Potentiell photochrome brückenkopfsubstituierte Furo[2,3-d]furane:

Synthesen und theoretische Betrachtungen zum Mechanismus ihrer Bildung und Photochromie

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen

> vorgelegt von Peter Monecke aus Bleicherode

Göttingen 2001

D 7

Referent:Prof. Dr. H. LaatschKorreferent:Prof. Dr. L. F. TietzeTag der mündlichen Prüfung:30.01.2002

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen in der Zeit von September 1998 bis Dezember 2001 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Laatsch durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Laatsch danke ich für die Überlassung der interessanten Themenstellung, die zahlreichen Anregungen beim Fortgang dieser Arbeit sowie die ständige Bereitschaft, auftretende Probleme zu diskutieren. Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	7
3. Syntheseplanung	9
 3.1. Synthese des Furofurans 14 durch doppelte Claisen-Umlagerung 3.2. Synthese des Dions 23 3.3. Synthese des Butadiens 22 	. 10 . 11 . 12
4. Claisen-Umlagerungen des Butins 21	. 15
 4.1. Synthese des Butins 21 4.2. Thermische Claisen-Umlagerung des Butins 21 4.2.1. Umlagerung in Chinolin 4.2.2. Umlagerung in Dimethylsulfoxid 4.2.3. Umlagerung in Acetanhydrid 4.3. Ladungsinduzierte Claisen-Umlagerung des Butins 21 	. 15 . 17 . <i>17</i> . <i>22</i> . <i>31</i> . 41
5. Einführung in quantenchemische Methoden	. 45
 5.1. Rechenmethoden	. 45 . 45 . 46 . 47 . 49 . 49 . 50
6. Mechanistische Betrachtungen zur <i>Claisen</i> -Umlagerung	. 52
 6.1. Thermische Umlagerung von Allylphenylether 6.2. Ladungsinduzierte Umlagerung von Allylphenylether	. 52 . 55 . 55 . 60 . 64 . 67
7. Reaktionen der Umlagerungsprodukte des Butins 21	.71
 8. Synthese des Dions 23 8.1. Reaktion von 4-Methoxy-1-naphthol (20) mit Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff 8.2. Reaktion von 4-Methoxy-1-naphthol (20) mit Oxalylchlorid in Dichlormethan 8.3. Reaktion von 4-Methoxy-1-naphthol (20) mit Oxalylchlorid in Pyridin 8.4. Synthese geschützter Derivate des Dions 23 	. 79 . 79 . 87 . 88 . 90
9. Reaktion des Dions 23 mit Säuren und Folgereaktionen	.94
9.1. Reaktion mit Trifluoressigsäure9.2. Nicht-reduktive Folgereaktionen9.3. Reduktive Folgereaktionen	. 94 . 98 102

10. Reaktion des Dions 23 mit Grignard-Verbindungen	115		
10.1. Reaktion mit monofunktionellen Grignard-Verbindungen 10.2. Reaktion mit bifunktionellen Grignard-Verbindungen	115 116		
11. Reaktion des Dions 23 mit Silylschutzgruppen-Reagenzien	119		
11.1. Silylierung mit monofunktionellen Schutzgruppen-Reagenzien	119		
11.2. Silylierung mit bifunktionellen Schutzgruppen-Reagenzien	123		
11.3. Folgereaktionen	128		
12. Berechnungen zum Mechanismus der Furofuran/ <i>Z</i> , <i>Z</i> -Bis-chinonmethid- Isomerisierung	158		
12.1. Berechnung der Aktivierungs- und Isomerisierungsenergien	158		
12.2. Warum zeigt das Furofuran 14 keine Photochromie?	164		
12.3. Furofurane mit unterschiedlichen Brückenköpfen im Molekül	168		
12.4. Photochemische Ringöffnung des Furofurans 8	170		
12.5. Thermische Ringöffnung des Furofurans 8	175		
13. Zusammenfassung	177		
14. Material und Methoden	186		
15. Synthesen	187		
15.1. Synthese von 1.4-Bis-[(4-methoxy-1-naphthyl)-oxy]-but-2-in (21)	187		
15.2. Umlagerungen von 1,4-Bis-[(4-methoxy-1-naphthyl)-oxy]-but-2-in (21)	189		
15.2.1. Thermische Umlagerung von 21	189		
15.2.2. Lewis-Säure-katalysierte Umlagerung von 21	193		
15.3. Ringöffnung von 42 und Folgereaktionen	194		
15.4. Reaktionen von 4-Methoxy-1-naphthol (20) mit Oxalylchlorid	198		
15.4.1. Reaktion in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid	198		
15.4.2. Reaktion in Dichlormethan mit Aluminiumchlorid			
15.4.3. Reaktion in Pyridin			
15.6 Peaktion des Dions 23 mit Trifluorossigsäure und Felgereaktionen			
15.7 Reaktion des Dions 23 mit Grignard-Verbindungen			
15.8 Reaktion des Dions 23 mit Silvlschutzgruppen und Folgereaktionen			
16. Quantenchemische Rechnungen			
16.1 Semiempirische Berechnungen	234		
16.2. Dichtefunktionalrechnungen			
17. Kristallographische Daten	235		
18. Ausgewählte NMR-Spektren	259		
19. Abkürzungsverzeichnis	269		
20. Literaturverzeichnis			

Theoretischer Teil

1. Einleitung

Die visuelle Wahrnehmung der Umgebung ist eine wichtige Informationsquelle aller höheren Lebewesen. Während einfache Organismen wie Pflanzen nur zwischen hell und dunkel unterscheiden können, sind Tiere in der Lage, das einfallende Licht durch getrennte Rezeptoren in die Spektralbereiche aufzulösen und im Gehirn zu Farbeindrücken zusammenzusetzen. So wird der Informationsgehalt der visuellen Wahrnehmung im Vergleich zu der einfachen Hell-Dunkel-Erfassung der Pflanzen um ein Vielfaches gesteigert. Viele Organismen weisen Farben auf, die evolutionär entstanden sind und einen Überlebensvorteil darstellen. So besitzen beispielsweise Pflanzen farbige Blüten zum Anlocken von bestäubenden Insekten, und einige Tiere weisen Warnfarben zur Abschreckung potentieller Fraßfeinde auf. Im Gegensatz zu diesen überlebenswichtigen Farbstoffen benutzen Menschen Farben aus ästhetischen Gründen. Vor der Einführung synthetischer Farbstoffe im 19. Jahrhundert, die erst durch die einsetzende Industrialisierung für breite Schichten der Gesellschaft erschwinglich wurden, waren beispielsweise mit Purpur gefärbte Gewänder aufgrund des hohen Preises ein Zeichen für Wohlstand und Macht.

Besonders eindrucksvoll sind Farbstoffe, die vor dem Auge des Betrachters ihre Farbe ändern können, so wie es in photochromen Systemen zu beobachten ist. Dabei wird Photochromie als eine reversible Umwandlung zwischen zwei chemischen Verbindungen betrachtet, die sich in ihren Absorptionsspektren unterscheiden. Eng verwandt damit ist die Thermochromie, bei der dem System die zur Farbänderung benötigte Energie nicht durch Licht, sondern auf thermischem Weg zugeführt wird. Oft sind Photochromie und Thermochromie an einem photochromen System beteiligt, wobei definitionsgemäß mindestens eine Teilreaktion durch Licht ausgelöst wird.

$$A(\lambda_1) \xrightarrow{hv_1} B(\lambda_2)$$

Photochrome Systeme sind potentiell einsetzbar zur Kontrolle und Messung von Strahlungsintensitäten in phototropen Gläsern und Aktinometern, als Ersatz für Silberhalogenide in kornlosen Filmen, zur reversiblen optischen Speicherung von Informationen in der elektronischen Datenverarbeitung sowie für holographische bildgebende Verfahren. Photochrome Substanzen sind bereits seit dem 19. Jahrhundert bekannt. So beobachtete *ter Mer*^[1] bei seiner Arbeit über Dinitroverbindungen der Fettreihe, daß die gelben Kristalle des Kaliumsalzes von Dinitroethan am Licht eine rötliche Farbe annehmen, die im Dunkeln wieder verschwindet.

Anhand ihres Reaktionstyps lassen sich photochrome Systeme in fünf große Gruppen einteilen^[2]. Dabei werden Systeme ausgeschlossen, die aus Molekülen im stabilen Grundzustand und in einem metastabilen, photochemisch angeregten Zustand bestehen. Dazu gehört beispielsweise Fluorescein in einer Borsäure-Matrix^[3].

a) cis-trans-Isomerisierungen

Cis-trans-Isomerisierungen können an Doppelbindungen beobachtet werden, die aufgrund von Anregung durch Licht oder Wärme in die jeweils andere Konfiguration übergeführt werden. Bacteriorhodopsin ist ein Beispiel für solch ein photochromes System. Es tritt in der Natur in Form eines in die Zellmembran von Halobakterien integrierten zweidimensionalen Kristalls auf, der Purpurmembran genannt wird. Die eigentliche isomerisierbare Verbindung, das 13*-cis*-Retinal (1), ist an das Membranprotein Bakterio-Opsin in Form eines Azomethins gebunden.



Die biologische Funktion des Bacteriorhodopsins besteht in der Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie durch Transport von Protonen aus dem Cytoplasma in die äußere Umgebung, wobei ein Gradient der Protonenkonzentration aufgebaut wird. Membrangebundene ATPase regeneriert das für den Zellstoffwechsel benötigte ATP aus ADP. Die dafür benötigte Energie wird durch den Einstrom von Protonen aus der Umgebung in die Zelle bereitgestellt. Bacteriorhodopsin ist erstaunlich stabil gegen chemischen sowie thermischen Zerfall und weist neben der hohen Quantenausbeute bei der Nutzung zur Datenspeicherung eine große optische Auflösung von 5000 Linien/mm und eine hohe Reversibilität von mehr als 10⁶ Cyclen auf^[4].

b) Keto-Enol-Tautomerisierungen

Photochromie aufgrund einer Wasserstoffverschiebung kann bei Salicyclidenaniliden des Typs **2** auftreten, die unter Bestrahlung in chinoide Verbindungen des Typs **3** übergehen^[5]. Dabei wird die farblose Enol-Form durch ultraviolettes Licht in die farbige Keto-Form übergeführt, die ihrerseits durch Licht längerer Wellenlänge oder thermisch wieder in die Enol-Form umgewandelt werden kann.



c) Dissoziationsprozesse

Bei Homolysen entstehen radikalische Produkte, die bei Delokalisierbarkeit des freien Elektrons meist farbig sind. Ein Beispiel hierfür ist die homolytische Bindungsspaltung von Octaphenyl-1,1'-bipyrrolyl (4) zu den stabilen Radikalen 5 bei Bestrahlung mit Licht^[6]. Die Entfärbung der Radikale erfolgt thermisch unter Dimerisierung.



d) Elektronentransferprozesse

Ein bekanntes Beispiel, bei dem Photochromie aufgrund von Elektronentransferprozessen erfolgt, ist Silberchlorid in einer Glasmatrix, das durch Licht unter Elektronenübertragung gespalten wird. Dabei wird das Glas durch ausgeschiedene Silber-Cluster dunkel gefärbt.

AgCl
$$\xrightarrow{hv}$$
 Ag^o + Cl[•]

Die Rückreaktion zu Silberchlorid erfolgt thermisch in Anwesenheit von Kupfer(I)-chlorid als Elektronenüberträger. Diese photochromen Eigenschaften werden bei phototropen Brillengläsern auf Silikatbasis^[7] ausgenutzt.

e) Pericyclische Reaktionen

Zu den auf pericyclischen Reaktionen basierenden photochromen Systemen gehören neben Fulgiden^[8], Spiropyranen^[9] und Dihydroazulenen^[10] auch Diarylalkene wie **6**, von dem *Irie et al*.^[11] einen Einkristall mit photochromen Eigenschaften herstellen konnten. Nach dem Bestrahlen mit ultraviolettem Licht konnte mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie eine reversible Änderung der Morphologie der Kristalloberfläche durch den elektrocyclischen Ringschluß zu dem blauen **7** gemessen werden. Dies ist eine Möglichkeit, mit Licht *reversible* Struktur-änderungen in Kristallen durchzuführen.



Zu dieser Gruppe gehört auch das von *Laatsch*^[12] 1982 erstmals beschriebene 6b,13b-Dihydro-5,12-dimethoxy-naphtho[1,2-*b*]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-*d*]furan (**8**) als Teil eines neuen photochromen Systems. Das gelöste farblose Furofuran **8** kann in säurefreien organischen Lösungsmitteln photochemisch bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oder thermisch in siedendem Dimethylsulfoxid durch Ringöffnung in das blaue *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid **9** übergeführt werden. Das *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid **9** kann nun entweder thermisch in einer symmetrieerlaubten antarafacialen [4_s + 4_a]-Cycloaddition unter Rückbildung von **8** abgebaut werden oder photochemisch zum isolierbaren *E*,*E*-Bis-chinonmethid **10** isomerisieren, das thermisch oder auch photochemisch wieder zum *Z*,*Z*-Isomer **9** zurückreagieren kann. Methid und Furofuran bilden ein photochromes System, das sich durch den ungewöhnlichen Mechanismus der Isomerisierung von anderen photochromen Verbindungen unterscheidet^[2].



Furofuran **8** und *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid **9** sind in Anwesenheit von Säurespuren in der Lösung sowie bei Bestrahlung nicht stabil und bilden in einer irreversiblen Nebenreaktion durch säurekatalysierte Isomerisierung das Naphthofuranylnaphthol **11**. Bei dieser Reaktion, die die Anzahl der möglichen Cyclen begrenzt, wandert formal bei der Bildung der Furan-Doppelbindung ein ehemaliges Brückenkopf-Proton. Werden nun die Protonen durch Gruppen ersetzt, die unter den herrschenden Reaktionsbedingungen nicht verschoben werden, so sollte diese Nebenreaktion ausgeschlossen werden können. Zur Substitution der Protonen gegen Methyl-Gruppen wurde von *Schmidt*^[13] das Furofuran **8** zunächst mit *n*-Butyllithium am Brückenkopf lithiiert und anschließend mit Methyliodid umgesetzt. Dabei erfolgte jedoch keine Methylierung, sondern eine Ringöffnung des Furofurans **8** zu dem Alkin **12**. Das 2,2'-Dihydroxyalkin **12** seinerseits weist eine extreme Photolabilität auf und lagert sich innerhalb von 20 ns in das dimere *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid **9** um. In Analogie zu dieser Ringöffnung kann auch das Naphthofuranylnaphthol **11** mit *n*-Butyllithium in das 2,2'-Dihydroxyalkin **12** übergeführt werden^[14].



Da die direkte Substitution der Brückenkopf-Protonen gegen Methyl-Gruppen nicht gelang, wurde eine alternative Synthese des dimethylsubstituierten Furofurans durchgeführt. Dabei setzte *Kral*^[15] das geschützte Acetylnaphthol **13** in einer *McMurry*-Reaktion um, aus deren Reaktionsgemisch nach vier Wochen bei Raumtemperatur das Furofuran **14** in einer Ausbeute von 3.5 % isoliert werden konnte.



Im Gegensatz zu dem Furofuran **8** zeigt das dimethylsubstituierte Furofuran **14** jedoch kein photochromes Verhalten. Von **14** wurde die Raumstruktur mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt, wobei erstmalig die *cis*-Verknüpfung der beiden Ringe in Furo[3,2-*b*]furanen unmittelbar bewiesen werden konnte^[16].

2. Aufgabenstellung

Eine Variation der photochromen Substanzen war bisher nur in sehr engen Grenzen möglich. Die im Zusammenhang mit diesem System synthetisierten Furofurane unterschieden sich hauptsächlich in der Anzahl der anellierten aromatischen Ringe und deren Substitutionsmuster. Die bislang einzige synthetisierte Verbindung, in der in unmittelbarer Nachbarschaft in das photochrome System eingegriffen wird, stellt das dimethylsubstituierte Furofuran **14** dar, das jedoch keine Photochromie zeigt. Der Grund hierfür kann energetischer, sterischer oder elektronischer Natur sein. Bei Berechnungen der Grundzustands-Energien der Furofurane und der entsprechenden *Z*,*Z*-Bis-chinonmethide mit der *semi*empirischen AM1-Methode fand *Kral*^[15], daß in der Benzol- und in der Naphthol-Reihe die Furofurane stabiler als die Methide sind. Allerdings befindet sich die Differenz der Grundzustands-Energien in den Systemen **8** \Leftrightarrow **9** sowie **14** \Leftrightarrow **15** in der gleichen Größenordnung (29 bzw. 25 kJ/mol). Somit sollten energetische Gründe für das Ausbleiben der Photochromie ausscheiden.

Weiterhin können sterische Einflüsse die Reaktion beeinflussen. Durch den Einbau von zwei Methyl-Gruppen in die Mitte des Moleküls wird die Isomerisierung des Z,Z-Bis-chinonmethides 15 zum E,E-Isomer 16 sterisch gehindert. Deshalb ist es möglich, daß eventuell ent-standenes 15 schneller zum Furofuran 14 zurückreagiert als die E/Z-Isomerisierung zu 16 erfolgt.



Neben den erwähnten energetischen und sterischen Aspekten der ausbleibenden Photochromie müssen auch elektronische Einflüsse auf die Reaktion betrachtet werden. Die Methyl-Gruppen befinden sich direkt am photochromen System und bewirken durch ihren induktiven Effekt eine Veränderung der Orbitalkoeffizienten der an der doppelten Cyclisierung beteiligten Atome. *Kral*^[15] fand, daß bei dem funktionierenden photochromen System **8** \Leftrightarrow **9** die Orbitalkoeffizienten des Sauerstoff-LUMOs und des Kohlenstoff-HOMOs in **9** mit Wer-

ten von -0.230 sowie -0.276 einander ähnlicher sind als die entsprechenden Koeffizienten im Fall des nicht-photochromen Systems $14 \Leftrightarrow 15$, in dem die entsprechenden Werte von 15 mit -0.054 sowie -0.269 deutlich verschiedener sind. Erfahrungsgemäß werden Cycloadditionen am stärksten von den Wechselwirkungen der Orbitale ähnlicher Größe beeinflußt. Dies könnte eine Erklärung für das Fehlen photochromer Eigenschaften sein.

Aus diesen Überlegungen ergaben sich die Furofurane **17**, **18** sowie **19** als sinnvolle Syntheseziele.



Das monomethylsubstituierte Furofuran **17** stellt das bislang noch nicht synthetisierte Bindeglied zwischen dem photochrom aktiven Furofuran **8** und dem inaktiven dimethylsubstituierten Furofuran **14** dar. Die säurekatalysierte Umlagerung zu dem Naphthofuran **11** sollte durch die Substitution eines Brückenkopf-Protons durch eine Methyl-Gruppe wenn nicht vollständig unterbunden, so doch reduziert werden, die photochromen Eigenschaften dagegen erhalten bleiben.

Die Furofurane **18** und **19** sollten durch die zusätzliche Brücke nach der Cycloreversion zu den entsprechenden *Z*,*Z*-Bis-chinonmethiden in der *E*/*Z*-Isomerisierung gehindert sein. Die Überbrückung ändert weiterhin durch die unterschiedlichen Ringgrößen die Energiedifferenzen zwischen Furofuran und Methid, so daß die Einstellung der für die Photochromie erforderlichen Energiedifferenz anhand der Ringgröße möglich sein sollte.

Neben den Synthesen sollten die von *Kral*^[15] begonnenen *semi*empirischen Rechnungen auf höherem Niveau weitergeführt werden, da in den letzten Jahren ein deutlicher Fortschritt in der Rechengeschwindigkeit und der Entwicklung neuer Programme zu beobachten war. Deshalb sollten nicht mehr nur stark vereinfachte Modellsysteme, sondern die vollständigen Moleküle mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie sowie *ab initio*-Verfahren berechnet werden.

3. Syntheseplanung

In früheren Arbeiten^[14, 15] lag das Hauptaugenmerk auf der Synthese von Furofuranen mit unterschiedlicher Größe des anellierten Systems und verschiedenen Substitutionsmustern am Aromaten. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hingegen mit der Substitution der Brükkenkopf-Protonen in Furofuranen durch andere Gruppen. Als aromatisches System wurde das Grundgerüst von 4-Methoxy-1-naphthol (20) ausgewählt und in allen Synthesen beibehalten, da dieses aromatischen System sowohl im photochrom aktiven Furofuran 8 als auch im inaktiven Furofuran 14 vorhanden ist. Durch Veretherung des Naphthols 20 kann das Butin 21 synthetisiert werden, das sich nach doppelter *Claisen*-Umlagerung entweder direkt oder über die Stufe des Butadiens 22 in das Furofuran 14 überführen lassen sollte. Einen davon unabhängigen Reaktionsweg zu dem Furofuran 14 stellt die Substitution der Carbonyl-Gruppen des Dions 23 durch Methylen-Gruppen zu dem Butadien 22 dar. Das Dion 23 erschien als Stammverbindung für die Synthese weiterer brückenkopfsubstituierter Furofurane geeignet.



3.1. Synthese des Furofurans 14 durch doppelte Claisen-Umlagerung

Nach *Ramakanth et al.*^[17] kann das Butin **24** in siedendem *N*,*N*-Diethylanilin (DEA, Siedepunkt: 217 °C) in einer doppelten *Claisen*-Umlagerung zum Furopyran **25** umgelagert werden. Durch Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure (PTS) bzw. Ammoniumchlorid zur Reaktionslösung war es möglich, das primär gebildete Umlagerungsprodukt **25**, ohne es isolieren zu müssen, definiert zu den Furofuranen **26** bzw. **27** weiterreagieren zu lassen.



Bei thermolabilen Verbindungen kann die *Claisen*-Umlagerung auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden, wenn *Lewis*-Säuren wie Bortrichlorid, Aluminiumchlorid oder Silbertetrafluoroborat als Katalysatoren verwendet werden. Am Beispiel des 2-Allyloxy-1,3dimethylbenzols konnte eine Beschleunigung der Umlagerung um den Faktor 10¹⁰ relativ zu der thermischen *Claisen*-Umlagerung beobachtet werden^[18]. Dabei wirken die *Lewis*-Säuren nicht in eigentlichen Sinne als Katalysator, da sie in äquimolaren Mengen eingesetzt werden müssen. Sie sind vielmehr Aktivatoren, die an die elektronenreichen Zentren im Molekül koordinieren und so die Umlagerung induzieren. Nach der Umlagerung bleiben sie im Molekül gebunden und werden erst durch die anschließende Hydrolyse entfernt.

3.2. Synthese des Dions 23

Das Benzil-analoge Dion **23** stellt einen wichtigen und vielseitigen Synthesebaustein dar, der durch *Friedel-Crafts*-Acylierung von 4-Methoxy-1-naphthol (**20**) mit Oxalylchlorid in Anwesenheit von Aluminiumchlorid als *Lewis*-Säure synthetisierbar sein sollte. In *einem* Schritt können dabei die beiden Naphthol-Reste über ein C₂-Fragment miteinander verbunden werden. Anschließend ist es möglich, die Carbonyl-Gruppen durch Nucleophile und Elektrophile in vielfältiger Weise zu modifizieren.



Bei dieser Reaktion muß jedoch beachtet werden, daß sich am Naphthol **20** eine Hydroxy-Gruppe befindet, die mit der *Lewis*-Säure Aluminiumchlorid einen Komplex bilden und zudem zu Oxalestern reagieren kann. Deshalb muß bei der Acylierung die Bildung des Komplexes aus Aluminiumchlorid und Oxalylchlorid bereits erfolgt sein, bevor **20** zugegeben wird. Eine weitere Möglichkeit, aromatische chelierte Hydroxyketone zu synthetisieren, ist die *Fries*-Verschiebung^[19], die jedoch bislang an Oxalaten nicht beschrieben wurde. Für die Umlagerung muß zunächst das Oxalat **28** aus dem Naphthol **20** und Oxalylchlorid synthetisiert und anschließend mit Aluminiumchlorid umgesetzt werden. Der Acyl-Rest wandert in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in die *ortho*- oder die *para*-Stellung. Da die *para*-Stellung durch die Methoxy-Gruppe schon besetzt ist, kann der Angriff nur an der *ortho*-Stellung erfolgen. Wenn es möglich wäre, das Dion **23** durch doppelte *Fries*-Umlagerung aus dem Diester **28** zu erhalten, wäre dies eine elegante Möglichkeit, die bei der direkten Reaktion von **20** zu **23** beschriebenen Probleme zu umgehen.



Neben der thermischen *Fries*-Umlagerung ist auch die Photo-*Fries*-Umlagerung bekannt, die bei Bestrahlung mit UV-Licht in Abwesenheit einer *Lewis*-Säure über radikalische Zwischenstufen^[20] erfolgt.

3.3. Synthese des Butadiens 22

Ein weiteres Syntheseziel war das *formal* aus dem Butin **21** durch doppelte *Claisen*-Umlagerung gebildete Butadien **22**. In diesem Butadien ist eine Schützung der Hydroxy-Gruppen notwendig, da sonst protonenkatalysiert eine doppelte Cyclisierung zum Furofuran **14** erfolgen würde.



Die direkte Synthese von Dienen wie **22** aus Butinen des Typs **21** ist bislang nicht bekannt. In früheren Arbeiten^[21, 22] zur *Claisen*-Umlagerung von 1,4-Diphenoxy-but-2-inen konnten keine 2,3-Bis-(2-hydroxyphenyl)-buta-1,4-diene isoliert werden. Gründe dafür sind möglicherweise, daß die Reaktionskaskade der doppelten Umlagerung doch nicht über die Zwischenstufe des Butadiens verläuft oder daß das Butadien rasch zum entsprechenden Furofuran cyclisiert.

Eine weitere Synthesestrategie von Butadienen ist nach *de Groot et al.*^[23] die *Wittig*-Olefinierung des 1,2-Diketons **29** zum Butadien **30**. Auf diesem Weg sollte auch die Synthese des Butadiens **22** aus dem Dion **23** möglich sein.



Ein anderer möglicher Weg zur Synthese von 2,3-Diaryl-1,3-butadienen wurde von *Nakayama et al.*^[24] beschrieben. Setzt man das α,α' -Diketosulfid **31** mit einem niedervalenten Titan-Reagenz um, das aus Titan(IV)-chlorid und Zinkpulver erhältlich ist, so erhält man das Dihydrothiophen **32**. Die Oxidation von **32** mit 3-Chlorperbenzoesäure liefert das entsprechende Dihydrothiophen-1,1-dioxid **33**, das bei der Pyrolyse in einer cheletropen Reaktion unter Abspaltung von Schwefeldioxid das Butadien **30** bildet.



Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion von Organomagnesium-^[25] oder Organozink-Verbindungen^[26] des Typs **34** mit 1,4-Ditosyloxy-but-2-in **35** in Anwesenheit von Cu(I)-Salzen. Die Kupfer-Salze bilden nach der Transmetallierung die entsprechenden Cuprate^[27], die dann mit dem Butin **35** nach einem S_N2'-Mechanismus reagieren.



Von *Ghosal er al.*^[28] wurde ein Weg beschrieben, der von der Organozinn-Verbindung **36** zur Synthese des Butadiens **37** ausgeht. Für die Dimerisierung nach der Transmetallierung mit Cu^{2+} nahm man einen radikalischen Mechanismus an.



Für die Synthese des 2,3-Diaryl-1,3-butadiens **22** stehen demnach einige Synthesevarianten zur Verfügung, von denen die formal doppelte *Claisen*-Umlagerung des Butins **21** und die Olefinierung des geschützten Diketons **23** näher untersucht werden sollten.

4. Claisen-Umlagerungen des Butins 21

4.1. Synthese des Butins 21

Das Butin **21** ist in einer gewöhnlichen S_N 2-Reaktion aus 4-Methoxy-1-naphthol (**20**) und 1,4-Dichlorbut-2-in zugänglich. Die Reaktion wurde in Acetonitril durchgeführt, das als dipolar aprotisches Lösungsmittel dafür gut geeignet ist. Die Ausbeute des Butins **21** wurde mit Hilfe von synthesebegleitenden HPLC-Untersuchungen des Reaktionsgemisches optimiert. Dabei zeigte sich, daß das eingesetzte 1,4-Dichlorbut-2-in bei der Temperatur siedenden Acetonitrils (82 °C) offenbar nicht sehr stabil war und sich innerhalb weniger Stunden zersetzte. Eine Steigerung der Ausbeute wurde erreicht, indem das 2.4-fache der theoretisch benötigten Menge von 1,4-Dichlorbut-2-in in vier Portionen (am Anfang, nach 12 h, nach 24 h und nach 36 h) zugegeben wurde.



Zur Aufarbeitung wurden aus dem entstandenen Reaktionsgemisch die Kalium-Salze abfiltriert, das Acetonitril im Vakuum abdestilliert und die polaren Nebenbestandteile der Reaktion mit Methanol ausgewaschen. Das Butin **21** ($R_f = 0.79$, CH₂Cl₂) konnte nach anschließendem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol in Form eines hellbraunen Pulvers erhalten werden.

Nach weiteren Reinigungsschritten einer kleinen Menge des braunen Pulvers konnten Einkristalle des Butins **21** durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol als farblose Nadeln erhalten werden. Dazu wurde es in wenig Dichlormethan gelöst und in einem Probenröhrchen vorsichtig mit Methanol überschichtet. Anschließend stellte man das Gefäß an einen erschütterungsfreien Ort und ließ das Dichlormethan langsam bei Raumtemperatur verdunsten. Das schwerer flüchtige Methanol und das Butin **21** blieben zurück. Die gewachsenen Einkristalle wurden mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht.



Abb. 1: Struktur des Butins 21 im Kristall.

Die Ebenen der Naphthalin-Ringe, die in Abb. 1 (rechts oben) dargestellt sind, verlaufen parallel zueinander. Der R-Index als Maß für die Genauigkeit, mit der die Struktur den experimentellen Daten angepaßt werden konnte, ist mit einem Wert von 12 % relativ hoch. Dies ist möglicherweise auf die suboptimale Qualität der Kristalle zurückzuführen.

Die methanolische Lösung, die beim Umkristallisieren des Rohprodukts angefallen war, enthielt zwei polarere Substanzen ($R_f = 0.50$ und $R_f = 0.27$, CH₂Cl₂), die eine blaue Fluoreszenz zeigten und sich im Chromatogramm unter der UV-Lampe bei 254 nm blau färbten. Zunächst wurde angenommen^[29], daß neben der O-Alkylierung des Naphthols 20 auch eine C-Alkylierung zum Butin 38 erfolgte, das nach Oxidation das wahrscheinlich blaue Polyen 39 bildete. Ein chromatographischer Vergleich lieferte jedoch eine einfachere Erklärung: Durch Luftoxidation des Naphthols 20 ($R_f = 0.27$, CH₂Cl₂) in der alkalischen Reaktionslösung der Ethersynthese war farbloses 4,4'-Dimethoxy-2,2'-binaphthyl-1,1'-diol 40 ($R_f = 0.50$, CH₂Cl₂) entstanden, das seinerseits am Kieselgel des Chromatogramms zu der tiefblauen chinoiden Verbindung 41 oxidiert wurde, die auch als "Russigs Blau"^[30] bekannt ist. In früheren Untersuchungen^[31] konnte gezeigt werden, daß Russigs Blau (41) mit dem Naphthol 20 eine Komproportionierungsreaktion eingeht, wobei das dimere Naphthol 40 gebildet wird, das die farblose Zwischenstufe der Naphtholoxidation darstellt. In Lösung konnte deshalb aufgrund des Überschusses an dem Naphthol 20 keine Blaufärbung beobachtet werden. Erst im Chromatogramm, in dem 20 und 40 getrennt vorlagen, wurde der bei der Oxidation von 40 entstandene blaue Farbstoff 41 beobachtet.



Die Färbung unter der UV-Lampe ist also keine primäre Photoreaktion, sondern eine durch Licht beschleunigte Sekundärreaktion des dimeren Naphthols **40** mit Sauerstoff zu *Russigs* Blau (**41**).

4.2. Thermische *Claisen*-Umlagerung des Butins 21

4.2.1. Umlagerung in Chinolin

Für die thermische *Claisen*-Umlagerung von substituierten 1,4-Diphenoxybut-2-inen sind hohe Temperaturen (210 °C) und lange Reaktionszeiten (24 h) notwendig^[21]. Im ersten Reaktionsschritt, der Umlagerung, wird das aromatische System unter Bildung eines Keto-allens aufgebrochen. Der Verlust der aromatischen Resonanz hat eine relativ hohe Aktivierungsenergie zur Folge. Läßt man hingegen in 1,4-Dinaphthoxybut-2-inen des Typs **21** eine thermische *Claisen*-Umlagerung stattfinden, so bleibt das π -System des benzoiden Kerns bei der Umlagerung erhalten, nur der phenolische Ring verliert seine Aromatizität. In diesem Fall sollte die Aktivierungsenergie der Umlagerung geringer sein. Deshalb wurden die Umlagerungen des Butins **21** zunächst bei geringeren Temperaturen (165 °C, 190 °C) durchgeführt. Bei dem ersten Versuch wurde **21** 6 h bei 165 °C und bei dem zweiten Versuch 6 h bei 190 °C in Chinolin (Siedepunkt 237 °C) als Lösungsmittel gerührt. In beiden Fällen war nach der sauren wäßrigen Aufarbeitung kein Edukt mehr nachweisbar. Aus dem Rohprodukt konnten drei unpolare Produkte ($R_f = 0.49$, 0.55 und 0.68; *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) isoliert werden. Die polarste Verbindung ($R_f = 0.49$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) wies im EI-Massenspektrum eine Molmasse von m/z = 398 auf, was genau der Molmasse des eingesetzten Butins **21** entsprach. Es mußte sich demnach um ein isomeres Umlagerungsprodukt dieses Butins mit der Summenformel C₂₆H₂₂O₄ handeln. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigte 26 Signale, was auf ein unsymmetrisches Molekül hindeutete. Im ¹H-NMR-Spektrum fielen bei $\delta = 4.57$, $\delta = 4.00$ sowie $\delta = 3.72$ drei dd-Spinsysteme auf, die miteinander koppelten. Die ersten beiden dd-Spinsysteme mußten aufgrund der großen Kopplungskonstanten (²J = 11 Hz) zu einer an der freien Rotation gehinderten Methylen-Gruppe gehören. Weiterhin koppelten diese Systeme mit dem dritten dd-Spinsystem mit Kopplungskonstanten von ³J = 5 Hz sowie ³J = 9 Hz, was

auf eine benachbarte Methin-Gruppe hindeutete.

In früheren Arbeiten waren bereits Produkte der thermischen *Claisen*-Umlagerung von 1,4-Diphenoxybut-2-inen beschrieben worden^[21]. In der Annahme, daß 1,4-Dinaphthoxybut-2-in **21** bei der thermischen Umlagerung die analogen Produkte bildet, wurde in der Literatur ein Umlagerungsprodukt mit einer Methin- und einer benachbarten Methylen-Gruppe gesucht. Nach dem Vergleich der spektroskopischen Daten mit Daten strukturell ähnlicher Verbindungen konnte das Produkt auf diese Weise als bislang nicht bekanntes 6a,13a-Dihydro-8,15dimethoxy-13a-methyl-6*H*-benzo[*h*]naphtho[2',1':4,5]furo[3,2-*c*]chromen (**42**) identifiziert werden.

Die Verbindung mittlerer Polarität ($R_f = 0.55$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) wies im EI-Massenspektrum ebenfalls eine Molmasse von m/z = 398 auf und war damit gleichfalls ein Umlagerungsprodukt des Butins **21**. Das Molekül zeigte im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum nur den halben Signalsatz und mußte demnach symmetrisch sein. Im ¹H-NMR-Spektrum entsprachen die Signale im Aromatenbereich im Kopplungsmuster und in der relativen Intensität einem 1,2,4-trisubstituierten Naphthalin-Rest. Bei $\delta = 1.91$ war ein Singulett sichtbar, das nach der Verschiebung und der relativen Intensität zu einer Methyl-Gruppe gehören mußte. Ein Suche in der Literatur^[21] nach weiteren Produkten der Umlagerung ergab das Furofuran **14** als eine mögliche Struktur. Die gemessenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Spektren einer auf anderem Wege^[15] synthetisierten Probe des Furofurans **14** verglichen und durch die vollständige Übereinstimmung als **14** identifiziert.



Die unpolarste Verbindung (R_f =0.68, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) wies im EI-Massenspektrum eine Molmasse von *m/z* = 394 auf. Der Vergleich mit der Molmasse des Butins **21** (398) ließ den Schluß zu, daß im Verlauf der Reaktion vier Wasserstoff-Atome aus dem Molekül entfernt wurden, also eine Oxidation stattfand. Als Summenformel konnte demnach C₂₆H₁₈O₄ angenommen werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum waren 13 Signale zu erkennen, das Molekül mußte aufgrund des halben Signalsatzes also symmetrisch sein. Im ¹H-NMR-Spektrum fiel ein Singulett bei δ = 8.01 auf. Dieser Wert paßte nicht zu der gewöhnlichen Verschiebung im hydrochinoiden Kern des Aromaten. Zum benzoiden Kern konnte das Singulett auch nicht gehören, da an diesem Kern alle Protonen miteinander koppeln und keine Singuletts auftreten können. Also mußte es zu einer sp²-hybridisierten Methin-Gruppe außerhalb des Naphthol-Systems gehören. Die Struktur konnte schließlich mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie gelöst werden. Die Verbindung wurde als 8,16-Dimethoxybenzo[7,8]chromeno[4,3-*c*]benzo[*h*]chromen (**43**) identifiziert. Das Proton bei δ = 8.01 zeigte eine für Enolether ungewöhnliche Tieffeldverschiebung, die wahrscheinlich auf Anisotropieeffekte des π -Systems zurückzuführen ist.



43

Die thermischen *Claisen*-Umlagerungen des 1,4-Dinaphthoxybut-2-ins **21** in Chinolin zeigten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur folgende Produktverteilung:



Diese beiden Versuche, die den Charakter von Vorversuchen hatten, zeigen einen Trend, der sich auch in späteren Experimenten reproduzieren ließ: kurze Reaktionszeiten und relativ niedrige Temperaturen erhöhten die Ausbeute des Furopyrans 42, während bei langen Reaktionszeiten und höheren Temperaturen mehr von dem Furofuran 14 gebildet wurde. Der Mechanismus der Umlagerung wird auf Seite 67ff. noch ausführlich diskutiert.

In der Literatur wurde die Bildung eines Chromenochromens wie **43** bei der Umlagerung bislang nicht beschrieben. Von *Kiehlmann*^[21] ist allerdings über die Bildung von Chromano[4,3*c*]chromanen des Typs **44** berichtet worden. Solche Chromanochromane entstanden in Spuren bei der thermischen Umlagerung von 1,4-Diphenoxybut-2-inen aus Chromanen des Typs **45**. Dabei entscheidet die Position, an der die C=C-Doppelbindung des Chromans protoniert wird, über den weiteren Weg der Reaktion. Wird die terminale Methylen-Gruppe protoniert (Weg **a**), so ist die positive Ladung in einer Benzyl-Position lokalisiert und damit durch die Möglichkeit der Konjugation mit dem Naphthalin-Ring stabilisiert. In der anschließenden Cyclisierung wird dann das Furopyran **42** gebildet. Erfolgt hingegen die Protonierung am quartären Atom der C=C-Doppelbindung (Weg **b**), so entsteht dabei ein instabileres primäres Carbokation, das zu dem Chromanochroman **44** cyclisieren kann.





