J* = 16.2 Hz, 2 H, 3(3'')-H]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 21.41 (–, C-4'*), 26.91 (–, C-5'*), 36.82 (–, C-6'*), 39.59 (–, C-3'*), 51.83 (+, OCH₃), 57.28 (C_{quart}, C-1'), 122.98 [+ , C-2(2'')], 147.65 [+ , C-3(3'')], 166.10 [C_{quart}, C-1(1'')], 207.83 (C_{quart}, C-2'). – DCI-MS (NH₃), *m/z* (%): 550 (6) [2 M + NH₄⁺], 284 (100) [M + NH₄⁺]. – C₁₄H₁₈O₅ (266.3).

Variante B: Zu einer Lösung des Epoxids **37b** (59 mg, 0.22 mmol) in wasserfreiem Et₂O (2 ml) wurde BF₃ • OEt₂ (2 ml) gegeben und das Gemisch 15 min lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde auf NaHCO₃-Lösung und Et₂O (je 40 ml) gegeben und die wäßrige Phase mit Et₂O (20 ml) ex-

trahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. konzentriert. Es ergaben sich 55 mg eines farblosen Öls, das laut DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Analyse aus der Ausgangsverbindung als Hauptkomponente und zu geringerem Anteil aus dem Cyclopentan **156b**, aus *endo,endo*-3,4-Dimethoxycarbonyl-11-oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien (**38b**)^[24a] und aus weiteren, nicht identifizierten Produkten bestand.

Versuche zur Säure-katalysierten Umlagerung von (E)-3-{6-[(E)-2-tert-Butoxycarbonylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (37c), Variante A: Eine Lösung des Epoxids **37c** (10 mg, 29 μmol) in $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2 ml) wurde 25 min lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit Et_2O (30 ml) verdünnt und mit NaHCO_3 -Lsg. (2×20 ml) gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden mit Et_2O (20 ml) reextrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingeengt. Es ergaben sich 2 mg (20% der eingesetzten Masse) eines farblosen Öls, das keine identifizierbaren Substanzen enthielt.

Variante B: Eine Lösung des Epoxids **37c** (24 mg, 68 μmol) in wasserfreiem THF (3 ml) wurde mit konz. HCl (10 μl) versetzt und 4 d lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. konzentriert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Es wurden Signale des Ausgangsmaterials, von *endo,endo*-3,4-Di-tert-butoxycarbonyl-11-oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien (**38c**)^[24a] und von weiteren, nicht identifizierten Produkten detektiert.

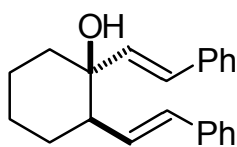
2.4.3. Palladium-katalysierte, reduktive Öffnung der Epoxide zu Alkoholen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Öffnung der Epoxide mit Ameisensäure (AAV 10): Zu einer Lösung aus $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (25.9 mg, 25.0 μmol) in wasserfreiem Dioxan (1 ml) wurde $(n\text{Bu})_3\text{P}$ (10 μl , 40 μmol) gegeben. Dann wurde mit einer Lösung aus NEt_3 (0.28 ml, 2.0 mmol) und HCO_2H (195 μl , 5.17 mmol) in Dioxan (2 ml) versetzt und 5 min später das Epoxid **36d**, **37b**, **37c**, **37d**, **145c**, **147** oder **149** (1.00 mmol) in Dioxan (2 ml) zugesetzt. Das Gemisch wurde die angegebene Zeit lang bei Raumtemp. gerührt, wobei der Verlauf der Reaktion dünnschichtchromatographisch und visuell verfolgt wurde: Die dunkelrote Lösung verfärbte sich im Laufe der Reaktion zunächst hellgrün, um dann nach vollständiger Umsetzung eine dunkelbraune Färbung anzunehmen. Das Reaktionsgemisch wurde über Aktivkohle und Celite filtriert, der Rückstand mit Et_2O (20 ml) gespült und das Filtrat auf NaHCO_3 -Lösung und Et_2O (je 30 ml) gegeben. Die wäßrige Phase wurde mit Et_2O (20 ml) reextrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

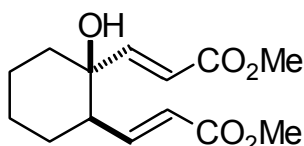
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Öffnung der Epoxide mit Ammoniumformiat (AAV 11): $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (7.8 mg, 7.5 μmol) und PPh_3 (3.1 mg, 12 μmol) wurden in wasserfreiem DMF (1 ml) gelöst und mit Ammoniumformiat (19 mg, 0.30 mmol) versetzt. Dann wurde eine Lösung des Epoxids **36d**, **37a**, **37d**, **37g**, **145c**, **146** oder **147** (0.15 mmol) in DMF (3 ml) zugesetzt und das Gemisch für die angegebene Zeit bei Raumtemp. gerührt, wobei der Verlauf der Reaktion dünnschichtchromatographisch und visuell verfolgt wurde: Die braune Lösung verfärbte sich im Laufe der Reaktion zunächst gelb und dann dunkelbraun, wobei sich ein vollständiger Umsatz im Ausfal-

len schwarzer Partikel bemerkbar machte. Das Reaktionsgemisch wurde wie in AAV 10 beschrieben aufgearbeitet und gereinigt.

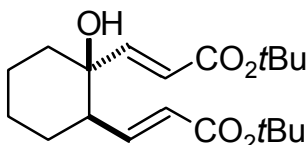
(E,E)-1,2-Distyrylcyclohexanol (**43a**): Die Reaktion von *(E,E)*-1,6-Distyryl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (**37a**) (190 mg, 0.628 mmol) gemäß AAV 11 mit Pd₂(dba)₃ • CHCl₃ (33 mg, 32 μmol), PPh₃ (13 mg, 50 μmol) und Ammoniumformiat (79 mg, 1.3 mmol) in wasserfreiem DMF (12 ml) ergab nach 1.5stdg. Rühren und einer Säulenchromatographie an Kieselgel (45 g, PE/EtOAc 20 : 1, Säule 3 × 13 cm) 153 mg (80%) des Alkohols **43a**, dessen analytische Daten mit den Literaturangaben^[24i] übereinstimmen.



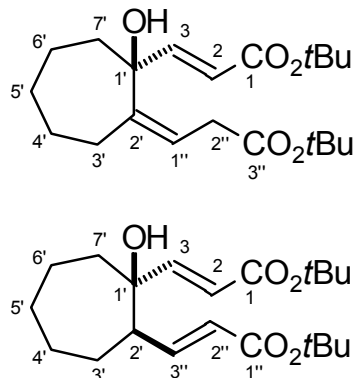
(E)-3-{1-Hydroxy-2-[(*E*)-2-methoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäuremethylester (**43b**): Gemäß AAV 10 wurde *(E)*-3-{6-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäuremethylester (**37b**) (1.18 g, 4.43 mmol) mit Pd₂(dba)₃ • CHCl₃ (115 mg, 0.111 mmol), (*n*Bu)₃P (44 μl, 0.18 mmol), NEt₃ (1.2 ml, 8.6 mmol) und HCO₂H (0.87 ml, 23 mmol) 4.5 h lang in Dioxan (60 ml) umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel [125 g, PE/EtOAc 7 : 1 + 2% MeOH (820 ml), dann 5 : 1 + 2% MeOH, Säule 4 × 21 cm] wurde 1.00 g (84%) des Alkohols **43b** (*R*_f = 0.16, PE/EtOAc 7 : 1) erhalten, dessen analytische Daten mit den Literaturangaben^[24i] übereinstimmen.



(E)-3-{1-Hydroxy-2-[(*E*)-2-*tert*-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**43c**): Gemäß AAV 10 wurde *(E)*-3-{6-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**37c**) (673 mg, 1.92 mmol) mit Pd₂(dba)₃ • CHCl₃ (50 mg, 48 μmol), (*n*Bu)₃P (19 μl, 76 μmol), NEt₃ (0.54 ml, 3.9 mmol) und HCO₂H (0.38 ml, 10 mmol) 6.5 h lang in Dioxan (12 ml) umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (80 g, PE/EtOAc 10 : 1 + 2% MeOH, Säule 3 × 24 cm) wurden 550 mg (81%) des Alkohols **43c** (*R*_f = 0.27) erhalten, dessen analytische Daten mit den Literaturangaben^[24i] übereinstimmen.



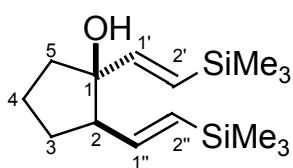
(E)-3-{1-Hydroxy-2-[(*E*)-2-*tert*-butoxycarbonylethenyl]cyclohept-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**159**) Variante A: Gemäß AAV 10 wurde *(E)*-3-{7-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-8-oxabicyclo[5.1.0]oct-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**145c**) (142 mg, 0.390 mmol) mit Pd₂(dba)₃ • CHCl₃ (20 mg, 19 μmol), (*n*Bu)₃P (7.8 μl, 31 μmol), HCO₂H (76 μl, 2.0 mmol) und NEt₃ (0.11 ml, 0.79 mmol) 6 h lang in wasserfreiem Dioxan (5 ml) umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (50 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 3 × 14 cm) wurden 77 mg (54%) des Alkohols **159** (*R*_f = 0.28, PE/EtOAc 8 : 1) als farbloses Öl und 37 mg (26%) *(E)*-3-[1-Hydroxy-2-(2-*tert*-butoxycarbonylethyliden)cyclohept-1-yl]acrylsäure-*tert*-butylester (**160**) (*R*_f = 0.20, PE/EtOAc 8 : 1) als farbloses Öl erhalten. – **159**: IR (Film): ν = 3476 cm⁻¹ (O–H), 2978 (C–H),



2931 (C–H), 1712 (C=O), 1651 (C=C), 1457, 1392, 1368, 1316, 1255, 1155, 983, 849, 734. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.40–1.92 (m, 11 H, *c*Hept-H, OH), 1.44 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.46 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.37 (m_c , 1 H, 2'-H), 5.68 (d, J = 15.8 Hz, 1 H, 2''-H), 5.87 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, 2-H), 6.81 (dd, J = 8.1, J = 15.8 Hz, 1 H, 3''-H), 6.88 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = 21.23 (–, C-4'), 27.05 (–, C-5'*), 27.54 (–, C-3'*), 28.07 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.43 (–, C-6'*), 40.59 (–, C-7'), 50.89 (+, C-2'), 76.13 (C_{quart} , C-1'), 80.21 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 80.38 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 120.06 (+, C-2*), 124.00 (+, C-2''*), 147.86 (+, C-3''), 153.06 (+, C-3), 165.75 (C_{quart} , C-1''*), 166.00 (C_{quart} , C-1*). – MS (70 eV), m/z (%): 293 (4) [$\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9$], 254 (53) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$], 236 (74) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - 2 \text{C}_4\text{H}_8$], 218 (36) [$\text{M}^+ - 2 \text{HOC}_4\text{H}_9$], 190 (12) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{HOC}_4\text{H}_9$], 139 (44), 57 (100) [C_4H_9^+]. – $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_5$ (366.5): ber. C 68.82, H 9.35; gef. C 68.89, H 9.37. – **160**: IR (Film): ν = 3428 cm^{-1} (O–H), 2978 (C–H), 2931 (C–H), 1712 (C=O), 1649 (C=C), 1456, 1392, 1368, 1312, 1151, 982, 848, 733. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.40–1.94 (m, 9 H, *c*Hept-H), 1.43 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.47 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.08 (s, 1 H, OH), 2.40 (m_c , 1 H, 3'-H), 3.01 (d, J = 7.2 Hz, 2 H, 2''-H), 5.76 (t, J = 7.2 Hz, 1 H, 1''-H), 5.94 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, 2-H), 6.88 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = 22.97 (–, C-4'), 27.24 (–, C-5'*), 28.04 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.09 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.35 (–, C-3'*), 30.54 (–, C-6'*), 34.45 (–, C-2''), 40.51 (–, C-7'), 77.89 (C_{quart} , C-1'), 80.29 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 80.70 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 119.41 (+, C-2*), 119.82 (+, C-1''*), 146.74 (C_{quart} , C-2'), 151.32 (+, C-3), 166.33 (C_{quart} , C-1), 171.15 (C_{quart} , C-3''). – $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_5$ (366.5).

Variante B: Die Reaktion des Epoxids **145c** (85 mg, 0.23 mmol) gemäß AAV 11 mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (12 mg, 12 μmol), PPh_3 (5.0 mg, 19 μmol) und Ammoniumformiat (29 mg, 0.46 mmol) in wasserfreiem DMF (5 ml) ergab nach 3.5stdg. Rühren und einer Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, PE/EtOAc 8 : 1, Säule 2 \times 20 cm) 74 mg (87%) des Alkohols **159**.

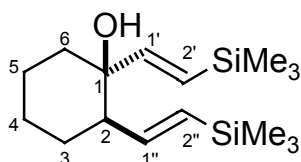
1,2-Bis[(E)-2-trimethylsilyl]ethenyl]cyclopentanol (42d), *Variante A*: Gemäß AAV 11 wurde 1,5-



Bis[(*E*)-2-trimethylsilyl]ethenyl]-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**36d**) (42 mg, 0.15 mmol) mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (7.8 mg, 7.5 μmol), PPh_3 (3.1 mg, 12 μmol) und Ammoniumformiat (19 mg, 0.30 mmol) in wasserfreiem DMF (4 ml) 90 min lang bei Raumtemp. umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel [30 g, PE/EtOAc 40 : 1 (300 ml), dann 30 : 1, Säule 2 \times 20 cm] wurden 26 mg (61%) des Alkohols **42d** (R_f = 0.46, PE/EtOAc 100 : 3) als farbloses Öl erhalten. – IR (Film): ν = 3476 cm^{-1} (O–H), 2955 (C–H), 2898 (C–H), 1614 (C=C), 1247, 1206, 1085, 1037, 991, 867, 837, 739, 691. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.00 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.04 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.37–1.96 (m, 7 H, *c*Pent-H, OH), 2.44 (m_c , 1 H, 2-H), 5.73 (dd, 4J = 1.3, 3J = 19.0 Hz, 1 H, 2''-H), 5.81 (d, J = 18.9 Hz, 1 H, 2'-H), 5.91 (dd, J = 5.9, J = 19.0 Hz, 1 H, 1''-H), 6.04 (d, J = 18.9 Hz, 1 H, 1'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = –1.18 (+, CH_3), 21.79 (–, C-4), 27.86 (–, C-3), 39.34 (–, C-5), 55.33 (+, C-2), 83.46 (C_{quart} , C-1), 126.61 (+, C-2''), 134.01 (+, C-2'), 143.70 (+, C-1'), 150.82 (+, C-1''). – MS (70 eV), m/z (%): 282 (5) [M^+], 267 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 209 (11) [$\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 177 (4), 147 (13), 140 (17), 118 (12), 73 (100) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$]. – $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{OSi}_2$ (282.6): ber. C 63.76, H 10.70; gef. C 64.03, H 10.49.

Variante B: Die Reaktion des Epoxids **36d** (42 mg, 0.15 mmol) gemäß AAV 10 mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (7.8 mg, 7.5 μmol), $(n\text{Bu})_3\text{P}$ (3.0 μl , 12 μmol), HCO_2H (58 μl , 1.54 mmol) und NEt_3 (84 μl , 0.60 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (4 ml) ergab nach 30min. Rühren und einer Säulenchromatographie an Kieselgel [30 g, PE/EtOAc 50 : 1 (400 ml), dann 25 : 1, Säule 2 \times 20 cm] 12 mg (28%) des Alkohols **42d**.

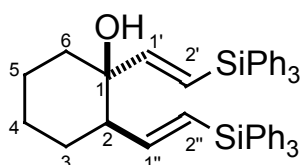
1,2-Bis[(E)-2-trimethylsilylethenyl]cyclohexanol (43d): Gemäß AAV 11 wurde 1,6-Bis[(E)-2-trimethylsilylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (**37d**) (49 mg, 0.17 mmol)



mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (8.6 mg, 8.3 μmol), PPh_3 (3.5 mg, 13 μmol) und Ammoniumformiat (21 mg, 0.33 mmol) in wasserfreiem DMF (4 ml) 75 min lang bei Raumtemp. umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel [40 g, PE/EtOAc 50 : 1 (300 ml), dann 40 : 1 (300 ml),

dann 30 : 1, Säule 2 \times 25 cm] wurden 30 mg (61%) des Alkohols **43d** ($R_f = 0.31$, PE/EtOAc 50 : 1) als farbloses Öl erhalten. – IR (Film): $\nu = 3477 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 2954 (C–H), 2935 (C–H), 2855 (C–H), 1615 (C=C), 1447, 1247, 1155, 988, 867, 836, 734, 691. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.01$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.05 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.20–1.80 (m, 9 H, cHex-H, OH), 2.14 (m_c , 1 H, 2-H), 5.65 (dd, $^4J = 1.2$, $^3J = 19.0$ Hz, 1 H, 2''-H), 5.76 (d, $J = 18.9$ Hz, 1 H, 2'-H), 6.00 (dd, $J = 6.1$, $J = 19.0$ Hz, 1 H, 1''-H), 6.03 (d, $J = 18.9$ Hz, 1 H, 1'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -1.16$ (+, CH_3), 21.23 (–, C-4), 25.43 (–, C-5*), 25.55 (–, C-3*), 37.35 (–, C-6), 49.91 (+, C-2), 74.01 (C_{quart} , C-1), 125.31 (+, C-2''), 131.61 (+, C-2'), 146.90 (+, C-1'), 153.26 (+, C-1''). – MS (70 eV), m/z (%): 296 (1) [M^+], 281 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 223 (42) [$\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 182 (12), 147 (20), 133 (14), 73 (100) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$]. – $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{OSi}_2$ (296.6): ber. C 64.79, H 10.87; gef. C 65.00, H 10.71.

1,2-Bis[(E)-2-triphenylsilylethenyl]cyclohexanol (43g), Variante A: Gemäß AAV 11 wurde 1,6-Bis-[(E)-2-triphenylsilylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (**37g**) (44 mg,

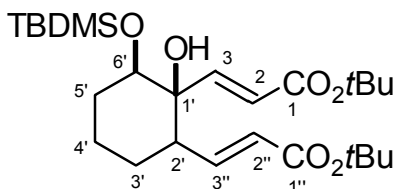


66 μmol) mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (3.4 mg, 3.3 μmol), PPh_3 (1.4 mg, 5.3 μmol) und Ammoniumformiat (8.0 mg, 0.13 mmol) in wasserfreiem DMF (4 ml) 5 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel [30 g, PE/EtOAc 40 : 1 (200 ml), dann 25 : 1,

Säule 2 \times 20 cm] wurden 34 mg (77%) des Alkohols **43g** ($R_f = 0.31$, PE/EtOAc 20 : 1) als farbloses Öl erhalten. – IR (Film): $\nu = 3562 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 3067 (C–H), 2997 (C–H), 2931 (C–H), 2855 (C–H), 1613 (C=C), 1484, 1428, 1264, 1187, 1111, 1029, 998, 801, 737, 699, 529. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19$ –1.29 (m, 1 H, cHex-H), 1.46–1.82 (m, 8 H, cHex-H, OH), 2.30 (m_c , 1 H, 2-H), 6.14 (d, $J = 18.7$ Hz, 1 H, 2'-H), 6.24 [m_c , 2 H, 1''(2'')-H], 6.40 (d, $J = 18.7$ Hz, 1 H, 1'-H), 7.17–7.42 (m, 30 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 21.14$ (–, C-4), 25.32 (–, C-5*), 25.66 (–, C-3*), 37.67 (–, C-6), 50.43 (+, C-2), 74.76 (C_{quart} , C-1), 119.51 (+, C-2''), 125.70 (+, C-2'), 127.75 (+, Ar-C), 127.79 (+, Ar-C), 129.37 (+, Ar-C), 129.43 (+, Ar-C), 134.46 (C_{quart} , Ar-C), 134.51 (C_{quart} , Ar-C), 135.81 (+, Ar-C), 135.87 (+, Ar-C), 152.93 (+, C-1''), 159.37 (+, C-1'). – MS (70 eV), m/z (%): 669/668 (1/2) [M^+], 591 (13) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 513 (1) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{Ph}$], 457 (6), 409 (35) [$\text{M}^+ - \text{SiPh}_3$], 379 (7), 259 (100) [SiPh_3^+], 199 (31), 183 (10). – $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{OSi}_2$ (669.0).

Variante B: Die Reaktion des Epoxids **37g** (67 mg, 0.10 mmol) gemäß AAV 10 mit Pd₂(dba)₃ • CHCl₃ (2.6 mg, 2.5 μmol), (nBu)₃P (1.0 μl, 4.0 μmol), HCO₂H (20 μl, 0.53 mmol) und NEt₃ (28 μl, 0.20 mmol) in wasserfreiem Dioxan (4 ml) ergab nach 32stdg. Rühren und einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (18 g, 5% H₂O, PE/EtOAc 30 : 1, Säule 1.5 × 11 cm) 61 mg (91%) des Ausgangsmaterials.

(*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-6-*tert*-butyldimethylsilyloxy-1-hydroxycyclohex-1-yl}-acrylsäure-*tert*-butylester (**161**): Gemäß AAV 10 wurde (*E*)-3-{6-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-2-*tert*-butyldimethylsilyloxy-

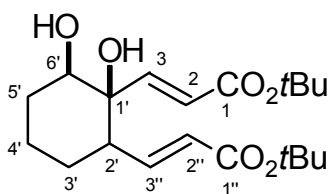


7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**147**)

(87 mg, 0.18 mmol) mit Pd₂(dba)₃ • CHCl₃ (5.0 mg, 4.8 μmol), (nBu)₃P (1.8 μl, 7.2 μmol), HCO₂H (36 μl, 0.95 mmol) und NEt₃ (51 μl, 0.37 mmol) in wasserfreiem Dioxan (5 ml) 7 d lang bei

Raumtemp. umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, PE/EtOAc 15 : 1, Säule 1.5 × 18 cm) und einer Umkristallisation aus PE wurden 47 mg (54%) des Alkohols **161** (*R*_f = 0.26) als farbloser Feststoff, Schmp. 98 °C, erhalten. – IR (KBr): ν = 3525 cm⁻¹ (O–H), 2935 (C–H), 2858 (C–H), 1709 (C=O), 1656 (C=C), 1473, 1457, 1392, 1368, 1325, 1277, 1250, 1214, 1158, 1123, 1079, 1005, 984, 915, 895, 876, 866, 839, 778, 717, 669. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = –0.03 (s, 3 H, CH₃), 0.02 (s, 3 H, CH₃), 0.81 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.19–1.79 [m, 6 H, 3'(4',5')-H], 1.45 [s, 18 H, OC(CH₃)₃], 2.19 (m_c, 1 H, 2'-H), 2.41 (bs, 1 H, OH), 3.55 (dd, *J* = 5.2, *J* = 10.4 Hz, 1 H, 6'-H), 5.66 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, 2''-H), 5.94 (d, *J* = 15.5 Hz, 1 H, 2-H), 6.60 (d, *J* = 15.5 Hz, 1 H, 3-H), 6.82 (dd, *J* = 7.5, *J* = 15.8 Hz, 1 H, 3''-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = –4.98 (+, CH₃), –4.33 (+, CH₃), 17.91 [C_{quart}, SiC(CH₃)₃], 22.74 (–, C-4'), 25.67 [+ , SiC(CH₃)₃], 25.74 (–, C-3'), 28.06 [+ , C(CH₃)₃], 28.10 [+ , C(CH₃)₃], 29.83 (–, C-5'), 45.95 (+, C-2'), 74.49 (+, C-6'), 76.06 (C_{quart}, C-1'), 80.00 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 80.11 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 123.90 [+ , C-2(2'')], 146.55 (+, C-3''), 151.59 (+, C-3), 165.43 (C_{quart}, C-1''*), 165.84 (C_{quart}, C-1*). – DCI-MS (NH₃), *m/z* (%): 982 (1) [2 M + NH₄⁺], 500 (100) [M + NH₄⁺], 483 (4) [M + H⁺], 444 (8) [M – C₄H₈ + NH₄⁺], 388 (3) [M – 2 C₄H₈ + NH₄⁺]. – C₂₆H₄₆O₆Si (482.7).

(*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-1,6-dihydroxycyclohex-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester



(**162**): Gemäß AAV 11 wurde (*E*)-3-{6-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-2-*tert*-butyldimethylsilyloxy-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-

1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**147**) (153 mg, 0.318 mmol) mit Pd₂(dba)₃ • CHCl₃ (49 mg, 47 μmol), PPh₃ (20 mg, 76 μmol) und Ammoniumformiat (40 mg, 0.63 mmol) in wasserfreiem DMF (10 ml)

5.5 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (40 g, PE/EtOAc 20 : 1, Säule 2 × 25 cm) und einer Umkristallisation aus PE/EtOAc 20 : 1 wurden 164 mg eines Gemisches aus dem Alkohol **161**, Dibenzylidenaceton (dba) und einem nicht identifizierten Nebenprodukt erhalten. Ein Teil des Gemisches (35 mg) wurde in wasserfreiem Acetonitril (4 ml) gelöst, mit KF (13 mg, 0.22 mmol), Et₄NCl (38 mg, 0.23 mmol) und Wasser (6 μl, 0.3 mmol) versetzt und 5 d lang bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde die Lösung auf Et₂O und NaCl-Lösung (je 30 ml) gegeben und die wäßrige Phase mit Et₂O (20 ml) extrahiert. Die vereinigte

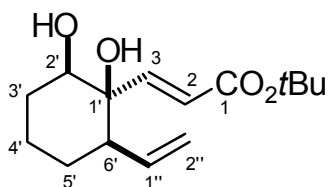
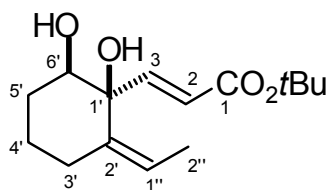
ten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. Konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (12 g, PE/EtOAc 3 : 1, Säule 1.5×14 cm) ergab 22 mg des Alkohols **162** ($R_f = 0.26$) als farblosen Feststoff, Schmp. >210 °C. Hieraus läßt sich eine Ausbeute von 88% über beide Reaktionen errechnen. – IR (KBr): $\nu = 3461$ cm^{-1} (O–H), 2978 (C–H), 2936 (C–H), 1711 (C=O), 1653 (C=C), 1457, 1393, 1368, 1320, 1252, 1157, 984, 849, 737. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28$ – 1.65 [m, 4 H, 3'(4',5')-H], 1.45 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.47 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.76– 1.84 [m, 2 H, 4'(5')-H], 2.06 (bs, 1 H, OH), 2.21 (dddd, $J = 1.1$, $J = 4.2$, $J = 7.5$, $J = 11.8$ Hz, 1 H, 2'-H), 2.37 (bs, 1 H, OH), 3.59 (dd, $J = 4.5$, $J = 11.3$ Hz, 1 H, 6'-H), 5.70 (dd, $J = 1.1$, $J = 15.8$ Hz, 1 H, 2''-H), 6.04 (d, $J = 15.6$ Hz, 1 H, 2-H), 6.71 (d, $J = 15.6$ Hz, 1 H, 3-H), 6.80 (dd, $J = 7.5$, $J = 15.8$ Hz, 1 H, 3''-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 22.72$ (–, C-4'), 25.44 (–, C-3'), 28.06 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.33 (–, C-5'), 46.20 (+, C-2'), 73.16 (+, C-6'), 76.14 (C_{quart} , C-1'), 80.15 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 80.68 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 124.32 (+, C-2''), 124.51 (+, C-2), 146.13 (+, C-3''), 150.36 (+, C-3), 165.56 (C_{quart} , C-1''*), 165.75 (C_{quart} , C-1*). – MS (70 eV), m/z (%): 312 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 295 (8) [$\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9$], 270 (4), 256 (84) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$], 238 (50) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - 2 \text{C}_4\text{H}_8$], 220 (34) [$\text{M}^+ - 2 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{C}_4\text{H}_8$], 202 (44) [$\text{M}^+ - 3 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{C}_4\text{H}_8$], 192 (23), 74 (69), 59 (100), 57 (89) [C_4H_9^+]. – $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (368.5): ber. C 65.19, H 8.75; gef. C 65.45, H 8.70.

Weitere Versuche zur Entschüttung von (E)-3-{2-[(E)-2-tert-Butoxycarbonylethenyl]-6-tert-butyl-dimethylsilyloxy-1-hydroxycyclohex-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (161), Versuch 1: Ein Gemisch aus dem Silylether **161**, Dibenzylidenaceton (dba) und einem weiteren Produkt (31 mg) wurde in MeOH (2 ml) gelöst, mit Dowex 50 (1.13 g) versetzt und 14 d lang bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde vom Ionenaustauscherharz abfiltriert, der Rückstand mit Et_2O (20 ml) gewaschen und das Filtrat i. Vak. eingengt. Man erhielt 27 mg eines Rückstands, der neben dba und dem dritten Bestandteil des eingesetzten Gemisches den Silylether **161** und den Alkohol **162** im Verhältnis 15 : 85 enthielt.

Versuch 2: Ein Gemisch aus dem Silylether **161**, dba und einem weiteren Produkt (18 mg) wurde in HOAc (3 ml), THF (1 ml) und H_2O (1 ml) gelöst und 24.5 h lang bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit Et_2O (40 ml) verdünnt, mit NaHCO_3 -Lösung (30 ml) gewaschen und die wäßrige Phase mit Et_2O (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingengt. Man erhielt 16 mg eines Rückstands, der neben dba und mehreren weiteren Verbindungen den Silylether **161** und den Alkohol **162** im Verhältnis 77 : 23 enthielt.

Versuch zur Öffnung von (E)-3-{6-[(E)-2-tert-Butoxycarbonylethenyl]-2-hydroxy-7-oxabicyclo-[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (146): Das Epoxid **146** (55 mg, 0.15 mmol) wurde gemäß AAV 11 mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (23 mg, 22 μmol), PPh_3 (10 mg, 38 μmol) und Ammoniumformiat (19 mg, 0.30 mmol) in wasserfreiem DMF (5 ml) 5.5 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (22 g, PE/EtOAc 3 : 1, Säule 2×14 cm) ergab 10 mg eines Gemisches ($R_f = 0.26$), das neben nicht identifizierten Produkten ein Isomer des Alkohols **162** enthielt, und 18 mg (33%) (E)-3-{2-[(E)-2-tert-Butoxycarbonylethenyl]-1,6-dihydroxycyclohex-1-yl}-acrylsäure-tert-butylester (**162**) ($R_f = 0.21$).

(*E*)-3-(2-Ethyliden-1,6-dihydroxycyclohex-1-yl)acrylsäure-*tert*-butylester (**163**) und (*E*)-3-(6-Ethenyl-1,2-dihydroxycyclohex-1-yl)acrylsäure-*tert*-butylester (**164**): Gemäß



AAV 10 wurde (*E*)-3-(6-Ethenyl-2-hydroxy-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)acrylsäure-*tert*-butyl-ester (**149**) (58 mg, 0.22 mmol) mit Pd₂(dba)₃ • CHCl₃ (6.0 mg, 5.8 μmol), (*n*Bu)₃P (2.2 μl, 8.8 μmol), HCO₂H (43 μl, 1.1 mmol) und NEt₃ (61 μl, 0.44 mmol) in wasserfrei-

em Dioxan (5 ml) 19 h lang bei Raumtemp. umgesetzt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel [12 g, PE/EtOAc 7 : 1 (250 ml), dann 5 : 1, Säule 1.5 × 14 cm] ergab 12 mg (21%) der Ausgangsverbindung (Fraktion I) und 36 mg (62%) eines farblosen Öls (*R*_f = 0.20, PE/EtOAc 5 : 1), das nach der Intensität der olefinischen Signale im

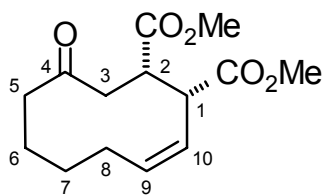
¹H-NMR-Spektrum die Alkohole **163** und **164** im Verhältnis 84 : 16 enthielt. – IR (Film): $\nu = 3438 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 2977 (C–H), 2935 (C–H), 2863 (C–H), 1713 (C=O), 1653 (C=C), 1457, 1393, 1368, 1314, 1257, 1153, 1065, 1014, 989, 914, 853, 759, 732. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃); Signale des Alkohols **164** sind mit „#“ gekennzeichnet: $\delta = 1.14\text{--}1.88$ (m, *c*Hex-H), 1.46 [s, 9 H, C(CH₃)₃][#], 1.47 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.61 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H, 2''-H), 2.13–2.65 (m, OH, *c*Hex-H), 3.56 (m_C, 1 H, 2'-H)[#], 3.61 (dd, *J* = 4.5, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 6'-H), 4.97–5.11 (m, 2 H, 2''-H)[#], 5.50 (q, *J* = 6.7 Hz, 1 H, 1''-H), 5.78 (ddd, *J* = 7.3, *J* = 11.5, *J* = 17.2 Hz, 1 H, 1''-H)[#], 6.00 (d, *J* = 15.6 Hz, 1 H, 2-H)[#], 6.13 (d, *J* = 15.6 Hz, 1 H, 2-H), 6.74 (d, *J* = 15.6 Hz, 1 H, 3-H)[#], 6.98 (d, *J* = 15.6 Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT); detektiert wurden nur Signale des Alkohols **163**: $\delta = 13.17$ (+, C-2''), 22.37 (–, C-4'*), 23.60 (–, C-5'*), 28.07 [+ , C(CH₃)₃], 29.17 (–, C-3'*), 74.52 (+, C-6'), 78.02 (C_{quart}, C-1'), 80.69 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 122.40 (+, C-1''*), 123.93 (+, C-2*), 138.76 (C_{quart}, C-2'), 149.66 (+, C-3), 166.00 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 268 (1) [M⁺], 212 (100) [M⁺ – C₄H₈], 194 (71) [M⁺ – C₄H₈ – H₂O], 177 (31) [M⁺ – OC₄H₉ – H₂O], 150 (75) [M⁺ – C₄H₈ – H₂O – CO₂], 138 (48), 123 (32), 95 (37), 57 (94) [C₄H₉⁺]. – C₁₅H₂₄O₄ (268.4).

2.5. Darstellung mittelgroßer Cycloalkanone durch Oxy-Cope-Umlagerungen

2.5.1. Umlagerungen der Alkoxy-carbonyl-substituierten Dialkenylcycloalkanole

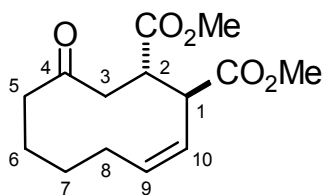
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxy-Cope-Umlagerung mit Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) als Base (AAV 12): Bei –78 °C wurde eine Lösung des Alkohols **43b** oder **43c** (0.20 mmol) in wasserfreiem THF (10 ml) mit 18-Krone-6 und KHMDs-Lsg. (15% oder 0.5 M in Toluol) versetzt. Anschließend wurde die angegebene Zeit lang bei dieser Temp. gerührt und die Reaktion dann entweder durch rasche Zugabe von ungekühltem EtOH (1 ml, Abbruch A) oder durch langsame Zugabe von auf –78 °C gekühltem EtOH (1 ml, Abbruch B) gestoppt. Die auf Raumtemp. erwärmte Reaktionsmischung wurde auf Diethylether und NH₄Cl-Lösung (je 30 ml) gegeben, und die wäßrige Phase wurde mit Diethylether (20 ml) reextrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und Konzentration i. Vak. wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Umlagerungen von (*E*)-3-{1-Hydroxy-2-[(*E*)-2-methoxycarbonyl-ethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäuremethylester (**43b**) unter Variation der Abbruchsbedingungen, Versuch 1: Gemäß AAV 12, Abbruch A, wurde der Alkohol **43b** (60 mg, 0.22 mmol) mit 18-Krone-6 (89 mg, 0.34 mmol) und KHMDS (0.51 ml, 0.34 mmol, 15% in Toluol) in THF (10 ml) 70 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Eine Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (15 g, PE/EtOAc 7 : 1, Säule $1.5 \times 18\text{ cm}$) ergab 33 mg



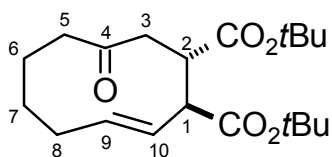
(55%) 4-Oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**46b**) ($R_f = 0.37$) als farbloses Öl, 1 mg (2%) eines Gemisches aus 4-Oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**47b**) (*vide infra*) und 4-Oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**45b**) (*vide infra*) im Verhältnis 1 : 1 ($R_f = 0.29$) und 5 mg (8%) des Ausgangsmaterials ($R_f = 0.25$). – **46b**: IR (Film): $\nu = 2951\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2858 (C–H), 1736 (C=O), 1704 (C=O), 1436, 1340, 1272, 1259, 1242, 1203, 1164, 1104, 1065, 1023, 938, 906, 841, 783, 750, 722, 652. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.54\text{--}2.06$ [m, 6 H, 6(7,8)-H], 2.21 (dt, $J = 2.5, J = 13.7\text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 2.38 (dd, $J = 3.7, J = 17.3\text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 2.53 (ddd, $J = 2.0, J = 7.1, J = 13.7\text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 3.20 (dd, $J = 12.5, J = 17.3\text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 3.62 (m_c , 1 H, 1-H), 3.66 (s, 3 H, CH_3), 3.69 (s, 3 H, CH_3), 3.76 (m_c , 1 H, 2-H), 5.60 (dt, $J = 4.3, J = 11.0\text{ Hz}$, 1 H, 9-H), 5.74 (dt, $J = 1.7, J = 11.0\text{ Hz}$, 1 H, 10-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 23.02$ (–, C-6), 24.72 (–, C-8), 28.02 (–, C-7), 37.62 (–, C-3), 40.60 (+, C-1), 40.82 (+, C-2), 45.06 (–, C-5), 51.93 (+, CH_3), 52.05 (+, CH_3), 123.94 (+, C-10), 134.65 (+, C-9), 173.29 (C_{quart} , CO_2), 173.67 (C_{quart} , CO_2), 212.13 (C_{quart} , C-4). – MS (70 eV), m/z (%): 268 (7) [M^+], 250 (20) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 236 (51) [$\text{M}^+ - \text{HOCH}_3$], 218 (12), 208 (56) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 190 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 166 (62), 150 (60) [$\text{M}^+ - 2\text{ CO}_2\text{CH}_3$], 131 (60), 107 (32), 91 (38), 79 (60), 59 (36) [CO_2CH_3^+]. – $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (268.3): ber. C 62.67, H 7.51; gef. C 62.85, H 7.71.

Versuch 2: Der Umsatz des Alkohols **43b** (57 mg, 0.21 mmol) gemäß AAV 12, Abbruch B, mit 18-Krone-6 (39 mg, 0.15 mmol) und KHMDS (0.23 ml, 0.15 mmol, 15% in Toluol) in THF (10 ml) ergab nach 70 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, PE/EtOAc 7 : 1, Säule $1.5 \times 18\text{ cm}$) 26 mg (46%) des Cyclodecenons **46b**, 2 mg (4%) eines Gemisches der Cyclodecenone **45b** und **47b** im Verhältnis 3 : 1



und 15 mg (26%) des Ausgangsmaterials. – **47b**: Aufgrund der geringen Menge an **47b** im Gemisch werden die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nahezu vollständig von den Signalen des Cycloalkanons **45b** überlagert, deutlich sichtbar sind nur Unterschiede im Signal von 10-H. Die mit '#' gekennzeichneten Signale stimmen mit den Daten für **45b** überein: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.10$ (m_c , 10-H)[#], 5.24 (dt, $J = 2.5, J = 10.9\text{ Hz}$, 10-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 22.48$ (–, C-6)[#], 23.24 (–, CH_2), 25.04 (–, CH_2), 28.18 (–, CH_2), 28.62 (–, C-7)[#], 33.17 (–, C-8)[#], 37.44 (–, CH_2), 40.90 (+, CH), 42.83 (+, CH), 44.63 (–, C-5)[#], 45.15 (–, C-3)[#], 46.24 (+, C-2)[#], 52.18 (+, CH_3), 52.96 (+, C-1)[#], 125.86 (+, C-10), 130.24 (+, C-10)[#], 134.82 (+, C-9)[#], 135.76 (+, C-9), 172.54 (C_{quart} , CO_2)[#], 173.69 (C_{quart} , CO_2), 173.86 (C_{quart} , CO_2)[#], 174.70 (C_{quart} , CO_2), 208.44 (C_{quart} , C-4)[#], 212.31 (C_{quart} , C-4).

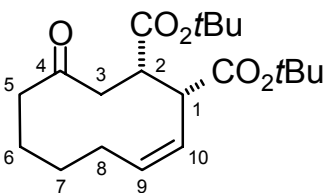
Umlagerungen von (*E*)-3-{1-Hydroxy-2-[(*E*)-2-*tert*-butoxycarbonyl]ethenyl}cyclohex-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**43c**) unter Variation der Reaktionszeit, Variante A: Gemäß AAV 12, Abbruch B,



wurde der Alkohol **43c** (57 mg, 0.16 mmol) mit 18-Krone-6 (34 mg, 0.13 mmol) und KHMDS-Lösung (0.17 ml, 0.11 mmol, 15% in Toluol) in THF (5 ml) 4 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (12 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule $1.5 \times 14\text{ cm}$) wurden 33 mg (58%) 4-Oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-

1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**45c**) und 18 mg (32%) des Ausgangsmaterials erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28\text{--}1.37$ (m, 1 H, 7-H), 1.42 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.43 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.62–1.70 (m, 1 H, 6-H), 1.75–1.82 (m, 1 H, 7-H), 1.86–1.96 [m, 2 H, 6(8)-H], 2.25–2.31 (m, 1 H, 8-H), 2.37–2.51 [m, 4 H, 3(5)-H], 3.05 (t, $J = 10\text{ Hz}$, 1 H, 1-H), 3.55 (dt, $J = 3$, $J = 10\text{ Hz}$, 1 H, 2-H), 5.05 (dd, $J = 10$, $J = 15\text{ Hz}$, 1 H, 10-H), 5.53 (ddd, $J = 4$, $J = 10$, $J = 15\text{ Hz}$, 1 H, 9-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 22.40$ (–, C-6), 27.95 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.68 (–, C-7), 33.20 (–, C-8), 44.99 (–, C-5), 45.28 (–, C-3), 47.70 (+, C-2), 54.64 (+, C-1), 80.85 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 80.97 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 130.99 (+, C-10), 134.20 (+, C-9), 170.30 (C_{quart} , CO_2), 172.66 (C_{quart} , CO_2), 208.87 (C_{quart} , C-4). Die übrigen analytischen Daten stimmten mit den Literaturangaben^[24i] überein.

Variante B: Der Alkohol **43c** wurde entsprechend AAV 12, Abbruch A mit 18-Krone-6 (1.5 Äquiv.) und KHMDS-Lösung (1.5 Äquiv.) in THF 5, 10 oder 30 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EtOAc 10 : 1) wurden Gemische aus Cyclodecenon **45c**,



4-Oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**46c**) und 4-Oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**47c**) erhalten, deren Zusammensetzung anhand der Intensität der Signale für 10-H im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 29 im Hauptteil zusammengefaßt. – **46c**: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.43$ [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.44 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.54–1.82 [m, 3 H, 6(7)-H], 1.89–2.04 [m, 3 H, 6(8)-H], 2.20 (dt, $J = 2.2$, $J = 13.5\text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 2.34 (dd, $J = 3.6$, $J = 17.1\text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 2.53 (ddd, $J = 2.0$, $J = 7.2$, $J = 13.5\text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 3.14 (dd, $J = 12.6$, $J = 17.1\text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 3.43 (dd, $J = 5.0$, $J = 11.0\text{ Hz}$, 1 H, 1-H), 3.63 (ddd, $J = 3.6$, $J = 5.0$, $J = 12.6\text{ Hz}$, 1 H, 2-H), 5.55 (dt, $J = 3.8$, $J = 11.2\text{ Hz}$, 1 H, 9-H), 5.79 (dt, $J = 1.7$, $J = 11.0\text{ Hz}$, 1 H, 10-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 23.04$ (–, C-6), 24.80 (–, C-8), 27.95 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.01 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.20 (–, C-7), 38.50 (–, C-3), 41.58 (+, C-1), 41.85 (+, C-2), 45.15 (–, C-5), 80.65 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 80.88 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 125.28 (+, C-10), 133.65 (+, C-9), 171.97 (C_{quart} , CO_2), 172.71 (C_{quart} , CO_2), 212.22 (C_{quart} , C-4). Die übrigen analytischen Daten sowie die Daten des Cyclodecenons **47c** stimmten mit den Literaturangaben^[24j] überein.

Umlagerungen von (*E*)-3-{1-Hydroxy-2-[(*E*)-2-methoxycarbonyl]ethenyl}cyclohex-1-yl}acrylsäuremethylester (**43b**) unter Variation der Reaktionszeit: Der Alkohol **43b** wurde entsprechend AAV 12, Abbruch A, mit 18-Krone-6 (1.5 Äquiv.) und KHMDS-Lösung (1.5 Äquiv.) in THF 5 oder 15 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EtOAc 7 : 1) wurden Gemische aus 4-Oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**45b**),

4-Oxocyclodeca-(Z)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**46b**) und 4-Oxocyclodeca-(Z)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**47b**) erhalten, deren Zusammensetzung anhand der Intensität der Signale für 10-H im ¹H-NMR Spektrum bestimmt wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 29 im Hauptteil zusammengefaßt.

Umlagerungen von (E)-3-{1-Hydroxy-2-[(E)-2-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (43c) mit katalytischen Mengen an KHMDS, Versuch 1: Der Alkohol **43c** (35 mg, 99 µmol) wurde entsprechend AAV 12, Abbruch B, mit 18-Krone-6 (39 mg, 0.15 mmol) und KHMDS (80 µl, 40 µmol, 0.5 M in Toluol) in THF (8 ml) 1 h lang bei –78 °C umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (14 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 1.5 × 16 cm) wurden 24 mg (69%) 4-Oxocyclodeca-(E)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**45c**) und 9 mg (26%) des Ausgangsmaterials erhalten.

Versuch 2: Der Alkohol **43c** (36 mg, 0.10 mmol) wurde entsprechend AAV 12, Abbruch B, mit 18-Krone-6 (40 mg, 0.15 mmol) und KHMDS (41 µl, 21 µmol, 0.5 M in Toluol) in THF (8 ml) 1 h lang bei –78 °C umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (14 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 1.5 × 16 cm) wurden 19 mg (53%) des Cyclodecenons **45c** und 14 mg (39%) des Ausgangsmaterials erhalten.

Umlagerungen von (E)-3-{1-Hydroxy-2-[(E)-2-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (43c) mit KHMDS bei erhöhter Temperatur, Variante A: Bei –35 °C wurde eine Lösung des Alkohols **43c** (26 mg, 74 µmol) in THF (8 ml) mit 18-Krone-6 (29 mg, 0.11 mmol) und KHMDS (0.22 ml, 0.11 mmol, 0.5 M in Toluol) versetzt und 20 min lang gerührt. Dann wurde HOAc (0.1 ml) zugefügt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt und entsprechend AAV 12 mit NaHCO₃-Lösung statt NH₄Cl-Lösung aufgearbeitet. Es ergaben sich 28 mg eines farblosen Öls, das neben Spuren des (Z)/*trans*-Cyclodecenons **47c** und des Ausgangsmaterials nur Zeretzungsprodukte enthielt.

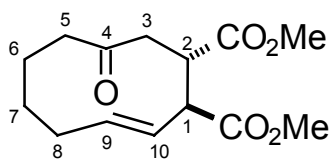
Variante B: Der Alkohol **43c** (40 mg, 0.11 mmol) wurde in Acetonitril (10 ml) mit 18-Krone-6 (45 mg, 0.17 mmol) und KHMDS (0.34 ml, 0.17 mmol, 0.5 M in Toluol) 20 min lang bei –35 °C umgesetzt. Dann wurde die Reaktion wie unter Variante A beschrieben abgebrochen und aufgearbeitet. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (11 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 1.5 × 13 cm) wurden 21 mg (53%) des (Z)/*cis*-Cyclodecenons **46c** und 2 mg (5%) des (Z)/*trans*-Isomers **47c** erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxy-Cope-Umlagerung mit KH als Base (AAV 13): Zu einer Lösung des Alkohols **43b** oder **43c** (0.20 mmol) in wasserfreiem THF (10 ml) wurden bei –78 °C 18-Krone-6 (106 mg, 0.401 mmol) und „Öl-freies“ KH (16 mg, 0.40 mmol) gegeben. Anschließend wurde 10 min lang bei –78 °C und 10 min lang bei –30 °C gerührt. Dann wurde die Reaktion durch rasche Zugabe ungekühlten EtOH abgebrochen und gemäß AAV 12 aufgearbeitet.

Umlagerung von (E)-3-{1-Hydroxy-2-[(E)-2-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (43c) mit KH: Der Alkohol **43c** (48 mg, 0.14 mmol) wurde entsprechend AAV 13 mit 18-Krone-6 (72 mg, 0.27 mmol) und KH (11 mg, 0.27 mmol) in THF (4 ml) umgesetzt. Man

erhielt nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (11 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 1.5 × 13 cm) 45 mg (94%) 4-Oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**45c**).

Umlagerung von (*E*)-3-{1-Hydroxy-2-[(*E*)-2-methoxycarbonyl-ethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäuremethylester (**43b**) mit KH, Variante A: Der Alkohol **43b** (49 mg, 0.18 mmol) wurde entsprechend AAV 13 mit 18-Krone-6 (97 mg, 0.37 mmol) und KH (15 mg, 0.37 mmol) in THF (5 ml) umgesetzt.



Man erhielt nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel [22 g, PE/EtOAc 5 : 1 (300 ml), dann 4 : 1, Säule 2 × 14 cm] 9 mg (18%)

4-Oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**46b**) ($R_f = 0.37$, PE/EtOAc 7 : 1) und 31 mg (63%) 4-Oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**45b**) ($R_f = 0.29$, PE/EtOAc 7 : 1) als farblosen Feststoff, Schmp. 88 °C. – **45b**: IR (KBr): $\nu = 2934 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1733 (C=O), 1700 (C=O), 1653 (C=C), 1436, 1362, 1262, 1202, 1169, 1091, 980. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24\text{--}1.41$ (m, 1 H, 7-H), 1.60–2.01 [m, 4 H, 6(7,8)-H], 2.24–2.32 (m, 1 H, 8-H), 2.40 (m_c , 2 H, 5-H), 2.53 (m_c , 2 H, 3-H), 3.18 (t, $J = 10.9$ Hz, 1 H, 1-H), 3.67 (s, 6 H, CH_3), 3.71 (m_c , 1 H, 2-H), 5.10 (m_c , 1 H, 10-H), 5.57 (ddd, $J = 4.1$, $J = 10.3$, $J = 14.8$ Hz, 1 H, 9-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 22.48$ (–, C-6), 28.62 (–, C-7), 33.17 (–, C-8), 44.62 (–, C-5), 45.15 (–, C-3), 46.23 (+, C-2), 52.18 (+, CH_3), 52.96 (+, C-1), 130.24 (+, C-10), 134.83 (+, C-9), 172.55 (C_{quart} , CO_2), 173.87 (C_{quart} , CO_2), 208.45 (C_{quart} , C-4). – MS (70 eV), m/z (%): 268 (1) [M^+], 236 (88) [$\text{M}^+ - \text{HOCH}_3$], 218 (17), 208 (100) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 190 (57) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 177 (33) [$\text{M}^+ - \text{HOCH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 165 (19), 149 (48) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 131 (44), 114 (26), 91 (43), 79 (71), 59 (48) [CO_2CH_3^+]. – $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (268.3).

Variante B: Der Alkohol **43b** (32 mg, 0.12 mmol) wurde entsprechend AAV 13 mit 18-Krone-6 (63 mg, 0.24 mmol) und KH (10 mg, 0.25 mmol) in THF (5 ml) 10 min lang bei –78 °C, 13 min lang bei –30 °C und nochmals 40 min lang bei –78 °C umgesetzt. Dann wurde langsam auf –78 °C gekühltes EtOH (1 ml) zugegeben und die Reaktion nach AAV 12 aufgearbeitet. Man erhielt nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, PE/EtOAc 4 : 1, Säule 2 × 13 cm) 21 mg (66%) eines Gemisches der Cyclodecenone **45b** (74% Anteil) und **46b** (26% Anteil).

Isomerisierung von 4-Oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**45c**): Eine Lösung des Cyclodecenons **45c** (35 mg, 99 μmol) in wasserfreiem THF (8 ml) wurde bei –78 °C mit 18-Krone-6 (39 mg, 0.15 mmol) und KHMDS-Lösung (0.23 ml, 0.15 mmol, 15% in Toluol) versetzt. Nach 6stdg. Rühren bei dieser Temperatur wurde die Reaktion analog zur AAV 12, Abbruch B, gestoppt und aufgearbeitet. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 2 × 20 cm) ergab 18 mg (51%) eines Gemisches der Cyclodecenone **45c** (45% Anteil), **46c** (37% Anteil) und **47c** (18% Anteil) und 5 mg (14%) des Alkohols **43c**.

Isomerisierung von 4-Oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**46c**), Variante A: Eine Lösung des Cyclodecenons **46c** (28 mg, 79 μmol) in wasserfreiem THF (5 ml) wurde bei –78 °C 4 h lang mit 18-Krone-6 (32 mg, 0.12 mmol) und KHMDS-Lösung (0.18 ml, 0.12 mmol, 15% in Toluol) umgesetzt. Die Reaktion wurde analog zur AAV 12, Abbruch A, gestoppt und auf-

gearbeitet und ergab nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (11 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 1.5 × 13 cm) 11 mg (39%) eines Gemisches der Cyclodecenone **45c** (1% Anteil), **46c** (84% Anteil) und **47c** (15% Anteil).

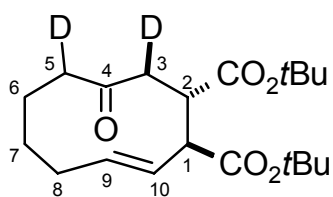
Variante B: Eine Lösung des Cyclodecenons **46c** (26 mg, 74 μmol) in wasserfreiem THF (5 ml) wurde bei -78 °C 4 h lang mit 18-Krone-6 (29 mg, 0.11 mmol) und KHMDS-Lösung (0.17 ml, 0.11 mmol, 15% in Toluol) umgesetzt. Die Reaktion wurde analog zur AAV 12, Abbruch B, gestoppt und aufgearbeitet und ergab nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (11 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 1.5 × 13 cm) 11 mg (42%) eines Gemisches der Cyclodecenone **46c** (82% Anteil) und **47c** (18% Anteil).

Isomerisierung von 4-Oxocyclodeca-(Z)-9-en-cis-1,2-dicarbonsäuredimethylester (46b): Eine Lösung des Cyclodecenons **46b** (42 mg, 0.16 mmol) in wasserfreiem THF (7 ml) wurde bei -78 °C 3.5 h lang mit 18-Krone-6 (62 mg, 0.23 mmol) und KHMDS-Lösung (0.35 ml, 0.23 mmol, 15% in Toluol) umgesetzt. Die Reaktion wurde analog zur AAV 12, Abbruch A, gestoppt und aufgearbeitet und ergab nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, PE/EtOAc 7 : 1, Säule 1.5 × 18 cm) 17 mg (40%) eines Gemisches der Cyclodecenone **45b** (4% Anteil), **46b** (84% Anteil) und **47b** (12% Anteil) und 1 mg (2%) des Alkohols **43b**.

Umlagerungen von (E)-3-{1-Hydroxy-2-[(E)-2-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (43c) und (E)-3-{1-Hydroxy-2-[(E)-2-methoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäuremethylester (43b) mit [D₅]EtOD als Abbruchsreagenz, Variante A: Die Alkohole **43b** und **43c** wurden gemäß AAV 12 mit 18-Krone-6 (1.5 Äquiv.) und KHMDS (0.7 oder 1.5 Äquiv) in THF 5 min oder 1 h lang bei -78 °C umgesetzt. Dann wurde entweder rasch ungekühltes [D₅]EtOD (0.50 ml) oder langsam eine auf -78°C gekühlte Lösung von [D₅]EtOD (0.50 ml) in wasserfreiem THF (5 ml) zugegeben. Nach 5 min wurde D₂O (0.50 ml) zugefügt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt und nach AAV 12 aufgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 32 im Hauptteil zusammengefaßt.

Variante B: Die Alkohole **43b** und **43c** wurden gemäß AAV 13 mit 18-Krone-6 (2.0 Äquiv.) und KH (2.0 Äquiv) in THF 10 min lang bei -78 °C und 10 min lang bei -30 °C umgesetzt. Dann wurde rasch ungekühltes [D₅]EtOD (0.50 ml) und 5 min später D₂O (0.50 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. erwärmt und nach AAV 12 aufgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 32 im Hauptteil zusammengefaßt.

NMR-Daten der Produkte: 3,5-Dideutero-4-oxocyclodeca-(E)-9-en-trans-1,2-dicarbonsäuredi-tert-

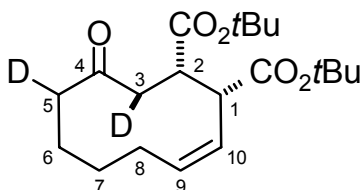


butylester (**2D-45c**): ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.28–1.37 (m, 1 H, 7-H), 1.42 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.43 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.62–1.70 (m, 1 H, 6-H), 1.75–1.83 (m, 1 H, 7-H), 1.86–1.97 [m, 2 H, 6(8)-H], 2.25–2.31 (m, 1 H, 8-H), 2.39 (m_c, 1 H, 5-H), 2.46 (m_c, 1 H, 3-H), 3.05 (t, *J* = 10 Hz, 1 H, 1-H), 3.54 (t, *J* = 11 Hz, 1 H, 2-H), 5.05 (dd, *J* = 10, *J* = 15 Hz, 1 H, 10-H), 5.53 (ddd, *J* = 4, *J* = 10, *J* = 15 Hz, 1 H,

9-H). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, zusätzl. APT): δ = 22.34 (–, C-6), 27.94 [+ , C(CH₃)₃], 27.96 [+ , C(CH₃)₃], 28.65 (–, C-7), 33.21 (–, C-8), 44.41–45.18 [m, +, C-3(5)], 47.66 (+, C-2), 54.60 (+,

C-1), 80.82 [–, C(CH₃)₃], 80.94 [–, C(CH₃)₃], 131.00 (+, C-10), 134.19 (+, C-9), 171.16 (–, CO₂), 172.64 (–, CO₂), 208.99 (–, C-4).

3,5-Dideutero-4-oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**2D-46c**): ¹H-NMR

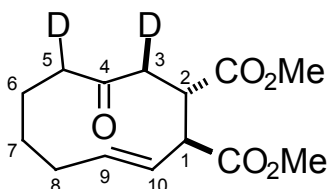


(500 MHz, CDCl₃): δ = 1.43 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.44 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.56–1.82 [m, 3 H, 6(7)-H], 1.89–2.04 [m, 3 H, 6(8)-H], 2.18 (m_c, 1 H, 5-H), 3.12 (m_c, 1 H, 3-H), 3.43 (dd, *J* = 5, *J* = 11 Hz, 1 H, 1-H), 3.62 (dd, *J* = 5, *J* = 13 Hz, 1 H, 2-H), 5.55 (dt, *J* = 4, *J* = 11 Hz, 1 H, 9-H), 5.79 (dt, *J* = 2, *J* = 11 Hz, 1 H, 10-H).

– ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, zusätzl. APT): δ = 22.97 (–, C-6),

24.82 (–, C-8), 27.95 [+ , C(CH₃)₃], 28.02 [+ , C(CH₃)₃], 28.15 (–, C-7), 38.02–38.31 (m, +, C-3), 41.50 (+, C-1), 41.75 (+, C-2), 44.70–45.00 (m, +, C-5), 80.69 [–, C(CH₃)₃], 80.92 [–, C(CH₃)₃], 125.24 (+, C-10), 133.75 (+, C-9), 172.06 (–, CO₂), 172.78 (–, CO₂), 212.56 (–, C-4).