4.2.2. Umlagerung in Dimethylsulfoxid

Neben Chinolin wurde auch Dimethylsulfoxid (Siedepunkt 189 °C) als Solvens für die Umlagerung des Butins 21 benutzt. Die vollständige Mischbarkeit von Dimethylsulfoxid mit Wasser war für die wäßrige Aufarbeitung von großem Vorteil, da die organischen Produkte durch Eingießen in Wasser und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ausgefällt werden konnten. Anschließend war eine Trennung das Wasser/Dimethylsulfoxid-Gemisches von den festen organischen Reaktionsprodukten durch Filtration möglich. Es zeigte sich, daß auch in Dimethylsulfoxid das Furopyran 42 und das Furofuran 14 nebeneinander entstanden. Die Optimierung der Ausbeute des Furopyrans 42 wurde notwendig, da an dieser Verbindung weitere Untersuchungen ausgeführt werden sollten. Allerdings waren die Polaritäten des Butins **21** ($R_f = 0.47$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂), des Furopyrans 42 ($R_f = 0.49$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂) und des Furofurans 14 $(R_{\rm f} = 0.55, n-\text{Pentan/CH}_2\text{Cl}_2)$ sehr ähnlich. So war eine chromatographische Trennung dieser drei Verbindungen immer mit einem hohen Arbeitsaufwand verbunden. Da das Furofuran 14 nur aus dem Furopyran 42 entstehen konnte, lag der Gedanke nahe, die Reaktion genau dann abzubrechen, wenn ein Maximum der Konzentration des Furopyrans 42 in der Mischung vorlag. Dieser Zustand trat jedoch in einer Phase der Umlagerung auf, in der noch Anteile des Edukts (21) in der Mischung vorhanden war. Dies sollte aber möglichst vermieden werden, da ein Dreistoffgemisch aufwendiger zu trennen ist als ein Zweistoffgemisch.

Zur Lösung dieses Problems wurde der Reaktionsverlauf bei sechs verschiedenen Temperaturen (135, 139, 148, 155, 160 und 169 °C) bestimmt. Aus den Reaktionsmischungen wurden nach definierten Zeiten Proben entnommen, in Wasser eingegossen, mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, die wäßrige Lösung abfiltriert und die Rohprodukte im Vakuum getrocknet. Die Stoffmengenverhältnisse der drei Bestandteile des Gemisches wurden mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie unter Benutzung der relativen Intensitäten bestimmt. Dabei mußten im ¹H-NMR-Spektrum der Mischung solche Signalgruppen ausgewählt werden, bei denen die Signale der einzelnen Komponenten eine Basislinienseparation aufwiesen. Dies war für die Nullstellung des Integrals vor und hinter dem Signal von Bedeutung. In Abb. 2 sind die Spektren der drei Komponenten übereinander dargestellt. So konnte leicht entschieden werden, welche Signalgruppen zu Auswertung benutzt werden sollten.



Abb. 2: ¹H-NMR-Spektren des Butins 21 (oben), des Furopyrans 42 (Mitte) sowie des Furofurans 14 (unten) in CDCl₃. Die zur Auswertung der Kinetik verwendeten Verschiebungsbereiche ($\delta = 4.95 - 4.45$ und 2.05 - 1.75) sind eingerahmt.

Im Bereich $\delta = 4.95 - 4.45$ erscheinen die Methylen-Gruppen des Butins **21** als Singulett mit einer relativen Intensität von vier Protonen und das äquatoriale Proton der Methylen-Gruppe des Furopyrans **42** in Form eines Doppeldubletts mit der relativen Intensität eines Protons.



Allerdings treten in diesem Bereich keine Signale des Furofurans 14 auf. So wurde noch der Bereich $\delta = 2.05 - 1.75$ in die Auswertung mit einbezogen. Hier sind die Methyl-Gruppe des Brückenkopfes im Furopyran 42 als Singulett mit einer relativen Intensität von drei Protonen und die beiden Methyl-Gruppen der Brückenköpfe im Furofuran 14 ebenfalls in Form eines Singuletts mit einer relativen Intensität von sechs Protonen sichtbar. In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen dargestellt.



Abb. 3: Thermische Umlagerung des Butins 21 in Dimethylsulfoxid bei 135 °C.



Abb. 4: Thermische Umlagerung des Butins 21 in Dimethylsulfoxid bei 139 °C.



Abb. 5: Thermische Umlagerung des Butins 21 in Dimethylsulfoxid bei 148 °C.



Abb. 6: Thermische Umlagerung des Butins 21 in Dimethylsulfoxid bei 155 °C.



Abb. 7: Thermische Umlagerung des Butins 21 in Dimethylsulfoxid bei 160 °C.



Abb. 8: Thermische Umlagerung des Butins 21 in Dimethylsulfoxid bei 169 °C.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zeigen, daß die Umlagerung des Butins 21 zum Furopyran 42 deutlich schneller stattfindet als die Ringkontraktion des Furopyrans 42 zum Furofuran 14. Es ist deshalb möglich, den Zeitpunkt abzupassen, an dem das Butin 21 nahezu vollständig umgelagert ist und das Furopyran 42 die Hauptkomponente der Mischung darstellt.

Die primäre Absicht hinter diesen kinetischen Untersuchungen war die Optimierung der Ausbeute des Furopyrans **42** durch geeignete Reaktionstemperaturen und die entsprechenden Reaktionsdauern. Da nun jedoch auch die Geschwindigkeitskonstanten der *Claisen*-Umlagerung des Butins **21** bei den jeweiligen Temperaturen bestimmt werden konnten, sollte es möglich sein, daraus die Aktivierungsenergie der Umlagerung zu berechnen. Es wurde angenommen, daß eine der beiden *Claisen*-Umlagerungen, die nacheinander in dem Butin **21** stattfinden, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei und daß dieser nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung abläuft. Da bei jeder der sechs Temperaturen der kinetischen Untersuchungen lediglich 3 bis 5 Meßpunkte aufgenommen wurden, erschien es sinnvoll, jeweils einen Punkt hinzuzufügen. Dies war der Anfangspunkt der Reaktion mit t = 0 und [Butin **21**] = 100 %. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde der natürliche Logarithmus des Stoffmengenanteils des Butins **21** gegen die Zeit in Sekunden aufgetragen und eine lineare Regression der Datenpunkte durchgeführt. Der negative Anstieg der Ausgleichsgeraden entsprach dem gesuchten Wert. Der berechnete Fehler dieser Geschwindigkeitskonstanten wurde als Fehlerbalken in der Y-Richtung der *Arrhenius*-Auftragung in Abb. 9 eingezeichnet.

Im Verlauf der thermischen Umlagerung entstand ein relativ großer Fehler bei der Bestimmung der Temperatur. Die Reaktion wurde in einem Ölbad durchgeführt, wobei ein Kontaktthermometer die Regelung der Temperatur übernahm. Messungen der Stabilität der Ölbadtemperaturen ergaben, daß aufgrund der thermischen Trägheit Temperaturdifferenzen bis zu 3 °C nach oben und nach unten auftreten konnten. Die möglichen Temperaturschwankungen wurden als Fehlerbalken in der X-Richtung der *Arrhenius*-Auftragung in Abb. 9 dargestellt. Diese Fehlerbalken dienen lediglich zur Visualisierung der Meßfehler. Sie konnten nicht in die Gewichtung der Regression eingehen, da für ein solches Verfahren die Anzahl der Punkte nicht ausreichte. In Tab. 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgeführt und in Abb. 9 in der *Arrhenius*-Auftragung dargestellt.

Abbildung	<i>T</i> [°C]	<i>T</i> [K]	$k [s^{-1}]$	1/T [K ⁻¹]	ln <i>k</i>
Abb. 3	135	408	$6.61 \cdot 10^{-5}$	0.00245	-9.62
Abb. 4	139	412	$11.5 \cdot 10^{-5}$	0.00243	-9.07
Abb. 5	148	421	$30.3 \cdot 10^{-5}$	0.00238	-8.10
Abb. 6	155	428	$66.3 \cdot 10^{-5}$	0.00234	-7.32
Abb. 7	160	433	$69.6 \cdot 10^{-5}$	0.00231	-7.27
Abb. 8	169	442	$173 \cdot 10^{-5}$	0.00226	-6.36

 Tab. 1:
 Reaktionsgeschwindigkeit der *Claisen*-Umlagerung des Butins 21 in Dimethylsulfoxid in Abhängigkeit von der Temperatur.



Abb. 9: Arrhenius-Auftragung der Claisen-Umlagerung des Butins 21 in Dimethylsulfoxid.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten kann mit Hilfe der *Arrhenius*-Gleichung (1) bestimmt werden. Dabei ist der negative Quotient aus der Aktivierungsenergie und der allgemeinen Gaskonstanten der Proportionalitätsfaktor, mit dem der natürliche Log-arithmus der Geschwindigkeitskonstanten reziprok von der Temperatur abhängt.

$$k = k_o \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \text{bzw.} \qquad \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$
(1)

 k_0 = Frequenzfaktor (präexponentieller Faktor), E_a = Aktivierungsenergie, R = allgemeine Gaskonstante (8.3144 J/mol K)

Aus dem Anstieg der Ausgleichsgeraden in der *Arrhenius*-Auftragung in Abb. 9 konnte nach Gleichung (1) die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Reaktion bestimmt werden: $E_a = 140 \pm 9$ kJ/mol. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Aktivierungsenergie, die für die thermische *Claisen*-Umlagerung von Allylphenylether (**46**) gefunden wurde (132 kJ/mol)^[32].

Aus dem präexponentiellen Faktor k_0 der Gleichung (1) kann prinzipiell über die *Eyring*-Gleichung die Aktivierungsentropie ΔS^{\neq} berechnet werden. Dies macht jedoch nur Sinn, wenn die Temperatur im Verlauf der Reaktion eine hohe Konstanz aufweist. Durch die großen Temperaturschwankungen bei den thermischen Umlagerungen des Butins **21** ist also eine Berechnung der Aktivierungsentropie nicht sinnvoll.

Bislang wurden Claisen-Umlagerungen in basischen (Chinolin) und neutralen (Dimethylsulfoxid) Lösungsmitteln untersucht. Es war jedoch bekannt^[17], daß die Anwesenheit von Säuren Einfluß auf die Produktverteilung der Umlagerung hat. Zur genaueren Untersuchung dieses Einflusses wurden thermische Umlagerungen des Butins 21 in Dimethylsulfoxid in Anwesenheit von Ammoniumchlorid sowie von p-Toluolsulfonsäure durchgeführt. Dabei wurden die Reaktionsmischungen 90 min bei 162 °C im Ölbad gerührt. Wurde Ammoniumchlorid als Säure eingesetzt, so erhielt man das Furofuran 14. Bei der Benutzung der starken Säure p-Toluolsulfonsäure konnte als einziges Produkt eine unpolare Verbindung ($R_{\rm f} = 0.49$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) isoliert werden. Sie zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 398, ebenso wie das Butin 21 und das Furofuran 14. Es mußte sich also um ein weiteres Isomer handeln. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigten die Signale im Aromatenbereich eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Furofurans 14. Neben einem Singulett bei $\delta = 4.02$ der relativen Intensität von 6 Protonen, das auf zwei Methoxy-Gruppen hindeutete, waren noch zwei Singuletts bei $\delta = 1.97$ sowie 1.83 sichtbar. Diese beiden Singuletts, von denen jedes eine relative Intensität von 3 Protonen aufwies, mußten zu zwei chemisch nicht äquivalenten Methyl-Gruppen gehören. Aufgrund dieser Daten wurde das ketalische Furofuran 47 als Struktur angenommen. Die gemessenen spektroskopischen Daten wurden mit denen aus der Literatur^[15] verglichen und die angenommene Struktur bestätigt. Dabei zeigte sich, daß die Isomerisierung des Furofurans **14** zum Ketal **47** durch starke Säuren wie Trifluoressigsäure nach Art einer Pinacol-Umlagerung bereits beschrieben worden war^[15].



Die Anwesenheit selbst schwacher Säuren wie Ammoniumchlorid bewirkt demnach eine Beschleunigung der Ringkontraktion des Furopyrans **42** zum Furofuran **14**. Setzt man starke Säuren wie *p*-Toluolsulfonsäure ein, so läuft nicht nur die Ringkontraktion schneller ab, sondern es erfolgt anschließend auch eine Isomerisierung zum ketalischen Furofuran **47**.
4.2.3. Umlagerung in Acetanhydrid

Die thermische Umlagerung des Butins **21** verläuft über eine Anzahl von Zwischenstufen, von denen einige eine Hydroxy-Gruppe enthalten (Mechanismus: S. 67ff). Würde nun die Umlagerung in Acetanhydrid stattfinden, so wäre es denkbar, daß Zwischenprodukte acetyliert werden. Auf diese Weise sollte es möglich sein, einen tieferen Einblick in den Mechanismus zu erhalten. Bei Acetylierungen mit Acetanhydrid ist die Anwesenheit einer Base von Vorteil, die die Hydroxy-Gruppen deprotonieren kann. In den durchgeführten Versuchen wurde dazu Natriumacetat verwendet. In Verbindung mit Acetanhydrid ist Natriumacetat sogar in der Lage, Protonen aus Methyl-Gruppen zu abstrahieren. Dies wird unter anderem bei der *Perkin*-Synthese von Zimtsäure genutzt^[33].

Zur Umlagerung wurde die Reaktionsmischung aus dem Butin 21 und Natriumacetat in Acetanhydrid 3 Stunden im Ölbad bei 155 °C gerührt. Nach der wäßrigen Aufarbeitung konnten aus dem Rohprodukt zwei unpolare Substanzen isoliert werden. Das farblose, blau fluoreszierende Hauptprodukt ($R_f = 0.29$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 440. Eine Hochauflösung dieses Signals ergab als Summenformel $C_{28}H_{24}O_5$. Ein Vergleich mit der Molmasse und der Summenformel des Butins 21 (*m*/*z* = 398; C₂₆H₂₂O₄) zeigte, daß eine Acetat-Gruppe in das umgelagerte Molekül eingebaut worden war. Im ¹H-NMR-Spektrum waren im Aromatenbereich Multipletts mit der relativen Gesamtintensität von 8 Protonen sowie zwei Singuletts bei $\delta = 6.84$ und 6.77 mit der jeweiligen relativen Intensität eines Protons sichtbar. Dies deutete auf zwei chemisch unterschiedliche 1,2,4trisubstituierte Naphthalin-Reste hin. Die Signale der beiden 4-Methoxy-Gruppen der Naphthalin-Reste erschienen als ein einziges Singulett bei $\delta = 4.03$ mit der relativen Intensität von 6 Protonen, obwohl die Naphthalin-Reste offenbar chemisch nicht identisch waren. Ein breites Singulett der relativen Intensität von 2 Protonen bei $\delta = 5.00$ ließ den Schluß auf eine Methylen-Gruppe zu. Im Hochfeldbereich waren zwei Methyl-Singuletts bei $\delta = 2.34$ und 2.10 zu erkennen, von denen eines zu der Methyl-Gruppe des bereits erwähnten Acetat-Restes gehörte. Die andere Methyl-Gruppe mußte an einem quartären Kohlenstoff sitzen, da keine sichtbaren Kopplungen auftraten. Im ¹³C-NMR-Spektrum ließen sich die bereits genannten Strukturelemente bestätigen. Eine Suche aller möglichen Isomeren mit dem Programm MOLGEN^[34] ergab vier Strukturen. Von diesen konnten aber nur zwei in einer doppelten Claisen-Umlagerung gebildet worden sein, und zwar das Naphthofuran 48 und das Benzochromen 49.



Für das Benzochromen **49** sprach die Verschiebung der Methylen-Gruppe im ¹³C-NMR-Spektrum ($\delta = 68.8$), während die Verschiebung der terminalen Methylen-Gruppe des Naphthofurans **48** bei tieferem Feld ($\delta \approx 100$) zu finden sein sollte. Das Produkt zeigte im Dünnschichtchromatogramm eine blaue Fluoreszenz, wie sie für Stilbene typisch ist. Dies war ebenfalls ein Hinweis, daß das Benzochromen **49** die gesuchte Struktur darstellt. Zum endgültigen Strukturbeweis wurde eine analytische Probe mit Kalium-*tert*.-butanolat entacetyliert und anschließend sauer intramolekular cyclisiert. Dabei würde aus dem Naphthofuran **48** das bereits bekannte Furofuran **14** und aus dem Benzochromen **49** das ebenfalls bekannte Furopyran **42** entstehen.

Nach dem intramolekularen Ringschluß konnte ohne weitere Reinigungsschritte das Cyclisierungsprodukt mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums als Furopyran **42** identifiziert werden.





Somit ist das Benzochromen **49** das Hauptprodukt der thermischen Umlagerung des Butins **21** in Acetanhydrid. Es stellt das isomerisierte Abfangprodukt von **45** dar, das bei der doppelten *Claisen*-Umlagerung entsteht. Das Benzochroman **45** cyclisiert bei der wäßrigen Aufarbeitung zum Furopyran **42**. Liegt die Hydroxy-Gruppe allerdings wie im Fall des Benzochromans **50** geschützt vor, so kann der intramolekulare Ringschluß nicht mehr erfolgen und es erfolgt eine basenkatalysierte Isomerisierung zum Benzochromen **49**.



Neben dem Benzochromen **49** konnte nach wäßriger Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung aus der Reaktionsmischung eine unpolarere Nebenkomponente ($R_f = 0.39$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in einer Ausbeute von 5 % isoliert werden. Diese Substanz zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei 396 Da. Eine Hochauflösung dieses Signals ergab als Summenformel C₂₆H₂₀O₄. Ein Vergleich mit der des Butins **21** (C₂₆H₂₂O₄) zeigte, daß die Nebenkomponente zwei Wasserstoff-Atome weniger besaß. Dies deutete auf eine Oxidation im Verlauf der Reaktion hin, wie es auch im Fall des Chromenochromens **43** beobachtet werden konnte.

Das ¹³C-NMR-Spektrum wies 26 Signale auf, was auf ein unsymmetrisches Molekül hindeutete. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigten die Protonen der benzoiden Ringe an den beiden Naphthyl-Resten im Aromatenbereich von $\delta = 8.25$ bis 7.35 Signale mit einer relativen Intensität von acht Protonen. Die zwei 4-Methoxy-Gruppen der Naphthyl-Reste erschienen bei $\delta = 3.78$ und 3.76 in Form von Singuletts. Auffällig waren zwei weitere Singuletts bei $\delta = 6.28$ und 5.18, die zu H-Atomen gehören mußten, die an einem sp²-hybridisierten Kohlenstoff sitzen. Das letztgenannte Singulett konnte aufgrund der Hochfeldverschiebung nicht mehr zu einem aromatischen Proton gehören, während das erstgenannte dem Proton in 3-Position in einem 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Rest zuzuordnen war. Zwischen $\delta = 5.20$ und 4.65 war ein komplexes Spinsystem von zwei benachbarten Methylen-Gruppen sichtbar. Die Zuordnung der vier Signale zu diesen Methylen-Gruppen war nach der Auswertung der Kopplungskonstanten möglich. So koppelten das Tripeldublett bei $\delta = 5.14$ geminal mit dem Dublett bei $\delta = 4.82$ (²*J*_{H-H =} 11.7 Hz) und das Doppeldublett bei $\delta = 4.96$ mit dem Doppeldublett bei $\delta = 4.71$ (²*J*_{H-H} = 11.3 Hz). Die Methylen-Gruppen zeigten weiterhin auch untereinander eine Kopplung mit Kopplungskonstanten von J = 3.3 bzw. 3.0 Hz. Diese Werte waren relativ klein für vicinale Kopplungen. Es ist jedoch bekannt^[35], daß die Kopplungskonstanten abhängig vom Diederwinkel zwischen den C-H-Bindungen der koppelnden Protonen ist. So sollte es in sterisch fixierten Molekülen auch möglich sein, solch kleine vicinale Kopplungen plausibel zu erklären. Aus diesen Gründen lag die Vermutung nahe, daß sich die Methylen-Gruppen direkt benachbart in einem sterisch fixierten Ring befinden. In Abb. 10 ist links der Spektrenausschnitt im Bereich der Methylen-Signale zu sehen und rechts das mit ACD^[36] simulierte Spektrum. Die Spektrensimulation zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum.



Abb. 10: Vergleich des gemessenen Spektrums (links) mit dem simulierten Spektrum (rechts) der Signale der beiden Methylen-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum.

Neben den kleinen vicinalen Kopplungskonstanten war auch das Kopplungsmuster ungewöhnlich. So koppelte das Proton bei $\delta = 4.82$ lediglich mit dem geminalen Proton bei $\delta = 5.14$ und zeigte keine vicinalen Kopplungen. Das Proton bei $\delta = 5.14$ hingegen koppelte mit beiden Protonen der anderen Methylen-Gruppe. Im ¹³C-NMR-Spektrum waren bei tiefem Feld zwei Signale bei $\delta = 205.4$ und 197.4 sichtbar, die zunächst als Carbonyl-Kohlenstoff-Atome interpretiert wurden. Erst nach der Messung des IR-Spektrums wurde deutlich, daß eines dieser beiden Signale keinem Carbonyl-Kohlenstoff entsprach, sondern dem zentralen Kohlenstoff eines Allens. Dies zeigte sich an der entsprechenden Verschiebung bei $\delta = 205.4$ und der IR-Absorption bei 1957 cm⁻¹, beides typisch für Allene.

Zur Strukturaufklärung wurden 2D-NMR-Experimente durchgeführt und aufgrund der Kopplungen im HMBC drei Strukturelemente zusammengestellt. Mit dem Programm MOLGEN^[34] konnten alle Moleküle berechnet werden, die diese Strukturelemente enthielten. Dabei wurden lediglich zwei Verbindungen gefunden, die alle Bedingungen erfüllten, die Allene **51** und **52**.



52

Die chemischen Verschiebungen der Methylen-Gruppen im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 64.7$ und 79.1 sprachen gegen die Struktur des Allens **52**, da in diesem Fall für die benzylische Methylen-Gruppe eine Verschiebung im Bereich von 25 bis 30 ppm zu erwarten gewesen wäre. Andererseits ließ sich im Allen **51** die Hochfeldverschiebung nur *einer* der beiden Methylen-Gruppen ($\delta = 64.7$) durch die Nachbarschaft zu Sauerstoff erklären. Der Einfluß der Allen-Substruktur auf die benachbarte Methylen-Gruppe konnte hingegen nicht so groß sein, daß eine Verschiebung von $\delta = 79.1$ zustande kam. Beide Strukturen mußten also falsch sein. Die beiden aus den Strukturelementen generierten Allene **51** und **52** konnten aufgrund dieser Überlegungen auf die gesuchte Struktur nicht zutreffen. Deshalb wurde die Suche ausgedehnt, indem die beiden Methylen-Gruppen als nicht mehr direkt verbunden angesehen wurden. Es genügte jetzt eine Nachbarschaft, die eng genug sein mußte, daß H-H-Kopplungen in der Größenordnung von $J_{\text{H-H}} = 3$ Hz auftreten konnten. Die Suche wurde auf jene Allene eingeschränkt, die eine Methylenoxy-Gruppe enthielten, da die Methylen-Gruppe bei $\delta = 64.7$ mit hoher Wahrscheinlichkeit an Sauerstoff gebunden war. Die Generierung aller mögliche Strukturen mit dem Programm MOLGEN^[34] ergab drei Strukturen, das bereits diskutierte

Allen 51, das Allen 53 und das exo-ständige Spiro-allen 54.



Im Fall des Allens **53** könnte die geringe Größe der H-H-Kopplungskonstanten der Methylen-Gruppen untereinander ($J \approx 3$ Hz) gut erklärt werden, da ${}^{4}J_{\text{H-H}}$ -Kopplungen durch den größeren Abstand deutlich kleiner sind als ${}^{3}J_{\text{H-H}}$ -Kopplungen. Allerdings war auch in dieser Struktur die Tieffeldverschiebung der benzylischen Methylen-Gruppe ($\delta = 79.1$) nicht erklärbar. Weiterhin war die C₄-Kette zwischen den beiden Naphthalin-Systemen verzweigt. Diese Verzweigung war mechanistisch durch eine *Claisen*-Umlagerung des linearen C₄-Fragments im Butin **21** nicht zu erklären. Diese Überlegungen ließen den Schluß zu, daß auch die Struktur des Allens **53** wenig wahrscheinlich war.

Nahm man als Struktur das Spiro-allen **54** an, so konnte die Hochfeldverschiebung der Methylen-Gruppe bei $\delta = 79.1$ plausibel erklärt werden, da die Signale der terminalen Methylen-Gruppen von Allenen in diesem Bereich erscheinen. Das Signal bei $\delta = 52.1$, das in den Strukturen der tetrasubstituierten Allene **51** und **53** nicht unterzubringen war, konnte im Allen **54** dem Spiro-Kohlenstoff zugeordnet werden.



Das Problem bei den Kopplungen über mehrere Bindungen im HMBC-Spektrum des Allens 54 bestand darin, daß nicht nur ³*J*-Kopplungen sichtbar waren, sondern auch ⁴*J*_{C-H}- und ⁵*J*_{C-H}-Kopplungen. So zeigten die Protonen der allenischen Methylen-Gruppe ⁵*J*_{C-H}-Kopplungen zu der Carbonyl-Gruppe. Die HMBC-Pulssequenz in diesem NMR-Experiment war auf C-H-Kopplungen mit einem Delay von 60 ms optimiert, was einer Kopplungskonstanten von J = 8 Hz entspricht. Diese Optimierung kann bei Molekülen mit seltenen und ungewöhnlichen Strukturelementen zu Kopplungen über längere oder kürzere Distanzen führen. So ist es möglich, daß der Informationsgehalt des HMBC-Spektrums sinkt, wenn ein C-H-Kreuzsignal zu einer ${}^{2}J$ -, ${}^{3}J$ -, ${}^{4}J$ - oder ${}^{5}J$ -Kopplung gehören kann.

Zur endgültigen Bestätigung der Struktur wurde das Allen **54** in Aceton mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator bei normalem Druck hydriert. Das polarere Hydrierungsprodukt ($R_f = 0.22$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei 398 Da. Demnach wurde lediglich *eine* Doppelbindung unter diesen Bedingungen hydriert. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigten sich im Aromatenbereich und bei $\delta = 6.18$ sowie 5.30 Signale, die in Analogie zum Allen **54** zwei unterschiedlichen 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Resten zuge-ordnet werden konnten. Die beiden 4-Methoxy-Gruppen bei $\delta = 3.79$ und 3.55 zeigten eine größere Differenzierung als im Allen **54**. Bei $\delta = 4.89$ und 4.63 war das AB-Signal einer Methylen-Gruppe sichtbar, deren Protonen mit einer Kopplungskonstanten von ²J = 12 Hz miteinander koppelten. Ein Quartett mit der relativen Intensität von einem Proton bei $\delta = 5.78$ koppelte auf das Dublett einer Methyl-Gruppe bei $\delta = 1.43$ mit einer Kopplungskonstanten von ³J = 7 Hz.

Im ¹³C-NMR-Spektrum war im Bereich um $\delta = 200$ lediglich ein Signal zu erkennen. Demnach wurde entweder die Allen-Substruktur oder die Carbonyl-Gruppe hydriert. Der Aromatenbereich des Spektrums zeigte eine große Ähnlichkeit mit dem des Allens **54**. Im Tieffeldbereich fiel eine Methyl-Gruppe bei $\delta = 14.6$ auf, die möglicherweise durch die Reduktion einer Methylen-Gruppe gebildet wurde. Zur exakten Lösung der Struktur wurden 2D-NMR-Experimente durchgeführt, aus denen sich das Vorliegen der Spiro-Verbindung **55** ableiten ließ.



55

Die Bildung der Spiro-Verbindung **55** läßt sich durch die Reduktion der terminalen C=C-Doppelbindung des Spiro-allens **54** erklären. Bei der Hydrierung wurde lediglich diese sterisch am wenigsten abgeschirmte Doppelbindung hydriert. Die interne C=C-Doppelbindung ist durch die benachbarte Spiro-Bindung so stark abgeschirmt, daß sie nicht an die Oberfläche des Katalysators binden kann.

Nachdem die Struktur des Nebenproduktes **54** geklärt war, konnten nun Überlegungen über den Mechanismus der Bildung angestellt werden.





Aus der Literatur^[21] war die Annahme bekannt, daß im Verlauf der thermischen *Claisen*-Umlagerung von Diphenoxy-but-2-inen im ersten Reaktionsschritt intermediär Allene gebil-

det werden. Diese Allene sind allerdings nicht stabil. Sie können nicht isoliert werden und reagieren schnell zu Folgeprodukten ab. Das Spiro-allen 54 war jedoch selbst bei Temperaturen von 155 °C stabil. Die Struktur von 54 deutete auf die Entstehung aus dem 1,6-Dioxacyclodeca-2,4-dien-8-in 56 durch Claisen-Umlagerung hin, dessen Bildung seinerseits durch eine intramolekulare doppelte Veretherung des dimeren Naphthols 40 mit 1,4-Dichlorbut-2-in erklärt werden kann. Das dimere Naphthol 40 konnte als Nebenprodukt bei der Synthese des Butins 21 nachgewiesen werden. Somit hat die intramolekulare doppelte Veretherung zu 56 bereits während der Synthese von 21 stattgefunden, das anschließend nicht chromatographisch gereinigt, sondern lediglich umkristallisiert worden war. Als unpolare Substanz gelangte 54 oder seine Vorstufe 56 auf diese Weise als Verunreinigung in das Butin 21 und wurde somit nicht, wie zuvor angenommen, bei der thermische Umlagerung dieses Butins in Acetanhydrid gebildet. Zur Bestätigung dieser Annahme wurde das dimere Naphthol 40 in siedendem Acetonitril und in Anwesenheit von Kaliumcarbonat mit 1,4-Dichlorbut-2-in umgesetzt. Nach der chromatographischen Trennung des Reaktionsgemisches konnte das Spiro-allen 54 in einer Ausbeute von 24 % isoliert werden. Somit erfolgte die Claisen-Umlagerung des 1,6-Dioxacyclodeca-2,4-dien-8-ins 56 im Gegensatz zum Butin 21 schon bei 82 °C, der Siedetemperatur von Acetonitril.

Eine Reaktion dieser Art wurde bereits beschrieben^[37]. Allerdings wurde dabei das cyclische Alkin **57** mit Silbertriflat als *Lewis*-Säure ladungsinduziert umgelagert. Das entstandene Spiro-allen **58** reagierte anschließend in einer intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion bei 120 °C zum Pentacyclus **59**. Eine *Diels-Alder*-Reaktion dieses Typs wurde im Fall des Spiro-allens **54** selbst bei 155 °C nicht beobachtet, da eine der beiden C=C-Doppelbindungen des dazu benötigten Diens zu einem benzoiden aromatischen Kern gehört. Dessen aromatische Stabilisierung durch das π -Elektronen-Sextett würde im Fall einer solchen Reaktion aufgehoben. Deshalb ist die Aktivierungsenergie für diesen Schritt so groß, daß diese Reaktion nicht beobachtet werden kann.



4.3. Ladungsinduzierte Claisen-Umlagerung des Butins 21

Wie bereits erwähnt wurde, können *Lewis*-Säuren die *Claisen*-Umlagerung bis um den Faktor 10¹⁰ beschleunigen^[18]. Für die präparative Umsetzung des Butins **21** mit einer harten *Lewis*-Säure wurde Aluminiumchlorid ausgewählt, das an die Heteroatome dieses Diethers gebunden wird.

Das Butin **21** wurde in Dichlormethan mit 5 Äquivalenten Aluminiumchlorid 10 min lang bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt. Anschließend wurde wäßrig aufgearbeitet und das erhaltene, dunkel gefärbte Reaktionsgemisch chromatographisch gereinigt. Dabei konnte eine unpolarere Verbindung ($R_f = 0.79$, CH₂Cl₂) in einer Ausbeute von 35 % isoliert werden. Nach dem Vergleich des Laufverhaltens bei DC und der Messung des ¹H-NMR-Spektrums wurde die Substanz als Furofuran **14** identifiziert. Die Ausbeute von **14** ist deutlich geringer als bei der thermischen Umlagerung des Butins **21**, die bei 162 °C in Dimethylsulfoxid mit Ammoniumchlorid als Säure erfolgte und bei der eine Ausbeute von 56 % erhalten wurde.



Vergleicht man die Reaktionsbedingungen der katalysierten Umlagerungen (10 min, Raumtemperatur) mit denen der thermischen Umlagerungen des Butins **21**, so wird die deutliche Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit sichtbar. Bei der thermische Umlagerung in Dimethylsulfoxid war eine Temperatur von 162 °C über einen Zeitraum von 90 min nötig, um in Anwesenheit von Ammoniumchlorid das Furofuran **14** zu bilden.

Das Furofuran 14 wird im Verlauf dieser Reaktion aus dem intermediär gebildeten Furopyran 42 gebildet^[38]. *Lewis*-Säuren wie Protonen oder Aluminiumchlorid katalysieren die Ringkontraktion des Pyran-Ringes zum Furan-Ring. Zunächst wird das Aluminiumchlorid an den Sauerstoff des Pyran-Ringes gebunden, der sich durch den Elektronenzug der *Lewis*-Säure öffnet. Die positive Ladung im Komplex 60, die an der Methylen-Gruppe lokalisiert ist, wird durch eine [1,2]-Protonenwanderung in die stabilere benzylische Position verschoben. Der gebildete Komplex 61 kann dann nach der Abspaltung des Aluminiumchlorids zum Furofuran 14 recyclisieren.



Zur Untersuchung der Umlagerung mit weichen *Lewis*-Säuren wurde Silbertetrafluoroborat als Katalysator ausgewählt, von dem bereits bekannt war, daß es *Claisen*-Umlagerungen durch Ladungsinduktion beschleunigen kann^[37, 38]. Das Tetrafluoroborat-Ion ist ein nichtnucleophiles, inertes Anion, das nicht in die Reaktion eingreift. Das Silber-Kation liegt so in Lösung in einer sehr aktiven Form vor.

Das Butin **21** wurde in Dichlormethan mit 2 Äquivalenten Silbertetrafluoroborat 10 min lang bei Raumtemperatur unter Licht- und Luftausschluß gerührt. Anschließend wurde wäßrig aufgearbeitet und das erhaltene, dunkel gefärbte Reaktionsgemisch zum Abtrennen der polaren Substanzen über Kieselgel filtriert. Man erhielt ein Gemisch aus zwei unpolaren Verbindungen, das aufgrund des sehr ähnlichen chromatographischen Laufverhaltens nicht weiter getrennt wurde. Die beiden gebildeten Produkte konnten mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums des Gemisches identifiziert werden. Bei der unpolareren Verbindung (R_f = 0.55, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) handelte es sich um das Furofuran **14** und bei der polareren Substanz (R_f = 0.49, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) um das ketalische Furofuran **47**. Beide Furofurane wurden bereits bei der thermischen Umlagerung des Butins **21** erhalten und charakterisiert.



Die Bildung des Furofurans **47** in dieser Reaktion ist auf den ersten Blick nicht verständlich und in der Literatur^[38] bislang nicht beschrieben. Für diese Isomerisierung wäre eine Koordinierung des weichen Silber-Ions an den harten Furan-Sauerstoff des Furofurans **14** notwendig. Es ist allerdings bekannt, daß harte *Lewis*-Säuren wie Protonen^[15] oder Aluminiumchlorid^[38] diese Reaktion nach Art einer Pinacol-Umlagerung katalysieren können. Dabei koordiniert zunächst die *Lewis*-Säure an den Furan-Sauerstoff des Furofurans **14**. Anschließend wird das gebildete Carbokation **62** in einer [1,2]-Verschiebung des aromatischen Restes in das stabilere Carbokation **63** umgelagert, das nach Cyclisierung und Abspaltung der *Lewis*-Säure das Furofuran **47** bildet.



14

62



63

Die mit Silbertetrafluoroborat katalysierte Umlagerung des Butins **21** wurde in wasserfreiem Dichlormethan durchgeführt. Allerdings ist es schwierig, die letzten Spuren Wasser aus dem Lösungsmittel zu entfernen. So hat in diesem Fall möglicherweise das hochreaktive Siber-Kation mit den Wasserspuren reagiert. Bei dieser Hydrolyse entstehen neben Silberhydroxid auch Protonen, die die Reaktion nach Art einer Pinacol-Umlagerung katalysieren. Deshalb könnte die Bildung des Furofurans **47** bei dieser Reaktion ein Folgeschritt sein, der nicht mehr direkt durch Silber-Ionen ausgelöst wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß *Lewis*-Säuren die doppelte Claisen-Umlagerung des Butins **21** im Vergleich zur thermischen Umlagerung sehr stark beschleunigen. Die hohe Reaktivität der Katalysatoren ist aber auch für die Abnahme der Ausbeute an unpolaren, gewünschten Produkten verantwortlich, da viele polare Nebenprodukte gebildet werden.

Für die präparative Synthese der Furofurane 14 und 47 sowie des Furopyrans 42 ist die thermische Umlagerung des Butins 21 besser geeignet. Sie ist aufgrund der deutlich langsameren Reaktionsgeschwindigkeit besser steuerbar und kann bei einem bestimmten Umsetzungsgrad auch abgebrochen werden. Solch ein Abbruch ist bei den katalysierten Isomerisierungen nicht möglich, da die Reaktion zu schnell abläuft. Weiterhin treten bei der thermischen Umlagerung weniger polare Nebenprodukte auf, die die Ausbeute der gewünschten unpolaren Umlagerungsprodukte vermindern.

5. Einführung in quantenchemische Methoden

In dieser Arbeit wurden nicht nur neue Synthesen ausgearbeitet, sondern die Reaktionen auch mit quantenchemischen Rechenverfahren modelliert, um einen tieferen Einblick in die Mechanismen zu erhalten. Deshalb soll vor der Darstellung der Molekülberechnungen zunächst in Rechenmethoden und Reaktionstheorie kurz eingeführt werden.

5.1. Rechenmethoden

5.1.1. Ab initio-Methoden

Quantenchemische Verfahren wie semiempirische und ab initio-Methoden benutzen die Schrödinger-Gleichung, um die Energien und Eigenschaften von Molekülen zu berechnen. Die Schrödinger-Gleichung ist allerdings nur für Atome mit einem einzigen Elektron exakt lösbar. Sollen Systeme mit mehr als einem Atom berechnet werden, ist die Verwendung von Näherungen notwendig. In der Born-Oppenheimer-Näherung^[39] werden die Bewegungen der Kerne und der Elektronen getrennt betrachtet. Die Elektronen bewegen sich um die Kerne mit hoher Geschwindigkeit, während die Kernbewegungen im Vergleich dazu langsam sind. Die Kerne können so in Bezug auf die Elektronen als stationär angesehen werden. Durch diese Näherung muß die kinetische Energie der Kerne im Hamilton-Operator nicht mehr berücksichtigt werden. So wird die Abhängigkeit von der Masse der Kerne aufgehoben und die Gleichung vereinfacht sich zu der elektronischen Schrödinger-Gleichung. Eine weitere Vereinfachung ist die Hartree-Fock-Näherung. Hierbei wird die Multielektronen-Wellenfunktion durch die Slater-Determinante von Einelektronen-Wellenfunktionen ersetzt, die im Rahmen eines Variationsverfahrens bis zur Selbstkonsistenz verändert werden. Die praktische Anwendung dieses Verfahrens ist wegen des Rechenaufwandes meist auf Atome beschränkt. In der weitergehenden LCAO-Näherung werden die Atomorbitale in einer Linearkombination zu Molekülorbitalen vereinigt. Dies reduziert das Rechenproblem auf die Bestimmung des besten Satzes von Linearkoeffizienten der Atomorbitale. Diese drei Näherungen führen zu dem Roothaan-Hall-Verfahren, dessen Rechenzeit bei kleinen Molekülen mit der vierten Potenz der Gesamtzahl der Atomorbitale skaliert. Die linearen Parameter sind dabei nur iterativ bestimmbar.

Bei diesen Rechnungen werden die Bewegungen jedes Elektrons als unabhängig von den anderen Elektronen angesehen. Ein betrachtetes Elektron bewegt sich demnach im gemittelten Feld der übrigen Elektronen sowie der Kerne. Dies führt zu einer Überbewertung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und damit zu einer zu hohen berechneten Energie des Systems. Um dieses Problem zu umgehen, wurden Verfahren zur Elektronenkorrelation entwickelt, bei denen die Elektronenbewegungen gekoppelt sind und damit die Elektron-Elektron-Abstoßung und somit die Energie des Systems verringert werden. Die Störungstheorie zweiter Ordnung nach *Møller* und *Plesset* (MP2) ist eines der einfachsten Modelle, die auf der Elektronenanregung basieren und eine Verbesserung der *Hartree-Fock*-Theorie darstellen. Verfahren der Elektronen-Korrelation wie MP2 sind noch rechenaufwendiger als *Hartree-Fock*-Rechnungen. Sie werden daher nicht zur Geometrieoptimierung genutzt, sondern nur zu Energieberechnung des Systems nach vorheriger Optimierung auf *ab initio*-Niveau. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur wenige Rechnungen auf *ab initio*-Niveau mit dem Programmpaket PC Spartan^[40] durchgeführt, da die Dichtefunktionaltheorie schnellere und teilweise genauere Ergebnisse liefert.

5.1.2. Semiempirische Methoden

Trotz der erwähnten Näherung sind ab *initio*-Rechnungen sehr rechenintensiv und aus Gründen der Rechenzeit nur auf kleine bis mittelgroße Moleküle anwendbar. Deshalb wurden *semie*mpirische Methoden entwickelt, die aufgrund weiterer Vereinfachungen auch auf große Moleküle und einige Atome hoher Kernladungszahl, wie z.B. Quecksilber, angewendet werden können. So werden nur die Valenzelektronen explizit berücksichtigt und die Elektronen der inneren Schalen mit dem Kern zusammen als eine Einheit betrachtet. Weiterhin werden Überlappungsintegrale der Atomorbitale an verschiedenen Atomen vernachlässigt (Neglect of Diatomic Differential Overlap, NDDO). Da ein großer Teil der Rechenzeit für die Berechnung der Mehrzentrenintegrale verwendet werden muß, werden diese in *semi*empirischen Verfahren nicht berechnet, sondern an experimentellen Daten parametrisiert. Diese Parametrisierung entscheidet darüber, ob ein *semi*empirisches Verfahren für die Berechnung eines bestimmten Moleküls geeignet ist. Je ähnlicher ein Molekül im Vergleich zu den für die Parametrisierung benutzten Molekülen ist, desto genauer werden die Ergebnisse der Berechnungen sein. Auf *semi*empirischem Niveau wurde die Methode PM3^[41, 42] benutzt, die in den Programmpaketen MOPAC^[43] und PC Spartan^[40] implementiert ist.

5.1.3. Dichtefunktionalmethoden

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat sich in den letzten Jahren zu einer ernstzunehmenden Alternative zu *ab initio*-Methoden entwickelt. Der Geschwindigkeitsvorteil von DFT-Methoden im Vergleich zu *ab initio*-Methoden ist bei mittelgroßen und noch stärker ausgeprägt bei großen Molekülen sichtbar. Diese Methoden liefern dabei jedoch eine so hohe Genauigkeit bei der Berechnung von relativen Energien (Bindungsenergie, Aktivierungsenergie, Bildungsenergie), daß sie auch als "chemische Genauigkeit" bezeichnet wird^[44].

Die Dichtefunktionaltheorie beruht auf dem *Hohenberg-Kohn*-Theorem^[45], das besagt, daß die Energie und die Moleküleigenschaften eindeutig durch die Elektronendichte im Molekül bestimmt sind. Die Elektronendichte ist einfacher zu handhaben als die komplizierte Wellenfunktion der *Schrödinger*-Gleichung in *ab initio*-Rechnungen, woraus der Geschwindigkeitsvorteil der DFT resultiert. Mit den *Kohn-Sham*-Gleichungen^[46] läßt sich die Elektronendichte im Grundzustand bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programmpaket PC Spartan^[40] verwendet. Es standen als Methoden das lokale Dichtemodell SVWN und die nicht-lokalen, gradientenkorrigierten Modelle BP sowie pBP zur Verfügung. Für die DFT-Rechnungen wurde das pBP-Modell nach *Becke*^[47] und *Perdew*^[48] und der numerische Basissatz DN* ausgewählt.

In Tab. 2 sind Aktivierungsenergien der thermischen *Claisen*-Umlagerung von Allylvinylether **64** aufgeführt, die mit verschiedenen Rechenmethoden ermittelt wurden. Die Reaktion verläuft über den sesselförmigen Übergangszustand **65** unter Bildung von 4-Pentenal (**66**). Neben den Aktivierungsenergien sind auch die Längen der gekennzeichneten C–C- und C–O-Bindungen im Übergangszustand **65** angegeben, die im Verlauf der Reaktion geknüpft bzw. gebrochen werden. Somit ist nicht nur ein Vergleich der Energieberechnungen zwischen den Methoden möglich, sondern auch ein Gegenüberstellung der optimierten Molekülgeometrien im Übergangszustand.



Methode	Aktivierungsenergie	Bindungslänge C–O	Bindungslänge C–C
	in kJ/mol	im Übergangszu-	im Übergangszu-
		stand 65 in pm	stand 65 in pm
Experiment ^[49]	128		
RHF/6-31G*	200	192	227
CASSCF/6-31G*	178	210	256
SVWN/6-31G*	87	170	209
BLYP/6-31G*	88	196	243
B3-LYP/6-31G*	112	190	231
B3-LYP/6-31G**	109	195	238
pBP/DN* (PC Spartan)	94	192	238
RHF/PM3 (PC Spartan)	148	168	194

Tab. 2: Aktivierungsenergien und Bindungslängen im Übergangszustand der *Claisen*-Umlagerung von Allylvinylether (64), berechnet mit verschiedenen Verfahren^[50].
Im Vergleich dazu die in dieser Arbeit verwendeten Methoden (PC Spartan^[40]).

Man sieht eine gute Übereinstimmung der pBP/DN*-Werte mit den Werten der anderen DFT-Methoden (BLYP/6-31G*, B3-LYP/6-31G*, B3-LYP/6-31G**), die in PC Spartan^[40] jedoch nicht implementiert waren. Die Bindungslängen im Übergangszustand **65**, die mit der *semi*empirischen Methode PM3 sowie der DFT-Methode SVWN erhalten wurden, weichen deutlich von den mit *ab initio* (RHF/6-31G*, CASSCF/6-31G*) und häufig verwendeten DFT-Verfahren (BLYP/6-31G*, B3-LYP/6-31G*, B3-LYP/6-31G**) berechneten Werten ab.

5.2. Reaktionspfad auf der Potentialfläche

5.2.1. Minima, Maxima und Sattelpunkte

Für das Verständnis chemischer Reaktionen ist es hilfreich, nicht nur den Energieverlauf in Abhängigkeit von der eindimensionalen Reaktionskoordinate zu kennen, sondern die gesamte Potentialenergiehyperfläche, auf der die Reaktion abläuft. Hängt die Energie von zwei voneinander unabhängigen Molekülgrößen ab, so ist es möglich, in einer dreidimensionalen Darstellung die Potentialfläche zu visualisieren. Jeder Punkt auf dieser Fläche kann durch seine erste und zweite Ableitung der Energie nach den Koordinaten der Kerne charakterisiert werden. Die erste Ableitung wird als Gradient bezeichnet. Er ist ein Vektor und ein Maß für die Steilheit der Potentialfläche an dem Punkt, an dem er berechnet wird. Die Matrix der zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten ist die *Hesse*-Matrix. In der klassischen Mechanik ist die erste Ableitung der potentiellen Energie nach den Ortskoordianten die Kraft, die auf das Teilchen wirkt, während die zweite Ableitung die Kraftkonstante liefert. Wendet man diese Betrachtungsweise auf Moleküle an, so beschreibt der Gradient die Kräfte, die auf die Atome eines Moleküls wirken, und die *Hesse*-Matrix die Kraftkonstanten, die dabei auftreten.

Auf der Potentialfläche können stationäre Punkte in Form von Minima, Maxima und Sattelpunkten existieren. An diesen stationären Punkten ist die Länge des Gradientenvektors gleich Null, was auch bedeutet, daß die Summe aller Kräfte, die auf die Atome eines Moleküls wirken, gleich Null ist. Mit Hilfe des Gradienten kann jedoch nicht die Art des stationären Punktes bestimmt werden, dafür wird die Hesse-Matrix benötigt. In einer zweidimensionalen Darstellung ist die zweite Ableitung positiv bei einem Minimum und negativ bei einem Maximum. Wendet man dies auf eine dreidimensionale Darstellung der Potentialfläche an, so ist der stationäre Punkt ein Minimum, wenn alle Eigenwerte der Hesse-Matrix positiv sind und ein Maximum, wenn diese negativ sind. Bei einem Sattelpunkt erster Ordnung hat die Hesse-Matrix genau einen negativen Eigenwert, die restlichen sind positiv^[51]. Der negative Eigenwert entspricht der Zerfallsschwingung des Molekülsystems im Sattelpunkt und gibt so Aufschluß darüber, ob der gefundene Sattelpunkt der Übergangszustand ist, der Edukt und Produkt durch eine chemische Reaktion verbindet oder ob es ein Übergangszustand ist, der zwei Konformere verknüpft. Hat die Hesse-Matrix mehr als einen negativen Eigenwert, so kann gezeigt werden, daß ein Übergangszustand mit niedrigerer Energie existiert, dessen Hesse-Matrix genau einen negativen Eigenwert aufweist^[52].

Auf die verschiedenen mathematischen Methoden, stationäre Punkte zu lokalisieren, soll hier nicht näher eingegangen werden. Diese Methoden werden in der Fachliteratur^[53, 54, 55] ausführlich erörtert.

5.2.2. Übergangszustand und Reaktionspfad

Der Übergangszustand einer Reaktion tritt auf der Potentialfläche in Form eines Sattelpunktes auf. Entlang des Reaktionspfades ist er das Energiemaximum, während er rechtwinklig dazu ein Minimum darstellt. Die Tatsache, daß der Sattelpunkt sowohl als ein Minimum als auch ein Maximum betrachtet werden kann, macht das Auffinden solcher Punkte schwieriger als die Bestimmung eines Minimums, bei dem die Energie ansteigt, egal in welche Richtung man sich bewegt. Der Eigenvektor, der dem *einen* negativen Eigenwert der *Hesse*-Matrix eines Sattelpunktes erster Ordnung entspricht, ist der Übergangsvektor. Er zeigt in der unmittelbaren Umgebung des Sattelpunktes die Richtung des Pfades des steilsten Abstiegs vom Maximum zu jedem der beiden Minima an.

Als Beispiel wurde die intramolekularen Cyclisierung des 2-Chlorethanolat-Ions zu Oxiran unter Abspaltung eines Chlorid-Ions mit der *semi*empirischen Methode PM3 berechnet. Die Potentialfläche dieser Reaktion ist in Abb. 11 zu sehen.



Abb. 11: Potentialfläche des intramolekularen Ringschlusses des 2-Chlorethanolat-Ions.

Die Energie ist im Diagramm in Abhängigkeit der C–O- und der C–Cl-Bindungslängen dargestellt. Die unterbrochene Linie zeigt die optimale Verbindung der beiden Minima dar, die durch den mit einem schwarzen Punkt gekennzeichneten Übergangszustand verläuft. Der ebenfalls eingezeichnete Übergangsvektor zeigt die Richtung der Zerfallsschwingung des Molekülsystems im Übergangszustand an.

Es existieren viele Reaktionspfade, die den Sattelpunkt mit den Minima verbinden, aber nur einer, der auf dem Weg des steilsten Abstiegs verläuft. Dies ist der intrinsische Reaktionspfad, auch genannt intrinsische Reaktionskoordinate (IRC), die von *Fukui*^[56, 57] erstmals beschrieben wurde.

Man kann sich die intrinsische Reaktionskoordinate so vorstellen, daß eine Kugel auf dem Sattelpunkt liegt, entlang des Übergangsvektors angestoßen wird und bergabwärts rollt. Dabei folgt sie jedoch nicht der unterbrochenen Linie in Abb. 11, sondern einer geschlängelten Bahn, die etwas überhöht dargestellt wurde. Diese oszillierende Bewegung resultiert daraus, daß der Übergangsvektor nur am Anfang die Richtung des steilsten Abstiegs darstellt und die Kugel auf ihrem Weg zum Minimum eine immer größere kinetische Energie bekommt. Will man die Kugel auf der unterbrochenen Linie, die die intrinsische Reaktionskoordinate kennzeichnet, vom Sattelpunkt zum Minimum bringen, muß man sie in Richtung des Übergangsvektors auslenken, nach dem Zurücklegen eines sehr kleinen Weges anhalten, sie anschließend loslassen, nach einer weiteren sehr kleinen Strecke wieder anhalten, loslassen, wieder anhalten und so weiter. Diese Vorgehensweise gewährleistet, daß die kinetische Energie verschwindet und die Gesamtenergie der potentiellen Energie der Kugel entspricht. Dadurch rollt die Kugel langsam und zeitunabhängig auf der kürzesten geodätischen Linie zum Minimum.

Will man die intrinsische Reaktionskoordinate berechnen, muß man zwei Teilberechnungen ausführen und diese hinterher zusammensetzen. Bei der ersten Teilrechnung wird in die positiven Richtung des Übergangsvektors ausgelenkt und bei der zweiten in die negative Richtung.

Neben der intrinsischen Reaktionskoordinate kann man auch die dynamische Reaktionskoordinate berechnen. Hierbei wird die Gesamtenergie konstant gehalten, die sich dann zwischen potentieller und kinetischer Energie verteilt. Aufgrund des Vorhandenseins der kinetischen Energie ist die dynamische Reaktionskoordinate im Gegensatz zur intrinsischen nicht mehr zeitunabhängig. So können dynamische, zeitabhängige Effekte in den Molekülen untersucht werden.

6. Mechanistische Betrachtungen zur Claisen-Umlagerung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten auch quantenchemische Berechnungen durchgeführt werden, um Vorhersagen über die Photochromie von Furofuranen treffen zu können. Die Ergebnisse dieser Rechnungen hängen allerdings stark von der Wahl der Rechenmethode, den Parametersätzen und den gewählten Randbedingungen ab. Daher war es erforderlich, das Verfahren zumindest an geeigneten Modellsystemen zu erproben, für die experimentelle Ergebnisse bereits vorliegen. Da bei der Umlagerung des Butins **21** doppelte *Claisen*-Umlagerungen beteiligt sind, wurde die Reaktion von Allylphenylether (**46**) als Modellsystem unter verschiedenen Reaktionsbedingungen betrachtet. Die thermische Umlagerung wurde auf *ab initio*-Niveau von *Yamabe et al.*^[58] bereits beschrieben, während die in dieser Arbeit berechneten Reaktionswege ladungsinduzierter Umlagerungen mit quantenchemischen Verfahren bislang noch nicht untersucht wurden.

6.1. Thermische Umlagerung von Allylphenylether

Unter der *Claisen*-Umlagerung, die 1912 erstmalig beschrieben wurde^[59], versteht man die thermische Umlagerung von Allylaryl- oder Allylvinylethern. Sie gehört zu der Gruppe der pericyclischen [3,3]-sigmatropen Umlagerungen und ist eng verwandt mit der *Cope*-Umlagerung von 1,5-Hexadien. Sie verläuft intramolekular nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung^[49].

Die Umlagerung von Allylarylethern wie Allylphenylether (**46**) ist eine häufig genutzte Methode, um eine Kohlenstoff-Kette in *ortho*- oder *para*-Stellung zu einer Hydroxy-Gruppe einzuführen. Bei dieser Reaktion wird zunächst ein cyclischer Übergangszustand **67** durchlaufen, anschließend rearomatisiert das gebildete Intermediat, das Enon **68**, zu *o*-Allylphenol (**69**).



Für die Aktivierungsparameter der thermischen Umlagerung von Allylphenylether (**46**) wurden in Diphenylether als Solvens bei 185 °C eine Aktivierungsenergie von $E_a = 132 \text{ kJ/mol}$ und eine Aktivierungsentropie von $\Delta S^{\neq} = -50 \text{ J/mol·K}$ gefunden^[60]. Der experimentelle Wert der Aktivierungsenergie $E_a = 132 \text{ kJ/mol}$ korreliert sehr gut mit dem von *Yamabe et al.*^[58] berechneten Wert von 135 kJ/mol (MP2/6-31G*//RHF/3-21G) für den sesselförmigen Übergangszustand **67**. Neben dem sesselförmigen Übergangszustand konnten auch Struktur und Energie des wannenförmigen berechnet werden. Es zeigte sich, daß er eine um 26 kJ/mol höhere Energie als der Übergangszustand mit Sessel-Konformation aufweist. Dies ist für die Stereochemie der Umlagerung von Bedeutung, die durch die Konformation des Übergangszustand sestimmt wird^[61]. Da die sesselförmige Übergangszustands-Konformation stark bevorzugt ist^[62], lassen sich so bei bekannter Stereochemie der Edukte Voraussagen über die Stereochemie der Produkte der Umlagerung machen. Dies wurde bei der stereoselektiven Synthese von Naturstoffen genutzt^[63].

Nach der Umlagerung von Allylphenylether **46** entsteht zunächst als Intermediat das Enon **68**, das unter Keto-Enol-Tautomerisierung in das stabile *o*-Allylphenol **69** übergeht. Die intramolekulare Wanderung des Protons, die einer suprafacialen [1,3]-H-Verschiebung im Übergangszustand **70a** entspricht, ist aus Gründen der Orbitalsymmetrie verboten^[64]. Die gegenseitige bimolekulare Protonierung von zwei Enon-Molekülen, wie im Übergangszustand **70b** gezeigt, ist zwar entropisch ungünstig, aber orbitalsymmetrisch erlaubt. In protischen Lösungsmitteln ist noch der Übergangszustand **70c** möglich, der ebenfalls orbitalsymmetrisch erlaubt ist.



In Tab. 3 sind die Ergebnisse der Berechnung des Reaktionspfades der *Claisen*-Umlagerung von Allylphenylether **46** nach *Yamabe et al.*^[58] dargestellt.

Reaktionsschritt	Energie in	Ϊ/Z2a
	kJ/mol	
Allylphenylether (46)	0	ÜZ1b
ÜZ1a-Sesselform 67	135	
ÜZ1b-Wannenform 67	161	
Intermediat 68	42	
ÜZ2a-monomolekular 70a	287	
ÜZ2b-bimolekular 70b	136	Reaktionskoordinate
o-Allylphenol (69)	-49	

Tab. 3:MP2/6-31G*//RHF/3-21G-Energie-
Werte für die Umlagerung von 46
nach Yamabe et al.



Um für die *semi*empirischen Berechnungen zur ladungsinduzierten *Claisen*-Umlagerung in den folgenden Kapiteln einen direkten Vergleich mit der thermischen Umlagerung von Allylphenylether (**46**) zu haben, wurde die intrinsische Reaktionskoordinate dieser Umlagerung mit der PM3-Methode berechnet. Erwartungsgemäß werden die Aktivierungsenergien nicht so exakt wie bei *ab initio*-Berechnungen wiedergegeben. Die Energie des wannenförmigen Übergangszustandes **67** liegt jedoch auch hier deutlich über der des sesselförmigen (Abb. 13). Die Reaktion verläuft also bevorzugt über des Sessel-Konformation des Übergangszustandes.



Abb. 13: Intrinsische Reaktionskoordinate (PM3) der *Claisen*-Umlagerung von Allylphenylether (46) mit sessel- und wannenförmigem Übergangszustand 67 im Vergleich.

6.2. Ladungsinduzierte Umlagerung von Allylphenylether

6.2.1. Umlagerung des Allylphenylether-Aluminiumchlorid-Komplexes

Aus früheren Untersuchungen war bereits bekannt, daß Lewis-Säuren wie BCl₃^[18], AlCl₃^[38], oder H⁺ (Trifluoressigsäure)^[65] aufgrund ihrer Koordinierung an den Ether-Sauerstoff eine Beschleunigung von Claisen-Umlagerungen durch Ladungsinduktion bewirken. Als Beispiel für eine solche Umlagerung wurde der Reaktionspfad der mit Aluminiumchlorid katalysierten Claisen-Umlagerung von Allylphenylether (46) mit der PM3-Methode berechnet. Dabei wurde so vorgegangen, daß zunächst die Übergangszustände lokalisiert und optimiert wurden. Die Lokalisierung erfolgte entweder durch Postulieren einer chemisch wahrscheinlichen Struktur oder mit Hilfe des SADDLE-Algorithmus^[66], mit dessen Hilfe ein Übergangszustand zwischen Strukturen zweier bekannter Minima (Edukt und Produkt) aufgefunden werden kann. Dazu werden die Strukturen auf der Potentialenergiehyperfläche einander angenähert. Im Idealfall treffen sie im gesuchten Übergangszustand zusammen. Der SADDLE-Algorithmus ist demnach das Gegenstück zur intrinsischen Reaktionskoordinate, mit der bei bekanntem Übergangszustand jene beiden Minima berechnet werden können, die der Sattelpunkt auf dem geodätisch kürzesten Weg auf der Hyperfläche verbindet. Nach der Optimierung und Charakterisierung mittels einer Frequenzanalyse konnte für die Teilreaktion der Reaktionspfad mit Hilfe der intrinsischen Reaktionskoordinate berechnet werden. Stimmten Struktur und Energie des Endpunktes einer Teilreaktion mit dem Anfangspunkt der folgenden überein, wurden sie beide verbunden. Wenn zwei aufeinanderfolgende Teilreaktionen nicht nahtlos bezüglich der Energie ineinander übergingen, so war dies ein Hinweis auf einen zusätzlichen Übergangszustand, der mit dem SADDLE-Algorithmus lokalisiert wurde. Anschließend konnte der Reaktionspfad der zusätzlichen Teilreaktion berechnet werden. Nachdem jede der Teilreaktionen bezüglich der Energie nahtlos mit der folgenden verbunden werden konnte, wurden sie der Reihe nach miteinander kombiniert und ergaben so das Energieprofil der gesamten Reaktion in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate. Annäherung und Abspaltung der Lewis-Säure wurden in den Reaktionspfad mit aufgenommen, um einen direkten Vergleich der Energien zwischen der unkatalysierten thermischen und der katalysierten ladungsinduzierten Umlagerung durchführen zu können.

Bei den Berechnungen wurde das System im Vakuum modelliert. Für die Reaktion wichtige Solvatisierungen konnten so nicht berücksichtigt werden. Dies ist bei orbitalkontrollierten Reaktionen wie der Cyclisierung der Methide von geringerer Bedeutung. Dagegen kann beispielsweise ein Vergleich der Grundzustandsenergien geladener und neutraler Moleküle falsche Ergebnisse liefern. Die ermittelten Energiewerte sind deshalb für einen direkten Vergleich mit experimentell gefundenen Werten nicht geeignet.

Am Anfang des Reaktionspfades befindet sich Aluminiumchlorid zunächst in großer Entfernung zum Allylphenylether (71a). Es nähert sich dem Ether-Sauerstoff aus der äquatorialen Richtung, überwindet den Übergangszustand 71b und bildet ein Intermediat 71c, in dem das Aluminiumchlorid äquatorial am Ether-Sauerstoff gebunden ist. Dann erfolgt die Umlagerung über den Übergangszustand 71d, der gegenüber der thermischen Umlagerung ohne Lewis-Säure nicht nur enthalpisch (Senkung der Aktivierungsenergie von 192 auf 137 kJ/mol) sondern auch entropisch begünstigt ist. Die entropische Begünstigung resultiert aus der Vorfixierung der Allyl-Gruppe in 71c zu einer offenen Halbsessel-Konformation. Das führt dazu, daß die Allyl-Gruppe nur noch um die zentrale C-C-Einfachbindung rotieren kann, wie es im Formelschema angedeutet ist. Im Gegensatz dazu sind die beiden C-O-Bindungen in ihrer Rotation gehindert. Nach der erfolgten Umlagerung bleibt im Intermediat 71e das terminale Ende der nun in *ortho*-Position gebundenen Allyl-Gruppe im Einflußbereich des Aluminiums. Nach der Rotation der zentralen C-C-Einfachbindung der Allyl-Gruppe entfernt sich die terminale CH₂-Gruppe vom Aluminium über den Übergangszustand 71f und bildet das Intermediat 71g. Anschließend muß nur noch das Aluminiumchlorid über den Übergangszustand 71h aus dem umgelagerten Enon entfernt werden (71i). Bei einer Synthese würde dieser Schritt bei der wäßrigen Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgen. Das Enon kann anschließend zu o-Allylphenol 69 rearomatisieren, was hier aber nicht Gegenstand der mechanistischen Betrachtung ist.





Zwei unterschiedliche Konformationen des sesselförmigen Übergangszustandes **71d** sind denkbar. Das Aluminiumchlorid kann entweder äquatorial oder axial am Ether-Sauerstoff gebunden sein. PM3-Berechnungen der beiden Strukturen (Abb. 14) ergaben, daß der Übergangszustand mit äquatorialem Aluminiumchlorid um 16 kJ/mol stabiler ist. Deshalb wurde zur Berechnung des Reaktionspfades nur dieser Übergangszustand berücksichtigt.



Abb. 14: Vergleich der PM3-Strukturen des Übergangszustandes 71d mit O_{äq} (links) bzw. O_{ax} (rechts) gebundenem Aluminiumchlorid.

Die signifikanten Punkte auf dem Reaktionsweg (**71a-i**) sind in Abb. 15 gekennzeichnet und in Abb. 16 mit ihrer räumlichen Struktur dargestellt.



Abb. 15: Vergleich der thermischen (dünn) mit der ladungsinduzierten (fett) *Claisen*-Umlagerung des Allylphenylether-AlCl₃-Komplexes (71). Die Buchstaben entsprechen den signifikanten Punkten in Abb. 16.



 Abb. 16: PM3-Strukturen der signifikanten Punkte auf dem PM3-Reaktionspfad der ladungsinduzierten *Claisen*-Umlagerung des Allylphenylether-AlCl₃-Komplexes (71). Die Schritte entsprechen dem in Abb. 15 dargestellten Reaktionspfad.

Neben der Energie und den Strukturen der Reaktionspartner längs des Reaktionspfades ist auch die Ladungsverteilung zwischen Allylphenylether (**46**) und Aluminiumchlorid als *Lewis*-Säure im Verlauf der Reaktion von Interesse. In Abb. 17 (links) sind die Ladungen des Aluminium-Atoms, der drei Chlor-Atome sowie des gesamten Aluminiumchlorid-Moleküls dargestellt. Es ist erkennbar, daß nahezu die gesamte Ladungsdichte, die aus dem Allylphenylether (**46**) abgezogen wird, an den drei Chlor-Atomen lokalisiert ist, während die Ladung des Aluminium-Atoms im Verlauf der Reaktion fast konstant ist und zwischen 0.8 und 0.9 schwankt.

In Abb. 17 (rechts) ist der Energieverlauf der Umlagerung zum Vergleich über dem Verlauf der Gesamtladung des Aluminiumchlorids dargestellt. Bei den Schritten der Annäherung (1 bis 5) sowie der Abspaltung (165 bis 169) ist das Aluminiumchlorid ungeladen, weil es

aufgrund des großen Abstandes keine Wechselwirkung mit dem Ether-Sauerstoff eingehen kann. Nach der erfolgten Koordinierung (**71c**) besitzt die *Lewis*-Säure eine Ladung von –0.33, die dem Ether entzogen wird. Das Maximum des Elektronenzuges und damit die höchste Elektronendichte am Aluminiumchlorid (–0.42) wird im Übergangszustand der Umlagerung erreicht.



Abb. 17: PM3-Ladungen im Verlauf des Reaktionspfades der ladungsinduzierten Claisen-Umlagerung mit O_{äq} gebundenem AlCl₃ (links) und Vergleich der Gesamtladung am Aluminiumchlorid mit dem Energieverlauf der Reaktion (rechts, vgl. Abb. 15).

Der starke Elektronenzug, der von der harten *Lewis*-Säure Aluminiumchlorid ausgeht und im Übergangszustand der *Claisen*-Umlagerung sein Maximum erreicht, schwächt die C–O-Bindung, die bei der Umlagerung gebrochen wird. Das ist an der Zunahme dieser Bindungslänge im Übergangszustand erkennbar. Im nicht-katalysierten Fall beträgt sie 179 pm, in Anwesenheit von koordiniertem Aluminiumchlorid erreicht sie einen Wert von 200 pm.

6.2.2. Umlagerung des Allylphenylether-η²-HgCl⁺-Komplexes

Neben harten können auch weiche *Lewis*-Säuren wie Hg^{2+} eine Beschleunigung der Claisen-Umlagerung durch Ladungsinduktion bewirken³⁸. Während harte *Lewis*-Säuren am Ether-Sauerstoff koordinieren, bevorzugen weiche *Lewis*-Säuren wie Hg^{2+} oder Ag^+ entsprechend dem HSAB-Prinzip nach *Pearson*^[67] C–C-Mehrfachbindungen zur Komplexbildung. Zur Berechnung des Reaktionsweges wurde $HgCl^+$ ausgewählt, das aus einem hier nicht betrachteten vorgelagerten Dissoziationsgleichgewicht aus $HgCl_2$ gebildet wird. Silber als Element ist im Gegensatz zu Quecksilber in der *semi*empirischen PM3-Methode nicht parametrisiert.

Es sind zwei Formen der Quecksilberbindung an Allylphenylether (**46**) denkbar. Einerseits kann sie einen η^2 -Komplex mit der C=C-Doppelbindung der allylischen Seitenkette bilden, andererseits ist aber auch die Bildung eines η^6 -Komplexes mit dem aromatischen Ring möglich. Der Reaktionspfad für beide Bindungsmöglichkeiten wurde untersucht. Das Vorgehen dabei ist analog zur Reaktionspfad-Berechnung mit Aluminiumchlorid als Katalysator im vorhergehenden Kapitel. Zunächst wurde der Reaktionspfad des Allylphenylether- η^2 -HgCl⁺-Komplexes (**72**) berechnet.



Am Anfang des Reaktionsweges befindet sich HgCl^+ in großer Entfernung vom Allylphenylether (**72a**). Das HgCl^+ -Ion nähert sich der allylischen C=C-Doppelbindung und wird unter Bildung eines π -Komplexes koordiniert (**72b**). Anschließend erfolgt eine Cyclisierung, die mit einer Aktivierungsenergie von 43 kJ/mol durch den Übergangszustand **72c** verläuft. Aus dieser Cyclisierung resultiert rechnerisch das Intermediat **72d**, das dem energetisch niedrigsten Punkt auf dem Reaktionsweg entspricht und in dem das HgCl⁺-Ion kovalent gebunden ist. Dieses Intermediat zerfällt anschließend mit einer Aktivierungsenergie von 64 kJ/mol über den Übergangszustand **72e** zu dem Enon-HgCl⁺-Komplex **72f**, aus dem nur noch der Katalysator entfernt werden muß, um das Enon als Umlagerungsprodukt **72g** freizusetzen. Bei einer Synthese würde dieser Schritt bei der wäßrigen Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgen.

Das unerwartete Auftreten des Intermediats **72d** auf dem Reaktionsweg ist nicht in Übereinstimmung mit dem Mechanismus der *Claisen*-Umlagerung, die eine pericyclische Reaktion ohne Zwischenstufe ist, bei der synchron eine C–C-Einfachbindung gebrochen und eine neue gebildet wird. Das Intermediat **72d** deutet vielmehr auf eine HgCl⁺-katalysierte *Friedel*-*Crafts*-Alkylierung eines aromatischen Ringes mit einem Alken hin.

Die signifikanten Punkte auf dem Reaktionsweg (**72a-g**) sind in Abb. 18 gekennzeichnet und in Abb. 19 mit ihrer räumlichen Struktur dargestellt.



Abb. 18: Vergleich der thermischen (dünn) mit der ladungsinduzierten (fett) Claisen-Umlagerung des Allylphenylether-η²-HgCl⁺-Komplexes (72). Die Buchstaben entsprechen den signifikanten Punkten in Abb. 19.

72a - Schritt 35	72b - Schritt 64	72c - Schritt 79
72d - Schritt 94	72e - Schritt 108	72f - Schritt 133
72g - Schritt 163		

Abb. 19: PM3-Strukturen der signifikanten Punkte auf dem PM3-Reaktionspfad der ladungsinduzierten Umlagerung des Allylphenylether-η²-HgCl⁺-Komplexes (72). Die Schritte entsprechen dem in Abb. 18 dargestellten Reaktionspfad.

Die Festlegung der formalen Bindungsordnung (Einfach-, 1.5-fach- und Doppelbindung) im Reaktionsschema der einzelnen Schritte der Umlagerung erwies sich als schwierig, besonders in den Strukturen **72c-e**. Eine Struktureigenschaft, die die Bindungsordnung widerspiegelt, ist die Bindungslänge, aus deren Änderung im Verlauf der Reaktion die Stärke der Bindung abgeleitet werden kann. In Abb. 20 sind die Bindungslängen, die sich während der Reaktion verändern, in Abhängigkeit der signifikanten Punkte **72a-g** dargestellt. So kann im Intermediat **72d** eine kovalente Bindung zwischen dem Bicyclus und dem HgCl⁺-Ion angenommen werden, weil die benachbarten C–C-Bindungen (C4–C5 sowie C5–C6) Bindungslängen von etwa 150 pm annehmen, die einer C–C-Einfachbindung entsprechen. Wäre das HgCl⁺-Ion π -allylisch gebunden, müßten die beiden Bindungen eine Bindungsordnung von 1.5 aufweisen, woraus eine entsprechend kürzere Bindungslänge resultieren würde. Der C5–Hg-Abstand beträgt 209 pm, was gut mit der Länge der C–Hg-Einfachbindung in Methylquecksilberchlorid (208 pm, PM3) übereinstimmt.



Abb. 20: Bindungslängen und PM3-Partialladungen der PM3-Strukturen im Verlauf der Umlagerung des Allylphenylether-η²-HgCl⁺-Komplexes (72). Die Buchstaben entsprechen den Strukturen in Abb. 19.

Die Lokalisierung der positiven Ladung in den Übergangszuständen **72c** und **72e** an den Atomen C4 bzw. C6 folgt aus deren Partialladungen im Verlauf der Reaktion (Abb. 20). Dies ist ein weiterer Hinweis auf einen *Friedel-Crafts*-Mechanismus der Bildung des Intermediats **72d**. Die Ladung des HgCl⁺-Ions sinkt im Verlauf der Reaktion ab und erreicht im Intermediat **72d**, in dem eine kovalente C–Hg-Bindung ausgebildet ist, ein Minimum.

Wenn die Reaktion nach dem berechneten Mechanismus abläuft, könnte es möglich sein, aus dem stabilen Intermediat **72d** nach Aufarbeitung mit NaBH₄ das Chroman **72h** zu erhalten. Diese Reaktion wurde bisher nicht beschrieben. Setzt man jedoch den Ether **73a** mit $Hg(OCOCF_3)_2$ und anschließend mit NaBH₄ um, so erhält man das Chroman **73b** in guter Ausbeute^[68].



6.2.3. Umlagerung des Allylphenylether-η⁶-HgCl⁺-Komplexes

Ein weiterer Bindungsmodus des HgCl⁺-Ions an Allylphenylether ist die Bildung eines η^6 -Komplexes mit dem aromatischen π -System (74). Auch dieser Reaktionspfad wurde mit der *semi*empirischen PM3-Methode berechnet.

Im ersten Schritt auf dem Reaktionsweg befindet sich $HgCl^+$ in großer Entfernung vom Allylphenylether (**74a**). Das $HgCl^+$ -Ion nähert sich dem aromatischen Ring und wird unter Bildung eines π -Komplexes koordiniert (**74b**). Anschließend erfolgt die *Claisen*-Umlagerung, die über den Übergangszustand **74c** mit einer Aktivierungsenergie von 187 kJ/mol verläuft. Dabei wird der Komplex **74d** gebildet, in dem $HgCl^+$ neben dem aromatischen π -System zusätzlich an das π -System der Carbonyl-Gruppe gebunden ist. Im Komplex **74e** ist die zusätzliche Bindung des $HgCl^+$ mit dem π -System der Carbonyl-Gruppe gebrochen und im Enon **74f**, das das Umlagerungsprodukt darstellt, befindet sich das $HgCl^+$ -Ion wie am Anfang in großer Entfernung zum Molekül.



Die Aktivierungsenergie dieser Umlagerung (187 kJ/mol, PM3) ist vergleichbar mit der Aktivierungsenergie der unkatalysierten, thermischen *Claisen*-Umlagerung von Allylphenylether (192 kJ/mol, PM3). Die Ladungsinduktion der Umlagerung ist demnach im Allylphenylether- η^6 -HgCl⁺-Komplex (74) nur gering ausgeprägt.

Die signifikanten Punkte auf dem Reaktionsweg (**74a-f**) sind in Abb. 21 gekennzeichnet und in Abb. 22 mit ihrer räumlichen Struktur dargestellt.



Abb. 21: Vergleich der thermischen (dünn) mit der ladungsinduzierten (fett) Claisen-Umlagerung des Allylphenylether-η⁶-HgCl⁺-Komplexes (74). Die Buchstaben entsprechen den signifikanten Punkten in Abb. 22.



Abb. 22: PM3-Strukturen der signifikanten Punkte auf dem PM3-Reaktionspfad der ladungsinduzierten Umlagerung des Allylphenylether-η⁶-HgCl⁺-Komplexes (74). Die Schritte entsprechen dem in Abb. 21 dargestellten Reaktionspfad.

Der Elektronenzug des HgCl⁺-Ions ist in Abb. 23 dargestellt. In den Punkten **74a** und **74f** hat das HgCl⁺-Ion, wie erwartet, eine Ladung von +1.0, in den anderen Punkten der Reaktion ist die Ladung bei einem Wert um 0.58 nahezu konstant.



Abb. 23: PM3-Partialladungen der PM3-Strukturen im Verlauf der Umlagerung des Allylphenylether-η⁶-HgCl⁺-Komplexes (74). Die Buchstaben entsprechen den Strukturen in Abb. 22.