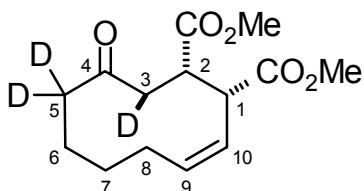
3,5-Dideutero-4-oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**2D-45b**): ¹H-NMR



(250 MHz, CDCl₃): δ = 1.23–1.40 (m, 1 H, 7-H), 1.60–1.99 [m, 4 H, 6(7,8)-H], 2.24–2.32 (m, 1 H, 8-H), 2.37 (m_c, 1 H, 5-H), 2.51 (m_c, 1 H, 3-H), 3.22 (t, *J* = 10.9 Hz, 1 H, 1-H), 3.67 (s, 6 H, CH₃), 3.71 (m_c, 1 H, 2-H), 5.09 (m_c, 1 H, 10-H), 5.57 (ddd, *J* = 4.1, *J* = 10.3, *J* = 14.8 Hz, 1 H, 9-H).

– ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 22.41 (–, C-6), 28.58 (–, C-7), 33.16 (–, C-8), 44.00–45.12 [m, +, C-3(5)], 46.17 (+, C-2), 52.17 (+, CH₃), 52.89 (+, C-1), 130.23 (+, C-10), 134.83 (+, C-9), 172.55 (C_{quart}, CO₂), 173.88 (C_{quart}, CO₂), 208.60 (C_{quart}, C-4).

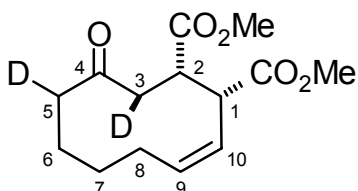
3,5,5-Trideutero-4-oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**3D-46b**): ¹H-NMR



(250 MHz, CDCl₃): δ = 1.61–2.06 [m, 6 H, 6(7,8)-H], 3.19 (m_c, 1 H, 3-H), 3.62 (m_c, 1 H, 1-H), 3.67 (s, 3 H, CH₃), 3.70 (s, 3 H, CH₃), 3.74 (m_c, 1 H, 2-H), 5.60 (dt, *J* = 4.3, *J* = 11.0 Hz, 1 H, 9-H), 5.74 (dt, *J* = 1.7, *J* = 11.0 Hz, 1 H, 10-H).

– ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, zusätzl. APT): δ = 22.97 (–, C-6), 24.86 (–, C-8), 28.06 (–, C-7), 37.45 (t, ¹*J*_{CD} = 18.7 Hz, +, C-3), 40.68 (+, C-1), 40.95 (+, C-2), 44.51 (quin, ¹*J*_{CD} = 20.4 Hz, –, C-5), 51.99 (+, CH₃), 52.11 (+, CH₃), 124.12 (+, C-10), 134.69 (+, C-9), 173.33 (–, CO₂), 173.75 (–, CO₂), 212.26 (–, C-4).

3,5-Dideutero-4-oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**2D-46b**): ¹H-NMR



(250 MHz, CDCl₃): δ = 1.57–2.05 [m, 6 H, 6(7,8)-H], 2.19 (m_c, 1 H, 5-H), 3.19 (m_c, 1 H, 3-H), 3.61 (m_c, 1 H, 1-H), 3.66 (s, 3 H, CH₃), 3.69 (s, 3 H, CH₃), 3.74 (m_c, 1 H, 2-H), 5.60 (dt, *J* = 4.3, *J* = 11.0 Hz, 1 H, 9-H), 5.74 (dt, *J* = 1.7, *J* = 11.0 Hz, 1 H, 10-H).

– ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 22.93 (–, C-6), 24.82 (–, C-8), 28.02 (–, C-7), 37.41 (t, ¹*J*_{CD} = 18.7 Hz, +, C-3),

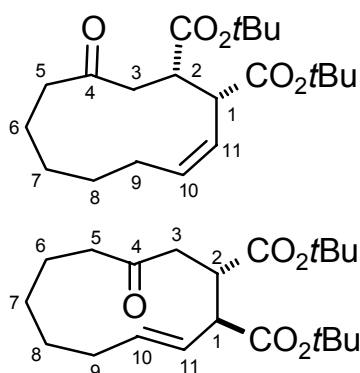
40.63 (+, C-1), 40.91 (+, C-2), 44.82 (t, ¹*J*_{CD} = 18.6 Hz, +, C-5), 51.98 (+, CH₃), 52.11 (+, CH₃), 124.07 (+, C-10), 134.70 (+, C-9), 173.33 (C_{quart}, CO₂), 173.75 (C_{quart}, CO₂), 212.28 (C_{quart}, C-4).

Umlagerungen von (*E*)-3-{1-Hydroxy-2-[(*E*)-2-*tert*-butoxycarbonyl]ethenyl}cyclohex-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**43c**) und (*E*)-3-{1-Hydroxy-2-[(*E*)-2-methoxycarbonyl]ethenyl}cyclohex-1-yl}acrylsäuremethylester (**43b**) mit CD₃CO₂D als Abbruchsreagenz, Variante A: Die Alkohole **43b** und **43c** wurden gemäß AAV 12 mit 18-Krone-6 (1.5 Äquiv.) und KHMDS (1.5 Äquiv) in THF 1 h lang bei –78 °C umgesetzt und anschließend mit CD₃CO₂D (0.1 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. erwärmt und nach AAV 12 mit NaHCO₃-Lösung statt NH₄Cl-Lösung aufgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 33 im Hauptteil zusammengefasst.

Variante B: Die Alkohole **43b** und **43c** wurden gemäß AAV 13 mit 18-Krone-6 (2.0 Äquiv.) und KH (0.4 oder 2.0 Äquiv) in THF 10 min lang bei –78 °C und 20–50 min lang bei –30 °C umgesetzt und anschließend mit CD₃CO₂D (0.1 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. erwärmt und nach AAV 12 mit NaHCO₃-Lösung statt NH₄Cl-Lösung aufgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 33 im Hauptteil zusammengefasst.

Variante C: Die Alkohole **43b** und **43c** wurden zum H-D-Austausch in wasserfreiem Et₂O (5 ml) und [D₃]MeOD (1 ml) gelöst und 10 min lang bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde i. Vak. konzentriert und diese Prozedur zweimal wiederholt. Anschließend wurden Oxy-Cope-Umlagerungen wie in Variante B beschrieben durchgeführt.

Umlagerung von (*E*)-3-{1-Hydroxy-2-[(*E*)-2-*tert*-butoxycarbonyl]ethenyl}cyclohept-1-yl}acrylsäure-



tert-butylester (**159**), Variante A: Der Alkohol **159** (50 mg, 0.14 mmol) wurde in wasserfreiem THF (5 ml) mit 18-Krone-6 (54 mg, 0.20 mmol) und KHMDS (0.41 ml, 0.21 mmol, 0.5 M in Toluol) 25 min lang bei –78 °C umgesetzt, anschließend mit HOAc (0.1 ml) versetzt und nach AAV 12 mit NaHCO₃-Lösung statt NH₄Cl-Lösung aufgearbeitet. Eine Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (10 g, PE/EtOAc 14 : 1, Säule 1.5 × 12 cm) ergab 45 mg (90%) 4-Oxocycloundeca-(*Z*)-10-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**188**) (*R*_f = 0.29) als farblosen Fest-

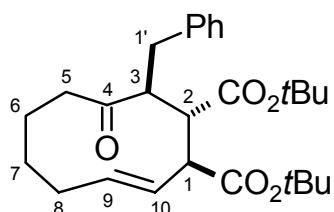
stoff, Schmp. 76 °C, und 2 mg (4%) 4-Oxocycloundeca-(*E*)-10-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**189**) (*R*_f = 0.20) als farblosen Feststoff, Schmp. 106 °C. – **188**: IR (KBr): ν = 2977 cm⁻¹ (C–H), 2934 (C–H), 1730 (C=O), 1709 (C=O), 1461, 1392, 1367, 1249, 1151, 1116, 1052, 1011, 979, 935, 881, 848, 817, 737. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.24–1.66 [m, 5 H, 6(7,8)-H], 1.42 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.43 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.80–2.02 [m, 3 H, 6(9)-H], 2.11 (m_c, 1 H, 5-H), 2.42 (m_c, 1 H, 5-H), 2.64 (dd, *J* = 2.5, *J* = 18.5 Hz, 1 H, 3-H), 3.00 (dd, *J* = 12.2, *J* = 18.5 Hz, 1 H, 3-H), 3.45 (m_c, 1 H, 1-H), 3.64 (m_c, 1 H, 2-H), 5.64 [m_c, 2 H, 10(11)-H]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 23.86 (–, C-6*), 26.06 (–, C-8*), 26.10 (–, C-9*), 26.86 (–, C-7*), 27.97 [+ , C(CH₃)₃], 28.00 [+ , C(CH₃)₃], 41.99 (+, C-1*), 42.53 (–, C-3*), 42.73 (+, C-2*), 43.08 (–, C-5*), 80.58 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 81.07 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 124.16 (+, C-11), 135.75 (+, C-10), 171.58 (C_{quart}, CO₂), 172.47 (C_{quart}, CO₂), 211.36 (C_{quart}, C-4). – MS (70 eV), *m/z* (%): 366 (<1) [M⁺], 310 (2) [M⁺ – C₄H₈], 254 (43) [M⁺ – 2 C₄H₈], 237 (33) [M⁺ – C₄H₈ – OC₄H₉], 210 (19) [M⁺ – CO₂ – 2 C₄H₈], 192 (33) [M⁺ – OC₄H₉ – CO₂C₄H₉], 164 (11), 147 (8), 57 (100) [C₄H₉⁺]. – C₂₁H₃₄O₅ (366.5): ber. C 68.82, H 9.35; gef. C 68.72, H 9.41. – **189**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.01–1.81 [m, 7 H, 6(7,8,9)-H], 1.42 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.43 [s, 9 H, C(CH₃)₃],

2.11–2.23 [m, 2 H, 5(9)-H], 2.37–2.55 [m, 2 H, 3(5)-H], 2.69 (dd, $J = 10.3$, $J = 16.7$ Hz, 1 H, 3-H), 3.02 (t, $J = 10.8$ Hz, 1 H, 1-H), 3.48 (m_c, 1 H, 2-H), 5.05 (dd, $J = 10.8$, $J = 14.9$ Hz, 1 H, 11-H), 5.56 (ddd, $J = 4.6$, $J = 10.2$, $J = 14.9$ Hz, 1 H, 10-H).

Variante B: Der Alkohol **159** (40 mg, 0.11 mmol) wurde in wasserfreiem THF (5 ml) mit 18-Krone-6 (58 mg, 0.22 mmol) und KH (9.0 mg, 0.22 mmol) 10 min lang bei -78 °C und 15 min lang bei -30 °C umgesetzt, anschließend mit HOAc (0.1 ml) versetzt und nach AAV 12 mit NaHCO₃-Lösung statt NH₄Cl-Lösung aufgearbeitet. Eine Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (10 g, PE/EtOAc 14 : 1, Säule 1.5 × 12 cm) ergab 35 mg (88%) des Cycloundecenons **188** und 1 mg (3%) des Cycloundecenons **189**.

2.5.2. Umlagerungen in Gegenwart von Benzyl- oder Silylhalogeniden

*Umlagerungen von (E)-3-{1-Hydroxy-2-[(E)-2-tert-butoxycarbonyl-ethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (**43c**) mit KHMDS und Benzylbromid, Versuch 1:*



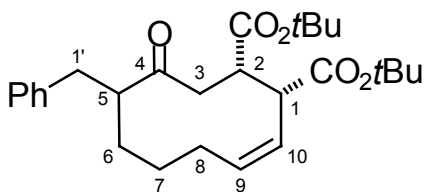
Eine Lösung aus dem Alkohol **43c** (141 mg, 0.400 mmol), 18-Krone-6 (127 mg, 0.480 mmol) und Benzylbromid (43 μ l, 0.36 mmol) in wasserfreiem THF (20 ml) wurde bei -78 °C mit KHMDS-Lösung (0.73 ml, 0.48 mmol, 15% in Toluol) versetzt, innerhalb von 4 h auf Raumtemp. erwärmt und weitere 10.5 h lang gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 12 und einer Säulenchromatographie an Kieselgel [50 g, PE/EtOAc 20 : 1 (800 ml), dann 10 : 1, Säule 3 × 14 cm] wurden 63 mg (36%) (1*S**,2*S**,3*S**)-3-Benzyl-4-oxocyclodeca-(*E*)-9-en-1,2-dicarbonsäure-di-*tert*-butylester (**51c**) ($R_f = 0.60$, PE/EtOAc 10 : 1) als farbloser Feststoff, Schmp. 131 °C, 54 mg (31%) (1*S**,2*S**,5*S**)-5-Benzyl-4-oxocyclodeca-(*E*)-9-en-1,2-dicarbonsäure-di-*tert*-butylester (**50c**)^[24j] ($R_f = 0.48$, PE/EtOAc 10 : 1) und 18 mg (13%) 4-Oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäure-di-*tert*-butylester (**45c**) ($R_f = 0.21$, PE/EtOAc 10 : 1) erhalten.

– **51c**: IR (KBr): $\nu = 2977$ cm⁻¹ (C–H), 2920 (C–H), 1722 (C=O), 1703 (C=O), 1480, 1456, 1394, 1372, 1329, 1310, 1269, 1250, 1210, 1144, 1082, 1012, 989, 846, 740, 701. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.91$ – 2.00 [m, 7 H, 5(6,7,8)-H], 1.42 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.49 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 2.08–2.22 (m, 1 H, 8-H), 2.57 (t, $J = 12.5$ Hz, 1 H, 1'-H), 2.74–2.89 [m, 2 H, 1'(3)-H], 3.13 (t, $J = 10.9$ Hz, 1 H, 1-H), 3.34 (t, $J = 10.9$ Hz, 1 H, 2-H), 5.04 (m_c, 1 H, 10-H), 5.55 (ddd, $J = 4.2$, $J = 10.3$, $J = 15.1$ Hz, 1 H, 9-H), 7.05–7.28 (m, 5 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.21$ (–, C-6), 26.83 (–, C-7), 27.89 [+ , C(CH₃)₃], 28.02 [+ , C(CH₃)₃], 33.08 (–, C-8), 38.41 (–, C-1'), 47.69 (–, C-5), 54.24 (+, C-1*), 55.34 (+, C-2*), 56.83 (+, C-3*), 80.98 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 81.30 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 126.54 (+, Ar-C), 128.52 (+, Ar-C), 129.02 (+, Ar-C), 129.96 (+, C-10), 134.73 (+, C-9), 138.22 (C_{quart}, Ar-C), 170.74 (C_{quart}, CO₂), 171.80 (C_{quart}, CO₂), 211.97 (C_{quart}, C-4). – MS (70 eV), m/z (%): 442 (<1) [M⁺], 386 (11) [M⁺ – C₄H₈], 330 (45) [M⁺ – 2 C₄H₈], 312 (40) [M⁺ – H₂O – 2 C₄H₈], 294 (14) [M⁺ – 2 H₂O – 2 C₄H₈], 267 (19) [M⁺ – CO₂C₄H₉ – HOC₄H₉], 214 (28), 177 (11), 169 (35), 162 (80), 91 (37) [C₇H₇⁺], 57 (100) [C₄H₉⁺]. – C₂₇H₃₈O₅ (442.6): ber. C 73.27, H 8.65; gef. C 73.18, H 8.77.

Versuch 2: Der Alkohol **43c** (85 mg, 0.24 mmol) wurde in wasserfreiem THF (15 ml) bei -78 °C zunächst mit 18-Krone-6 (77 mg, 0.29 mmol) und KHMDS-Lösung (0.44 ml, 0.29 mmol, 15% in Toluol) und 25 min später mit Benzylbromid (26 μ l, 0.22 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung

wurde innerhalb von 4 h auf Raumtemp. erwärmt, weitere 12 h lang gerührt und dann nach AAV 12 aufgearbeitet. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (35 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 2 × 23 cm) wurden 6 mg (6%) des 3-Benzylcyclodecenons **51c**, 60 mg (56%) des 5-Benzylcyclodecenons **50c** und 26 mg (31%) des unbenzylierten Cyclodecenons **45c** erhalten.

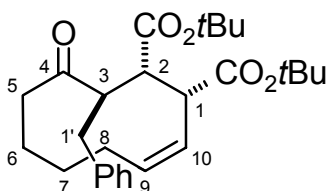
Versuch 3: Eine Lösung aus dem Alkohol **43c** (192 mg, 0.545 mmol), 18-Krone-6 (173 mg,



0.655 mmol) und Benzylbromid (58 μ l, 0.49 mmol) in wasserfreiem THF (30 ml) wurde bei -78°C mit KHMDS-Lösung (0.99 ml, 0.66 mmol, 15% in Toluol) versetzt und 3 h lang gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 12 und einer Säulenchromatographie an Kieselgel [50 g, PE/EtOAc 20 : 1

(400 ml), dann 15 : 1, Säule 3 × 14 cm] wurden 30 mg (12%) des 3-Benzylcyclodecenons **51c** ($R_f = 0.60$, PE/EtOAc 10 : 1), 114 mg (47%) eines farblosen Öls ($R_f = 0.60$, PE/EtOAc 10 : 1), das aus dem Cyclodecenon **51c** und 5-Benzyl-4-oxocyclodeca-(Z)-9-en-cis-1,2-dicarbonsäuredi-tert-butylester (**190c**) im Verhältnis 1 : 1 bestand, 33 mg (14%) des 5-Benzylcyclodecenons **50c** ($R_f = 0.48$, PE/EtOAc 10 : 1) und 34 mg (18%) eines Gemisches aus **45c** (71% Anteil), 4-Oxocyclodeca-(Z)-9-en-cis-1,2-dicarbonsäuredi-tert-butylester (**46c**) (16% Anteil) und 4-Oxocyclodeca-(Z)-9-en-trans-1,2-dicarbonsäuredi-tert-butylester (**47c**) (13% Anteil) erhalten. – **190c**: IR (Film): $\nu = 2978\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2932 (C–H), 1730 (C=O), 1705 (C=O), 1456, 1393, 1368, 1258, 1148, 1012, 847, 739, 701. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24\text{--}2.12$ [m, 6 H, 6(7,8)-H], 1.40 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.41 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.27 (dd, $J = 3.2$, $J = 17.4$ Hz, 1 H, 3-H), 2.58 (m_c , 1 H, 1'-H*), 2.78 (m_c , 1 H, 1'-H*), 3.06–3.17 [m, 2 H, 3(5)-H*], 3.50 (dd, $J = 5.1$, $J = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H), 3.60 (m_c , 1 H, 2-H), 5.52 (m_c , 1 H, 9-H), 5.78 (m_c , 1 H, 10-H), 7.04–7.26 (m, 5 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT); Signale, die mit den Signalen des isolierten Cyclodecenons **51c** übereinstimmen, sind nicht aufgeführt; das Signal für C-7 wird vermutlich von den Signalen der CH_3 -Gruppen überdeckt: $\delta = 23.20$ (–, C-6), 24.81 (–, C-8), 27.97 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.62 (–, C-3), 40.30 (–, C-1'), 41.28 (+, C-1*), 42.24 (+, C-2*), 52.84 (+, C-5), 80.62 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 80.86 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 125.29 (+, C-10), 126.00 (+, Ar-C), 128.31 (+, Ar-C), 128.85 (+, Ar-C), 133.96 (+, C-9), 140.27 (C_{quart} , Ar-C), 172.10 (C_{quart} , CO_2), 172.75 (C_{quart} , CO_2), 212.55 (C_{quart} , C-4). – $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_5$ (442.6).

Versuch 4: Der Alkohol **43c** (192 mg, 0.545 mmol) in wasserfreiem THF (30 ml) wurde bei -78°C



zunächst mit 18-Krone-6 (173 mg, 0.655 mmol) und KHMDS-Lösung (0.99 ml, 0.66 mmol, 15% in Toluol) und 25 min später mit Benzylbromid (58 μ l, 0.49 mmol) versetzt. Dann wurde 3 h lang bei -78°C gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 12 und einer Säulenchromatographie an Kieselgel [50 g, PE/EtOAc 20 : 1 (300 ml), dann 15 : 1,

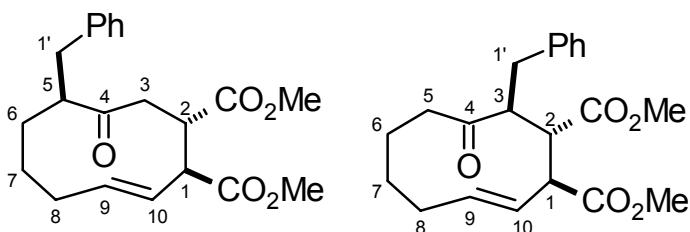
Säule 3 × 14 cm] wurden 21 mg (9%) ($1R^*$, $2S^*$, $3S^*$)-3-Benzyl-4-oxocyclodeca-(Z)-9-en-1,2-dicarbonsäuredi-tert-butylester (**191c**) ($R_f = 0.65$, PE/EtOAc 10 : 1) als farbloses Öl, 46 mg (19%) des 3-Benzylcyclodecenons **51c** ($R_f = 0.58$, PE/EtOAc 10 : 1) und 125 mg (52%) des 5-Benzylcyclodecenons **50c** ($R_f = 0.46$, PE/EtOAc 10 : 1) erhalten. – **191c**: IR (Film): $\nu = 2978\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1733 (C=O), 1700 (C=O), 1457, 1394, 1368, 1253, 1150, 701. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40\text{--}1.67$ [m, 6 H, 6(7,8)-H], 1.46 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.51 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.92 (m_c , 2 H, 5-H), 2.50 (dd, $J = 10.9$, $J = 13.4$ Hz, 1 H, 1'-H), 2.92 (dd, $J = 3.7$, $J = 13.4$ Hz, 1 H, 1'-H), 3.24 (dd,

$J = 4.7$, $J = 11.2$ Hz, 1 H, 1-H), 3.46 (dt, $J = 3.7$, $J = 11.0$ Hz, 1 H, 3-H), 3.48 (dd, $J = 4.7$, $J = 11.1$ Hz, 1 H, 2-H), 5.48 (m_c, 1 H, 9-H), 5.82 (m_c, 1 H, 10-H), 7.11–7.30 (m, 5 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.99$ (–, C-6), 25.09 (–, C-8), 28.12 [+], C(CH₃)₃, 28.15 [+], C(CH₃)₃, 28.27 (–, C-7), 39.46 (–, C-1'), 42.83 (+, C-1), 46.58 (–, C-5), 50.07 (+, C-2*), 51.01 (+, C-3*), 81.02 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 81.57 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 124.72 (+, C-10), 126.78 (+, Ar-C), 128.66 (+, Ar-C), 128.77 (+, Ar-C), 133.59 (+, C-9), 138.62 (C_{quart}, Ar-C), 171.46 (C_{quart}, CO₂), 171.72 (C_{quart}, CO₂), 215.72 (C_{quart}, C-4). – MS (70 eV), m/z (%): 442 (<1) [M⁺], 386 (24) [M⁺ – C₄H₈], 369 (4) [M⁺ – OC₄H₉], 330 (100) [M⁺ – 2 C₄H₈], 312 (47) [M⁺ – H₂O – 2 C₄H₈], 295 (22) [M⁺ + H – 2 H₂O – 2 C₄H₈], 266 (16) [M⁺ – HCO₂C₄H₉ – HOC₄H₉], 221 (9), 177 (11), 169 (18), 162 (35), 91 (31) [C₇H₇⁺], 57 (73) [C₄H₉⁺]. – C₂₇H₃₈O₅ (442.6): ber. C 73.27, H 8.65; gef. C 73.52, H 8.59.

Versuch 5: Eine Lösung aus dem Alkohol **43c** (53 mg, 0.15 mmol), 18-Krone-6 (40 mg, 0.15 mmol) und Benzylbromid (36 μ l, 0.30 mmol) in wasserfreiem THF (7 ml) wurde bei –78 °C mit KHMDS-Lösung (0.20 ml, 0.13 mmol, 15% in Toluol) versetzt, innerhalb von 4 h auf Raumtemp. erwärmt und weitere 14 h lang gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 12 und einer Säulenchromatographie an Kieselgel (18 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 1.5 \times 22 cm) wurden 18 mg (27%) des 3-Benzylcyclodecenons **51c**, 6 mg (9%) des 5-Benzylcyclodecenons **50c**, 6 mg (11%) des unbenzylierten Cyclodecenons **45c** und 19 mg (36%) des Ausgangsmaterials erhalten.

*Umlagerung von (E)-3-{1-Hydroxy-2-[(E)-2-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (**43c**) mit Benzylchlorid*: Eine Lösung aus dem Alkohol **43c** (87 mg, 0.25 mmol), aus 18-Krone-6 (98 mg, 0.37 mmol) und aus Benzylchlorid (57 μ l, 0.49 mmol) in wasserfreiem THF (20 ml) wurde bei –78 °C mit KHMDS (0.56 ml, 0.37 mmol, 15% in Toluol) versetzt und 6 h lang gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 12 und einer Säulenchromatographie an Kieselgel [50 g, PE/EtOAc 20 : 1 (600 ml), dann 15 : 1, Säule 3 \times 14 cm] wurden 4 mg (4%) eines Gemisches aus dem 3-Benzylcyclodecenon **51c** und dem 5-Benzylcyclodecenon **190c** im Verhältnis 3 : 1, 60 mg (55%) des 5-Benzylcyclodecenons **50c** und 5 mg (6%) des unbenzylierten Cyclodecenons **45c** erhalten.

Umlagerungen von (E)-3-{1-Hydroxy-2-[(E)-2-methoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäure-

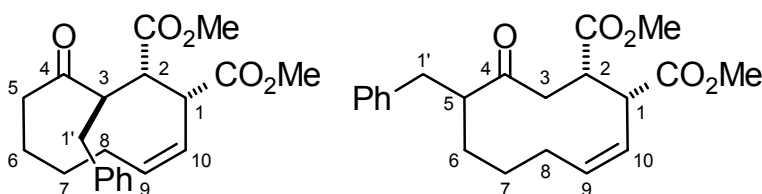


*methylester (**43b**) mit KHMDS und Benzylbromid, Versuch 1*: Bei –78 °C wurde zu einer Lösung aus dem Alkohol **43b** (53 mg, 0.20 mmol), aus 18-Krone-6 (63 mg, 0.24 mmol) und aus Benzylbromid (21 μ l, 0.18 mmol) in wasserfreiem

THF (12 ml) KHMDS (0.36 ml, 0.24 mmol, 15% in Toluol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 4.5 h auf Raumtemp. erwärmt und anschließend 12 h lang bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 12 ergab eine Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel [30 g, PE/EtOAc 10 : 1 (300 ml), dann 5 : 1, Säule 2 \times 20 cm] 2 mg (2%) (1*R**,2*S**,3*S**)-3,5-Dibenzyl-4-oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**192b**) ($R_f = 0.39$, PE/EtOAc 5 : 1) (*vide infra*), 7 mg (10%) (1*S**,2*S**,3*S**)-3-Benzyl-4-oxocyclodeca-(*E*)-9-en-1,2-dicarbonsäuredi-

methylester (**51b**) ($R_f = 0.35$, PE/EtOAc 5 : 1) als farblosen Feststoff, Schmp. 119 °C, 32 mg (45%) ($1S^*, 2S^*, 5S^*$)-5-Benzyl-4-oxocyclodeca-(*E*)-9-en-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**50b**) ($R_f = 0.29$, PE/EtOAc 5 : 1) als farblosen Feststoff, Schmp. 89 °C, und 9 mg (17%) 4-Oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**45b**) ($R_f = 0.24$, PE/EtOAc 5 : 1). – **51b**: IR (KBr): $\nu = 2950\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1734 (C=O), 1705 (C=O), 1653, 1436, 1249, 1155, 1029, 701, 668. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.96\text{--}1.34$ [m, 3 H, 6(7,8)-H], 1.60–1.99 [m, 4 H, 5(6,7)-H], 2.10–2.25 (m, 1 H, 8-H), 2.50–2.68 (m, 2 H, 1'-H), 2.89 (dt, $J = 4.7$, $J = 10.9$ Hz, 1 H, 3-H), 3.37 (t, $J = 10.9$ Hz, 1 H, 1-H), 3.54 (t, $J = 10.9$ Hz, 1 H, 2-H), 3.65 (s, 3 H, CH_3), 3.72 (s, 3 H, CH_3), 5.09 (dd, $J = 10.9$, $J = 15.1$ Hz, 1 H, 10-H), 5.62 (ddd, $J = 4.2$, $J = 10.3$, $J = 15.1$ Hz, 1 H, 9-H), 7.05–7.28 (m, 5 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 21.35$ (–, C-6), 28.03 (–, C-7), 33.07 (–, C-8), 38.47 (–, C-1'), 47.49 (–, C-5), 51.93 (+, CH_3), 52.27 (+, CH_3), 52.98 (+, C-1*), 53.25 (+, C-2*), 56.52 (+, C-3*), 126.71 (+, Ar-C), 128.59 (+, Ar-C), 129.08 (+, Ar-C), 129.20 (+, C-10), 135.47 (+, C-9), 137.73 (C_{quart} , Ar-C), 172.25 (C_{quart} , CO_2), 173.74 (C_{quart} , CO_2), 211.70 (C_{quart} , C-4). – **50b**: IR (KBr): $\nu = 2926\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1737 (C=O), 1706 (C=O), 1496, 1436, 1258, 1200, 1167, 1097, 1027, 981, 749, 701, 668. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22\text{--}1.43$ (m, 1 H, 6-H), 1.50 (m_c , 1 H, 7-H), 1.71–2.03 [m, 4 H, 3(6,7,8)-H], 2.16–2.30 (m, 1 H, 8-H), 2.28 (dd, $J = 11.6$, $J = 15.8$ Hz, 1 H, 3-H), 2.48–2.70 [m, 3 H, 1'(5)-H], 3.12 (t, $J = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H), 3.58–3.68 (m, 1 H, 2-H), 3.61 (s, 3 H, CH_3), 3.66 (s, 3 H, CH_3), 5.04 (dd, $J = 10.5$, $J = 15.3$ Hz, 1 H, 10-H), 5.51 (ddd, $J = 4.1$, $J = 10.1$, $J = 15.3$ Hz, 1 H, 9-H), 7.09–7.31 (m, 5 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 28.25$ (–, C-7*), 30.05 (–, C-6*), 32.95 (–, C-8*), 41.76 (–, C-1'), 45.11 (–, C-3), 45.75 (+, C-2), 52.04 (+, CH_3), 52.13 (+, CH_3), 52.76 (+, C-1), 58.18 (+, C-5), 126.49 (+, Ar-C), 128.53 (+, Ar-C), 128.94 (+, Ar-C), 130.43 (+, C-10), 134.82 (+, C-9), 138.78 (C_{quart} , Ar-C), 172.55 (C_{quart} , CO_2), 173.89 (C_{quart} , CO_2), 211.19 (C_{quart} , C-4). – MS (70 eV), m/z (%): 358 (7) [M^+], 326 (33) [$\text{M}^+ - \text{HOCH}_3$], 298 (18) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 280 (27), 221 (12), 207 (20) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{C}_7\text{H}_7$], 176 (23), 131 (17), 91 (100) [C_7H_7^+]. – $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (358.4): ber. C 70.37, H 7.31; gef. C 70.16, H 7.56.

Versuch 2: Der Alkohol **43b** (49 mg, 0.18 mmol) in wasserfreiem THF (12 ml) wurde bei –78 °C



zunächst mit 18-Krone-6 (58 mg, 0.22 mmol) und KHMDS-Lösung (0.33 ml, 0.22 mmol, 15% in Toluol) und 20 min später mit Benzylbromid (20 μl , 0.17 mmol) versetzt.

Die Reaktionslösung wurde inner-

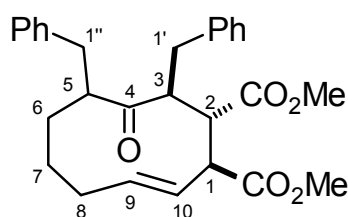
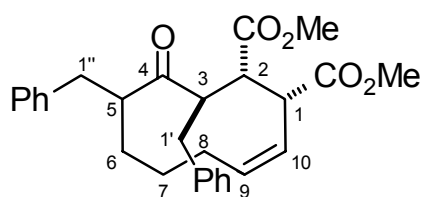
halb von 4 h auf Raumtemp. erwärmt, weitere 12 h lang gerührt und dann nach AAV 12 aufgearbeitet. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel [30 g, PE/EtOAc 10 : 1 (250 ml), dann 5 : 1, Säule 2 \times 20 cm] ergab 3 mg (5%) ($1R^*, 2S^*, 3S^*$)-3-Benzyl-4-oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**191b**) ($R_f = 0.48$, PE/EtOAc 5 : 1) als farbloses Öl, 30 mg (46%) 5-Benzyl-4-oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**190b**) ($R_f = 0.20$, PE/EtOAc 8 : 1) als farbloses Öl, 4 mg (8%) 4-Oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**46b**) und 12 mg (25%) des unbenzylierten Cyclodecenons **45b**. – **191b**: IR (Film): $\nu = 2950\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2858 (C–H), 1739 (C=O), 1696 (C=O), 1436, 1340, 1249, 1198, 1161, 1023, 969, 916, 792, 750, 702. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.42\text{--}1.76$ [m, 6 H, 6(7,8)-H], 1.94 (m_c , 2 H, 5-H), 2.52 (dd,

$J = 10.0$, $J = 13.4$ Hz, 1 H, 1'-H), 2.85 (dd, $J = 4.0$, $J = 13.4$ Hz, 1 H, 1'-H), 3.39 (dd, $J = 4.7$, $J = 11.1$ Hz, 1 H, 1-H), 3.48–3.64 [m, 2 H, 2(3)-H], 3.68 (s, 3 H, CH₃), 3.70 (s, 3 H, CH₃), 5.54 (m_c, 1 H, 9-H), 5.72 (m_c, 1 H, 10-H), 7.10–7.29 (m, 5 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 22.01$ (–, C-6), 25.07 (–, C-8), 28.18 (–, C-7), 39.54 (–, C-1'), 42.30 (+, C-1), 46.14 (–, C-5), 48.97 (+, C-2*), 50.23 (+, C-3*), 51.93 (+, CH₃), 52.12 (+, CH₃), 123.52 (+, C-10), 126.85 (+, Ar-C), 128.61 (+, Ar-C), 128.84 (+, Ar-C), 134.75 (+, C-9), 138.05 (C_{quart}, Ar-C), 172.81 (C_{quart}, CO₂), 173.04 (C_{quart}, CO₂), 215.49 (C_{quart}, C-4). – C₂₁H₂₆O₅ (358.4). – **190b**: IR (Film): $\nu = 2950$ cm⁻¹ (C–H), 2856 (C–H), 1735 (C=O), 1700 (C=O), 1436, 1275, 1197, 1060, 1023, 913, 784, 734, 701. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.53$ – 2.04 [m, 6 H, 6(7,8)-H], 2.30 (dd, $J = 3.1$, $J = 17.3$ Hz, 1 H, 3-H), 2.48–2.77 [m, 3 H, 1'(5)-H], 3.11 (dd, $J = 12.0$, $J = 17.3$ Hz, 1 H, 3-H), 3.56–3.68 [m, 2 H, 1(2)-H], 3.62 (s, 6 H, CH₃), 5.53 (dt, $J = 3.7$, $J = 11.0$ Hz, 1 H, 9-H), 5.68 (dt, $J = 1.8$, $J = 11.0$ Hz, 1 H, 10-H), 7.03–7.27 (m, 5 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 24.79$ (–, C-6), 27.50 (–, C-8), 28.63 (–, C-7), 35.40 (–, C-3), 39.09 (–, C-1'), 40.48 (+, C-1*), 40.90 (+, C-2*), 51.99 (+, CH₃), 52.06 (+, CH₃), 58.00 (+, C-5), 124.15 (+, C-10), 126.64 (+, Ar-C), 128.56 (+, Ar-C), 128.81 (+, Ar-C), 134.55 (+, C-9), 137.98 (C_{quart}, Ar-C), 173.32 (C_{quart}, CO₂), 173.85 (C_{quart}, CO₂), 213.63 (C_{quart}, C-4). – MS (70 eV), m/z (%): 358 (24) [M⁺], 340 (18), 327 (13) [M⁺ – OCH₃], 326 (16) [M⁺ – HOCH₃], 299 (15) [M⁺ – CO₂CH₃], 298 (20) [M⁺ – HCO₂CH₃], 280 (23), 267 (14) [M⁺ – C₇H₇], 221 (11), 207 (28) [M⁺ – HCO₂CH₃ – C₇H₇], 158 (30), 131 (19), 117 (23), 91 (100) [C₇H₇⁺]. – C₂₁H₂₆O₅ (358.4): ber. C 70.37, H 7.31; gef. C 70.65, H 7.13.

Versuch 3: Eine Lösung aus dem Alkohol **43b** (56 mg, 0.21 mmol), 18-Krone-6 (66 mg, 0.25 mmol) und Benzylbromid (22 μ l, 0.19 mmol) in wasserfreiem THF (12 ml) wurde bei -78 °C mit KHMDS-Lösung (0.38 ml, 0.25 mmol, 15% in Toluol) versetzt und 6 h lang gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 12 und einer Säulenchromatographie an Kieselgel [30 g, PE/EtOAc 10 : 1 (300 ml), dann 5 : 1, Säule 2 \times 20 cm] wurden 7 mg eines Gemisches des zweifach benzylierten Cyclodecenons **192b** (*vide infra*) und des 3-Benzylcyclodecenons **51b** im Verhältnis 1 : 2, 32 mg (43%) des 5-Benzylcyclodecenons **50b** und 15 mg (27%) des unbenzylierten Cyclodecenons **45b** erhalten.

Versuch 4: Der Alkohol **43b** (51 mg, 0.19 mmol) wurde in wasserfreiem THF (12 ml) bei -78 °C zunächst mit 18-Krone-6 (60 mg, 0.23 mmol) und KHMDS-Lösung (0.34 ml, 0.23 mmol, 15% in Toluol) und 25 min später mit Benzylbromid (20 μ l, 0.17 mmol) versetzt. Dann wurde 6 h lang bei -78 °C gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 12 und einer Säulenchromatographie an Kieselgel [30 g, PE/EtOAc 10 : 1 (300 ml), dann 5 : 1, Säule 2 \times 20 cm] wurden 12 mg (18%) des 3-Benzylcyclodecenons **191b**, 29 mg (43%) des 5-Benzylcyclodecenons **190b**, 3 mg (6%) des unbenzylierten Cyclodecenons **46b** und 13 mg (25%) des unbenzylierten Cyclodecenons **45b** erhalten.

Versuch 5: Eine Lösung aus dem Alkohol **43b** (198 mg, 0.738 mmol), aus 18-Krone-6 (293 mg,



1.11 mmol) und aus Benzylbromid (0.18 ml, 1.5 mmol) in wasserfreiem THF (25 ml) wurde bei -78 °C mit KHMDS-Lösung (1.67 ml, 1.11 mmol, 15%

in Toluol) versetzt, innerhalb von 4 h auf Raumtemp. erwärmt und weitere 13 h lang gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 12 und einer Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, PE/EtOAc 10 : 1, Säule 2 × 14 cm) wurden 55 mg (17%) (1*R**,2*S**,3*S**)-3,5-Dibenzyl-4-oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**192b**) ($R_f = 0.39$, PE/EtOAc 5 : 1) als farbloser Feststoff, Schmp. 113 °C, 89 mg (29%) eines farblosen Feststoffs ($R_f = 0.34$, PE/EtOAc 5 : 1), Schmelzbereich 93–107 °C, der aus (1*S**,2*S**,3*S**)-3,5-Dibenzyl-4-oxocyclodeca-(*E*)-9-en-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**52b**) und dem 3-Benzylcyclodecenon **51b** im Verhältnis 55 : 45 bestand, und 79 mg (30%) des 5-Benzylcyclodecenons **50b** erhalten. – **192b**: IR (KBr): $\nu = 2946 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2853 (C–H), 1740 (C=O), 1724 (C=O), 1688 (C=O), 1497, 1454, 1434, 1311, 1257, 1197, 1176, 1165, 1152, 1026, 971, 749, 741, 728, 700. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.30\text{--}1.44$ (m, 1 H, 7-H), 1.67–2.13 [m, 5 H, 6(7,8)-H], 2.45 (dd, $J = 9.2, J = 14.0$ Hz, 1 H, 1''-H*), 2.47 (dd, $J = 8.2, J = 14.1$ Hz, 1 H, 1'-H*), 2.82 (dd, $J = 4.0, J = 14.0$ Hz, 1 H, 1''-H*), 2.92 (dd, $J = 6.0, J = 14.1$ Hz, 1 H, 1'-H*), 3.41 (dd, $J = 4.4, J = 11.1$ Hz, 1 H, 1-H), 3.54–3.74 [m, 2 H, 3(5)-H], 3.69 (s, 3 H, CH₃), 3.70 (s, 3 H, CH₃), 3.82 (dd, $J = 4.4, J = 11.4$ Hz, 1 H, 2-H), 5.50 (dt, $J = 4.4, J = 11.2$ Hz, 1 H, 9-H), 5.70 (t, $J = 11.3$ Hz, 1 H, 10-H), 6.87–6.95 (m, 4 H, Ar-H), 7.14–7.28 (m, 6 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 22.42$ (–, C-6), 24.57 (–, C-8), 25.38 (–, C-7), 31.96 (–, C-1''*), 39.69 (–, C-1'*), 41.86 (+, C-1), 48.75 (+, C-2*), 48.97 (+, C-3*), 51.91 (+, CH₃), 52.08 (+, CH₃), 52.79 (+, C-5), 123.99 (+, C-10), 125.84 (+, Ar-C), 126.83 (+, Ar-C), 128.14 (+, Ar-C), 128.73 (+, Ar-C), 128.87 (+, Ar-C), 128.95 (+, Ar-C), 134.03 (+, C-9), 138.02 (C_{quart}, Ar-C), 140.05 (C_{quart}, Ar-C), 172.88 (C_{quart}, CO₂), 172.99 (C_{quart}, CO₂), 215.47 (C_{quart}, C-4). – MS (70 eV), m/z (%): 448 (62) [M⁺], 416 (62) [M⁺ – HOCH₃], 385 (21) [M⁺ – OCH₃ – HOCH₃], 357 (17) [M⁺ – C₇H₇], 325 (13) [M⁺ – HOCH₃ – C₇H₇], 297 (13) [M⁺ – HCO₂CH₃ – C₇H₇], 265 (11) [M⁺ – HCO₂CH₃ – HOCH₃ – C₇H₇], 236 (16) [M⁺ – 2 HCO₂CH₃ – C₇H₈], 180 (11), 176 (14), 131 (26), 91 (100) [C₇H₇⁺]. – C₂₈H₃₂O₅ (448.6): ber. C 74.98, H 7.19; gef. C 74.79, H 7.48. – **52b** (im Gemisch mit **51b**): IR (KBr): $\nu = 2949 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1738 (C=O), 1705 (C=O), 1496, 1436, 1249, 1196, 1155, 1084, 982, 743, 701. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): Die Signale der beiden Komponenten überlagern sich derart, daß keine Auswertung des Spektrums von **52b** möglich ist. Die Zusammensetzung des Gemisches wurde dadurch bestimmt, daß die Gesamtintensität der olefinischen Signale (2 H-Atome) in Relation zu einem zentrierten Multiplett (2 H, Ar-H, **52b**) bei $\delta = 6.82$ gesetzt wurde. – MS (70 eV), m/z (%): 448 (12) [M⁺], 416 (17) [M⁺ – HOCH₃], 357 (8) [M⁺ – C₇H₇], 297 (8) [M⁺ – HCO₂CH₃ – C₇H₇], 265 (7) [M⁺ – HCO₂CH₃ – HOCH₃ – C₇H₇], 241 (8), 176 (16), 131 (15), 91 (100) [C₇H₇⁺]. – C₂₈H₃₂O₅ (448.6).

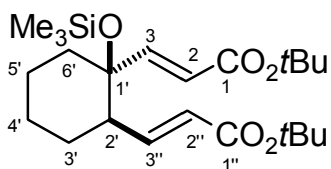
Versuch 6: Eine Lösung aus dem Alkohol **43b** (58 mg, 0.22 mmol), aus 18-Krone-6 (69 mg, 0.26 mmol) und aus Benzylbromid (51 μ l, 0.43 mmol) in wasserfreiem THF (10 ml) wurde bei –78 °C mit KHMDS-Lösung (0.39 ml, 0.26 mmol, 15% in Toluol) versetzt, innerhalb von 4 h auf Raumtemp. erwärmt und weitere 15.5 h lang gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 12 und einer Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, PE/EtOAc 7 : 1, Säule 2 × 14 cm) wurden 15 mg (19%) des 3-Benzylcyclodecenons **51b**, 29 mg (37%) des 5-Benzylcyclodecenons **50b** und 10 mg (17%) des unbenzylierten Cyclodecenons **45b** erhalten.

*Umlagerung von (E)-3-{1-Hydroxy-2-[(E)-2-methoxycarbonylphenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäuremethylester (**43b**) mit KHMDS und Benzylchlorid*: Eine Lösung aus dem Alkohol **43b** (185 mg,

0.690 mmol), aus 18-Krone-6 (273 mg, 1.03 mmol) und aus Benzylchlorid (0.16 ml, 1.4 mmol) in wasserfreiem THF (25 ml) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit KHMDS (1.56 ml, 1.03 mmol, 15% in Toluol) versetzt, innerhalb von 4 h auf Raumtemp. erwärmt und weitere 13 h lang gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 12 und einer Säulenchromatographie an Kieselgel [30 g, PE/EtOAc 10 : 1 (440 ml), dann 7 : 1 (460 ml), dann 5 : 1, Säule $2 \times 14\text{ cm}$] wurden 11 mg eines Gemisches des zweifach benzylierten Cyclodecenons **192b** und des 3-Benzylcyclodecenons **191b** im Verhältnis 1 : 9, 12 mg eines Gemisches des 5-Benzylcyclodecenons **50b** und des unbenzylierten Cyclodecenons **46b** im Verhältnis 2 : 1 und 10 mg (5%) eines Gemisches der unbenzylierten Cyclodecenone **45b** (74% Anteil) und **47b** (26% Anteil) erhalten.

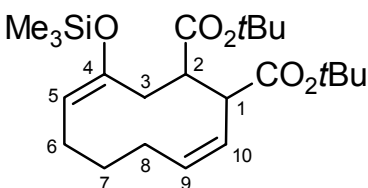
Allgemeine Arbeitsvorschrift für Umlagerungen von (E)-3-{1-Hydroxy-2-[(E)-2-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (43c) unter Abfang mit Trialkylsilylchloriden (AAV 14): Eine Lösung des Alkohols **43c** (71 mg, 0.20 mmol) in wasserfreiem THF (8 ml) wurde die angegebene Zeit lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 18-Krone-6 (79 mg, 0.30 mmol), KHMDS-Lösung (0.45 ml, 0.30 mmol, 15% in Toluol) und TMSCl (51 μl , 0.40 mmol) oder TBDMSCl (0.16 ml, 50% in Hexan, $d = 0.75\text{ g/ml}$, 0.40 mmol) umgesetzt. Dann wurde langsam ungekühltes EtOH (1 ml) zugegeben und die erwärmte Reaktionsmischung auf Et₂O und H₂O (je 40 ml) gegeben. Die wäßrige Phase wurde mit Et₂O (20 ml) reextrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid gereinigt.

Oxy-Cope-Umlagerungen in Gegenwart von TMSCl, Variante A: Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde zu einer Lösung



aus dem Alkohol **43c** (67 mg, 0.19 mmol), aus 18-Krone-6 (60 mg, 0.23 mmol) und aus TMSCl (36 μl , 0.28 mmol) in wasserfreiem THF (12 ml) KHMDS (0.34 ml, 0.23 mmol, 15% in Toluol) gegeben. Nach 80 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Reaktion gemäß AAV 14 gestoppt und aufgearbeitet. Eine Säulenchromatographie des Rückstands an Aluminiumoxid (30 g, 4% H₂O, PE/EtOAc 8 : 1, Säule $1.5 \times 17\text{ cm}$) ergab 7 mg (9%) (*E*)-3-{2-[(*E*)-2-tert-Butoxycarbonylethenyl]-1-trimethylsilyloxycyclohex-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (**194**) ($R_f = 0.29$, PE/EtOAc 30 : 1) als farbloses Öl, 3 mg (4%) 4-Oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbon-säuredi-*tert*-butylester (**45c**) ($R_f = 0.21$, PE/EtOAc 10 : 1) und 56 mg (84%) des Ausgangsmaterials **43c** ($R_f = 0.17$, PE/EtOAc 10 : 1). – **194**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.11$ [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 1.18–1.85 (m, 8 H, *c*Hex-H), 1.47 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 2.03 (m_c, 1 H, 2'-H), 5.64 (d, $J = 15.8\text{ Hz}$, 1 H, 2''-H*), 5.70 (d, $J = 15.8\text{ Hz}$, 1 H, 2-H*), 6.86 (d, $J = 15.8\text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 6.88 (dd, $J = 9.0$, $J = 15.8\text{ Hz}$, 1 H, 3''-H). – C₂₃H₄₀O₅Si (424.7).

Variante B: Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde zu einer Lösung aus dem Alkohol **43c** (61 mg, 0.17 mmol) und 18-Krone-6 (55 mg, 0.21 mmol) in THF (12 ml) KHMDS (0.31 ml, 0.21 mmol, 15% in Toluol) gegeben. Nach 35 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde TMSCl (33 μl , 0.26 mmol) zugefügt und die Lösung weitere 45 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 14 ergab eine Säulenchromatographie des Rückstands an Aluminiumoxid (30 g, 4% H₂O, PE/EtOAc 8 : 1, Säule $1.5 \times 17\text{ cm}$) 11 mg (15%) 4-Trimethylsilyl-



18-Krone-6 (55 mg, 0.21 mmol) in THF (12 ml) KHMDS (0.31 ml, 0.21 mmol, 15% in Toluol) gegeben. Nach 35 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde TMSCl (33 μl , 0.26 mmol) zugefügt und die Lösung weitere 45 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 14 ergab eine Säulenchromatographie des Rückstands an Aluminiumoxid (30 g, 4% H₂O, PE/EtOAc 8 : 1, Säule $1.5 \times 17\text{ cm}$) 11 mg (15%) 4-Trimethylsilyl-

oxycyclodeca-4,9-dien-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**195**) ($R_f = 0.31$, PE/EtOAc 30 : 1) als farbloses Öl, 30 mg (49%) des Cyclodecenons **45c** ($R_f = 0.24$, PE/EtOAc 10 : 1) und 13 mg (21%) des Ausgangsmaterials **43c** ($R_f = 0.18$, PE/EtOAc 10 : 1). – **195**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.23$ [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 1.18–1.57 (m, 3 H, *c*Dec-H), 1.44 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.45 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.91–2.28 (m, 4 H, *c*Dec-H), 2.51 (m_c, 1 H, 3-H*), 3.27–3.39 [m, 2 H, 1(2)-H*], 4.53 (dd, $J = 6.0$, $J = 10.7$ Hz, 1 H, 5-H), 5.52 (dt, $J = 4.5$, $J = 11.3$ Hz, 1 H, 9-H), 5.66 (m_c, 1 H, 10-H). – C₂₃H₄₀O₅Si (424.7).

Variante C: Eine Lösung des Alkohols **43c** (40 mg, 0.11 mmol) in THF (4 ml) wurde bei –78 °C mit 18-Krone-6 (60 mg, 0.23 mmol) und KH (9.0 mg, 0.22 mmol) versetzt, 20 min lang bei –78 °C und 10 min lang bei –30 °C gerührt. Anschließend wurde TMSCl (29 μl , 0.23 mmol) zugefügt und die Lösung weitere 15 min lang bei –30 °C gerührt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 14 wurden 38 mg (95%) des Cyclodecenons **45c** erhalten.

Oxy-Cope-Umlagerung in Gegenwart von TBDMSCl: Bei –78 °C wurde zu einer Lösung aus dem Alkohol **43c** (80 mg, 0.23 mmol) und 18-Krone-6 (90 mg, 0.34 mmol) in THF (15 ml) KHMDS (0.51 ml, 0.34 mmol, 15% in Toluol) gegeben. Nach 30 min wurde TBDMSCl (0.18 ml, 50% in Hexan, $d = 0.75$ g/ml, 0.45 mmol) zugesetzt und weitere 105 min lang bei –78 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde gemäß AAV 14 aufgearbeitet und ergab nach einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [30 g, 4% H₂O, PE/EtOAc 30 : 1 (370 ml), dann 25 : 1 (250 ml) dann 8 : 1, Säule 1.5 \times 17 cm] 17 mg (16%) eines Gemisches aus mindestens 6 verschiedenen silylierten Cyclodecenonen, 32 mg (40%) 4-Oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**45c**) und 20 mg (25%) des Ausgangsmaterials.

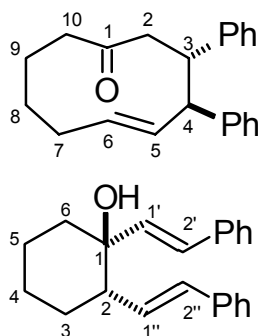
2.5.3. Umlagerungen des Phenyl-substituierten Dialkenylcyclohexanols

Versuche zur Oxy-Cope-Umlagerung von trans-(E,E)-1,2-Distyrylcyclohexanol (43a) unter hohem Druck, Variante A: Zu einer Lösung aus dem Alkohol **43a** (31 mg, 0.10 mmol) und 18-Krone-6 (40 mg, 0.15 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (6 ml) wurde bei –40 °C KHMDS (0.18 ml, 90 μmol , 0.5 M in Toluol) gegeben und die Reaktionsmischung innerhalb von 20 min auf Raumtemp. erwärmt. Dann wurden 3 ml der Lösung entnommen, in einen Teflonschlauch eingeschweißt und bei Raumtemp. 3 h lang einem Druck von 10 kbar ausgesetzt; der Rest der Lösung wurde 3 h lang bei normalem Druck gerührt. Die Reaktionsansätze wurden jeweils mit HOAc (0.1 ml) versetzt und auf NaHCO₃-Lösung und Et₂O (je 30 ml) gegeben. Die wäßrigen Phasen wurden mit Et₂O (30 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Die Reaktion unter hohem Druck ergab 18 mg eines Rückstands, der nach der Intensität der olefinischen Signale des Umlagerungsprodukts (2 Wasserstoffatome) in Relation zu der Gesamtintensität der aromatischen Signale (10 Wasserstoffatome) zu 45% *trans*-3,4-Diphenylcyclodeca-(*E*)-5-enon (**45a**) (*vide infra*) enthielt. Die Reaktion unter normalem Druck ergab 16 mg eines Rückstands, der das Cyclodecenon **45a** zu 60% enthielt. Hauptbestandteil der Rückstände war daneben das Ausgangsmaterial.

Variante B: Der Alkohol **45a** (31 mg, 0.10 mmol) wurde wie unter Variante A beschrieben mit 18-Krone-6 (40 mg, 0.15 mmol) und KHMDS (0.18 ml, 90 μmol , 0.5 M in Toluol) in wasserfreiem

THF (6 ml) umgesetzt. Die Reaktion unter hohem Druck ergab 16 mg eines Rückstands, der das Cyclodecenon **45a** zu 15% enthält. Die Reaktion unter normalem Druck ergab 15 mg eines Rückstands, der **45a** zu 25% enthält. Hauptbestandteil der Rückstände war daneben das Ausgangsmaterial.

trans-3,4-Diphenylcyclodeca-(*E*)-5-enon (**45a**) und *cis*-(*E,E*)-1,2-Distyrylcyclohexanol (**179a**):



Bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde zu einer Lösung aus *trans*-(*E,E*)-1,2-Distyrylcyclohexanol (**43a**) (47 mg, 0.15 mmol) und 18-Krone-6 (61 mg, 0.23 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (9 ml) KHMDS (0.28 ml, 0.14 mmol, 0.5 M in Toluol) gegeben. Anschließend wurde das Kühlbad entfernt und die Reaktionsmischung unter Rühren innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach weiteren 2 h bei Raumtemp. wurde HOAc (0.1 ml) zugefügt und das Gemisch auf NaHCO_3 -Lösung und Et_2O (je 60 ml) gegeben. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (40 ml) extrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (15 g, PE/ Et_2O 10 : 1, Säule $1.5 \times 18\text{ cm}$) ergab

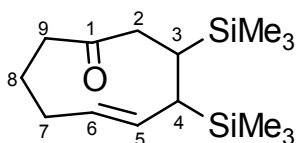
29 mg (62%) des Cyclodecenons **45a** ($R_f = 0.26$) als farblosen Feststoff, Schmp. $126\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 mg (21%) des Ausgangsmaterials **43a** ($R_f = 0.17$) und 4 mg (9%) des isomerisierten Alkohols **179a** ($R_f = 0.12$) als farbloses Öl. – **45a**: IR (KBr): $\nu = 3027\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2934 (C–H), 2898 (C–H), 2847 (C–H), 1697 (C=O), 1601, 1491, 1443, 1430, 1368, 1336, 1240, 1120, 1067, 985, 759, 743, 703, 694, 593, 558. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.41$ (m_c , 1 H, 8-H), 1.68–2.08 [m, 4 H, 7(8,9)-H], 2.20–2.32 (m, 1 H, 7-H), 2.38–2.49 [m, 2 H, 2(10)-H], 2.60 (ddd, $J = 1.5$, $J = 9.7$, $J = 16.3$ Hz, 1 H, 10-H), 2.96 (dd, $J = 11.3$, $J = 15.1$ Hz, 1 H, 2-H), 3.29 (t, $J = 11.3$ Hz, 1 H, 4-H), 3.90 (dt, $J = 1.7$, $J = 11.3$ Hz, 1 H, 3-H), 5.48 (m_c , 1 H, 5-H), 5.59 (ddd, $J = 3.6$, $J = 9.7$, $J = 15.2$ Hz, 1 H, 6-H), 6.99–7.14 (m, 10 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 22.40$ (–, C-9), 28.69 (–, C-8), 33.22 (–, C-7), 45.38 (–, C-10), 50.80 (–, C-2), 51.15 (+, C-3), 58.90 (+, C-4), 125.95 (+, Ar-C), 126.01 (+, Ar-C), 127.54 (+, 2 Ar-C), 128.02 (+, Ar-C), 128.12 (+, Ar-C), 129.33 (+, C-5), 138.17 (+, C-6), 141.74 (C_{quart} , Ar-C), 142.98 (C_{quart} , Ar-C), 210.06 (C_{quart} , C-1). – MS (70 eV), m/z (%): 304 (61) [M^+], 213 (3), 200 (47), 179 (3), 156 (100), 143 (14), 129 (31), 115 (19), 104 (61), 91 (32) [C_7H_7^+]. – $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}$ (304.4): ber. C 86.80, H 7.95; gef. C 86.56, H 7.92. – **179a**: IR (Film): $\nu = 3446\text{ cm}^{-1}$ (O–H), 3025 (C–H), 2930 (C–H), 2856 (C–H), 1598, 1494, 1448, 1261, 1154, 1027, 968, 746, 692. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.34$ – 2.00 [m, 8 H, 3(4,5,6)-H], 2.09 (bs, 1 H, OH), 2.38 (m_c , 1 H, 2-H), 6.08 (dd, $J = 9.3$, $J = 15.8$ Hz, 1 H, 1''-H), 6.52 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, 2''-H), 6.72 [s, 2 H, 1'(2')-H], 7.18–7.43 (m, 10 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten^[24i] überein. – DCI-MS (NH_3), m/z (%): 930 (1) [$3\text{ M} + \text{NH}_4^+$], 626 (90) [$2\text{ M} + \text{NH}_4^+$], 322 (100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 305 (14) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}$ (304.4).

Test auf Reversibilität der Bildung von trans-3,4-Diphenylcyclodeca-(*E*)-5-enon (**45a**): Zu einer Lösung aus dem Cyclodecenons **45a** (40 mg, 0.13 mmol) und 18-Krone-6 (52 mg, 0.20 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (7 ml) wurde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ KHMDS (0.26 ml, 0.13 mmol, 0.5 M in Toluol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt und weitere

60 min lang gerührt. Dann wurde HOAc (0.1 ml) zugefügt, das Gemisch auf NaCl-Lösung und Et₂O (je 60 ml) gegeben und die wäßrige Phase mit Et₂O (40 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (17 g, PE/Et₂O 10 : 1, Säule 1.5 × 21 cm) ergab 25 mg (63%) des Ausgangsmaterials **45a**, 10 mg (25%) *trans*-(*E,E*)-1,2-Distyrylcyclohexanol (**43a**) und 4 mg (10%) *cis*-(*E,E*)-1,2-Distyrylcyclohexanol (**179a**).

2.5.4. Umlagerungen der Silyl-substituierten Dialkenylcycloalkanole

*Versuche zur Umlagerung von 1,2-Bis[(*E*)-2-trimethylsilyl]ethenyl]cyclopentanol (**42d**), Variante A:*



Zu einer Lösung aus dem Alkohol **42d** (17 mg, 60 μmol) und 18-Krone-6 (24 mg, 91 μmol) in wasserfreiem Acetonitril (6 ml) wurde bei –35 °C KHMDS (0.24 ml, 0.12 mmol, 0.5 M in Toluol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt und unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle 5 d lang gerührt. Das Gemisch wurde auf NH₄Cl-Lösung und Et₂O (je 40 ml) gegeben und die wäßrige Phase mit Et₂O (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Es ergaben sich 16 mg eines farblosen Öls (*R*_f = 0.36, PE/EtOAc 25 : 1), das nach der Intensität der olefinischen Signale im ¹H-NMR-Spektrum das Ausgangsmaterial und 3,4-Bistrimethylsilylcyclopentona-(*E*)-5-enon (**44d**) im Verhältnis 3 : 1 enthielt. Versuche zur chromatographischen Trennung an Kieselgel blieben erfolglos. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.16–2.34 [m, 4 H, 2(9)-H], 5.10 (ddd, *J* = 5.0, *J* = 9.6, *J* = 15.3 Hz, 1 H, 6-H), 5.37 (dd, *J* = 10.7, *J* = 15.3 Hz, 1 H, 5-H). Die übrigen Signale wurden von den Signale des Alkohols überdeckt.

Variante B: Zu einer Lösung aus dem Alkohol **42d** (10 mg, 35 μmol) und 18-Krone-6 (19 mg, 72 μmol) in wasserfreiem THF (5 ml) wurde bei –78 °C KHMDS (64 μl, 42 μmol, 15% in Toluol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 min lang bei –78 °C und 30 min lang bei –35 °C gerührt. Da laut DC nur Ausgangsmaterial vorlag, wurde nochmals KHMDS (0.15 ml, 99 μmol, 15% in Toluol) zugesetzt und 35 min lang bei –35 °C und 60 min lang bei 0 °C gerührt. Dann wurde 3 h lang bei Raumtemp. gerührt, anschließend EtOH (1 ml) zugegeben und gemäß Variante A aufgearbeitet. Man erhielt 9 mg eines farblosen Öls, das laut DC und ¹H-NMR-Spektrum weder das Ausgangsmaterial noch ein Umlagerungsprodukt enthielt.

Variante C: Der Alkohol **42d** (10 mg, 35 μmol) wurde in wasserfreiem THF (5 ml) gelöst und bei –78 °C mit 18-Krone-6 (19 mg, 72 μmol) und KH (2.8 mg, 70 μmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 20 min lang bei –78 °C und 30 min lang bei –35 °C gerührt. Da laut DC nur Ausgangsmaterial vorlag, wurde nochmals KH (6.0 mg, 0.15 mmol) zugesetzt und 35 min lang bei –35 °C, 60 min lang bei 0 °C und 18 h lang bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde EtOH (1 ml) zugegeben und gemäß Variante A aufgearbeitet. Man erhielt 9 mg (90%) des Ausgangsmaterials.

*Versuche zur Umlagerung von 1,2-Bis[(*E*)-2-trimethylsilyl]ethenyl]cyclohexanol (**43d**), Variante A:* Zu einer Lösung aus dem Alkohol **43d** (17 mg, 57 μmol) und 18-Krone-6 (23 mg, 87 μmol) in wasserfreiem Acetonitril (4 ml) wurde bei –40 °C KHMDS (0.10 ml, 50 μmol, 0.5 M in Toluol) gege-

ben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt und 50 min lang gerührt. Da laut DC nur Edukt vorlag, wurde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ nochmals KHMDS (0.10 ml, 50 μmol , 0.5 M in Toluol) zugegeben, innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt und 22 h lang gerührt. Das Gemisch wurde auf NH_4Cl -Lösung und Et_2O (je 40 ml) gegeben und die wäßrige Phase mit Et_2O (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. konzentriert. Es ergaben sich 16 mg (94%) leicht verunreinigten Ausgangsmaterials.

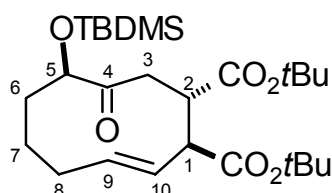
Variante B: Der Alkohol **43d** (17 mg, 57 μmol) wurde in wasserfreiem THF (5 ml) gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 18-Krone-6 (30 mg, 0.11 mmol) und KH (18 mg, 0.45 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 90 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 90 min lang bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h lang bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 15 h lang bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde EtOH (1 ml) zugegeben und gemäß Variante A aufgearbeitet. Man erhielt 15 mg (88%) des Ausgangsmaterials.

Variante C: Zu einer Lösung aus dem Alkohol **43d** (17 mg, 57 μmol) und 18-Krone-6 (30 mg, 0.11 mmol) in wasserfreiem THF (5 ml) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ KHMDS (0.35 ml, 0.23 mmol, 15% in Toluol) gegeben und 90 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 90 min lang bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 4 h lang bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann wurde nochmals KHMDS (0.35 ml, 0.23 mmol, 15% in Toluol) zugesetzt und 15 h lang bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde EtOH (1 ml) zugegeben und gemäß Variante A aufgearbeitet. Man erhielt 14 mg (82%) leicht verunreinigten Ausgangsmaterials.

Versuch zur Umlagerung von 1,2-Bis[(E)-2-triphenylsilylethenyl]cyclohexanol (43g): Zu einer Lösung aus dem Alkohol **43g** (19 mg, 28 μmol) und 18-Krone-6 (11 mg, 42 μmol) in wasserfreiem Acetonitril (4 ml) und wasserfreiem Toluol (1 ml) wurde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ KHMDS (0.11 ml, 55 μmol , 0.5 M in Toluol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt, 20.5 h lang gerührt und dann auf NH_4Cl -Lösung und Et_2O (je 40 ml) gegeben. Die wäßrige Phase wurde mit Et_2O (20 ml) extrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. konzentriert. Der Rückstand enthielt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Ausgangsmaterial und Zersetzungsprodukte, jedoch kein Umlagerungsprodukt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (12 g, PE/EtOAc 25 : 1, Säule $1.5 \times 14\text{ cm}$) ergab 6 mg (32%) des Ausgangsmaterials **43g**.

2.5.5. Umlagerungen der Dialkenylcyclohexandiole

Versuche zur Darstellung von (1S,2S*,5R*)-5-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-4-oxocyclodeca-(E)-9-en-1,2-dicarbonsäuredi-tert-butylester (196), Variante A:* Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde zu einer Lösung aus (E)-3-{2-[(E)-2-tert-Butoxycarbonylethenyl]-6-(tert-butyldimethylsilyloxy)-1-hydroxycyclohex-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (**161**) (14 mg, 29 μmol) und 18-Krone-6 (8.0 mg, 30 μmol) in THF (3 ml) KHMDS (58 μl , 29 μmol , 0.5 M in Toluol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 2 h lang bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann wurde HOAc (0.1 ml) zugefügt und nach AAV 12 mit NaHCO_3 -Lösung statt NH_4Cl -Lösung aufgearbeitet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und das Dünnschichtchromatogramm des Rohprodukts zeigt



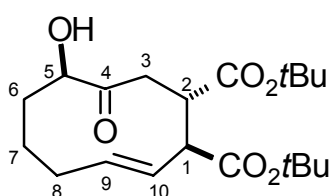
ten nur Spuren des Cyclodecenons **196**, geringe Mengen des Ausgangsmaterials und weitere Produkte.

Variante B: Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde zu einer Lösung aus **161** (14 mg, 29 μmol) und 18-Krone-6 (15 mg, 57 μmol) in THF (3 ml) KH (2.3 mg, 57 μmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 3 h lang bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann gemäß Variante A aufgearbeitet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und das Dünnschichtchromatogramm des Rohprodukts zeigten nur Spuren des Cyclodecenons **196**, geringe Mengen des Ausgangsmaterials und weitere Produkte.

Variante C: Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde zu einer Lösung aus **161** (8.0 mg, 17 μmol) und 18-Krone-6 (4.0 mg, 15 μmol) in wasserfreiem Acetonitril (2 ml) KHMDS (35 μl , 18 μmol , 0.5 M in Toluol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min lang bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann gemäß Variante A aufgearbeitet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und das Dünnschichtchromatogramm des Rohprodukts zeigten nur Spuren des Cyclodecenons **196** und des Ausgangsmaterials sowie weitere Produkte.

Eine Säulenchromatographie der vereinigten Rohprodukte aus den beschriebenen Umlagerungsversuchen an Kieselgel (12 g, PE/EtOAc 20 : 1, Säule $1.5 \times 14\text{ cm}$) ergab 4 mg (11%) des Cyclodecenons **196** ($R_f = 0.33$, PE/EtOAc 15 : 1) als farbloses Öl und 10 mg (28%) der Ausgangsverbindung ($R_f = 0.26$, PE/EtOAc 15 : 1). – IR (Film): $\nu = 2930\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2857 (C–H), 1727 (C=O), 1472, 1392, 1367, 1257, 1150, 1077, 1005, 983, 837, 777. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.05$ (s, 6 H, CH_3), 0.89 [bs, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.21–2.18 [m, 6 H, 6(7,8)-H], 1.43 [s, 9 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 1.44 [s, 9 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 2.54–2.92 [m, 2 H, 3-H], 3.24–3.55 [m, 2 H, 1(2)-H], 3.84–3.98 (m, 1 H, 5-H), 5.02–5.25 (m, 1 H, 10-H), 5.26–5.42 (m, 1 H, 9-H). – DCI-MS (NH_3), m/z (%): 982 (4) [$2\text{ M} + \text{NH}_4^+$], 517 (19) [$\text{M} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$], 500 (100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 483 (29) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{Si}$ (482.7).

Versuche zur Darstellung von (1S,2S*,5R*)-5-Hydroxy-4-oxocyclodeca-(E)-9-en-1,2-dicarbonsäure-tert-butylester (197), Variante A:* Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde zu einer Lösung aus (E)-3-[1,6-Dihydroxy-2-[(E)-2-tert-butoxycarbonyl-ethenyl]-cyclohex-1-yl]acrylsäure-tert-butylester (**162**) (79 mg, 0.21 mmol) und 18-Krone-6 (85 mg, 0.32 mmol) in THF (20 ml) KHMDS (0.64 ml, 0.32 mmol, 0.5 M in Toluol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann nochmals mit KHMDS (0.32 ml, 0.16 mmol, 0.5 M in Toluol) versetzt. Nach weiteren 30 min wurde HOAc (0.1 ml) zugefügt und nach AAV 12 mit NaHCO_3 -Lösung statt NH_4Cl -Lösung aufgearbeitet. Eine Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (30 g, PE/EtOAc 3 : 1, Säule $2 \times 20\text{ cm}$) ergab 25 mg (32%) des Cyclodecenons **197** ($R_f = 0.39$) als farblosen Feststoff, Schmp. $103\text{ }^{\circ}\text{C}$, und 24 mg (30%) der Ausgangsverbindung ($R_f = 0.26$). – IR (KBr): $\nu = 3479\text{ cm}^{-1}$ (O–H), 2979 (C–H), 2933 (C–H), 1727 (C=O), 1455, 1393, 1368, 1258, 1150, 1020, 982, 917, 846, 803, 733. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40$ – 1.69 [m, 2 H, 7(8)-H*], 1.44 [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.74–1.83 (m, 1 H, 8-H), 1.98 (m_c , 2 H, 6-H*), 2.17 (m_c , 1 H, 7-H), 2.43 (d, $J = 17.3\text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 2.74 (dd, $J = 10.8$, $J = 17.3\text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 3.07 (t, $J = 10.6\text{ Hz}$, 1 H, 1-H), 3.36 (m_c , 1 H, OH), 3.68 (m_c , 1 H, 2-H), 4.20 (m_c , 1 H, 5-H), 5.10 (m_c , 1 H, 10-H), 5.53 (m_c , 1 H, 9-H). – DCI-MS (NH_3), m/z (%): 754 (6) [$2\text{ M} + \text{NH}_4^+$], 403 (65) [$\text{M} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$], 386 (100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$]. – MS (70 eV), m/z (%): 312



(<1) $[M^+ - C_4H_8]$, 294 (<1) $[M^+ - H_2O - C_4H_8]$, 256 (6) $[M^+ - 2 C_4H_8]$, 239 (10) $[M^+ - C_4H_8 - OC_4H_9]$, 212 (6), 193 (6), 156 (7), 57 (100) $[C_4H_9^+]$. - $C_{20}H_{32}O_6$ (368.5): ber. C 65.19, H 8.75; gef. C 65.47, H 8.58.

Variante B: Eine Lösung des Alkohols **162** (11 mg, 30 μ mol) in wasserfreiem Acetonitril (3 ml) wurde bei -35°C mit 18-Krone-6 (12 mg, 45 μ mol) und KHMDS (90 μ l, 45 μ mol, 0.5 M in Toluol) versetzt und 30 min lang gerührt. Anschließend wurde nochmals KHMDS (90 μ l, 45 μ mol, 0.5 M in Toluol) zugefügt und die Lösung weitere 15 min lang bei -35°C gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter Variante A beschrieben wurde ein Rückstand erhalten, der neben dem Ausgangsmaterial und Zersetzungsprodukten nur Spuren des Cyclodecenons **197** enthielt.

Variante C: Eine Lösung des Alkohols **162** (13 mg, 35 μ mol) in THF (4 ml) wurde bei -78°C mit 18-Krone-6 (19 mg, 72 μ mol) und KH (3.0 mg, 75 μ mol) versetzt und 70 min lang bei -35°C gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter Variante A beschrieben ergab eine Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (10 g, PE/EtOAc 3 : 1, Säule 1.5×12 cm) 3 mg (23%) des Cyclodecenons **197** und 6 mg (46%) der Ausgangsverbindung ($R_f = 0.26$).

*Versuche zur Darstellung von (E)-3-{6-[(E)-2-tert-Butoxycarbonylethenyl]-2-ethoxy-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (**198**), Versuch 1:* Eine Lösung aus (E)-3-{6-[(E)-2-tert-Butoxycarbonylethenyl]-2-hydroxy-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-tert-butylester (**146**) (54 mg, 0.15 mmol) in wasserfreiem Et_2O (10 ml) wurde bei Raumtemp. mit NaH (6.5 mg, 0.16 mmol, 60% Suspension in Mineralöl) versetzt und 30 min lang gerührt. Dann wurde $\text{BF}_4 \cdot \text{OEt}_3$ (42 mg, 0.22 mmol) zugegeben und weitere 15 min lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Et_2O und NaCl-Lösung (je 40 ml) gegeben und die wäßrige Phase mit Et_2O (30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. konzentriert. Man erhielt 52 mg (96%) des Ausgangsmaterials.

Versuch 2: Eine Lösung aus dem Alkohol **146** (50 mg, 0.14 mmol) und 18-Krone-6 (43 mg, 0.16 mmol) in wasserfreiem Et_2O (10 ml) wurde bei 0°C mit „Öl-freiem“ KH (7 mg, 0.2 mmol) versetzt. Nach 10 min wurde $\text{BF}_4 \cdot \text{OEt}_3$ (39 mg, 0.21 mmol) zugegeben und weitere 15 min lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde wie in Versuch 1 beschrieben aufgearbeitet und ergab 46 mg eines farblosen Öls, das überwiegend aus der Ausgangsverbindung bestand, daneben aber auch mehrere nicht identifizierte Produkte und Spuren eines Ethylethers enthielt.

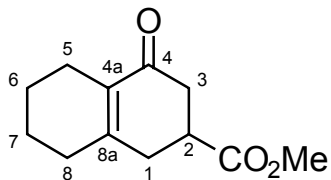
2.6. Umsetzungen der 2-Methoxy-1,3,5-hexatriene

2.6.1. Synthese von Bicyclo[4.4.0]decenonen durch Elektrocyclisierungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Elektrocyclisierung der 2-Methoxy-1,3,5-hexatriene (AAV 15): In einer dickwandigen Pyrexflasche mit Schraubverschluß wurden das jeweilige Hexatrien (**114b,c,k,l**) (0.20 mmol) und NEt_3 (0.1 ml, 0.7 mmol) in wasserfreiem Decalin (10 ml) gelöst und die Lösung 15 min lang im Ultraschallbad durch Einleitung von Stickstoff begast. Dann wurde die Flasche verschlossen und das Reaktionsgemisch für die angegebene Zeit bei der jeweiligen Temperatur gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde wie im Einzelnen angegeben hydrolysiert und auf Et_2O

und NaHCO₃ (je 50 ml) gegeben. Die wäßrige Phase wurde mit Et₂O (40 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Der Diethylether wurde i. Vak. abgetrennt und die resultierende Lösung durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt.

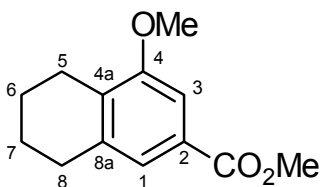
4-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (201b), Variante A: Gemäß



AAV 15 wurden (*E*)-3-[2-(1-Methoxyethenyl)cyclohex-1-enyl]acrylsäuremethylester (**114b**) (55 mg, 0.25 mmol) und NEt₃ (0.1 ml, 0.7 mmol) in wasserfreiem Decalin (10 ml) 1 h lang bei 215 °C umgesetzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde zur Hydrolyse mit einem Gemisch aus Et₂O (5 ml), EtOH (4.5 ml) und konz. HCl (0.5 ml) ver-

setzt und 5 min lang bei Raumtemp. gerührt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel [10 g, PE (100 ml), dann PE/Et₂O 7 : 1, Säule 1.5 × 12 cm] ergab 49 mg (95%) des Ketons **201b** (*R*_f = 0.15, PE/EtOAc 10 : 1) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2931 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1737 (C=O), 1667 (C=O), 1636 (C=C), 1438, 1390, 1288, 1260, 1249, 1197, 1176. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.47\text{--}1.70$ [m, 4 H, 6(7)-H], 2.18 [m_c, 4 H, 5(8)-H], 2.46–2.71 [m, 4 H, 1(3)-H], 2.93–3.09 (m, 1 H, 2-H), 3.68 (s, 3 H, CH₃). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.82$ [–, C-5*(6*,7*)], 31.52 (–, C-8*), 33.24 (–, C-1*), 39.20 (+, C-2), 39.28 (–, C-3*), 52.04 (+, CH₃), 132.28 (C_{quart}, C-4a), 154.57 (C_{quart}, C-8a), 173.69 (C_{quart}, CO₂), 196.47 (C_{quart}, C-4). – MS (70 eV), *m/z* (%): 208 (35) [M⁺], 177 (6) [M⁺ – OCH₃], 149 (100) [M⁺ – CO₂CH₃], 131 (3), 122 (9), 107 (21), 79 (14). – C₁₂H₁₆O₃ (208.3): ber. C 69.21, H 7.74; gef. C 69.28, H 7.81.

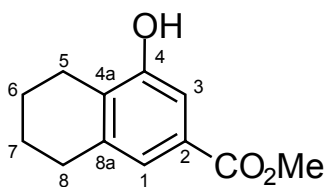
Variante B: Das Hexatrien **114b** (28 mg, 0.13 mmol) und NEt₃ (0.1 ml, 0.7 mmol) wurden in wasserfreiem Xylol (10 ml) gelöst; die Lösung wurde 1 h lang durch Ein-



leitung von Argon begast und anschließend 22 h lang unter Rückfluß gerührt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde mit einem Gemisch aus Et₂O (10 ml), EtOH (3.6 ml) und konz. HCl (0.4 ml) versetzt und 15 min lang bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung entsprechend

AAV 15 und einer Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (5 g, PE/EtOAc 8 : 1, Säule 1.5 × 6 cm) wurden 15 mg (54%) 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (**205b**) (*R*_f = 0.35, PE/Et₂O 10 : 1) als farbloses Öl, 4 mg (15%) (*E*)-3-(2-Acetylcyclohex-1-enyl)acrylsäuremethylester (**207b**) (*vide infra*) (*R*_f = 0.18, PE/Et₂O 10 : 1) und 5 mg (19%) des Ketons **201b** (*R*_f = 0.14, PE/Et₂O 10 : 1) erhalten. – **205b**: IR (Film): $\nu = 2932 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1720 (C=O), 1350, 1290, 1234, 1104, 768. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.77$ [m_c, 4 H, 6(7)-H], 2.66 (m_c, 2 H, 5-H*), 2.77 (m_c, 2 H, 8-H*), 3.85 (s, 3 H, CH₃), 3.89 (s, 3 H, CH₃), 7.28 (m_c, 1 H, 3-H*), 7.41 (m_c, 1 H, 1-H*). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 22.39$ (–, C-6*), 22.53 (–, C-7*), 23.42 (–, C-8*), 29.55 (–, C-5*), 51.95 (+, CO₂CH₃), 55.35 (+, OCH₃), 107.15 (+, C-3), 122.96 (+, C-1), 127.43 (C_{quart}, C-2), 131.68 (C_{quart}, C-4a), 148.38 (C_{quart}, C-8a), 157.19 (C_{quart}, C-4), 167.45 (C_{quart}, CO₂). – MS (70 eV), *m/z* (%): 220 (7) [M⁺], 205 (27) [M⁺ – CH₃], 189 (10) [M⁺ – OCH₃], 161 (100) [M⁺ – CO₂CH₃], 146 (19) [M⁺ – CO₂CH₃ – CH₃], 128 (20), 115 (17), 91 (11). – C₁₃H₁₆O₃ (220.3): ber. C 70.89, H 7.32; gef. C 70.77, H 7.59.

Variante C: Das Hexatrien **114b** (54 mg, 0.24 mmol) und NEt₃ (0.20 ml, 1.4 mmol) wurden in wasserfreiem Xylol (20 ml) gelöst und 22.5 h lang unter Rückfluß gerührt. Dann wurde DDQ (60 mg, 0.26 mmol) zugesetzt und nochmals 15 min lang auf Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktions-

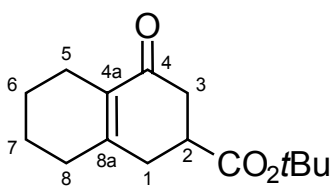


gemischt wurde filtriert, der Rückstand mit Et₂O (30 ml) gewaschen und das Filtrat i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel [30 g, PE/Et₂O 10 : 1 (440 ml), dann PE/EtOAc 8 : 1, Säule 2 × 20 cm] ergab 30 mg (56%) des Aromaten **205b** ($R_f = 0.57$, PE/EtOAc 10 : 1), 5 mg (9%) des Ausgangsmaterials ($R_f = 0.51$, PE/EtOAc 10 : 1), 7 mg (14%) 4-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-

naphthalin-2-carbonsäuremethylester (**206b**) ($R_f = 0.20$, PE/EtOAc 10 : 1) als farbloses Öl und 7 mg (14%) des Ketons **207b** ($R_f = 0.15$, PE/EtOAc 10 : 1). – **206b**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.81$ [m_c , 4 H, 6(7)-H], 2.72 (m_c , 2 H, 5-H*), 2.81 (m_c , 2 H, 8-H*), 3.92 (s, 3 H, CH₃), 5.16 (bs, 1 H, OH), 7.28 (m_c , 1 H, 3-H*), 7.38 (m_c , 1 H, 1-H*). – C₁₂H₁₄O₃ (206.2).

Variante D: In einer Kugelrohrapparatur wurde das Hexatrien **114b** (29 mg, 0.13 mmol) bei einem Druck von 20 Torr auf 220 °C erhitzt, wobei die Substanz langsam verdampfte und außerhalb des Ofens kondensierte. Nach 90 min wurde die Apparatur gekühlt und mit Et₂O (15 ml) gespült. Die Lösung wurde mit einem Gemisch aus Et₂O (10 ml), EtOH (3.6 ml) und konz. HCl (0.4 ml) versetzt und 10 min lang bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung entsprechend AAV 15 und einer Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (20 g, PE/EtOAc 8 : 1, Säule 2 × 13 cm) wurden 2 mg (7%) des Aromaten **205b**, 2 mg (7%) des Ketons **207b** und 17 mg (63%) des Ketons **201b** erhalten.

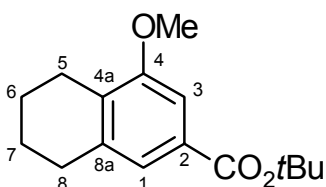
4-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin-2-carbonsäure-*tert*-butylester (**201c**), *Variante A*: Ent-



sprechend AAV 15 wurden (*E*)-3-[2-(1-Methoxyethenyl)cyclohex-1-enyl]acrylsäure-*tert*-butylester (**114c**) (600 mg, 2.27 mmol) und NEt₃ (0.30 ml, 2.15 mmol) in wasserfreiem Decalin (30 ml) 80 min lang bei 215 °C umgesetzt. Zur Hydrolyse wurde mit *tert*-Butanol (15 ml) und 2 N HCl (3 ml) versetzt und 10 min lang bei Raumtemp. gerührt. Eine

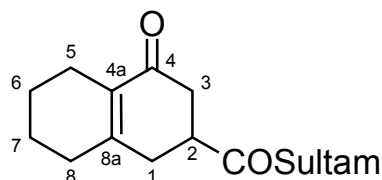
Säulenchromatographie an Kieselgel [75 g, PE (200 ml), dann PE/EtOAc 10 : 1, Säule 3 × 22 cm] ergab 531 mg (93%) des Ketons **201c** ($R_f = 0.35$, PE/Et₂O 3 : 1) als farblosen Feststoff, Schmp. 31 °C. – IR (KBr): $\nu = 2981$ cm⁻¹ (C–H), 2934 (C–H), 2857 (C–H), 1719 (C=O), 1668 (C=O), 1637 (C=C), 1439, 1377, 1368, 1321, 1287, 1264, 1239, 1204, 1158, 1000, 853, 789, 759, 658. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.40$ [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.52–1.70 [m, 4 H, 6(7)-H], 2.16 [m_c , 4 H, 5(8)-H], 2.41–2.65 [m, 4 H, 1(3)-H], 2.81–2.93 (m, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.86$ (–, C-7*), 21.89 [–, C-5*(6*)], 27.89 [+ , C(CH₃)₃], 31.60 (–, C-8*), 33.47 (–, C-1*), 39.61 (–, C-3*), 40.31 (+, C-2), 80.94 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 132.20 (C_{quart}, C-4a), 154.62 (C_{quart}, C-8a), 172.55 (C_{quart}, CO₂), 196.92 (C_{quart}, C-4). – MS (70 eV), m/z (%): 250 (<1) [M⁺], 194 (24) [M⁺ – C₄H₈], 177 (14) [M⁺ – OC₄H₉], 149 (100) [M⁺ – CO₂C₄H₉], 122 (10), 107 (35), 79 (17), 57 (49) [C₄H₉⁺]. – C₁₅H₂₂O₃ (250.3): ber. C 71.97, H 8.86; gef. C 71.89, H 8.69.

Variante B: Das Hexatrien **114c** (83 mg, 0.31 mmol) und NEt₃ (0.1 ml, 0.7 mmol) wurden in wasserfreiem Xylol (30 ml) gelöst; die Lösung wurde 1 h lang durch Einleitung von Stickstoff begast und anschließend 39 h lang unter Rückfluß gerührt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde i. Vak. konzentriert und durch eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [65 g,



3% H₂O, PE/Et₂O 20 : 1 (300 ml), dann 10 : 1 (300 ml), dann 3 : 1, Säule 2 × 20 cm] gereinigt. Man erhielt 28 mg (34%) 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure-*tert*-butylester (**205c**) ($R_f = 0.63$, Aluminiumoxid, PE/Et₂O 10 : 1) als farblosen Feststoff, Schmp. 57 °C, 4 mg (5%) des Ausgangsmaterials ($R_f = 0.49$, Aluminiumoxid, PE/Et₂O 10 : 1) und 8 mg eines Gemisches ($R_f = 0.10$, Aluminiumoxid, PE/Et₂O 10 : 1), das Spuren der Ketone **201c** und **207c** enthält. – **205c**: IR (KBr): $\nu = 2933\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1710 (C=O), 1583, 1452, 1417, 1391, 1367, 1349, 1294, 1240, 1159, 1103, 1064, 1004, 965, 942, 896, 852, 802, 769. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.59$ [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.77 [m_c, 4 H, 6(7)-H], 2.66 (m_c, 2 H, 5-H*), 2.77 (m_c, 2 H, 8-H*), 3.85 (s, 3 H, CH₃), 7.26 (m_c, 1 H, 3-H*), 7.34 (m_c, 1 H, 1-H*). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 22.48$ (–, C-6*), 22.63 (–, C-7*), 23.40 (–, C-8*), 28.19 [+ , C(CH₃)₃], 29.64 (–, C-5*), 55.30 (+, CH₃), 80.68 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 107.10 (+, C-3), 122.71 (+, C-1), 129.37 (C_{quart}, C-2), 131.09 (C_{quart}, C-4a), 138.17 (C_{quart}, C-8a), 157.15 (C_{quart}, C-4), 166.23 (C_{quart}, CO₂). – DCI-MS (NH₃), m/z (%): 280 (100) [M + NH₄⁺], 263 (22) [M + H⁺], 224 (78) [M – C₄H₈ + NH₄⁺]. – C₁₆H₂₂O₃ (262.3): ber. C 73.25, H 8.45; gef. C 73.17, H 8.41.

2-[[*(7S)*-10,10-dimethyl-5,5-dioxo-5-thia-4-azatricyclo[5.2.1.0^{3,7}]dec-4-yl]carbonyl]-4-oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin (**2011**): Gemäß AAV 15 wurden

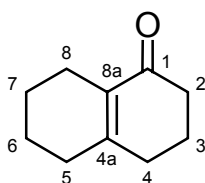


(*E*)-3-[2-(1-Methoxyethenyl)cyclohex-1-enyl]-1-[[*(7S)*-10,10-dimethyl-5,5-dioxo-5-thia-4-azatricyclo[5.2.1.0^{3,7}]dec-4-yl]prop-2-enon (**114I**) (78 mg, 0.19 mmol) und NEt₃ (0.1 ml, 0.7 mmol) in wasserfreiem Decalin (10 ml) 40 min lang bei 225 °C umgesetzt.

Zur Hydrolyse wurde mit einem Gemisch aus Et₂O (7.5 ml), EtOH (7.5 ml) und 2 N HCl (1 ml) versetzt und 15 min lang bei Raumtemp. gerührt. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (22 g, PE/EtOAc 4 : 1, Säule 2 × 14 cm) ergab 32 mg (42%) eines Diastereomers von **2011** ($R_f = 0.26$) als farblosen Feststoff, Zersetzung bei 207 °C, und 22 mg (29%) des anderen Diastereomers von **2011** ($R_f = 0.18$) als farbloses Öl. – Diastereomer I: $[\alpha]_D^{20} = -133.0$ ($c = 0.900$, CHCl₃). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.97$ (s, 3 H, CH₃), 1.16 (s, 3 H, CH₃), 1.32–1.47 (m, 2 H, CH₂), 1.48–1.77 [m, 4 H, 6(7)-H], 1.86 (m_c, 3 H, CH, CH₂), 2.00–2.12 (m, 2 H, CH₂), 2.12–2.24 [m, 4 H, 5(8)-H], 2.28–2.76 [m, 4 H, 1(3)-H], 3.43 (d, $J = 13.7$ Hz, 1 H, CH₂SO₂), 3.52 (d, $J = 13.7$ Hz, 1 H, CH₂SO₂), 3.68 (m_c, 1 H, 2-H), 3.89 (m_c, 1 H, CHN). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 19.79$ (+, CH₃), 20.82 (+, CH₃), 21.86 [–, C-5*(6*,7*)], 26.40 (–, CH₂), 31.61 (–, C-8*), 32.19 (–, CH₂), 32.76 (–, C-1*), 38.32 (–, CH₂), 40.20 (–, C-3*), 40.81 (+, C-2), 44.50 (+, CH), 47.77 [C_{quart}, C(CH₃)₂], 48.49 (C_{quart}, CCH₂S), 53.01 (–, CCH₂S), 65.06 (+, CHN), 131.93 (C_{quart}, C-4a), 154.92 (C_{quart}, C-8a), 172.59 (C_{quart}, CON), 195.65 (C_{quart}, C-4). – Diastereomer II: IR (Film): $\nu = 2937\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1691 (C=O), 1665 (C=O), 1636 (C=C), 1437, 1383, 1331, 1273, 1239, 1210, 1165, 1134, 1065, 991, 764, 734. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.98$ (s, 3 H, CH₃), 1.16 (s, 3 H, CH₃), 1.31–1.46 (m, 2 H, CH₂), 1.47–1.76 [m, 4 H, 6(7)-H], 1.89 (m_c, 3 H, CH, CH₂), 1.99–2.08 (m, 2 H, CH₂), 2.10–2.33 [m, 4 H, 5(8)-H], 2.42–2.74 [m, 4 H, 1(3)-H], 3.44 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H, CH₂SO₂), 3.52 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H, CH₂SO₂), 3.59–3.71 (m, 1 H, 2-H), 3.90 (m_c, 1 H, CHN). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 19.84$ (+, CH₃), 20.90 (+, CH₃), 21.85 (–, C-7*), 21.90 [–, C-5*(6*)], 26.39 (–, CH₂), 31.46 (–, C-8*), 32.78 (–, CH₂), 34.39 (–, C-1*), 38.45 (–, CH₂, C-3*), 40.57 (+, C-2), 44.58 (+, CH), 47.76

[C_{quart}, C(CH₃)₂], 48.48 (C_{quart}, CCH₂S), 53.03 (–, CCH₂S), 65.17 (+, CHN), 132.36 (C_{quart}, C-4a), 153.20 (C_{quart}, C-8a), 172.54 (C_{quart}, CON), 196.49 (C_{quart}, C-4). – MS (70 eV), *m/z* (%): 391 (16) [M⁺], 191 (11), 177 (6) [M⁺ – Sultam], 149 (100) [M⁺ – COSultam], 131 (3), 107 (18), 79 (12). – C₂₁H₂₉NO₄S (391.5).

1-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin (**201k**): Entsprechend AAV 15 wurden 1-(1-Methoxy-

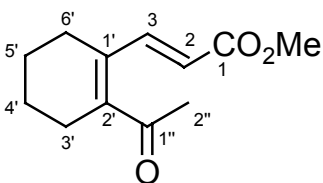


ethenyl)-2-ethenylcyclohex-1-en (**114k**) (35 mg, 0.21 mmol) und NEt₃ (0.1 ml, 0.7 mmol) in wasserfreiem Decalin (10 ml) 70 min lang bei 225 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde zur Hydrolyse mit EtOH (7.0 ml) und 2 N HCl (7.0 ml) versetzt und 10 min lang bei Raumtemp. gerührt. Eine Säulen-

chromatographie an Kieselgel [12 g, PE (60 ml), dann PE/Et₂O 5 : 1, Säule 1.5 × 14 cm] ergab 31 mg (97%) des Ketons **201k**^[111] (*R_f* = 0.27) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2930\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2863 (C–H), 1663 (C=O), 1633 (C=C), 1436, 1387, 1351, 1320, 1284, 1260, 1192, 1155, 1124, 1108, 1035, 845. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.59$ [m_c, 4 H, 6(7)-H], 1.92 (m_c, 2 H, CH₂), 2.14–2.26 (m, 6 H, CH₂), 2.37 (m_c, 2 H, CH₂). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.99$ (–, C-6*), 22.00 (–, C-7*), 22.05 (–, C-8*), 22.34 (–, C-3*), 31.35 (–, C-5*), 31.68 (–, C-4*), 37.84 (–, C-2*), 132.18 (C_{quart}, C-8a), 157.01 (C_{quart}, C-4a), 199.21 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 150 (94) [M⁺], 135 (27) [M⁺ – CH₃], 122 (100) [M⁺ – CO], 107 (14) [M⁺ – CH₃CO], 94 (23), 79 (66). – C₁₀H₁₄O (150.2).

2.6.2. Intramolekulare Michael-Additionen zu Bicyclo[4.3.0]nonenonen

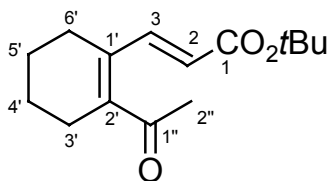
(*E*)-3-(2-Acetylcyclohex-1-enyl)acrylsäuremethylester (**207b**): Eine Lösung aus (*E*)-3-[2-(1-Methoxy-



oxyethenyl)cyclohex-1-enyl]acrylsäuremethylester (**114b**) (180 mg, 0.810 mmol) in einem Gemisch aus Methanol (6 ml) und Diethylether (6 ml) wurde mit 2.0 N HCl (0.20 ml, 0.40 mmol) versetzt und 20 min lang bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit Et₂O (50 ml) verdünnt und mit NaHCO₃-Lösung (30 ml) gewaschen. Die wäßrige

Phase wurde mit Et₂O (20 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulen chromatographie an Kieselgel (18 g, PE/EtOAc 5 : 1, Säule 1.5 × 22 cm) ergab 164 mg (97%) des Hydrolyseprodukts **207b** (*R_f* = 0.27, PE/EtOAc 8 : 1) als farblosen Feststoff, Schmp. 41 °C. – IR (KBr): $\nu = 2935\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1719 (C=O), 1624 (C=C), 1435, 1352, 1303, 1279, 1219, 1173, 1098, 1015, 981, 951, 923, 859, 752, 726. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.68$ [m_c, 4 H, 4'(5')-H], 2.26 (m_c, 2 H, 3'-H*), 2.31 (s, 3 H, 2''-H), 2.37 (m_c, 2 H, 6'-H*), 3.73 (s, 3 H, CH₃), 5.94 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, 2-H), 7.56 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.50$ (–, C-4'*), 21.57 (–, C-5'*), 25.13 (–, C-3'*), 27.51 (–, C-6'*), 29.80 (+, C-2''), 51.63 (+, CH₃), 118.58 (+, C-2), 133.15 (C_{quart}, C-2'*), 142.40 (+, C-3), 145.62 (C_{quart}, C-1'*), 167.39 (C_{quart}, C-1), 204.97 (C_{quart}, C-1''). – MS (70 eV), *m/z* (%): 208 (6) [M⁺], 177 (2) [M⁺ – OCH₃], 165 (40) [M⁺ – COCH₃], 149 (100) [M⁺ – CO₂CH₃], 133 (8) [M⁺ – HOCH₃ – COCH₃], 99 (12). – C₁₂H₁₆O₃ (208.3): ber. C 69.21, H 7.74; gef. C 69.40, H 7.74.

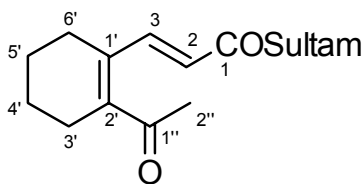
(*E*)-3-(2-Acetylcyclohex-1-enyl)acrylsäure-*tert*-butylester (**207c**): Eine Lösung aus (*E*)-3-[2-(1-Methoxyethenyl)cyclohex-1-enyl]acrylsäure-*tert*-butylester (**114c**)



(49 mg, 0.19 mmol) in einem Gemisch aus *tert*-Butanol (5 ml) und Diethylether (2 ml) wurde mit 2.0 N HCl (46 μ l, 92 μ mol) versetzt, 10 min lang bei Raumtemp. gerührt und anschließend i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g,

PE/EtOAc 15 : 1, Säule 1.5 \times 12 cm) ergab 42 mg (91%) des Hydrolyseprodukts **207c** (R_f = 0.19, PE/EtOAc 20 : 1) als farbloses Öl. – IR (Film): ν = 2931 cm^{-1} (C–H), 1707 (C=O), 1623 (C=C), 1457, 1392, 1368, 1304, 1279, 1219, 1153, 981, 948, 861. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.42 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.63 [m_c, 4 H, 4'(5')-H], 2.20 (m_c, 2 H, 3'-H*), 2.26 (s, 3 H, 2''-H), 2.31 (m_c, 2 H, 6'-H*), 5.82 (d, J = 15.7 Hz, 1 H, 2-H), 7.43 (d, J = 15.7 Hz, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = 21.49 (–, C-4'*), 21.55 (–, C-5'*), 25.11 (–, C-3'*), 27.38 (–, C-6'*), 27.98 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.80 (+, C-2''), 80.22 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 120.70 (+, C-2), 133.03 (C_{quart} , C-2'*), 141.11 (+, C-3), 144.96 (C_{quart} , C-1'*), 166.18 (C_{quart} , C-1), 204.92 (C_{quart} , C-1''). – DCI-MS (NH_3), m/z (%): 518 (13) [2 M + NH_4^+], 285 (40) [M + NH_3 + NH_4^+], 268 (100) [M + NH_4^+], 251 (7) [M + H $^+$]. – $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (250.3): ber. C 71.97, H 8.86; gef. C 71.85, H 8.77.

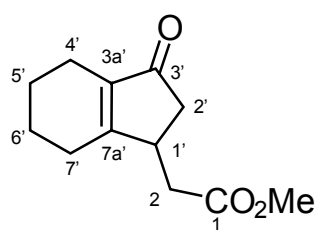
(–)-(*E*)-3-(2-Acetylcyclohex-1-enyl)-1-[(7*S*)-10,10-dimethyl-5,5-dioxo-5-thia-4-azatricyclo-



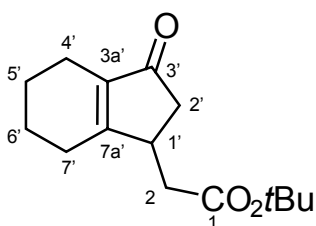
[5.2.1.0^{3,7}]dec-4-yl]prop-2-enon (**2071**): Eine Lösung aus (*E*)-3-[2-(1-Methoxyethenyl)cyclohex-1-enyl]-1-[(7*S*)-10,10-dimethyl-5,5-dioxo-5-thia-4-azatricyclo[5.2.1.0^{3,7}]dec-4-yl]prop-2-enon (**114l**) (56 mg, 0.14 mmol) in einem Gemisch aus Ethanol (5 ml) und Et_2O (5 ml) wurde mit 2.0 N HCl (90 μ l, 0.18 mmol) versetzt und 15 min

lang bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit Et_2O (50 ml) verdünnt und mit NaHCO_3 -Lösung (30 ml) gewaschen. Die wäßrige Phase wurde mit Et_2O (20 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (11 g, PE/EtOAc 4 : 1, Säule 1.5 \times 13 cm) ergab 53 mg (98%) des Hydrolyseprodukts **2071** (R_f = 0.18) als farblosen Feststoff, Schmp. 157 $^\circ\text{C}$. – $[\alpha]_D^{20}$ = –89.4 (c = 0.995, CHCl_3). – IR (KBr): ν = 2945 cm^{-1} (C–H), 1680 (C=O), 1609 (C=C), 1416, 1325, 1280, 1267, 1217, 1165, 1134, 1116, 1063, 996, 947, 880, 823, 766, 614, 548. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.97 (s, 3 H, CH_3), 1.16 (s, 3 H, CH_3), 1.30–1.47 (m, 2 H, CH_2), 1.62–1.76 [m, 4 H, 4'(5')-H], 1.88 (m_c, 3 H, CH, CH_2), 2.04–2.20 (m, 2 H, CH_2), 2.30–2.42 [m, 7 H, 2''(3',6')-H], 3.43 (d, J = 13.7 Hz, 1 H, CH_2SO_2), 3.51 (d, J = 13.7 Hz, 1 H, CH_2SO_2), 3.93 (m_c, 1 H, CHN), 6.66 (d, J = 15.2 Hz, 1 H, 2-H), 7.64 (d, J = 15.2 Hz, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = 19.82 (+, CH_3), 20.74 (+, CH_3), 21.44 (–, C-4'*), 21.53 (–, C-5'*), 25.07 (–, C-3'*), 26.42 (–, CH_2), 27.60 (–, C-6'*), 29.95 (+, C-2''), 32.71 (–, CH_2), 38.39 (–, CH_2), 44.57 (+, CH), 47.72 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 48.40 (C_{quart} , CCH_2S), 53.04 (–, CCH_2S), 65.12 (+, CHN), 117.95 (+, C-2), 132.87 (C_{quart} , C-2'*), 142.90 (+, C-3), 147.14 (C_{quart} , C-1'*), 164.14 (C_{quart} , C-1), 204.93 (C_{quart} , C-1''). – MS (70 eV), m/z (%): 391 (33) [M^+], 348 (34) [M^+ – COCH_3], 311 (3), 284 (3), 176 (46) [M^+ – HSultam], 149 (100) [M^+ – COSultam], 135 (22) [M^+ + H – Sultam – COCH_3]. – $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}$ (391.5): ber. C 64.42, H 7.47; gef. C 64.19, H 7.64.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur intramolekularen Michael-Addition der 1-Alkenyl-2-acetylcycloalkene (AAV 16): Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde zu einer Lösung aus dem Acetylcycloalken **207b**, **207c** oder **2071** (0.30 mmol) und 18-Krone-6 (79 mg, 0.30 mmol) in wasserfreiem THF (12 ml) KHMDS (0.24 ml, 0.12 mmol, 0.5 M in Toluol) gegeben. Dann wurde 2 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 4 min lang bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von MeOH (0.2 ml) und NH_4Cl -Lösung (0.5 ml) wurde das Reaktionsgemisch auf NH_4Cl -Lösung und Et_2O (je 40 ml) gegeben und die wäßrige Phase mit Et_2O (30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. konzentriert.



(3-Oxo-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-indan-1-yl)essigsäuremethylester (211b): Gemäß AAV 16 wurde (*E*)-3-(2-Acetylcyclohex-1-enyl)acrylsäuremethylester (**207b**) (54 mg, 0.26 mmol) mit KHMDS (0.21 ml, 0.11 mmol, 0.5 M in Toluol) und 18-Krone-6 (69 mg, 0.26 mmol) in wasserfreiem THF (12 ml) umgesetzt. Man erhielt 52 mg (96%) des Ketons **211b** ($R_f = 0.33$, PE/EtOAc 2 : 1) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2931\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1736 (C=O), 1699 (C=O), 1646 (C=C), 1437, 1394, 1365, 1279, 1253, 1195, 1174, 1064, 1011, 946, 851. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.56\text{--}1.80$ [m, 4 H, 5'(6')-H], 2.04–2.40 (m, 6 H, CH_2), 2.59–2.71 (m, 2 H, CH_2), 3.09 (m_c , 1 H, 1'-H), 3.67 (s, 3 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 19.93$ (–, C-6'*), 21.40 (–, C-5'*), 22.05 (–, C-7'*), 26.08 (–, C-4'*), 37.46 (–, C-2'*), 38.18 (+, C-1'), 41.31 (–, C-2*), 51.80 (+, CH_3), 139.52 (C_{quart} , C-3a'), 172.27 (C_{quart} , C-1), 173.60 (C_{quart} , C-7a'), 207.04 (C_{quart} , C-3'). – MS (70 eV), m/z (%): 208 (45) [M^+], 177 (6) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 149 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 134 (31) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$], 120 (6), 107 (10), 91 (14), 79 (13). – $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.3).

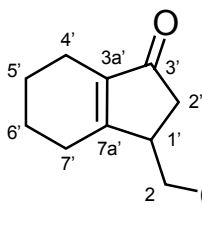


(3-Oxo-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-indan-1-yl)essigsäure-tert-butylester (211c), Variante A: Gemäß AAV 16 wurde (*E*)-3-(2-Acetylcyclohex-1-enyl)acrylsäure-tert-butylester (**207c**) (58 mg, 0.23 mmol) mit KHMDS (0.18 ml, 90 μmol , 0.5 M in Toluol) und 18-Krone-6 (61 mg, 0.23 mmol) umgesetzt. Man erhielt 58 mg (100%) des Ketons **211c** ($R_f = 0.31$, PE/EtOAc 5 : 1) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2975\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2931 (C–H), 1726 (C=O), 1701 (C=O), 1647 (C=C), 1456, 1437, 1393, 1367, 1316, 1279, 1252, 1152, 1064, 1010, 957, 840, 735. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40$ [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.52–1.76 [m, 4 H, 5'(6')-H], 2.10–2.22 (m, 5 H, CH_2), 2.31–2.43 (m, 1 H, CH_2), 2.54–2.66 (m, 2 H, CH_2), 3.04 (m_c , 1 H, 1'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 19.90$ (–, C-6'*), 21.43 (–, C-5'*), 22.04 (–, C-7'*), 26.13 (–, C-4'*), 27.96 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 38.40 (+, C-1'), 38.79 (–, C-2'*), 41.10 (–, C-2*), 80.98 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 139.30 (C_{quart} , C-3a'), 171.00 (C_{quart} , C-1), 174.12 (C_{quart} , C-7a'), 207.36 (C_{quart} , C-3'). – MS (70 eV), m/z (%): 250 (1) [M^+], 194 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 177 (17) [$\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9$], 149 (70) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$], 135 (21) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$], 107 (11), 79 (9), 57 (23) [C_4H_9^+]. – $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (250.3): ber. C 71.97, H 8.86; gef. C 72.24, H 8.66.

Variante B: Zu einer Lösung aus Diisopropylamin (37 μl , 0.26 mmol) in wasserfreiem THF (6 ml) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ $n\text{BuLi}$ (0.10 ml, 0.24 mmol, 2.36 M in Hexan) gegeben. Nach 10 min wurde das Acetylcycloalken **207c** (55 mg, 0.22 mmol) in wasserfreiem THF (4 ml) langsam zugegeben und

das Gemisch 50 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann wurde die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert und unter Rühren innerhalb von 3.5 h auf Raumtemp. erwärmt. Nach Zugabe von MeOH (0.5 ml) wurde entsprechend AAV 16 aufgearbeitet. Man erhielt 53 mg leicht verunreinigter Ausgangsverbindung; das Keton **211c** wurde nicht detektiert.

1-[(7S)-10,10-Dimethyl-5,5-dioxo-5-thia-4-azatricyclo[5.2.1.0^{3,7}]dec-4-yl]-2-(3-oxo-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-indan-1-yl)ethanon (211I), Versuch 1: Gemäß AAV 16



wurde $(-)-(E)$ -3-(2-Acetylcyclohex-1-enyl)-1-[(7S)-10,10-dimethyl-

5,5-dioxo-5-thia-4-azatricyclo[5.2.1.0^{3,7}]dec-4-yl]prop-2-enon (**207I**)

(45 mg, 0.11 mmol) mit KHMDS (34 μl , 17 μmol , 0.5 M in Toluol)

und 18-Krone-6 (30 mg, 0.11 mmol) 2 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und

5 min lang bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie

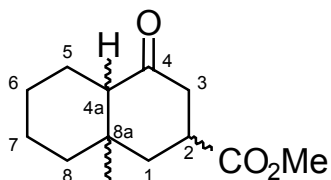
an Kieselgel (15 g, PE/EtOAc 2.5 : 1, Säule 1.5 \times 17 cm) erhielt man 38 mg (84%) des Ketons **211I**

($R_f = 0.28$) als farbloses Öl, das nach den Intensitäten im ^{13}C -NMR-Spektrum aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 60 : 40 bestand. – IR (Film): $\nu = 2938\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1696 (C=O), 1647 (C=C), 1456, 1412, 1392, 1329, 1280, 1237, 1210, 1166, 1134, 1115, 1060, 1041, 989, 872, 809, 762, 734. – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3); die Signale der Minderkomponenten sind mit „#“ gekennzeichnet: $\delta = 0.96$ (s, 3 H, CH_3), 1.13/1.14# (s, 3 H, CH_3), 1.27–1.45 (m, 2 H, CH_2), 1.54–1.78 [m, 4 H, 5'(6')-H], 1.88 (m_c , 3 H, CH, CH_2), 1.95–2.40 (m, 7 H, CH_2), 2.56–2.70 (m, 2 H, CH_2), 3.05/3.11# (dd, $J = 4.2$, $J = 16.3$ Hz, 1 H, CH_2), 3.24 (m_c , 1 H, 1'-H), 3.43/3.44# (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H, CH_2SO_2), 3.51 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H, CH_2SO_2), 3.87 (m_c , 1 H, CHN). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT); die Signale der Minderkomponenten sind mit „#“ gekennzeichnet: $\delta = 19.81$ (+, CH_3), 19.84 (+, CH_3)#, 19.98 (–, C-6'*), 20.78 (+, CH_3)#, 20.85 (+, CH_3), 21.42 (–, C-5'*), 22.04 (–, C-7'*), 26.17 (–, CH_2)#, 26.20 (–, CH_2), 26.40 (–, C-4'*), 32.77 (–, CH_2)#, 32.80 (–, CH_2), 37.75 (+, C-1')#, 37.90 (+, C-1'), 38.36 (–, CH_2)#, 38.46 (–, CH_2), 38.66 (–, C-2'*), 38.86 (–, C-2'*)#, 41.37 (–, C-2'*)#, 41.50 (–, C-2'*), 44.58 (+, CH), 44.65 (+, CH)#, 47.76 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$]#, 47.78 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 48.51 (C_{quart} , CCH_2S), 52.91 (–, CCH_2S)#, 52.94 (–, CCH_2S), 65.20 (+, CHN)#, 65.29 (+, CHN), 139.64 (C_{quart} , C-3a')#, 139.67 (C_{quart} , C-3a'), 170.06 (C_{quart} , C-1)#, 170.15 (C_{quart} , C-1), 173.56 (C_{quart} , C-7a')#, 173.83 (C_{quart} , C-7a'), 207.06 (C_{quart} , C-3'). – MS (70 eV), m/z (%): 391 (40) [M^+], 327 (2), 176 (8) [$\text{M}^+ - \text{HSultam}$], 149 (100) [$\text{M}^+ - \text{COSultam}$], 134 (17) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COSultam}$], 83 (27). – $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}$ (391.5): ber. C 64.42, H 7.47; gef. C 64.15, H 7.52.

Versuch 2: Gemäß AAV 16 wurde das Acetylcycloalken **207I** (25 mg, 64 μmol) mit KHMDS (51 μl , 26 μmol , 0.5 M in Toluol) und 18-Krone-6 (17 mg, 64 μmol) 2 min lang bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 3 min lang bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (11 g, PE/EtOAc 2.5 : 1, Säule 1.5 \times 13 cm) erhielt man 18 mg (72%) des Ketons **211I**, das nach den Intensitäten im ^{13}C -NMR-Spektrum aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 67 : 33 bestand.

2.6.3. Reaktion der Bicyclodecenone mit Me_2CuLi

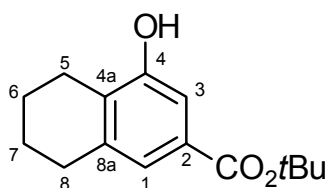
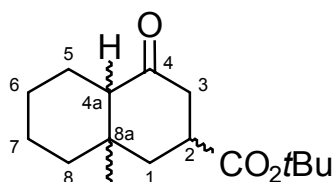
8 α -Methyl-4-oxo-decahydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (216b): Eine Suspension aus CuI (158 mg, 0.830 mmol) in wasserfreiem Et_2O (12 ml) wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise mit MeLi



(1.07 ml, 1.66 mmol, 1.55 M in Et₂O) versetzt. Nach 15 min wurde 4-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (**201b**) (69 mg, 0.33 mmol) zugegeben und die Suspension 2.5 h lang bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 18 h lang bei –18 °C gelagert und dann auf Et₂O und 10% NH₃-Lösung (je 50 ml) gegeben. Nach Extraktion der wäßrigen Phase mit Et₂O (20 ml)

wurden die vereinigten organischen Phasen mit H₂O und NaCl-Lösung (je 40 ml) gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden erneut mit Et₂O (40 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (14 g, PE/EtOAc 6 : 1, Säule 1.5 × 17 cm) ergab 37 mg (50%) des Ketons **216b** (*R_f* = 0.40) als Gemisch dreier Diastereomere im Verhältnis 82 : 14 : 4 (farbloses Öl), 4 mg (6%) 4-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (**206b**) (*R_f* = 0.30) und 6 mg (9%) des Ausgangsmaterials (*R_f* = 0.21). – **216b**: IR (Film): $\nu = 2935 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2854 (C–H), 1736 (C=O), 1713 (C=O), 1436, 1368, 1302, 1274, 1250, 1197, 1134, 1095, 1020, 897. – ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆); Signale des 2. Diastereomers sind mit „#“, Signale des 3. Diastereomers mit „∇“ gekennzeichnet: $\delta = 0.49$ (s, 3 H, CH₃), 0.61 (s, 3 H, CH₃)#, 0.67 (s, 3 H, CH₃)∇, 0.76–0.94 [m, 2 H, 5(8)-H], 1.08–1.37 [m, 4 H, 6(7,8)-H], 1.41 (t, *J* = 12.9 Hz, 1 H, 1-H), 1.52–1.64 [m, 4 H, 1(4a,5,6)-H], 1.90 (dd, *J* = 4.5, *J* = 13.5 Hz, 1 H)#, 2.08 (t, *J* = 13.5 Hz, 1 H)#, 2.38 (t, *J* = 13.5 Hz, 1 H, 3-H), 2.51 (ddd, *J* = 2.1, *J* = 5.1, *J* = 13.5 Hz, 1 H, 3-H), 2.69 (m_c, 1 H, 2-H), 3.32 (s, 3 H, OCH₃), 3.34 (s, 3 H, OCH₃)#. – ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, zusätzl. APT); Signale des 2. Diastereomers sind mit „#“, Signale des 3. Diastereomers mit „∇“ gekennzeichnet: $\delta = 17.15$ (+, CH₃), 20.22 (–, C-6), 21.03 (–, C-7), 21.20 (–, C-6)#, 25.13 (–, C-7)#, 25.28 (–, C-5), 26.58 (–, C-5)#, 28.35 (+, CH₃)#, 32.21 (–, C-8)#, 35.42 (–, C-8a)#, 38.38 (–, C-8a), 38.57 (–, C-3)#, 39.03 (+, C-2)#, 39.06 (–, C-1)#, 39.64 (+, C-2), 40.31 (–, C-8), 42.72 (–, C-3), 43.49 (–, C-1), 52.05 (+, OCH₃), 56.97 (+, C-4a), 58.28 (+, C-4a)#, 173.87 (–, CO₂)∇, 174.61 (–, CO₂), 174.84 (–, CO₂)#, 208.03 (–, C-4), 210.73 (–, C-4)#, 212.65 (–, C-4)∇. – MS (70 eV), *m/z* (%): 224 (25) [M⁺], 209 (100) [M⁺ – CH₃], 206 (7), 193 (3) [M⁺ – OCH₃], 177 (13) [M⁺ – HOCH₃ – CH₃], 169 (18), 165 (13) [M⁺ – CO₂CH₃], 149 (9) [M⁺ – HCO₂CH₃ – CH₃], 147 (28), 123 (10), 95 (15), 67 (11). – C₁₃H₂₀O₃ (224.3).