Der geringe Einfluß des η^6 -gebundenen HgCl⁺ auf die Aktivierungsenergie der Umlagerung hat möglicherweise die Ursache, daß bei einer η^6 -Bindung der Elektronenzug auf das gesamte 6π -System wirkt, während bei einer η^2 -Bindung der Elektronenzug auf das π -System der Doppelbindung beschränkt ist und damit eine stärkere Ladungsinduktion bewirken kann. Dieser Einfluß ist bei dem η^2 -gebundenen HgCl⁺ so groß, daß sogar eine Änderung des Reaktionsmechanismus von der synchronen *Claisen*-Umlagerung zu einer zweistufigen Reaktion nach einem *Friedel-Crafts*-ähnlichen Mechanismus stattfindet.
6.3. Thermische Umlagerung von 1,4-Diphenoxy-but-2-in (75a)

Im vorigen Kapitel wurde der Einfluß von harten und weichen Lewis-Säuren auf die Claisen-Umlagerung von Allylphenylether (46) als einfachstem Allylarylether untersucht. Dabei stand die Frage, wie Lewis-Säuren die Reaktion beeinflussen, im Mittelpunkt der Betrachtungen. Nun sollte die doppelte thermische Claisen-Umlagerung von Diaryloxybut-2-inen näher untersucht werden. Am einfachsten Vertreter dieser Stoffgruppe, 1,4-Diphenoxybut-2-in (75a), wurden zwei mögliche Reaktionspfade der thermischen Umlagerung im Detail untersucht, nämlich a) über Chromane und b) über Butadiene. Im Gegensatz zur zweistufigen Umlagerung von Allylphenylether (46) werden hierbei deutlich mehr Zwischenstufen durchlaufen. Bei der Berechnung des ersten Reaktionspfades (a) wurde zur Vereinfachung der Berechnungen jener Mechanismus, der von *Kiehlmann*^[21] für die Umlagerung von Diaryloxybut-2-inen postuliert wurde, so modifiziert, daß jeder Teilschritt der Reaktion monomolekular erfolgen kann. Dabei kommen auch Reaktionen vor, die in dieser Form nicht stattfinden, z.B. symmetrieverbotene [1,3]-H-Wanderungen nach den *Claisen*-Umlagerungen (75b \rightarrow 75c und 75f \rightarrow 75g). Ein Symmetrieverbot bedeutet allerdings nicht, daß diese Reaktion unter keinen Umständen stattfinden kann. Es bedeutet vielmehr, daß die Aktivierungsenergie der Reaktion deutlich größer ist als bei symmetrieerlaubten Reaktionen (vgl. Tab. 3 und Abb. 12).

Der erste Reaktionspfad beginnt mit 1,4-Diphenoxybut-2-in (75a), das thermisch in einer Claisen-Umlagerung zum Keto-allen 75b reagiert. Dieses Allen stabilisiert sich durch eine [1,3]-H-Verschiebung unter Bildung des rearomatisierten Hydroxy-allens 75c. Es sind zwei Wege denkbar, wie das entstandene Allen 75c weiterreagieren kann, um eine zweite Claisen-Umlagerung einzugehen. Auf dem ersten Reaktionspfad (Weg a) wird das Proton der phenolischen Hydroxy-Gruppe in einer symmetrieerlaubten [1,5]-H-Wanderung zum zentralen C-Atom des Allens verschoben. Dabei wird ein Hexadienon (75d) gebildet, das in einer pericyclischen [3,3]-Cyclisierung zum Chromen 75e weiterreagiert. Dieses Chromen stellt einen modifizierten Allylphenylether dar, der in einer Claisen-Umlagerung zum Keto-chroman 75f reagiert. Nach der Rearomatisierung zum Hydroxy-chroman 75g erfolgt die protonenkatalysierte Cyclisierung zum Furopyran 75h, das anschließend unter Protonenkatalyse eine Ringkontraktion eingehen kann, woraus das Furofuran 75i resultiert. Die letzten beiden Schritte wurden bei der Berechnung des Reaktionspfades nicht mehr berücksichtigt, da sie nicht monomolekular ablaufen. Diese Schritte sind jedoch für die Betrachtung der Gesamtreaktion unwichtig, weil die Entscheidung, ob der erste (a) oder der zweite (b) Reaktionpfad beschritten wird, in den vorhergehenden Reaktionsschritten (nach 75c) bereits gefallen ist.





7**5**u



Der zweite Reaktionspfad der doppelten *Claisen*-Umlagerung (Weg b) von 1,4-Diphenoxy-2butin (**75a**) verläuft nicht unter Bildung des Furopyrans **75h**. Das Furofuran **75i** wird stattdessen auf direkterem Wege aus **75c** erhalten. Die ersten beiden Schritte (**75a** \rightarrow **75b** sowie **75b** \rightarrow **75c**) sind identisch mit dem ersten Reaktionspfad. In **75c** reagiert jetzt die interne C=C-Doppelbindung des Allens mit dem benachbarten Benzol-Ring in einer *Claisen*-Umlagerung zu dem Keto-butadien **75j**, das unter [1,3]-Protonen-Wanderung unter Rearomatisierung zu dem Dihydroxy-butadien **75k** isomerisiert. Die protonenkatalysierte doppelte Cyclisierung zum Furofuran **75i** wurde im Reaktionspfad nicht berücksichtigt, weil diese Reaktion für den Vergleich der beiden Reaktionswege unbedeutend ist.



In Abb. 24 ist der Energieverlauf der beiden betrachteten Reaktionspfade abgebildet. Die Strukturen und Energien der signifikanten Punkte wurden mit der *semi*empirischen PM3-Methode berechnet und im Vergleich dargestellt.



Abb. 24: Doppelte *Claisen*-Umlagerung auf dem Reaktionspfad nach *Kiehlmann*^[21] zum Furopyran 75h (links) und der alternative Weg zum Furofuran 75i (rechts). Die Buchstaben an der Abszisse beziehen sich auf die Strukturen 75a bis 75g bzw. 75k, die Strukturen mit dem Stern (*) kennzeichnen die Gabelung des Reaktionspfades.

Will man entscheiden, auf welchem Weg ein Zwischenprodukt weiterreagiert, das mehrere alternative Reaktionen eingehen kann, muß man sich die Lage der Übergangszustände anse-

hen. Im betrachteten Beispiel bestimmt der Übergangszustand, der auf das Hydroxy-allen **75c** folgt, den weiteren Reaktionsweg. Der in Abb. 24 links dargestellte Weg **a**, der von *Kiehlmann*^[21] vorgeschlagen wurde, hat an dem mit einem Stern gekennzeichneten Übergangszustand eine um 38 kJ/mol (PM3) niedrigere Energie als der entsprechende Übergangszustand des in Abb. 24 rechts aufgeführten Weges **b**, der ebenfalls mit einem Stern markiert ist. Dieser Energieunterschied bewirkt, daß sich das Hydroxy-allen **75c** in einer [1,5]-Protonenwanderung zum Hexadienon **75d** umlagert und keine *Claisen*-Umlagerung eingeht, die zum Keto-butadien **75j** führen würde. Anschaulich läßt sich der eingeschlagene Reaktionsweg durch die Hybridisierung der Reaktionszentren verstehen. Im Hexadienon **75d** weist der an der Reaktion beteiligte Ring ein π -Elektronen-Sextett auf, während in dem entsprechenden Ring im Butadien **75j** ein sp³-Zentrum (\bullet) lokalisiert ist, woraus ein Verlust an aromatischer Resonanzenergie resultiert.



Diese Präferenz des ersten Reaktionsweges bedeutet, daß das Furofuran **75i** bei der thermischen Umlagerung von 1,4-Diphenoxybut-2-in (**75a**) nicht auf direktem Weg durch eine doppelte *Claisen*-Umlagerung erhältlich ist, sondern daß es aus dem Furopyran **75h** durch protonenkatalysierte Ringkontraktion über das protonierte Zwischenprodukt **75l** gebildet wird.

7. Reaktionen der Umlagerungsprodukte des Butins 21

Von den erhaltenen Umlagerungsprodukten des Butins **21** erschien das Furopyran **42** am interessantesten für weitere chemische Umsetzungen. Aus der Literatur war bekannt, daß Furopyrane des Typs **42**, die statt Naphthyl-Resten substituierte Phenyl-Reste enthielten, mit Kalium-*tert*.-butanolat in Dimethylsulfoxid eine Ringöffnung zu einem Methylendihydrobenzofuran des Typs **76** eingehen können. Dabei wird das Methin-Proton durch die starke Base entfernt und die dabei entstandene negative Ladung am Brückenkopf durch die anschließende Ringöffnung des Pyran-Ringes zum phenolischen Sauerstoff verschoben, wodurch die Ladung stabilisiert wird. Das Dihydrobenzofuran kann isoliert werden, wenn bei der wäßrigen Aufarbeitung und der folgenden Reinigung saure Bedingungen vermieden werden, da im sauren Medium die Cyclisierung zu einem Furofuran des Typs **14** erfolgte^[22]. Dieser Ringschluß sollte bei der wäßrigen Aufarbeitung, die im Anschluß an die basische Ringöffnung des Furopyrans **42** erfolgen sollte, vermieden werden. Deshalb wurde im Anschluß an die Reaktion mit Kalium-*tert*.-butanolat ohne vorherige wäßrige Aufarbeitung mit Acetanhydrid und Pyridin acetyliert.

Zur Ringöffnung wurde das Furopyran 42 bei Raumtemperatur 54 h lang mit 9 Äquivalenten Kalium-tert.-butanolat gerührt und anschließend - wie bereits erwähnt - acetyliert. Nach der wäßrigen Aufarbeitung und der chromatographischen Reinigung konnte eine farblose Substanz mittlerer Polarität ($R_f = 0.48$, CH₂Cl₂) isoliert werden. Sie zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 482. Eine Hochauflösung dieses Signals ergab C₃₀H₂₆O₆ als wahrscheinliche Summenformel. Ein Vergleich mit der Summenformel des Furopyrans 42 (C₂₆H₂₂O₄) ergab, daß zwei Acetat-Reste in das Molekül eingebaut wurden. Somit konnte bei der Reaktion mit Kalium-tert.-butanolat nicht das erwartete Methylendihydrobenzofuran 76 gebildet worden sein, da es nach der Acetylierung nur eine Acetat-Gruppe enthalten sollte. Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum, das mit 15 Signalen nur den halben Signalsatz enthielt, konnte geschlossen werden, daß es sich um ein Molekül mit zwei gleichen Molekülhälften handeln mußte. Im ¹H-NMR-Spektrum konnten neben den Signalen der 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Reste eine Methoxy-Gruppe bei $\delta = 4.02$ und die Methyl-Gruppe der Acetat-Reste bei $\delta = 2.40$ beobachtet werden. Bei $\delta = 5.32$ und 5.26 waren zwei Singuletts zu erkennen, die aufgrund der chemischen Verschiebung Protonen an einem sp²-hybridisierten Kohlenstoff zugeordnet wurden. Die beiden Signale konnten nicht zu einem Dublett gehören, da im Spektrum kein weiteres Signal mit einer Kopplungskonstanten von J = 18 Hz vorkam. Diese Pro-

tonen mußten sich am selben Kohlenstoff befinden, da nach der Subtraktion der Kohlenstoff-

Atome bekannter Strukturelemente von der Gesamtkohlenstoffanzahl nur noch zwei unterschiedliche Kohlenstoff-Atome übrig blieben, die direkt verbunden sein sollten. Wären nun die beiden Protonen auf beide Kohlenstoff-Atome verteilt, so sollte eine ${}^{3}J_{H-H}$ - Kopplung zwischen den Kernen zu beobachten sein. Da dies nicht der Fall war, lag der Schluß nahe, daß die beiden Protonen zu einer terminalen Methylen-Gruppe eines Olefins gehörten. Unter der Voraussetzung, daß während der Reaktion keine C–C-Bindungen gebrochen oder neu geknüpft wurden, erschien das Butadien 77 als Struktur wahrscheinlich.

Die Reaktion ist demnach nicht auf der Stufe des Methylendihydrobenzofurans **76** stehen geblieben, sondern es wurde ein weiteres Proton aus der Methyl-Gruppe des Brückenkopfes abstrahiert, woraufhin sich der Dihydrofuran-Ring zum Butadien **78** öffnete. Anschließend konnten die deprotonierten Hydroxy-Gruppen zu dem Butadien **77** acetyliert werden. Ob tatsächlich **76** als Zwischenprodukt auftritt, oder ob die Öffnung des Fünfrings vor dem Sechsring erfolgt, wurde nicht untersucht.





Das Butadien **78** kann von Elektophilen wie Br⁺ an den Methylen-Gruppen angegriffen werden. Dieser Angriff sollte nach der *Markownikoff*-Regel erfolgen, wobei die positiven Ladungen in die benzylischen Positionen verschoben werden. Anschließend könnte durch doppelte Cyclisierung das symmetrische Furofuran **79** entstehen, bei dem jeder der beiden Brückenköpfe eine Brommethyl-Gruppe trägt.

Diese These wurde durch ein Experiment überprüft. Zunächst wurde in N,N-Dimethylformamid aus dem Butadien 77 das entschützte Butadien 78 mit Hilfe von Kaliumtert.-butanolat freigesetzt, anschließend Pyridiniumtribromid zugegeben und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der wäßrigen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt chromatographiert. Man erhielt eine unpolare Substanz ($R_f = 0.65$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1), die im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 554 mit dem typischen Br₂-Isotopenmuster zeigte. Im ¹H-NMR-Spektrum waren im Aromatenbereich die Signale eines 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Restes und bei $\delta = 4.02$ das Singulett einer Methoxy-Gruppe zu erkennen. Neben diesen Signalen, die anzeigten, daß sich an der Peripherie des Moleküls nichts geändert hatte, erschien bei $\delta = 4.54$ und 4.50 ein AB-Signal mit einer Kopplungskonstanten von ${}^{2}J_{AB} = 12$ Hz. Dieses Signal wurde einer an der Rotation gehinderten sp³-hybridisierten Methylen-Gruppe zugeordnet. Diese Rotationshinderung ist durch die Größe der Brom-Atome bedingt. Die Tieffeldverschiebung der Methylen-Gruppe zeigte die Anwesenheit eines Heteroatoms an. Dies konnte in diesem Fall nur Brom sein. Alle diese Strukturinformationen wiesen auf das Furofuran 79 hin, dessen Bildung demnach wie geplant verlaufen war. Es zeigte allerdings keine photochromen Eigenschaften.



Die beiden sterisch in *cis*-Position fixierten Brommethyl-Gruppen in **79** sollten nun verbunden werden, wobei ein überbrücktes Furofuran gebildet würde. Dazu bot sich eine doppelte S_N2 -Reaktion mit Schwefelwasserstoff an. Das Furofuran **79** wurde in Dimethylsulfoxid suspendiert, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Gemisch 90 min auf 130 °C erhitzt. Nach der wäßrigen Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie erhielt man eine unpolare, farblose Substanz ($R_f = 0.55$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂). Sie wies im EI-Massenspektrum eine Molmasse von m/z = 428 auf. Die Hochauflösung des Molpeaks ergab C₂₆H₂₀O₄S als wahrscheinliche Summenformel. Demnach waren bei der Reaktion zwei Brom-Atome gegen ein Schwefel-Atom ausgetauscht worden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur den halben Si-

gnalsatz. Diese deutete auf ein symmetrisches Molekül hin. Im Aromatenbereich waren die Signale eines 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Restes und bei $\delta = 4.02$ das Singulett einer Methoxy-Gruppe zu erkennen. Neben diesen Signalen erschien bei $\delta = 3.72$ und 3.57 ein AB-Signal mit einer Kopplungskonstanten von ${}^{2}J_{AB} = 12.3$ Hz. Dieses Signal wurde einer an der Rotation gehinderten sp³-hybridisierten Methylen-Gruppe zugeordnet. Die Tieffeldverschiebung dieser Signale zeigte die Anwesenheit eines Heteroatoms an, das in diesem Fall nur Schwefel sein konnte. Alle diese Strukturinformationen wiesen auf das überbrückte Furofuran **80** hin, das keine photochromen Eigenschaften aufwies.



Ein weiterer Versuch der Bromierung wurde mit dem geschützten Butadien 77 unternommen. Dabei wurden vier Möglichkeiten in Betracht gezogen, Brom in das Molekül einzubauen. Es könnten sich zwei Brom-Atome an das Butadien in 1,4-Position unter thermodynamischer Kontrolle sowie in 1,2-Position unter kinetischer Kontrolle oder insgesamt vier Brom-Atome an die beiden C=C-Doppelbindungen des Butadiens addieren. Die vierte Möglichkeit war die elektrophile Substitution am Olefin, bei der die Protonen der Methylen-Gruppen durch Brom ersetzt und somit bis zu vier Brom-Atome eingebaut würden. Der Schutz der Hydroxy-Gruppen durch die Acetat-Reste sollte gewährleisteten, daß die primären Bromierungsprodukte keine intramolekularen Cyclisierungen eingehen konnten. Für die Bromierung wurde Pyridiniumtribromid eingesetzt, das mit einer Molmasse von 320 doppelt so schwer ist wie molekulares Brom. Es ist exakter zu dosieren als Brom, da es als kristalliner Feststoff abgewogen werden kann. Pyridiniumtribromid löst sich gut in Methanol, das durch seine Polarität Salze solvatisieren kann. Allerdings sollte die Reaktion in Abwesenheit von Alkoholen durchgeführt werden, da Alkohole als Nucleophile mit dem gebildeten Bromonium-Ion in einer Abfangreaktion reagieren können. Besser geeignet als Lösungsmittel ist Dichlormethan, in dem sich das Tribromid jedoch nur zu einem kleinen Teil löst. Bei Versuchen der Optimierung wurde gefunden, daß sich die Löslichkeit von Pyridiniumtribromid in Dichlormethan durch äquimolare Zugabe von Tetrabutylammoniumbromid deutlich erhöhen läßt. Die zusätzliche Menge an Bromid-Ionen aus dem Tetrabutylammoniumbromid war für die Reaktion von Vorteil, da so die reaktive Zwischenstufe des Bromonium-Ions schneller abgefangen werden konnte.

Die Reaktion des geschützten Butadiens 77 ($R_{\rm f} = 0.48$, CH₂Cl₂) mit dem äquimolaren Gemisch aus Pyridiniumtribromid und Tetrabutylammoniumbromid ergab ein farbloses, unpolareres Produkt ($R_f = 0.69$, CH₂Cl₂), das im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 640mit dem typischen Br2-Isotopenmuster aufwies. Die EI-Hochauflösung dieses Signals ergab eine Summenformel von C₃₀H₂₆O₆Br₂. Ein Vergleich mit der Summenformel des Butadiens 77 (C₃₀H₂₆O₆) zeigte, daß zwei Brom-Atome durch Addition in das Molekül eingebaut wurden. Somit konnte eine elektrophile Substitution am Olefin in diesem Fall ausgeschlossen werden. Im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum waren nur die halben Signalsätze sichtbar, das Molekül war also symmetrisch. Der Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums dieser Verbindung mit dem des Butadiens 77 zeigte bei den Protonen des benzoiden Kerns im Aromatenbereich, bei der Methoxy-Gruppe ($\delta = 4.17$) sowie der Methyl-Gruppe des Acetat-Restes ($\delta = 2.43$) keine signifikanten Veränderungen. Das Proton an der 3-Position des Naphthyl-Restes war im Vergleich zum Edukt um $\Delta \delta = 0.38$ tieffeldverschoben. Dies deutete auf die Anwesenheit von elektronegativeren Substituenten in der Mitte des Moleküls hin. Die beiden Singuletts der Methylen-Gruppen im Butadien 77 waren verschwunden. Stattdessen war ein AB-Signal bei $\delta = 4.36$ und 4.17 mit einer Kopplungskonstanten von ${}^{2}J_{AB} = 10$ Hz sichtbar, das einer rotationsgehinderten Methylen-Gruppe zugeordnet wurde. Aus der Tieffeldverschiebung dieser Methylen-Gruppe ließ sich folgern, daß sie das Brom als Substituenten enthalten mußte. Aus diesen Überlegungen konnte das Stilben 81 als die gesuchte Struktur abgeleitet werden. Das Brom hatte somit in einer 1,4-Addition mit dem Butadien 77 reagiert.



Das nächste Syntheseziel war das Dimethylstilben **82**, an dem nach der Entschützung und der Oxidation zum Bis-chinonmethid **15** die Cyclisierung zum Furofuran **14** untersucht werden sollte.



Für die Reduktion des Stilbens **81** wurden vier Methoden ausprobiert. Die einfachste war die radikalische Debromierung mit Zinkstaub in Essigsäure. Als Reduktionsprodukt wurde allerdings nicht das Dimethylstilben **82**, sondern das geschützte Butadien **77** erhalten. Bei einem weiteren Versuch der radikalischen Debromierung wurde Tributylzinnhydrid mit einem Radikalstarter eingesetzt. Auch in diesem Fall wurde lediglich das geschützte Butadien **77** erhalten. Die radikalischen Methoden der Debromierung von 1,4-Dibrombut-2-en können somit formal als Umkehrung der 1,4-Addition von Brom an Butadiene angesehen werden. Diese Addition wird in der Synthese zur reversiblen Blockierung von Dienen genutzt. Die dritte Methode, die ausprobiert wurde, war die Debromierung durch katalytische Hydrierung bei normalem Druck. Als Katalysator wurde Palladium auf Aktivkohle verwendet. Auch unter diesen Bedingungen wurde jedoch nur ein Gemisch aus nicht umgesetztem Stilben **81** und dem geschützten Butadien **77** erhalten. Die C=C-Doppelbindungen des gebildeten Butadiens **77** wurden nicht hydriert, da das Molekül in einer gewinkelten Form vorliegt, in der die olefinischen Doppelbindungen nicht an die Oberfläche des Katalysators koordinieren können.

Mit den zuvor beschriebenen Methoden konnte lediglich das geschützte Butadien 77 zurückerhalten werden. Deshalb wurde nun eine ionische Debromierung mit Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt. Dabei griffen Hydrid-Ionen nucleophil die Brommethylen-Gruppen an und ersetzten das Brom durch Wasserstoff unter Bildung von Methyl-Gruppen. Der Nachteil dieses Reduktionsmittels war allerdings, daß auch die Acetat-Gruppen abgespalten wurden. So mußte im Anschluß an die Reduktion für die chromatographischen Reinigung des sauerstoffempfindlichen Naphthols wieder mit Acetanhydrid und Pyridin acetyliert werden. Nach Reduktion, Acetylierung und anschließender wäßriger Aufarbeitung konnte ein mittelpolares Produkt ($R_f = 0.49$, CH₂Cl₂) isoliert werden, das im chromatographischen Laufverhalten mit dem Butadien 77 ($R_f = 0.48$, CH₂Cl₂) nahezu identisch war.

Mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums konnte gezeigt werden, daß nicht das Butadien 77, sondern eine andere Substanz gebildet worden war. Ein Spektrenvergleich der beiden Verbindungen zeigte bei den Protonen des benzoiden Kerns im Aromatenbereich, bei der Methoxy-Gruppe ($\delta = 4.09$) sowie der Methyl-Gruppe des Acetat-Restes ($\delta = 2.48$) keine signifikanten Veränderungen. Das Proton an der 3-Position des Naphthyl-Restes war im Vergleich zum Edukt um $\Delta \delta = 0.47$ hochfeldverschoben. Dies deutete auf die Abwesenheit von elektronegativeren Substituenten wie Brom in der Mitte des Moleküls hin. Das AB-Signal der Brommethylen-Gruppe war verschwunden. Dafür konnte bei $\delta = 1.92$ das Signal einer Methyl-Gruppe beobachtet werden. Im EI-Massenspektrum war der Molpeak der Substanz bei m/z = 484 sichtbar. Die Hochauflösung dieses Signals machte die Summenformel C₃₀H₂₈O₆ wahrscheinlich. Der Vergleich dieser Summenformel mit der des Edukts der Reduktion (C₃₀H₂₆O₆Br₂) zeigte den Austausch von zwei Brom- gegen zwei Wasserstoff-Atome an. Demnach wurde bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und der anschließenden Acetylierung das gewünschte Dimethylstilben **82** gebildet.

Für die Untersuchung der oxidativen Cyclisierung zum Furofuran 14 mußte zunächst das ungeschützte Dimethylstilben 83, das von *Ernst*^[69] bereits auf anderem Wege erhalten wurde, durch Deacetylierung aus dem Dimethylstilben 82 synthetisiert werden. Als Oxidationsmittel kamen Silberoxid in Chloroform, alkalische Hexacyanoferrat(III)-Lösung oder Luftsauerstoff in alkalischer Lösung in Frage^[12]. Silberoxid wurde ausgewählt, da es ein heterogenes Oxidationsmittel ist, das nicht selbst die Lösung gelb färbt wie das Hexacyanoferrat(III)-Ion und das Dimethylstilben 83 deutlich schneller oxidiert als Luftsauerstoff.



Bei der Oxidation von **83** wird zunächst das Biradikal **84** gebildet, dessen drei π -Systeme einer PM3-Geometrieoptimierung zufolge jeweils orthogonal zueinander stehen. Es kann im Anschluß daran entweder unmittelbar zu **14** cyclisieren oder zunächst das Bis-chinonmethid **15** bilden, das seinerseits eine symmetrieerlaubte [4_s+4_a]-Cycloaddition zu dem Furofuran **14** eingehen kann.

Mechanistisch war nun von Interesse, ob intermediär das Bis-chinonmethid **15** gebildet wird. Dieses Methid zeigt nach einer PM3-Optimierung der Struktur, daß die beiden Molekülhälften eine orthogonale Stellung zueinander einnehmen. Dadurch ist keine durchgängige Konjugation über das gesamte Molekül möglich, die eine blaue Farbe zur Folge hätte. So wurde also angenommen, daß das Bis-chinonmethid **15** eine gelbe Farbe hat, wie dies von den entsprechenden monomeren Chinonmethiden bekannt ist^[70]. Wenn es bei der Oxidation des Dimethylstilbens **83** gebildet würde, müßte demnach in der Nähe des Silberoxids zumindest kurzzeitig eine Gelbfärbung auftreten.

Zur experimentellen Überprüfung dieser These wurde eine Probe des geschützten Stilbens **82** mit methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung deacetyliert. Dabei entstand eine gelbbraun gefärbte Lösung des Naphtholat-Dianions, aus der sich bei Ansäuern mit verdünnter Salzsäure eine gelbliche Substanz abschied. Nach der Extraktion dieser Verbindung mit Chloroform wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen, das die Bildung des Furofurans **14** anzeigte. Somit wurde das Stilben **83** bereits bei der Entschützung oxidiert. Eine möglicherweise auftretende Gelbfärbung durch Bildung des Bis-chinonmethides **15** konnte nicht von der gelben Farbe der Naphtholat-Lösung differenziert werden. Aufgrund der schnellen Oxidierbarkeit und Luftempfindlichkeit des entschützten Stilbens **83** kann deshalb keine Aussage zum Mechanismus der Cyclisierung zum Furofuran **14** gemacht werden.

8. Synthese des Dions 23

8.1. Reaktion von 4-Methoxy-1-naphthol (20) mit Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff

Ein wichtiges Syntheseziel auf dem Weg zu brückenkopfsubstituierten Furofuranen ist 1,2-Bis-(1-hydroxy-4-methoxy-2-naphthyl)-1,2-ethandion (23), das in einer *Friedel-Crafts*-Acylierung aus 4-Methoxy-1-naphthol (20) und Oxalylchlorid zugänglich sein sollte. Das Dion 23 enthält bereits das Kohlenstoff-Grundgerüst der Furofurane, das im Formelschema fett dargestellt ist. Die reaktiven Carbonyl-Gruppen können durch Nucleophile oder Elektrophile modifiziert werden. So sollte es zum Beispiel möglich sein, durch die Reaktion eines geschützten Derivats des Dions 23 mit *Grignard*-Verbindungen wie Methylmagnesiumbromid nach anschließender doppelter Cyclisierung das Furofuran 14 zu erhalten.



Bei der *Friedel-Crafts*-Acylierung ist mit dem Auftreten von Nebenprodukten zu rechnen, die die Ausbeute limitieren. So kann im Aluminiumchlorid ein Chlorid-Ion durch das Naphtholat-Anion unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ersetzt werden, wobei der Komplex **85** gebildet wird. Dieser Komplex kann nun nicht mehr mit Oxalylchlorid reagieren, da aus dem aromatischen System Elektronendichte abgezogen wird, die für eine *Friedel-Crafts*-Acylierung benötigt wird.

Ein anderes Nebenprodukt, das unter Umständen gebildet werden kann, ist 5-Methoxynaphtho[1,2-*b*]furan-2,3-dion (**86**). Dabei wird zunächst das Naphthol **20** in der *ortho*-Position zur Hydroxy-Gruppe von Oxalylchlorid acyliert. Anschließend reagiert die Hydroxy- mit der Carbonsäurechlorid-Gruppe unter Cyclisierung. Eine Schützung der Hydroxy-Gruppe ist jedoch nicht sinnvoll, da diese für die Regioselektivität der Acylierung notwendig ist. Sie hat einen *ortho*-dirigierenden Einfluß auf den Angriff des AlCl₃-Oxalylchlorid-Komplexes. Nach der erfolgten Acylierung wird Aluminium in einem sechsgliedrigen Chelat gebunden.



Die Bildung von **85** kann unterdrückt werden, wenn zunächst der Komplex zwischen Aluminiumchlorid und Oxalylchlorid gebildet wird und erst anschließend das Naphthol **20** zugegeben wird. In diesem Fall ist nur noch wenig freies Aluminiumchlorid in der Reaktionsmischung vorhanden.

Das Dion **23** ist ein wichtiges Zwischenprodukt, das in größeren Mengen benötigt wurde. Deshalb wurden mehrere Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, um die Ausbeute zu optimieren. Ein häufig benutztes Lösungsmittel für *Friedel-Crafts*-Acylierungen ist Schwefelkohlenstoff. Wurde die Reaktion von 4-Methoxy-1-naphthol (**20**) mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in diesem Lösungsmittel durchgeführt, so erhielt man nach der wäßrigen Aufarbeitung die tiefblaue Verbindung **87** in einer Ausbeute von 43 %.



Im EI-Massenspektrum war der Molpeak von **87** bei m/z = 384 sichtbar. Die Hochauflösung dieses Signals ergab C₂₄H₁₆O₅ als wahrscheinliche Summenformel. Der Vergleich dieser Summenformel mit der des Dions **23** (C₂₄H₁₈O₆) zeigte an, daß die blaue Verbindung offenbar aus einer Vorstufe durch Abspaltung von Wasser entstanden war. Da die Substanz sehr schlecht löslich war, konnte lediglich ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen werden. In die-

sem Spektrum, das auf ein unsymmetrisches Molekül hindeutete, waren neben den beiden Singuletts der Methoxy-Gruppen bei $\delta = 4.11$ und 4.10 nur noch Signale im Aromatenbereich sichtbar. Neben Multipletts der Intensität von insgesamt acht Protonen fielen zwei Singuletts bei $\delta = 8.17$ und 8.02 mit der relativen Intensität je eines Protons auf. Diese Protonen konnten sich nicht im benzoiden Ring des Naphthyl-Restes befinden, da sie keine sichtbaren Kopplungen zeigten. Da die Hydroxy-Gruppe des Naphthols **20** den elektrophilen AlCl₃-Oxalylchlorid-Komplex während der *Friedel-Crafts*-Acylierung in die *ortho*-Position dirigiert hatte, bleiben für die beiden nicht-koppelnden Protonen nur noch die 3-Positionen in den beiden Naphthyl-Resten übrig. Die starke Tieffeldverschiebung über $\delta = 8$ war bemerkenswert, da die Signale von Protonen in einem elektronenreichen Aromaten mit zwei Sauerstoff-Substituenten gewöhnlich unter $\delta = 7$ erscheinen. Eine solche Verschiebung konnte nur durch Anisotropieeffekte erklärt werden.

Da kein ¹³C-NMR-Spektrum gemessen werden konnte, erwies es sich als schwierig, die Struktur eindeutig zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden Derivate der blauen Verbindung synthetisiert, um daraus Rückschlüsse auf die Struktur dieser Substanz ziehen zu können. Zunächst wurde versucht, mit Natriumdithionit zu reduzieren. Dabei entstand die farblose Verbindung **88**, die in Lösung und auch als Feststoff bei Kontakt zu Luftsauerstoff wieder zu der blauen Substanz reoxidiert wurde. Dieses Redoxverhalten ließ auf eine chinoide Struktur schließen, die zu einer Leukoverbindung reduziert und anschließend wieder zum chinoiden Farbstoff oxidiert werden konnte.

Im EI-Massenspektrum war der Molpeak der Leukoverbindung **88** bei *m/z* = 386 sichtbar. Der Vergleich dieser Molmasse mit der des blauen Farbstoffs (*m/z* = 384) zeigte an, daß während der Reduktion wie erwartet zwei Wasserstoff-Atome in das Molekül eingebaut wurden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte neben den beiden Singuletts der Methoxy-Gruppen bei δ = 3.93 und 3.76 im Aromatenbereich über δ = 7 die Signale der benzoiden Ringe von zwei unterschiedlichen 1,2,4-substituierter Naphthyl-Resten. Weiterhin waren drei Singuletts bei δ = 6.69, 6.36 und 5.62 zu erkennen, die aufgrund ihrer Intensität und chemischen Verschiebung sp²-hybridisierten Methin-Gruppen zugeordnet wurden. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigte bei δ = 178.7 das Signal einer Carbonyl-Gruppe, die zu einer Säure oder einem Ester gehören mußte. Damit war klar, daß der blaue Farbstoff zwei Carbonyl-Gruppen besaß, von denen nur eine mit Natriumdithionit zu einer Hydroxy-Gruppe reduziert werden konnte. Im Aromatenbereich waren die Signale von zwei unterschiedlichen 1,2,4-substituierten Naphthyl-Resten zu erkennen. Bei höherem Feld erschien neben den beiden Methoxy-Gruppen bei δ = 56.1 und 55.7 bei δ = 47.6 das Signal einer Methin-Gruppe.

Aus diesen Spektren konnte die Struktur nicht direkt abgeleitet werden. Deshalb wurde als weiteres Derivat des blauen Farbstoffs 87 die Leukoverbindung 88 in Dichlormethan mit TBDMS-triflat in Anwesenheit von Collidin als Base silvliert. Das Silvlierungsprodukt 89 zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 614, dessen Hochauflösung C₃₆H₄₆O₅Si₂ als Summenformel wahrscheinlich machte. Der Vergleich dieser Summenformel mit der der Leukoverbindung 88 (C24H18O5) ließ den Schluß zu, daß zwei TBDMS-Reste in das Molekül eingebaut worden waren. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte neben den Signalen von zwei unterschiedlichen 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Resten im Aromatenbereich die Singuletts von zwei Methoxy-Gruppen bei $\delta = 3.98$ und 3.94 sowie im Hochfeld-Bereich unterhalb von $\delta = 1$ die Signale der beiden TBDMS-Gruppen. Das Methin-Proton, das in der Leukoverbindung 88 bei δ = 5.62 erschien, war in dem Silylierungsprodukt 89 nicht mehr zu sehen. Im ¹³C-NMR-Spektrum erschien im Vergleich zur Leukoverbindung **88** das Carbonyl-Signal bei $\delta = 178.7$ und das Methin-Signal bei $\delta = 47.6$ nicht mehr. Dafür waren neben den Signalen der TBDMS-Gruppen ein zusätzliches quartäres Signal bei $\delta = 95.6$ und ein weiteres im Bereich von $\delta = 155 - 135$ sichtbar. Auch in diesem Fall reichten die Informationen nicht aus, um die Struktur eindeutig festzulegen.

Als drittes Derivat des blauen Farbstoffs 87 wurde das reduktive Acetylierungsprodukt 90 synthetisiert. Dazu wurde die blaue Substanz in einem Gemisch aus Acetanhydrid und Pyridin suspendiert, mit Zinkstaub versetzt und so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis die blaue Farbe durch die Reduktion verschwunden war. Anschließend wurde von den festen Bestandteilen abfiltriert und die entstandene Leukoverbindung aus dem Acetylierungsgemisch nach Hydrolyse isoliert. Im EI-Massenspektrum zeigte das Leukoacetat 90 einen Molpeak bei m/z = 428. Eine EI-Hochauflösung ergab C₂₆H₂₀O₆ als wahrscheinliche Summenformel. Der Vergleich dieser Summenformel mit der der Leukoverbindung 88 (C₂₄H₁₈O₅) zeigte an, daß nur ein Acetyl-Rest in das Molekül eingebaut wurde. In den NMR-Spektren bei Raumtemperatur waren bei einigen Signalen aufgrund von dynamischen Effekten im Molekül starke Signalverbreiterungen zu erkennen. Deshalb wurden die Spektren bei 100 °C in [D₂]-1,1,2,2-Tetrachlorethan gemessen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die gleichen Strukturelemente wie das Spektrum der Leukoverbindung 88, zwei 1,2,4-trisubstituierte Naphthyl-Reste im Aromatenbereich, ein Methin-Singulett bei $\delta = 5.26$ sowie bei $\delta = 3.95$ und 3.93 die beiden Singuletts der Methoxy-Gruppen. Dazugekommen war eine Methyl-Gruppe bei $\delta = 2.21$, die zum Acetat-Rest gehören mußte. Das ¹³C-NMR-Spektrum bei 100 °C zeigte nur 24 der erwarteten 26 Signale. Es waren zwei Carbonyl-Signale bei $\delta = 174.4$ und 168.4 zu erkennen, von denen eines zu dem Acetat-Rest und das andere zu einem Ester oder einer Carbonsäure gehören mußte. Das Kohlenstoff-Signal der Methin-Gruppe, deren Proton im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 5.26$ erschien, war bei $\delta = 47.6$ zu sehen. Dieser Wert entsprach exakt der Verschiebung des entsprechenden Methin-Kohlenstoffs in der Leukoverbindung **88**. Diese Strukturinformationen sprachen dafür, daß das reduktive Acetylierungsprodukt **90** das Leukoacetat des blauen Farbstoffs **87** darstellte.

Aus den Spektren der drei Derivate konnten keine eindeutige Strukturen abgeleitet werden. Deshalb wurde der Versuch unternommen, aus dem Silylierungsprodukt **89** und aus dem reduktiven Acetylierungsprodukt **90** Kristalle zu züchten, um die Strukturen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen. Dies gelang im Fall des Acetylierungsproduktes **90**, indem die Verbindung in Dichlormethan gelöst und mit Methanol überschichtet wurde. Das Dichlormethan als leichter flüchtige Komponente verdunstete langsam. Methanol blieb mit den gewachsenen Kristallen zurück. In Abb. 25 ist das Ergebnis der Strukturanalyse zu sehen.



Abb. 25: Struktur des reduktiven Acetylierungsproduktes 90 im Kristall.

Mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse war es nun möglich, die Konstitution des blauen Farbstoffes **87** und der beiden anderen Derivate (**88** und **89**) zu bestimmen.





Der blaue Farbstoff, der als 4',5-Dimethoxy-1'-oxo-3-(1'*H*-2'-naphthyliden)-3*H*-naphtho[1,2*c*]furan-3-on (**87**) identifiziert wurde, enthält ein gekreuzt konjugiertes π -Elektronensystem, das für die Farbigkeit dieser Verbindung verantwortlich ist. Die C=C-Doppelbindung in der Mitte weist eine *E*-Konfiguration auf. Dies kann aus den chemischen Verschiebungen der Protonen an 3'-H und 4-H (δ = 8.17 bzw. 8.02) geschlossen werden. Ein Vergleich der entsprechenden chemischen Verschiebungen der Protonen an C-3 in *ortho*-Chinonmethiden wie **91**, **92** oder **93** (δ = 6.06, 5.97 bzw. 6.36) mit den gemessenen Werten im blauen Farbstoff **87** zeigt eine deutliche Tieffeldverschiebung durch den Anisotropieeffekt der Carbonyl-Gruppen, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft befinden müssen.