8a-Methyl-4-oxo-decahydronaphthalin-2-carbonsäure-*tert*-butylester (**216c**) und 4-Hydroxy-5,6,-



7,8-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure-*tert*-butylester (**206c**): Eine Suspension aus CuI (158 mg, 0.830 mmol) in wasserfreiem Et₂O (8 ml) wurde bei 0 °C tropfenweise mit MeLi (1.38 ml, 1.66 mmol, 1.20 M in Et₂O) versetzt. Nach 20 min wurde 4-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin-2-carbonsäure-*tert*-butylester (**201c**) (83 mg, 0.33 mmol) als Lösung in wasserfreiem Et₂O (4 ml) zugegeben und die Suspension 10 h lang bei 0 °C gerührt und dann 10 h lang bei 0 °C gelagert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Et₂O und 10% NH₃-Lösung (je 50 ml) gegeben. Nach Extraktion der wäßrigen Phase mit Et₂O (30 ml) wurden die vereinigten organischen Phasen mit H₂O und NaCl-Lösung (je 40 ml) gewaschen. Die

wäßrigen Phasen wurden erneut mit Et₂O (40 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (20 g, PE/EtOAc 12 : 1, Säule 2 × 13 cm) ergab 19 mg (22%) des Ketons **216c** (*R_f* = 0.50, PE/EtOAc 10 : 1) als Gemisch dreier Diastereomere im Verhältnis 78 : 11 : 11 (farbloses Öl), 9 mg (11%) des Aromaten **206c** (*R_f* = 0.27, PE/EtOAc 10 : 1) als farblosen Feststoff, Zersetzung ab 133 °C, und 7 mg (8%) des Ausgangsmaterials (*R_f* = 0.22, PE/EtOAc 10 : 1). – **216c**: IR (Film): $\nu = 2933 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2854 (C–H), 1727 (C=O), 1714 (C=O), 1456, 1367, 1302, 1275, 1250, 1154, 1133, 845. – ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆); Signale des 2. Diastereomers sind mit „[#]“, Signale des 3. Diastereomers mit „[∇]“ gekennzeichnet: $\delta = 0.50$ (s, 3 H, CH₃), 0.63 (s, 3 H, CH₃)[#], 0.68 (s, 3 H, CH₃)[∇], 0.84–1.07 [m, 2 H, 5(8)-H], 1.11–1.45 [m, 5 H, 1(6,7,8)-H], 1.34 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.51–1.66 [m, 4 H, 1(4a,5,6)-H], 2.41 (t, *J* = 13.7 Hz, 1 H, 3-H), 2.55 (dd, *J* = 5.0, *J* = 13.7 Hz, 1 H, 3-H), 2.66–2.78 (m, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, C₆D₆, zusätzl. DEPT); Signale des 2. und 3. Diastereomers sind mit „[#]“ gekennzeichnet: $\delta = 16.71$ (+, CH₃), 20.45 (–, C-6), 20.66 (–, CH₂)[#], 21.06 (–, C-7), 22.49 (+, CH₃)[#], 25.10 (–, CH₂)[#], 25.24 (–, C-5), 26.04 (–, CH₂)[#], 27.64 [+ , C(CH₃)₃], 28.07 (+, CH₃)[#], 32.23 (–, CH₂)[#], 32.83 (–, CH₂)[#], 35.04 (–, CH₂)[#], 35.56 (–, CH₂)[#], 37.85 (C_{quart}, C-8a), 38.12 (–, CH₂)[#], 38.70 (–, CH₂)[#], 38.93 (–, CH₂)[#], 39.97 (+, CH)[#], 40.06 (–, C-8), 40.49 (+, C-2), 42.89 (–, C-3), 43.43 (–, C-1), 56.18 (+, C-4a), 58.01 (+, CH)[#], 80.03 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 80.41 [C_{quart}, C(CH₃)₃][#], 173.27 (C_{quart}, CO₂), 208.29 (C_{quart}, C-4), 210.93 (C_{quart}, C-4)[#], 212.91 (C_{quart}, C-4)[#]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 266 (10) [M⁺], 210 (68) [M⁺ – C₄H₈], 195 (98) [M⁺ – C₄H₈ – CH₃], 192 (22) [M⁺ – C₄H₈ – H₂O], 165 (19) [M⁺ – CO₂C₄H₉], 147 (11), 123 (5), 112 (8), 57 (100) [C₄H₉⁺]. – C₁₆H₂₆O₃ (266.4). – **206c**: IR (KBr): $\nu = 3429 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 2971 (C–H), 2936 (C–H), 1688 (C=O), 1589, 1426, 1366, 1346, 1311, 1282, 1246, 1163, 1043, 987, 879, 854, 770, 614. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.57$ [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.80 [m_c, 4 H, 6(7)-H], 2.67 (m_c, 2 H, 5-H*), 2.77 (m_c, 2 H, 8-H*), 5.11 (bs, 1 H, OH), 7.24 (m_c, 1 H, 3-H*), 7.31 (m_c, 1 H, 1-H*). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 22.46$ (–, C-6*), 22.62 (–, C-7*), 23.14 (–, C-8*), 28.20 [+ , C(CH₃)₃], 29.61 (–, C-5*), 80.80 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 112.34 (+, C-3), 122.60 (+, C-1), 128.70 (C_{quart}, C-2*), 129.66 (C_{quart}, C-4a*), 138.80 (C_{quart}, C-8a), 153.36 (C_{quart}, C-4), 165.97 (C_{quart}, CO₂). – MS (70 eV), *m/z* (%): 248 (36) [M⁺], 192 (100) [M⁺ – C₄H₈], 175 (39) [M⁺ – OC₄H₉], 164 (15), 147 (79) [M⁺ – CO₂C₄H₉], 107 (10), 91 (15), 57 (39) [C₄H₉⁺]. – C₁₅H₂₀O₃ (248.3).

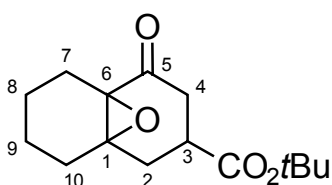
2.6.4. Umsetzung der Bicycloalkenone zu Cycloalkinonen

Versuche zur Epoxidierung von 4-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (201b), Variante A: Der Umsatz des Ketons **201b** (38 mg, 0.18 mmol) gemäß AAV 7 mit Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex (206 mg, 2.19 mmol), Trifluoressigsäureanhydrid (383 mg, 1.82 mmol) und Na₂HPO₄ • 2 H₂O (650 mg, 3.65 mmol) in Acetonitril (5 ml) und CH₂Cl₂ (10 ml) ergab 36 mg eines farblosen Öls, das laut NMR-Spektren neben der Ausgangsverbindung nur geringen Mengen eines Epoxids enthält.

Variante B: Entsprechend AAV 9 wurde das Keton **201b** (25 mg, 0.12 mmol) mit Dimethyldioxiran (9 ml, 0.9 mmol, 0.1 M in Aceton) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (4 ml) umgesetzt. Dabei wurden 2 ml

DMDO zu Beginn der Reaktion, 3 ml nach 17 h und 4 ml nach 24 h zugesetzt. Nach 41 h wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. eingengt; man erhielt 25 mg des Ausgangsmaterials.

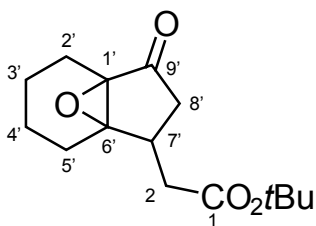
5-Oxo-11-oxatricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecan-3-carbonsäure-tert-butylester (221c): Zu einer Lösung



aus 4-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin-2-carbonsäure-tert-butylester (**201c**) (255 mg, 1.02 mmol) in MeOH (3.5 ml) wurde bei 15 °C NaOH (0.10 ml, 6.0 N, 0.60 mmol) gegeben und anschließend H₂O₂ (0.260 ml, 30%, 2.5 mmol) innerhalb von 30 min zugetropft. Die Lösung wurde 10 h lang bei Raumtemp. gerührt, mit Et₂O (80 ml)

verdünnt und mit H₂O gewaschen (3 × 40 ml). Die wäßrigen Phasen wurden mit Et₂O (60 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (100 g, 5% H₂O, PE/Et₂O 3 : 1, Säule 3 × 14 cm) ergab 191 mg (70%) des Epoxids **221c** (*R_f* = 0.36, Aluminiumoxid) als farblosen Feststoff, Schmp. 34 °C, der laut ¹³C-NMR-Spektrum nur aus einem Diastereomer bestand. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit 2 N HCl auf pH 2 angesäuert und mit Et₂O (2 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Es ergaben sich 52 mg eines farblosen Öls, das mehrere nicht identifizierte Produkte enthielt. – **221c**: IR (KBr): $\nu = 2956 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1726 (C=O), 1701 (C=O), 1437, 1367, 1292, 1249, 1154, 1122, 1104, 1009, 978, 847, 826, 748, 722, 698, 541. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.15\text{--}1.54$ (m, 4 H, CH₂), 1.40 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.71–2.08 (m, 4 H, CH₂), 2.16–2.38 (m, 3 H, CH₂), 2.67 (ddd, *J* = 1.1, *J* = 5.5, *J* = 18.2 Hz, 1 H, CH₂), 2.92 (m_c, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 19.62$ (–, C-9*), 19.83 (–, C-8*), 20.95 (–, C-7*), 27.90 [+ , C(CH₃)₃], 29.52 (–, C-10*), 32.15 (–, C-2*), 35.71 (+, C-3), 38.54 (–, C-4*), 63.12 (C_{quart}, C-6), 64.42 (C_{quart}, C-1), 81.02 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 172.94 (C_{quart}, CO₂), 204.66 (C_{quart}, C-5). – MS (70 eV), *m/z* (%): 266 (<1) [M⁺], 251 (2), 238 (5), 210 (66) [M⁺ – C₄H₈], 193 (42) [M⁺ – OC₄H₉], 182 (64), 164 (20) [M⁺ – HCO₂C₄H₉], 151 (40), 136 (23), 122 (39), 111 (47), 57 (100) [C₄H₉⁺]. – C₁₅H₂₂O₄ (266.3): ber. C 67.65, H 8.33; gef. C 67.90, H 8.52.

(9-Oxo-10-oxatricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-7-yl)essigsäure-tert-butylester (222c): Zu einer Lösung aus

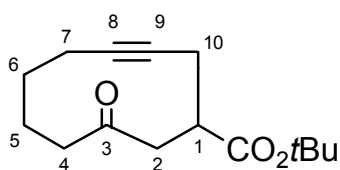


(3-Oxo-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1*H*-indan-1-yl)essigsäure-tert-butylester (**211c**) (348 mg, 1.39 mmol) in MeOH (5 ml) wurde bei 15 °C NaOH (0.14 ml, 6.0 N, 0.84 mmol) gegeben und anschließend H₂O₂ (0.35 ml, 30%, 3.4 mmol) innerhalb von 30 min zugetropft. Die Lösung wurde 4.5 h lang bei Raumtemp. gerührt und dann bei 15 °C tropfenweise mit H₂O₂ (0.21 ml, 30%, 2.1 mmol) versetzt. Nach weiteren 6 h bei

Raumtemp. wurde nochmals tropfenweise H₂O₂ (0.35 ml, 30%, 3.4 mmol) bei 15 °C zugegeben und 9.5 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Na₂SO₃-Lösung und Et₂O (je 40 ml) gegeben und mit NH₄Cl-Lösung (30 ml) gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden mit Et₂O (60 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Aluminiumoxid [110 g, 5% H₂O, PE/EtOAc 9 : 1 (400 ml), dann 5 : 1, Säule 3 × 15 cm] ergab 203 mg (55%) des Epoxids **222c** (*R_f* = 0.31, PE/EtOAc 12 : 1) als farblosen Feststoff, Schmp. 35 °C, der nach den Intensitäten im ¹³C-NMR-Spektrum aus

zwei Diastereomeren im Verhältnis 89 : 11 bestand. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit 2 N HCl auf pH 2 angesäuert und mit Et₂O (3 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Es ergaben sich 87 mg eines farblosen Öls, das mehrere nicht identifizierte Produkte enthält. – **222c**: IR (KBr): $\nu = 2940\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1744 (C=O), 1725 (C=O), 1437, 1415, 1393, 1368, 1284, 1258, 1225, 1149, 1076, 1018, 1003, 965, 945, 854, 751, 598. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃); aufgelöste Signale des 2. Diastereomers sind mit „#“ gekennzeichnet: $\delta = 1.03\text{--}1.21$ (m, 2 H, CH₂), 1.27–1.52 (m, 2 H, CH₂), 1.35/1.38[#] [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.60–2.62 (m, 8 H, CH₂), 2.73 (m_c, 1 H, 7'-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT); aufgelöste Signale des 2. Diastereomers sind mit „#“ gekennzeichnet: $\delta = 18.34$ (–, C-4'*), 19.14 (–, C-3'*), 19.24 (–, C-3'*[#]), 19.37 (–, C-5'*[#]), 19.47 (–, C-5'*), 23.58 (–, C-2'*), 25.31 (–, C-2'*[#]), 27.84 [+ , C(CH₃)₃], 34.33 (+, C-7'), 35.75 (+, C-7')[#], 35.84 (–, C-8'*[#]), 37.01 (–, C-8'*), 38.22 (–, C-2'*[#]), 38.54 (–, C-2'*), 64.49 (C_{quart}, C-1'*), 64.88 (C_{quart}, C-1'*[#]), 69.20 (C_{quart}, C-6'*[#]), 69.92 (C_{quart}, C-6'*), 80.70 [C_{quart}, C(CH₃)₃][#], 81.09 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 170.44 (C_{quart}, C-1), 171.14 (C_{quart}, C-1)[#], 209.97 (C_{quart}, C-9'). – MS (70 eV), *m/z* (%): 266 (<1) [M⁺], 251 (2), 238 (3), 210 (17) [M⁺ – C₄H₈], 193 (67) [M⁺ – OC₄H₉], 182 (100), 164 (33) [M⁺ – HCO₂C₄H₉], 151 (71) [M⁺ – CH₂CO₂C₄H₉], 136 (44), 122 (77), 114 (37), 57 (96) [C₄H₉⁺]. – C₁₅H₂₂O₄ (266.3): ber. C 67.65, H 8.33; gef. C 67.84, H 8.56.

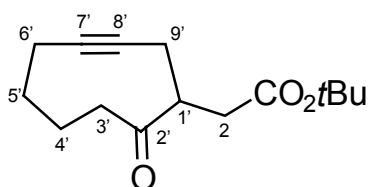
3-Oxocyclodec-8-in-1-carbonsäure-tert-butylester (223c): Eine Lösung aus 5-Oxo-11-oxatricyclo-



[4.4.1.0^{1,6}]undecan-3-carbonsäure-tert-butylester (**221c**) (72 mg, 0.27 mmol) in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ (3 ml) und HOAc (3 ml) wurde bei 0 °C mit Tosylhydrazin (58 mg, 0.31 mmol) versetzt und 40 min lang bei 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 4.5 h lang bei Raumtemp. umgesetzt, anschließend auf Et₂O und

NaHCO₃-Lösung (je 50 ml) gegeben und mit NaHCO₃-Lösung (50 ml) gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden mit Et₂O (80 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (12 g, PE/Et₂O 6 : 1, Säule 1.5 × 14 cm) ergab 49 mg (72%) des Alkins **223c** (*R_f* = 0.30) als farblosen Feststoff, Schmp. 44 °C. – IR (KBr): $\nu = 2974\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2954 (C–H), 1720 (C=O), 1425, 1412, 1391, 1364, 1271, 1208, 1151, 1105, 1057, 1013, 934, 844, 745, 628. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.42\text{--}1.77$ (m, 3 H, *c*Dec-H), 1.42 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 2.00–2.69 (m, 8 H, *c*Dec-H), 2.96 (ddd, *J* = 2.2, *J* = 11.0, *J* = 17.4 Hz, 1 H, 4-H*), 3.29–3.39 (m, 1 H, 1-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 18.06$ (–, C-6*), 21.60 (–, C-5*), 21.90 (–, C-7*), 25.38 (–, C-10*), 27.95 [+ , C(CH₃)₃], 43.05 (–, C-4*), 44.49 (+, C-1), 44.68 (–, C-2*), 81.06 (C_{quart}, C-8*), 81.19 [C_{quart}, C(CH₃)₃*], 86.28 (C_{quart}, C-9*), 172.73 (C_{quart}, CO₂), 208.02 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), *m/z* (%): 250 (<1) [M⁺], 235 (<1), 194 (47) [M⁺ – C₄H₈], 177 (9) [M⁺ – OC₄H₉], 149 (21) [M⁺ – CO₂C₄H₉], 131 (17), 121 (6), 91 (12), 79 (18), 57 (100) [C₄H₉⁺]. – C₁₅H₂₂O₃ (250.3): ber. C 71.97, H 8.86; gef. C 72.22, H 8.81.

(2-Oxocyclonon-7-in-1-yl)essigsäure-tert-butylester (224c): Eine Lösung aus (9-Oxo-10-oxatricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-7-yl)essigsäure-tert-butylester (**222c**) (39 mg, 0.15 mmol) in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ (2 ml) und HOAc (2 ml) wurde bei 0 °C mit Tosylhydrazin (25 mg, 0.13 mmol) versetzt



und 30 min lang bei 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 135 min lang bei Raumtemp. gerührt, anschließend auf Et₂O und NaHCO₃-Lösung (je 40 ml) gegeben und mit NaHCO₃-Lösung (30 ml) gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden mit Et₂O (50 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (18 g, PE/EtOAc 14 : 1, Säule 1.5 × 22 cm) ergab 11 mg (30%) des Alkins **224c** (*R_f* = 0.40, PE/EtOAc 12 : 1) als farblosen Feststoff, Schmp. 72 °C, und 9 mg (23%) der Ausgangsverbindung (*R_f* = 0.31, PE/EtOAc 12 : 1).

– IR (KBr): $\nu = 2977 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2932 (C–H), 1717 (C=O), 1436, 1408, 1393, 1366, 1273, 1220, 1154, 1107, 941, 849, 750, 585. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.40$ [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.56–1.69 (m, 1 H, cNon-H), 1.78–2.31 (m, 8 H, cNon-H, 2-H), 2.59 (ddd, *J* = 3.0, *J* = 8.6, *J* = 16.7 Hz, 1 H, 3'-H), 2.79 (dd, *J* = 10.4, *J* = 17.0 Hz, 1 H, 2-H*), 3.02 (ddd, *J* = 2.1, *J* = 8.9, *J* = 16.7 Hz, 1 H, 3'-H), 3.24–3.37 (m, 1 H, 1'-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 18.68$ (–, C-5'*), 21.28 (–, C-4'*), 22.92 (–, C-6'*), 28.02 [+ , C(CH₃)₃], 28.69 (–, C-9'*), 37.21 (–, C-2), 45.48 (+, C-1'), 45.65 (–, C-3'), 80.87 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 82.02 (C_{quart}, C-7'*), 89.80 (C_{quart}, C-8'*), 171.16 (C_{quart}, C-1), 209.46 (C_{quart}, C-2'). – MS (70 eV), *m/z* (%): 250 (<1) [M⁺], 235 (<1), 194 (61) [M⁺ – C₄H₈], 177 (53) [M⁺ – OC₄H₉], 166 (17), 149 (100) [M⁺ – CO₂C₄H₉], 135 (36) [M⁺ – CH₂CO₂C₄H₉], 117 (22), 107 (11), 91 (20), 79 (23), 57 (96) [C₄H₉⁺]. – C₁₅H₂₂O₃ (250.3): ber. C 71.97, H 8.86; gef. C 71.67, H 8.58.

Weitere Versuche zur Eschenmoserfragmentierung von (9-Oxo-10-oxatricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-7-yl)-essigsäure-tert-butylester (222c), Variante A: Eine Lösung des Epoxids **222c** (29 mg, 0.11 mmol) in EtOH (4 ml) wurde mit Tosylhydrazin (24 mg, 0.13 mmol) versetzt und 3 d lang bei Raumtemp. gerührt. Da eine dünnschichtchromatographische Kontrolle nur Edukt anzeigte, wurde auf 0 °C gekühlt und HOAc (2 ml) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min lang bei 0 °C und 24 h lang bei Raumtemp. gerührt, anschließend auf Et₂O und NaHCO₃-Lösung (je 40 ml) gegeben und mit NaHCO₃-Lösung (30 ml) gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden mit Et₂O (50 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. konzentriert. Es ergaben sich 53 mg eines farblosen Öls, dessen NMR-Spektren keinen Hinweis auf das Vorliegen des Ausgangsmaterials, des Cyclononinons **224c** oder des Cyclononinon-Hydrazons gaben.

Variante B: Eine Lösung des Epoxids **222c** (26 mg, 98 μmol) in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ (2 ml) und HOAc (2 ml) wurde bei 0 °C mit Tosylhydrazin (40 mg, 0.21 mmol) versetzt und 90 min lang bei 0 °C und 105 min lang bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch ergab nach Aufarbeitung gemäß Variante A 39 mg eines farblosen Öls, dessen NMR-Spektren keinen Hinweis auf das Vorliegen des Ausgangsmaterials, des Cyclononinons **224c** oder des Cyclononinon-Hydrazons gaben.

D. Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war die systematische Untersuchung möglicher Umsetzungen der Dialkenyl-epoxide **36** und **37**. Diese wurden auf bekanntem Weg aus 1,2-Dibromcyclopenten (**30**) und -cyclohexen (**31**) über eine zweifache Heck-Kupplung zu den Trienen **32** und **33** und eine nachfolgende Epoxidierung der zentralen Doppelbindung synthetisiert. Analog zu früheren Umsetzungen der Epoxide **37b,c** ließen sich die Cyclohexenoxide **37h,i** mit chiralen Substituenten in Cope-Umlagerungen zu **38h,i** umwandeln. Für das Phenyl-substituierte Substrat **37a**, dessen Cope-Umlagerung unvollständig verläuft, konnte die Reversibilität dieser Reaktion gezeigt werden. Pyrolysen des Cyclopentenoxids **36b** ergaben Hinweise darauf, daß das Scheitern früherer Versuche zur Cope-Umlagerung dieses Epoxids nicht auf eine hohe Aktivierungsenergie zurückzuführen ist, sondern auf eine geänderte Gleichgewichtslage: Selbst nach einer Umsetzung bei 650 °C wurden nicht einmal Spuren des entsprechenden kleineren Homologen zu **38** detektiert. Die Epoxide **36a,b** und **37a** ließen sich Säure-katalysiert in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zu den Dialkenylcycloalkanonen **39a,b** und **40a** umwandeln, wozu je nach Substituenten eine Behandlung mit reinem Bortrifluorid-etherat (**b**) oder mit katalytischen Mengen der Lewis-Säure (**a**) erforderlich war. Im Fall von **37b** wurden neben geringen Mengen an **40b** das Cyclopentanderivat **156b** als Hauptprodukt erhalten.

Außerdem wurde die Oxy-Cope-Umlagerung der durch reduktive Epoxidöffnung dargestellten Dialkenylcyclohexanole **43b,c** untersucht. Während der Alkohol **43c** mit KHMDS je nach Menge an Base und Abbruchsform Gemische der Cyclodecenone **45c–47c** in unterschiedlicher Zusammensetzung ergab, wurde ausgehend von **43b** mit KHMDS fast nur **46b** erhalten. Mit KH wurden dagegen die (*E*)/*trans*-Isomere **45** bevorzugt (**43b**) oder ausschließlich (**43c**) gebildet. Diese Transformationen sind offenbar die ersten Beispiele für reversible anionische Oxy-Cope-Umlagerungen. Als weitere Besonderheit dieser Umlagerungen konnte gezeigt werden, daß lediglich substöchiometrische Mengen an Base für einen vollständigen Umsatz erforderlich sind. Versuchsreihen unter Variation der Reaktionszeit und -temperatur oder mit deuterierten Abbruchsreagentien und Versuche zur Isomerisierung der Cyclodecenone **45** und **46** unter den Bedingungen ihrer Bildung führten zu Ergebnissen, nach denen die verschiedenen Produkte **45–47** durch Isomerisierung eines einheitlichen primären Umlagerungsprodukts über ein Esterenolat **183** entstehen sollten. Umlagerungen der Alkohole **43b,c** in Gegenwart von Benzylhalogeniden ergaben Gemische aus benzylierten Cyclodecenonen. Je nach Versuchsdurchführung und abhängig von den Alkoxy-carbonylsubstituenten konnten dabei **50**, **51** oder **190** als Hauptprodukt in 36–79% Ausbeute erhalten werden.

Ausgehend von Cyclohexan-1,3-dion wurden die Ausgangsstoffe **54**, **55** und **86** für zweifache Heck-Reaktionen synthetisiert. Die Carbonylfunktion in **54** verhinderte zwar eine erfolgreiche Kupplung dieses Substrats, doch wurden die Dialkenylcyclohexene **56** und **91** mit zusätzlicher Sauerstofffunktion am Ring dargestellt und diastereoselektiv über die Epoxide **146** und **147** zu den Alkoholen **161** und **162** umgesetzt. Die abschließende anionische Oxy-Cope-Umlagerung bereitete jedoch Schwierigkeiten. Im Fall von **161** kam es bei –78 °C zu keinem Umsatz, bei höheren Temperaturen trat vorwiegend eine Zersetzung ein. Das Cyclodecenon **196** konnte deshalb nur in geringer Menge erhalten werden. Das Cyclohexandiol **162** lagerte sich dagegen schon bei –78 °C um, allerdings kam es auch hier teilweise zur Zersetzung. Optimiert ergab sich das Cyclodecenon **197** diastereoselektiv in 32% Ausbeute.

Damit sollte es möglich sein, ausgehend von enantiomerenreinen Cyclohexenolen des Typs **55** die sterische Information über die gesamte Sequenz zu erhalten. Diese Produkte könnten als nützliche Vorläufer für Synthesen von Naturstoffen, insbesondere von Germacranen, verwendet werden.

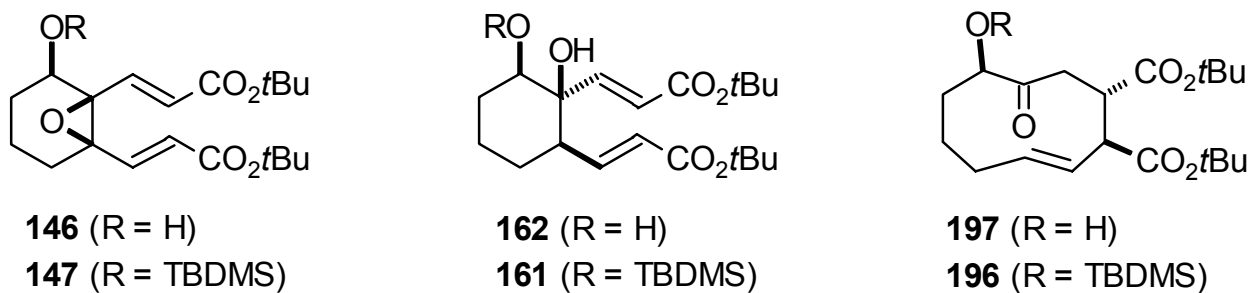
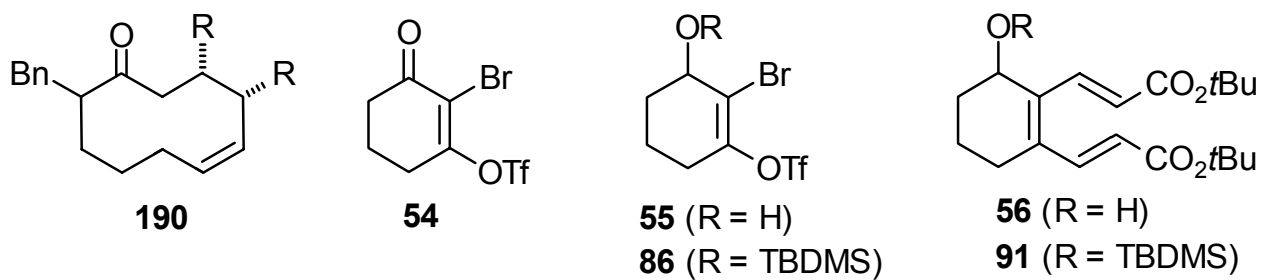
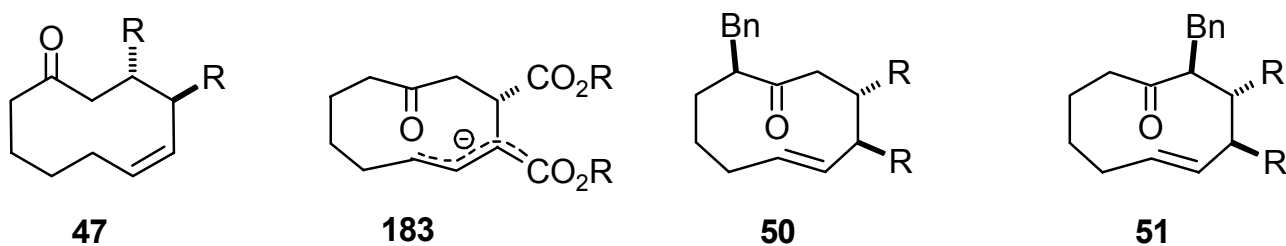
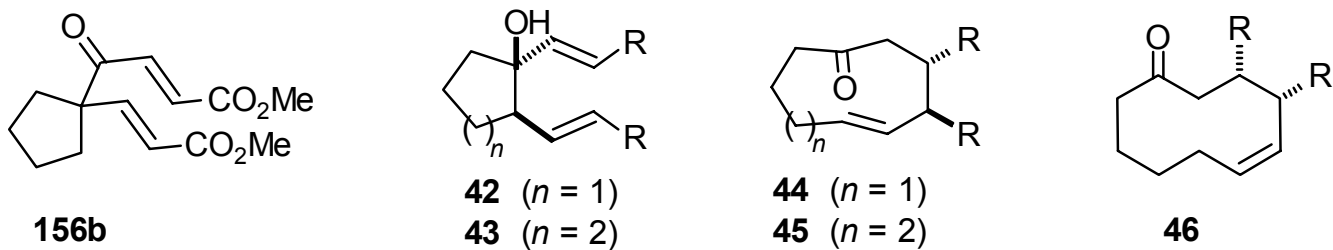
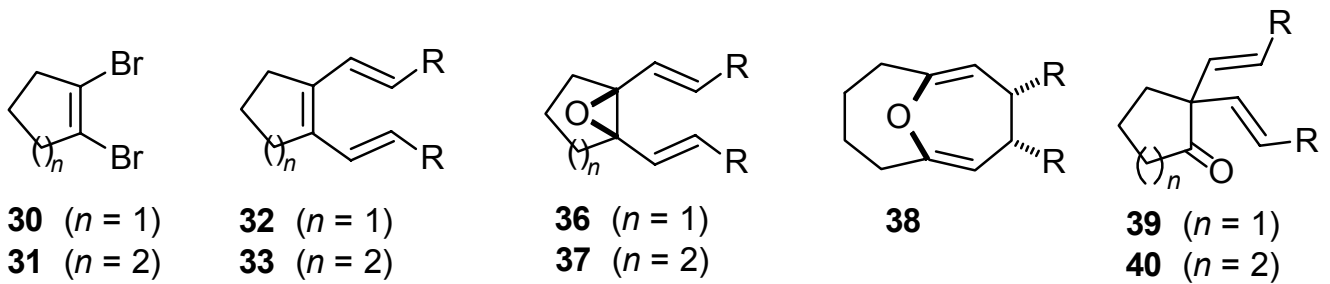
Für die geplante Synthese 11-gliedriger Kohlenstoffringe wurde das Dialkenylcyclohepten **89c** durch zweifache Heck-Kupplung an 1,2-Dibromcyclohepten dargestellt. Im Gegensatz zu den entsprechenden Umsetzungen der kleineren Homologen **30** und **31** gelang die Reaktion nur unter den modifizierten Bedingungen mit fester Base (Jeffery-Bedingungen), während mit Triethylamin höchstens Spuren des Triens **89c** gebildet wurden. Die Palladium-katalysierte Öffnung des Epoxids **145c** ergab in der üblichen Versuchsvariante mit Ameisensäure als Reduktionsmittel nur ein Gemisch der Alkohole **159** und **160**. Unter den für die Umsetzung der Silyl-substituierten Epoxide **36d** und **37d** optimierten Bedingungen mit Ammoniumformiat wurde stattdessen selektiv das gewünschte Produkt **159** erhalten. Sowohl mit KHMDS als auch mit KH als Base lagerte sich dieser Alkohol fast ausschließlich zum (*Z*)/*cis*-Cycloundecenon **188** um; das (*E*)/*trans*-Isomer **189** wurde nur in Spuren gebildet. Damit hängt die Produktselektivität solcher Oxy-Cope-Umlagerungen in hohem Maße von der Ringgröße ab: Nach Literaturangaben reagiert das Cyclopentanol **42c** zum (*E*)/*trans*-Cycloalkeanon **44c**, das Cyclohexanol **43c** ergibt dagegen je nach Bedingungen bevorzugt das (*E*)/*trans*-Cyclodecenon **45c** oder das (*Z*)/*cis*-Isomer **46c**, und im Fall des Cycloheptanols **159** entsteht mit hoher Selektivität das (*Z*)/*cis*-Produkt **188**.

In Photolysen der Hexatriene **32b,d** und **33b,d** erfolgte keine 6π -Elektrocyclisierung zu Cyclohexadienen, sondern eine (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung einer exocyclischen Doppelbindung unter Bildung der (*E,Z,Z*)-konfigurierten Produkte **122b,d** und **123b,d**. Das Ausmaß dieser reversiblen Isomerisierung sank dabei in der Reihenfolge **33d** > **33b** > **32d** > **32b**. Bei verlängerter Reaktionszeit wurde in Umsetzungen von **33b** der Tricyclus **124** als Produkt einer einzigartigen intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zwischen einer Carbonylfunktion und einer Dieneinheit erhalten. Die Methoxycarbonyl-substituierten Hexatriene **122b** und **123b** ließen sich thermisch zu den Cyclohexadienen **127** und **128** mit *trans*-ständigen Estergruppen cyclisieren. Entsprechende Umsetzungen der Verbindung **122d** führten dagegen zum Cyclohexadien **129** und zu Spuren der Isomere **130** und **131**. Entgegen früheren Berichten trat unter den gleichen Bedingungen auch ein Ringschluß des (*E,Z,E*)-konfigurierten Triens **33d** ein; hier ergab sich bevorzugt das Isomer **130**. Diese Produkte bieten mit ihren Vinyl- und Allylsilylgruppen interessante Funktionalitäten für weitere Umsetzungen.

Die Epoxidierung der Silyl-substituierten Dialkenylcycloalkene **32d** und **33d** und die anschließende Öffnung der Epoxide zu den Alkoholen **42d** und **43d** wurde umfangreich untersucht und optimiert. Oxy-Cope-Umlagerungen dieser Verbindungen in THF scheiterten jedoch, da entweder kein Umsatz oder eine Zersetzung eintrat. Deshalb wurde anhand des Phenyl-substituierten Cyclohexanols **43a** getestet, ob die Umlagerung unter hohem Druck beschleunigt wird. Dies konnte nicht bestätigt werden. Allerdings zeigte sich, daß die Umlagerungen von **43a** zu **45a** in Acetonitril vollständiger als in THF verlaufen. Auch hier konnte die Reversibilität der Reaktion gezeigt werden. Unter diesen Bedingungen wurde ausgehend von **42d** ein Gemisch aus Ausgangsmaterial und Cyclononenon **44d** im Verhältnis 3 : 1 erhalten, das Cyclohexanol **43d** ließ sich nicht umlagern.


Zur Synthese unsymmetrisch disubstituierter Hexatriene wurde zunächst die Darstellung des Bromenoltriflats **67** optimiert. Diese Verbindung und das Bromenoltriflat **86** wurden in einer Sequenz aus einer Stille-Kupplung mit Ethenylstannan und Triflat als Abgangsgruppe und einer Heck-Reaktion

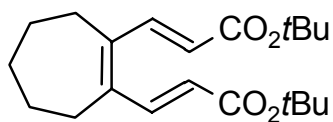
mit Bromid als Abgangsgruppe im Ein-Topf-Verfahren selektiv und in sehr guten Ausbeuten zu den Trienen **108** und **109** umgesetzt. Dabei konnte teilweise auf eine zweite Zugabe des Katalysators zu Beginn der Heck-Reaktion verzichtet werden. Diese bislang beispiellose Sequenz gelang auch mit 1-Methoxyethenylstannan zu den Verbindungen **114b,c,l** und **115**. Thermische 6π -Elektrocyclisierungen mit anschließender saurer Aufarbeitung ergaben die Bicyclo[4.4.0]decenone **201b,c,l** in exzellenten Ausbeuten. Damit ist diese Reaktionsfolge eine Ergänzung der Robinson-Anellierung, die zu ähnlichen Kohlenstoffgerüsten, allerdings mit anderer Position der Carbonylfunktion führt. Durch Hydrolyse der Enolethereinheit in den Verbindungen **114** ergaben sich Substrate **207**, die in Michael-Additionen quantitativ zu den Bicyclo[4.3.0]nonenonen **211** umgesetzt wurden. Mit dem Camphersultam (Substituent **I**) wurden sowohl in der 6π -Elektrocyclisierung als auch in der Michael-Addition nur geringe Diastereomerenüberschüsse erzielt. Eine mögliche weitere Umsetzung dieser Bicycloalkenone ist die Epoxidierung zu den Verbindungen **221** und **222**, die in Eschenmoser-Fragmentierungen zu den Cycloalkinonen **223** und **224** umgewandelt werden konnten. Damit lassen sich ausgehend von Dialkenylcycloalkenen mit geeigneten Substituenten nicht nur mittelgroße Kohlenstoffringe mit Doppelbindung, sondern auch mit Dreifachbindung synthetisieren.



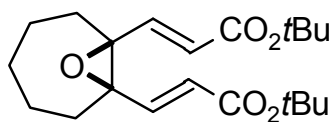
	R
a	Ph
b	CO ₂ Me
c	CO ₂ tBu
d	SiMe ₃
g	SiPh ₃
h	CO ₂ -8-Phenylmenthyl

	R
i	CO ₂ Menthyl
k	H
l	CON-SO ₂

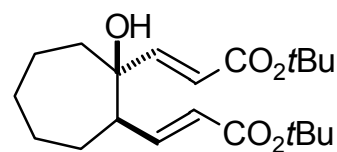




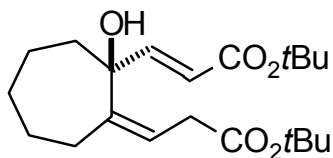
89c



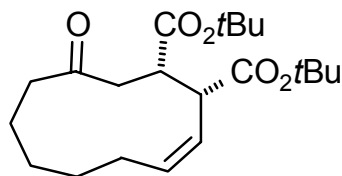
145c



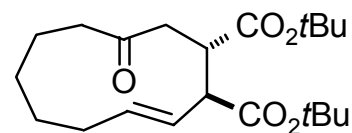
159



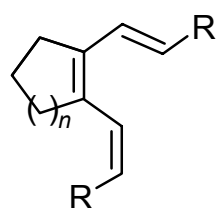
160



188

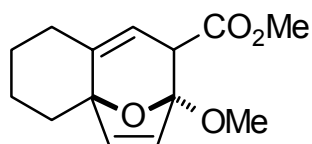


189

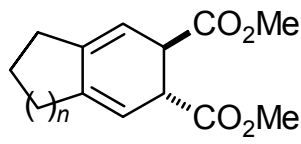


123 ($n = 1$)

122 ($n = 2$)

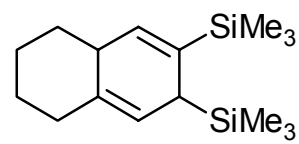


124

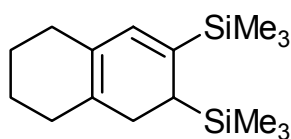


127 ($n = 1$)

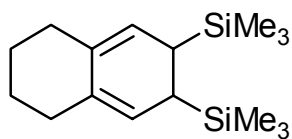
128 ($n = 2$)



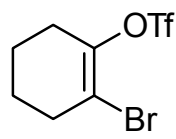
129



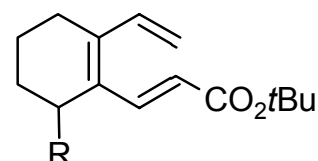
130



131

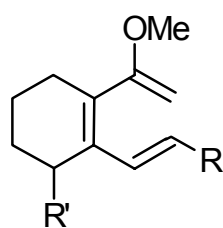


67



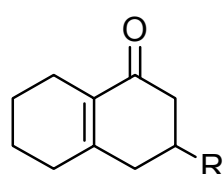
108 ($R = H$)

109 ($R = \text{TBDMSO}$)

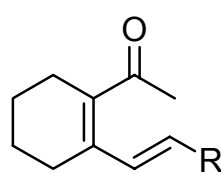


114 ($R' = H$)

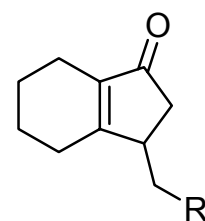
115 ($R' = \text{OTBDMS}$)



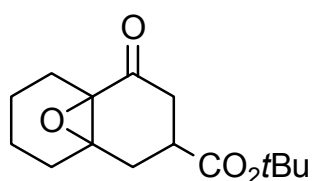
201



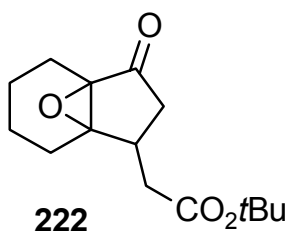
207



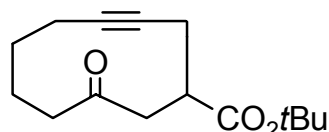
211



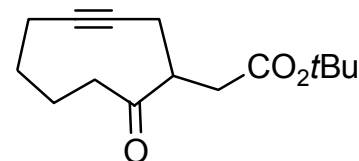
221



222



223



224

E. Literatur und Anmerkungen

- [1] [1a] G. Schwedt, *Goethe als Chemiker*, Springer, Berlin, **1998**. – [1b] O. Kraetz, *Goethe und die Naturwissenschaften*, Callwey, München, **1998**.
- [2] [2a] L. S. Hegedus, *Organische Chemie mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**. – [2b] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [3] [3a] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518–5526. – [3b] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581–583. – [3c] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322. – [3d] H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133–1136. – [3e] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345–390. – [3f] R. F. Heck in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 4* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford **1991**, S. 833–863. – [3g] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379–2411. – [3h] S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 99–166. – [3i] A. de Meijere, S. Bräse, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 88–110.
- [4] [4a] J. J. Masters, J. T. Link, L. B. Snyder, W. B. Young, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1886–1888; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1723–1726. – [4b] S. J. Danishefsky, J. J. Masters, W. B. Young, J. T. Link, L. B. Snyder, T. V. Magee, D. K. Jung, R. C. A. Isaacs, W. G. Bornmann, C. A. Alaimo, C. A. Coburn, M. J. Di Grandi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2843–2859. – [4c] J. J. Masters, D. K. Jung, W. G. Bornmann, S. J. Danishefsky, S. de Gala, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7253–7256.
- [5] [5a] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524. – [5b] T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803–815. – [5c] V. Farina in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, Vol. 12, S. 200. – [5d] V. Farina, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 73–78. – [5e] T. N. Mitchell in *Metal Catalyzed Cross Coupling Reactions* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 167–202.
- [6] K. C. Nicolaou, A. D. Piscopio, P. Bertinato, T. K. Chakrabarty, N. Minowa, K. Koide, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 318–333.
- [7] [7a] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483. – [7b] A. Suzuki in *Metal Catalyzed Cross Coupling Reactions* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 49–97.
- [8] P. Prinz, A. Lansky, T. Haumann, R. Boese, M. Noltemeyer, B. Knieriem, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1343–1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1289–1292.
- [9] [9a] M. Kosugi, H. Tamura, H. Sano, T. Migita, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 961–967. – [9b] H. Oda, T. Kobayashi, M. Kosugi, T. Migita, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 695–702.
- [10] J. M. Nuss, B. H. Levine, R. A. Rennels, M. M. Heravi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5243–5246.

- [11] [11a] A. Kojima, T. Takemoto, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4876–4877. – [11b] A. Kojima, S. Honzawa, C. D. J. Boden, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3455–3458.
- [12] [12a] J. Sicher, *Prog. Stereochem.* **1962**, *3*, 202. – [12b] T. Clark, M. A. McKervey in *Comprehensive Organic Chemistry* (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, **1979**, S. 37–120. – [12c] M. Hesse, *Ring Enlargement in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1991**. – [12d] G. Rousseau, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2777–2849. – [12e] M. A. Casadei, C. Galli, L. Mandolini, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3127–3128.
- [13] [13a] J. J. Bloomfield, D. C. Owsley, J. M. Nelke, *Org. React.* **1976**, *23*, 259–403. – [13b] N. Allinger, *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, **1963**, 840–843. – [13c] K. Rühlmann, *Synthesis* **1971**, 236–253.
- [14] D. M. Hodgson, L. T. Boulton, G. N. Maw, *Synlett* **1995**, 267–268.
- [15] T. Takahashi, H. Nemoto, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2005–2008.
- [16] M. Kodama, Y. Matsuki, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1121–1124.
- [17] B. M. Trost, R. W. Warner, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6112–6114.
- [18] [18a] J. E. Baldwin, R. M. Adlington, J. Robertson, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 909–922. – [18b] J. E. Baldwin, R. M. Adlington, R. Singh, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3385–3412.
- [19] J. Schnaubelt, A. Ullmann, H.-U. Reißig, *Synlett* **1995**, 1223–1225.
- [20] J. D. Connolly, R. A. Hills, *Dictionary of Terpenoids*, Vol. 1, Chapman & Hall, London, **1991**.
- [21] [21a] F. Sorm, *J. Agric. Food. Chem.* **1971**, *19*, 1081. – [21b] E. Rodriguez, G. H. N. Towers, J. C. Mitchell, *Phytochemistry* **1976**, *15*, 1573–1580.
- [22] [22a] S. L. Schreiber, R. C. Hawley, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5971–5974. – [22b] S. L. Schreiber, C. Santini, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4038–4039. – [22c] W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2493–2495. – [22d] S. Kuwahara, K. Mori, *Heterocycles*, **1989**, *28*, 167–170. – [22e] W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4186–4187. – [22f] H. Hauptmann, G. Mühlbauer, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1315–1318. – [22g] W. C. Still, S. Murata, G. Revial, K. Yoshihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 625–627. – [22h] C. Kuroda, T. Nakamura, H. Hirota, K. Enomoto, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 146–151.
- [23] [23a] L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 642–660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 609–627. – [23b] L. A. Paquette, *Synlett* **1990**, 67–73. – [23c] J. A. Berson, E. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4729–4730. – [23d] E. N. Marvell, W. Whalley, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 509–512. – [23e] D. A. Evans, A. M. Golob, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4765–4766. – [23f] D. A. Evans, J. V. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 774–782.
- [24] [24a] P. von Zezschwitz, K. Voigt, A. Lansky, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3806–3812. – [24b] K. Voigt, P. von Zezschwitz, K. Rosauer, A. Lansky, A. Adams, O. Reiser, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1*, 1521–1534. – [24c] K. Voigt, A. Lansky, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Liebigs Ann.* **1996**, 899–911. – [24d] K. Voigt, U. Schick, F. E. Meyer, A. de Meijere, *Synlett* **1994**, 189–190. – [24e] A. Lansky, O. Reiser, A. de Meijere, *Synlett* **1990**, 405–407. – [24f] A. Lansky, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg **1989**. – [24g] A. Lansky, *Dissertation*, Universität Göt-

- tingen **1992**. – [24h] K. Voigt, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **1992**. – [24i] K. Voigt, *Dissertation*, Universität Göttingen **1995**. – [24j] P. von Zezschwitz, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **1996**. – [24k] K. Rosauer, *Forschungsbericht*, Göttingen **1996**.
- [25] M. Oshima, H. Yamazaki, I. Shimizu, M. Nisar, J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6280–6287.
- [26] S. W. Elmore, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 319–322.
- [27] R. von Essen, *geplante Diplomarbeit*, Universität Göttingen **2000**.
- [28] [28a] G. Procter, *Asymmetric Synthesis*, Oxford University Press, Oxford, **1996**, S. 148–197. – [28b] S. N. Kilenyi, R. A. Aitken in *Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: S. N. Kilenyi, R. A. Aitken), Chapman & Hall, London **1992**, S. 143–191.
- [29] [29a] H. B. Henbest, R. A. L. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1958–1965. – [29b] M. Miyashita, A. Yoshikoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1917–1925.
- [30] T. Hashimoto, M. Toyota, H. Koyama, A. Kikkawa, M. Yoshida, M. Tanaka, S. Takaoka, Y. Asakawa, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 579–582.
- [31] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen Organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [32] [32a] H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1–22. – [32b] T. H. Chan, I. Fleming, *Synthesis* **1979**, 761–786.
- [33] D. Schinzer, *Synthesis* **1988**, 263–273.
- [34] [34a] W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2–7. – [34b] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5605–5614. – [34c] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1995**, *14*, 1818–1826. – [34d] C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, *11*, 3009–13. – [34e] A. Jutand, A. Mosleh, *Organometallics* **1995**, *14*, 1810–1817. – [34f] B. M. Trost, D. J. Murphy, *Organometallics* **1985**, *4*, 1143–1145. – [34g] R. McCrindle, G. Ferguson, G. J. Arsenault, A. J. McAlees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 571–572. – [34h] *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1986**, *34*, 1066–1074. – [34i] C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375–8384.
- [35] [35a] J. E. Plevyak, J. E. Dickerson, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4078–4080. – [35b] W. Tao, S. Nesbitt, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 63–69.
- [36] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 492–495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 481–483.
- [37] [37a] W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844–1848. – [37b] W. A. Herrmann, C. Brossmer, C.-P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Öfele, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1357–1364. – [37c] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [38] J. J. Bozell, C. E. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2655–2657.
- [39] [39a] W. J. Scott, M. R. Peña, K. Swärd, S. J. Stoessel, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2302–2308. – [39b] S. Cacchi, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2271–2274.

- [39c] S. Cacchi, P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3117–3120.
- [40] [40a] W. J. Scott, J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 47–54. – [40b] K. Ritter, *Synthesis* **1993**, 735–762.
- [41] [41a] T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1287–1289. – [41b] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2667–2670. – [41c] T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113–10130.
- [42] H. A. Faworsky, W. Boshowsky, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *390*, 122–129.
- [43] Erhältlich bei Aldrich.
- [44] H. Suzuki, M. Aihara, H. Yamamoto, Y. Takamoto, T. Ogawa, *Synthesis* **1988**, 236–238.
- [45] [45a] A. S. Kende, *Org. React.* **1960**, *11*, 261–316. – [45b] D. W. Goheen, W. R. Vaughan, *Org. Synth., Coll. Vol. IV* **1963**, 594–596. – [45c] A. A. Akhrem, T. K. Ustynyuk, Y. A. Titov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1970**, *39*, 732–746.
- [46] [46a] J. B. Hendrickson, R. Bergeron, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4607–4610. – [46b] J. E. McMurry, W. J. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 979–982.
- [47] D. L. Comins, A. Dehghani, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6299–6302.
- [48] [48a] P. J. Stang, W. Treptow, *Synthesis* **1980**, 283–284. – [48b] M. E. Wright, S. R. Pulley, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2886–2889.
- [49] [49a] S. Cacchi, E. Morera, G. Ortar, *Synthesis* **1986**, 320–323. – [49b] V. B. Jigajinni, R. H. Wightman, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 117–120. – [49c] W. Harnisch, E. Morera, G. Ortar, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1990–1992. – [49d] D. A. Holt, M. A. Levy, D. L. Ladd, H.-J. Oh, L. Schmautz, J. M. Erb, J. I. Heaslip, M. Brandt, B. W. Metcalf, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 937. – [49e] H. Y. Lan-Hargest, J. D. Elliott, D. S. Eggleston, D. A. Holt, M. A. Levy, B. W. Metcalf, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6117–6120. – [49f] R. E. Dolle, S. J. Schmidt, K. F. Erhard, L. I. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 278–284.
- [50] Darstellung von 1-Chlorcyclohepten nach D. L. Laycock, R. J. Wain, B. Tatz, R. H. Wightman, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 21–23. Bromierung zu 1,2-Dibrom-1-chlorcycloheptan in Anlehnung an die Darstellung von 1,2-Dibrom-1-chlorcyclopentan in Lit.^[24f]. Eliminierung zu 1,2-Dibromcyclohepten nach G. Wittig, R. Pohlke, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3276–3286.
- [51] [51a] E. Hirsch, S. Hünig, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3687–3696. – [51b] M. Weibel, H.-U. Reißig, *Synlett* **1997**, 1141–1142.
- [52] P. J. Stang, M. G. Mangum, D. P. Fox, P. Haak, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4562–4569.
- [53] G. L. Lange, A. Merica, *Synthesis* **1998**, 1246–1248.
- [54] R. G. Shepherd, A. C. White, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1987**, 2153–2156.
- [55] [55a] T. W. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis*, John-Wiley, New York, **1981**, S. 44–46. – [55b] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190–6191. – [55c] L. A. Carpino, A. C. Sau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 514–515. – [55d] E. J. Corey, J. W. Ponder, P. Ulrich, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 137–140. – [55e] D. R. Kelly, S. M. Roberts, R. F. Newton, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 295–299.
- [56] K. Karabelas, C. Westerlund, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3896–3900.

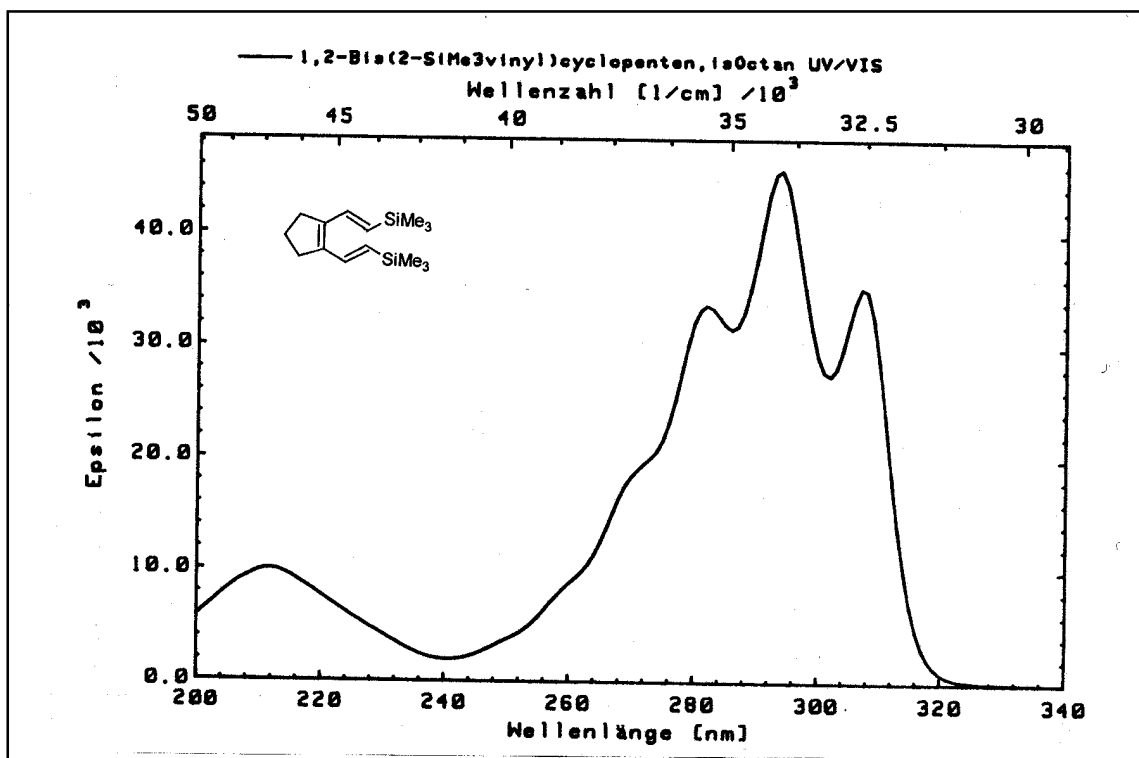
- [57] [57a] S. Hillers, S. Sartori, O. Reiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2087–2088. [57b] T. Sugihara, M. Takebashi, C. Kaneko, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5547–5550. – [57c] T. Perkovic, *Dissertation*, Universität Göttingen **1999**.
- [58] C. R. Johnson, J. P. Adams, M. P. Braun, C. B. W. Senanayake, P. M. Wovkulich, M. R. Uskokovic, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 917–918.
- [59] A. Garcia Martinez, R. Martinez Alvarez, M. Madueno Casado, L. R. Subramanian, M. Hannack, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 275–279.
- [60] [60a] C. M. Hettrick, J. K. Kling, W. J. Scott, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1489–1492. – [60b] I. N. Houpis, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6675–6678.
- [61] V. Farina, B. Krishnan, D. R. Marshall, G. P. Roth, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5434–5444.
- [62] E. Piers, R. W. Friesen, B. A. Keay, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4555–4570.
- [63] W. J. Scott, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3033–3040.
- [64] Stille-Kupplungen mit (*E*)-3-(Tributylstannyl)acrylsäuremethylester in Acetonitril wurden bereits beschrieben^[57c].
- [65] [65a] B. H. Kim, D. P. Curran, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 293–318. – [65b] W. Oppholzer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 840–854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 876–890. – [65c] W. Oppholzer, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1969–2004.
- [66] D. MacLeod, D. Moorcroft, P. Quayle, M. R. J. Dorrity, J. F. Malone, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6077–6080.
- [67] [67a] W. G. Dauben, E. L. McInnis, D. M. Michno in *Rearrangements in Ground and Excited States* (Hrsg.: P. de Mayo), Vol. 3, Academic Press, New York, **1980**. – [67b] E. Druckrey, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1966**.
- [68] P. J. Vroegop, J. Lugtenburg, H. Einer, E. Havinga, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1393–1398.
- [69] Simulationsprogramm: ACD/CNMR-Predictor, Version 3.00; vielen Dank an den Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Laatsch, Göttingen, für die Möglichkeit zur Benutzung.
- [70] D. Seyferth, D. L. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3132–3138.
- [71] R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6353–6357.
- [72] C.-A. Chang, J. A. King, K. P. C. Vollhardt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 53–55.
- [73] [73a] C. Eaborn, R. A. Jackson, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, 2055–2059. – [73b] C. Eaborn, R. A. Jackson, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1975**, 470–474. – [73c] C. Eaborn, R. A. Jackson, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1975**, 475–477.
- [74] W. D. Emmons, A. S. Pagano, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 89–92.
- [75] [75a] G. B. Payne, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 763–765. – [75b] L. A. Arias, S. Adkins, C. J. Nagel, R. D. Bach, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 888–890. – [75c] R. D. Bach, U. Rike, J. W. Knight, *Org. Synth.* **1981**, 63–65.
- [76] [76a] H. Levy, A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1684–1688. – [76b] P. A. Bartlett, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2–72. – [76c] R. P. Lutz, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 205–247.
- [77] [77a] W.-N. Chou, J. B. White, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 157–160. – [77b] D. L. Clark, W.-N. Chou, J. B. White, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3975–3977. – [77c] Y. Sütbeyaz, H. Secen, M. Balci, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2312–2317. – [77d] M. Balci, Y. Sütbeyaz, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4135–4138. – [77e] J. C. Pommelet, N. Manisse, J. Chuche, *Tetrahedron*

- 1972**, 28, 3929–3941. – [77f] E. L. Stogryn, M. H. Gianni, A. J. Passannante, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1275–1276.
- [78] K. Matsumoto, T. Uchida, *Synthesis* **1985**, 1–26.
- [79] W. J. le Noble, *Chem. Unserer Zeit* **1983**, 17, 152–162.
- [80] J. G. Smith, *Synthesis* **1984**, 629–656.
- [81] N. S. Isaacs, *Liquid Phase High Pressure Chemistry*, Wiley, New York, **1981**.
- [82] [82a] B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4730–4743. – [82b] J. Tsuji, I. Minami, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 140–145. – [82c] C. Carfagna, L. Mariani, A. Musco, G. Sallese, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3924–3927. – [82d] Y. Tanigawa, K. Nishimura, A. Kawasaki, S. I. Murahashi, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5549–5552. – [82e] J. Tsuji, I. Shimizu, I. Minami, Y. Ohashi, T. Sugiura, K. Takahashi, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1523–1529.
- [83] L. A. Paquette, D. R. Sauer, S. D. Edmondson, D. Friedrich, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4071–4086.
- [84] D. L. J. Clive, C. G. Russell, S. C. Curi, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1632–1641.
- [85] T. Kato, H. Kondo, M. Nishino, M. Tanaka, G. Hata, A. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 2958–2961.
- [86] Das Carbonylsignal im ¹³C-NMR-Spektrum ist bei (*Z*)-Cyclodec-5-enonen gegenüber den (*E*)-Isomeren Tieffeld-verschoben^[83].
- [87] [87a] K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**. – [87b] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**.
- [88] Vielen Dank an H. Schirmer, Göttingen, für eine Probe dieser Verbindung.
- [89] [89a] R. E. Gawley, *Synthesis* **1976**, 777–794. – [89b] M. E. Jung, *Tetrahedron* **1976**, 32, 3–31.
- [90] C. M. Hettrick, W. J. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4903–4910.
- [91] F. Petry, *geplante Diplomarbeit*, Universität Göttingen **2000**.
- [92] R. K. Boeckman, S. M. Silver, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1755–1759.
- [93] [93a] J. Schreiber, D. Felix, A. Eschenmoser, M. Winter, F. Gautschi, K. H. Schulte-Elte, E. Sundt, S. Mutz, G. Ohloff, J. Kalvoda, H. Kaufmann, P. Wieland, G. Anner, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 2101–2108. – [93b] D. Felix, J. Schreiber, G. Ohloff, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 2896–2912.
- [94] W. Adam, L. Hadjirapoglou, A. Smerz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 227–232.
- [95] C. E. Harding, G. R. Stanford, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3045–3056.
- [96] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923–2925.
- [97] E. Merck, *Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papier-Chromatographie*, E. Merck, Darmstadt, **1984**.
- [98] SHELXTL-Programm, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen.
- [99] [99a] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York, **1987**. – [99b] *Organicum*, 16. Aufl., VEB Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**. – [99c] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.

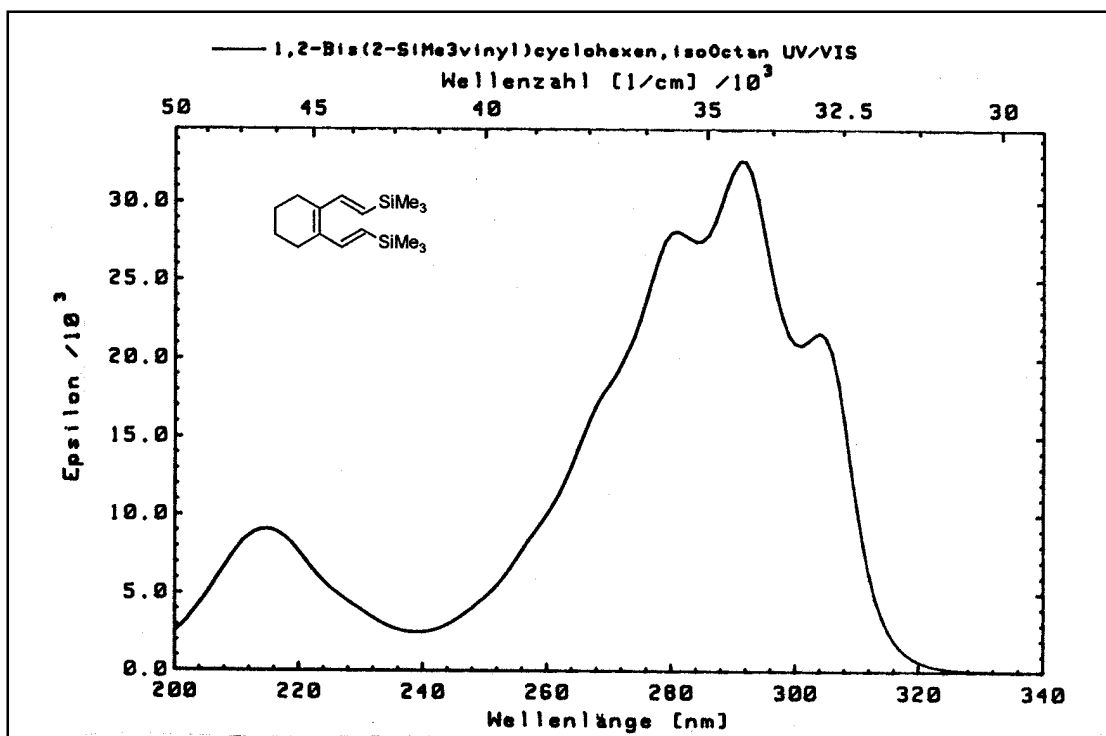
- [100] J. Suffert, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 509–510.
- [101] R. Belcher, W. Hoyle, T. S. West, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2743–2745.
- [102] D. Seyferth, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 515–517.
- [103] J. A. Soderquist, G. J.-H. Hsu, *Organometallics* **1982**, *1*, 830–833.
- [104] A. Barbero, P. Cuadrado, I. Fleming, D. Philippo, A. M. Gonzalez, F. J. Pulido, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 351–353.
- [105] P. Binger, A. Brinkmann, P. Roefke, B. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 739–750.
- [106] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85–123.
- [107] T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253–266.
- [108] D. H. R. Barton, G. Bashiardes, J.-L. Fourrey, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 147–162.
- [109] Y. Bessiere, M. Barthelemy, A. F. Thomas, W. Pickenhagen, C. Starkemann, *Nov. J. Chim.* **1978**, *2*, 365–371.
- [110] R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4058–4069.
- [111] IR-Daten von **114k**: H. O. House, H. W. Thompson, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3729–3734.

F. Spektrenanhang

1. UV/VIS-Spektren

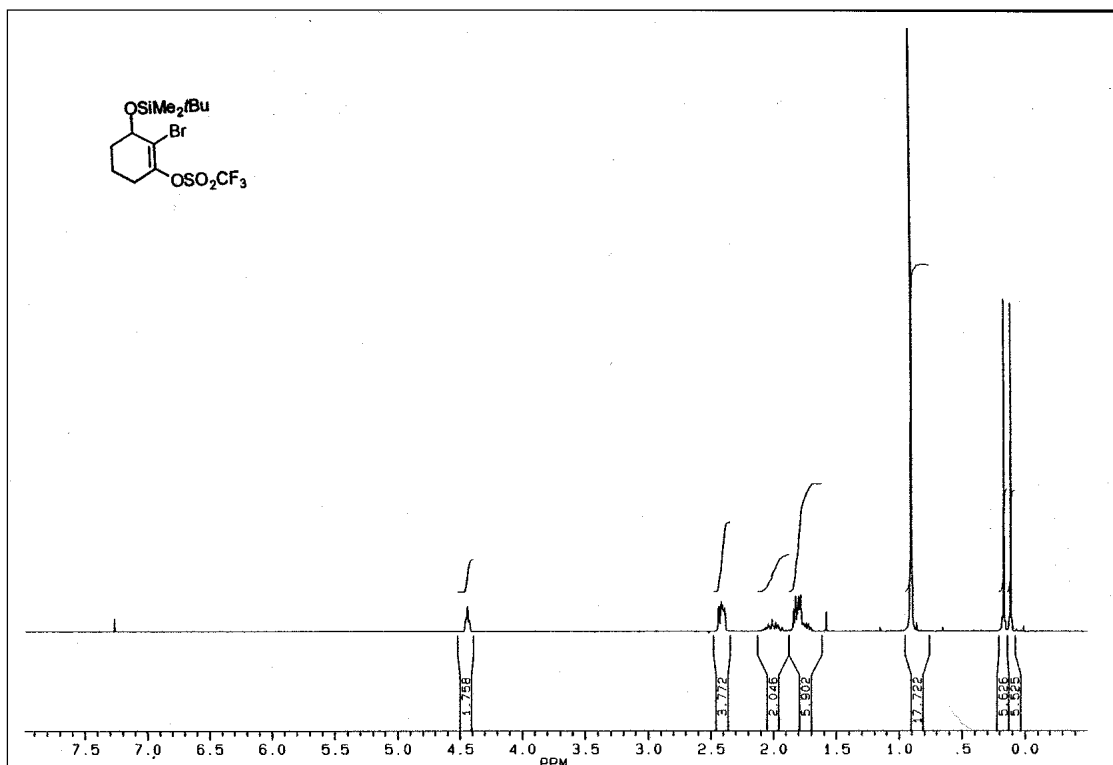


1,2-Bis[(*E*)-2-trimethylsilylethenyl]cyclopenten (32d)

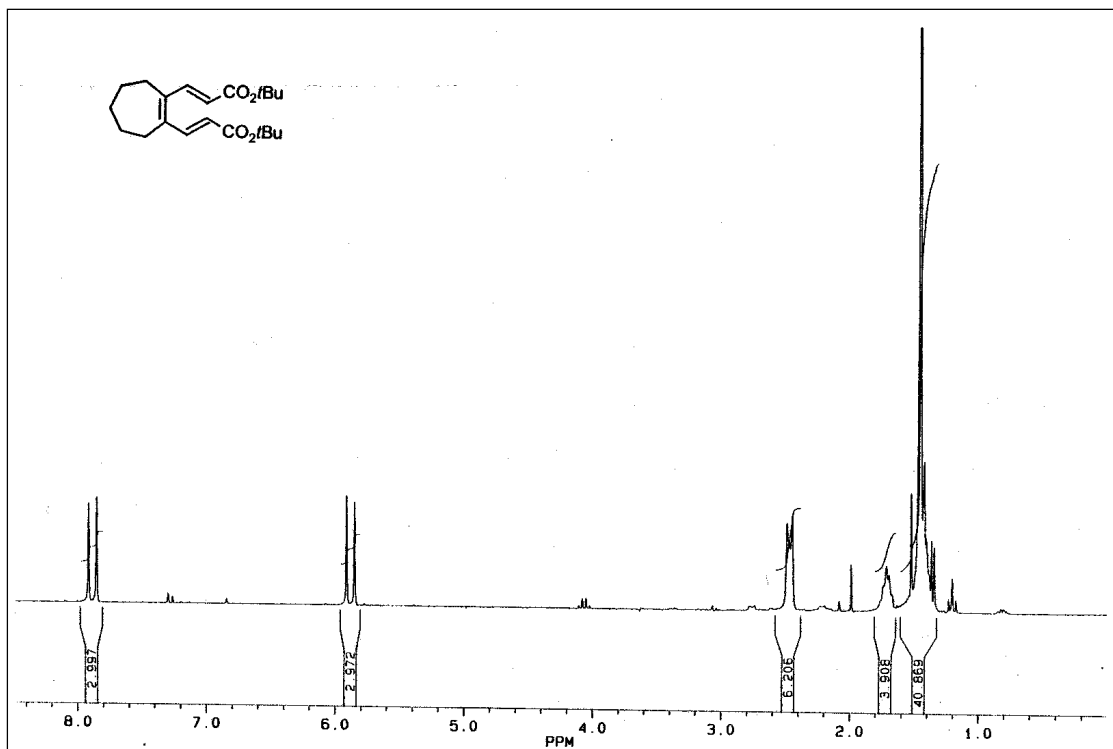


1,2-Bis[(*E*)-2-trimethylsilylethenyl]cyclohexen (33d)

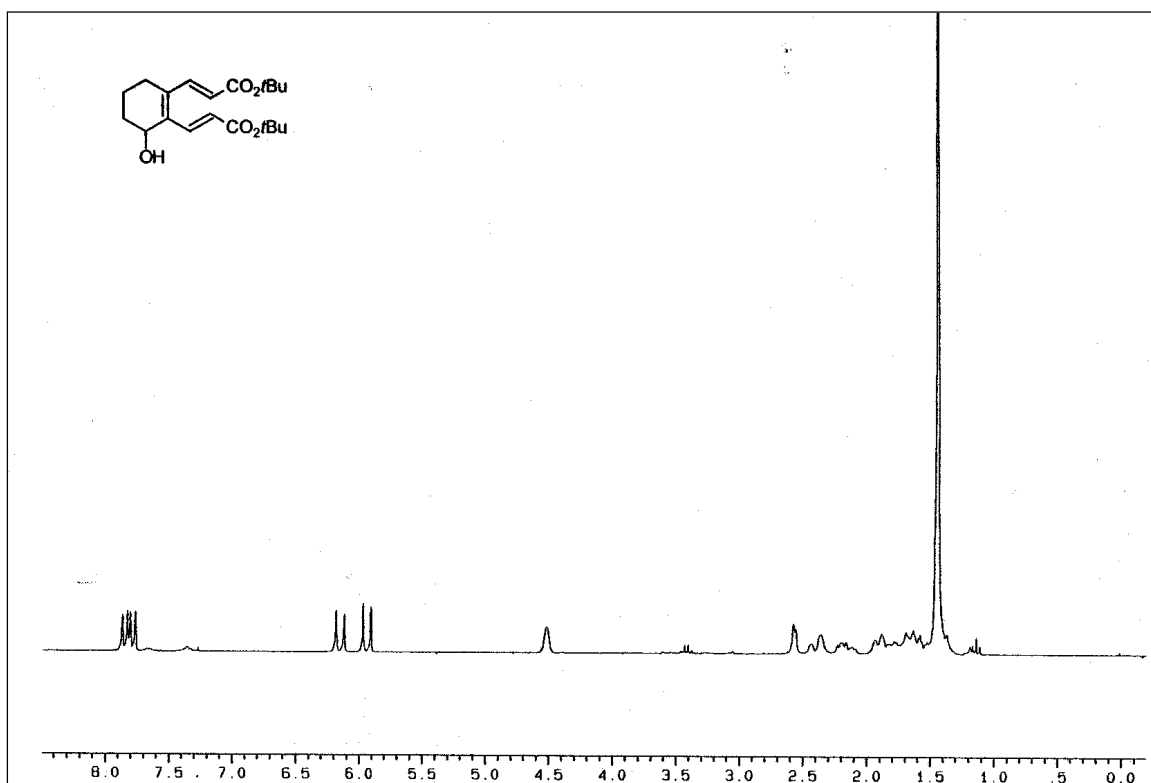
2. Eindimensionale $^1\text{H-NMR}$ -Spektren



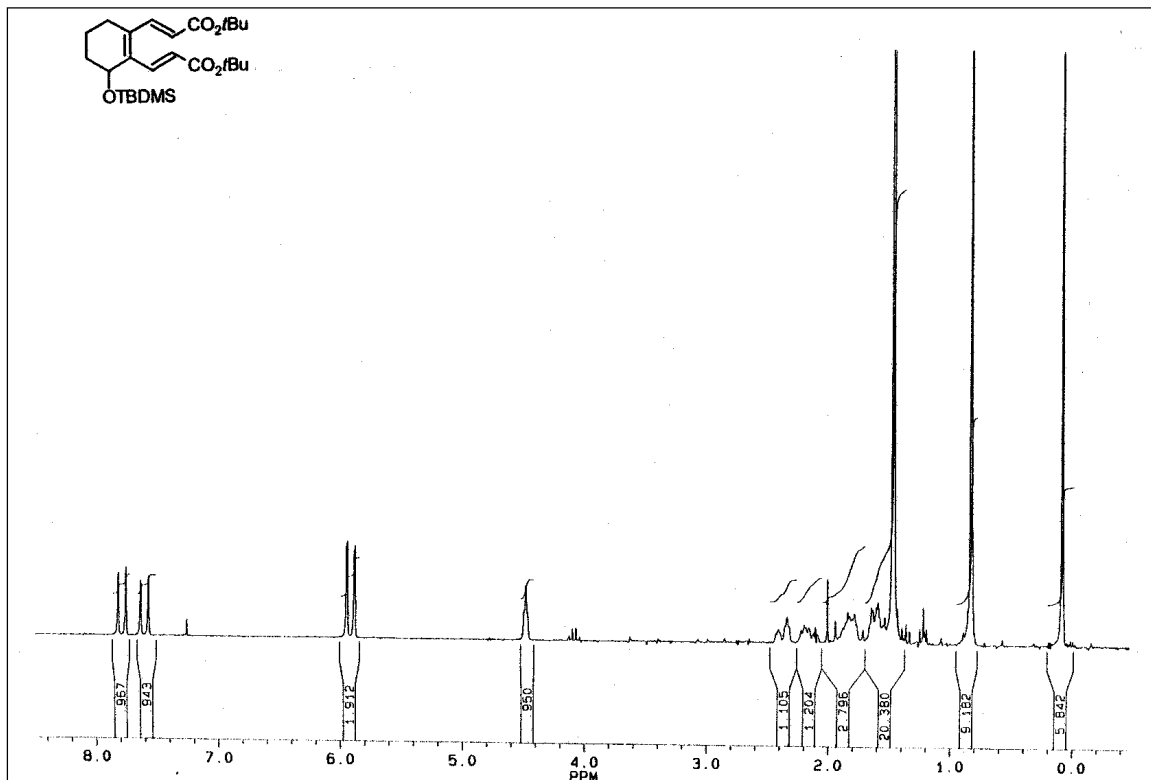
2-Brom-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1-trifluormethylsulfonocyclohexen (**86**)



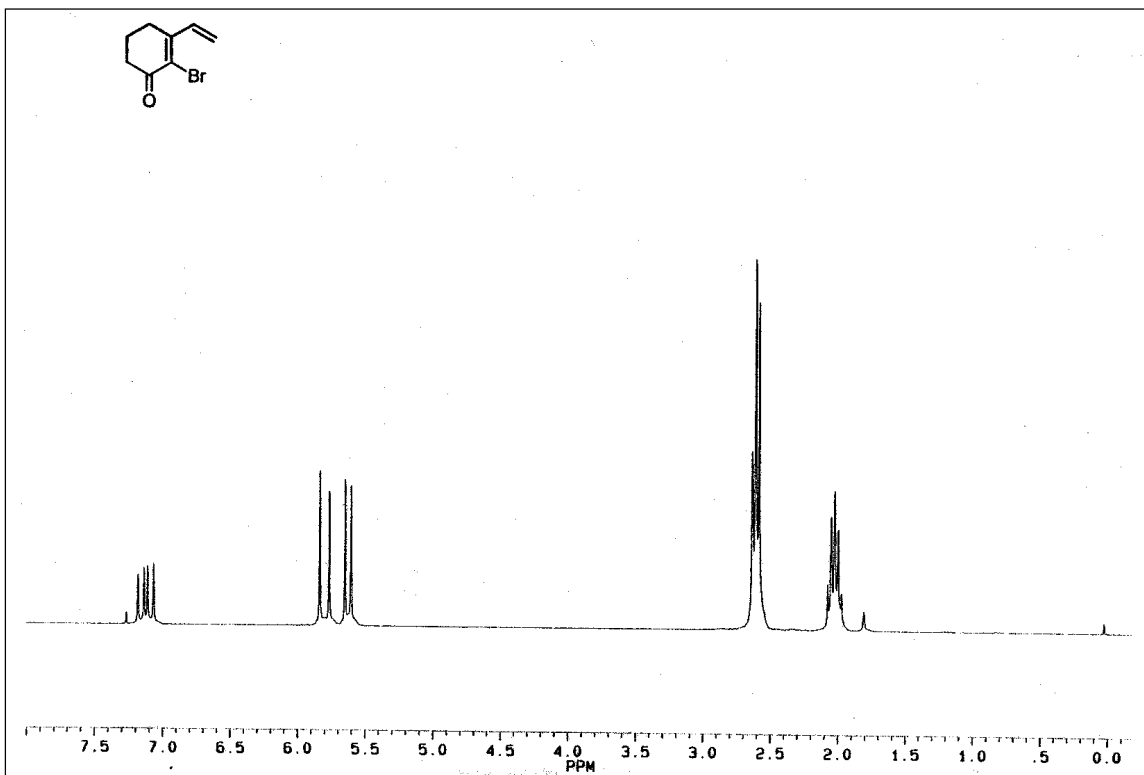
(*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonyl ethenyl]cyclohept-1-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**89**)



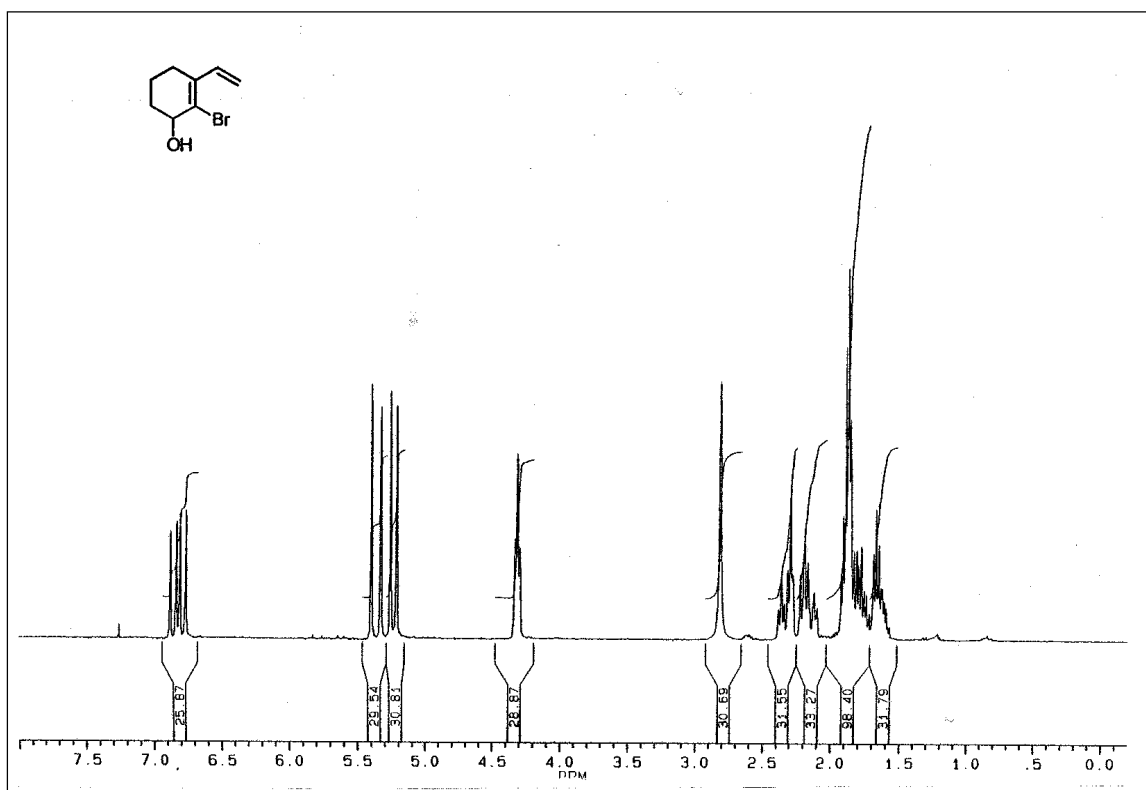
(*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonyl ethenyl]-3-hydroxycyclohex-1-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**56**)



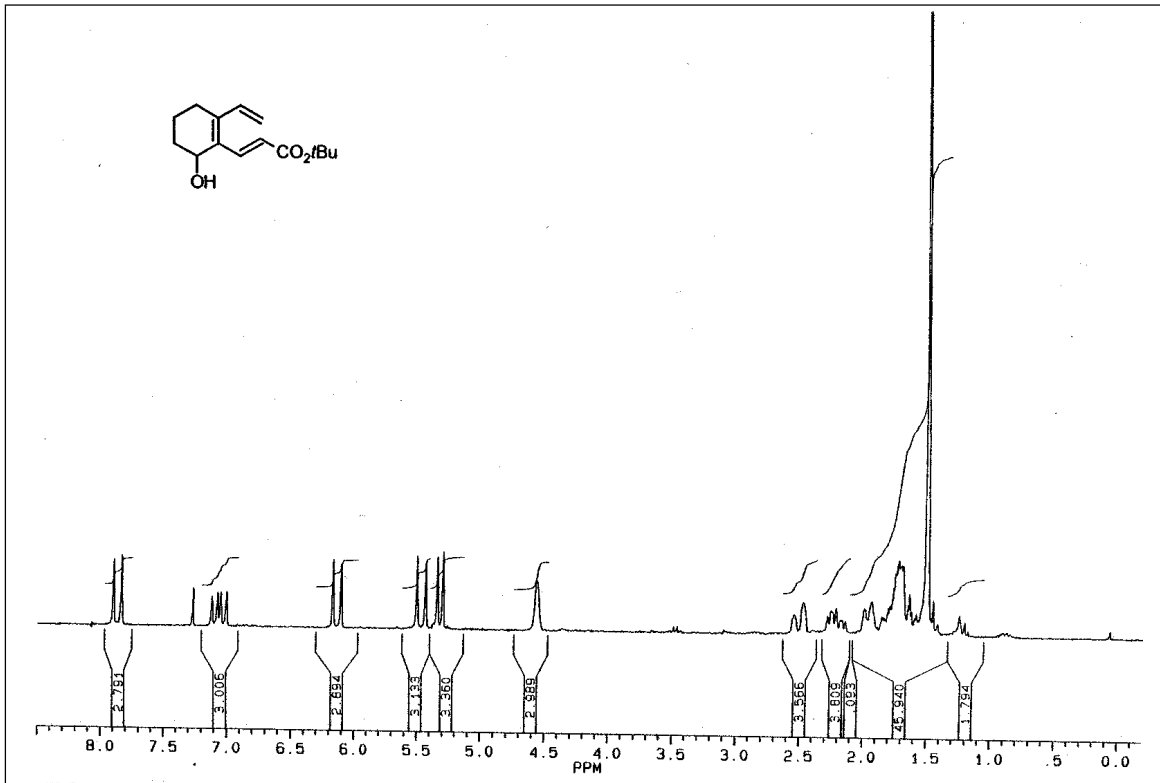
(*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonyl ethenyl]-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**91**)



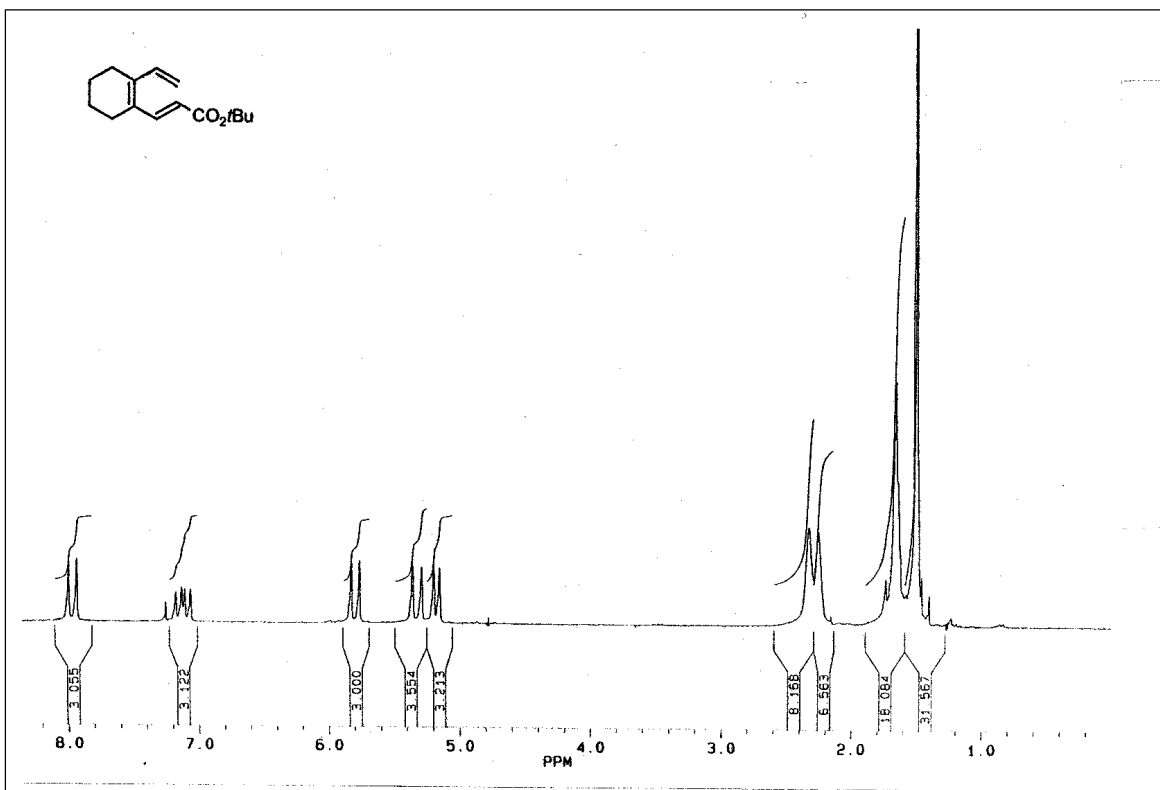
2-Brom-3-ethenyl-cyclohex-2-enon (103)



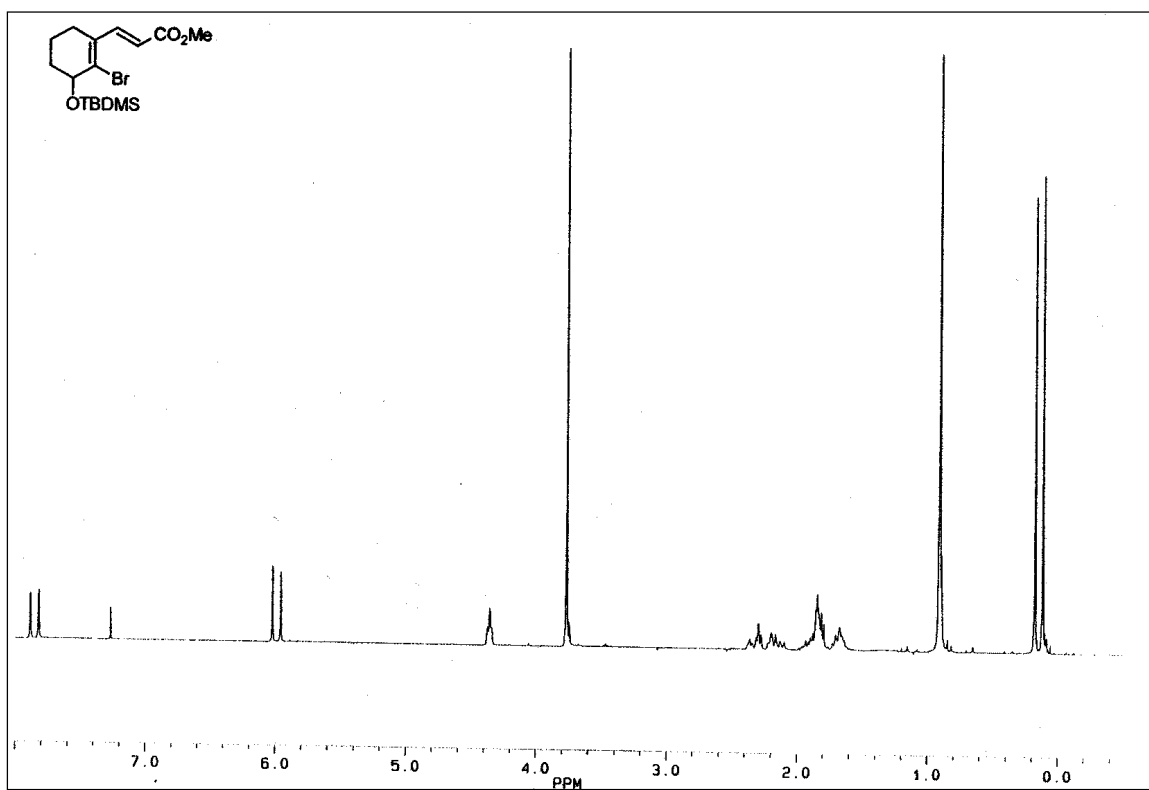
2-Brom-3-ethenylcyclohex-2-enol (105)



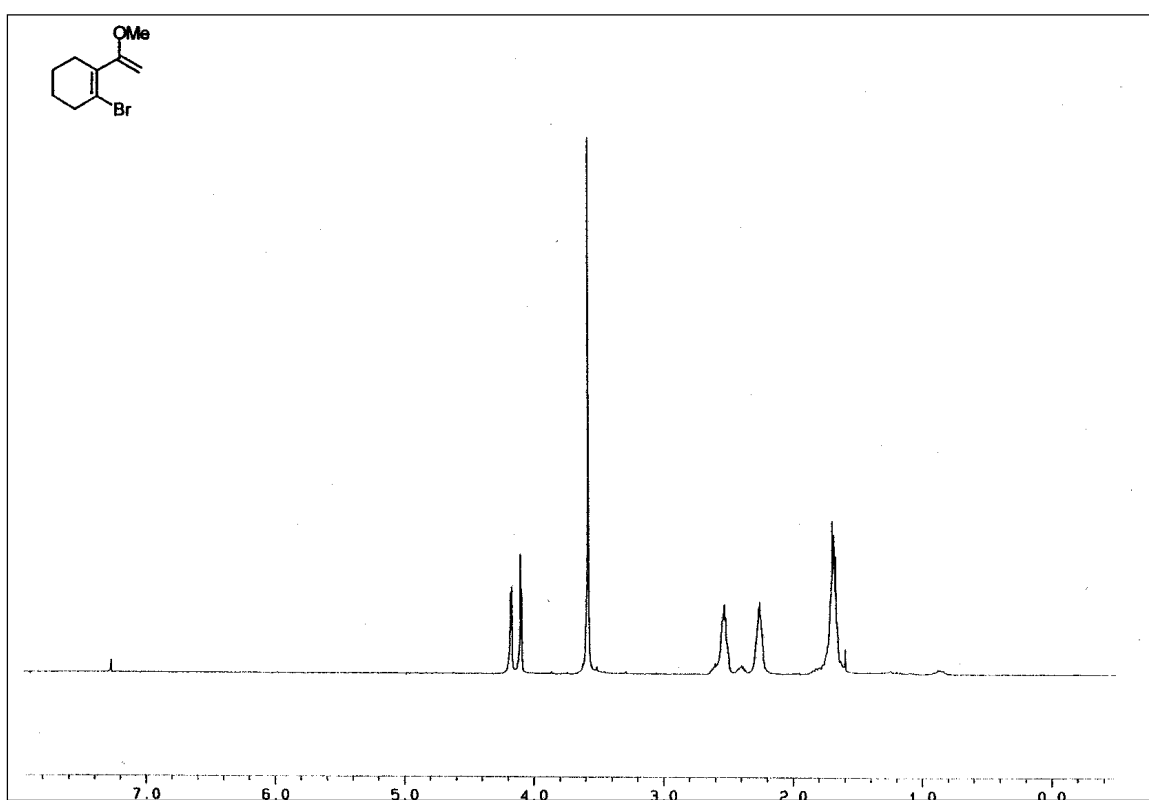
(*E*)-3-(2-Ethenyl-6-hydroxycyclohex-1-enyl)acrylsäure-*tert*-butylester (**106**)



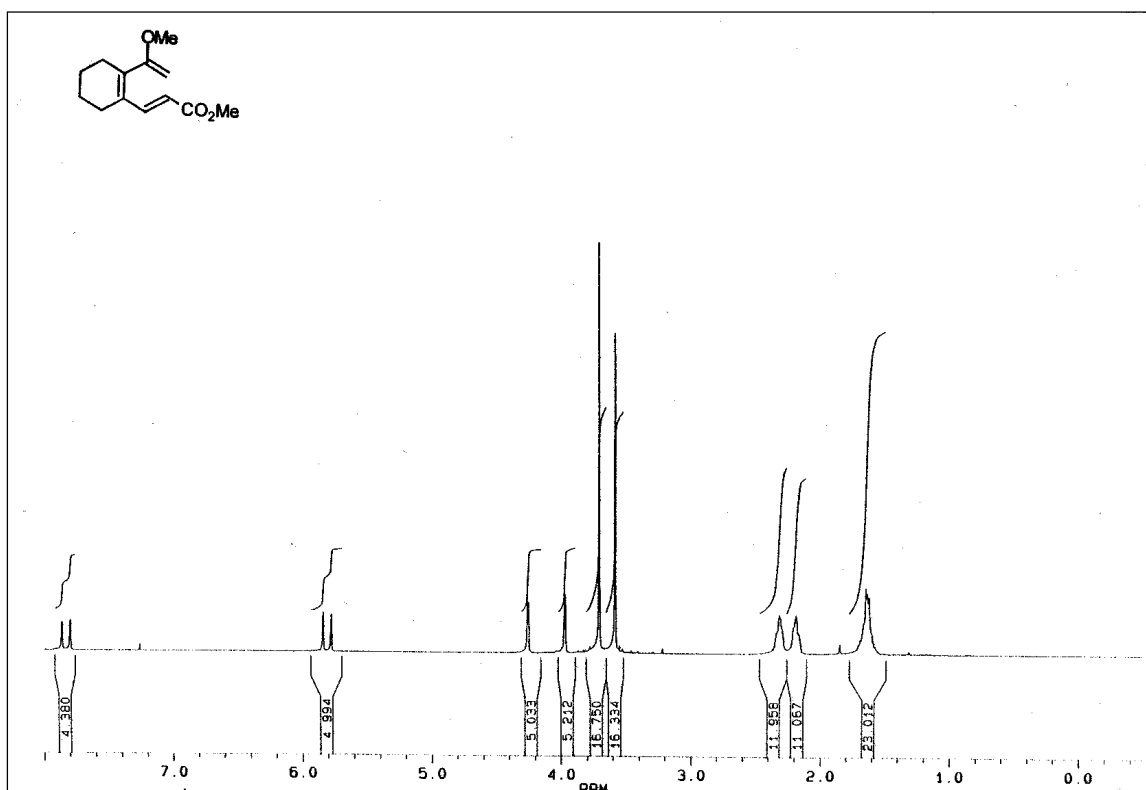
(*E*)-3-(2-Ethenylcyclohex-1-enyl)acrylsäure-*tert*-butylester (**108**)



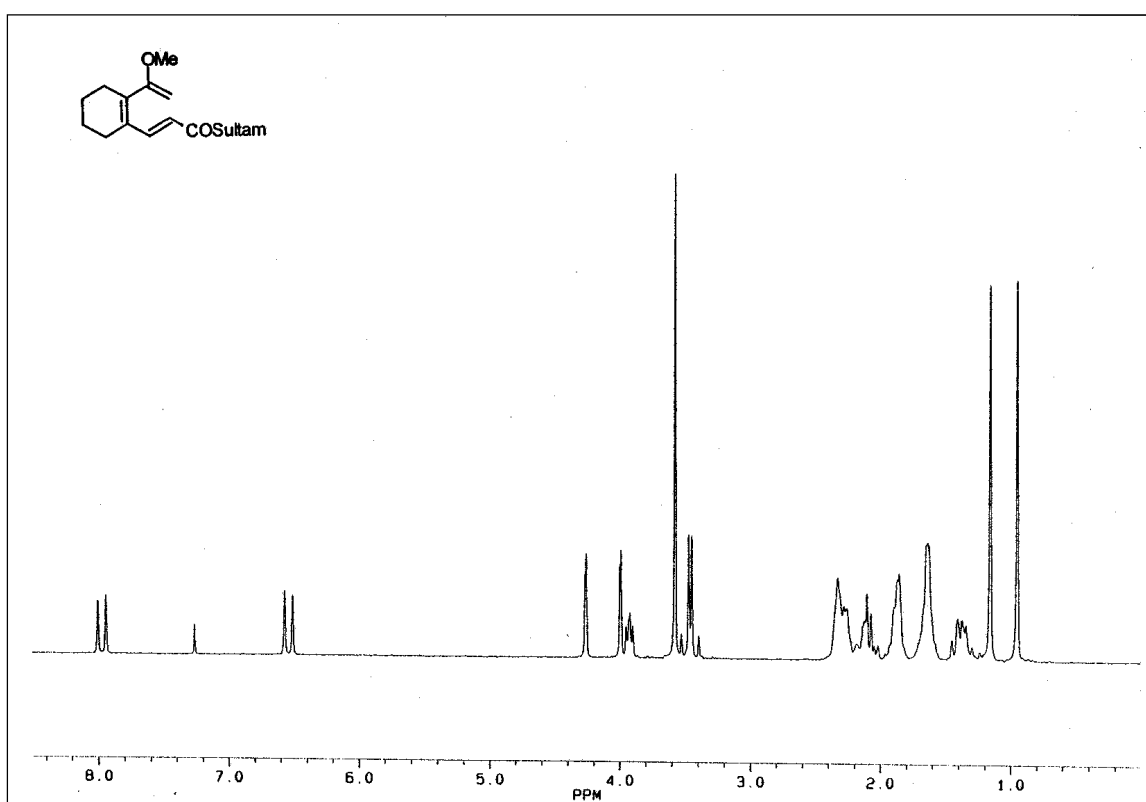
(*E*)-3-[2-Brom-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)cyclohex-1-enyl]acrylsäuremethylester (**110**)



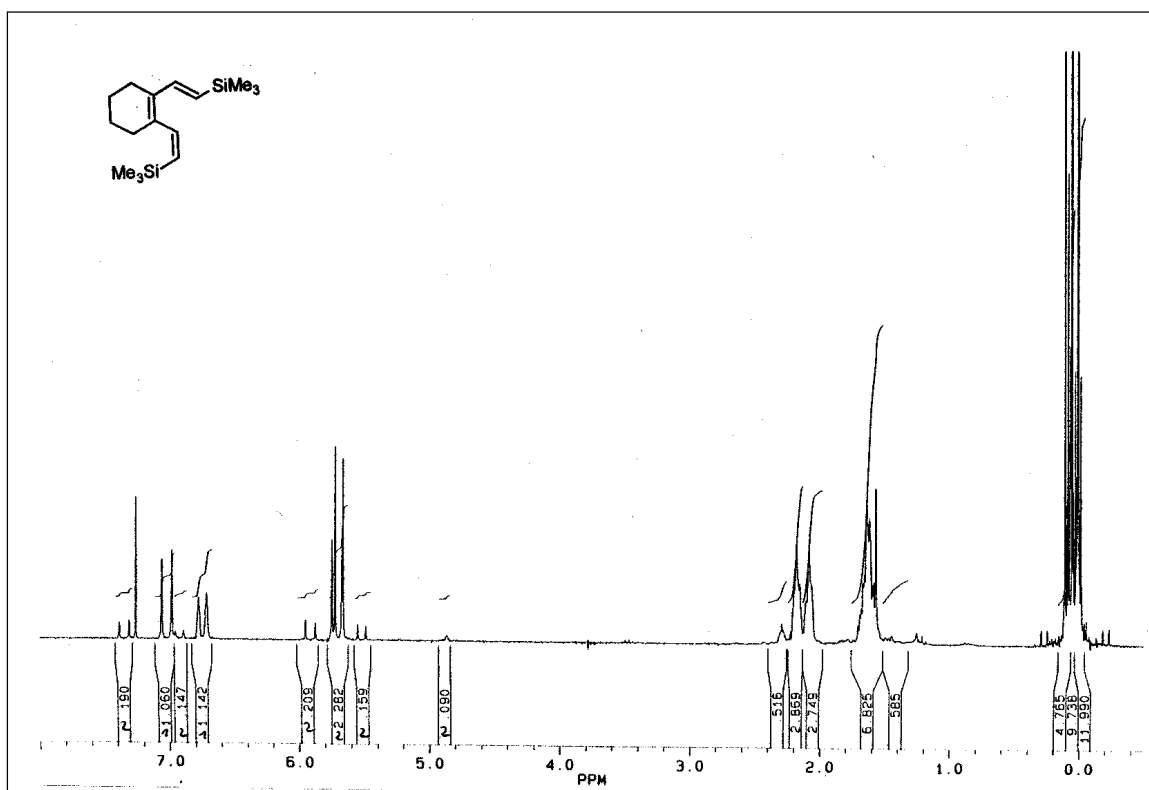
1-Brom-2-(1-methoxyethenyl)cyclohex-1-en (**113**)



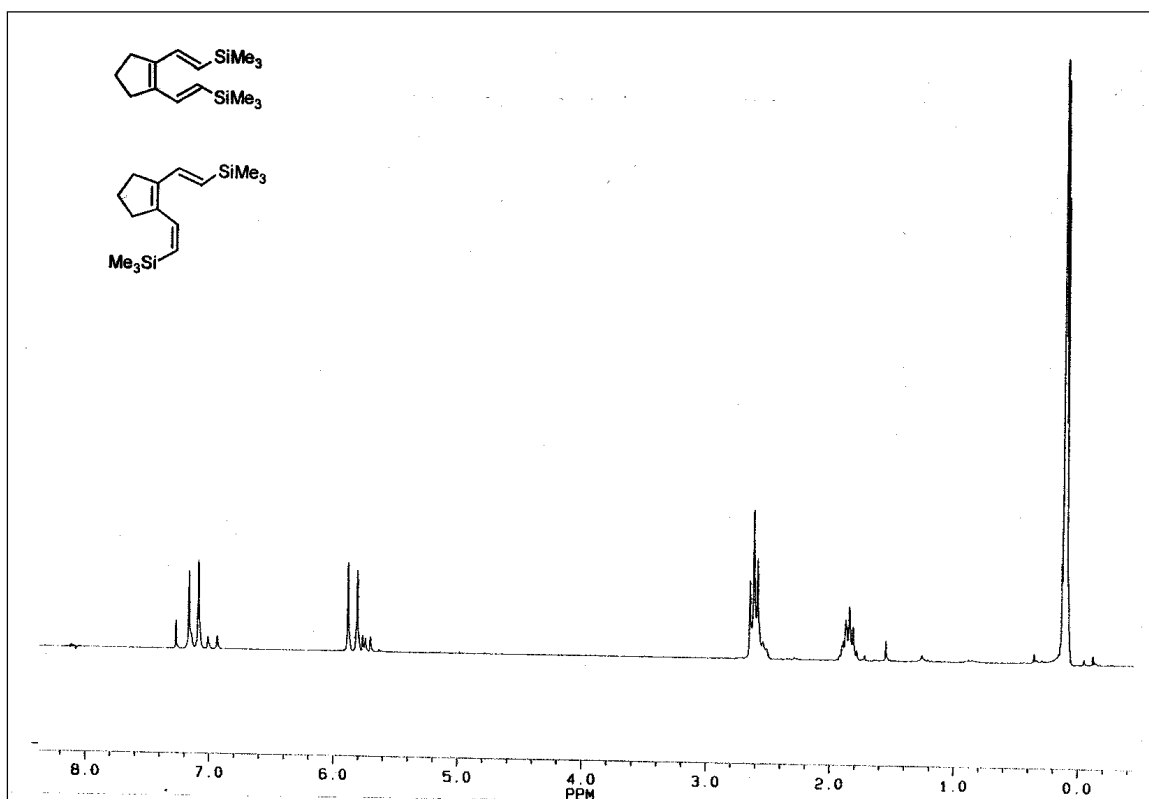
(*E*)-3-[2-(1-Methoxyethenyl)cyclohex-1-enyl]acrylsäuremethylester (**114b**)



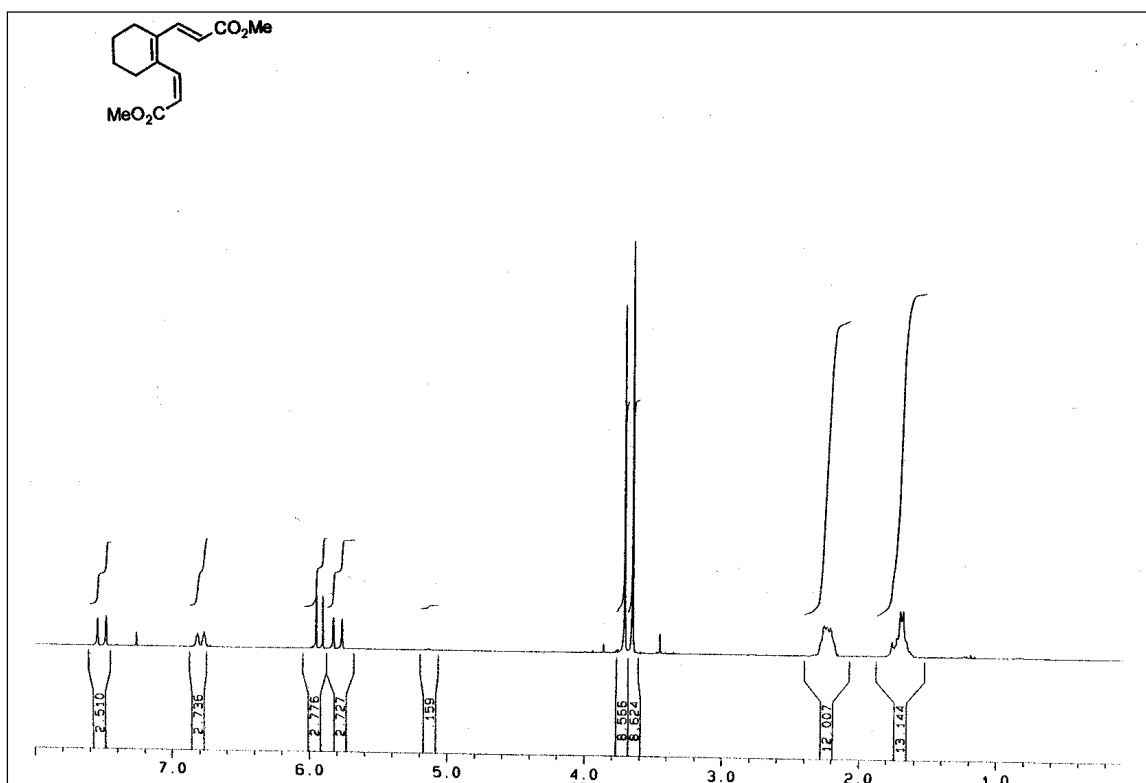
(*E*)-3-[2-(1-Methoxyethenyl)cyclohex-1-enyl]-1-[(7*S*)-10,10-dimethyl-5,5-dioxo-5-thia-4-azatricyclo[5.2.1.0^{3,7}]dec-4-yl]prop-2-enon (**114I**)



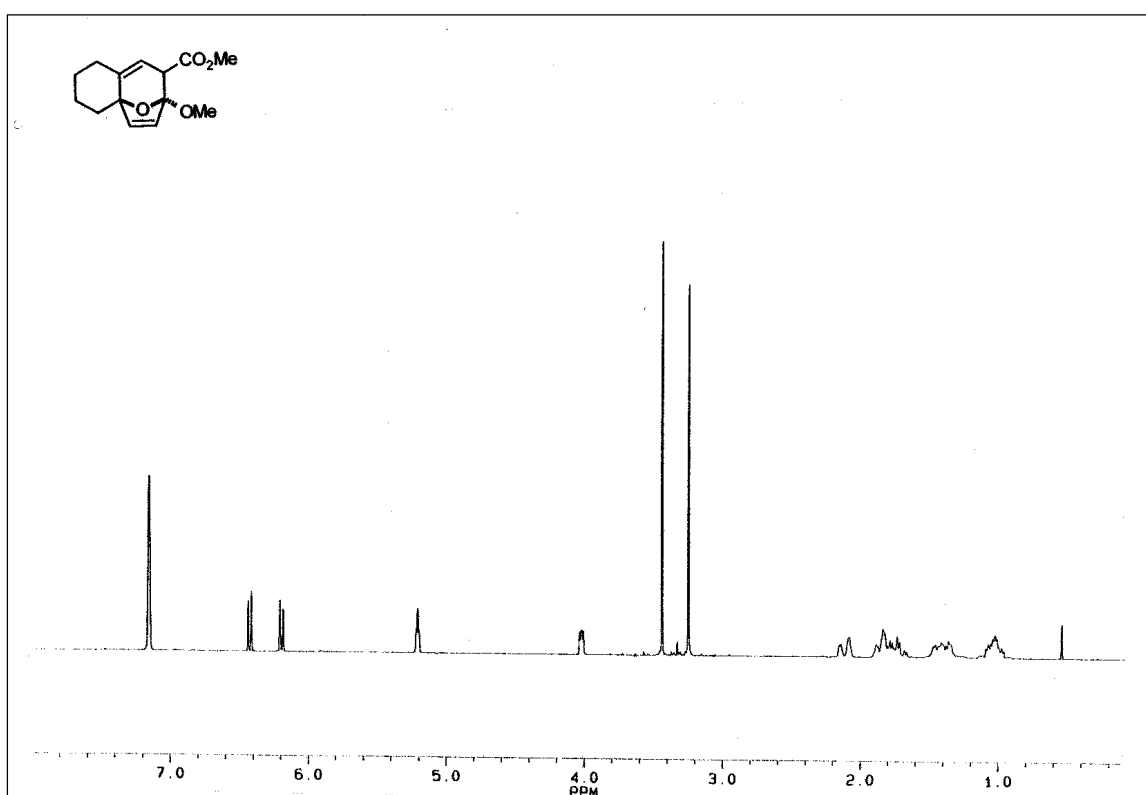
1-[(*E*)-2-Trimethylsilylethenyl]-2-[(*Z*)-2-trimethylsilylethenyl]cyclohexen (**122d**)



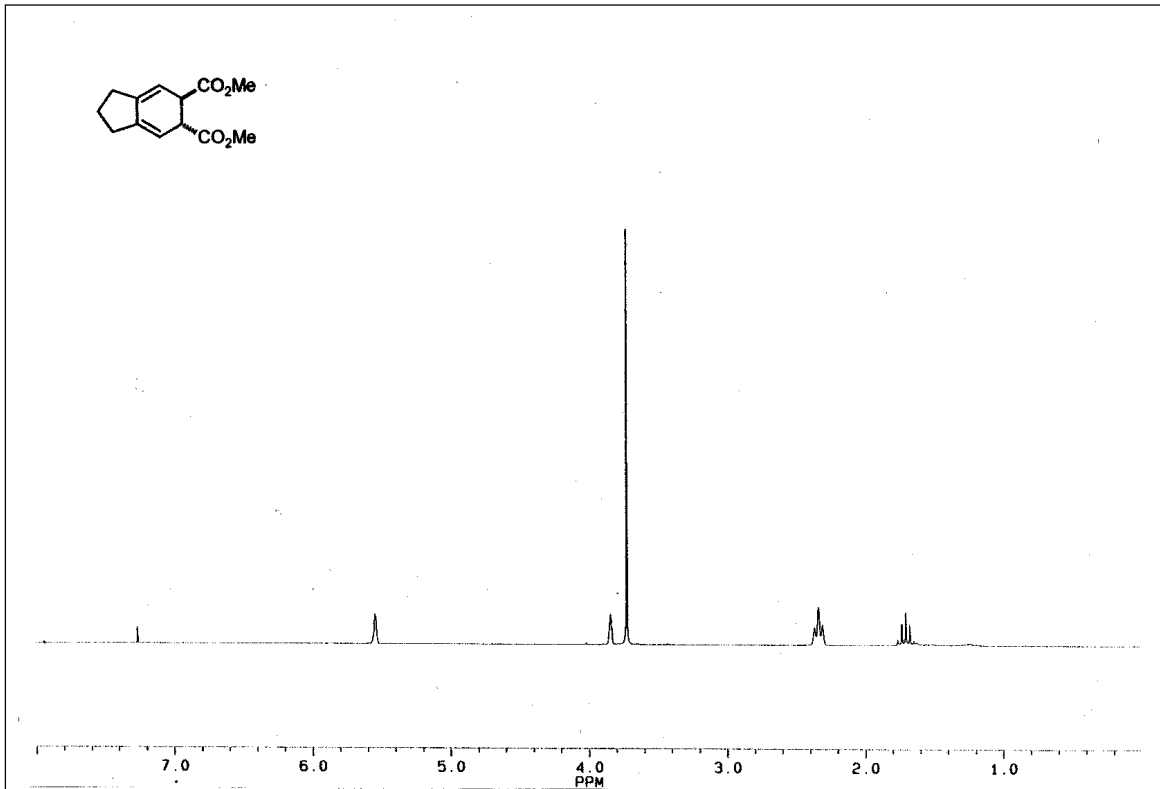
1,2-Bis[(*E*)-2-trimethylsilylethenyl]cyclopenten (**32d**) und 1-[(*E*)-2-Trimethylsilylethenyl]-2-[(*Z*)-2-trimethylsilylethenyl]cyclopenten (**123d**)



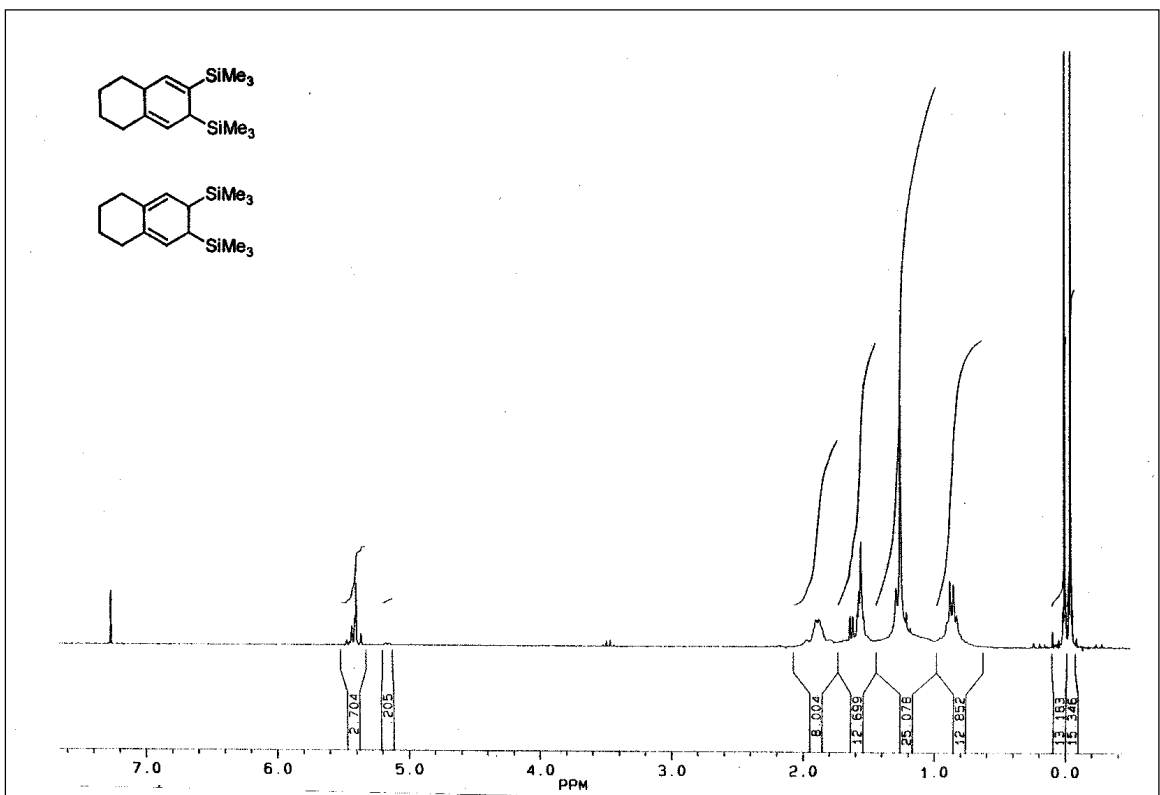
(E)-3-{2-[(Z)-2-Methoxycarbonyl-2-ethenyl]cyclohex-1-enyl}acrylsäuremethylester (**122b**)