Die Abstände der Carbonyl-Sauerstoffe zu den Protonen von 203 und 208 pm (pBP/DN*-Optimierung) sind vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in *Russigs* Blau (41), die bei 200 pm liegen. Die Tieffeldverschiebung bei *Russigs* Blau ($\delta = 8.40$)^[71] tritt dabei noch deutlicher in Erscheinung. Die *Z*-Konfiguration des synthetisierten blauen Farbstoffs wurde als unwahrscheinlich angesehen, da die Tieffeldverschiebung der betrachteten Protonen mit dieser Struktur nicht erklärt werden kann.



Für die Bildung des blauen Farbstoffs **87** sind zwei Mechanismen denkbar. Der erste Weg führt über das intermediär gebildete Dion **23**, das eine Benzilsäure-Umlagerung zu der Carbonsäure **94** eingeht. Anschließend wird unter Abspaltung von Wasser das Lacton gebildet, das unter Bildung von **87** dehydratisiert werden kann.



Benzilsäure-Umlagerungen erfordern wäßrige basische Systeme, da im Zuge der Umlagerung auch der Einbau von Wasser in das Molekül erfolgt. So wurde von *Erdtman*^[72] die Umlagerung von Salicil (**95**) zu Salicilsäure (**96**) beschrieben. Dabei wurde ein mehr als 100facher Überschuß an Natriumhydroxid verwendet.



Diese stark basischen Bedingungen lagen bei der Synthese des blauen Farbstoffs **87** nicht vor. Es war vielmehr wasserfreies Aluminiumchlorid als starke *Lewis*-Säure im Reaktionsgemisch

vorhanden. Die Abwesenheit von Wasser und die sauren Reaktionsbedingungen machten es unwahrscheinlich, daß die Bildung des Farbstoffs über eine Benzilsäure-Umlagerung verläuft. In einem anderen denkbaren Reaktionsweg zum blauen Farbstoff **87** wird zunächst 5-Methoxy-naphtho[1,2-*b*]furan-2,3-dion **86** durch *Friedel-Crafts*-Acylierung und der Reaktion der Hydroxy-Gruppe mit dem Carbonsäurechlorid gebildet. In dieser Dicarbonylverbindung kann Aluminiumchlorid an den Sauerstoff an C-3 koordinieren. Der Kohlenstoff C-3 wird dadurch positiv polarisiert und kann so als Elektrophil mit einem weiteren Molekül 4-Methoxy-1-naphthol (**20**) reagieren. Nach saurer Dehydratisierung unter Ausbildung des chinoiden Systems kann so der blaue Farbstoff **87** entstehen.



Die einzelnen Schritte dieser Sequenz wurden bei Reaktionen anderer aromatischer Verbindungen bereits beschrieben. So setzten *Sargent* und *Stransky*^[73] zunächst Carvacrol (97) mit Oxalylchlorid in Anwesenheit einer katalytischen Menge *N*,*N*-Dimethylaminopyridin um. Der dabei gebildete Ester 98 wurde anschließend in einer intramolekularen *Friedel-Crafts*-Acylierung zu dem Benzofurandion 99 cyclisiert.



Die Reaktion von elektronenreichen Hydroxyaromaten wie Phloroglucin (100) mit Quadratsäure (101) als 1,2-Diketon wurde von *Treibs*^[74] beschrieben. Dabei wurde in siedender 60proz. Essigsäure der rotviolette Farbstoff 102 gebildet.



Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Reaktion vom Naphthol **20** zum blauen Farbstoff **87** wahrscheinlich über die Dicarbonylverbindung **86** verläuft, da alle Reaktionsschritte auf diesem Weg unter sauren Bedingungen ablaufen können.

8.2. Reaktion von 4-Methoxy-1-naphthol (20) mit Oxalylchlorid in Dichlormethan

Die *Friedel-Crafts*-Reaktion in Schwefelkohlenstoff ergab nicht das gewünschte Dion **23**. Deshalb sollte untersucht werden, ob durch die Wahl eines anderen Lösungsmittels der Verlauf der Reaktion so gesteuert werden kann, daß das gewünschte Produkt entsteht. Als Solvens für diesen Versuch wurde Dichlormethan ausgewählt. Die anderen Reaktionsbedingungen entsprachen weitgehend denen der *Friedel-Crafts*-Acylierung in Schwefelkohlenstoff. Nach der wäßrigen Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte ein unpolarer roter Farbstoff ($R_f = 0.71$, CH₂Cl₂) isoliert werden. Im EI-Massenspektrum war der Molpeak dieser Verbindung bei m/z = 402 sichtbar, was zusammen mit dem Ergebnis der Verbrennungsanalyse auf C₂₄H₁₈O₆ als Summenformel hinwies. Das ¹H-NMR-Spektrum, das aufgrund der Symmetrie nur den halben Signalsatz aufwies, zeigte im Aromatenbereich Signale, die einem 1,2,4-

trisubstituierten Naphthyl-Rest zugeordnet werden konnten. Bei $\delta = 3.83$ erschien eine Methoxy-Gruppe und im Tieffeldbereich bei $\delta = 13.05$ das scharfe Singulett einer chelierten Hydroxy-Gruppe, das nach dem H/D-Austausch nicht mehr zu erkennen war. Das ¹³C-NMR-Spektrum wies neben den Signalen des Naphthyl-Restes und der Methoxy-Gruppe bei $\delta = 195.4$ das Signal eines quartären Kohlenstoffs auf, der aufgrund der chemischen Verschiebung zu einer Keto-Gruppe gehören mußte. Aus diesen Überlegungen konnte das Dion

23 als gesuchte Struktur abgeleitet werden.



8.3. Reaktion von 4-Methoxy-1-naphthol (20) mit Oxalylchlorid in Pyridin

Die direkte Synthese des Dions **23** aus dem Naphthol **20** durch *Friedel-Crafts*-Acylierung in Dichlormethan wies einige Nachteile auf. Neben der mäßigen Ausbeute von 35 % mußte zur Reinigung des entstandenen Produktgemisches mehrfach aus verschiedenen Lösungsmitteln (Dichlormethan/Cyclohexan und Dichlormethan/Methanol) umkristallisiert werden. Eine säulenchromatographische Reinigung konnte nicht durchgeführt werden, da das Dion **23** in Dichlormethan nur mäßig löslich war und die unpolaren Nebenprodukte bei der Chromatographie ein ähnliches Laufverhalten zeigten.

Als alternative Methode zur Acylierung in *ortho*-Position zur Hydroxy-Gruppe wurde die *Fries*-Umlagerung^[19] in Betracht gezogen. Diese Umlagerung wird normalerweise zur Synthese von 2-Acetyl-1-hydroxy-aromaten aus Essigsäurearylestern genutzt. Umlagerungen von Oxalsäurediarylestern sind in der chemischen Literatur bislang nicht beschrieben worden.

Zunächst wurde Oxalsäure-bis-(4-methoxy-1-naphthyl)-ester (**28**) aus dem Naphthol **20** durch Veresterung mit Oxalylchlorid in Pyridin synthetisiert. Das entstandene Produkt zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 402. Im ¹H-NMR-Spektrum waren im Aromatenbereich die Signale eines 1,4-disubstituierten Naphthyl-Restes und bei $\delta = 4.05$ das Signal einer Methoxy-Gruppe zu erkennen. Im ¹³C-NMR-Spektrum waren die Signale dieser beiden Strukturelemente und zusätzlich bei $\delta = 156.6$ ein Signal eines quartären Kohlenstoffs zu finden, das der Carboxyl-Gruppe des Esters zugeordnet wurde. Demnach wurde der Diester **28** wie geplant gebildet.

Die *Fries*-Umlagerung verläuft in Anwesenheit von Aluminiumchlorid. Im ersten Versuch wurde vier Stunden in 1,2-Dichlorethan unter Rückfluß erhitzt. Der zweite Versuch fand in Dichlormethan statt, wobei zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde.



In keinem der beiden Fällen konnte nach wäßriger Aufarbeitung das Dion **23** dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden. Die komplexen Produktgemische wurden nicht weiter untersucht, da die Nebenprodukte im Rahmen dieser Arbeit nicht von Interesse waren. Neben der Umlagerung in Anwesenheit von Aluminiumchlorid ist auch noch die Photo-*Fries*-Umlagerung^[75] bekannt, mit der ebenfalls 2-Acetyl-1-hydroxy-aromaten aus Essigsäurearylestern gebildet werden können und die über radikalische Zwischenstufen verläuft^[20]. Diese Methode konnte jedoch im Fall des Oxalsäureesters **28** nicht angewendet werden, da bei der Bestrahlung von aromatischen Oxalsäureestern eine homolytische Bindungsspaltung mit anschließender Eliminierung von CO erfolgt^[76]. Dabei wird das 4-Methoxy-1-napthoxyl-Radikal (**103**) gebildet, das nach Dimerisierung zu *Russigs* Blau (**41**) oxidiert werden kann.



Die Photolyse von **28** wurde mit Hilfe der zweidimensionalen Reaktiv-Dünnschichtchromatographie genauer untersucht. Dazu wurde ein Gemisch aus dem Naphthol **20** und dem Ester **28** auf einer quadratischen DC-Platte in Dichlormethan entwickelt, danach drei Tage im Sonnenlicht liegen gelassen und anschließend in der zweiten Dimension entwickelt. Dabei zeigte sich, daß nach drei Tagen kein Oxalsäurediester **28** mehr nachweisbar war. Stattdessen

wurden als Zerfallsprodukte das Naphthol **20**, das sich aus dem Radikal **103** gebildet hatte, sowie *Russigs* Blau (**41**) identifiziert.

8.4. Synthese geschützter Derivate des Dions 23

Das Dion 23 mußte für *Wittig-* oder *Grignard*-Reaktionen in einer geschützten Form vorliegen. Zu diesem Zweck wurden die Hydroxy-Gruppen auf unterschiedliche Weise geschützt. Eine Schutzgruppe, die sich unter basischen Bedingungen leicht entfernen läßt, ist die Acetat-Gruppe. Diese Gruppe ist zwar nicht stabil gegenüber *Grignard*-Reagenzien, unter den Reaktionsbedingungen der *Wittig*-Reaktion wird sie jedoch nicht abgespalten. Die Acetylierung des Dions 23 erfolgte mit Acetanhydrid/Pyridin. Das Acetylierungsprodukt wies im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 486 auf, was dem erwarteten Einbau von zwei Acetat-Resten in das Molekül entsprach. Die NMR-Spektren zeigten die entsprechenden Signale des geschützten Dions 104.



Im Gegensatz zu der Acetat-Schutzgruppe ist die Methoxy-Gruppe auch unter den Bedingungen der *Grignard*-Reaktion stabil. Die Methylierung des Dions **23** erfolgte im Zweiphasengemisch in Dioxan und 40proz. Natronlauge mit Dimethylsulfat. Das Methylierungsprodukt wies im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 430 auf, was dem Einbau von zwei Methyl-Resten in das Molekül entsprach. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte im Aromatenbereich die Signale eines 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Rings, bei dem das Signal des Protons an C-3 im Vergleich zum Dion **23** um $\Delta \delta = 0.82$ nach tieferem Feld verschoben war. Weiterhin waren bei $\delta = 4.11$ und 3.71 die Singuletts von zwei Methoxy-Gruppen zu erkennen. Im ¹³C-NMR-Spektrum war neben den bereits aufgeführten Strukturelementen das Signal einer Carbonyl-Gruppe bei δ = 192.4 zu sehen. Alle diese Strukturinformationen sprachen für das geschützte Dion **105**.



Im Hinblick auf spätere Versuche zur Silylierung des Dions 23 wurde auch versucht, die Hydroxy-Gruppen mit Methyltriflat zu methylieren. Als Base kann hierbei kein Amin eingesetzt werden, da unter den Reaktionsbedingungen eine Methylierung des Amins erfolgt. Deshalb wurde aus dem Dion 23 zunächst das entsprechende Dikaliumsalz 106 synthetisiert. Dazu wurde eine Suspension des Dions 23 in Methanol mit Kaliumhydroxid versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzer Zeit schlug die Farbe der Suspension von Rot nach Gelb um. Das in Methanol kaum lösliche Salz wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet.



Das Dikaliumsalz **106** wurde anschließend mit Methyltriflat umgesetzt. Bei dieser Reaktion wurde keine Base mehr benötigt, da die Hydroxy-Gruppen bereits in der deprotonierten Form vorlagen. Als Produkt wurde das dimethylgeschützte Dion **105** erhalten. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte eine Ausbeute von 86 % erhalten werden, während bei Methylierung mit Dimethylsulfat das geschützte Dion **105** in einer geringeren Ausbeute (67 %) entstand. Eine andere Schutzgruppe, die leicht entfernt werden kann, ist die *p*-Methoxybenzyl-Gruppe. Sie kann oxidativ mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) oder reduktiv durch Hydrogenolyse abgespalten werden^[77]. Die Einführung der *p*-Methoxybenzyl-Gruppe erfolgte

in Aceton, als Base wurde Kaliumcarbonat verwendet. Das Reaktionsprodukt wies im El-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 642 auf, was dem Einbau von zwei *p*-Methoxybenzyl-Resten in das Molekül entsprach. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die erwarteten Signale des geschützten Dions **107**.



Als weitere Schutzgruppe wurde die 2-Chlorethyl-Gruppe zum Schützen des Dions **23** verwendet. Die 2-Chlorethyl-Gruppe kann durch die Reaktion mit Magnesium in Tetrahydrofuran abgespalten werden^[78]. Dabei insertiert Magnesium zunächst in die C–Cl-Bindung. Anschließend wird in einer β -Eliminierung Ethylen abgespalten und so die Hydroxy-Gruppe wieder freigesetzt. Eine andere Möglichkeit der Entschützung ist die Reaktion mit *n*-Butyllithium oder Kaliumhydroxid-Lösung^[79]. Hierbei wird die 2-Chlorethyl-Gruppe unter Bildung des säurelabilen Vinylethers dehydrohalogeniert. Bei der wäßrigen sauren Aufarbeitung wird dieser Ether unter Freisetzung der Hydroxy-Gruppe gespalten.

Zur Veretherung des Dions **23** wurde das entsprechende Dikaliumsalz **106** in *N*,*N*-Dimethylformamid gelöst und nach der Zugabe von 1-Brom-2-chlorethan bei Raumtemperatur 52 Stunden gerührt. Das Reaktionsprodukt wies im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 527 auf, was dem Einbau von zwei 2-Chlorethyl-Resten in das Molekül entsprach. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte im Aromatenbereich die Signale eines 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Rings, bei dem das Signal des Protons an C-3 im Vergleich zum Dion **23** um $\Delta \delta = 0.73$ nach tieferem Feld verschoben war. Neben dem Singulett der Methoxy-Gruppe bei $\delta = 4.08$ waren bei $\delta = 4.17$ und 3.45 die der Methylen-Tripletts der Schutzgruppe zu erkennen, die mit einer Kopplungskonstanten von ³J = 5.5 Hz untereinander koppelten. Im ¹³C-NMR-Spektrum war neben den bereits aufgeführten Strukturelementen das Signal der Keto-

Gruppe bei δ = 192.5 zu sehen. Aus diesen Überlegungen konnte das geschützte Dion **108** als gesuchte Struktur abgeleitet werden.



Von dem geschützten Dion **108** konnten durch Umkristallisieren in Dichlormethan/Methanol Einkristalle gezüchtet werden, an denen eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt wurde. Die ermittelte Struktur ist in Abb. 26 dargestellt. Die beiden jeweils planaren Molekülhälften sind an der zentralen C–C-Einfachbindung um 81.9° gedreht.



Abb. 26: Struktur des 2-Chlorethyl-geschützten Dions 108 im Kristall.

9. Reaktion des Dions 23 mit Säuren und Folgereaktionen

9.1. Reaktion mit Trifluoressigsäure

Bei Versuchen, das Dion **23** mit starken Säuren wie Perchlorsäure als Katalysator zu acetylieren, fiel auf, daß neben dem Acetylierungsprodukt auch ein tiefroter, schwerlöslicher Farbstoff in kleiner Menge gebildet wurde. Zur genaueren Untersuchung dieses Verhaltens wurde das Dion **23** in Trifluoressigsäure suspendiert und 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wäßrig aufgearbeitet.

Im EI-Massenspektrum war der Molpeak des roten Farbstoffs bei m/z = 384 sichtbar. Die Hochauflösung dieses Signals ergab C₂₄H₁₆O₅ als wahrscheinliche Summenformel. Der Vergleich dieser Summenformel mit der des Dions **23** (C₂₄H₁₈O₆) zeigte an, daß bei der Bildung der roten Verbindung in Analogie zu dem blauen Farbstoff **87** ein Wasser-Molekül abgespalten wurde. Im ¹H-NMR-Spektrum waren im Aromatenbereich die Signale von zwei unterschiedlichen 1,2,4-trisubstituierten Naphthalin-Resten zu erkennen. Auffällig war, daß das Proton an C-3 eines solchen Restes mit $\delta = 7.95$ eine deutliche Tieffeldverschiebung aufwies. Die chemische Verschiebung des Protons an C-3 im anderen Naphthyl-Rest lag mit $\delta = 6.90$ im erwarteten Bereich. Die Singuletts der beiden Methoxy-Gruppen waren bei $\delta = 4.07$ und 4.02 zu sehen. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigte im Tieffeldbereich bei $\delta = 187.2$ und 185.4 die Signale von zwei Carbonyl-Gruppen. Weiterhin konnten die im ¹H-NMR-Spektrum bereits identifizierten Strukturelemente bestätigt werden. Die Struktur des roten Farbstoffs wurde mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren als 4',5-Dimethoxy-2-(1'*H*-2'-naphthyliden)-1'-oxo-naphtho[1,2*b*]furan-3-on (**109**) identifiziert. **109** ist mit dem blauen Farbstoff **87** isomer.



109

Die Tieffeldverschiebung des Protonensignals im *o*-chinoiden Ring kann in Analogie zu dem blauen Farbstoff **87** mit Anisotropieeffekten der Carbonyl-Gruppe erklärt werden. Dieses Proton, dessen Singulett bei $\delta = 7.95$ zu erkennen ist, weist einer Geometrieoptimierung mit der Dichtefunktional-Methode pBP/DN* zufolge einen Abstand von 216 pm zum Carbonyl-Sauerstoff auf. Das Singulett des entsprechenden Protons bei $\delta = 6.90$ im benzoiden Ring ist vom Carbonyl-Sauerstoff 306 pm weit entfernt. Durch diesen großen Abstand erscheint das Signal dieses Protons im erwarteten Verschiebungsbereich um $\delta = 7$. So ist im roten Farbstoff **109** lediglich das Signal *eines* Protons tieffeldverschoben, während im blauen Farbstoff **87** *beide* betrachteten Protonen bei tieferem Feld als erwartet absorbieren. Legt man diese Überlegungen zugrunde, so wird deutlich, daß der rote Farbstoff **109** in der Z-Konfiguration vorliegen muß.



Die Absorption dieser beiden Farbstoffe im sichtbaren Wellenlängenbereich ist in Abb. 27 dargestellt.



Abb. 27: Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich des blauen Farbstoffs 87 (dünne Linie) und des roten Farbstoffs 109 (fette Linie) in CHCl₃.

Bei der Reaktion zum roten Farbstoff **109** wird im Dion **23** zunächst unter Bildung des Zwischenproduktes **110** eine Carbonyl-Gruppe protoniert. Die damit verbundene stärkere Polarisierung am Carbonyl-Kohlenstoff führt unter intramolekularer Cyclisierung zu dem Intermediat **111**. Aus diesem kann unter Protonenkatalyse ein Molekül Wasser (im Formelschema fett gedruckt) wie bei **87** abgespalten werden, wobei der rote Farbstoff **109** gebildet wird.



Gießt man beim Aufarbeiten die Trifluoressigsäure-Lösung des roten Farbstoffs **109** zur Ausfällung in Methanol statt in Wasser, so erhält man ein weiteres Produkt in Form eines orangen, feinkristallinen Pulvers.

Im EI-Massenspektrum war der Molpeak dieser Substanz bei m/z = 416 sichtbar. Ein Vergleich dieser Molmasse mit der des roten Farbstoffs **109** (M = 384 g/mol) deutete auf den Einbau eines Moleküls Methanol in die Verbindung hin. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte bei tiefem Feld neben den Signalen von zwei unterschiedlichen 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Resten bei $\delta = 9.14$ ein Singulett, das nach dem D₂O-Austausch verschwand und deshalb zu einer Hydroxy-Gruppe gehören mußte. Bei höherem Feld waren bei $\delta = 3.97$, 3.83 und 3.54 die Singuletts von drei Methoxy-Gruppen zu sehen, von denen die ersten beiden den 4-Methoxy-Gruppen im Naphthyl-Rest zugeordnet wurden. Die dritte Methoxy-Gruppe mußte von dem neu eingebauten Methanol-Molekül stammen. Im ¹³C-NMR-Spektrum war nur noch das Signal *eines* Carbonyl-Kohlenstoffs bei $\delta = 198.3$ zu erkennen. Demnach wurde beim Einbau des Methanol-Moleküls eine Carbonyl-Gruppe in eine Hydroxy-Gruppe umgewandelt. Diese Strukturelemente deuteten auf eine 1,4-Addition an eine α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindung hin. Diese Addition kann zwei Produkte liefern. Bei dem Naphthofuranon **112** erfolgte der Angriff an der *chinoiden* α,β -ungesättigte Carbonyl-Gruppe, während sich das Methanol-Molekül im Fall des Naphthofuranons **113** an die α,β -ungesättigte Carbonyl-Gruppe des Furanon-Rings angelagert hat.



Das Naphthofuranon **113** konnte als Struktur der orangen Substanz ausgeschlossen werden, da hierbei im ¹³C-NMR-Spektrum zwei Signale von Carbonyl-Gruppen auftreten müßten. Beobachtet wurde aber nur *ein* solches Signal. Alle Strukturinformationen deuteten auf das Naphthofuranon **112** hin. Die Bildung des Naphthofuranons **112** ist thermodynamisch begünstigt, da sich im Verlauf der Methanol-Addition ein aromatisches Naphthalin-System ausbildet.



Die protonenkatalysierte Addition von Methanol an den roten Farbstoff **109** kann als Rückreaktion der ebenfalls protonenkatalysierten Wasserabspaltung aus dem Intermediat **111** angesehen werden.

9.2. Nicht-reduktive Folgereaktionen

Als Zwischenprodukt der Synthese unsymmetrisch substituierter Furofurane sollte das Naphthofuranon 114 aus dem ketalischen Naphthofuranon 112 synthetisiert werden. Dazu ließ man 112 in Tetrahydrofuran mit einem Überschuß an Methylmagnesiumchlorid reagieren.



Nach der sauren wäßrigen Aufarbeitung erhielt man ein Gemisch, aus dem zwei unpolare Substanzen ($R_f = 0.39$ und 0.51, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) säulenchromatographisch isoliert werden konnten. Das gelbe Hauptprodukt ($R_f = 0.39$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 400, was im Vergleich zur Molmasse des Edukts **112** (M = 416 g/mol) den Verlust eines Sauerstoff-Atoms im Molekül und damit die Summenformel C₂₅H₂₀O₅ nahelegte. Das ¹H-NMR-Spektrum des Hauptproduktes wies im Aromatenbereich sehr große Ähnlichkeit zum Spektrum des Edukts auf. Bei $\delta = 10.08$ war ein Singulett zu erkennen, das nach dem D₂O-Austausch verschwand und demnach zu einer Hydroxy-Gruppe gehören mußte. Von den drei Methoxy-Singuletts des Eduktes waren im Hauptprodukt nur noch zwei dieser Signale bei $\delta = 3.98$ und 3.93 zu sehen. Dafür erschien bei $\delta = 2.10$ das Singulett einer Methyl-Gruppe. Anhand dieser Hinweise konnte die Struktur des gelben Hauptproduktes als das gewünschte Naphthofuranon **114** abgeleitet werden.

Das farblose, unpolarere Nebenprodukt ($R_f = 0.51$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 414. Eine Hochauflösung dieses Signals ergab als Summenformel C₂₆H₂₂O₅. Ein Vergleich mit der Summenformel des Naphthofuranons **114** (C₂₅H₂₀O₅) wies auf den Einbau einer Methyl-Gruppe hin. Im ¹H-NMR-Spektrum waren im Aromatenbereich die Signale zweier ähnlicher, jedoch nicht identischer 1,2,4-trisubstituierter Naphthyl-Reste zu erkennen. Bei $\delta = 4.05$ erschienen die beiden naphtholischen Methoxy-Gruppen in Form eines Singuletts mit der relativen Intensität von sechs Protonen. Weiterhin waren bei $\delta = 3.75$ und 2.00 zwei Singuletts der relativen Intensität von jeweils drei Protonen zu sehen, von denen das erste einer Methoxy- und das zweite einer Methyl-Gruppe zugeordnet wurde. Die Signale der Protonen im Aromatenbereich zeigten das typische Muster der Naphtho[1,2-*b*]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-*d*]furane. Zusammen mit den anderen Strukturinformationen konnte das Nebenprodukt als 6b,13b-Dihydro-5,12-dimethoxy-6b-methoxy-13bmethyl-naphtho[1,2-*b*]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-*d*]furan (**115**) identifiziert werden, das wie das Furofuran **14** kein photochromes Verhalten zeigt.



Das säurelabile Furofuran **115** ist ein Zwischenprodukt auf dem Weg zum Naphthofuranon **114**. Es bildet sich in einer protonenkatalysierten Wasserabspaltung aus dem Additionsprodukt **116**, das seinerseits durch den nucleophilen Angriff der *Grignard*-Verbindung an den Carbonyl-Kohlenstoff des Naphthofuranons **112** entsteht.



Formal wird also bei dieser Reaktion mit einem *Grignard*-Reagenz eine Methoxy- gegen eine Methyl-Gruppe ausgetauscht.

Neben dem Furofuran **115**, das als Nebenprodukt in kleiner Menge gebildet wurde, sollte das strukturell sehr ähnliche Furofuran **117** aus dem Naphthofuranon **114** synthetisiert werden. Als Silylierungsreagenz wurde das stark elektrophile TBDMS-triflat^[80] benutzt.



Im Silylierungsprodukt war der Molpeak bei m/z = 514 sichtbar. Der Vergleich mit der Molmasse des Naphthofuranons **114** ergab, daß ein TBDMS-Rest in das Molekül eingebaut worden war. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte eine große Ähnlichkeit mit den Signalen des Furofurans **115**. Der einzige Unterschied war, daß das Singulett der Methoxy-Gruppe am Brückenkopf des Furofurans **115** nicht mehr sichtbar war. Dafür erschienen bei $\delta = 0.99$, 0.54 und 0.02 die Signale der TBDMS-Gruppe. Im ¹³C-NMR-Spektrum war kein Carbonylkohlenstoff-Signal zu erkennen. Somit konnte eine Silylierung der phenolischen Hydroxy-Gruppe ausgeschlossen werden, da in diesem Fall eine Carbonyl-Gruppe im Molekül vorhanden gewesen wäre. Unter den Reaktionsbedingungen wurde demnach der Carbonyl-Sauerstoff statt des Sauerstoffs der aromatischen Hydroxy-Gruppe angegriffen und silyliert. Diese beiden Sauerstoff-Atome konkurrieren um den Angriff der TBDMS-Gruppe. Die Ursache für die Reaktion am Carbonyl-Sauerstoff kann entweder elektronischer oder sterischer Natur sein. Eine Dichtefunktional-Berechnung der Ladungen an diesen beiden Atomen sollte Hinweise liefern, ob der Carbonyl-Sauerstoff stärker als der Hydroxy-Sauerstoff negativ polarisiert ist und damit besser mit der elektrophilen Schutzgruppe reagieren kann.

Für die Ladungsberechnung wurden zwei verschiedene Methoden verwendet. Bei dem Elektrostatischen Potential (ESP)^[81] werden die Wechselwirkungen einer positiven Testladung mit der Moleküloberfläche bestimmt und anschließend die Atomladungen daran angepaßt. Mit der Populationsanalyse nach *Mulliken*^[82] wird die Anzahl der Elektronen berechnet, die jedem Atom des Moleküls zugeordnet werden kann. Zunächst wurde die Geometrie des Naphthofuranons **114** mit der pBP/DN*-Methode optimiert. Dabei bevorzugte das Molekül eine Konformation mit einer ausgeprägten Wasserstoffbrücke zwischen dem Proton der Hydroxy-Gruppe und dem Sauerstoff der Carbonyl-Gruppe, wobei sich ein Siebenring-Chelat mit dem Proton zwischen den beiden Sauerstoff-Atomen ausbilden konnte. Die Ladungsberechnung ergab mit der ESP-Methode nahezu identische Werte. Bei der Populationsanalyse nach *Mulliken* wies der Hydroxy-Sauerstoff eine deutlich stärkere negative Polarisierung auf. Demnach blieben als Ursache für die Präferenz des Carbonyl-Sauerstoffs als Angriffspunkt der Schutzgruppe nur noch sterische Gründe übrig.



Abb. 28: Optimierte Struktur des Naphthofuranons 114 und Ladungen der betrachteten Sauerstoff-Atome, berechnet mit der Dichtefunktional-Methode pBP/DN*.

Die Silylierung einer Carbonyl-Gruppe statt einer ebenfalls vorhandenen Hydroxy-Gruppe im Molekül ist nicht ungewöhnlich, wie ein Beispiel von *Winkler*^[83] zeigt. In dieser Arbeit ist die Reaktion des Octahydropentalens **118** mit *tert*.-Butyldimethylsilyltriflat und dem sterisch anspruchsvolleren Triisopropylsilyltriflat beschrieben. Im ersten Fall reagiert die kleinere *tert*.-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe mit der Hydroxy-Gruppe zu dem Octahydropentalen **119**, während im zweiten Fall die sperrigere Triisopropylsilyl-Schutzgruppe den Carbonyl-Sauerstoff elektrophil unter Bildung des 2-Oxa-tricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonans **120** angreift.



9.3. Reduktive Folgereaktionen

Das Furofuran 17 wurde als wichtiges Syntheseziel angesehen, da es das Bindeglied zwischen dem photochromen Furofuran mit Protonen an den Brückenköpfen (8) und dem nicht-photochromen Furofuran mit Methyl-Gruppen an den Brückenköpfen (14) darstellte. Im Rahmen dieser Synthese sollte eine Carbonyl-Gruppe des Dions 23 zu einem sekundären Alkohol reduziert und die andere mit Methylmagnesiumchlorid in einen tertiären Alkohol umgewandelt werden, wobei formal 1,2-Bis-(1-hydroxy-4-methoxy-2-naphthyl)-propan-1,2-diol (121) gebildet wird. Dabei kann entweder zuerst reduziert und danach mit Methylmagnesiumchlorid umgesetzt werden, oder die Reaktionsschritte erfolgen in umgekehrter Reihenfolge. Anschließend wird unter sauren Bedingungen cyclisiert, wobei die Hydroxy-Gruppen protoniert und so in gute Abgangsgruppen umgewandelt werden. Das Problem bei der Cyclisierung unter diesen sauren Bedingungen ist eine mögliche Pinakol-Umlagerung sowie die säurekatalysierte Ringöffnung des alternativ gebildeten Furofurans 17. Nach der Protonierung des Furan-Sauerstoffs unter Ringöffnung (122) stabilisiert sich das Molekül unter Abspaltung des ehemaligen Brückenkopf-Protons zu dem Naphthofuran 123. Somit stellt die saure Cyclisierung zum Furofuran 17 unter Vermeidung der Naphthofuranbildung den schwierigsten Schritt bei dieser Reaktionssequenz dar.



102
Eine weitere Schwierigkeit bei dieser Reaktionssequenz liegt in der mangelnden Steuerbarkeit der Reduktion sowie der *Grignard*-Reaktion. So ist es schwierig, lediglich eine der beiden Carbonyl-Gruppen umzuwandeln und die andere nicht anzugreifen. Deshalb wurde nicht der direkte Weg vom Dion 23 über das Propan-1,2-diol 121 zum Furofuran 17 ausgewählt. Vielmehr wurde das Dion 23 in der Weise modifiziert, daß sich die Carbonyl-Gruppen in ihrer Reaktivität deutlich unterschieden und so eine Differenzierung dieser Gruppen ermöglicht wurde.

In dem aus dem Dion **23** in Trifluoressigsäure gebildeten roten Farbstoff **109** unterscheiden sich die beiden Carbonyl-Gruppen in ihrer Reaktivität deutlich. Die chinoide Carbonyl-Gruppe sollte reaktiver sein, da bei ihrer Reduktion das aromatische π -System im Naphthyl-Rest wieder hergestellt wird. Als selektives Reduktionsmittel erschien Natriumdithionit als geeignet. Es reduziert bei Raumtemperatur Chinone zu den entsprechenden Hydrochinonen^[84] und erst bei Temperaturen über 85 °C Ketone zu sekundären Alkoholen^[85].



Der entstandene Leukofarbstoff **124** kann anschließend mit Methylmagnesiumchlorid zu dem tertiären Alkohol **125** umgesetzt werden, der bei der wäßrigen, sauren Aufarbeitung zum Furofuran **17** cyclisieren sollte.



Eine andere Möglichkeit der Reaktionsführung besteht darin, im ersten Schritt die Methyl-Gruppe in einer *Grignard*-Reaktion einzuführen und erst danach die verbliebene Carbonyl-Gruppe zu reduzieren. Der erste Schritt dieser Reaktionssequenz, die Synthese des Naphthofuranons **114** in einer *Grignard*-Reaktion, wurde bereits auf Seite 98 beschrieben. Die Carbonyl-Gruppe kann mit Natriumborhydrid zu dem sekundären Alkohol **126** reduziert werden, der unter sauren Bedingungen zum Furofuran **17** cyclisieren sollte.



Zunächst wurde die Reaktionssequenz untersucht, bei der der rote Farbstoff **109** zuerst reduziert und anschließend mit Methylmagnesiumchlorid umgesetzt wird. Die Reduktion zu der entsprechenden Leukoverbindung **124** wurde mit Natriumditionit in Dichlormethan/Wasser als Zweiphasengemisch durchgeführt. Bei Kontakt mit Sauerstoff färbte sich die Leukoverbindung **124** in Lösung sowie im festen Zustand wieder rot, was auf die Reoxidation zu **109** zurückzuführen ist. Aus diesem Grund mußte die Hydroxy-Gruppe für die chromatographische Reinigung geschützt werden. Die Schutzgruppe sollte anschließend während der *Grignard*-Reaktion unter Freisetzung der Leukoverbindung **124** wieder abgespalten werden. Die Schützung mit einem Acetat-Rest erfüllte diese Anforderungen.

Die Acetylierung von Hydroxy-Gruppen kann in Acetanhydrid unter sauren (Perchlorsäure) oder basischen Bedingungen (Pyridin) erfolgen. Die Acetylierung der Leukoverbindung **124** unter sauren Bedingungen mit einem Tropfen Perchlorsäure als Katalysator ergab ein Gemisch aus zwei unpolaren Substanzen ($R_f = 0.72$ und 0.60, CH₂Cl₂). Die polarere, blau fluoreszierende Verbindung ($R_f = 0.60$, CH₂Cl₂) zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 470, was dem Einbau von zwei Acetat-Resten in das Molekül entsprach. Damit ergab sich C₂₈H₂₂O₇ als Summenformel. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte im Aromatenbereich die Signale von zwei unterschiedlichen 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Resten, bei $\delta = 4.08$ und 4.06 die Singuletts der beiden Methoxy-Gruppen und bei $\delta = 2.44$ ein Singulett der relativen Intensität von sechs Protonen, das den beiden Acetat-Resten zugeordnet wurde. Die Leuko-

verbindung 124 wies zwei acetylierbare Positionen auf, die Hydroxy- und die Carbonyl-Gruppe. Die Carbonyl-Gruppe konnte in diesem Fall allerdings nur acetyliert werden, wenn eine Enolisierung unter Bildung eines Stilbens erfolgte. Diese Überlegung und die blaue Fluoreszenz, die für Stilbene typisch ist, sprachen für das Diacetat 127 als Struktur.



Die unpolarere Verbindung ($R_f = 0.72$, CH₂Cl₂) zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 428, was dem Einbau nur eines Acetat-Restes in das Molekül entsprach. Im ¹H-NMR-Spektrum waren im Aromatenbereich die Signale der benzoiden Protonen zweier unterschiedlicher 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Reste und zusätzlich drei Singuletts bei $\delta = 7.07$, 6.99 und 6.79 zu sehen, von denen zwei Signale den beiden 3-H in den Naphthyl-Resten zugeordnet wurden. Die Signale der beiden Methoxy-Gruppe erschienen als Singuletts bei $\delta = 4.05$ und 4.02 und die Acetat-Gruppe zeigte bei $\delta = 2.21$ ein Singulett der relativen Intensität von drei Protonen. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigte oberhalb von $\delta = 170$ kein Signal. Deshalb wurde angenommen, daß die Carbonyl-Gruppe der Leukoverbindung 127 acetyliert wurde. Zur exakten Bestimmung der Struktur wurden 2D-NMR-Experimente durchgeführt, aus denen sich das Vorliegen des Furofurans 128 ableiten ließ.



Bei der Bildung des Furofurans **128** unter Protonenkatalyse mit Perchlorsäure wird die Carbonyl-Gruppe der Leukoverbindung **124** zunächst durch das protonierte Acetanhydrid elektrophil unter Acetylierung angegriffen. Die dabei entstehende positive Ladung am Carbonyl-Kohlenstoff kann sich durch den nucleophilen Angriff der benachbarten Hydroxy-Gruppe unter Bildung eines Furofurans stabilisieren. Ist die Hydroxy-Gruppe jedoch schon acetyliert, so ist diese Cyclisierung nicht mehr möglich. In diesem Fall findet eine Stabilisierung durch Abspaltung des α -Protons unter Bildung des Diacetats **127** statt.



Neben der protonenkatalysierten Acetylierung der Leukoverbindung **124** wurde auch die reduktive Acetylierung des roten Farbstoffs **109** durchgeführt. Dabei wurde die Substanz in einem Gemisch aus Acetanhydrid und Pyridin in Anwesenheit von *N*,*N*-Dimethylaminopyridin als Katalysator^[86] suspendiert, Zinkstaub zugegeben und die Suspension bei Raumtemperatur bis zum Verschwinden der roten Farbe gerührt. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Zinkstaubs arbeitete man das Reaktionsgemisch wäßrig auf. Nach der Filtration über Kieselgel konnte als einziges Reaktionsprodukt das bereits identifizierte Diacetat **127** isoliert werden.



Das Diacetat 127 wurde nun mit Methylmagnesiumchlorid umgesetzt. Dabei werden zunächst die beiden Acetat-Gruppen unter Freisetzung des deprotonierten Stilbens 129 abgespalten und anschließend die Carbonyl-Gruppe mit weiteren Äquivalenten Methylmagnesiumchlorid in einen tertiären Alkohol 125 übergeführt. Bei Ansäuern des gebildeten Alkohols sollte die Hydroxy-Gruppe zu einer guten Abgangsgruppe protoniert und in einer intramolekularen Cyclisierung zum gewünschten Furofuran 17 abgespalten werden.







Nach der sauren, wäßrigen Aufarbeitung und anschließender Filtration über Kieselgel konnte eine unpolare, blau fluoreszierende Verbindung ($R_f = 0.83$, CH₂Cl₂) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers isoliert werden, das sich nach einiger Zeit rötlich verfärbte. Die Substanz zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 384. Eine Hochauflösung dieses Signals ergab als Summenformel C25H20O4, was sowohl der Summenformel des Furofurans 17 als auch der des Naphthofurans 123 entsprach. Im ¹H-NMR-Spektrum in [D₆]-Dimethylsulfoxid war bei $\delta = 9.10$ das breite Signal einer Hydroxy-Gruppe zu erkennen, das nach dem H/D-Austausch verschwand. Somit konnte die Struktur des Furofurans 17 für die isolierte Substanz ausgeschlossen werden. Zum Strukturbeweis wurden 2D-NMR-Experimente durchgeführt, aus denen sich das Vorliegen des Naphthofurans 123 ableiten ließ.