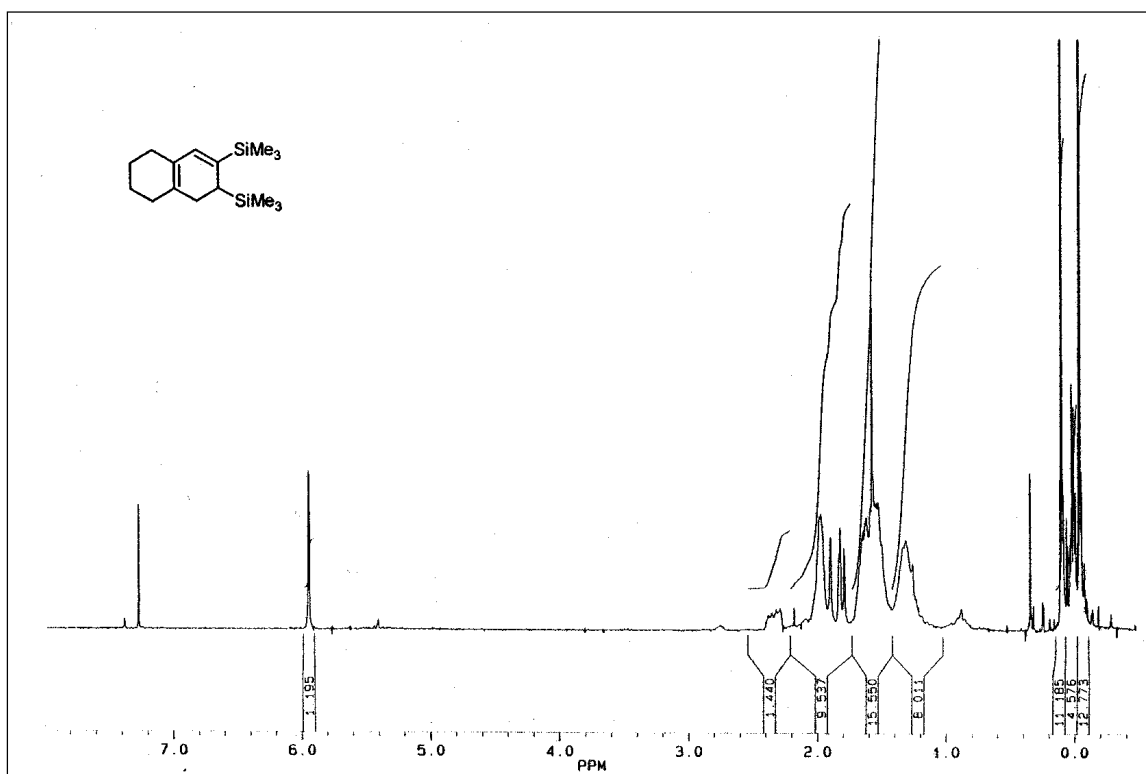
9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethylester (**124**)



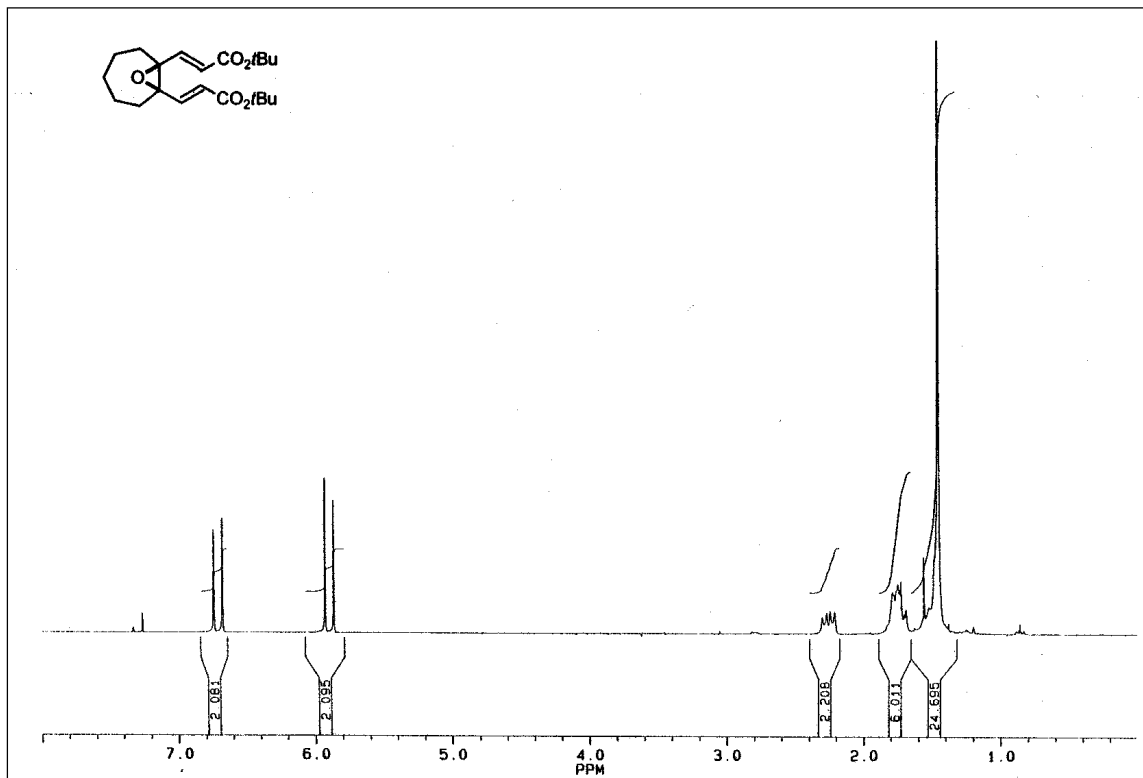
5,6-Dihydroindan-*trans*-5,6-dicarbonsäuredimethylester (127)



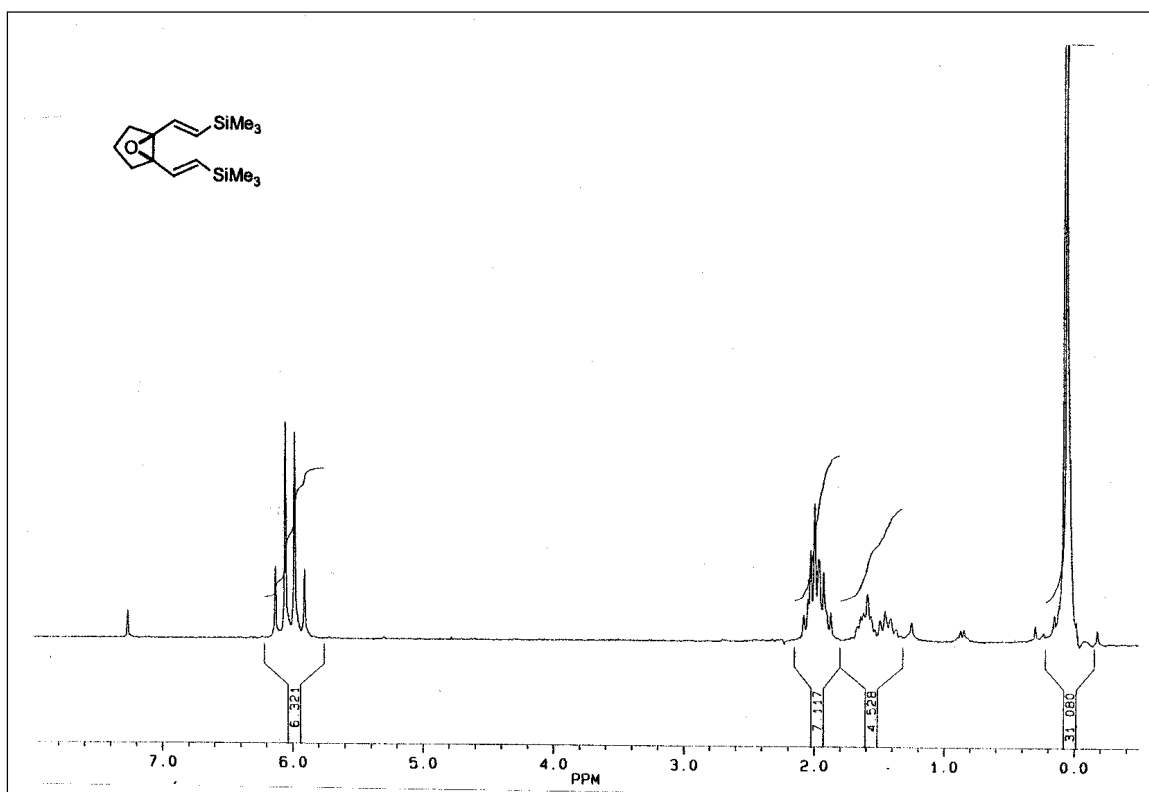
2,3-Bis(trimethylsilyl)-2,4a,5,6,7,8-hexahydronaphthalin (129) und 2,3-Bis(trimethylsilyl)-2,3,5,6,7,8-hexahydronaphthalin (131)



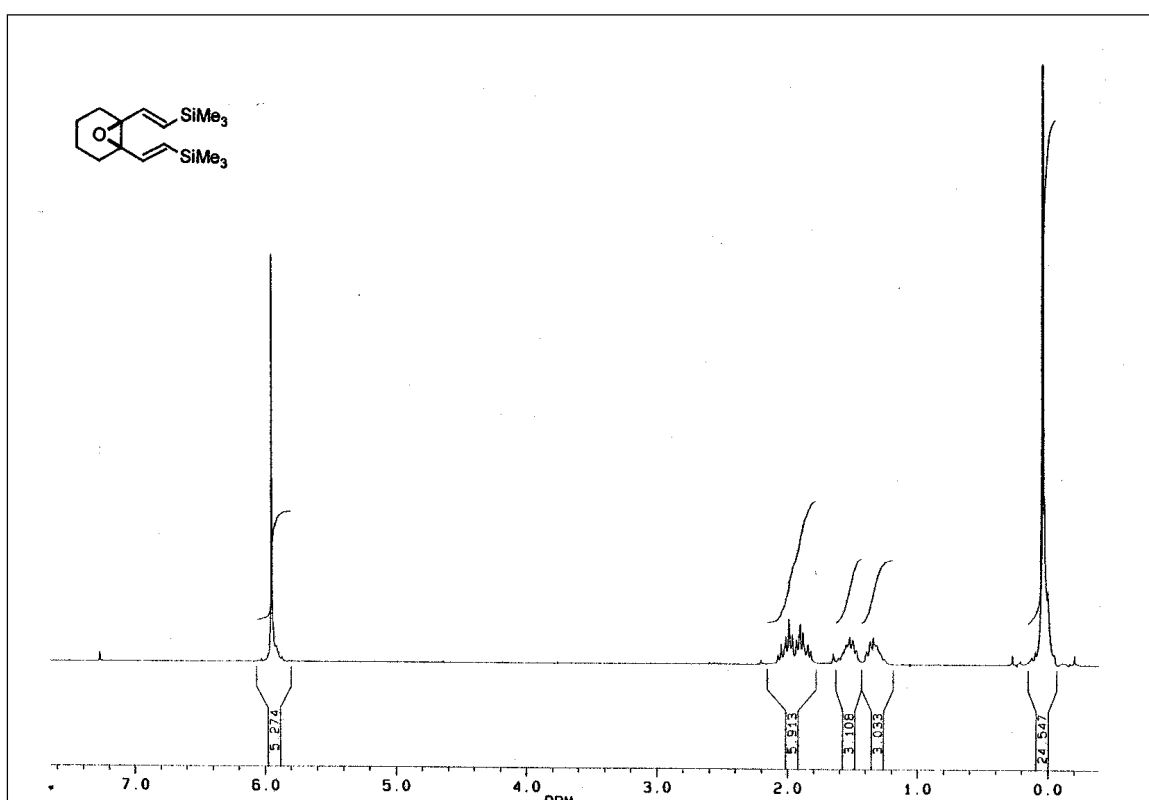
2,3-Bis(trimethylsilyl)-3,4,5,6,7,8-hexahydronaphthalin (**130**)



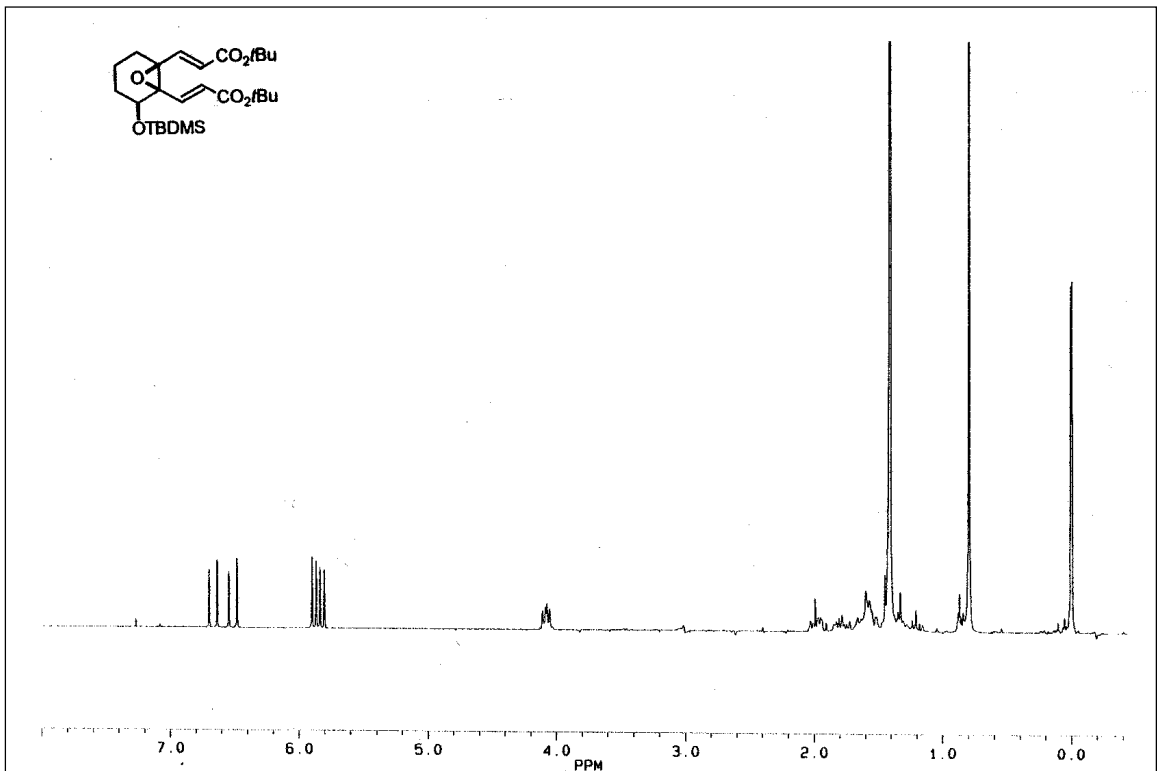
(*E*)-3-{7-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonyl-ethenyl]-8-oxabicyclo[5.1.0]oct-1-yl}acryl-säure-*tert*-butylester (**145c**)



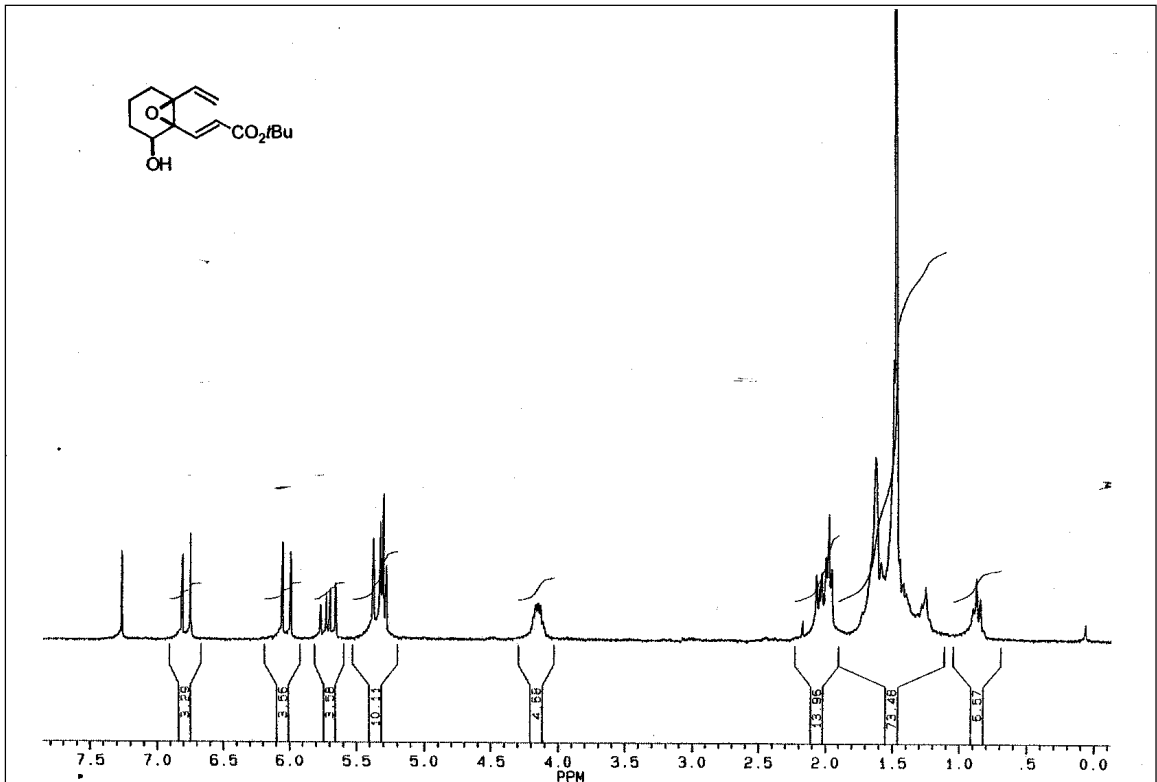
1,5-Bis[(*E*)-2-trimethylsilylethenyl]-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**36d**)



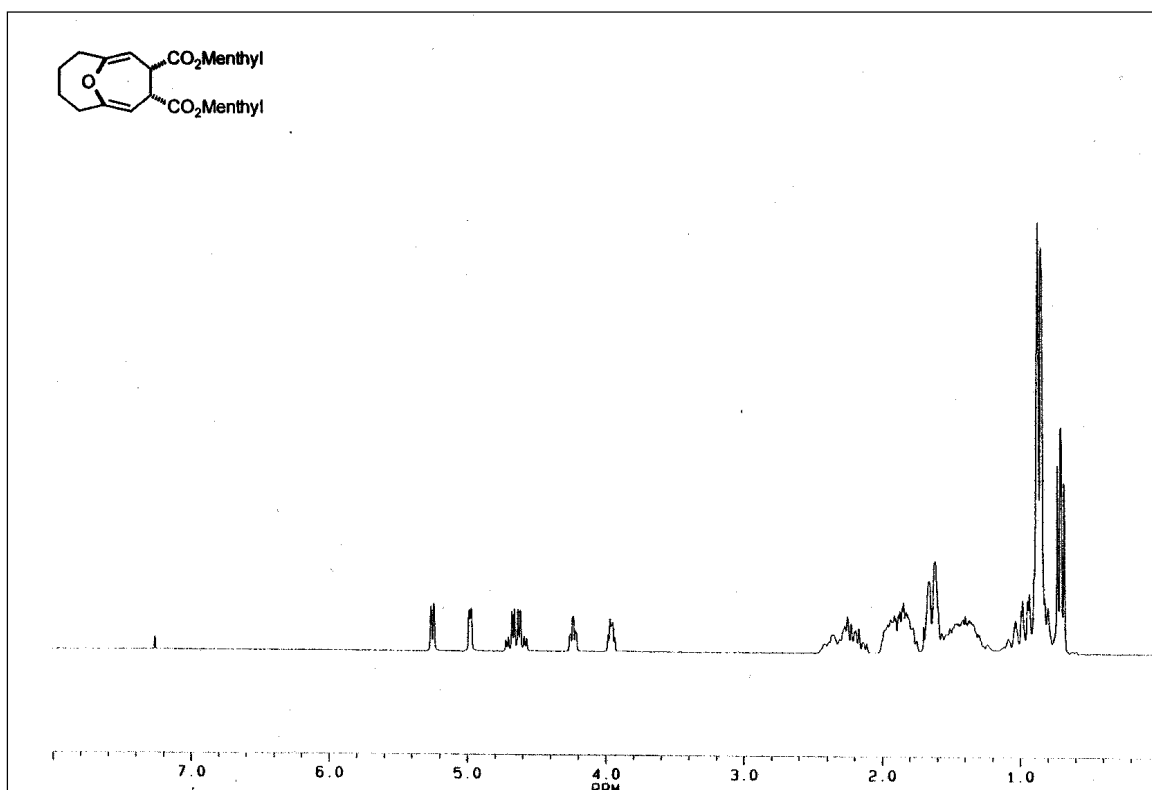
1,6-Bis[(*E*)-2-trimethylsilylethenyl]-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (**37d**)



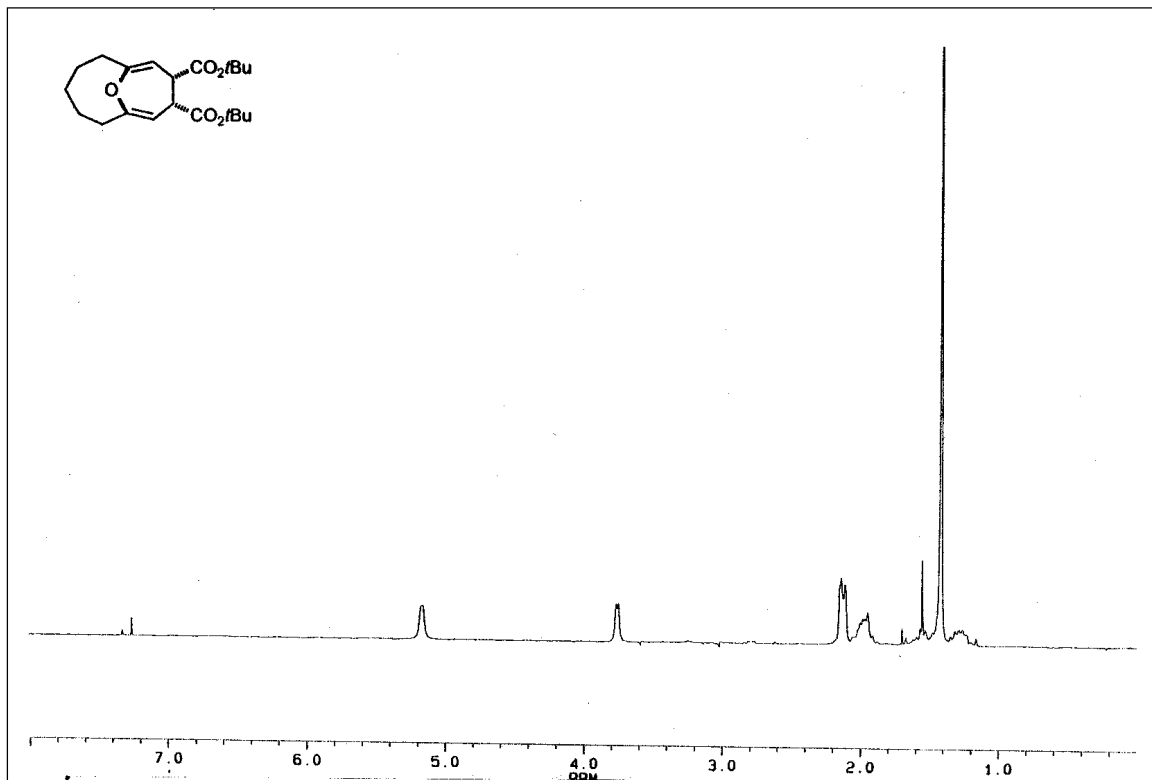
(*E*)-3-{6-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonyl ethenyl]-2-*tert*-butyldimethylsilyloxy-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**147**)



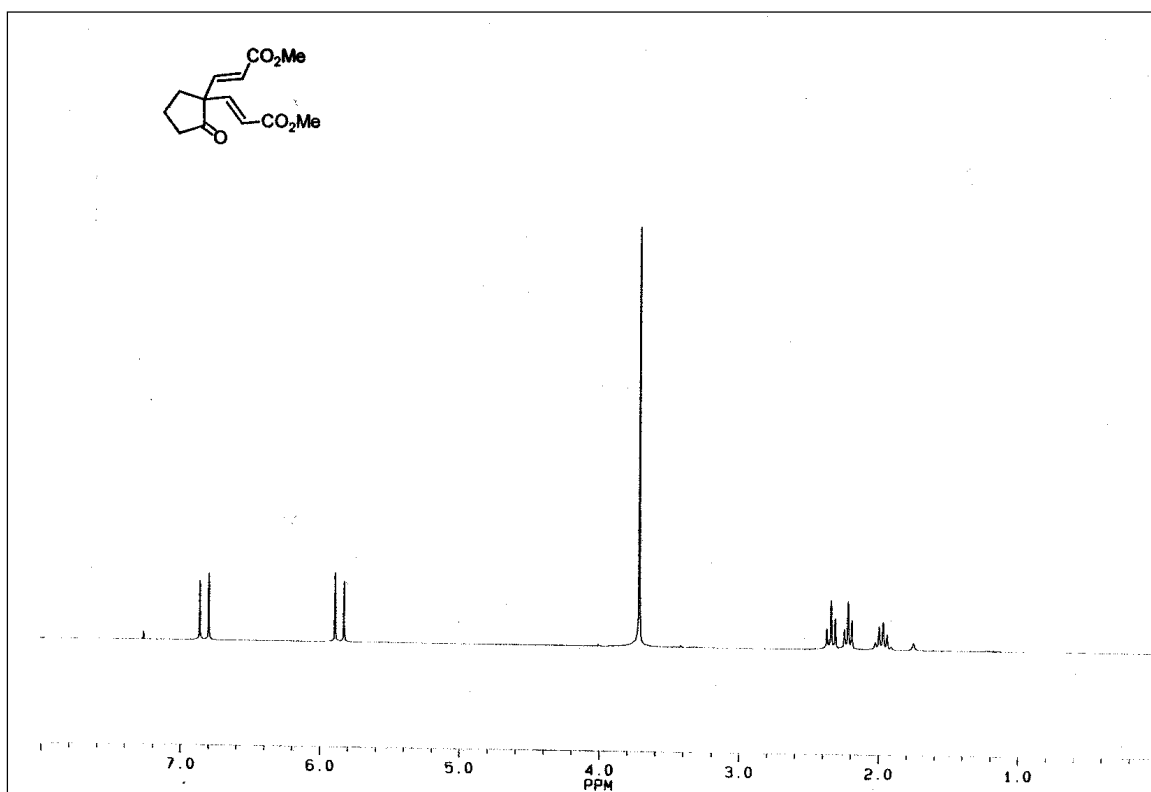
(*E*)-3-(6-Ethenyl-2-hydroxy-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)acrylsäure-*tert*-butylester (**149**)



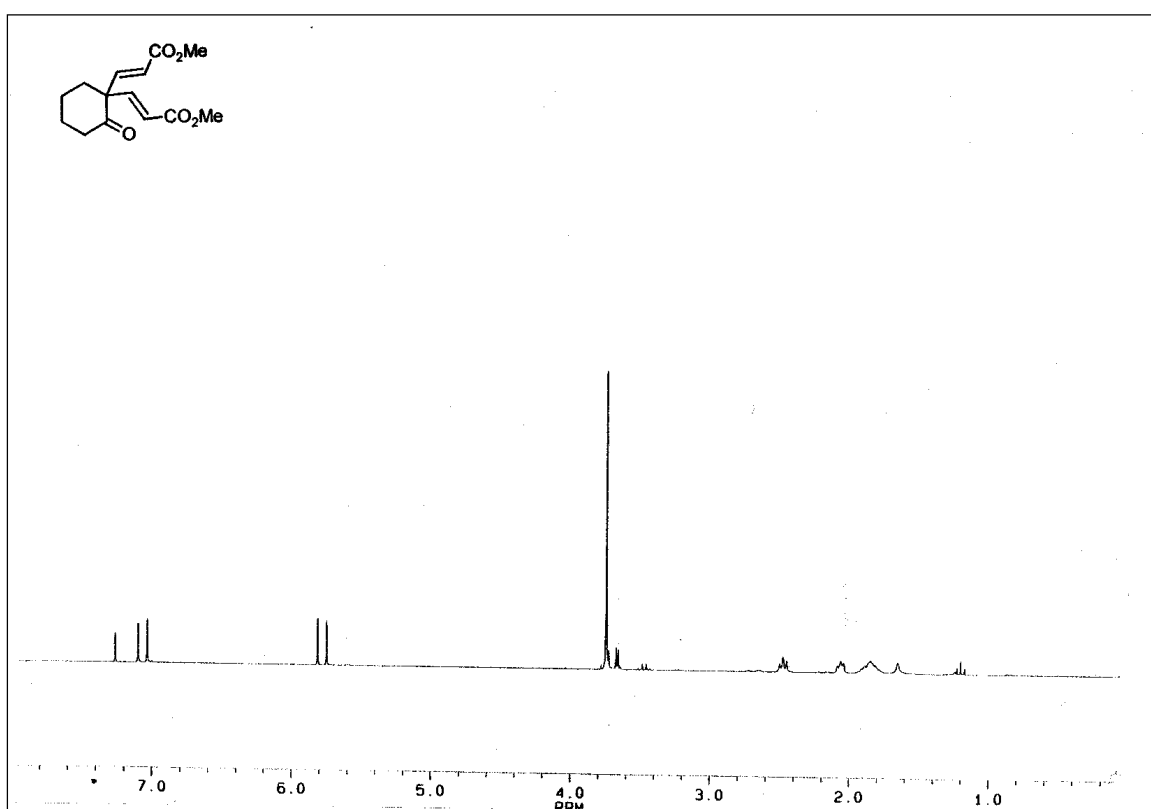
(-)-*endo,endo*-3,4-Di[(1*R*,2*S*,5*R*)-menthoxycarbonyl]-11-oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien (**38i**)



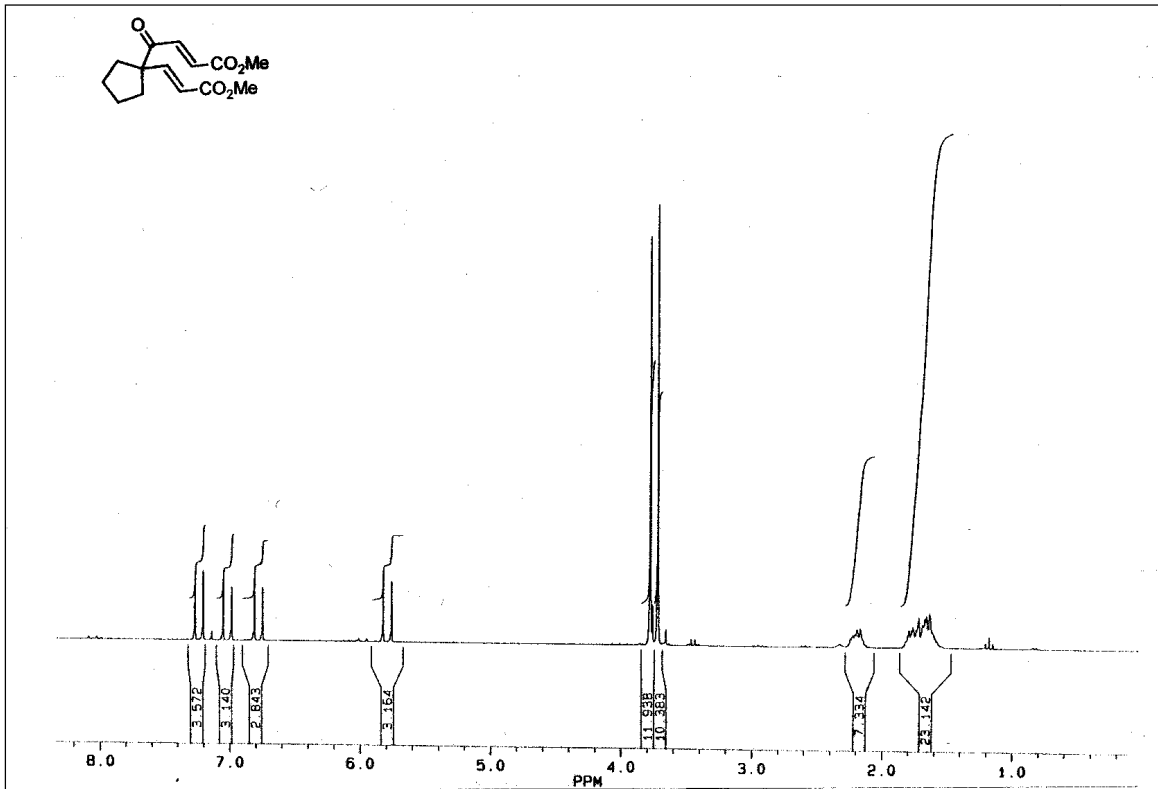
endo,endo-3,4-Di-*tert*-butoxycarbonyl-12-oxabicyclo[5.4.1]dodeca-1,5-dien (**150c**)



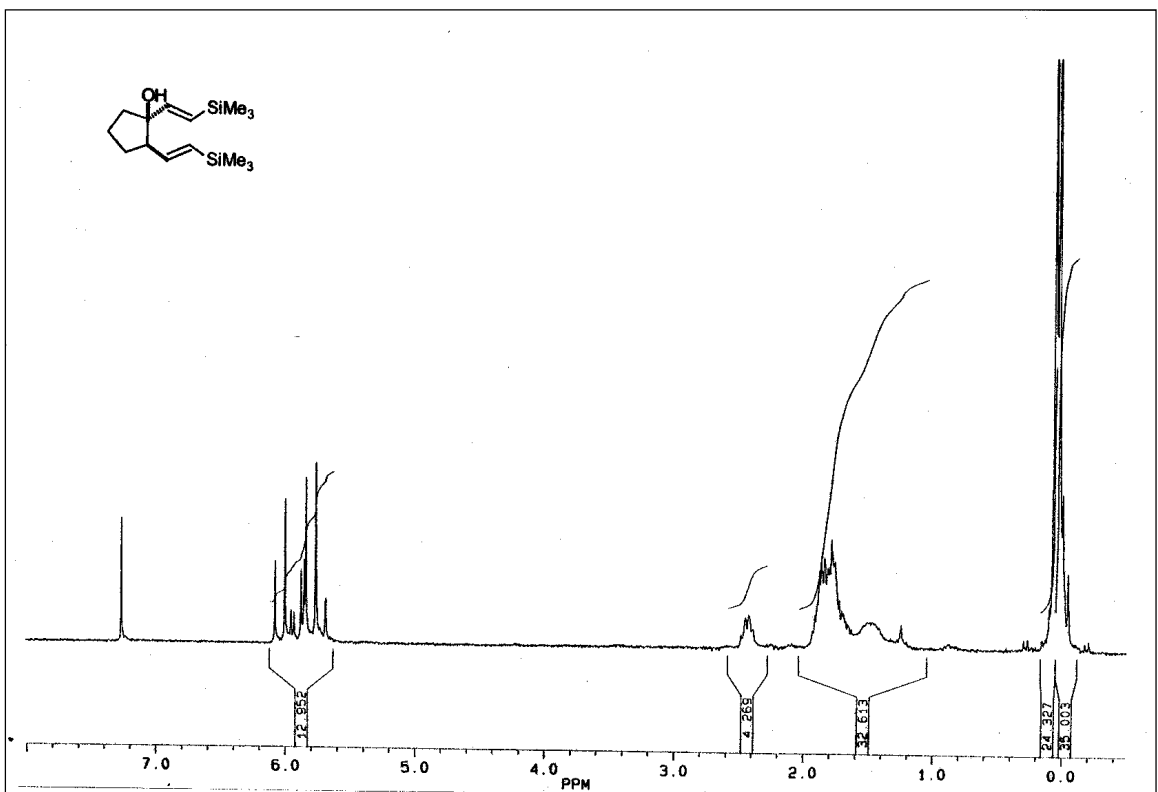
(*E*)-3-{1-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]-2-oxocyclopent-1-yl}acrylsäuremethylester (**39b**)



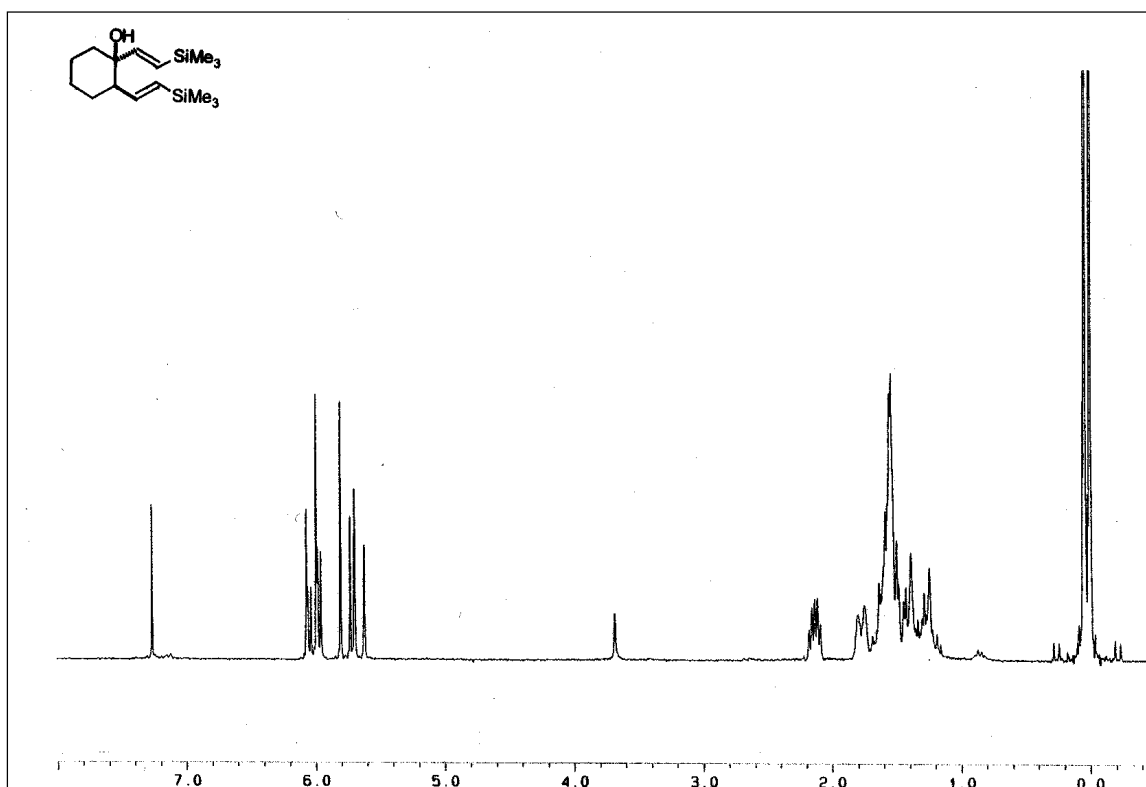
(*E*)-3-{1-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]-2-oxocyclohex-1-yl}acrylsäuremethylester (**40b**)



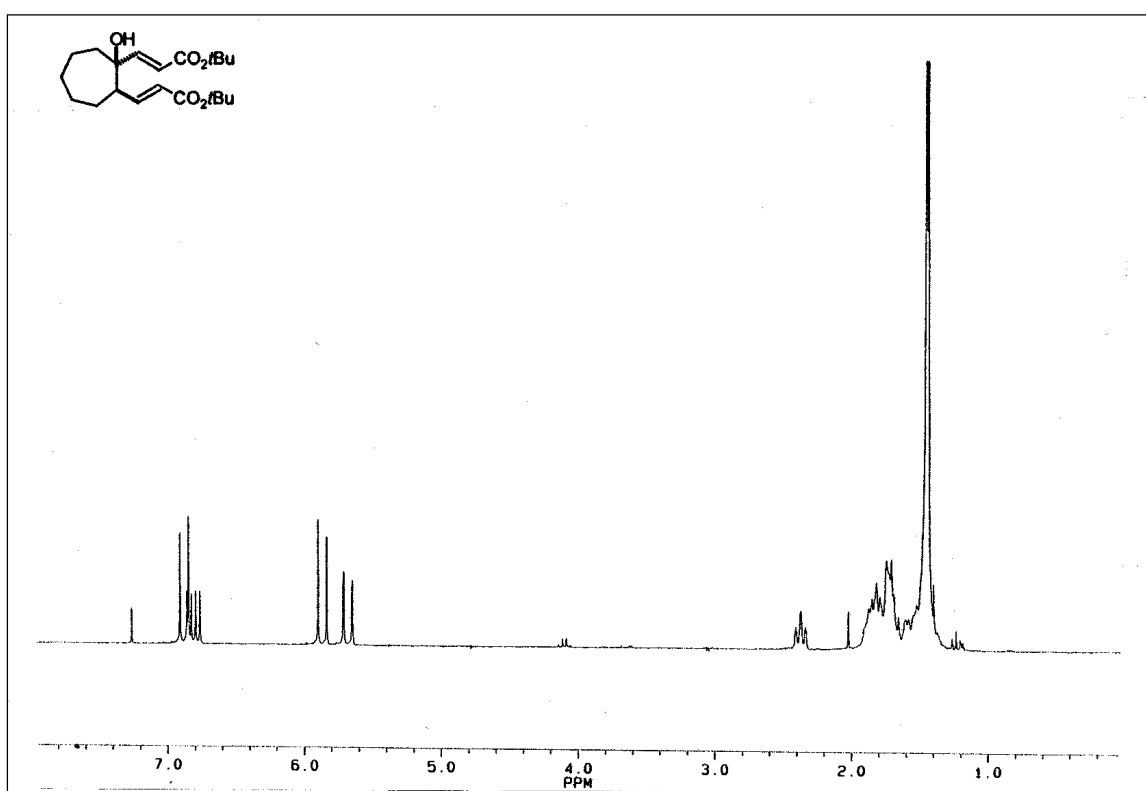
(*E*)-4-{1-[(*E*)-2-Methoxycarbonylethenyl]cyclopent-1-yl}-4-oxobut-2-ensäure-methylester (**156b**)



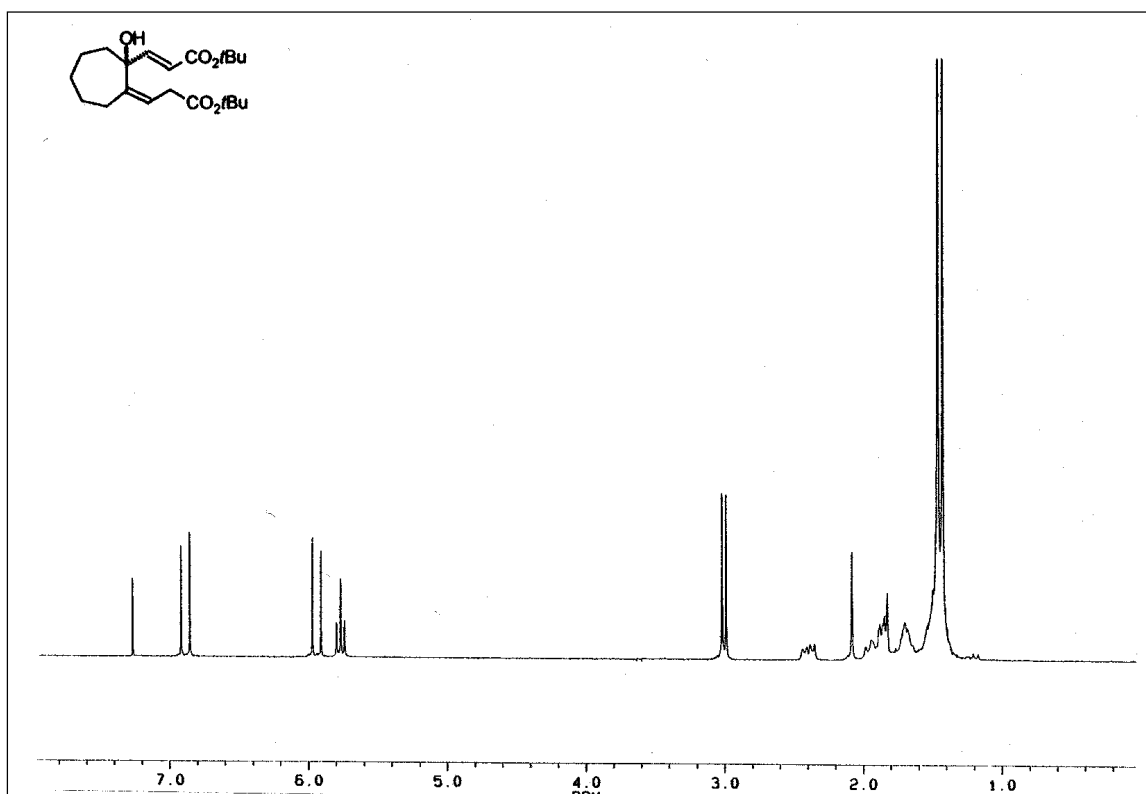
1,2-Bis[(*E*)-2-trimethylsilylethenyl]cyclopentanol (**42d**)



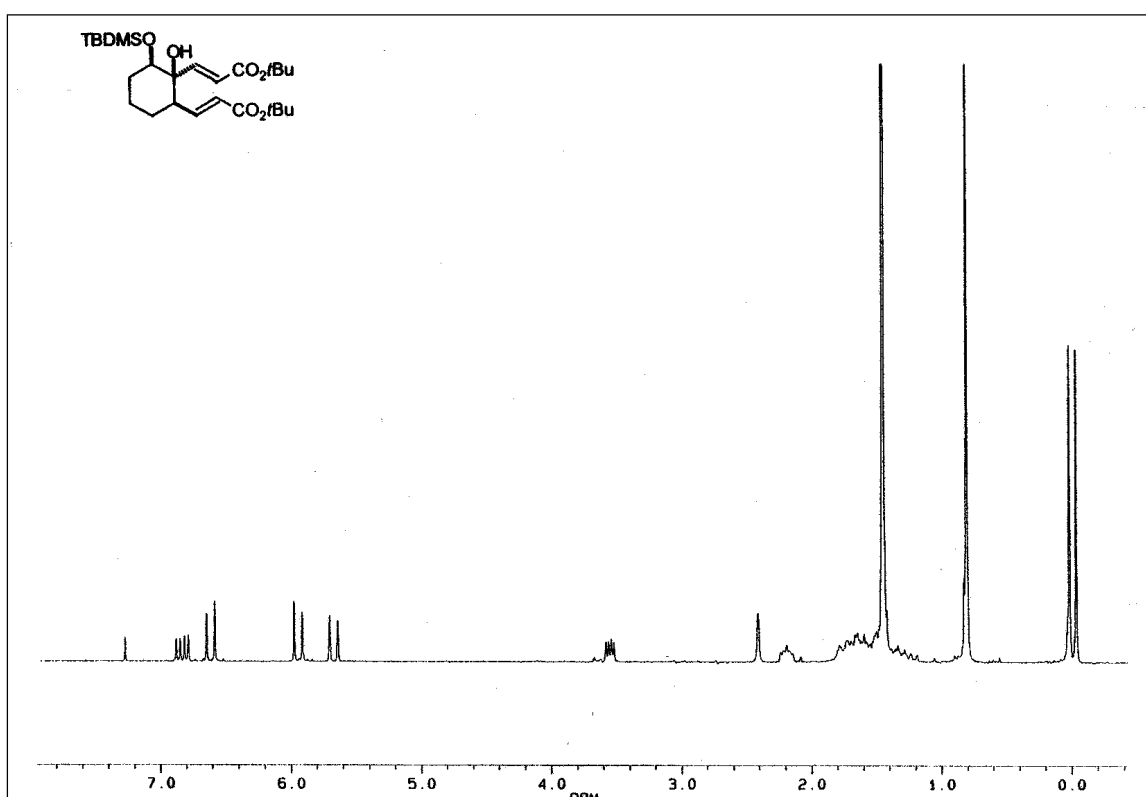
1,2-Bis[(*E*)-2-trimethylsilylethenyl]cyclohexanol (**43d**)



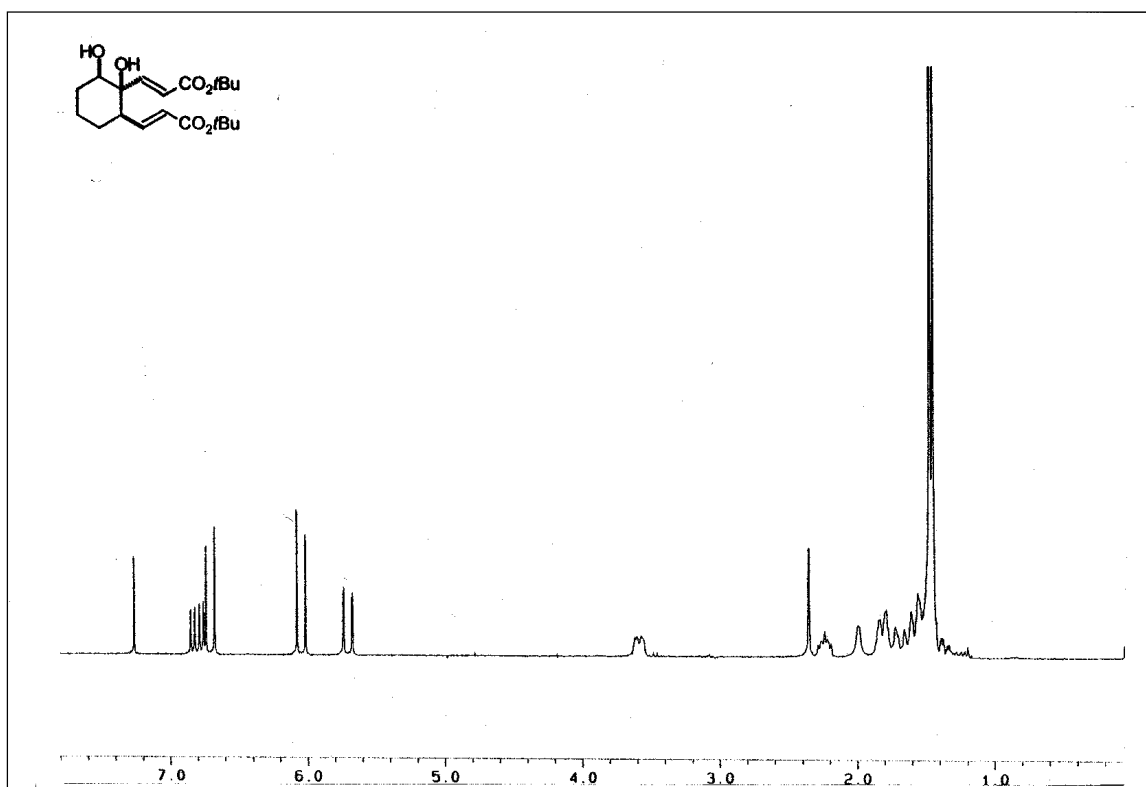
(*E*)-3-{1-Hydroxy-2-[(*E*)-2-*tert*-butoxycarbonylethenyl]cyclohept-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**159**)



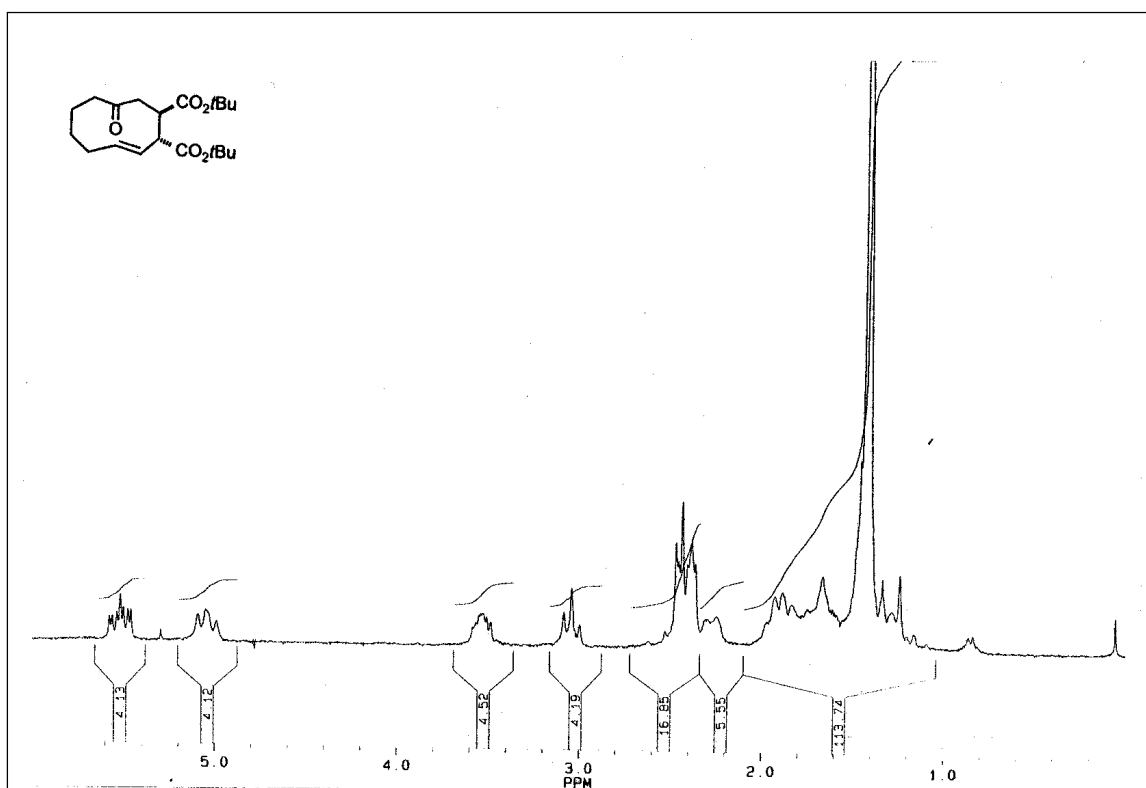
(*E*)-3-[1-Hydroxy-2-(2-*tert*-butoxycarbonylethyliden)cyclohept-1-yl]acrylsäure-*tert*-butylester (**160**)



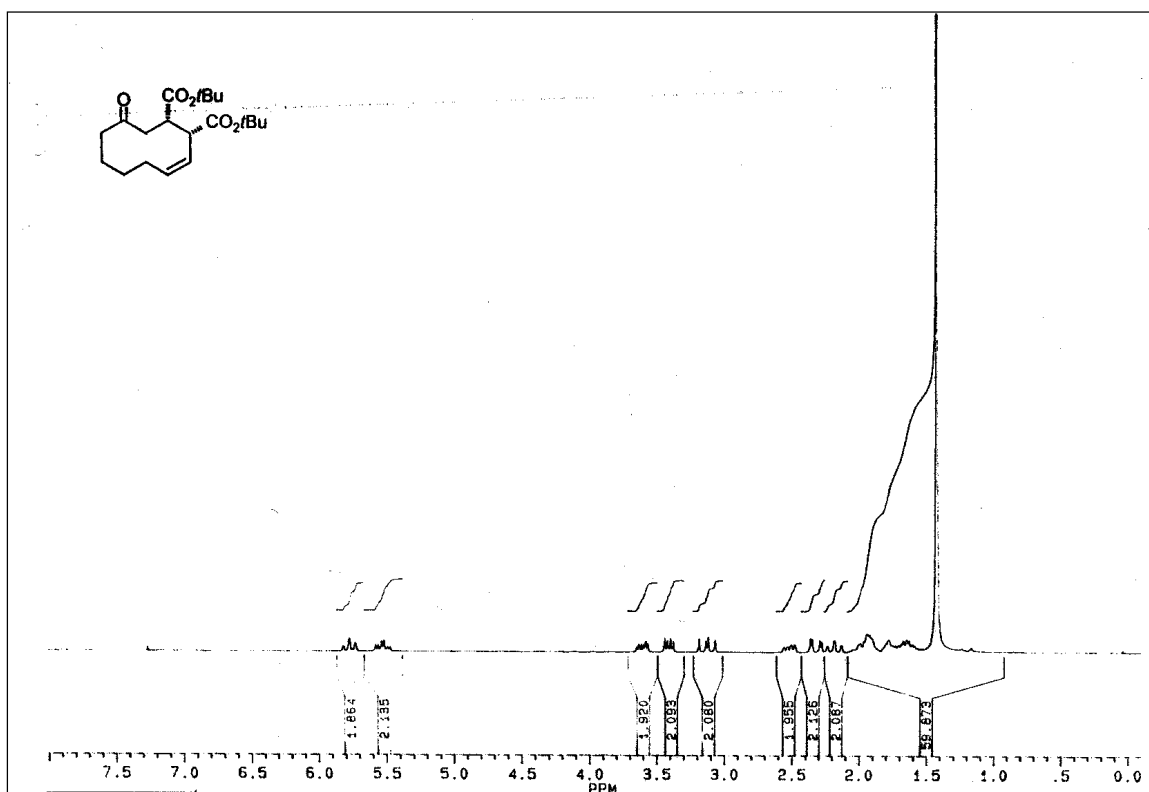
(*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-6-*tert*-butyldimethylsilyloxy-1-hydroxy-cyclohex-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**161**)



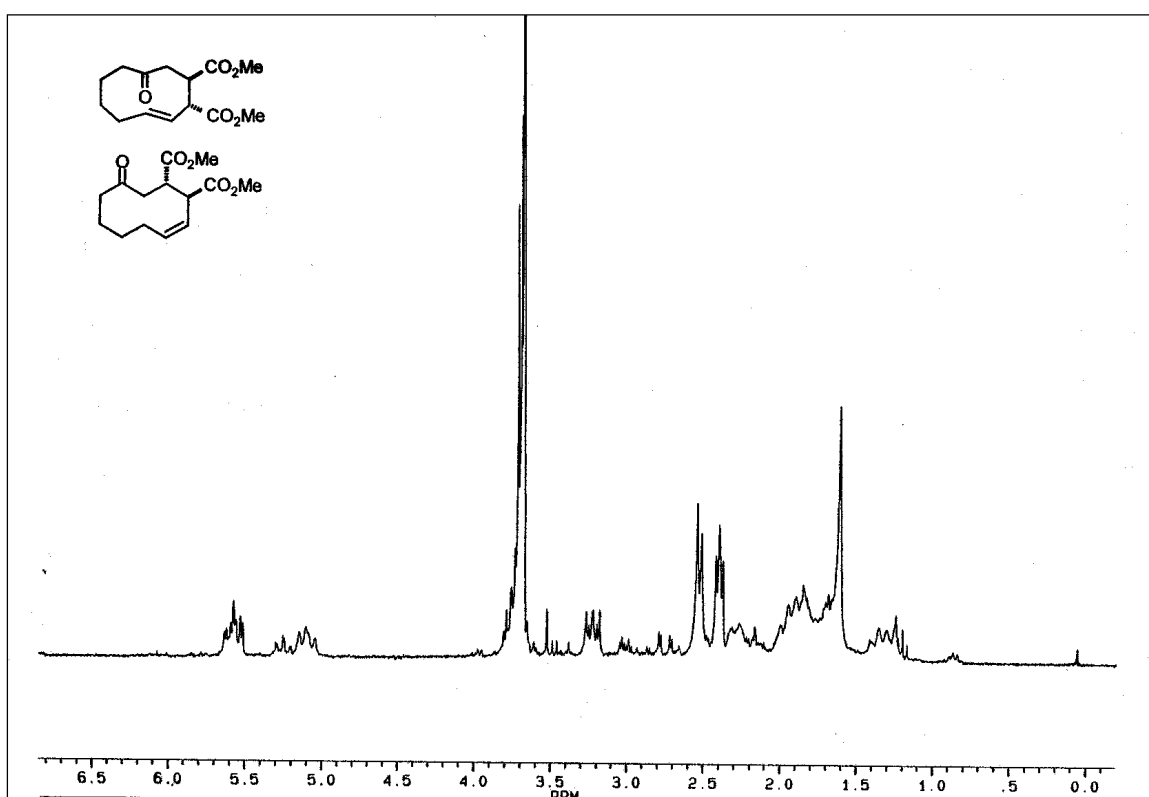
(E)-3-{2-[(E)-2-*tert*-Butoxycarbonyl ethenyl]-1,6-dihydroxycyclohex-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (162)