Die Tatsache, daß nicht das Furofuran 17, sondern nur das Naphthofuran 123 isoliert werden konnte, deutete auf eine mangelnde Stabilität des Furofurans in saurem Milieu hin. Die Vermeidung der sauren Aufarbeitung der *Grignard*-Reaktion erwies sich jedoch als problematisch, da in diesem Fall das gebildete Magnesiumhydroxid kolloidal in Lösung blieb und so die Extraktion der organischen Reaktionsprodukte erschwerte.

Da auf diesem Weg das Furofuran 17 nicht erhalten werden konnte, sollte versucht werden, aus dem isolierten Naphthofuran 123 ein anderes unsymmetrisches Furofuran zu synthetisieren. Dazu wurde das Naphthofuran 123 in Dimethylsulfoxid gelöst und Jod zugegeben. Ziel war es, daß Jod die zentrale C=C-Doppelbindung unter Bildung des Carbokations 130 elektrophil angreift und anschließend eine Cyclisierung zum Furofuran 131 erfolgt.



Nach der Jodzugabe schieden sich aus der Lösung innerhalb weniger Minuten feine rote Nadeln ab, die aufgrund ihrer kleineren Dichte an der Oberfläche des Lösungsmittels schwammen. Zu dem Reaktionsgemisch wurde Natriumthiosulfat-Lösung zugegeben, der rote Feststoff abfiltriert und getrocknet. Die Farbe der isolierten Verbindung konnte mit der Struktur des gewünschten Furofurans **131** nicht erklärt werden. Demnach mußte bei der Reaktion eine andere Substanz gebildet worden sein. Der rote Farbstoff zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 368. Eine EI-Hochauflösung dieses Signals ergab C₂₄H₁₆O₄ als Summenformel. Ein Vergleich mit der Summenformel des Naphthofurans **123** (C₂₅H₂₀O₄) ergab, daß formal Methan abgespalten wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum des roten Farbstoffs unterscheidet sich von dem des Naphthofurans **123** darin, daß nur noch das Singulett *einer* Methoxy-Gruppe bei $\delta = 4.05$ zu erkennen ist. Weiterhin ist das Singulett des Protons an C-3 eines der beiden Naphthyl-Reste von $\delta = 6.90$ nach 7.38 tieffeldverschoben. Das Verschwinden des Signals einer der beiden Methoxy-Gruppen deutete darauf hin, daß das Naphthofuran **123** durch Jod oxidativ demethyliert und das Hydrochinon zum Naphthochinon oxidiert wurde. Dies erklärt die formale Abspaltung von Methan. Zur Klärung der Struktur des roten Farbstoffs wurden 2D-NMR-Experimente durchgeführt, deren Auswertung allerdings kein eindeutiges Ergebnis lieferte. So konnte weder das Naphthofuran **132** noch das Oxepin **133** mit Sicherheit als die gesuchte Struktur bestätigt werden.



132



132



Die Auswertung der 2D-NMR-Experimente sprach mehr für die Struktur des Naphthofurans 132. Mit dieser Struktur konnte jedoch nicht die Farbigkeit der Verbindung erklärt werden.

Die beiden Ringsysteme sollten aufgrund der sterischen Abstoßung orthogonal zueinander stehen, was eine Konjugation über das gesamte Molekül verhindert. Damit würde die gelbe Farbe des Naphthochinonchromophors zu erwarten sein. Die tiefe Farbigkeit deutete auf ein über das gesamte Molekül ausgedehntes π -System hin, wie es im Oxepin **133** zu beobachten ist. Allerdings sind solche Oxepine nicht planar, sondern schmetterlingsförmig gebogen, wie in der Röntgenstrukturanalyse von Dibenz[*b*,*f*]oxepin **134** gezeigt werden konnte^[87].



Abb. 29: Struktur von Dibenz[*b*,*f*]oxepin 134 im Kristall in der Ansicht von vorn (Mitte) und von der Seite (rechts).

Ein plausibler Mechanismus, mit dem das Naphthofuran **132** in das Oxepin **133** umgelagert werden kann, ist hier dargestellt^[12]. So wird zunächst der Furan-Ring protisch unter Bildung von **135** geöffnet, das sich zu **136** stabilisiert und nach Deprotonierung das Oxepin **133** ergibt.



132

135



Zur endgültigen Bestimmung der Struktur des roten Farbstoffs **132/133** mußte ein Derivat synthetisiert werden, das eine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden Alternativstrukuren ermöglichte. Aus früheren Arbeiten war bekannt, daß 1,4-Naphthochinone wie **137** oder **139** in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit Diazomethan reagieren können. Das primäre Addukt wird anschließend durch Luft, Diazomethan oder Chinon oxidiert und durch überschüssiges Diazomethan zu Indazolchinonen des Typs **140**^[88] methyliert oder durch Abspaltung von Stickstoff in 1a,7a-Dihydro-1*H*-cyclopropa[*b*]naphthyl-2,7-dione wie **141**^[89] umgewandelt.



Da in beiden möglichen Strukturen 1,4-Naphthochinon als Substruktur enthalten war, sollte es nach der Derivatisierung mit Diazomethan möglich sein, mit Hilfe der NMR-Spektroskopie die Konstitution zu bestimmen.



Das farblose Derivat der Diazomethanaddition zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 382. Eine EI-Hochauflösung dieses Signals ergab $C_{25}H_{18}O_4$ als Summenformel. Ein Vergleich mit der Summenformel des roten Farbstoffs ($C_{24}H_{16}O_4$) zeigte an, daß eine Methylen-Gruppe in das Molekül eingebaut worden war. Dies deutete auf die Cyclopropanierung einer Doppelbindung hin.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Derivats zeigte im Aromatenbereich eine große Übereinstimmung mit den Signalen des roten Farbstoffs **132/133**. Allerdings erschien das Singulett im Spektrum des roten Farbstoffes bei $\delta = 7.40$ in dem Derivat nicht mehr. Dies deutete darauf hin, daß die Cyclopropanierung an der benachbarten C=C-Doppelbindung erfolgt war und sich die Hybridisierung des Methin-C-Atoms somit von sp² zu sp³ geändert hatte. Neben den Singuletts der Methoxy-Gruppe bei $\delta = 4.04$ und der Methyl-Gruppe bei $\delta = 2.29$ fielen im Verschiebungsbereich der aliphatischen Protonen drei Doppeldubletts bei $\delta = 3.13$, 2.41 sowie 2.19 auf, die untereinander koppelten. Die genaue Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den entsprechenden Kernen mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie ergab die Struktur des Naphthofurans **142**.



Die eindeutige Bestimmung der Konstitution des Naphthofurans **142** als Produkt der Derivatisierung mit Diazomethan machte es möglich, das Naphthofuran **132** als gesuchte Struktur des roten Farbstoffes zu identifizieren.

Nachdem nun das schmetterlingsförmig gebogene Oxepin **133** als Struktur ausgeschlossen worden war, mußte eine andere Ursache für die rote Farbe des Naphthofurans **132** existieren. Von Radikalen ist bekannt, daß sie meist eine tiefe Farbigkeit aufweisen. Deshalb wurden ESR-Spektren aufgenommen. Wie in Abb. 30 dargestellt ist, konnten tatsächlich Radikale nachgewiesen werden. Im Feststoff bei Raumtemperatur und bei 77 K sowie in Chloroform bei 77 K wurden Signale um g = 2.003 gefunden, die auf Radikale hindeuteten. Zusätzlich erschien im Spektrum des Feststoffs bei 77 K ein schwaches Signal bei g = 2.2376, das auf das Auftreten eines Triplettzustandes hinwies, da das Vorhandensein paramagnetischer Ionen wie Cu²⁺ ausgeschlossen werden konnte.

Der limitierende Faktor der Auflösung bei der Messungen in Chloroform war die geringe Löslichkeit, die durch das Abkühlen auf 77 K noch weiter herabgesetzt wurde. Dies erklärt das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis des Spektrums in Chloroform.



Abb. 30: ESR-Spektren des Naphthofurans 132.

Die bislang nicht erklärbare rote Farbe des Naphthofurans **132** könnte demzufolge auf das Vorhandensein von Radikalen zurückzuführen sein.

Der zweite mögliche Weg zur Synthese des Furofurans 17 ausgehend vom Dion 23 bestand darin, zunächst in einer *Grignard*-Reaktion die Methyl-Gruppe einzuführen, anschließend die verbliebene Carbonyl-Gruppe zu reduzieren und das dabei entstandene Naphthofuran 126 zu cyclisieren.

Als Reduktionsmittel wurde Natriumborhydrid in Methanol ausgewählt, da es im Gegensatz zu Lithiumaluminiumhydrid bei der wäßrigen Aufarbeitung keinen kolloidalen Niederschlag bildet. Dies war bei der anschließenden Extraktion der organischen Produkte von Vorteil. Zur Vermeidung der protonenkatalysierten Umlagerung zum Naphthofuran **123** wurde bei der wäßrigen Aufarbeitung nur schwach angesäuert, um die Hydroxy-Gruppe zu protonieren und so in eine gute Abgangsgruppe umzuwandeln. Unter Wasserabspaltung sollte dann aus **126** das Furofuran **17** gebildet werden.



Das Rohprodukt der Reduktion wurde säulenchromatographisch gereinigt und aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Man erhielt eine unpolare Substanz ($R_f = 0.80$, CH₂Cl₂), die eine ähnliche Polarität wie das Naphthofuran **123** ($R_f = 0.83$, CH₂Cl₂) aufwies, im Gegensatz dazu aber nicht blau fluoreszierte.

Die isolierte Verbindung zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 384. Eine EI-Hochauflösung dieses Signals ergab C₂₅H₂₀O₄ als Summenformel, wie es für das Furofuran 17 zu erwarten war. Die NMR-Spektren wurden zunächst in [D₁]-Chloroform gemessen. Dabei kam es durch Säurespuren im Solvens jedoch zu einer Isomerisierung zum Naphthofuran 123, so daß die Spektren in $[D_6]$ -Benzol bzw. $[D_2]$ -Dichlormethan aufgenommen werden mußten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte im Aromatenbereich die Signale von zwei sehr ähnlichen 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Resten. Bei $\delta = 6.06$ war ein Singulett der relativen Intensität eines Protons zu erkennen. Weiterhin waren drei Singuletts der Intensität von jeweils drei Protonen bei $\delta = 3.46$, 3.45 bzw. 1.80 sichtbar, von denen die beiden erstgenannten als Methoxy-Gruppen und das Signal bei hohem Feld als Methyl-Gruppe interpretiert wurden. Für die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Kernen wurden 2D-NMR-Experimente durchgeführt, aus denen sich das Vorliegen des Furofurans 17 ableiten ließ. Dieses Furofuran war ein wichtiges Syntheseziel, da es das strukturelle Bindeglied zwischen dem photochromen Furofuran 8 und dem nicht-photochromen Furofuran 14 darstellt. Allerdings zeigte es keine photochromen Eigenschaften, sondern lagerte sich in Anwesenheit von Säurespuren, wie sie auch in Chloroform vorkommen, in das Naphthofuran 123 um.

10. Reaktion des Dions 23 mit Grignard-Verbindungen

10.1. Reaktion mit monofunktionellen Grignard-Verbindungen

Wie bereits gezeigt werden konnte, ist das Dion 23 ein geeigneter Ausgangsstoff für die Synthese von unsymmetrischen Furofuranen. Durch Reaktion mit *Grignard*-Verbindungen müßten nun auch symmetrische Furofurane zugänglich sein. Die Reaktion von Methylmagnesiumchlorid mit dem Dion 23 sollte zu dem Furofuran 14 führen. Dabei werden die Carbonyl-Gruppen des Dions 23 durch den nucleophilen Angriff der *Grignard*-Verbindung in tertiäre Hydroxy-Gruppen des Zwischenproduktes 2,3-Bis-(1-hydroxy-4-methoxy-2-naphthyl)-butan-2,3-diol (143) umgewandelt, das bei der sauren wäßrigen Aufarbeitung weiter umgesetzt wird. Allerdings konnte 14 bei der Untersuchung des hydrolysierten Reaktionsgemisches nicht nachgewiesen werden. Stattdessen wurde eine in der gleichen gelbgrünen Farbe wie der Fluoreszenzindikator des Kieselgels fluoreszierende und damit im Chromatogramm unsichtbare gelbe Substanz isoliert, die aufgrund ihrer Molmasse und NMR-Spektren als das bereits beschriebene^[16] 2-Acetyl-4-methoxy-1-naphthol (144) identifiziert werden konnte. Mechanistisch erfolgt dabei vermutlich eine oxidative radikalische Diolspaltung.



10.2. Reaktion mit bifunktionellen Grignard-Verbindungen

Für die Synthese überbrückter Furofurane wie **18** und **19** wurden bifunktionelle *Grignard*-Verbindungen des Typs Br-Mg-(CH₂)_n-Mg-Br verwendet. Dazu mußte das Dion **23** zunächst zu dem Salz **106** deprotoniert werden, da die aciden Protonen der Hydroxy-Gruppen sonst mit der *Grignard*-Verbindung unter Bildung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs reagiert hätten. Zur Vermeidung der oxidativen Spaltung des aus dem Dion intermediär gebildeten 1,2-Diols wurde bei der sauren wäßrigen Aufarbeitung unter Luftausschluß gearbeitet.

Im Fall des Furofurans **18** wurde Br-Mg-(CH₂)₃-Mg-Br eingesetzt. Nach der chromatographischen Trennung des komplexen Reaktionsgemisches erhielt man eine farblose, unpolare Substanz ($R_f = 0.58$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂), die im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 410 zeigte. Eine EI-Hochauflösung dieses Signals ergab C₂₇H₂₂O₄ als wahrscheinliche Summenformel. Das ¹H-NMR-Spektrum wies nur den halben Signalsatz auf, demzufolge mußte das Molekül symmetrisch aufgebaut sein. Das Spektrum zeigte im Aromatenbereich und bei dem Singulett der Methoxy-Gruppe bei $\delta = 4.03$ eine große Übereinstimmung mit den Signalen des offenen, dimethylsubstituierten Furofurans **14**. Im Aliphatenbereich fielen zwei Multipletts der relativen Intensität von vier bzw. zwei Protonen auf, die der überbrückenden *n*-Propyl-Gruppe zugeordnet wurden. Von der Substanz konnten Einkristalle gezüchtet werden, die mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden und dabei die Struktur des Furofurans **18** ergaben.



Abb. 31: Struktur des Furofurans 18 im Kristall.

Die Synthese des Furofurans **19** wurde auf analogem Weg mit Br-Mg-(CH₂)₄-Mg-Br als *Grignard*-Verbindung durchgeführt. Auch hier konnte nach der chromatographischen Tren-

nung des Reaktionsgemisches eine farblose, unpolare Substanz ($R_f = 0.55$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂) isoliert werden. Sie zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 424. Eine EI-Hochauflösung dieses Signals ergab C₂₈H₂₄O₄ als Summenformel, wie es für das Furofuran **18** zu erwarten war. Das ¹H-NMR-Spektrum wies bei den Signalen im Aromatenbereich und bei dem Singulett der Methoxy-Gruppe bei $\delta = 4.05$ eine große Übereinstimmung mit den Signalen des Furofurans **18** auf. Im Aliphatenbereich waren vier Multipletts der relativen Intensität von jeweils zwei Protonen zu erkennen, die der überbrückenden *n*-Butyl-Gruppe zugeordnet wurden. All diese Strukturelemente deuteten auf das Furofuran **19** hin.

Durch Umkristallisieren des Rohproduktes konnte eine weitere Substanz als gelbes, feinkristallines Pulver, das bei 254 nm stark gelb fluoreszierte, isoliert werden. Die Verbindung zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 458. Das ¹H-NMR-Spektrum wies im Aromatenbereich eine große Ähnlichkeit mit dem bereits beschriebenen 2-Acetyl-4-methoxy-1-naphthol (**144**) auf. Im Aliphatenbereich waren bei $\delta = 3.24$ und 1.90 zwei Multipletts der relativen Intensität von jeweils vier Protonen zu erkennen, die der *n*-Butyl-Kette zugeordnet wurden, die während der *Grignard*-Reaktion in das Molekül eingeführt wurde. Diese gelbe Substanz konnte dadurch als das 1,6-Dion **145** identifiziert werden.



Offenbar war es im Verlauf der sauren wäßrigen Aufarbeitung bei dieser Reaktion nicht vollständig gelungen, den Luftkontakt zu unterbinden. Das aus dem 1,2-Dion **106** intermediär gebildete Diol wurde dabei teilweise oxidativ gespalten, wobei das 1,6-Dion **145** entstand, bei dem eine *n*-Butyl-Kette zwischen die beiden Carbonyl-Gruppen eingebaut wurde.

Von dem Furofuran **19** konnten Einkristalle gezüchtet werden, die mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht wurden. Dabei wurde die bereits postulierte Struktur bestätigt.



Abb. 32: Struktur des Furofurans 19 im Kristall.

11. Reaktion des Dions 23 mit Silylschutzgruppen-Reagenzien

11.1. Silylierung mit monofunktionellen Schutzgruppen-Reagenzien

Bei Reaktionen mit metallorganischen Reagenzien werden üblicherweise Substanzen eingesetzt, die keine aciden Protonen mehr enthalten. Dementsprechend müssen die Hydroxy-Gruppen des Dions 23 mit Schutzgruppen versehen werden, die unter basischen Bedingungen stabil sind und sich mit spezifischen Reagenzien leicht wieder abspalten lassen. Silyl-Schutzgruppen erfüllen diese Voraussetzungen. Silylierte Hydroxy-Funktionen sind unter basischen Bedingungen stabil und können unter sauren Bedingungen oder im Neutralen mit Tetrabutylammoniumfluorid entschützt werden. Das Dion 23 sollte sich mit dem reaktiven Silylierungsreagenz TBDMS-triflat in Anwesenheit von Lutidin als Base in Dichlormethan zu dem geschützten Dion 146 umsetzen lassen.



Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches unter Vermeidung von Säurezugabe und Reinigung des entstandenen Produktes durch Umkristallisieren wurde ein farbloser, unpolarer Feststoff ($R_f = 0.76$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂) in einer Ausbeute von 70 % erhalten. Die Substanz wies im EI-Massenspektrum eine Molmasse von m/z = 630 auf, was dem erwarteten Einbau von zwei TBDMS-Resten in das Molekül entsprach. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur den halben Signalsatz, was auf eine Symmetrie innerhalb des Moleküls hindeutete. Im Aromatenbereich erschienen die Signale des 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Restes und bei $\delta = 4.01$ das Singulett der Methoxy-Gruppe. Die Signale der Schutzgruppe waren im Hochfeldbereich bei $\delta = 1.05$ (entsprechend neun *tert.*-Butyl-Protonen), 0.34 und 0.12 (entsprechend jeweils drei Methyl-Protonen) zu erkennen.

Allerdings zeigte sich im ¹³C-NMR-Spektrum kein Signal des Carbonyl-Kohlenstoffs, wie es im Fall des geschützten Dions **146** zu erwarten war. Stattdessen wurde bei dem Vergleich mit

dem Spektrum des dimethylgeschützten Dions **105** ein zusätzliches Signal bei $\delta = 114.9$ gefunden, das nicht zu der eingefügten Schutzgruppe gehörte. Dies machte es unwahrscheinlich, daß die isolierte Substanz die Struktur des TBDMS-geschützten Dions **146** besaß. Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung zeigte das Vorliegen des ketalischen Furofurans **147** an. Mit der Kenntnis dieser Struktur konnte das Signal im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 114.9$ dem ketalischen Brückenkopf-Kohlenstoff zugeordnet werden, der in Abb. 33 mit C12 sowie C12' bezeichnet ist.



Abb. 33: Struktur des Furofurans 147 im Kristall.

Die Moleküle des TBDMS-triflats haben demnach nicht wie im Fall des Methyltriflats (S. 91) die Hydroxy-Funktionen, sondern vielmehr die Carbonyl-Gruppen des Dions **23** elektrophil angegriffen. Die Carbonyl-Sauerstoffe sind entweder besser zugänglich für den sterisch anspruchsvollen TBDMS-Rest als die Hydroxy-Gruppen, oder aber die Silylierung ist die Abfangreaktion des intermediär auftretenden acetalischen Furofurans **148**, das aus dem Dion **23** durch doppelte Cyclisierung unter Protonenübertragung gebildet werden kann.



Als billigere Möglichkeit, die Hydroxy-Gruppen des Dions **23** zu silylieren, wurde die Umsetzung mit TBDMS-chlorid in Gegenwart von Imidazol in *N*,*N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel näher untersucht. Dabei wird zunächst aus TBDMS-chlorid und Imidazol das reaktivere TBDMS-imidazol gebildet, das als eigentliches Silylierungsreagenz betrachtet werden kann^[90]. Allerdings wurde bei dieser Reaktion nicht das Furofuran **147**, sondern eine gelbe, unpolare Substanz ($R_f = 0.74$, CH₂Cl₂) isoliert. Sie wies im EI-Massenspektrum eine Molmasse von m/z = 516 auf, was dem Einbau von einer TBDMS-Gruppe in das Molekül entsprach. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte im Aromatenbereich eine große Übereinstimmung mit den Signalen des bereits beschriebenen Naphthofuranons **112** (vgl. Seite 97) auf, was auf eine sehr ähnliche Grundstruktur hindeutete. Die Singuletts der TBDMS-Schutzgruppe erschienen bei $\delta = 0.89$ (entsprechend neun *tert.*-Butyl-Protonen), 0.03 und -0.01 (entsprechend jeweils drei Methyl-Protonen). Für die endgültige Bestimmung der Struktur und die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Kernen wurden 2D-NMR-Experimente durchgeführt, aus denen sich das Vorliegen des Naphthofuranons **149** ableiten ließ.



Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte die vermutete Struktur des Naphthofuranons **149** (Abb. 34). Das Hydroxy-Proton ist zwischen dem Hydroxy- und dem Carbonyl-Sauerstoff in einem siebengliedrigen Ring cheliert, woraus die scharfe Signalform und die Tieffeld-verschiebung ($\delta = 9.06$) dieses Protons im ¹H-NMR-Spektrum resultiert.



Abb. 34: Struktur des Naphthofuranons 149 im Kristall.

Das Naphthofuranon 149 stellt ein mögliches Intermediat dar, das bei der Reaktion des Dions 23 mit TBDMS-triflat zum ketalischen Furofuran 147 durchlaufen wird. Im Experiment konnte 149 mit TBDMS-triflat in Anwesenheit von Lutidin zu dem Furofuran 147 cyclisiert und isoliert werden.



11.2. Silylierung mit bifunktionellen Schutzgruppen-Reagenzien

Neben monofunktionellen Silyl-Schutzgruppen wurde das Dion **23** auch mit 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxan (TIPDSCl₂) umgesetzt. Dieses Silylierungsreagenz wird üblicherweise zur gleichzeitigen Schützung von zwei räumlich benachbarten Hydroxy-Gruppen in der Zuckerchemie verwendet^[91]. Das Syntheseziel bestand darin, die beiden Carbonyl-Sauerstoffe zu silylieren und nach doppelter Cyclisierung ein ketalisches Furofuran zu erhalten, dessen Brückenköpfe durch eine zusätzliche Kette miteinander verbunden sind.

Die Reaktion wurde in *N*,*N*-Dimethylformamid mit Imidazol als Base durchgeführt. Nach wäßriger Aufarbeitung erhielt man ein Rohprodukt, das aus drei Substanzen ($R_f = 0.77$, 0.52 und 0.44, *n*-Pentan/CH₂Cl₂) bestand. Mit Hilfe der Säulenchromatographie konnten die einzelnen Komponenten aufgetrennt und näher untersucht werden.

Die farblose unpolarste Komponente ($R_f = 0.77$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂) zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 644, was dem Einbau der TIPDS-Gruppe in das Molekül entsprach. Das ¹H-NMR-Spektrum wies im Aromatenbereich eine sehr große Ähnlichkeit mit den Signalen des bereits identifizierten ketalischen Furofurans **147** (vgl. S. 120) auf. Das Singulett der Methoxy-Gruppe erschien bei $\delta = 4.02$. Die Signale der Isopropyl-Gruppen zwischen $\delta = 1.16$ und 0.82 in Form eines komplexen Multipletts entsprachen in ihrer relativen Intensität 28 Protonen. Alle diese Strukturinformationen sprachen für das überbrückte ketalische Furofuran **150**, das allerdings keine photochromen Eigenschaften aufwies.



Diese Struktur konnte nach der Auswertung der Röntgenstrukturanalyse an gezüchteten Einkristallen des Furofurans **150** bestätigt werden (Abb. 35).



Abb. 35: Struktur des ketalischen Furofurans 150 im Kristall.

Die mittelpolare, beige Komponente ($R_f = 0.52$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂) wies - ebenso wie das Furofuran **150** - im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei *m/z* = 644 auf. Demnach konnte hier eine isomere Struktur angenommen werden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte den vollen Signalsatz. Das Molekül konnte somit nicht symmetrisch sein. Im Aromatenbereich traten die Signale von zwei unterschiedlichen 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Resten auf. Neben den Singuletts der beiden Methoxy-Gruppen bei δ = 3.99 und 3.93 waren nur noch die Signale der Isopropyl-Gruppen zwischen 1.63 und 0.72 in Form eines komplexen Multipletts mit einer relativen Intensität von 28 Protonen sichtbar. Im ¹³C-NMR-Spektrum erschien bei δ = 197.8 das Signal eines Carbonyl-Kohlenstoffs. Diese Informationen deuteten auf das Naphthofuranon **151** hin.



Die endgültige Strukturbestätigung des Naphthofuranons **151** gelang mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse (s. Abb. 36).



Abb. 36: Struktur des Naphthofuranons 151 im Kristall.

Die unpolarste, orange Verbindung ($R_f = 0.44$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂) zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 514, was dem Einbau einer Diisopropylsilyl-Gruppe in das Molekül entsprach. Der volle Signalsatz im ¹H-NMR-Spektrum wies auf ein unsymmetrisches Molekül hin. Im Aromatenbereich traten die Signale von zwei unterschiedlichen 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Resten auf. Neben den Singuletts der beiden Methoxy-Gruppen bei $\delta = 4.04$ und 3.69 waren nur noch die Signale der Isopropyl-Gruppen zwischen $\delta = 1.40$ und 1.12 in Form eines komplexen Multipletts mit einer relativen Intensität von 14 Protonen sichtbar. Im ¹³C-NMR-Spektrum erschien bei $\delta = 197.3$ das Signal eines Carbonyl-Kohlenstoffs. Zur endgültigen Strukturaufklärung und zum Zweck der Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Kernen wurden 2D-NMR-Experimente durchgeführt, aus denen sich das Vorliegen des Naphthofuranons **152** ableiten ließ.



Beim Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der strukturell sehr ähnlichen Naphthofuranone **151** und **152** fiel auf, daß sich die Signale der Protonen in der Mitte des Moleküls deutlich unterschieden. Dies traf auf die Methoxy-Gruppen in dem Betreich um $\delta = 4$ und auf die Singuletts der in Abb. 37 fett gezeichneten Protonen zu. Die chemischen Verschiebungen der beiden fett gezeichneten Protonen unterscheiden sich um $\Delta \delta = 1.12$, was wahrscheinlich durch Anisotropieeffekte der Carbonyl-Gruppe verursacht wird. Aufgrund des zentralen Spirozentrums sind die beiden Molekülhälften gegeneinander verdreht, wodurch das Proton in die räumliche Nähe der Carbonyl-Gruppe kommt.



Abb. 37: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Naphthofuranone 151 und 152 in CDCl₃.

Mechanistisch verläuft die doppelte Cyclisierung über das Naphthofuranon **153** als Zwischenstufe, das in Analogie zum Naphthofuranon **149** (vgl. S. 121) durch Silylierung der CarbonylGruppe und Cyclisierung zum Furanon gebildet wird. Im nächsten Reaktionsschritt kann nun der verbliebene Carbonyl-Sauerstoff das noch freie reaktive Ende des Silylierungsreagenzes nucleophil angreifen und es erfolgt eine Cyclisierung zum überbrückten Furofuran 150, wie es im folgenden Formelschema mit blauer Farbe dargestellt ist. Diese Reaktion konkurriert mit dem nucleophilen Angriff der Hydroxy-Gruppe, die ebenfalls mit dem freien reaktiven Ende der Schutzgruppe reagieren kann. Bei diesem mit roter Farbe gekennzeichneten Reaktionsverlauf wird das Naphthofuranon 151 gebildet. Reagiert die Hydroxy-Gruppe hingegen an dem mit einem Stern markierten Silicium-Atom, das aufgrund des Fehlens einer guten Abgangsgruppe gegenüber einem nucleophilen Angriff eigentlich stabil sein sollte, so resultiert das grün gezeichnete Naphthofuranon 152.



23



150 (47 %)





152 (15 %)

11.3. Folgereaktionen

Von den aufgeführten Silylierungsprodukten des Dions 23 wurde das Naphthofuranon 149 ausgewählt, um weitere Furofurane zu synthetisieren, die an den Brückenköpfen C-Substituenten tragen. Die C-Fragmente sollten mit Hilfe einer *Grignard*-Reaktion eingefügt werden. Zunächst bestand das Syntheseziel in dem Naphthofuran 154, bei dem nur eine der beiden ursprünglichen Carbonyl-Gruppen des Dions 23 reagiert, da die andere ketalisch geschützt mit der TBDMS-Schutzgruppe vorliegt. Der dabei intermediär auftretende tertiäre Alkohol sollte bei der wäßrigen Aufarbeitung unter Bildung des Alkens Wasser eliminieren.



Die Grignard-Reaktion wurde mit Methylmagnesiumiodid in Diethylether durchgeführt. Nach der sauren wäßrigen Aufarbeitung und anschließender chromatographischer Reinigung konnte eine mittelpolare, orange Substanz ($R_f = 0.58$, CH₂Cl₂) in einer Ausbeute von 22 % isoliert werden. Schon die Farbe deutete darauf hin, daß nicht das gewünschte Naphthofuran 154 gebildet worden sein konnte, von dem aufgrund des fehlenden Chromophors keine Farbigkeit zu erwarten war. Dies konnte auch durch das EI-Massenspektrum bestätigt werden, in dem die orange Verbindung einen Molpeak bei m/z = 500 aufwies. Eine Hochauflösung dieses Signals ergab C₂₉H₂₈O₆Si als wahrscheinliche Summenformel. Ein Vergleich mit jener des eingesetzten Naphthofuranons 149 (C₃₀H₃₂O₆Si) zeigte, daß formal Methan abgespalten worden war. Im ¹H-NMR-Spektrum waren im Aromatenbereich die Signale von zwei unterschiedlichen 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Resten zu erkennen. Von den ursprünglich zwei Methoxy-Gruppen des Naphthofurans 149 war nur noch eine vorhanden, deren Singulett bei $\delta = 4.04$ erschien. Die TBDMS-Schutzgruppe war bei der sauren wäßrigen Aufarbeitung nicht abgespalten worden, wie die entsprechenden Signale bei $\delta = 0.95, 0.07$ sowie -0.17 bewiesen. Das acide Proton der Hydroxy-Gruppe konnte nicht mehr beobachtet werden, was allerdings keinen zwingenden Beweis für seine Abwesenheit darstellte. Da jedoch alle vorliegenden 28 Protonen der orangen Verbindung mit den oben genannten Strukturelementen verteilt waren, konnte auf diese Weise das Vorhandensein des aciden Protons ausgeschlossen werden. Es mußte demnach zusammen mit einer Methyl-Gruppe abgespalten worden sein. Dies deutete auf eine Etherspaltung der Methoxy-Gruppe mit anschließender Oxidation zum Naphthochinon hin. Zur endgültigen Konstitutionsaufklärung wurden 2D-NMR-Experimente durchgeführt, aus denen sich die Struktur des Naphthofuranons **155** ableiten ließ.



Die Etherspaltung der Methoxy-Gruppe war in dieser Form nicht erwartet worden. In der Literatur wurden einige solcher Reaktionen beschrieben, die üblicherweise allerdings Temperaturen über 100 °C erfordern. So erhielten *Hewgill et al.*^[92] bei der selektiven Etherspaltung des Bibenzyl-Derivats **156** die Dihydroxy-Verbindung **157** in einer Ausbeute von 45 %.



Zur Klärung der Frage, ob das Naphthofuranon **149** dieses Verhalten auch mit anderen *Grignard*-Reagenzien zeigt, wurde in einem weiteren Versuch statt des oben verwendeten Methylmagnesium*iodids* Methylmagnesium*chlorid* in Tetrahydrofuran benutzt. Hierbei deutete sich schon bei der Aufarbeitung an, daß andere Produkte gebildet wurden, da sich das Reaktionsgemisch während der sauren wäßrigen Aufarbeitung rotviolett verfärbte. In der Annahme, daß sich unter den gebildeten Produkten auch säurelabile Naphthole wie zum Beispiel das Naphthofuranon **154** befanden, wurde das bei der Dichlormethan-Extraktion aus der sauren wäßrigen Phase extrahierte Gemisch aus unpolaren Komponenten mit Acetanhydrid, Pyridin und *N*,*N*-Dimethylaminopyridin als Katalysator^[86] acetyliert. Die erhaltenen Substanzen erwiesen sich als ausreichend stabil, so daß das Stoffgemisch chromatographisch getrennt

werden konnte. Dabei wurden zwei farblose, unpolare ($R_f = 0.83$ und 0.79, CH₂Cl₂) und zwei mittelpolare ($R_f = 0.67$ und 0.62, CH₂Cl₂) Substanzen isoliert, von denen die erste farblos war und die zweite eine blauviolette Farbe aufwies. Da die Möglichkeit bestand, daß nicht alle Substanzen acetyliert worden waren, wurden nach der Säulenchromatographie die am Kieselgel zurückgehaltenen polaren Verbindungen mit Methanol eluiert und nach dem Eindampfen mit Methyliodid in Anwesenheit von Natriumhydrid als Base in Tetrahydrofuran methyliert. Im Anschluß an die wäßrige Aufarbeitung des Methylierungsgemisches erfolgte die chromatographische Reinigung, bei der eine weitere unpolare, farblose Verbindung ($R_f = 0.80$, CH₂Cl₂) erhalten wurde.

Die unpolarste Verbindung ($R_f = 0.83$, CH₂Cl₂) im nicht methylierten Acetat-Gemisch zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 572, dessen Hochauflösung mit der Summenformel C₃₄H₄₀O₆Si in Übereinstimmung zu bringen war. Das ¹H-NMR-Spektrum wies nur den halben Signalsatz auf, was auf ein symmetrisches Molekül hindeutete. Im Aromatenbereich waren die Signale des 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Restes und bei $\delta = 3.96$ das Singulett der Methoxy-Gruppe zu sehen. Aus der angenommenen Summenformel war erkennbar, daß die TBDMS-Gruppe des Edukts **149** noch im Molekül vorhanden sein mußte. Zu dieser Gruppe gehörten die Singuletts bei $\delta = 1.18$ (*tert.*-Butyl) und 0.37 (2 × Methyl). Es verblieben zwei Singuletts bei $\delta = 2.14$ und 1.53 mit den relativen Intensitäten von drei bzw. sechs Protonen, die nicht ohne weitere Untersuchungen zugeordnet werden konnten. Nach entsprechenden 2D-NMR-Experimenten zur Konstitutionsbestimmung konnte das Orthoacetat **158** als gesuchte Struktur verifiziert werden.



158

Diese Verbindung ließ sich sehr leicht in Form von farblosen Prismen kristallisieren. So konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, welche die bereits bestimmte Struktur bestätigte (Abb. 38).



Abb. 38: Struktur des Orthoacetats 158 im Kristall.

Die zweite unpolare Substanz ($R_f = 0.79$, CH₂Cl₂) konnte anhand ihres ¹H-NMR-Spektrums und des Laufverhaltens im Dünnschichtchromatogramm als das bereits beschriebene Furofuran **14** identifiziert werden.

Die farblose, mittelpolare Verbindung ($R_f = 0.67$, CH_2Cl_2) zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 440. Im ¹H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur deuteten breite Signale auf dynamische Effekte hin. Ein ¹H-NMR-Experiment in [D₂]-1,1,2,2-Tetrachlorethan bei 100 °C lieferte ein Spektrum mit scharfen Signalen (Abb. 39).



Abb. 39: ¹H-NMR-Spektrum des Naphthofurans 48 bei Raumtemperatur (unten, in CDCl₃, 300 MHz) und bei 100 °C (oben, in [D₂]-1,1,2,2-Tetrachlorethan, 300 MHz).

Im Aromatenbereich waren die Signale von zwei unterschiedlichen 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Resten zu erkennen. Bei $\delta = 5.44$ und 4.83 erschienen zwei Singuletts mit der relativen Intensität je eines Protons, die auf ein terminales Alken hindeuteten. Neben den beiden Singuletts der Methoxy-Gruppen bei $\delta = 4.08$ und 4.06 waren die Singuletts von zwei Methyl-Gruppen bei $\delta = 2.10$ und 1.79 sichtbar. Im ¹³C-NMR-Spektrum machte es das Signal einer Carbonyl-Gruppe bei $\delta = 167.7$ wahrscheinlich, daß das Molekül einen Acetat-Rest enthielt, zu dem auch eine der beiden Methyl-Gruppen gehören mußte, deren Signale bei hohem Feld zu sehen waren. Zur Aufklärung der Konstitution wurden 2D-NMR-Experimente bei 100 °C durchgeführt. Allerdings wurden aus den Fernkopplungen über mehr als eine Bindung (HMBC-Spektrum) keine auswertbaren Ergebnisse erhalten, da die Meßzeit aufgrund der thermischen Belastung des NMR-Spektrometers begrenzt werden mußte. So konnte nur das C-H-Korrelationsspektrum (HMQC) ausgewertet werden. Die Vermutung, daß die Singuletts bei $\delta = 5.44$ und 4.83 zu der terminalen Methylen-Gruppe eines Alkens gehörten, wurde bestätigt, da beide Protonen mit demselben Kohlenstoff-Atom koppelten. Aus den aufgeführten Strukturelementen wurde die Konstitution des bereits auf S. 31 erwähnten Naphthofurans 48 als wahrscheinlich abgeleitet.



Die farblose, unpolare Substanz ($R_f = 0.80$, CH₂Cl₂), die durch Methylierung der mit Methanol eluierten polaren Nebenprodukte erhalten wurde, wies im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 412 auf. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte eine große Ähnlichkeit zu dem Spektrum des zuvor identifizierten Naphthofurans **48**, wie es in Abb. 40 dargestellt ist. Der einzige Unterschied bestand darin, daß das breite Singulett des Naphthofurans **48** bei $\delta = 1.79$, welches der Methyl-Gruppe des Acetat-Restes zugeordnet wurde, nicht mehr vorhanden war und daß dafür das Singulett einer Methoxy-Gruppe bei $\delta = 3.67$ erschien. Dies und die Molmasse sprachen dafür, daß hier kein acetatgeschütztes, sondern das entsprechende methylgeschützte Naphthofuran **159** vorlag. Da im Fall des acetatgeschützten Naphthofurans **48** aufgrund der dynamischen Effekte die Konstitution nicht mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten bestimmt werden konnte, wurden diese mit dem methylgeschützten Naphthofurans **159** durchgeführt und ausgewertet. Dabei zeigte sich, daß die vermutete Struktur des Naphthofurans **159** richtig war. Somit war die Struktur von **48** indirekt bewiesen worden.



159



Abb. 40: ¹H-NMR-Spektren der Naphthofurane 159 bei Raumtemperatur (unten, in CDCl₃, 200 MHz) und 48 bei 100 °C (oben, in [D₂]-1,1,2,2-Tetrachlorethan, 300 MHz).

Die fünfte Substanz, die im Rahmen dieser Synthese isoliert wurde, war ein mittelpolarer, blauvioletter Farbstoff (R_f = 0.62, CH₂Cl₂), der sich erst im Verlauf der wäßrigen Aufarbeitung nach der *Grignard*-Reaktion bildete. Dabei konnte es sich entweder um eine durch Luftsauerstoff hervorgerufene Oxidation oder um eine Folgereaktion im protischen Medium handeln. Der Farbstoff zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 398, was zusammen mit dem Ergebnis der Verbrennungsanalyse auf eine Summenformel von C₂₆H₂₂O₄ schließen ließ. Im ¹H-NMR-Spektrum waren im Aromatenbereich die Signale zweier unterschiedlicher 1,2,4-trisubstituierter Naphthyl-Reste zu sehen, bei denen sich die Singulett-Signale der beiden Protonen in 3-Position mit den chemischen Verschiebungen δ = 7.45 und 6.74 deutlich unterschieden. Die Signale der beiden Methoxy-Gruppen erschienen bei δ = 4.01 und 3.97. Bei δ = 2.03 wurde ein Singulett mit der relativen Intensität von sechs Protonen beobachtet. Dieses Signal wurde zwei magnetisch und chemisch äquivalenten Methyl-Gruppen zugeordnet. Zur Konstitutionsermittlung wurden 2D-NMR-Experimente durchgeführt, deren Auswertung allerdings kein eindeutiges Ergebnis lieferte. So konnte entweder das Naphthofuran **160** oder das isomere Naphthofuran **161** gebildet worden sein.



Für die Struktur des Naphthofurans **160** sprach die chemische Verschiebung des Kohlenstoff-Atoms, an dem die beiden Methyl-Gruppen gebunden waren. Bei einem Wert von $\delta = 97.0$ erschien es wahrscheinlich, daß sich direkt neben diesem Atom ein Sauerstoff-Atom befindet, das die entsprechende Tieffeldverschiebung bewirkt.

Der endgültige Beweis der Struktur konnte durch den sauren Abbau des Orthoesters **158**, dessen Konstitution mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt war, geführt werden. Wurde zu einer Lösung von **158** in Dichlormethan Trifluoressigsäure zugegeben, so färbte sich die Lösung augenblicklich tiefblau und nach der wäßrigen Aufarbeitung konnte das Naphthofuran **160** in einer Ausbeute von 91 % isoliert werden. Zunächst wurden dabei der Orthoester und die TBDMS-Gruppe durch die Säure abgespalten. Anschließend erfolgte die Protonierung der isolierten Hydroxy-Gruppe in dem Tetraol **162**, das in einer intramolekularen Substitution zu dem Dihydroxynaphthofuran **160** gebildet wurde.



163

OCH₃

OCH₃

160

OCH₃

OCH₃

Das blaue Naphthofuran **160** ist strukturell eng verwandt mit dem ebenfalls blauen Naphthofuranon **87**, von dem es sich lediglich durch den Austausch des Sauerstoff-Atoms der Estercarbonyl-Gruppe gegen zwei Methyl-Gruppen unterscheidet. Von beiden Farbstoffen wurden UV-Spektren aufgenommen, deren molare Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge für den Bereich des sichtbaren Lichts in Abb. 41 dargestellt sind. Das Naphthofuranon **87** weist ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda = 609$ nm (lg $\varepsilon = 4.07$) und eine Schulter bei $\lambda = 526$ nm auf. Im Naphthofuran **160** liegt das längstwellige Absorptionsmaximum bei $\lambda = 562$ nm (lg $\varepsilon = 4.37$) und ist damit sowohl hypsochrom als auch hyperchrom verschoben.



Abb. 41: Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich des Naphthofuranons 87 (dünne Linie) und des Naphthofurans 160 (fette Linie) in CHCl₃.

Nach Aufklärung der Konstitution des Naphthofurans **160** wurde zur Bestimmung der Konfiguration an der Doppelbindung ein NOESY-Spektrum aufgenommen, aus dem Informationen über benachbarte Protonen bis zu einem Abstand von etwa 500 pm um ein Referenz-Proton herum erhalten werden können. Dabei wurden lediglich jene Kopplungen betrachtet, die die Mitte des Moleküls betrafen. Mit der DFT-Methode pBP/DN* wurden die Strukturen der beiden Konfigurationsisomeren optimiert und die Abstände der miteinander koppelnden Protonen bestimmt. Der NOE-Effekt ist der sechsten Potenz des Kernabstandes umgekehrt proportional. Wurde also eine Kopplung zwischen zwei Protonen beobachtet, die nach der Geometrieoptimierung eine deutlich größere Entfernung als 500 pm aufwiesen, so mußte das Molekül in der anderen Konfiguration vorliegen.



Die Auswertung des NOESY-Spektrums zeigte keine eindeutige Präferenz für eine einzige Konfiguration. Vielmehr gab es Hinweise dafür, daß in Lösung beide Konfigurationen vorlagen. Gegen ein stabiles Isomerengemisch sprach das ¹H-NMR-Spektrum, welches nicht die Signale von zwei Isomeren aufwies. Also mußte die Isomerisierung sehr schnell auf der NMR-Zeitskala ablaufen, woraus eine mittlere Verschiebung der Protonen resultierte.

Eine thermische Isomerisierung kann nur über die Rotation um die C=C-Doppelbindung erfolgen. Dies erfordert die vollständige Entkopplung dieser Bindung unter Ausbildung des atropen Biradikals **164**, bei dem die Spins beider Molekülhälften voneinander unabhängig sind. Das Biradikal **164** weist einen zentralen Torsionswinkel von 90° auf und kann sowohl in das (*Z*)- als auch in das (*E*)-Isomer durch Rotation übergeführt werden.



Hat das Radikal eine genügend hohe Lebensdauer, ist also eine echte Zwischenstufe der Isomerisierung, so kann es mit Hilfe der ESR-Spektroskopie charakterisiert werden. Im Falle des Naphthofurans **160** zeigten die Spektren (Abb. 42) bei Raumtemperatur sowohl im Feststoff als auch gelöst in Chloroform ein Signal bei g = 2.0033, wie man es für ein Singulett-Biradikal mit vollständig entkoppelten Spinsystemen erwartet. Kühlte man die in Chloroform gelöste Probe auf 77 K ab, so erschien ein weiteres Signal bei g = 2.0112, das eher auf einen Triplettzustand hinwies. Dies deutet darauf hin, daß bei tiefen Temperaturen eine Spinumkehr eintritt, weil dabei die Zwischenstufe des Singulett-Biradikals höher besetzt ist und daher der S \rightarrow T- Übergang häufiger wird.



Abb. 42: ESR-Spektren des Naphthofurans 160.

Die Doppelbindungsisomerisierung von **160** läuft als thermische Reaktion ab. Das bedeutet, daß bei der Drehung um die zentrale C=C-Doppelbindung eine Zunahme der Bindungslänge zu erwarten ist, bis bei einem Torsionswinkel von 90 ° formal eine Einfachbindung vorliegt und ein Singulett-Biradikal (atropes Biradikal) entstanden ist. Thermische Isomerisierungen von Doppelbindungen treten gewöhnlich erst bei höheren Temperaturen auf. Die bei **160** beobachtete rasche Reaktion deutet damit auf Aktivierungsenergien um 70 kJ/mol oder weniger hin.
Der Energieverlauf der Rotation der beiden planar fixierten Molekülhälften von **160** um die zentrale Bindung im UHF-Grundzustand (PM3) ist in Abb. 43 dargestellt. Dabei wurden die Schweratome der Ringsysteme in beiden Molekülhälften von der Optimierung der Torsionswinkel ausgeschlossen, um sicherzustellen, daß die beiden Ringsysteme immer planar bleiben. Nach der UHF-Rechnung, mit der biradikaloide Zustände besser als mit der RHF-Methode beschrieben werden, beträgt die Rotationsbarriere 28 kJ/mol.



Abb. 43: PM3-Energieverlauf bei der Rotation der beiden planaren Molekülhälften des Naphthofurans 160 nach der UHF-Methode.

Ein ähnliches Isomerisierungsverhalten wurde an 4,4'-Binaphthyliden-1,1'-dionen des Typs **165** bereits beschrieben^[93]. Die Isomerisierung verläuft auch hierbei über die Zwischenstufe des atropen Biradikals **166**, das mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.



Das Auftreten von Radikalen im Falle des blauen Naphthofurans **160** ließ vermuten, daß bei den strukturell ähnlichen Naphthofuranonen **87** und **109** ebenfalls Radikale nachgewiesen werden könnten. Deshalb wurden auch diese beiden Verbindungen mit Hilfe der ESR-Spektroskopie untersucht.



In beiden Fällen wurden Signale gefunden, die sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K das zumindest intermediäre Vorhandensein von Radikalen bewiesen (Abb. 44 bzw. Abb. 45). Der limitierende Faktor der Auflösung bei den Messungen in Chloroform war die geringe Löslichkeit der Substanzen, die durch das Abkühlen auf 77 K noch weiter herabgesetzt wurde.



Abb. 44: ESR-Spektren des Naphthofuranons 87.

Bei der Aufnahme der ESR-Spektren von **87** (Abb. 44) wurden im Feststoff bei Raumtemperatur und bei 77 K Signale um g = 2.0033 gefunden, die atropen Biradikalen zugeordnet wurden. In Chloroform-Lösung konnte bei 77 K ein zusätzliches Signal bei g = 2.2251 nachgewiesen werden, das auf das Auftreten eines Triplettzustandes hinwies, da das Vorhandensein paramagnetischer Ionen wie Cu²⁺ ausgeschlossen werden konnte. Ein ähnliches Verhalten zeigte das Naphthofuranon **109** bei der Aufnahme der ESR-Spektren (Abb. 45). Im Gegensatz zu **87** wies **109** jedoch als Festkörper bereits bei Raumtemperatur Signale um g = 2.2 auf, was auf das Vorhandensein von Molekülen im Triplettzustand hindeutete.



Abb. 45: ESR-Spektren des Naphthofuranons 109.

Das Auftreten von Radikalen in Substanzen mit der 2-Naphthyliden-1-on-Substruktur kann allerdings nicht verallgemeinert werden. So konnten in *Russigs* Blau (41) keine Radikale nachgewiesen werden^[93].



Nach der Charakterisierung aller Verbindungen, die bei der Reaktion des Naphthofuranons **149** mit Methylmagnesiumchlorid entstanden, können nun Aussagen über die Bildungsmechanismen gemacht werden. Zunächst greift die *Grignard*-Verbindung die Carbonyl-Gruppe unter Bildung des tertiären Alkoholats **167** an. Anschließend kommt es zu der Wanderung des TBDMS-Restes zu der *cis*-ständigen deprotonierten Hydroxy-Gruppe. Solch eine Umlagerung wurde unter ähnlichen Reaktionsbedingungen von *Cassidy* und *Williams*^[94] bereits beschrieben. Sie beobachteten, daß die TBDMS-Gruppe des Vinylsulfons **168** in Anwesenheit von Methyllithium an die benachbarte deprotonierte Hydroxy-Gruppe wandert, wobei das isomere Vinylsulfon **169** entsteht.



Das bei der TBDMS-Wanderung entstandene deprotonierte Halbacetal **170** öffnet sich zu dem Keton **171**. An diesem Punkt spaltet sich der Reaktionsweg auf. Das Keton **171** kann mit überschüssigem Methylmagnesiumchlorid in den tertiären Alkohol **172** umgewandelt werden, der anschließend unter Cyclisierung und Eliminierung das Naphthofuran **173** bildet, das seinerseits säurekatalysiert zu dem Furofuran **14** cyclisieren oder mit Acetanhydrid in Pyridin zu dem geschützten Naphthofuran **48** reagieren kann. Bei dem alternativen Reaktionsweg lagert sich das Keton **171** unter [1,2]-Wanderung des Naphthyl-Rings in das Carbokation **174** um, das mit überschüssigen Methylmagnesiumchlorid zu dem deprotonierten Triol **175** reagiert. Ein Teil des Triols **175** bildet bei der wäßrigen Aufarbeitung unter Cyclisierung und Dehydratisierung das blaue Naphthofuran **160**, während der verbliebene, unveränderte Teil bei der Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin zu dem Orthoester **158** kann, wie bereits beschrieben wurde, mit Trifluoressigsäure zu dem blauen Naphthofuran **160** abgebaut werden.



Die Bildung des Orthoesters **158** unter normalen Acetylierungsbedingungen mit Acetanhydrid und Pyridin erscheint ungewöhnlich. Eine solche Reaktion wurde jedoch von *Kupchan* und

Lavie^[95] an sterisch fixierten Hydroxy-Gruppen in Molekülen mit einem Steroiden ähnlichen Grundgerüst bereits beschrieben. Wird Cevinilol (**176**) mit Acetanhydrid und Pyridin acetyliert, so erhält man Cevinilol-C-orthoacetat-diacetat (**177**), das noch drei ungeschützte Hydroxy-Gruppen aufweist.



Entscheidend für die Bildung solcher Orthoester ist die sterische Fixierung von drei räumlich benachbarten Hydroxy-Gruppen, wie es auch im deprotonierten Triol **175** der Fall ist.

Die Produktverteilung der *Grignard*-Reaktion kann durch das Ansäuern bei der wäßrigen Aufarbeitung des Naphthofuranons **149** gesteuert werden. Der Anteil des Furofurans **14**, das ein unerwünschtes Nebenprodukt darstellte, konnte durch die Vermeidung des Ansäuerns deutlich reduziert werden. So blieb ein großer Teil des ungeschützten Naphthofurans **173** erhalten, das bei der anschließenden Acetylierung zu dem geschützten Naphthofuran **48** umgesetzt werden konnte. Die Ausbeuten der isolierten Verbindungen sind in Tab. 4 aufgeführt.

48 + CH ₃ MgCl →	158	14	48	160
Saure Aufarbeitung	12 %	47 %	13 %	5 %
Säurefreie Aufarbeitung	9 %	12 %	41 %	16 %

Tab. 4: Produktverteilung bei saurer und säurefreier Aufarbeitung der Grignard-Reaktion.

Aus dem geschützten Naphthofuran **48** sollte nun über die Zwischenstufe des dibromierten Naphthofurans **178** nach Abspaltung der Acetat-Gruppe und saurer Cyclisierung das unsymmetrische Furofuran **179** synthetisiert werden.



Für die Bromierung wurde nicht molekulares Brom, sondern Pyridiniumtribromid eingesetzt, das als Feststoff einfacher zu handhaben ist als Brom. Die Reaktion erfolgte in einem Gemisch aus Methanol und Dichlormethan, in dem sich sowohl das Naphthofuran 48 als auch Pyridiniumtribromid lösten. Nach Säulenfiltration des Rohproduktes erhielt man eine farblose, unpolare Substanz ($R_f = 0.68$, CH₂Cl₂) in einer Ausbeute von 82 %. Die Verbindung zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 598. Das Auftreten des typischen Br₂-Isotopenmusters deutete auf den Einbau von zwei Brom-Atomen in das Molekül hin. Allerdings konnte nicht das dibromierte Naphthofuran 178 gebildet worden sein, das aufgrund seiner Summenformel von $C_{28}H_{24}O_5Br_2$ eine Molmasse von m/z = 600 aufweist. Bei der Bromierung erfolgte demnach eine Substitution und keine Addition. Das bei Raumtemperatur aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum der isolierten Substanz konnte nicht ausgewertet werden, da einige der Signale sehr breit waren, was auf dynamische Effekte hindeutete. In einem Hochtemperaturspektrum bei 100 °C in [D₂]-1,1,2,2-Tetrachlorethan waren im Aromatenbereich die Signale von zwei 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Ringen zu erkennen. Somit konnte ausgeschlossen werden, daß eine elektrophile Substitution durch Brom am Aromaten stattgefunden hatte. Die Signale der beiden Methoxy-Gruppen erschienen bei $\delta = 4.11$ und 4.08. Die beiden Singuletts der Methyl-Gruppen, die bei $\delta = 2.27$ und 1.46 liegen, wurden der Methyl-Gruppe und dem Acetat-Rest zugeordnet. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte keine Methylen-Gruppe identifiziert werden, was darauf hindeutete, daß die Protonen der Methylen-Gruppe im Naphthofuran 48 durch Brom substituiert und das Naphthofuran 180 gebildet wurde.



Mechanistisch kann diese Reaktion als elektrophile Substitution an Olefinen betrachtet werden, die mit der elektrophilen Addition konkurriert. Zunächst greift ein Brom-Kation das Alken an. Das dabei gebildete Carbokation **181** kann sich nun entweder durch Addition eines Brom-Anions zu **178** oder durch Abspaltung eines Protons zu **182** stabilisieren.



Im vorliegenden Fall spaltet sich ein Proton ab. Nach einer weiteren Substitution von Wasserstoff gegen Brom wird das dibromierte Naphthofuran **180** gebildet. Daraus sollte nach Entfernung der Acetat-Gruppe und protonenkatalysierter Cyclisierung das dibromierte Furofuran **183** entstehen.



Zur Entacetylierung wurde das Naphthofuran 180 eine Stunde lang in methanolischer Natriumhydroxid-Lösung unter Rückfluß erhitzt. Die Cyclisierung erfolgte bei der sauren Aufarbeitung. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes konnte eine farblose, unpolare Substanz ($R_f = 0.65$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂) in einer Ausbeute von 72 % isoliert werden. Sie zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 554 mit dem typischen Br₂-Isotopenmuster. Die Hochauflösung dieses Signals deckte sich mit der für das Furofuran 183 erwarteten Summenformel von C₂₆H₂₀O₄Br₂. Aufgrund der sehr starken Signalverbreiterung bei Raumtemperatur wurde ein ¹H-NMR-Spektrum bei 100 °C aufgenommen. Im Aromatenbereich waren die Signale der benzoiden Ringe von zwei 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Resten zu erkennen. Zwischen δ = 7.2 und 6.4 erschienen drei Singuletts bei δ = 7.18 (breit), 6.91 und 6.48. Zwei dieser Signale wurden den Protonen an C-3 in den Naphthyl-Ringen zugeordnet, das andere mußte aufgrund der Tieffeldverschiebung zu einer Methin-Gruppe gehören, an der sich die beiden Brom-Atome befanden. Neben diesen Signalen waren nur noch die Singuletts der beiden Methoxy-Gruppen bei $\delta = 4.07$ und 4.06 sowie eine Methyl-Gruppe bei δ = 2.35 zu erkennen. Eine Aufnahme des ¹³C-NMR-Spektrum schlug fehl, da sich die Substanz während der Messung bei 100 °C zersetzte und daher kein auswertbares Spektrum erhalten wurde. Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung bestätigte jedoch direkt die angenommene Struktur des Furofurans 183 (Abb. 46).



Abb. 46: Struktur des Furofurans 183 im Kristall.

Die Zersetzung des Furofurans **183** während der Messung des ¹³C-NMR-Spektrum ist möglicherweise auf die Anwesenheit der beiden Brom-Atome im Molekül zurückzuführen, da das Furofuran **14**, das Wasserstoff- statt der Brom-Atome enthält, Temperaturen über 170 °C ohne Veränderungen übersteht. In der Annahme, daß bei der Zersetzung definierte Produkte entstehen, wurde die Thermolyse präparativ durchgeführt. Dazu erhitzte man fünf Stunden lang das Furofuran **183** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan auf 100 °C. Das Thermolyse-Gemisch wurde säulenchromatographisch getrennt. Dabei konnten drei farblose, unpolare Substanzen ($R_f = 0.68, 0.65$ und 0.60; *n*-Pentan/CH₂Cl₂) isoliert werden.

Die unpolarste dieser drei Verbindungen ($R_{\rm f} = 0.68$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂) wies im EI-Massenspektrum eine Molmasse von m/z = 635 mit dem typischen Br₃-Isotopenmuster auf. Das ¹H-NMR-Spektrum mußte aufgrund von dynamischen Effekten bei 100 °C gemessen werden. Im Aromatenbereich des Spektrums waren die Signale der benzoiden Ringe von zwei 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Resten zu erkennen. Zwischen δ = 7.4 und 6.8 erschienen drei Singuletts bei $\delta = 7.37$ (breit), 7.04 (breit) und 6.87. Zwei dieser Signale mußten zu den Protonen an C-3 in den Naphthyl-Ringen gehören und das andere aufgrund der Tieffeldverschiebung zu einer Methin-Gruppe, an der sich zwei Brom-Atome befanden. Neben diesen Signalen enthielt das Spektrum noch das AB-System einer Methylen-Gruppe bei $\delta = 4.63$ und 4.61 mit einer Kopplungskonstanten von ${}^{2}J_{AB} = 11.1$ Hz und bei $\delta = 4.06$ und 4.04 die beiden Singuletts der Methoxy-Gruppen. Vergleicht man diese Strukturinformationen mit denen des Furofurans 183, so bestehen signifikante Unterschiede darin, daß in der hier diskutierten Verbindung drei statt zwei Brom-Atome und eine rotationsgehinderte Methylen-Gruppe mit einem elektronegativen Rest statt einer Methyl-Gruppe vorkommen. Bei diesem Rest an der Methylen-Gruppe konnte es sich nur um das dritte Brom-Atom handeln. Alle diese Hinweise sprachen für das tribromierte Furofuran 184.

Die mittelpolare Substanz ($R_f = 0.65$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂) konnte anhand ihres ¹H-NMR-Spektrums und des Laufverhaltens im DC als das bereits auf anderem Wege synthetisierte und dort beschriebene dibromierte Furofuran **79** identifiziert werden (vgl. S. 72).

Die polarste der drei isolierten Substanz ($R_f = 0.60$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂) zeigte im EI-Massenspektrum einen Molpeak bei m/z = 477 mit einem Isotopenmuster, das auf die Anwesenheit eines Brom-Atoms im Molekül hindeutete. Im ¹H-NMR-Spektrum waren im Aromatenbereich die Signale von zwei 1,2,4-trisubstituierten Naphthyl-Resten zu erkennen. Neben diese Signalen waren noch eine rotationsgehinderte Methylen-Gruppe in Form eines AB-Signals bei $\delta = 4.27$ und 4.06 mit einer Kopplungskonstanten von ²J_{AB} = 11.5 Hz, die Signale von zwei Methoxy-Gruppen bei $\delta = 4.04$ und 4.03 sowie das Singulett einer Methyl-Gruppe bei $\delta = 2.13$ sichtbar. Diese Strukturinformationen machten die Konstitution des monobromierten Furofurans **179** wahrscheinlich.



Bei der Thermolyse des Furofurans **183** kam es zu der Übertragung eines Brom-Atoms aus der Dibrommethyl-Gruppe auf die Methyl-Gruppe des benachbarten Brückenkopfes. Das Auftreten des tribromierten Furofurans **184** sprach für die zumindest intermediäre Existenz einer reaktiven Bromspezies, die in der Lage war, eine nicht-aktivierte Methyl-Gruppe entweder radikalisch oder ionisch zu bromieren.

Für die Aufstellung eines Mechanismus dieser Bromübertragung waren weitere Informationen zum Reaktionsverlauf notwendig. Dabei war von besonderem Interesse, ob die drei gebildeten Furofurane stabile Endprodukte oder aber Intermediate bei der Thermolyse darstellten. Diese Frage sollte sich am besten durch die Aufnahme einer Reaktionskinetik beantworten lassen, für die die ¹H-NMR-Spektroskopie die Methode der Wahl darstellte. Die Auswertung der Integralintensitäten setzte jedoch voraus, daß in bestimmten Bereichen eine Basislinientrennung der Signale der einzelnen Furofurane erfolgte. Diese Bereiche sind anhand der ¹H-NMR-Spektren der beteiligten Verbindungen in Abb. 47 gezeigt. Zur Bestimmung der Stoffmengenverhältnisse der Furofurane **183** und **179** wurden die Integrale der Methyl-Singuletts bei $\delta = 2.35$ sowie 2.13 und im Fall der Furofurane **184** und **79** die Integrale der Methylen-AB-Signale bei $\delta = 4.63/4.61$ sowie 4.54/4.50 genutzt.



Abb. 47: 300 MHz-¹H-NMR-Spektren der Furofurane 183, 184, 79 und 179 (von oben nach unten) bei 100 °C in [D₂]-1,1,2,2-Tetrachlorethan.

Die Kinetik wurde bei 100 °C in $[D_2]$ -1,1,2,2-Tetrachlorethan aufgenommen. Dazu wurde von dem Furofuran **183** eine Lösung der Konzentration 0.05 mol/l hergestellt, die man im NMR-Probenröhrchen in einem Heizblock 5 Minuten auf 100 °C erwärmt. Anschließend wurde die Probe in das vortemperierte Spektrometer übergeführt und in zeitlich definierten Abständen ¹H-NMR-Spektren aufgenommen.

Unter diesen Meßbedingungen ließ sich der Reaktionsbeginn (t = 0) durch die Aufheizphase und die Abkühlung während der Überführung der Probe in das Spektrometer nicht genau bestimmen und mußte aus den späteren Meßwerten extrapoliert werden. Dazu wurde von folgenden Annahmen ausgegangen:

- Der Zerfall des Edukts 183 verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.
- Die Summe der Protonen aller Reaktionsteilnehmer bleibt konstant und kann auf 100 % normiert werden.
- Das Edukt liegt bei t = 0 in einer Konzentration von 100 % vor.

Zur Bestimmung der Startzeit wurde der natürliche Logarithmus des Stoffmengenanteils vom Edukt **183** gegen die Meßzeit aufgetragen. Aus dem Lot des Schnittpunktes der Ausgleichsgeraden mit dem Wert 4.605 auf der Ordinate, dem natürlichen Logarithmus von 100, wurde die

Vorlaufzeit des Aufheizens bestimmt, die 768 Sekunden betrug (Abb. 48). In die endgültige Startzeit mußte noch die halbe Meßzeit eines ¹H-NMR-Spektrums (42 Sekunden) hinzugerechnet werden mußte, um die Konzentrationsveränderungen während der Messungen zu mitteln. Daraus resultierte eine Startzeit (t' = 0) von 810 Sekunden (13.5 Minuten), die von allen Meßzeiten subtrahiert wurde.



Abb. 48: Startzeit-Bestimmung für die Thermolyse-Kinetik des Furofurans 183.

Für die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten mußte zunächst ein Mechanismus aufgestellt werden. Dabei war auch die Frage zu klären, in welcher Form das Brom im ersten Reaktionsschritt aus dem Furofuran **183** abgespalten wird, also ob es als Anion, Kation oder Radikal vorliegt. Gegen eine radikalische Spezies spricht die Tatsache, daß trotz Luftkontakt während der Thermolyse kein Sauerstoff, der mit intermediär gebildeten Radikalen reagieren könnte, in die Moleküle eingebaut wurde. Allerdings wäre die Bromierung der Methyl-Gruppen in **183** und **179** zu **184** bzw. **79** plausibel über einen radikalischen Mechanismus erklärbar.

Nimmt man an, daß die Substitution eines Wasserstoff- gegen ein Brom-Atom in den Methyl-Gruppen der Furofurane **183** und **179** nach einem ionischen Mechanismus verläuft, so muß die austretende Wasserstoffspezies aufgrund der Ladungsneutralität die gleiche Ladung wie die substituierende Bromspezies aufweisen. Ein Proton ist als Abgangsgruppe wahrscheinlicher als ein Hydrid-Ion, das in einer S_N-Reaktion durch ein Bromid-Ion substituiert werden müßte. Aus dieser Überlegung folgt, daß Brom im Reaktionsgemisch als Kation vorliegen sollte. Die Substitution des Bromonium-Ions gegen ein Proton der nichtaktivierten Methyl-Gruppe kann über die Zwischenstufe des Carbokations **185** erfolgen, das eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung aufweist. Dieses Carboniumion kann nach *Olah*^[96] auf zwei Wegen zerfallen. Entweder wird unter Bildung eines Carbeniumions Bromwasserstoff abgespalten oder ein Proton abgetrennt, wie in diesem Fall, wobei das Furofuran **184** zurückbleibt.



Die Substitution eines Wasserstoff- gegen ein Brom-Atom im Furofuran **179** unter Bildung von **79** kann mechanistisch auf die gleiche Weise erklärt werden.

Wenn Brom bei dem thermischen Zerfall von **183** bzw. **184** als Kation abgespalten wird, muß das verbleibende Carbanion eine Möglichkeit besitzen, die negative Ladung im Molekül zu stabilisieren. Daher wird aus dem Furofuran **183** zunächst das Carbanion **186** gebildet, das seine Ladung über eine Ringöffnung an ein Sauerstoff-Atom übertragen kann. Die deprotonierte Hydroxy-Gruppe des dabei entstandenen Naphthofurans **187** kann die Ladung über den gesamten Naphthyl-Ring delokalisieren und damit stabilisieren. Diese Ringöffnung stellt die Umkehrung der Cyclisierung von 3-Methylen-naphtho[1,2-*b*]furanen wie **173** (Seite 142) dar, die durch Protonen katalysiert wird.



Das Furofuran **184** kann die Ladung des bei der Abspaltung eines Brom-Kations entstehenden Carbanions **188** ebenfalls über eine Ringöffnung des Furofuran-Grundgerüsts zu dem Naphthofuran **189** stabilisieren.



Die 3-Methylen-naphtho[1,2-*b*]furane **187** und **189** werden nach ihrer Bildung durch die in der Reaktionsmischung vorhandenen Protonen wieder zu den Furofuranen **179** bzw. **79** cyclisiert, die ein Brom-Atom weniger enthalten als die Furofurane **183** bzw. **184**, aus denen sie durch Abspaltung eines Brom-Kations entstanden sind.

Für die Thermolyse des Furofurans **183** lassen sich mehrere Reaktionswege formulieren, die ohne weitere Untersuchungen jedoch nicht zu beweisen sind. Die kationische Bromübertragung als möglicher Mechanismus ist im folgenden Formelschema beschrieben.





Auf der Basis dieses Mechanismus konnte nun anhand der kinetischen Messung die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten durchgeführt werden. Die Stoffmengenanteile der vier an der Reaktion beteiligten Furofurane wurden zunächst in Konzentrationen umgerechnet. Da während der Thermolyse keine Substanzen hinzukamen oder entfernt wurden, konnte die Gesamtkonzentration mit 0.05 mol/l als konstant angesehen werden. Die Stoffmengenanteile, die ihrerseits in der Summe stets 100 % betrugen, mußten lediglich mit dem Faktor 0.05 mol/l multipliziert werden. Dann wurden mit dem Programm FITSIM 4.0^[97] in einem Iterationsverfahren nach *Marquardt* die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Die jeweiligen Rückreaktionen konnten programmbedingt nicht in die Rechnungen einbezogen werden und wurden deshalb vernachlässigt. Die Anzahl der Meßpunkte wäre für eine weiterführende Auswertung

Geschwindigkeitskonstante	Wert	absoluter Fehler	relativer Fehler
k_1 in s ⁻¹	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	1.9 %
k_2 in $1 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$5.4 \cdot 10^{-2}$	1.6.10-2	29 %
k_3 in $1 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$2.5 \cdot 10^3$	$9.4 \cdot 10^4$	3800 %
k_4 in s ⁻¹	5.9·10 ⁻⁵	8.0.10-7	1.4 %
k_5 in $1 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	1.1.10 ⁻¹	3.2.10-2	28 %
k_6 in $1 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$5.5 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^5$	3900 %

ohnehin zu klein gewesen. In Tab. 5 sind die iterativ ermittelten Geschwindigkeitskonstanten dargestellt.

Tab. 5:Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen bei der Thermolyse von 183 bei100 °C.

Die Geschwindigkeitskonstanten können anhand ihrer Größe in drei Gruppen eingeteilt werden. Dabei ist es ohne Belang, über welche reaktive Spezies (radikalisch oder ionisch) die beobachteten Reaktionsprodukte letztendlich entstehen. Der thermische Zerfall der Furofurane **183** und **184** unter Ausbildung der entsprechenden Anionen wird durch k_1 und k_4 charakterisiert. Diese Schritte bestimmen die Geschwindigkeit der gesamten Reaktion, da sie am langsamsten ablaufen. Der Austausch der Protonen gegen Brom-Kationen in den Furofuranen **183** und **179** findet mit einer mittleren Geschwindigkeit statt, wie an k_2 und k_5 zu sehen ist. Diese Substitution verläuft um etwa drei Zehnerpotenzen schneller als die thermische Dissoziation. Die beiden schnellsten Reaktionen in diesem Kontext sind die Cyclisierungen der intermediär gebildeten Anionen zu den Furofuranen **179** und **79**. Sie sind durch k_3 sowie k_6 gekennzeichnet und um etwa vier Zehnerpotenzen schneller als der Austausch zwischen Protonen und Brom-Kationen.

Bei einer Abfolge von so unterschiedlich schnellen Reaktionsschritten wie in diesem Fall können nur die Reaktionsgeschwindigkeiten der langsamsten Schritte hinreichend genau bestimmt werden. Dies kann anhand der relativen Fehler bei der iterativen Anpassung an die gemessenen Werte in Tab. 5 gezeigt werden. Bei den Werten von k_1 und k_4 liegt dieser Fehler bei etwa 2 %, bei den Schritten mittlerer Geschwindigkeit (k_2 und k_5) steigt er auf etwa 30 % und bei den sehr schnellen Reaktionen (k_3 und k_6) ist er etwa vierzigmal so groß wie der eigentliche Wert.

Die Korrektur der Startzeit auf Seite 151 erfolgte unter der Voraussetzung, daß die Abnahme des Edukts **183** einem unimolekularen Zerfall entspricht. In dem postulierten Mechanismus wird **183** allerdings parallel dazu in einer bimolekularen Folgereaktion der Bromierung in das Furofuran **184** übergeführt. Somit sind zwei Prozesse an der Abnahme der Eduktkonzentration beteiligt, ein unimolekularer und ein bimolekularer. Die Geschwindigkeitskonstante des bimolekularen Schrittes ist im Vergleich zu dem unimolekularen um den Faktor 470 größer. Die Reaktionsgeschwindigkeit des bimolekularen Schrittes ist jedoch durch die geringe Konzentration an der reaktiven Bromspezies limitiert, die 470mal schneller mit dem Furofuran **183** unter Substitution reagiert, als sie aus diesem Furofuran durch thermischen Zerfall gebildet wird. Dies hat zur Folge, daß diese bimolekulare Reaktion mit nahezu der gleichen Geschwindigkeit wie die unimolekulare Reaktion abläuft, bei der das benötigte Brom erst freigesetzt werden muß. Der Fehler, der bei der Startzeitbestimmung durch die Annahme der Unimolekularität des initialen Zerfalls gemacht wird, ist deshalb vernachlässigbar gering. Anhand der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurde die Kinetik mit dem Programm KINSIM 4.0^[98] simuliert und in Abb. 49 als durchgezogene Linien dargestellt.



Abb. 49: Gemessene Konzentrationen der Furofurane 183 (■), 184 (▲), 79 (▼) und 179 (●) und Ergebnis der Simulation (durchgezogene Linien) in Abhängigkeit von der Zeit während der Thermolyse bei 100 °C.

Die Simulationen und die Meßwerte in Abb. 49 weisen eine gute Korrelation auf, was für die mechanistischen Annahmen der ionischen Bromierung spricht. Allerdings ließe sich die Bromierung der nichtaktivierten Methyl-Gruppen in **183** und **179** auch durch das intermediäre Auftreten von Brom-Radikalen erklären. Einige Einzelheiten zum Reaktionsmechanismus bleiben daher offen. Mit letzter Sicherheit lassen sich alternative Radikalreaktionen erst durch ESR-Messungen oder Abfangreaktionen ausschließen.

Das eigentliche Ziel der Untersuchung wurde dennoch erreicht: Mit Kenntnis der Kinetik ist es möglich, die Ausbeute von **184/179** zu optimieren. Nach 2 Stunden (7200 s) liegen alle vier an der Reaktion beteiligten Furofurane etwa zu gleichen Teilen vor. Längere Reaktionszeiten begünstigen die Ausbeute an **79** unter Verbrauch von **184/179**.

12. Berechnungen zum Mechanismus der Furofuran/Z,Z-Bis-chinonmethid-Isomerisierung

12.1. Berechnung der Aktivierungs- und Isomerisierungsenergien

In früheren Arbeiten^[14, 15] wurden eine Reihe von Furofuranen und Bis-chinonmethiden synthetisiert, von denen jedoch nur wenige ein photochromes Verhalten aufwiesen. Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb, anhand einfacher quantenchemischer Berechnungen verläßliche Voraussagen machen zu können, welches Furofuran bzw. Bis-chinonmethid ein photochromes Verhalten erwarten läßt. Dies würde die Auswahl der potentiell photochromen Zielverbindungen wesentlich erleichtern.

Unter der Voraussetzung, daß die Aktivierungsenergie Gleichgewichtseinstellungen bei der betrachteten Temperatur zuläßt, ist die einfachste Methode für die Entscheidung, ob ein Prozeß thermisch ablaufen kann, die Berechnung der Grundzustandsenergien der beiden Reaktionspartner. Die Energiedifferenzen zwischen den Furofuranen und den entsprechenden *Z*,*Z*-Bis-chinonmethiden wurden von *Kral*^[15] mit *semi*empirischen Methoden (AM1) bestimmt. Dabei wiesen das photochrome System **8**/**9** ($\Delta E_{AM1} = 29$ kJ/mol) und das nicht-photochrome System **14**/**15** ($\Delta E_{AM1} = 25$ kJ/mol) ähnliche Energiedifferenzen im Bereich des experimentellen Wertes für das System **8**/**9** auf.

Die beträchtliche Entwicklung der Prozessorleistung in den letzten Jahren macht es möglich, vollständige Moleküle statt vereinfachter Testsysteme auf höherem Niveau (*ab initio*, Dichte-funktionaltheorie) zu berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Grundzustandsenergien der Furofurane und der entsprechenden Bis-chinonmethide mit der Dichtefunktional-Methode pBP/DN* in dem Programm PC Spartan^[40] bestimmt und zusätzlich dazu die Energien der Übergangszustände, die die beiden Isomeren verbinden.

Wie bei der Einführung in die quantenchemischen Methoden auf Seite 49ff. ausgeführt wurde, sollte nach der Optimierung eines Übergangszustandes erster Ordnung eine Frequenzberechnung durchgeführt werden, bei der die *Hesse*-Matrix genau einen negativen Eigenwert aufweisen muß. Im vorliegenden Fall war der Aufwand für diese Rechnung jedoch so hoch, daß diese nur an dem Beispiel des Übergangszustandes zwischen dem Furofuran **8** und dem *Z,Z*-Methid **9** durchgeführt wurde. Dafür benötigte ein Personal Computer mit einem Intel Pentium[®] III-Prozessor (900 MHz) unter Verwendung des Programmpakets PC Spartan^[40] eine Rechenzeit von sechs Tagen. Diese Berechnung liefert, wie gefordert, genau eine negative Schwingungswellenzahl von -270 cm^{-1} , deren Übergangsvektor **8** und **9** verbindet.