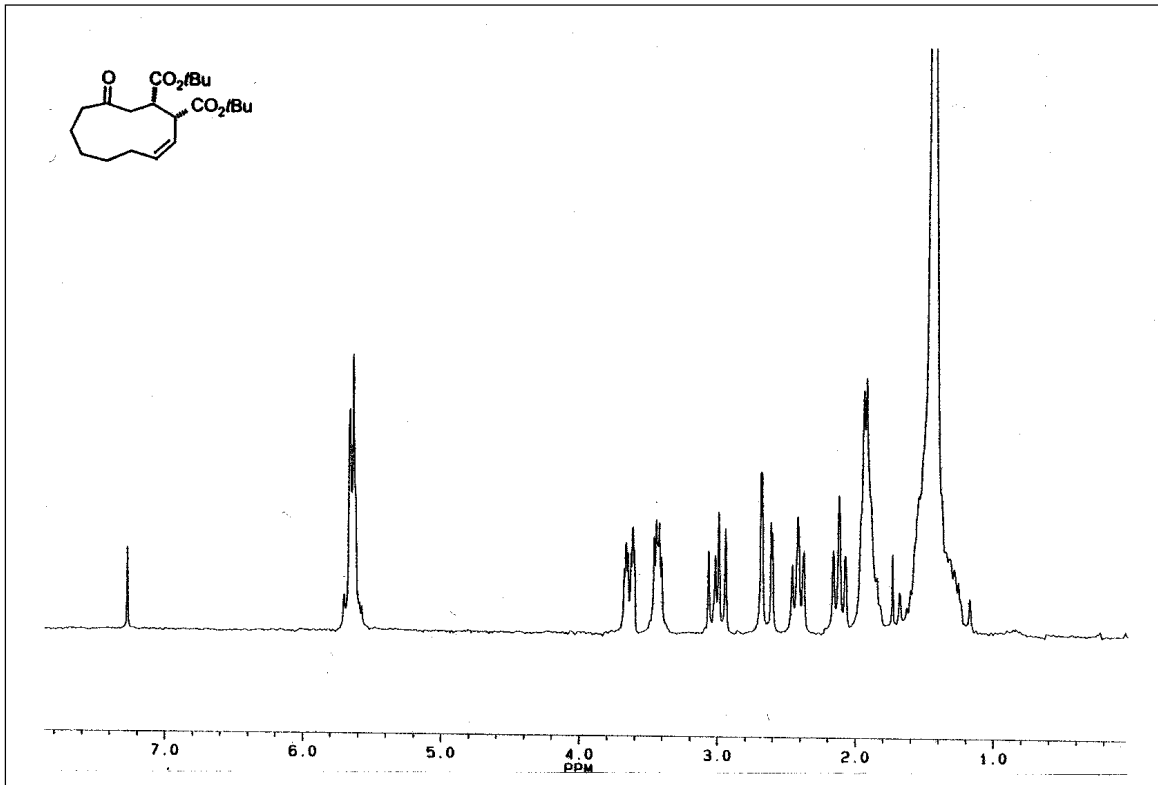
4-Oxocyclodeca-(E)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (45c)



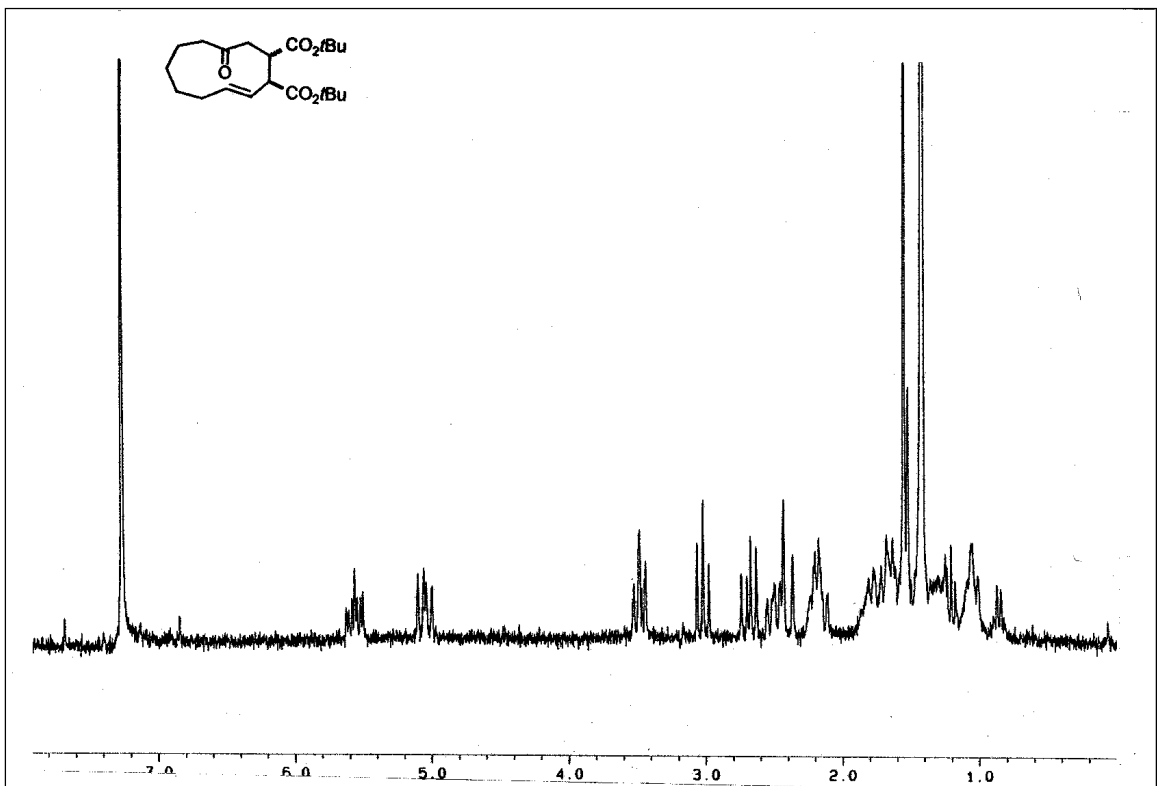
4-Oxocyclodeca-(Z)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**46c**)



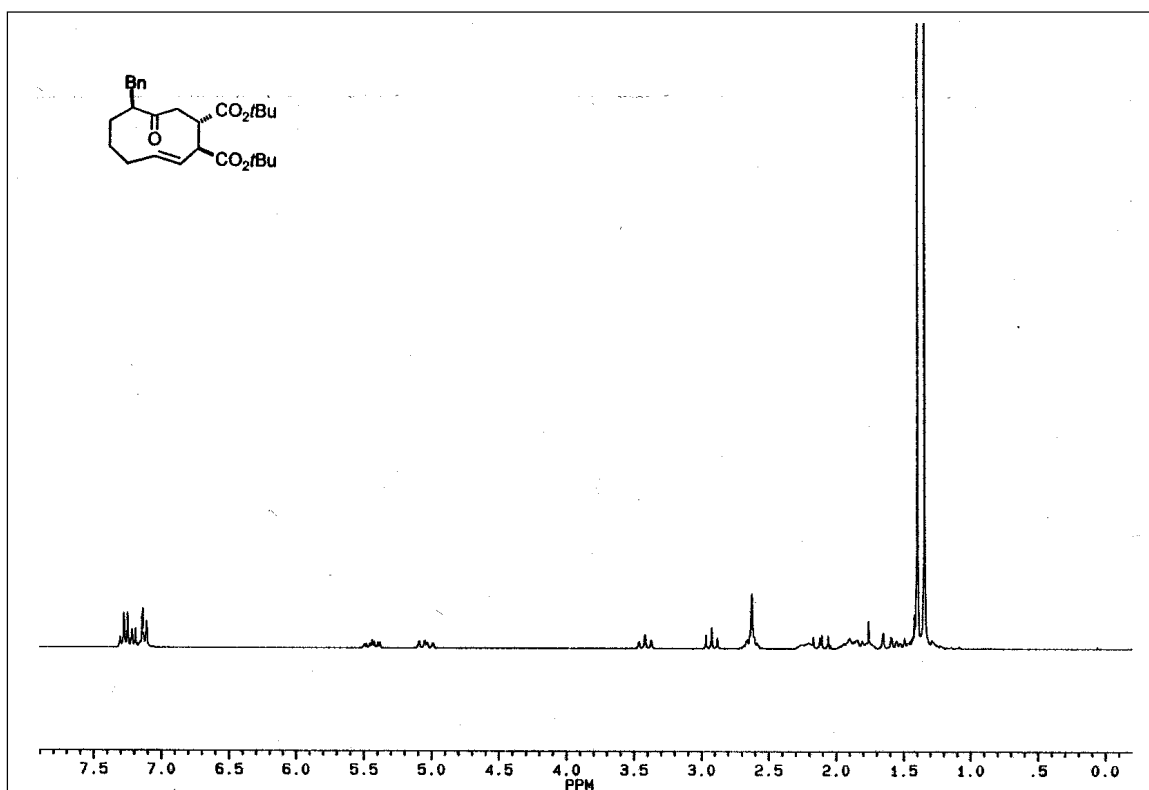
4-Oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**45b**) und 4-Oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**47b**)



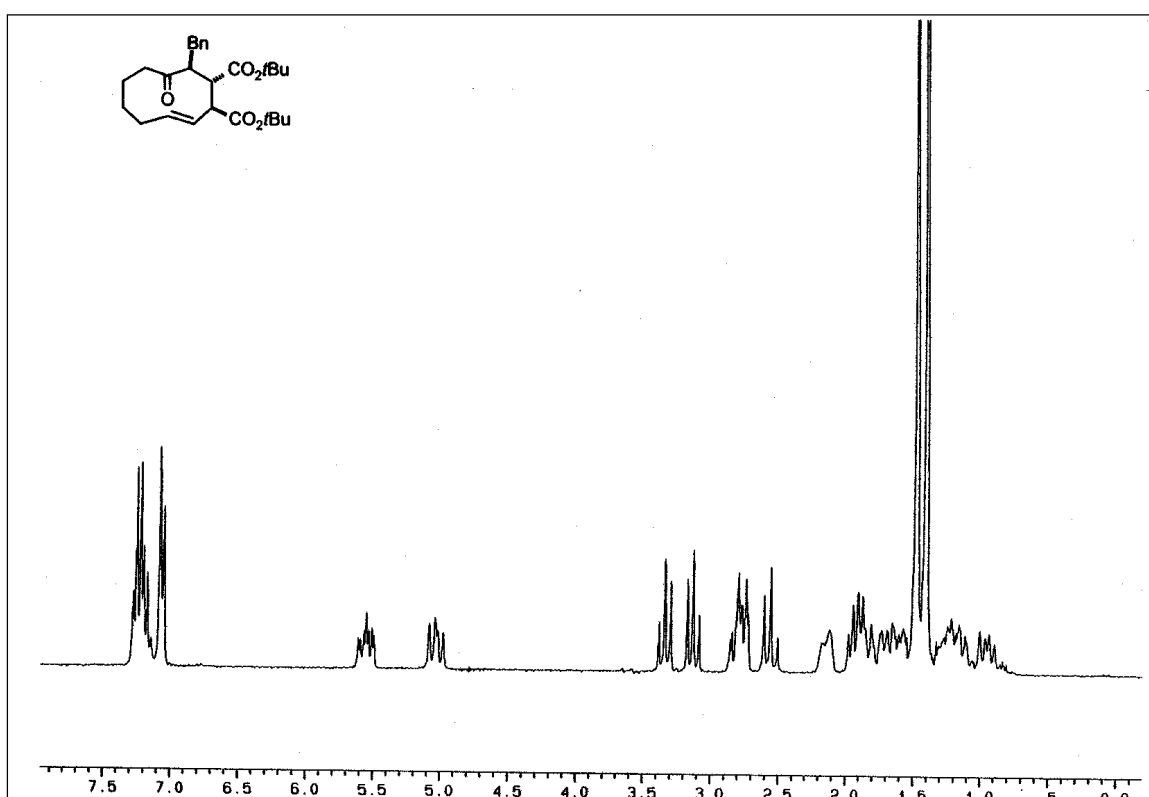
4-Oxocycloundeca-(Z)-10-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**188**)



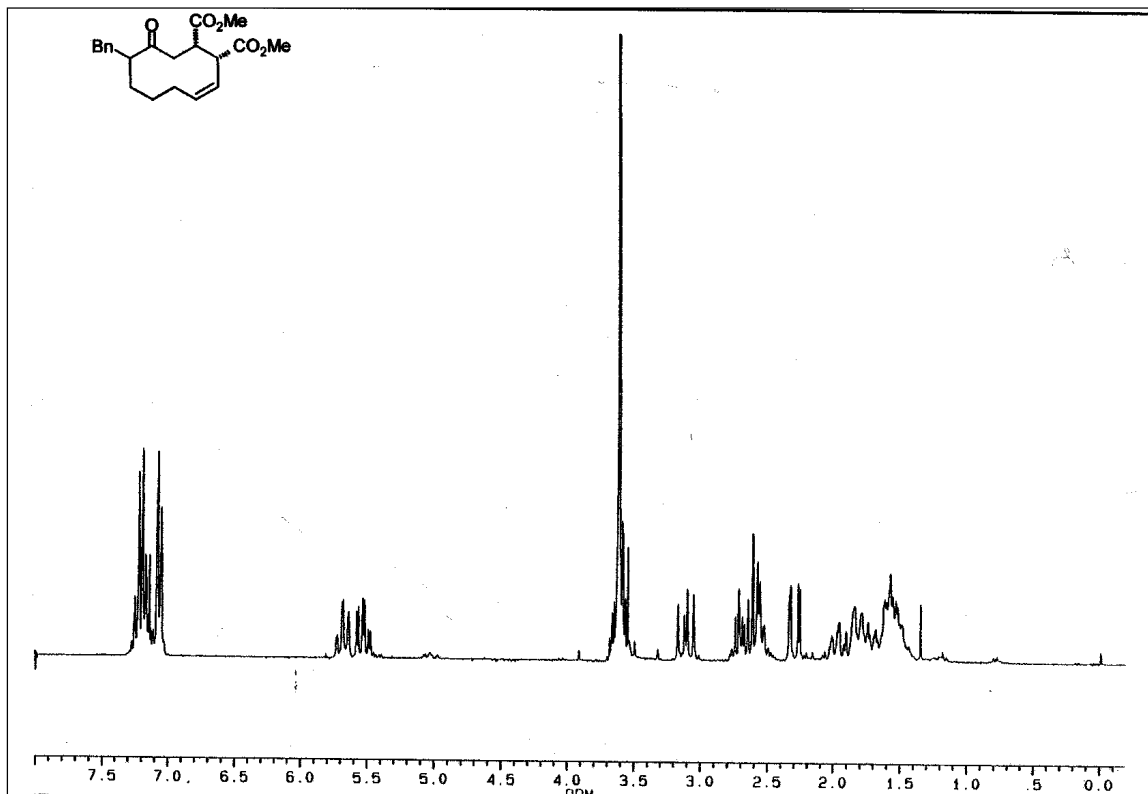
4-Oxocycloundeca-(E)-10-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**189**)



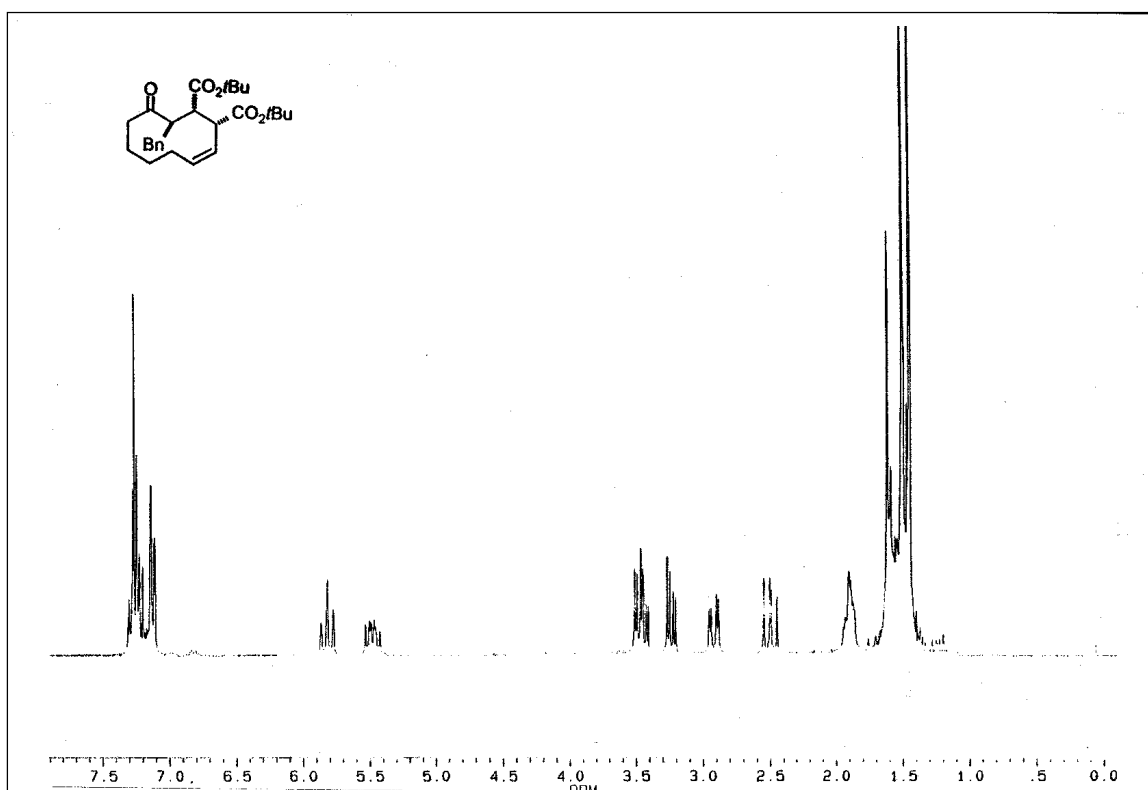
(1*S**,2*S**,5*S**)-5-Benzyl-4-oxocyclodeca-(*E*)-9-en-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**50c**)



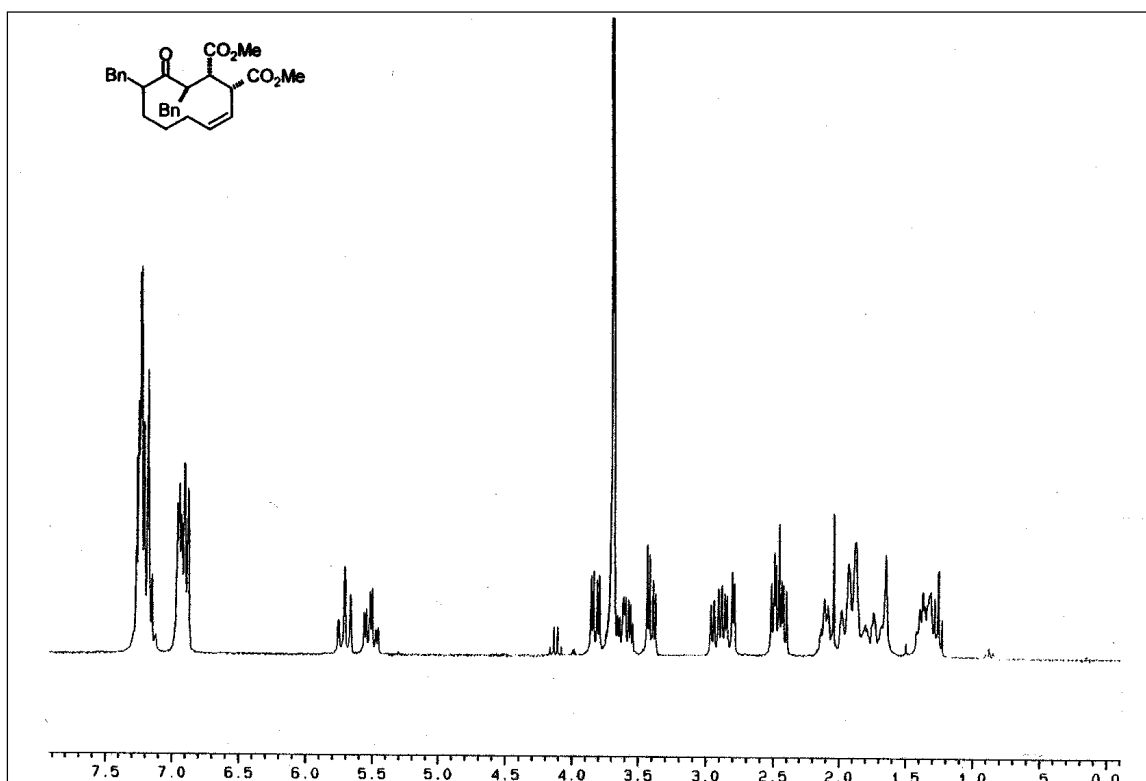
(1*S**,2*S**,3*S**)-3-Benzyl-4-oxocyclodeca-(*E*)-9-en-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**51c**)



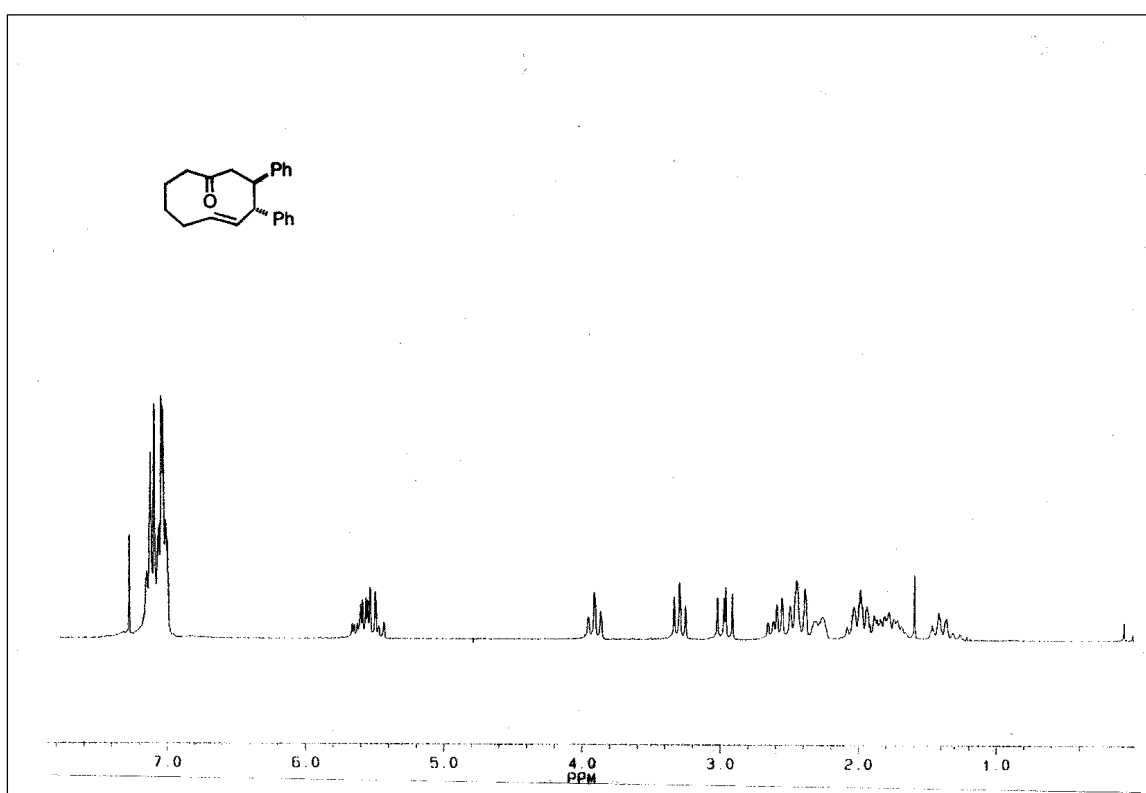
5-Benzyl-4-oxocyclodeca-(Z)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**190b**)



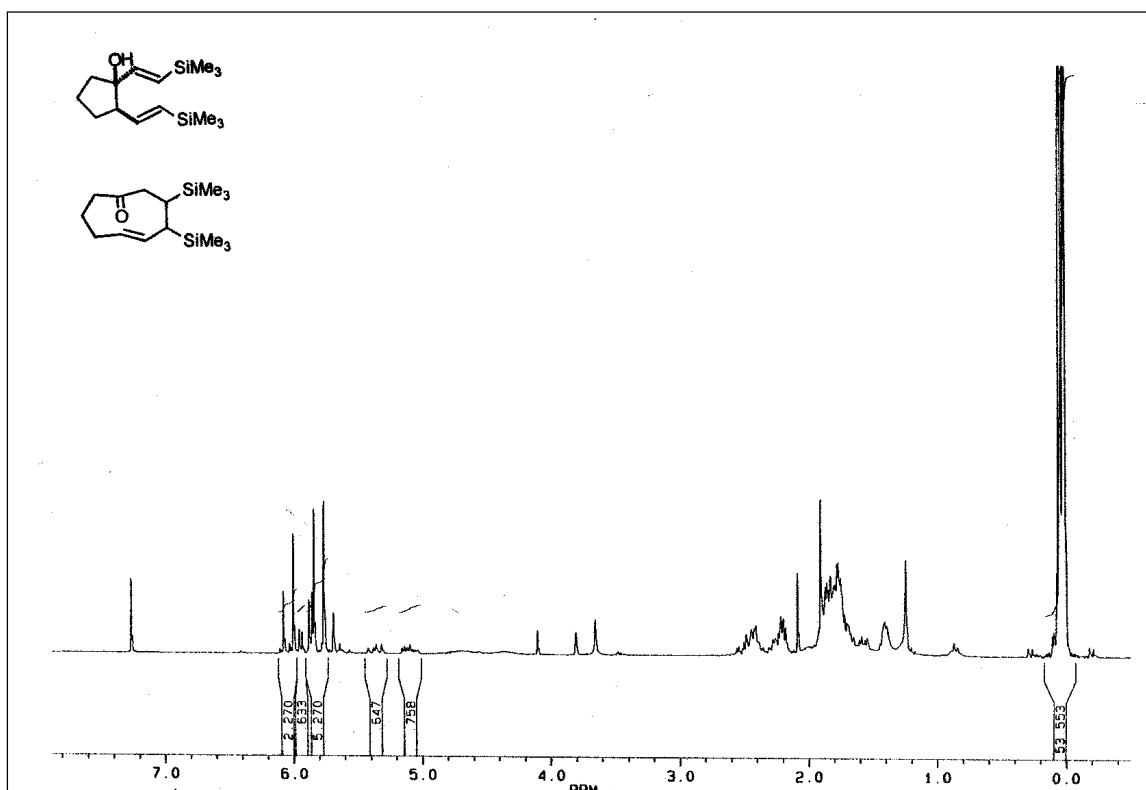
(1*R**,2*S**,3*S**)-3-Benzyl-4-oxocyclodeca-(Z)-9-en-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**191c**)



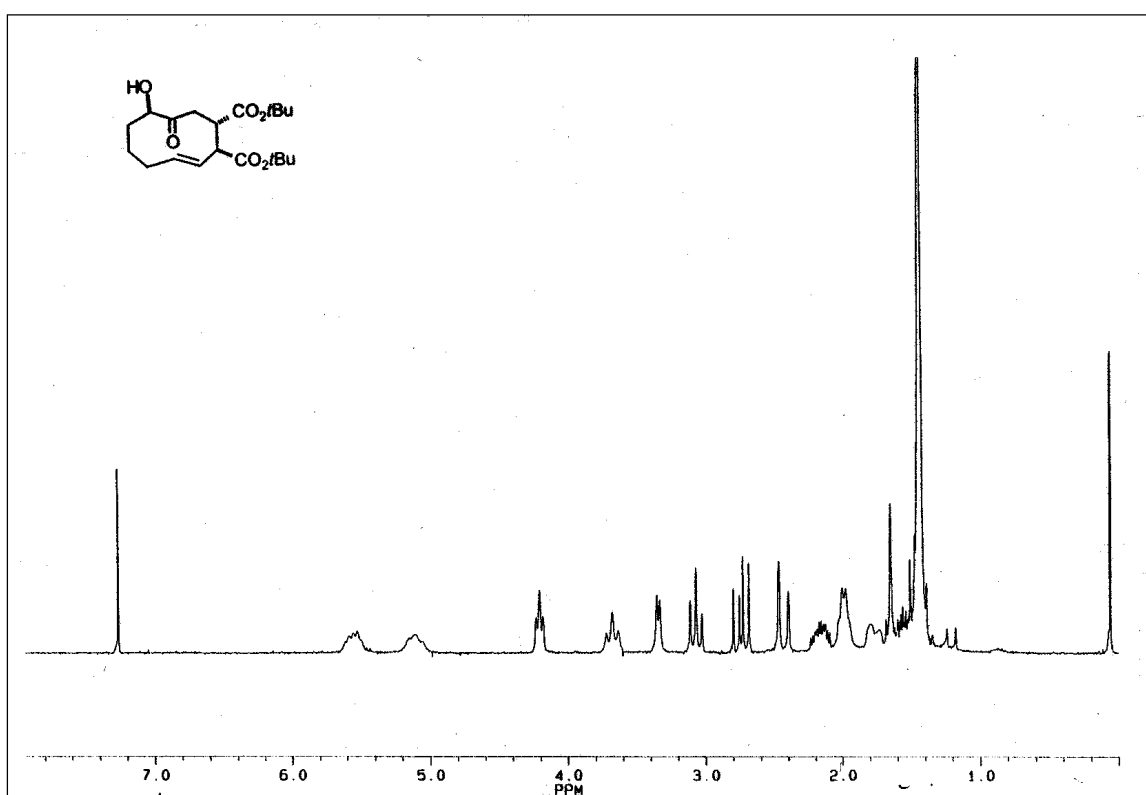
(1*R**,2*S**,3*S**)-3,5-Dibenzyl-4-oxocyclodeca-(*Z*)-9-en-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**192b**)



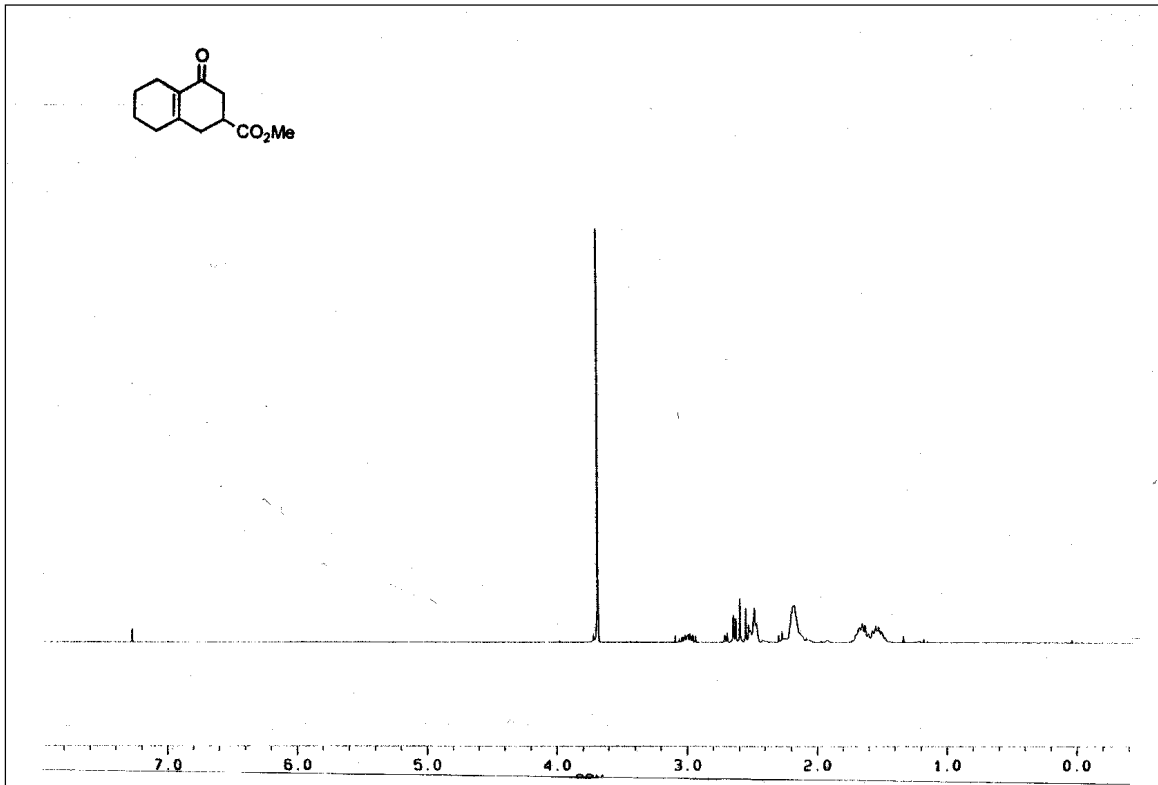
trans-3,4-Diphenylcyclodeca-(*E*)-5-enon (**45a**)



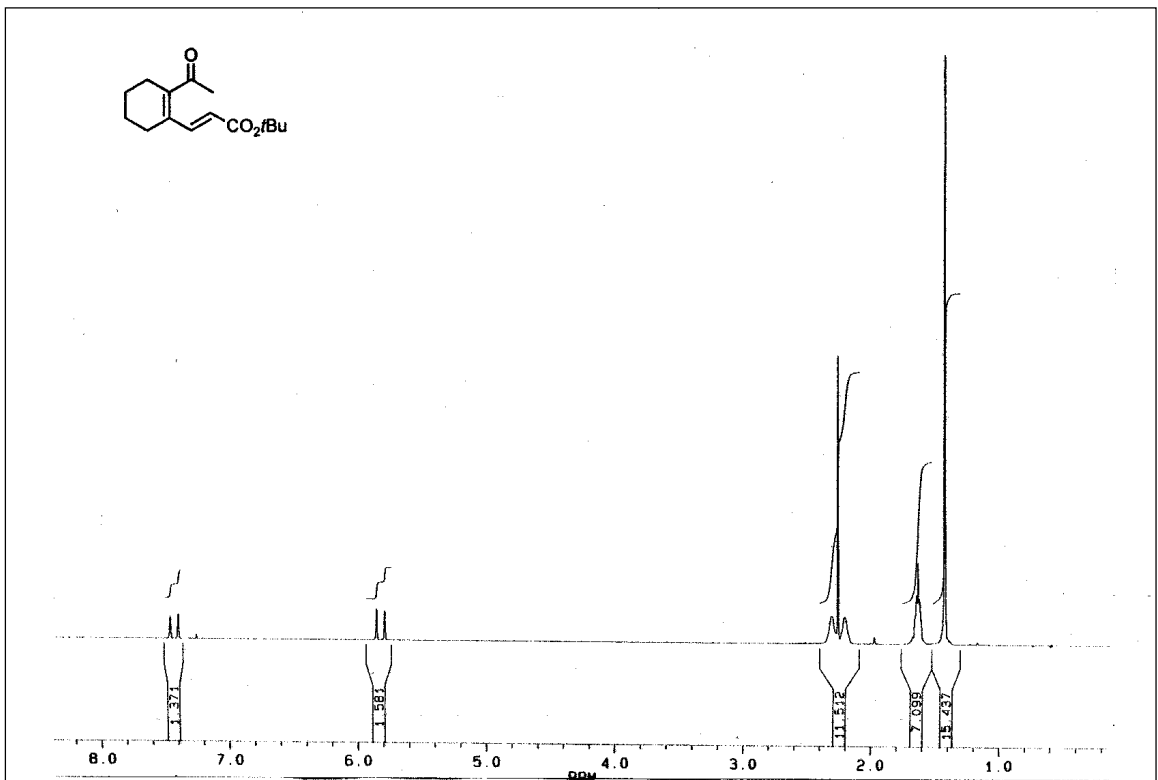
1,2-Bis[(*E*)-2-trimethylsilylethenyl]cyclopentanol (**42d**) und 3,4-Bistrimethylsilyl-cyclonona-(*E*)-5-enon (**44d**)



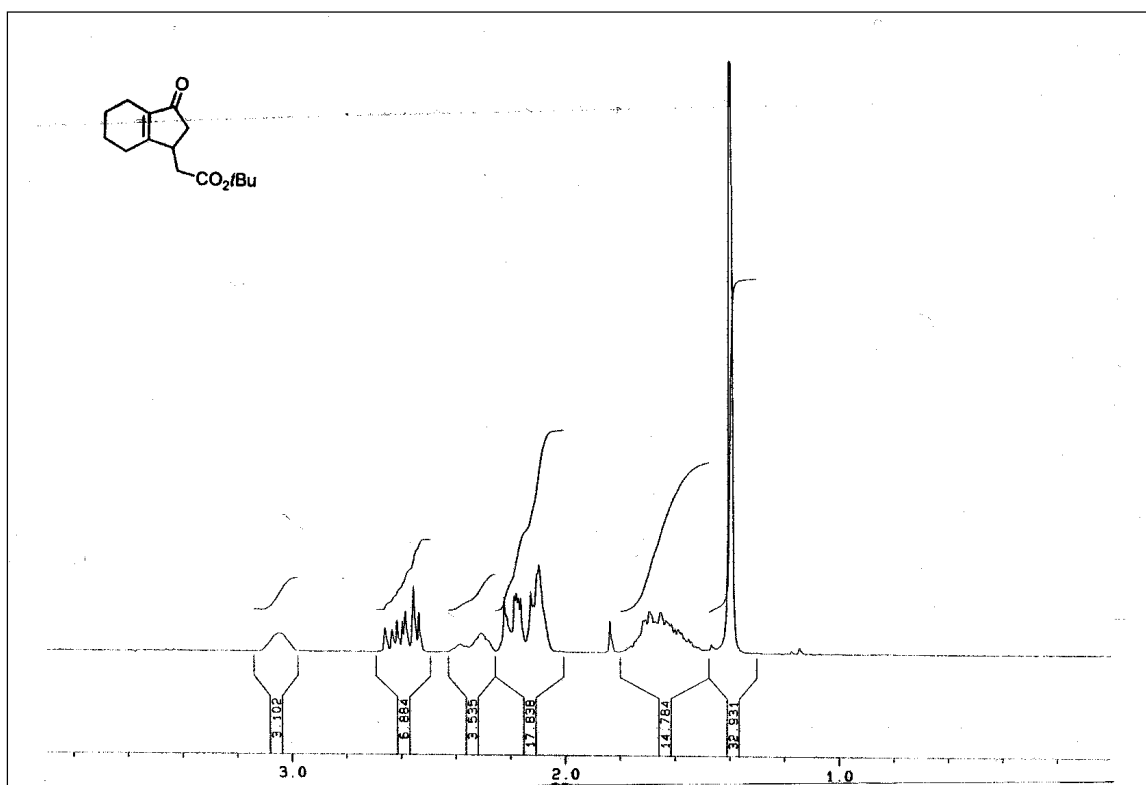
(1*S**,2*S**,5*R**)-5-Hydroxy-4-oxocyclodeca-(*E*)-9-en-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**197**)



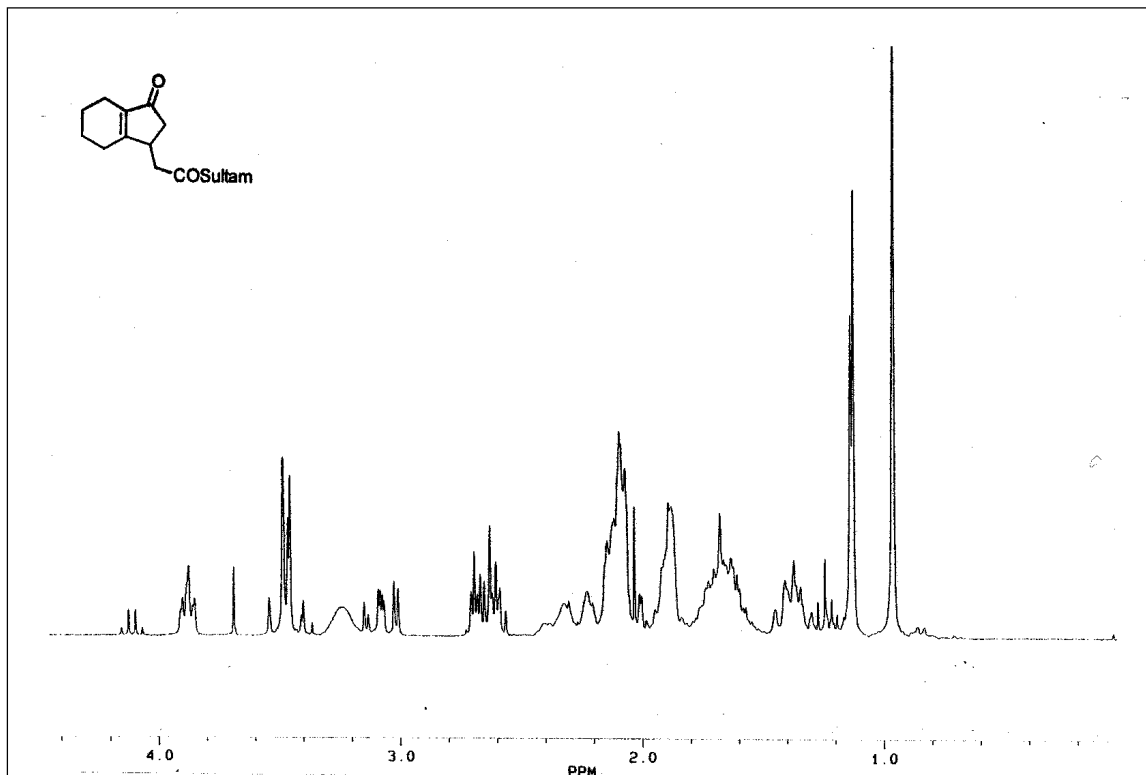
Bicyclo[4.4.0]dec-9-en-1-on-3-carbonsäuremethylester (**201b**)



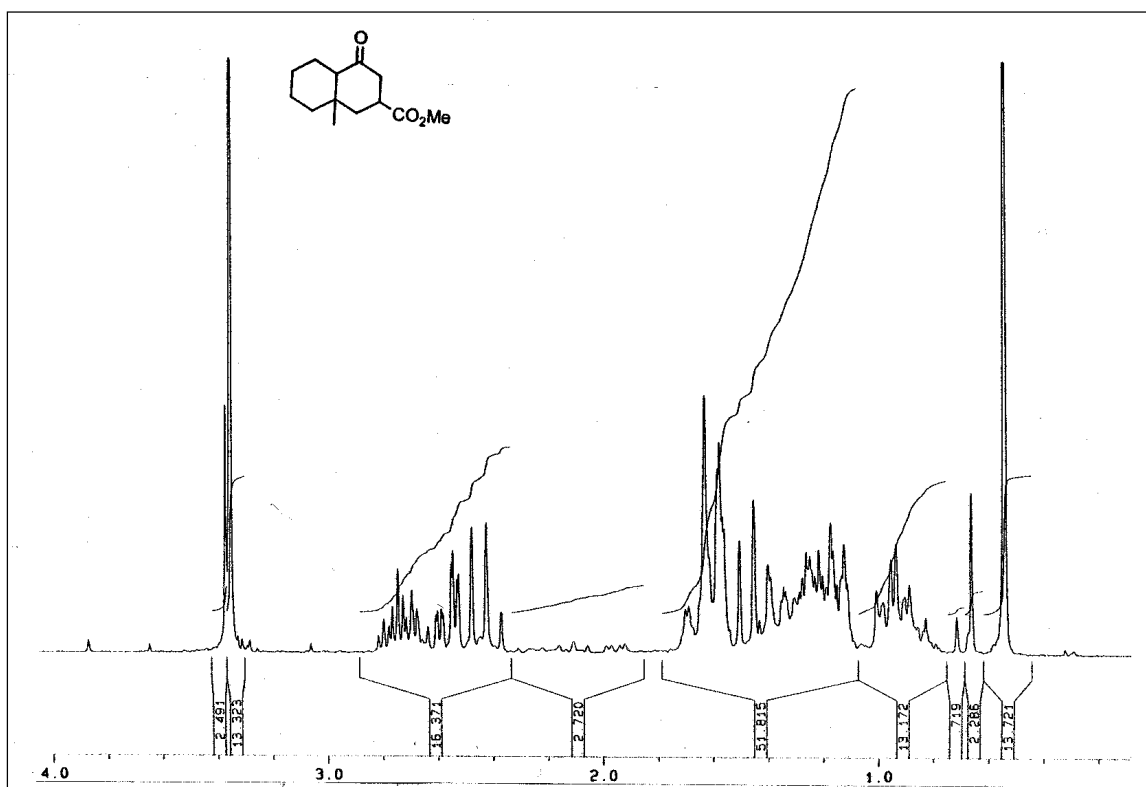
(*E*)-3-(2-Acetylcyclohex-1-enyl)acrylsäure-*tert*-butylester (**207c**)



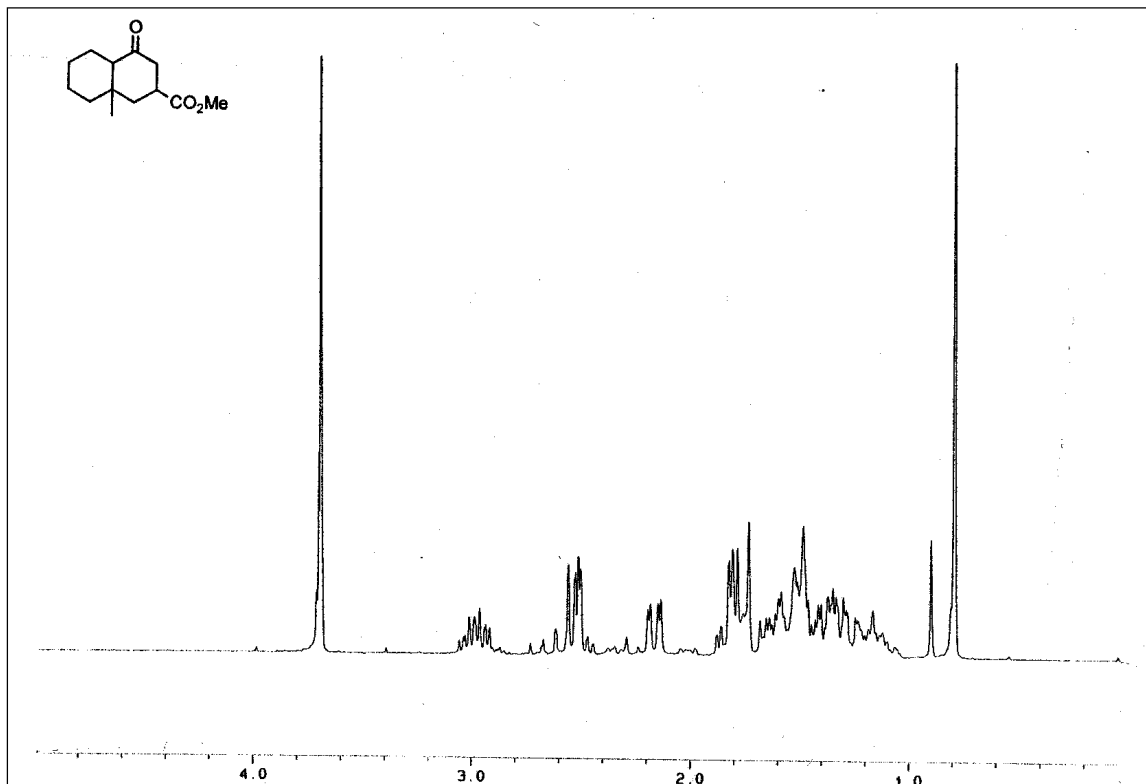
Bicyclo[4.3.0]non-8-en-1-on-3-methylencarbonsäure-*tert*-butylester (**211c**)



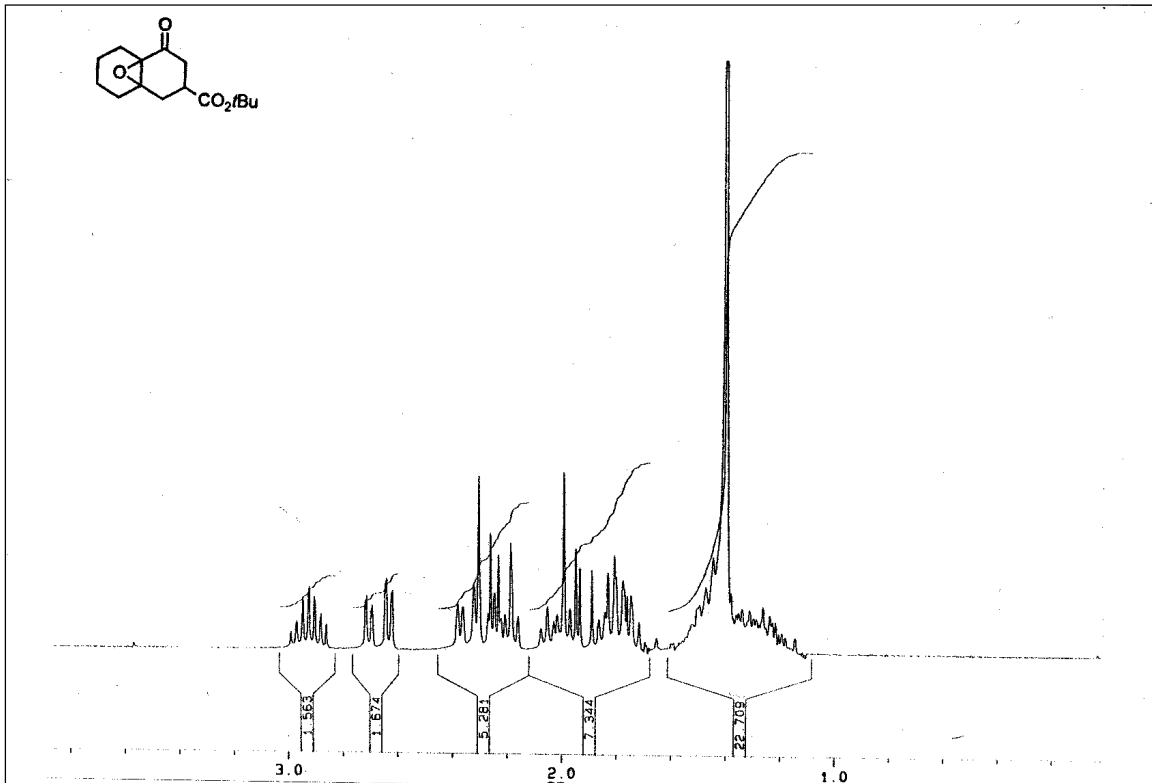
3-[[[(7*S*)-10,10-dimethyl-5,5-dioxo-5-thia-4-azatricyclo[5.2.1.0^{3,7}]dec-4-yl]carbonylmethylen}-bicyclo[4.3.0]dec-8-en-1-on (**211I**)



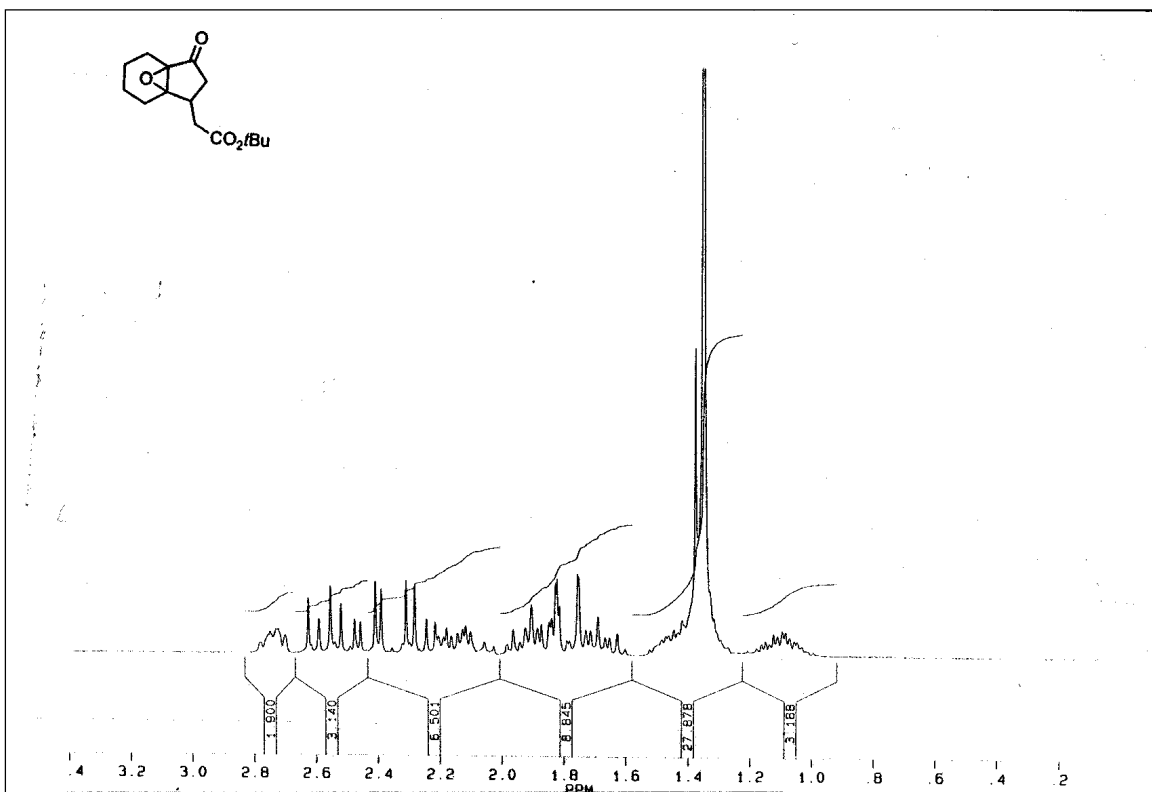
10-Methylbicyclo[4.4.0]decan-1-on-3-carbonsäuremethylester (**216b**) in C_6D_6



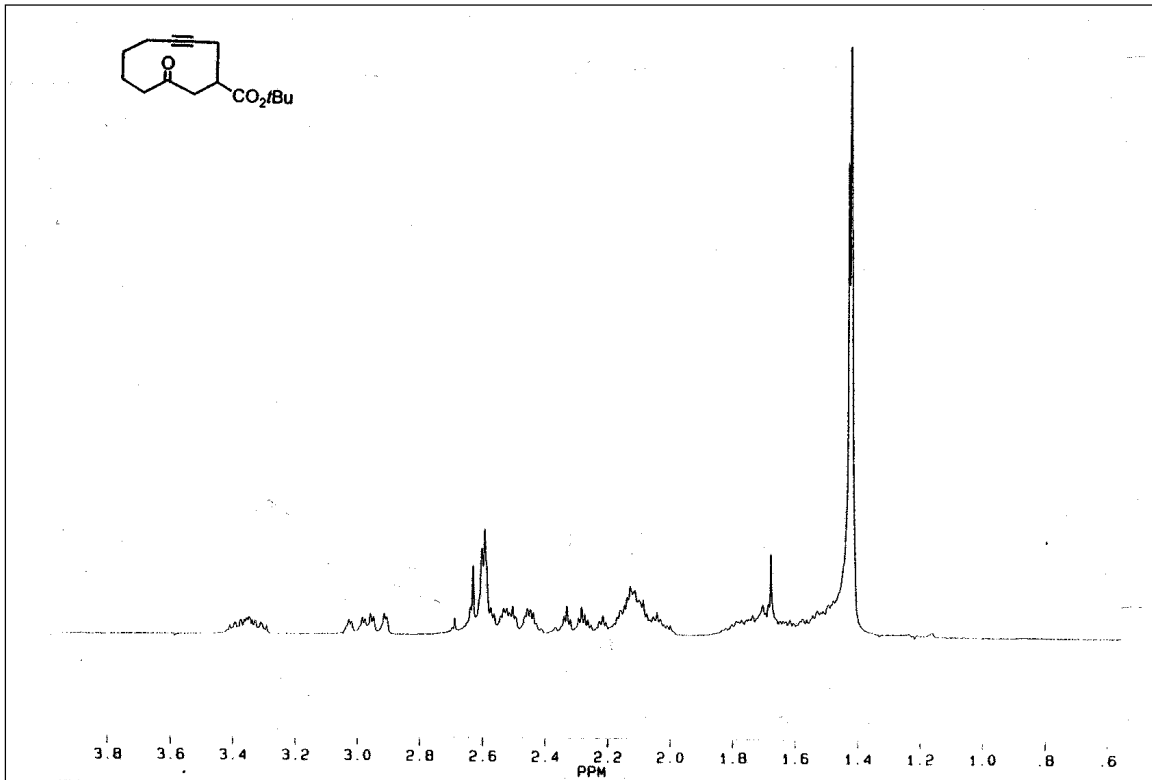
10-Methylbicyclo[4.4.0]decan-1-on-3-carbonsäuremethylester (**216b**) in $CDCl_3$



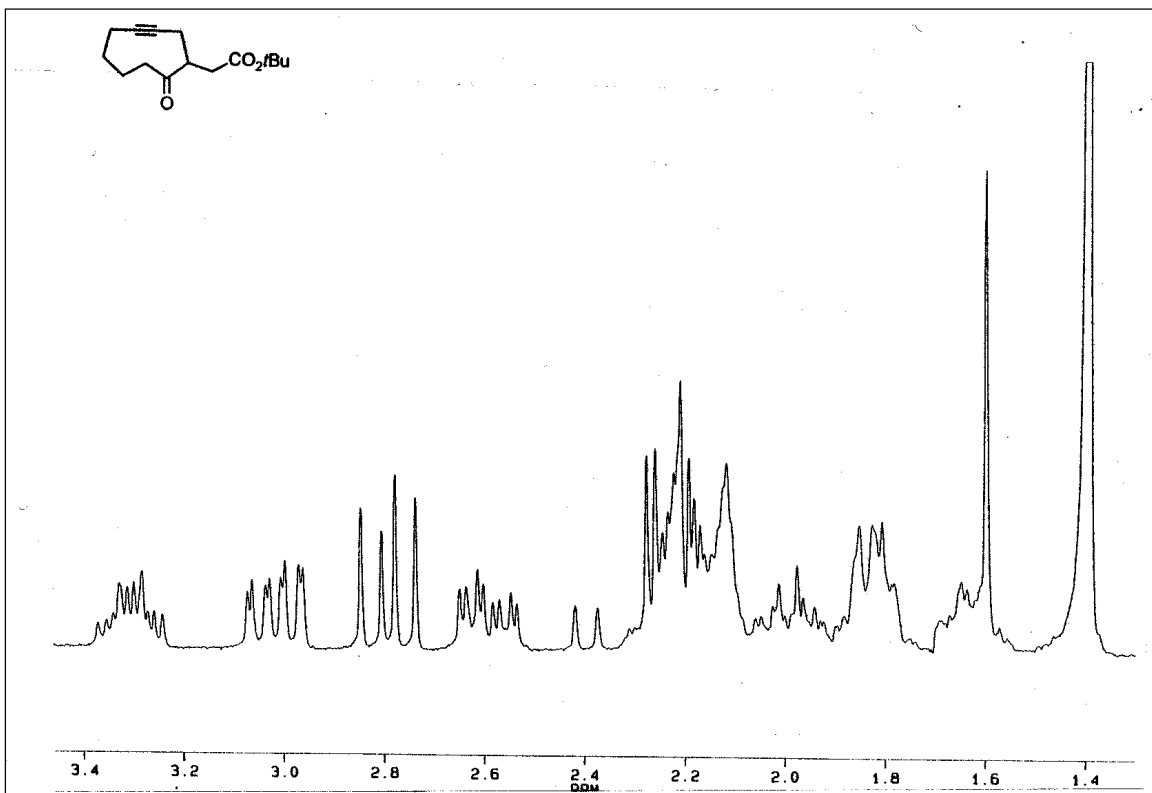
9,10-Epoxybicyclo[4.4.0]decan-1-on-3-carbonsäure-*tert*-butylester (**221c**)



8,9-Epoxybicyclo[4.3.0]nonan-1-on-3-methylencarbonsäure-*tert*-butylester (**222c**)



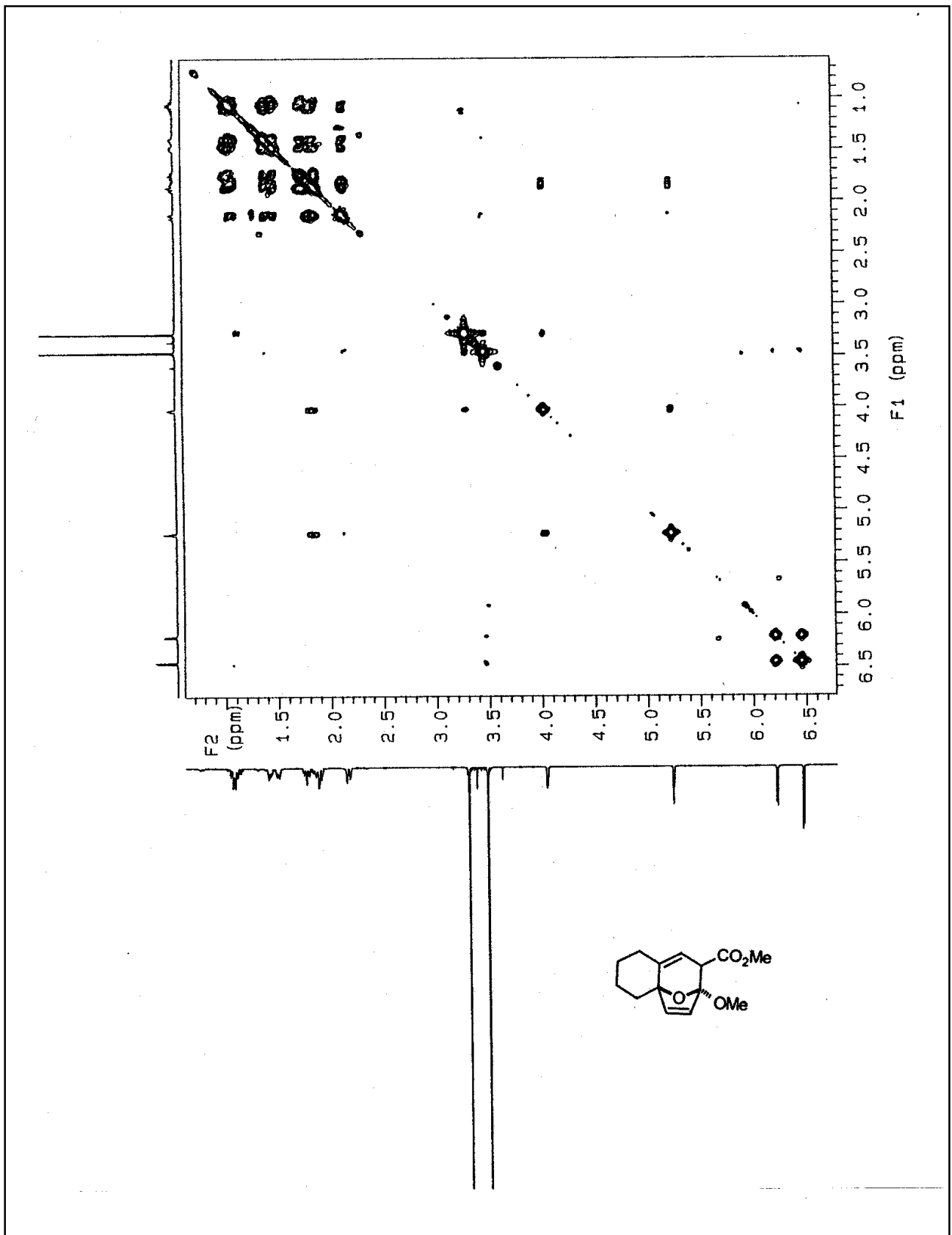
3-Oxocyclodec-8-in-1-carbonsäure-*tert*-butylester (223c)



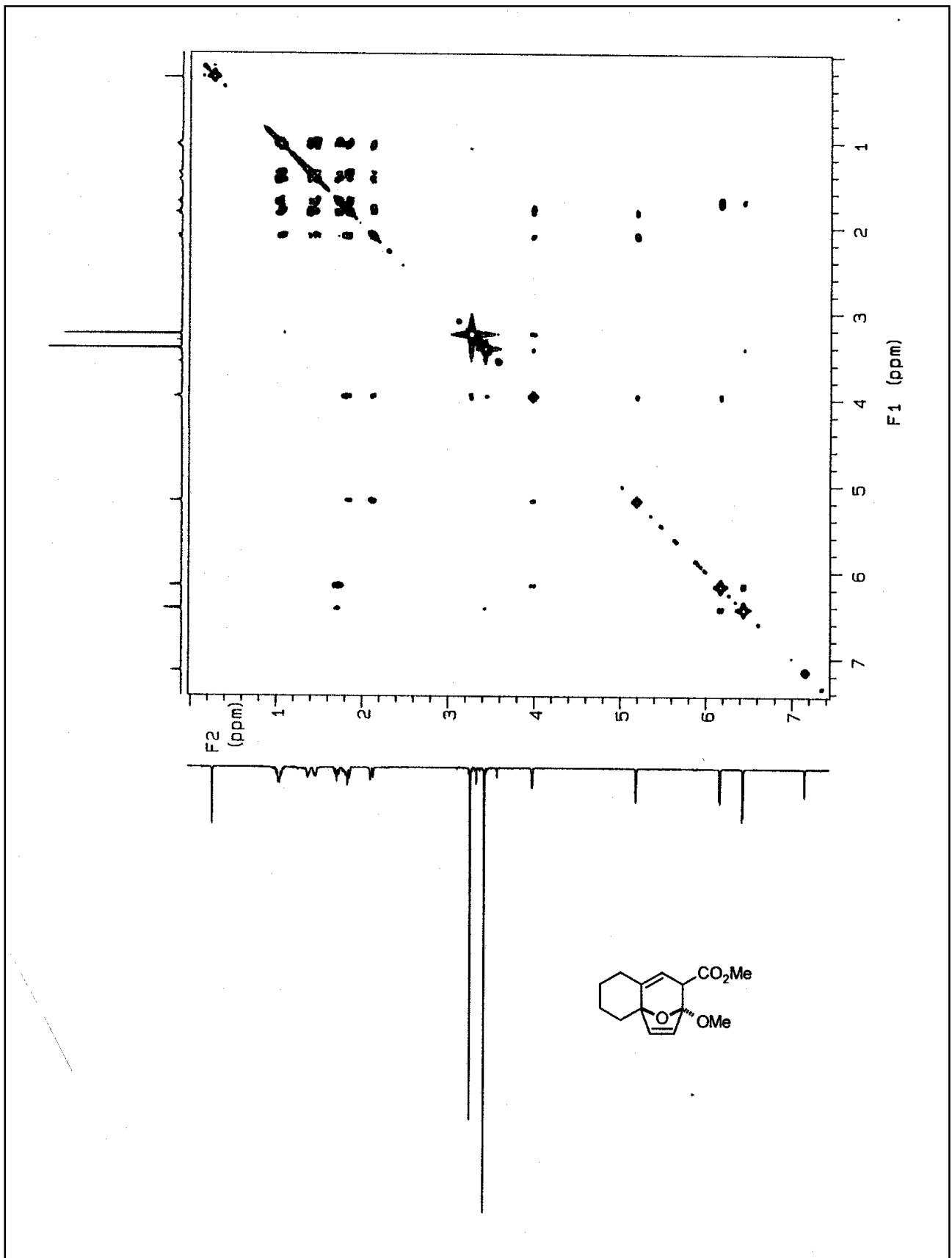
2-Oxocyclonon-7-in-1-methylencarbonsäure-*tert*-butylester (224c)

3. Zweidimensionale NMR-Spektren

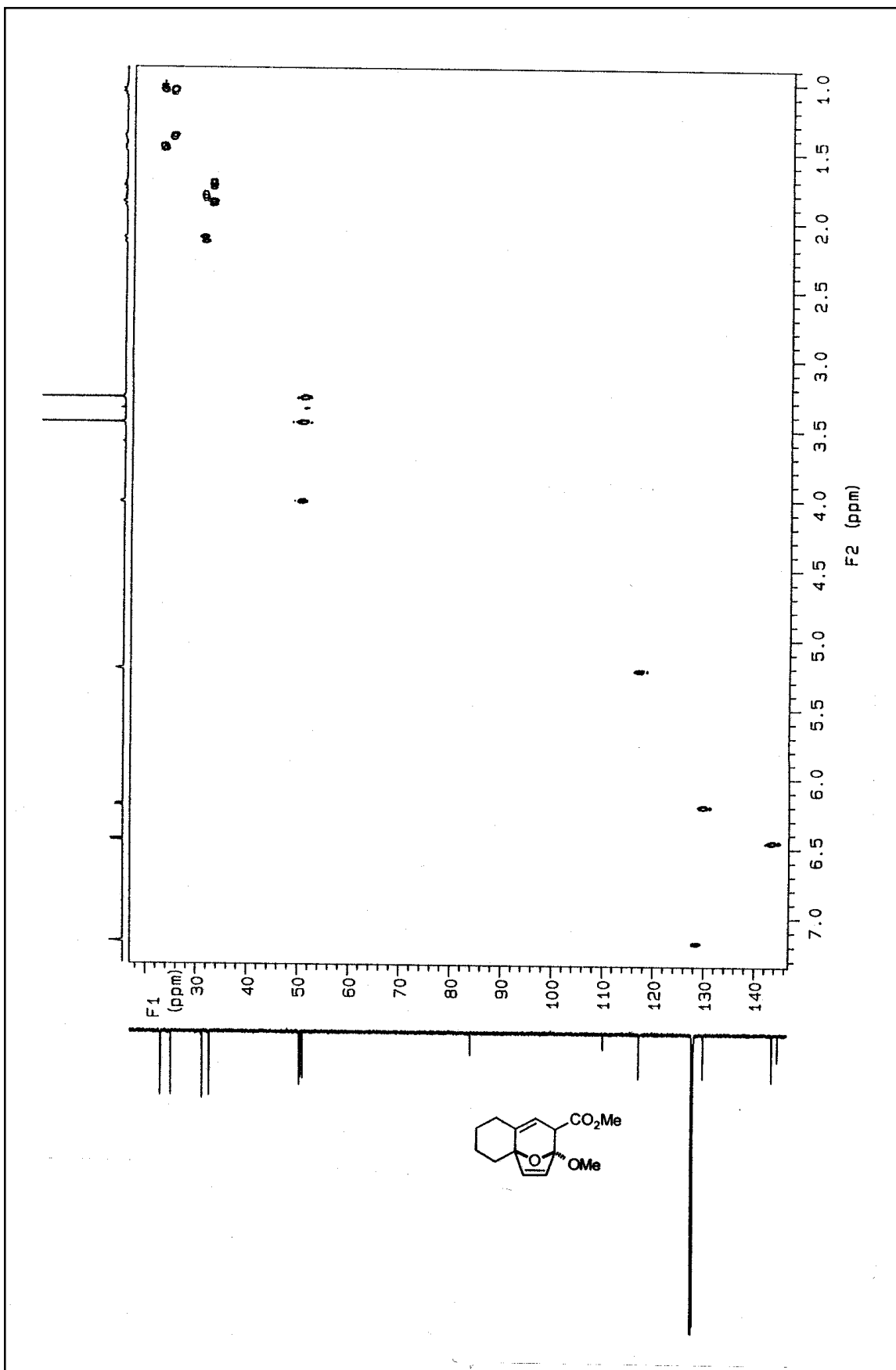
9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethylester (**124**),
H-H-Korrelation (COSY)



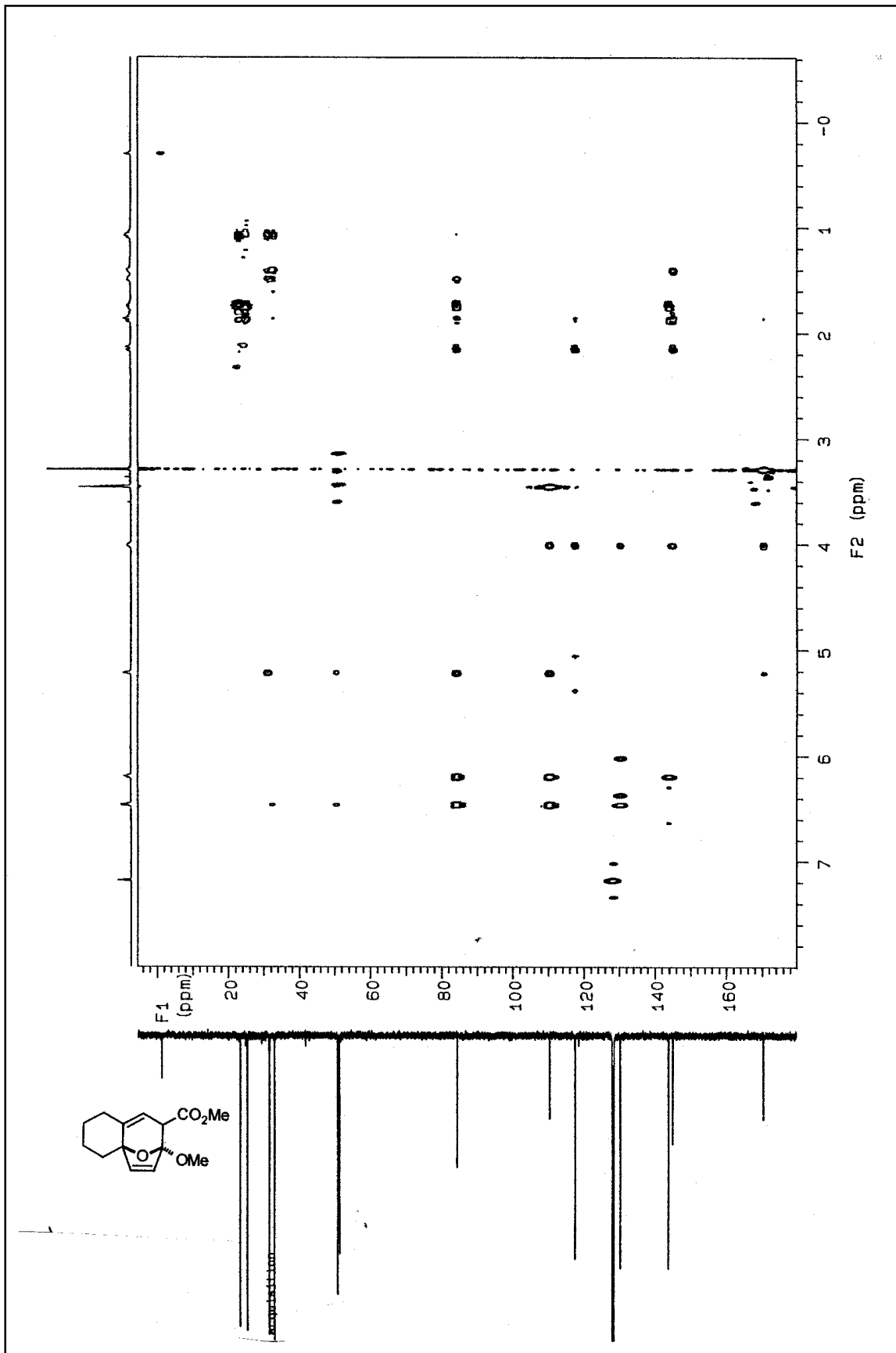
9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethylester (**124**),
H-H-Fernkorrelation (COSY-Long-Range)



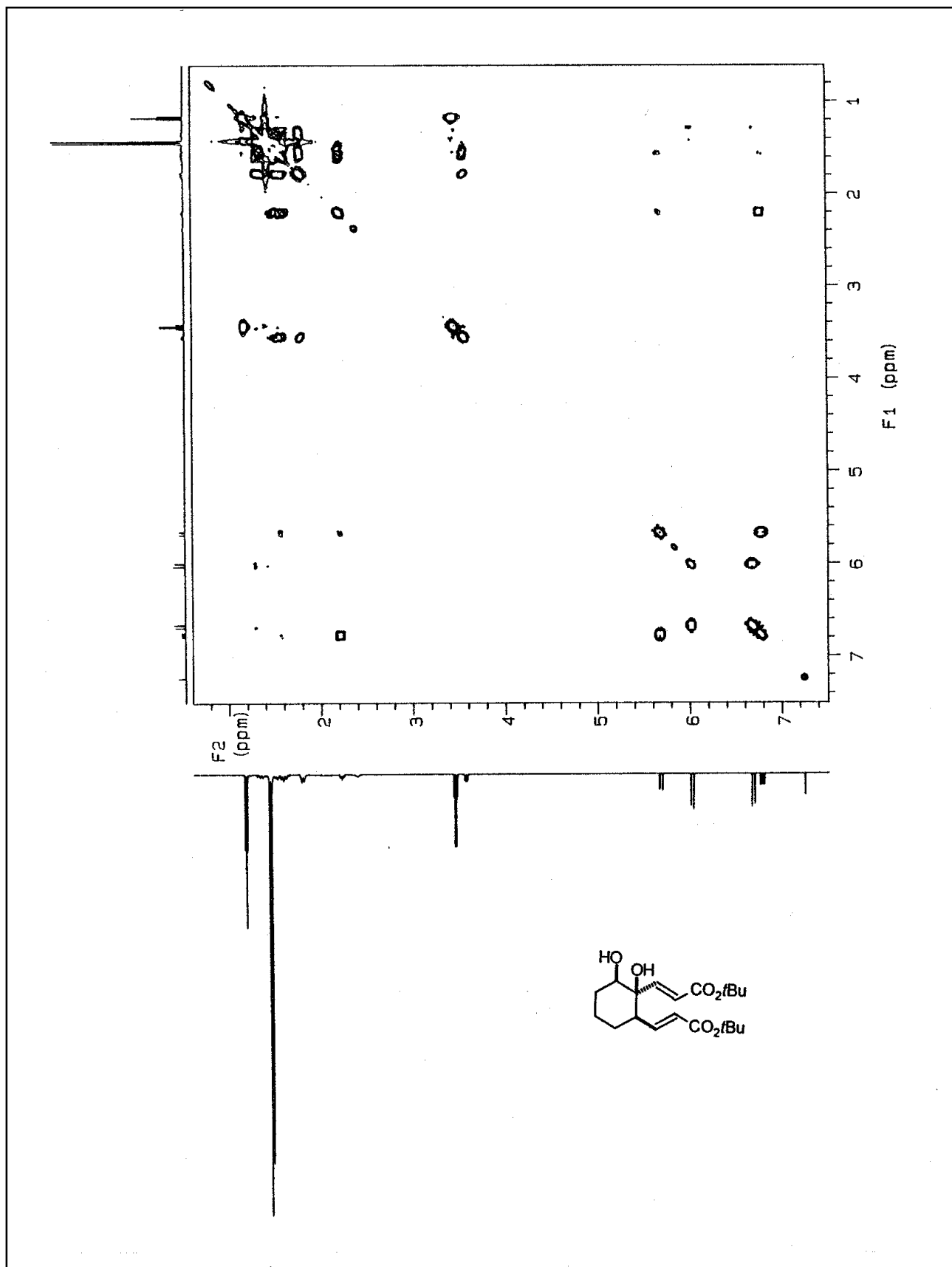
9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethylester (**124**),
C-H-Korrelation



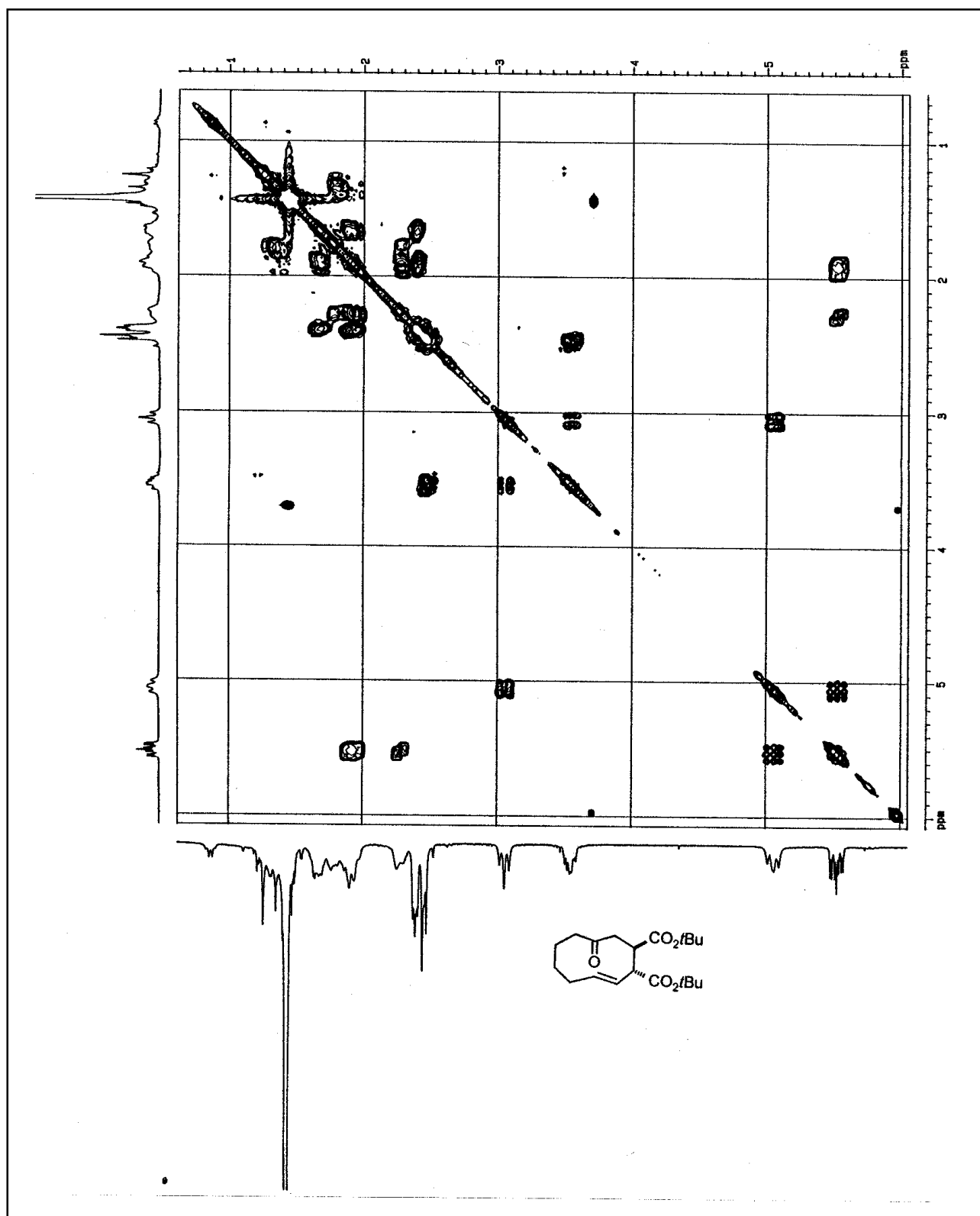
9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethylester (**124**),
C-H-Fernkorrelation (HMBC)



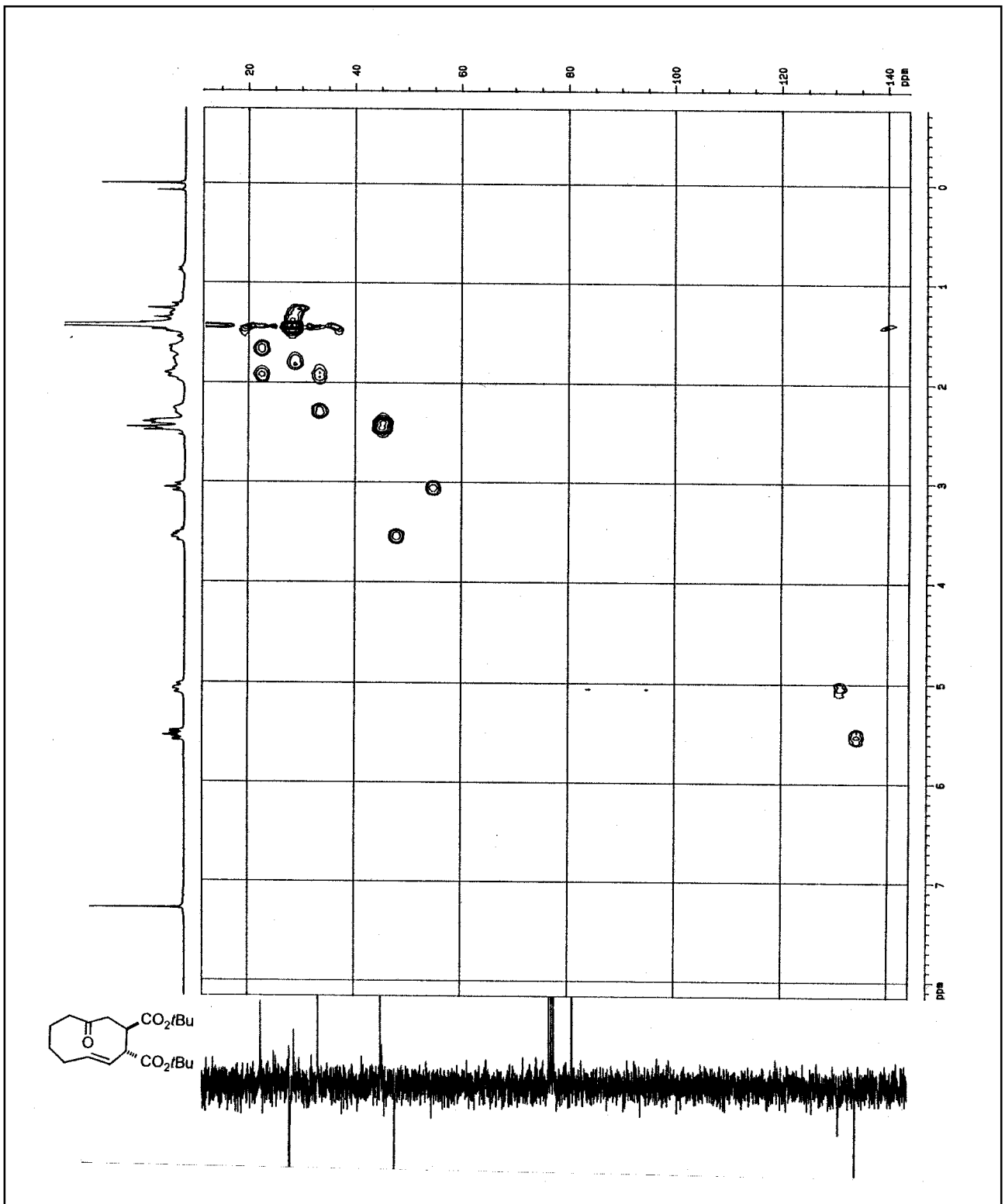
(*E*)-3-{2-[(*E*)-2-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-1,6-dihydroxycyclohex-1-yl}acrylsäure-*tert*-butylester
(**162**), H-H-Korrelation (COSY)



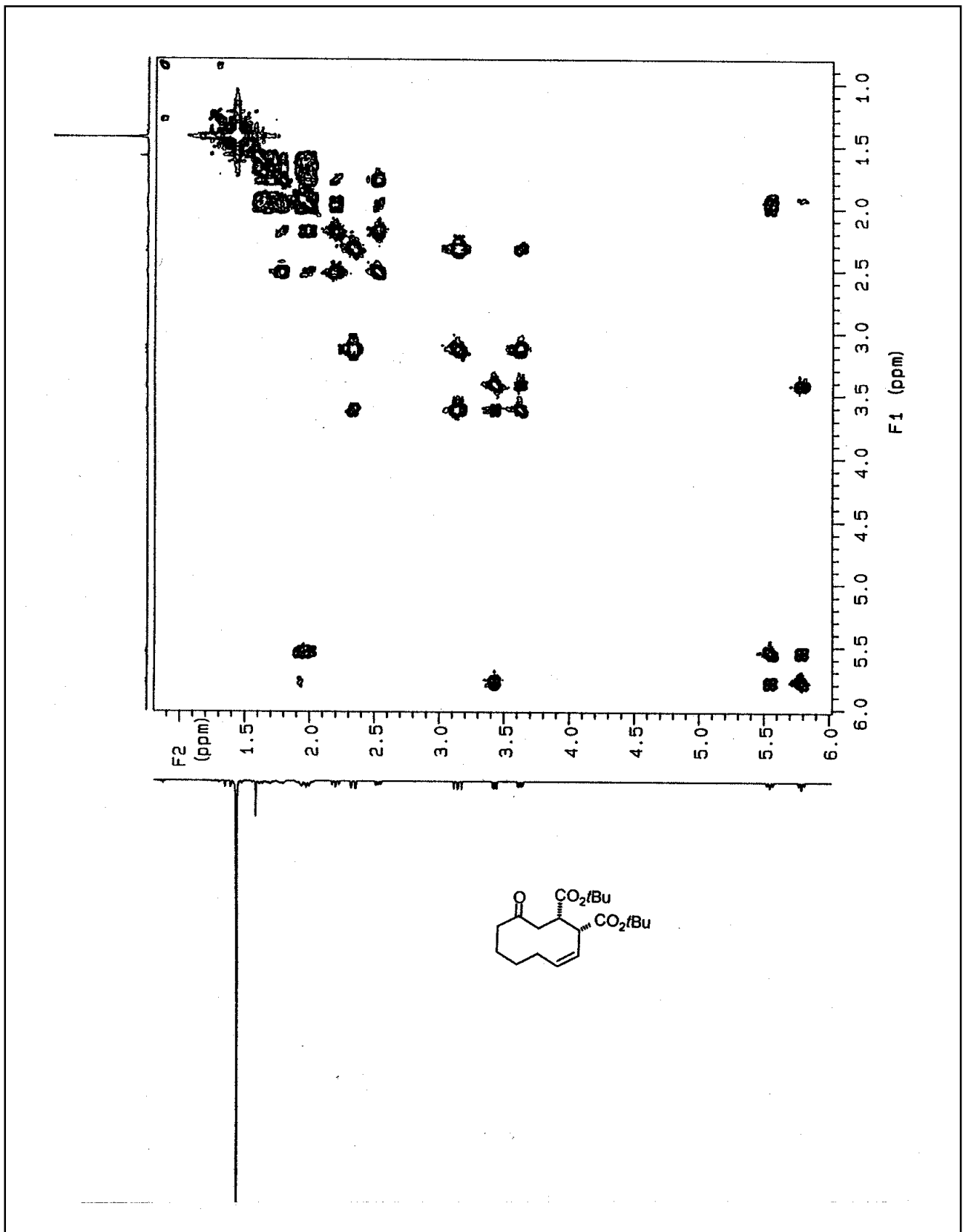
4-Oxocyclodeca-(*E*)-9-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**45c**),
H-H-Korrelation (COSY)



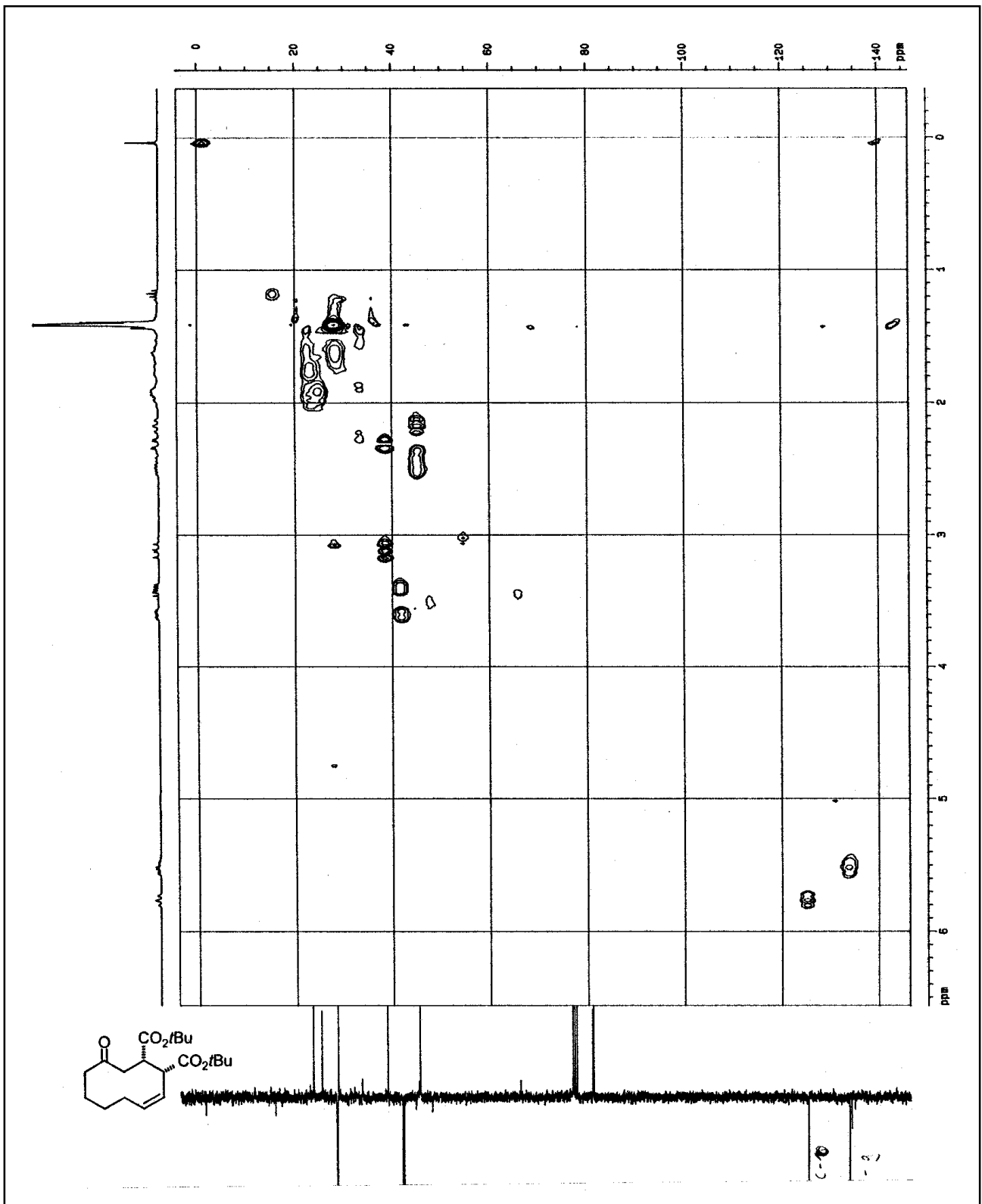
4-Oxocyclodeca-(E)-9-en-trans-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**45c**),
C-H-Korrelation



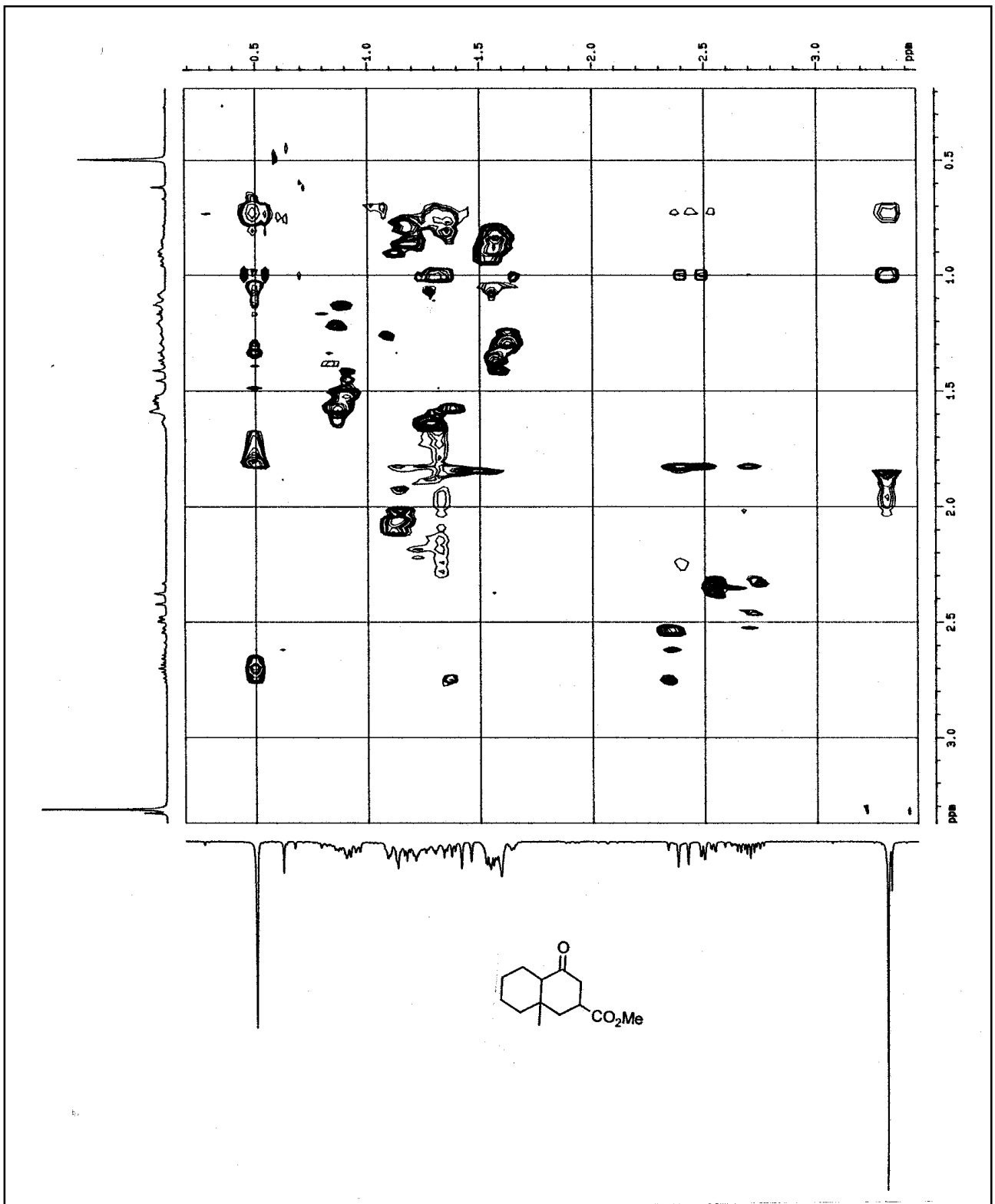
4-Oxocyclodeca-(Z)-9-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**46c**),
H-H-Korrelation (COSY)



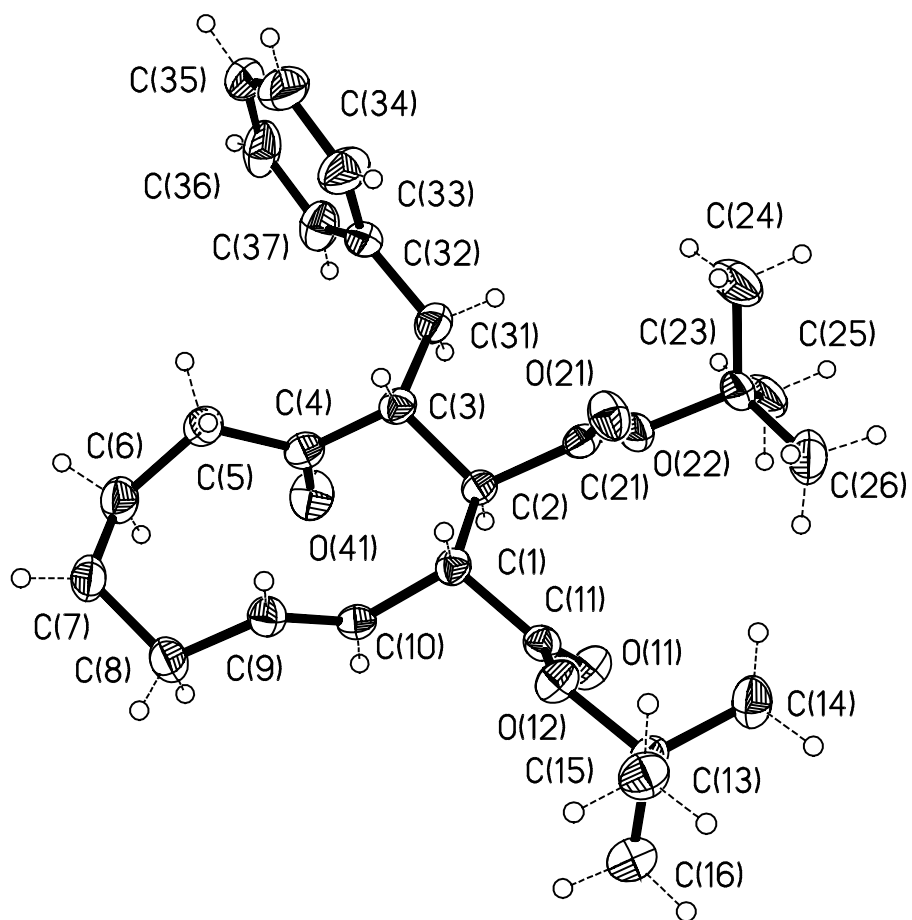
4-Oxocyclodeca-(Z)-9-en-cis-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (46c),
C-H-Korrelation



10-Methylbicyclo[4.4.0]decan-1-on-3-carbonsäuremethylester (**216b**),
NOESY



G. Röntgenographische Daten



(1*S*^{*},2*S*^{*},3*S*^{*})-3-Benzyl-4-oxocyclodeca-(*E*)-9-en-1,2-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**51c**)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1.

Identification code	adm108x
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₈ O ₅
Formula weight	442.57
Temperature	153(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pna2 ₁
Unit cell dimensions	a = 1154.7(10)pm alpha = 90 deg. b = 1123.4(10)pm beta = 90 deg. c = 1953.7(10)pm gamma = 90 deg.
Volume, Z	2.534(3) nm ³ , 4
Density (calculated)	1.160 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.078 mm ⁻¹
F(000)	960
Crystal size	1.00 x 1.00 x 0.50 mm
Theta range for data collection	3.53 to 25.03 deg.
Limiting indices	-1 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	2150
Independent reflections	2150 [R _{int} = 0.0000]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2148 / 1 / 295
Goodness-of-fit on F ²	1.099
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0875
R indices (all data)	R1 = 0.0494, wR2 = 0.0969
Absolute structure parameter	0.3(15)
Largest diff. peak and hole	159 and -182 e.nm ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for 1. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	5928(3)	2067(3)	4771(2)	23(1)
C(2)	5643(3)	3361(3)	4991(2)	24(1)
C(3)	6650(3)	3917(3)	5408(2)	25(1)
C(4)	6726(3)	3341(3)	6121(2)	27(1)
C(5)	7905(3)	2953(3)	6374(2)	32(1)
C(6)	7897(3)	1992(3)	6940(2)	38(1)
C(7)	8150(3)	720(3)	6697(2)	36(1)
C(8)	7238(3)	140(3)	6239(2)	36(1)
C(9)	7057(3)	780(3)	5576(2)	28(1)
C(10)	6077(3)	1282(3)	5387(2)	25(1)
O(11)	3938(2)	1870(2)	4421(1)	33(1)
C(11)	4946(3)	1600(2)	4326(2)	25(1)
O(12)	5327(2)	856(2)	3846(1)	28(1)
C(13)	4518(3)	357(3)	3325(2)	27(1)
C(14)	3926(3)	1368(3)	2948(2)	36(1)
C(15)	5342(3)	-337(3)	2862(2)	34(1)
C(16)	3648(3)	-468(3)	3664(2)	36(1)
C(21)	5412(3)	4068(3)	4336(2)	26(1)
O(21)	5978(2)	3959(2)	3822(1)	35(1)
O(22)	4506(2)	4807(2)	4415(1)	29(1)
C(23)	4118(3)	5568(3)	3835(2)	33(1)
C(24)	5072(4)	6432(3)	3633(2)	49(1)
C(25)	3093(3)	6232(3)	4146(2)	44(1)
C(26)	3712(4)	4794(4)	3246(2)	52(1)
C(31)	6458(3)	5274(3)	5511(2)	34(1)
C(32)	7434(3)	5914(3)	5872(2)	31(1)
C(33)	8497(3)	6065(4)	5555(2)	49(1)
C(34)	9377(4)	6717(4)	5862(2)	59(1)
C(35)	9199(4)	7218(3)	6501(2)	51(1)
C(36)	8170(4)	7033(3)	6833(2)	48(1)
C(37)	7296(3)	6393(3)	6523(2)	39(1)
O(41)	5876(2)	3291(2)	6485(1)	38(1)

Table 4. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 1.

C(1)-C(10)	1.501(4)
C(1)-C(11)	1.522(4)
C(1)-C(2)	1.551(4)
C(2)-C(21)	1.529(5)
C(2)-C(3)	1.552(4)
C(3)-C(4)	1.539(4)
C(3)-C(31)	1.554(4)
C(4)-O(41)	1.213(4)
C(4)-C(5)	1.512(5)
C(5)-C(6)	1.546(5)
C(6)-C(7)	1.534(5)
C(7)-C(8)	1.528(5)
C(8)-C(9)	1.497(4)
C(9)-C(10)	1.317(5)
O(11)-C(11)	1.217(4)
C(11)-O(12)	1.331(4)
O(12)-C(13)	1.491(4)
C(13)-C(14)	1.517(5)
C(13)-C(16)	1.517(5)
C(13)-C(15)	1.528(4)
C(21)-O(21)	1.205(4)
C(21)-O(22)	1.344(4)
O(22)-C(23)	1.488(4)
C(23)-C(26)	1.517(5)
C(23)-C(24)	1.520(5)
C(23)-C(25)	1.525(5)
C(31)-C(32)	1.512(5)
C(32)-C(33)	1.385(5)
C(32)-C(37)	1.390(5)
C(33)-C(34)	1.389(6)
C(34)-C(35)	1.385(6)
C(35)-C(36)	1.368(6)
C(36)-C(37)	1.379(5)
C(10)-C(1)-C(11)	109.9(3)
C(10)-C(1)-C(2)	110.7(2)
C(11)-C(1)-C(2)	108.9(2)
C(21)-C(2)-C(1)	107.1(2)
C(21)-C(2)-C(3)	111.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)	111.3(3)
C(4)-C(3)-C(2)	110.5(2)
C(4)-C(3)-C(31)	107.7(3)
C(2)-C(3)-C(31)	110.9(3)
O(41)-C(4)-C(5)	121.6(3)
O(41)-C(4)-C(3)	120.2(3)
C(5)-C(4)-C(3)	117.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)	115.5(3)
C(7)-C(6)-C(5)	115.3(3)
C(8)-C(7)-C(6)	116.6(3)
C(9)-C(8)-C(7)	113.4(3)
C(10)-C(9)-C(8)	124.7(3)
C(9)-C(10)-C(1)	125.1(3)
O(11)-C(11)-O(12)	125.4(3)
O(11)-C(11)-C(1)	122.6(3)
O(12)-C(11)-C(1)	111.9(3)
C(11)-O(12)-C(13)	120.7(2)
O(12)-C(13)-C(14)	109.4(3)
O(12)-C(13)-C(16)	110.3(3)
C(14)-C(13)-C(16)	111.8(3)
O(12)-C(13)-C(15)	101.9(2)
C(14)-C(13)-C(15)	112.0(3)
C(16)-C(13)-C(15)	111.0(3)
O(21)-C(21)-O(22)	125.5(3)

O(21) - C(21) - C(2)	123.3 (3)
O(22) - C(21) - C(2)	111.2 (3)
C(21) - O(22) - C(23)	120.1 (3)
O(22) - C(23) - C(26)	109.9 (3)
O(22) - C(23) - C(24)	110.3 (3)
C(26) - C(23) - C(24)	113.1 (3)
O(22) - C(23) - C(25)	102.2 (3)
C(26) - C(23) - C(25)	110.1 (3)
C(24) - C(23) - C(25)	110.7 (3)
C(32) - C(31) - C(3)	114.9 (3)
C(33) - C(32) - C(37)	117.7 (3)
C(33) - C(32) - C(31)	120.6 (3)
C(37) - C(32) - C(31)	121.7 (3)
C(32) - C(33) - C(34)	121.2 (4)
C(35) - C(34) - C(33)	119.7 (4)
C(36) - C(35) - C(34)	119.6 (4)
C(35) - C(36) - C(37)	120.5 (4)
C(36) - C(37) - C(32)	121.2 (4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for 1.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	18(2)	27(2)	24(2)	1(1)	0(1)	0(1)
C(2)	18(2)	26(2)	26(2)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(3)	20(2)	29(2)	26(2)	0(1)	2(1)	-2(1)
C(4)	28(2)	27(2)	28(2)	-4(1)	0(2)	-1(1)
C(5)	28(2)	36(2)	32(2)	3(2)	-3(2)	-4(2)
C(6)	36(2)	48(2)	31(2)	9(2)	-7(2)	-3(2)
C(7)	25(2)	47(2)	36(2)	15(2)	-6(2)	-2(2)
C(8)	34(2)	37(2)	38(2)	12(2)	-4(2)	1(2)
C(9)	26(2)	28(2)	29(2)	1(1)	-1(2)	1(1)
C(10)	22(2)	26(2)	28(2)	1(1)	2(1)	-4(1)
O(11)	27(1)	39(1)	33(1)	-5(1)	-1(1)	-2(1)
C(11)	23(2)	24(2)	26(2)	4(1)	1(2)	-2(1)
O(12)	25(1)	31(1)	29(1)	-8(1)	1(1)	2(1)
C(13)	27(2)	28(2)	26(2)	-4(1)	-5(2)	-1(1)
C(14)	42(2)	39(2)	28(2)	-2(2)	-7(2)	7(2)
C(15)	36(2)	34(2)	33(2)	-6(2)	1(2)	-1(2)
C(16)	33(2)	36(2)	38(2)	-6(2)	2(2)	-4(2)
C(21)	22(2)	25(2)	33(2)	-1(1)	-4(2)	-4(1)
O(21)	33(1)	42(1)	28(1)	8(1)	6(1)	6(1)
O(22)	26(1)	28(1)	33(1)	6(1)	-2(1)	3(1)
C(23)	33(2)	27(2)	39(2)	11(2)	-7(2)	2(2)
C(24)	46(2)	36(2)	64(3)	18(2)	3(2)	5(2)
C(25)	40(2)	32(2)	59(2)	16(2)	1(2)	7(2)
C(26)	65(3)	43(2)	48(2)	2(2)	-27(2)	5(2)
C(31)	29(2)	32(2)	40(2)	0(2)	-7(2)	0(1)
C(32)	31(2)	24(2)	37(2)	4(1)	-4(2)	-2(1)
C(33)	44(2)	69(3)	34(2)	0(2)	1(2)	-19(2)
C(34)	47(3)	80(3)	51(2)	19(2)	-8(2)	-30(2)
C(35)	55(3)	36(2)	61(3)	8(2)	-31(2)	-12(2)
C(36)	57(3)	41(2)	45(2)	-14(2)	-24(2)	15(2)
C(37)	35(2)	40(2)	41(2)	-7(2)	-5(2)	11(2)
O(41)	30(1)	53(2)	31(1)	-2(1)	8(1)	5(1)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for 1.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6661(3)	2066(3)	4499(2)	28
H(2A)	4926(3)	3357(3)	5278(2)	28
H(3A)	7396(3)	3786(3)	5159(2)	30
H(5A)	8318(3)	3661(3)	6550(2)	38
H(5B)	8352(3)	2645(3)	5980(2)	38
H(6A)	8479(3)	2211(3)	7290(2)	46
H(6B)	7129(3)	1999(3)	7165(2)	46
H(7A)	8894(3)	727(3)	6445(2)	43
H(7B)	8257(3)	211(3)	7106(2)	43
H(8A)	7475(3)	-690(3)	6141(2)	44
H(8B)	6493(3)	110(3)	6490(2)	44
H(9A)	7695(3)	829(3)	5270(2)	33
H(10A)	5413(3)	1136(3)	5661(2)	30
H(14A)	4506(4)	1952(11)	2803(11)	54
H(14B)	3364(15)	1752(14)	3253(4)	54
H(14C)	3523(18)	1054(4)	2545(7)	54
H(15A)	5887(13)	215(4)	2644(9)	51
H(15B)	4896(4)	-753(17)	2508(7)	51
H(15C)	5773(15)	-919(14)	3135(3)	51
H(16A)	4060(3)	-1064(13)	3937(9)	54
H(16B)	3187(13)	-869(15)	3311(2)	54
H(16C)	3136(13)	-4(4)	3961(9)	54
H(24A)	5290(16)	6914(16)	4030(4)	73
H(24B)	4794(9)	6953(16)	3266(10)	73
H(24C)	5748(10)	5984(3)	3472(13)	73
H(25A)	3350(6)	6672(18)	4552(8)	66
H(25B)	2492(10)	5661(4)	4277(12)	66
H(25C)	2779(14)	6792(16)	3808(5)	66
H(26A)	3145(18)	4214(16)	3414(3)	78
H(26B)	4377(5)	4372(19)	3049(9)	78
H(26C)	3353(22)	5294(4)	2894(7)	78
H(31A)	6341(3)	5646(3)	5057(2)	40
H(31B)	5737(3)	5390(3)	5778(2)	40
H(33A)	8627(3)	5716(4)	5119(2)	59
H(34A)	10097(4)	6820(4)	5635(2)	71
H(35A)	9787(4)	7687(3)	6708(2)	61
H(36A)	8058(4)	7348(3)	7279(2)	57
H(37A)	6585(3)	6277(3)	6759(2)	46

Publikationen und Präsentationen

Artikel:

- 1) Erste dynamische kinetische Enantiomerentrennung von α -Aminoaldehyden.
T. Rein, R. Kreuder, P. von Zezschwitz, C. Wulff, O. Reiser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1099–1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1023–1025.
- 2) R. Kreuder, K. Bodmann, P. von Zezschwitz, J. Anvelt, A. Soone, T. Rein, O. Reiser in *Chemie nachwachsender Rohstoffe*, Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Wien **1998**, 25–29.
- 3) The Twofold Heck Reaction on 1,2-Dihalocycloalkenes and Subsequent 6π -Electrocyclization of the Resulting (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienes: A New Formal {2+2+2}-Assembly of Six-Membered Rings.
K. Voigt, P. von Zezschwitz, K. Rosauer, A. Lansky, A. Adams, O. Reiser, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1*, 1521–1534.
- 4) Versatile Synthesis of 11-Oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dienes by Selective Epoxidation of 1,6-Disubstituted (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienes and Subsequent Cope Rearrangement.
P. von Zezschwitz, K. Voigt, A. Lansky, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3806–3812.

Poster:

- 1) A New Sequence for the Formation of Functionalized Medium-Size Rings.
K. Voigt, P. von Zezschwitz, A. Lansky, A. de Meijere, *Organic Synthesis via Organometallics (OSM 5)*, Heidelberg **1996**.
- 2) Kinetic and Dynamic Resolutions of Amino Aldehydes using Chiral Phosphonates.
R. Kreuder, K. Bodmann, P. von Zezschwitz, T. Rein, O. Reiser, *Nineth IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 9)*, Göttingen **1997**.
- 3) Preparation of 1,6-Disubstituted (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienes by Palladium-catalyzed Coupling Reactions.
P. von Zezschwitz, K. Voigt, A. Lansky, K. Rosauer, A. de Meijere, *Nineth IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 9)*, Göttingen **1997**.

- 4) A New Sequence for the Construction of Highly Functionalized Medium-Size Rings.
P. von Zezschwitz, K. Voigt, A. Lansky, A. de Meijere, *Nineth IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 9)*, Göttingen **1997**.

- 5) A One-Pot Sequence of Stille and Heck Reaction on 1-Bromo-2-trifluoromethanesulfonyloxy-cyclohexene.
P. von Zezschwitz, A. de Meijere, *Tenth IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 10)*, Versailles **1999**.

Vorträge

- 1) Palladium-katalysierte Mehrfachkupplungen.
Workshop des Sonderforschungsbereichs 260, Marburg, **09.10.98**.

- 2) Palladium-katalysierte Bildung von 1,3,5-Hexatrienen als vielfältigen Synthesebausteinen
Weihnachtskolloquium der GDCh-Ortsgruppe Göttingen, Göttingen, **10.12.98**.

Danksagung

Für den wissenschaftlichen Unterricht danke ich meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren und Dozenten J. Belzner, R. Brückner, M. Buback, W. Hack, G. F. Kahl, U. Klingebiel, H. Laatsch, A. de Meijere, A. Meller, G. v. Minnigerode, E. Puschmann, T. Rein (KTH Stockholm), O. Reiser, H. W. Roesky, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, L.-F. Tietze, J. Troe und H. G. Wagner.

Den Mitgliedern der NMR-Abteilung des Institutes danke ich für die Aufnahme ein- und zweidimensionaler Spektren, Herrn Dipl.-Chem. R. Machinek auch für hilfreiche Diskussionen im Rahmen der Auswertung. Herrn Dr. G. Remberg und Frau G. Udvarnoki bin ich für die Aufnahme der Massenspektren dankbar. Herrn F. Hambloch danke ich für die Ausführung der Elementaranalysen, Frau A. Fröhlich für die Aufnahme der UV-Spektren und Herrn Dr. R. Noltemeyer für die Durchführung der Röntgen-Strukturanalyse.

Für hilfreiche Diskussionen danke ich Dr. S. Bräse, M. Kordes, T. Perkovic und Dr. K. Voigt. Für die Korrektur dieser Arbeit bedanke ich mich herzlich bei M. Kordes, S. Löhr, K. Marten, U. Marten, T. Perkovic und, besonders für den experimentellen Teil, bei Herrn Dr. B. Knieriem. Herrn P. Marten danke ich für die bereitwillige Überlassung seines Computers zur Niederschrift dieser Arbeit.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit, insbesondere meinen Laborkollegen S. Löhr und T. Perkovic sowie unseren Nachbarn I. Emme, S. Müller, M. Nötzel, H. Nüske und M. Wrobel. Der ERASMUS-Studentin S. Faccin (Padua) danke ich für ihre wertvolle Mithilfe während ihres Aufenthaltes in Göttingen.

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung und Förderung, ohne die mir mein Studium nicht möglich gewesen wäre. Ulrike und Heiner bin ich für ihre Aufmunterungen insbesondere in der letzten Zeit sehr dankbar. Der innigste Dank, den ich nicht in Worte fassen kann, gebührt aber Katharina für ihre Hilfe und Anteilnahme in allen Phasen dieser Arbeit.

Lebenslauf

Am 02. Mai 1972 wurde ich als drittes Kind von Dipl.-Ing. Wolfram v. Zezschwitz und Dr. med. Susanne v. Zezschwitz, geb. Maxton, in Wolfsburg geboren. Von August 1978 bis Juni 1982 besuchte ich Grundschulen in Bergisch-Gladbach, Krefeld-Elfrath und Krefeld-Bockum und wechselte dann auf das altsprachliche Arndt-Gymnasium in Krefeld. Ab April 1984 besuchte ich die Gelehrtenschule des Johanneums in Hamburg, an der ich am 13. Juni 1991 die allgemeine Hochschulreife erlangte. Am 02. März 1989 erhielt ich für eine Arbeit über das Räumliche Hören des Menschen einen 2. Preis auf der Landesebene des „Jugend forscht“-Wettbewerbs. Von Mai 1991 bis Mai 1998 verpflichtete ich mich als freiwilliger Helfer im Katastrophenschutz, zunächst beim Arbeiter-Samariter-Bund in Hamburg (Sanitätsdienst) und ab Oktober 1991 in Göttingen (Sanitäts- und Betreuungsdienst).

Zum Wintersemester 1991/1992 nahm ich das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen auf und legte dort am 08. Juli 1994 das Vordiplom ab.

Vom Oktober 1994 bis Dezember 1994 absolvierte ich einen Teil des Hauptstudiums an der Königlichen Technischen Hochschule Stockholm im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. Rein. Dies wurde mir durch ein Teilstipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (ERASMUS-Programm) ermöglicht. Am 04. Juli 1995 wurde ich in die Studierendenförderung der Studienstiftung des deutschen Volkes aufgenommen. Von August 1995 bis April 1996 fertigte ich im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. de Meijere (Göttingen) meine Diplomarbeit „Aufbau funktionalisierter, zehngliedriger Kohlenstoffringe durch Cope- und Oxy-Cope-Umlagerungen“ an, die ich am 26.06.96 mit bestandener Diplomprüfung abschloß.

Seitdem arbeite ich an meiner geplanten Dissertation. Von November 1996 bis Oktober 1997 war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen beschäftigt und erhalte seit November 1997 ein Doktorandenstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes. Während meiner Doktorarbeit war ich für die Betreuung des organisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikums sowie weiterer in- und ausländischer Praktikanten zuständig.

Im Mai und Juni 1999 absolvierte ich erfolgreich einen fünfwöchigen Blockkurs in Allgemeiner Pharmakologie.