Anhand ihrer Isomerisierbarkeit lassen sich die Furofurane mit Protonen an den Brückenköpfen und ihre entsprechenden *Z*,*Z*-Bis-chinonmethide in vier Gruppen einteilen:

- 1. photochrome Systeme, bei denen Furofuran und Methid reversibel ineinander umgewandelt werden können
- 2. Systeme mit instabilem Methid, das thermisch jedoch nicht zu dem Furofuran, sondern zum Naphthofuran isomerisiert
- 3. Systeme mit stabilem Furofuran, die keine Methide bilden
- 4. Systeme mit stabilen Methiden, die keine Furofurane bilden.

Von jeder dieser Gruppen wurden typische Vertreter ausgewählt, deren Energieverläufe bei der Isomerisierung betrachtet werden sollen.

Zu der zuerst erwähnten Gruppe mit photochromen Eigenschaften gehören das bereits beschriebene photochrome System $8/9^{[12]}$ und das damit eng verwandte System $190/191^{[14]}$.



Die Aktivierungsenergie der thermischen Cyclisierung des *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid **9** beträgt nach der Rechnung 47 kJ/mol und führt zu dem Furofuran **8**, das rechnerisch um 31 kJ/mol stabiler ist (Abb. 50). Gemessen wurde in Toluol eine freie Aktivierungsenergie von 30 kJ/mol und als Differenz der freien Grundzustandsenergien ein Wert von –30 kJ/mol^[99]. Bei dem zweiten betrachteten photochromen System (**190/191**) wurde für die Aktivierungsenergie 51 kJ/mol und die Differenz der Grundzustandsenergien 14 kJ/mol berechnet. Photochromie ist in diesen Systemen möglich, weil das Furofuran stabiler als das Methid ist und somit der photochrome Cyclus geschlossen werden kann.



Abb. 50: Photochrome Isomerisierung in den Systemen 8/9 (■) und 190/191 (●), berechnet mit pBP/DN*.

In die zweite Gruppe können jene Systeme eingeordnet werden, die nach dem Experiment ein instabiles Methid aufweisen, das jedoch zum entsprechenden Naphthofuran isomerisiert, ohne das Furofuran zu bilden^[14]. Dazu gehören die Systeme **192/193**, **194/195** sowie **196/197**.







Die berechneten Aktivierungsenergien der thermischen Ringöffnung der Furofurane (118, 101 bzw. 83 kJ/mol) unterscheiden sich in dieser Gruppe deutlich voneinander. Bei der thermischen Cyclisierung der Methide zu den Furofuranen liegen die Aktivierungsenergien den Rechnungen zufolge in einem eng begrenzten Bereich bei 35, 41 bzw. 37 kJ/mol (Abb. 51) und damit im Mittel etwa 10 kJ/mol unter denen der funktionierenden photochromen Systeme. Offenbar ändert sich in diesen Systemen der Mechanismus der thermischen Methid-Cyclisierung, wobei statt der Furofurane nun die Naphthofurane gebildet werden.



Abb. 51: Isomerisierung in den Systemen 192/193 (■), 194/195 (●) bzw. 196/197 (▲), die statt des Furofurans das Naphthofuran bilden, berechnet mit pBP/DN*.

Die dritte Gruppe umfaßt stabile Furofurane, die keine Ringöffnungsreaktionen zu den entsprechenden Z,Z-Bis-chinonmethiden eingehen^[14], wie in den Systemen **198/199** bzw. **200/201**.



An den Energiediagrammen der Isomerisierung (Abb. 52) wird deutlich, daß in diesen Fällen die *Z*,*Z*-Bis-chinonmethide thermodynamisch und kinetisch instabil und dadurch ihre Lebensdauern sehr klein sind. Die berechnete Aktivierungsenergie der thermischen Cyclisierung des

Methides beträgt nur 3 bzw. 2 kJ/mol, während für die Ringöffnung den Rechnungen zufolge 90 bzw. 127 kJ/mol aufgewendet werden müssen. Thermochromie kann somit nicht erwartet werden, was durch das Experiment bestätigt wird.



Abb. 52: Isomerisierung bei stabilen Furofuranen in den Systemen 198/199 (■) bzw.
200/201 (●), berechnet mit pBP/DN*.

Die vierte Gruppe umfaßt Systeme mit stabilen Methiden, die das Furofuran nur in Spuren bilden, wie im Chromatogramm anhand ihrer charakteristischen Photoreaktion zu erkennen ist^[14]. Dies ist bei Verbindungen der Anthracen-Reihe wie **202/203** der Fall.



In dem Energiediagramm zeigt sich, daß das *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid rechnerisch um 6 kJ/mol stabiler als das Furofuran ist (Abb. 53). Das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion ist deshalb auf die Seite des Methides verschoben. Da die Aktivierungsenergie für die Ring-öffnung des Furofurans kleiner ist als für die Cyclisierung des Methides, kann dieses System grundsätzlich kein photochromes Verhalten aufweisen. Das Furofuran **202**, das nur in der geringen Menge entsteht, die der thermodynamischen Gleichgewichtslage entspricht, ist chromatographisch nur in Spuren nachzuweisen.



Abb. 53: Isomerisierung bei stabilem *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid in dem System 202/203, berechnet mit pBP/DN*.

Zusammenfassend kann zu der Gruppe der Furofurane mit Protonen an den Brückenköpfen gesagt werden, daß die Aktivierungsenergie der doppelten Cyclisierung des *Z*,*Z*-Bischinonmethides zu dem entsprechenden Furofuran und die Differenz der Grundzustandsenergie entscheiden, ob ein potentiell photochromes System auch tatsächlich ein solches Verhalten zeigt:

Liegt die mit der Methode pBP/DN* berechnete Aktivierungsenergie der thermischen Entfärbung unter Cyclisierung zum Furofuran um 50 kJ/mol, so können Furofuran und *Z*,*Z*-Bischinonmethid präparativ isoliert werden. Eine Verringerung dieser Aktivierungsenergie um 10 kJ/mol auf etwa 40 kJ/mol führt dazu, daß nur noch das entsprechende Naphthofuran anstatt des Furofurans gebildet wird. Offenbar ändert sich hierbei also auch der Mechanismus. Eine weitere Verringerung der Aktivierungsenergie auf Werte unter 20 kJ/mol bewirkt, daß die Ringöffnung des Furofurans nicht mehr beobachtet werden kann, weil die Lebensdauer des Methides zu klein ist und die thermische Recyclisierung sehr schnell abläuft. Dies ist der Fall bei den stabilen Furofuranen. Weisen wie bei den Verbindungen der Anthracen-Reihe die Aktivierungsenergien von Cyclisierung und Ringöffnung einen ähnlichen Wert auf, so kann sich ein Gleichgewicht einstellen, bei dem jenes Isomer bevorzugt vorliegt, das die geringere Grundzustandsenergie aufweist, in diesem Fall das Methid.

Die Größe der Aktivierungsenergie, die bei der photochemisch angeregten Ringöffnung von Furofuranen zu den entsprechenden *Z*,*Z*-Bis-chinonmethiden aufgebracht werden muß, hat in diesem Zusammenhang eine geringere Bedeutung, da das Licht bei der Anregung des Moleküls eine deutlich höhere Energie überträgt, als für die Reaktion selbst notwendig ist. Beispielsweise transportieren Photonen der Wellenlänge 254 nm eine Energie von 471 kJ/mol.

12.2. Warum zeigt das Furofuran 14 keine Photochromie?

Die Substitution der Brückenkopf-Protonen im Furofuran **8** durch Methyl-Gruppen führt zu dem Furofuran **14**, das jedoch keine photochromen Eigenschaften mehr aufweist. Nach Berechnungen der Grundzustandsenergien mit der *semi*empirischen Methode AM1 ist dieses Verhalten nicht zu verstehen, da die Energiedifferenz zwischen **8** und **9** mit 29 kJ/mol in der gleichen Größenordnung liegt wie die zwischen **14** und **15** mit 25 kJ/mol^[15].



14: $R = CH_3$ **15**: $R = CH_3$ **16**: $R = CH_3$

Eine Berechnung der Potentialenergiehyperflächen auf höherem Rechenniveau (pBP/DN*) in Abhängigkeit der im Furofuran fett gezeichneten Bindungslängen zeigt jedoch deutliche Unterschiede zwischen dem photochromen System 8/9 und dem nicht-photochromen System 14/15. Dabei wurde nur die Reaktion von den Furofuranen zu den *Z*,*Z*-Methiden näher untersucht, da die Isomerisierung zwischen dem *E*,*E*- und dem *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid in einem vorgelagerten Gleichgewicht erfolgt.

Aufgrund der langen Rechenzeit, die die pBP/DN*-Methode für die Optimierung der Moleküle benötigt, wurde lediglich eine 4×4 -Matrix mit den Bindungslängen 150, 190, 230 und 270 pm berechnet. Da die Hyperfläche eine Spiegelsymmetrie entlang der Diagonalen aufweist, wurde nur die Hälfte dieser Punkte betrachtet und die Energien der dadurch fehlenden Strukturen durch Spiegelung an der Diagonalen erhalten. Obwohl die Schrittweite bei den Berechnungen mit einem Wert von 40 pm relativ groß ist, können doch einige Aussagen zu den gefundenen Unterschieden gemacht werden. Auf der Hyperfläche des photochromen Systems (Abb. 54 links) liegen die Energien von Furofuran 8 und *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid 9 in Minima, die durch den Übergangszustand 204 verbunden werden. Im Gegensatz dazu zeigt die Hyperfläche des nicht-photochromen Systems (Abb. 54 rechts), daß das *Z*,*Z*-Bischinonmethid **15** eine erheblich höhere Energie aufweist als das Furofuran **14**. Der Übergangszustand für die Cyclisierung von **15** zu **14** konnte nicht vollständig charakterisiert werden. Die Rechnungen zeigen jedoch, daß das Methid **14** im Gegensatz zum Methid **9** thermodynamisch und kinetisch instabil ist.



Abb. 54: Energiehyperflächen (pBP/DN*) der Systeme 8/9 (links) bzw. 14/15 (rechts) in Abhängigkeit von den beiden C–O-Bindungslängen der jeweiligen Furofurane.

In Abb. 55 sind die Energien der einzelnen Isomeren dargestellt, die in den Systemen **8/9/10** bzw. **14/15/16** auftreten können und die miteinander im Gleichgewicht stehen.



Abb. 55: Energien (pBP/DN*) der Isomeren in den Systemen 8/9/10 (■: Rechnung, ◆: Experiment) bzw. 14/15/16 (●:Rechnung).

Neben den energetischen Aspekten der Isomerisierung zwischen Furofuranen und *Z,Z*-Bischinonmethiden wird der Verlust der photochromen Eigenschaften bei dem Austausch der Brückenkopf-Protonen gegen Methyl-Gruppen auch bei Betrachtung der Molekülstrukturen deutlich. In Abb. 56 sind die isomeren Strukturen im Vergleich dargestellt. In dem in der oberen Reihe aufgeführten photochromen System **8/9** liegt das *Z,Z*-Bis-chinonmethid **9** in einer planaren C_{2h}-Geometrie vor. Enthält das *Z,Z*-Bis-chinonmethid jedoch Methyl-Gruppen am Brückenkopf, wie es in der unteren Reihe bei dem Methid **15** zu sehen ist, so erzwingen diese Gruppen durch ihre Raumerfüllung eine gewinkelte Anordnung der beiden Molekülhälften, deren π -Elektronen-Systeme aufgrund der orthogonalen Lage zueinander entkoppelt sind. Deshalb sollte in diesem Fall nicht die blaue Farbe des *Z,Z*-Bis-chinonmethides **9** zu erwarten sein, sondern die gelbe Farbe der monomeren Methide^[70].



Abb. 56: Optimierte Strukturen (pBP/DN*) auf dem pericyclischen Reaktionsweg der Systeme 8/9 (oben) bzw. 14/15 (unten).

Anhand des Torsionswinkels der zentralen C–C-Einfachbindung und der C–O-Bindungslänge, die bei der Ringöffnung aufgeweitet wird, können die strukturellen Unterschiede zwischen beiden Systemen quantifiziert werden (Tab. 6). Jene Atome, die zur Bestimmung der geometrischen Molekülgrößen verwendet werden, sind in Abb. 56 mit einem größeren Durchmesser als die übrigen Atome dargestellt. 3

	С-С-С-С-	C-O-Bindungs-		С-С-С-С-	C-O-Bindungs-
	Torsionswinkel	länge		Torsionswinkel	länge
8	113 °	148 pm	14	110 °	149 pm
ÜZ 204	125 °	201 pm	kein Übergangszustand gefunden		
9	180 °	290 pm	15	86 °	266 pm

Tab. 6:Charakteristische Torsionswinkel und Bindungslängen auf dem in Abb. 56 darge-
stellten pericyclischen Reaktionsweg der Systeme 8/9 bzw. 14/15.

Die Furofurane **8** und **14** weisen noch eine große Ähnlichkeit zueinander auf. So zeigt der markierte Torsionswinkel in beiden Fällen einen Wert um 110° und die C–O-Bindungslänge beträgt etwa 150 pm. Mit Vergrößerung des C–O-Abstandes, die mit dem Ablauf der Isomerisierung einhergeht, verhalten sich beide Systeme aufgrund der sterischen Wechselwirkungen der Brückenkopf-Substituenten gegensätzlich. Während der Torsionswinkel des Furofurans **8** kontinuierlich zunimmt und im *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid **9** 180° erreicht, findet bei der entsprechenden Reaktion des Furofurans **14** eine Verringerung dieses Winkels statt, der im *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid **15** 86° beträgt. Hierbei liegt **15** in einer für die Cyclisierung vorfixierten gewinkelten Konformation vor und kann auf diese Weise leicht zum Furofuran recyclisieren. Diese Vorfixierung und der stark exotherme Reaktionsverlauf führen dazu, daß eventuell gebildetes *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid **15** sehr schnell in das stabile Furofuran **14** übergeht.

12.3. Furofurane mit unterschiedlichen Brückenköpfen im Molekül

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch die unsymmetrischen Furofurane 17, 117 und 128 synthetisiert, an denen Berechnungen mit der *semi*empirischen PM3-Methode (RHF) erfolgten, um die Einflüsse der verschiedenen Substituenten auf die thermische Methid-Cyclisierung zu untersuchen. Da im vorigen Kapitel gezeigt wurde, daß die PM3-Methode zur Berechnung der Grundzustandsenergien brückenkopfsubstituierter Furofurane nicht geeignet ist, soll anhand der Hyperflächen nur diejenige C–O-Bindung identifiziert werden, die beim thermischen Ringschluß zum Furofuran zuerst ausgebildet wird.



Für diese Berechnung wurden die fett gezeichneten C–O-Bindungslängen systematisch variiert, die Energiewerte der einzelnen Strukturen in Abhängigkeit von ihrer Geometrie bestimmt und daraus die Potentialenergiehyperflächen in Abb. 57 zusammengestellt. Dabei zeigt sich, daß die Hyperflächen nicht mehr an den Diagonalen gespiegelt werden, wie dies bei den symmetrischen Furofuranen der Fall ist. Vielmehr erfolgt der Bindungsbruch bzw. die Bindungsbildung sukzessive. Der Unterschied zwischen den Furofuranen 8 und 17 besteht also darin, daß der $[4_s + 4_a]$ -Synchronprozeß der thermischen Methid-Cyclisierung durch einen Zweistufenmechanismus ersetzt wird. Anhand der Hyperfläche kann man den Übergangszustand bestimmen, der bei der Cyclisierung durchlaufen wird. Dies ist immer eine Struktur, bei der sich die C–O-Bindungslängen stark unterscheiden, was der Bildung eines Zwitterions, sinnvollerweise formuliert als Phenolat, entspricht. Hierbei treten jene Zwitterionen auf, in denen die positive Ladung des Carbeniumions am besten stabilisiert wird, was auch qualitativ vorhergesagt werden kann. So ist das tertiäre Carbeniumion in **205** stärker stabilisiert als das ebenfalls mögliche sekundäre. Eine noch stärkere Stabilisierung bewirken Ether bzw. Ester, wie es bei den Carbeniumionen in **206** sowie **207** zu beobachten ist. Die Strukturen **205**, **206** und **207** wurden nicht vollständig optimiert, dürften aber dennoch dem Übergangszustand nahekommen. Sie können im weiteren Reaktionsverlauf cyclisieren oder sich vollständig zum Methid öffnen. In Gegenwart von Protonen sind Nebenreaktionen zu Naphthofuranen möglich. Unter säurefreien Bedingungen waren die Furofurane **17**, **117** und **128** im Licht stabil.





Abb. 57: PM3-Energiehyperflächen der thermischen Cyclisierung zu 17, 117 bzw. 128. Die Punkte (●) entsprechen den Strukturen der Zwitterionen 205, 206 und 207.

12.4. Photochemische Ringöffnung des Furofurans 8

Bislang wurden nur Reaktionen betrachtet, die im elektronischen Grundzustand (S₀) und damit thermisch ablaufen. Nun soll die photochemische Ringöffnung des Furofurans **8** diskutiert werden. Für solch eine Reaktion muß die Potentialhyperfläche des Grundzustandes (S₀) in Verbindung mit der des ersten angeregten Zustandes (S₁) betrachtet werden^[100]. Dabei werden höher angeregte Zustände vernachlässigt, weil nach der Regel von *Kasha*^[101] die strahlungslosen Übergänge S_n \longrightarrow S₁ sehr schnell vor sich gehen und somit der tiefste angeregte Zustand (S₁) neben dem elektronischen Grundzustand (S₀) den größten Einfluß auf die Reaktion hat. Triplettzustände wurden nicht betrachtet, da die Photoisomerisierung von **8** unabhängig vom Sauerstoff-Partialdruck und Triplettlöschern ist^[15]. Dies läßt vermuten, daß bei der Isomerisierung keine Triplettzustände durchlaufen werden.

Die Hyperflächen wurden in Abhängigkeit von den fett gezeichneten Bindungslängen im Furofuran **8** bzw. dem Methid **9** mit dem Programm MOPAC^[43] und der PM3-Methode (RHF) berechnet. Dabei ist nur die allgemeine Form der Hyperflächen von Bedeutung, da diese *semi*empirische Methode aufgrund ihrer Einfachheit in diesem Fall eher qualitative als quantitative Ergebnisse liefert. *Ab initio*-Rechnungen und Dichtefunktionalmethoden ließen sich mit dem zur Verfügung stehenden Programmpaket PC Spartan^[40] nicht auf angeregte Zustände anwenden.



Die beiden C–O-Bindungslängen wurden im S₀- bzw. S₁-Zustand zwischen 140 und 280 pm mit einer Schrittweite von 10 pm systematisch variiert und die dabei erhaltenen Energiewerte zu den Hyperflächen zusammengefaßt, die in Abb. 58 zu sehen sind. Bei der Geometrieoptimierung im ersten angeregten Zustand (S₁) traten jedoch Konvergenzprobleme auf, die zu Unstetigkeiten führten (Abb. 58 oben rechts). Deshalb wurden die Energiewerte des S₁-Zustandes anhand der optimierten Strukturen des Grundzustandes (S₀) berechnet, um eine

konsistente Hyperfläche zu erhalten (Abb. 58 unten links). Ein Vergleich der beiden Potentialenergiehyperflächen (II und III) des ersten angeregten Zustandes (S_1) zeigt, daß deren Form sehr ähnlich ist. Der Verlauf des Energimaximums ist bei II aufgrund der Konvergenzprobleme jedoch nicht mehr symmetrisch. Dennoch liegen die Minima bei ähnlichen Energien und Geometrien wie bei III; auch der für die Reaktion relevante Übergangszustand hat bei II ähnliche Eigenschaften wie bei III. Bei der Diskussion der photochemischen Reaktion wird deshalb die S_1 -Hyperfläche mit den S_0 -Molekülstrukturen benutzt (III).



Abb. 58: PM3-Energiehyperflächen (RHF) der 8/9-Isomerisierung im S₀- bzw. S₁-Zustand.
 Punkte (●) markieren die Übergangszustände für die relevanten Reaktionspfade.

Für die Betrachtung des photochemischen Reaktionsweges wurden die Hyperflächen des S_0 sowie S_1 -Zustandes im selben Koordinatensystem zusammengefaßt, um die Übergänge zu visualisieren (Abb. 59). Die Punkte, die mit einem klein geschriebenen Buchstaben gekennzeichnet sind, repräsentieren die Strukturen im Grundzustand (S_0), während groß geschriebene Buchstaben für die entsprechenden Strukturen im ersten angeregten Zustand (S_1) stehen.



Abb. 59: Überlagerung der S₀- und S₁-Potentialhyperflächen im System 8/9 und photochemische Reaktionswege.

Die photochemischen Reaktionswege sind in Abb. 59 eingezeichnet. Geht man vom Furofuran **8** im Grundzustand (**a**) aus, so kann es durch Bestrahlung mit Licht kurzer Wellenlänge photochemisch zu **A** angeregt werden. Die eingestrahlte Energie reicht aus, um über eine kleine Aktivierungsbarriere zum Punkt **B** zu gelangen, der dem Zwitterion **208** im angeregten Zustand entspricht. Dieser Punkt wird ebenfalls erreicht, wenn das *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid **9** aus dem Grundzustand (**c**) photochemisch angeregt wird (**C**) und den Übergangszustand zwischen den Punkten **C** und **B** überwindet. Da die Lebensdauer einer angeregten Spezies im S₁-Zustand gewöhnlich sehr kurz ist, relaxiert **B** in den S₀-Zustand zu **b**. Während **B** in einer Energiemulde liegt, entspricht **b** einem Zustand hoher Energie auf der S₀-Fläche, der sich in zu dem Furofuran **8** (**a**) oder dem *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid **9** (**c**) stabilisieren kann. Die Rückreaktion zu dem Furofuran **8** (**a**) könnte die relativ geringe Quantenausbeute ($\Phi_r = 0.11$)^[15] der photochemischen Ringöffnung zum Methid erklären. Die photochemische Cyclisierung des Methides kann ebenfalls experimentell durchgeführt werde, die Quantenausbeute ist jedoch auch hierbei sehr klein.

Wie zu erkennen ist, verlaufen die photochemischen Reaktionswege nicht mehr über einen pericyclischen Mechanismus wie bei der thermischen Reaktion, bei der die Bindungen konzertiert gebildet oder gebrochen werden, sondern über die Zwischenstufe 208 (b, B), bei der nur eine C-O-Bindung ausgebildet ist und aus der sowohl das Furofuran als auch das Z,Z-Bischinonmethid entstehen kann. Die zwitterionische Natur von 208 wird deutlich, wenn man sich die Ladungsverteilung im Molekül ansieht. Dabei reicht es allerdings nicht aus, nur jene Atomen zu betrachten, an denen die Ladung formal lokalisiert ist. Vielmehr müssen alle an der Ladungsdelokalisierung beteiligten Atome berücksichtigt werden. Dazu kann das Molekül in zwei Ringsysteme eingeteilt werden, die durch eine C-C-Einfachbindung voneinander getrennt sind. Die Summen der PM3-Atomladungen betragen in dem Naphtholat-Rest -0.77 und in dem Naphthofuran-Ringsystem +0.77, woraus die Zuordnung der Ladungen direkt folgt.



Das intermediär gebildete Zwitterion 208 (b, B) kann neben der Cyclisierung zum Furofuran 8 und der Ringöffnung zum Z,Z-Bis-chinonmethid 9 weiterhin eine Nebenreaktion zu dem Naphthofuran 11 eingehen, die durch Säurespuren beschleunigt wird. Bei dieser Reaktion wird dem photochromen System bei jedem photochemischen Schritt ein Anteil entzogen, wodurch die Anzahl der Schaltcyclen stark limitiert wird.



In Abb. 60 ist der Reaktionsverlauf bei photochemischer Anregung unter Einbeziehung der Zustände S_0 und S_1 zusammenfassend dargestellt.



Abb. 60: Darstellung des photochemischen Reaktionsverlaufes (rechts) und der dafür benutzten Punkte auf den Hyperflächen der Zustände S_0 (links) bzw. S_1 (Mitte).

Der photochemische Reaktionsweg über das Zwitterion **208** (**b**, **B**) entspricht nicht der Umkehrung der thermischen synchronen Cyclisierung des Methides **9** zu dem Furofuran **8**, die über einen Übergangszustand auf der Diagonalen laufen würde. Die Hyperfläche des S₀-Zustandes in Abb. 58 I zeigt jedoch, daß auch eine thermische synchrone Ringöffnung vom Furofuran zum Methid prinzipiell möglich ist. In der Tat werden Lösungen des Furofurans **8** in siedendem Dimethylsulfoxid unter Bildung des Methides **9** violett, weil die Grundzustandsenergien beider Verbindungen dafür ähnlich genug sind.

Der Verlauf der Potentialenergiehyperflächen relativ zueinander läßt auf eine diabatische Photoreaktion schließen. Bei solchen Reaktionen erfolgt der Übergang vom angeregten in den Grundzustand an einem Punkt (b), der sich strukturell zwischen dem Edukt (a) und dem Produkt (c) befindet. An diesem Punkt weisen die beiden Zustände einen geringen energetischen Abstand auf, da das Maximum des Grundzustandes (b) direkt unter dem Minimum des angeregten Zustandes (B) liegt. Bei der Relaxation aus dem angeregten Zustand (B) geht das Molekül also in eine Struktur hoher Energie im Grundzustand (b) über, aus der es zum Edukt (a) zurück- oder zum Produkt (c) weiterreagieren kann. Somit kann das Edukt (a) nie vollständig in das Produkt (c) übergeführt werden, da immer ein Teil der Moleküle am Punkt b zum Edukt (a) zurückreagiert.

Ein solcher diabatischer Reaktionsverlauf kann auch bei der *cis/trans*-Isomerisierung von Stilbenen beobachtet werden^[102].
12.5. Thermische Ringöffnung des Furofurans 8

Mit der im letzten Kapitel benutzten "Restricted *Hartree-Fock"*-Methode (RHF) kann die photochemische Isomerisierung über ionische Zwischenstufen wie **208** berechnet werden. Zur Untersuchung des thermischen Reaktionsverlaufs über biradikaloide Zustände ist jedoch die "Unrestricted *Hartree-Fock"*-Methode (UHF) besser geeignet, die nicht mehr von Elektronenpaaren ausgeht, sondern die Elektronen einzeln betrachtet. In Abb. 61 sind die Hyperflächen der thermischen Isomerisierung des Furofurans **8** und des Methides **9** im Vergleich zwischen der RHF- und der UHF-Methode dargestellt.



Abb. 61: PM3-Potentialenergiehyperflächen und Reaktionsverlauf der thermischen Isomerisierung von 8/9 mit der RHF- (links) und der UHF-Methode (rechts).

Die Zwischenstufe **209** ist im Gegensatz zu der zwitterionischen Zwischenstufe der RHF-Rechnung **208** ein Biradikal. Dies wird deutlich bei Betrachtung der PM3-Gesamtladungen in den beiden Ringsystemen von **209**, die durch eine C–C-Einfachbindung getrennt sind. Der Naphthoxyl-Rest weist eine Ladung von –0.06 auf, und im Naphthofuranyl-Ringsystem ist eine Ladung von +0.06 lokalisiert. Aus der nahezu gleichmäßigen Ladungsverteilung zwischen den beiden Ringsystemen kann der biradikaloide Charakter der Zwischenstufe abgeleitet werden.



Die biradikaloide Zwischenstufe **209** sollte im Gegensatz zu dem zwitterionischen Intermediat **208** stabiler gegenüber der Isomerisierung zum Naphthofuranylnaphthol **11** sein. Während bei dem Zwitterion **208** die Protonenwanderung durch Spuren protischer Lösungsmittel katalysiert wird, müßte bei **209** ein Wasserstoff-Atom in einer bimolekularen Reaktion von einem Biradikal auf ein anderes übertragen werden.

Mit einer Isomerisierung über Biradikale kann die Thermochromie alternativ erklärt werden, die bei dem Furofuran 8 in siedendem Dimethylsulfoxid beobachtbar ist, falls dabei mechanistisch keine pericyclische [4 + 4]-Cycloreversion auftritt.

13. Zusammenfassung

Das farblose Furofuran **8** geht in säurefreien Lösungsmitteln bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht sowie in siedendem Dimethylsulfoxid in das tiefblaue *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid **9** über, das seinerseits thermisch in einer symmetrieerlaubten antarafacialen $[4_s + 4_a]$ -Cycloaddition unter Rückbildung des Furofurans **8** oder unter doppelter *E*/*Z*-Isomerisierung zu dem thermodynamisch stabileren *E*,*E*-Bis-chinonmethid **10** isomerisieren kann. Methid und Furofuran bilden ein photochromes System, das sich durch den ungewöhnlichen Mechanismus der Isomerisierung von anderen photochromen Verbindungen unterscheidet^[2]. Photochrome Systeme sind beispielsweise anwendbar zur reversiblen optischen Speicherung von Informationen in der Rechentechnik sowie für holographische bildgebende Verfahren. Daher war auch das System **8/9** von großem praktischen Interesse. In vorangegangenen Arbeiten wurde mehrfach versucht, Stabilität und Absorptionsverhalten des Systems zu variieren^[14, 15]. Eine die Anzahl der möglichen Schaltcyclen im System **8/9** begrenzende Nebenreaktion ist die irreversible Isomerisierung zu dem Naphthofuranylnaphthol **11**, die durch Säurespuren und durch photochemische Anregung beschleunigt wird. Bei dieser Reaktion wandert formal ein Brückenkopf-Proton des Furofurans **8** unter Ringöffnung.



9

Die Säurelabilität des photochromen System ist demnach eine direkte Folge der leichten Verschiebbarkeit der Brückenkopf-Protonen. Deshalb wurden Synthesen von Furofuranen durchgeführt, in denen die Brückenköpfe Substituenten wie offene bzw. überbrückte Alkyl- oder Ester-Gruppen tragen (14, 18, 19, 117, 147 und ähnliche), die unter den Bedingungen der Isomerisierung nicht abgespalten werden. Daneben wurden auch solche Furofurane synthetisiert, bei denen lediglich *eines* der beiden Wasserstoff-Atome an den Brückenköpfen ersetzt ist (17, 128), da beispielsweise 17 als das strukturelle Bindeglied zwischen dem photochromen Furofuran 8 und dem nicht-photochromen Furofuran 14 angesehen werden kann.

OCH ₃	Furofuran	\mathbf{R}^{1}	\mathbf{R}^2
	14	-CH ₃	-CH ₃
\mathbf{R}^{1}	17	$-CH_3$	—Н
$\rho \chi \dot{\gamma} \sim$	18	-CH ₂ -C	H_2 - CH_2 -
	19	-CH ₂ -CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -
	117	-OTBDMS	$-CH_3$
\sim	128	–OAc	-H
OCH ₃	147	-OTBDMS	-OTBDMS

Ziel dieser Untersuchungen war es, theoretische Modelle zu entwickeln und diese mit den experimentellen Ergebnissen zu korrelieren. Dabei konnte nur zum Teil auf Ergebnisse früherer Arbeiten zurückgegriffen werden^[14, 15]. Bis auf die Ausnahme des Furofurans **14** war gänzlich unbekannt, welchen Einfluß Brückenkopfsubstitutionen auf die photochromen Eigenschaften haben. Dies zu klären war ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit.

Zur Synthese am Brückenkopf dimethylsubstituierter Furofurane wurde die doppelte *Claisen*-Umlagerung des Butins **21** eingesetzt. Dabei wird bei Erhitzen in Chinolin zunächst das Furopyran **42** gebildet, das eine Ringkontraktion zu dem Furofuran **14** eingeht. Das C₄-Fragment des Butins **21** ist im Formelschema fett dargestellt, um dessen Einbau in das Kohlenstoff-Grundgerüst von **42** bzw. **14** unter C–C-Bindungsknüpfung besser verfolgen zu können.



Die Kinetik der *Claisen*-Umlagerung von **21** konnte mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die dabei ermittelte Aktivierungsenergie von 140 ± 9 kJ/mol liegt in der Größenordnung jenes Wertes, der bei der *Claisen*-Umlagerung von Allylphenylether (**46**) gefunden wurde ($E_a = 132$ kJ/mol)^[32].

Bei der Umlagerung in Anwesenheit von Säuren kann das Furopyran 42 als Zwischenprodukt nicht isoliert werden. In Abhängigkeit von der Säure findet man nur 14 und 47, wobei letzteres aus 14 nach Art einer Pinacol-Umlagerung entsteht.



Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Furofurane **14** bzw. **47** sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Ein Vergleich der Reaktionsbedingungen zeigt, daß die *Lewis*-Säuren Aluminiumchlorid sowie Silbertetrafluoroborat die Reaktion deutlich stärker beschleunigen als die *Brønsted*-Säuren Ammoniumchlorid oder *p*-Toluolsulfonsäure.

Temperatur	Dauer	Lösungsmittel	Säure	Ausbeute 14	Ausbeute 47
162 °C	90 min	Dimethyl- sulfoxid	Ammonium- chlorid	56 %	0 %
162 °C	90 min	Dimethyl- sulfoxid	<i>p</i> -Toluol- sulfonsäure	0 %	75 %
20 °C	10 min	Dichlor- methan	Aluminium- chlorid	35 %	0 %
20 °C	10 min	Dichlor- methan	Silbertetra- fluoroborat	10 %	33 %

 Tab. 7:
 Claisen-Umlagerung des Butins 21 in Anwesenheit verschiedener Säuren.

Das Furofuran 14 ist als Edukt für weitere Synthesen wenig geeignet, da die Methyl-Gruppen des Brückenkopfes relativ reaktionsträge sind. Deshalb wurde das Furopyran 42 als Edukt für weitere Furofuransynthesen ausgewählt. Zunächst können mit Kalium-*tert*.-butanolat in Di-

methylsulfoxid die zentralen Ringe unter Deprotonierung geöffnet werden. Nach anschließender Acetylierung entsteht das 1,4-Butadien 77, das ohne Acetat-Schutzgruppen unter Protonenkatalyse leicht zum Furofuran 14 cyclisiert.



Das Butadien 77 kann mit Pyridiniumtribromid als Br_2 -Quelle unter 1,4-Addition zu dem Stilben 81 oder nach vorheriger Abspaltung der Acetat-Gruppen unter intramolekularer Cyclisierung mit dem intermediär gebildeten Bromonium-Ionen zu dem Furofuran 79 reagieren. Letzteres kann seinerseits in einer doppelten S_N 2-Reaktion in das überbrückte Furofuran 80 übergeführt werden.



Die von umgelagerten Produkten des Butins **21** ausgehenden Synthesen sind auf symmetrische Furofurane beschränkt, die an den Brückenköpfen C-Substituenten aufweisen (**14**, **79** und **80**). Deshalb wurde ein zweiter Syntheseweg entwickelt, der vom Dion **23** als Startsubstanz ausgeht. In diesem sind die beiden aromatischen Ringsysteme durch ein C₂-Fragment miteinander verbunden, an dem sich reaktive Carbonyl-Gruppen befinden, die elektrophil oder nucleophil angegriffen werden können. Die von **23** ausgehenden Synthesen erwiesen sich als vielseitiger als jene, die von Produkten der *Claisen*-Umlagerung des Butins **21** stammen.



Wird das deprotonierte Dion 23 nucleophil von einer bifunktionellen *Grignard*-Verbindung angegriffen, so erfolgt bei der sauren Aufarbeitung eine Cyclisierung zu den überbrückten Furofuranen 18 bzw. 19.



Setzt man das Dion **23** hingegen mit Silicium-Reagenzien wie TBDMS-triflat um, so erfolgt anstatt der Reaktion mit den Hydroxy-Gruppen eine elektrophile Silylierung der Carbonyl-Gruppen unter Bildung des ketalischen Furofurans **147**. Die Umsetzung mit der bifunktionel-

len Schutzgruppe 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxan (TIPDSCl₂) ergibt das entsprechende überbrückte ketalische Furofuran **150**.



Eine interessante Reaktion wurde bei der Thermolyse des Furofurans **183** beobachtet, bei der Brom-Atome von einer Dibrommethyl- auf eine nicht-aktivierte Methyl-Gruppe übertragen werden. An dieser Reaktion wurde eine kinetische Untersuchung mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie durchgeführt, bei der gezeigt werden konnte, daß das Furofuran **79** das stabile Endprodukt der Reaktion ist und die beiden Furofurane **179** und **184** als Zwischenprodukte gebildet werden. Mechanistisch verläuft die Reaktion entweder ionisch über die Abspaltung eines Brom-Kations, das anschließend ein Proton an einer Methyl-Gruppe des Brückenkopfes elektrophil ersetzt, oder radikalisch über die Abspaltung von Brom.



Auf der folgenden Seite sind alle von dem Dion **23** ausgehenden Furofuransynthesen zusammengefaßt. Keines der synthetisierten Furofurane zeigt jedoch photochrome Eigenschaften.



Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit waren quantenchemische Rechnungen zum Mechanismus der Photochromie. Nach ihrer Isomerisierbarkeit lassen sich früher^[14, 15] synthetisierte Furofurane mit Protonen an den Brückenköpfen und ihre entsprechenden Z,Z-Bischinonmethide in vier Gruppen einteilen:

- 1. photochrome Systeme, bei denen Furofuran und Methid reversibel ineinander umgewandelt werden können
- 2. Systeme mit instabilem Methid, das thermisch jedoch nicht zu dem Furofuran, sondern zum Naphthofuran isomerisiert
- 3. Systeme mit stabilem Furofuran, die keine Methide bilden
- 4. Systeme mit stabilen Methiden, die keine Furofurane bilden.

Zum Verständnis dieses Verhaltens wurden umfangreiche Berechnungen durchgeführt. Nach dem aktuellen Stand der quantenchemischen Rechenverfahren, mit Dichtefunktionalmethoden (pBP/DN*), wurden die Strukturen der Furofurane, *Z*,*Z*-Bis-chinonmethide und der dazwischen liegenden Übergangszustände im elektronischen Grundzustand (S₀) optimiert und deren Energien berechnet. Mit dieser Vorgehensweise kann allerdings nur der Reaktionsverlauf der thermischen [4 + 4]-Cyclisierung von Methiden zu den entsprechenden Furofuranen und nicht die photochemische Ringöffnung der Furofurane erfaßt werden.

Der Vergleich der erhaltenen Energiewerte im Grundzustand mit den experimentell beobachteten Eigenschaften der Isomerisierbarkeit ermöglicht eine Zuordnung in die vier oben genannten Gruppen:

- Weist die berechnete Aktivierungsenergie der thermischen Cyclisierung von Methiden einen Wert von 50 kJ/mol auf und ist das Furofuran etwa 25 kJ/mol stabiler als das Methid, so können Furofuran und Methid reversibel ineinander umgewandelt werden. Dies ist der Fall bei photochromen Systemen der Naphthol-Reihe.
- Eine Verringerung der berechneten Aktivierungsenergie der thermischen Cyclisierung von Methiden um 10 kJ/mol auf etwa 40 kJ/mol führt dazu, daß nur noch die entsprechenden Naphthofurane anstatt der Furofurane gebildet werden. Offenbar ändert sich hierbei auch der Mechanismus der Isomerisierung.
- Eine weitere Verringerung der berechneten Aktivierungsenergie der thermischen Cyclisierung von Methiden unter 20 kJ/mol bewirkt, daß die Bildung des Methides aus dem

Furofuran nicht mehr beobachtet wird, weil die thermische Recyclisierung zu schnell abläuft. Dies tritt ein bei den photochemisch stabilen Furofuranen der Benzol-Reihe.

4. Ist das Methid thermodynamisch stabiler als das Furofuran, so ist eine vollständige thermische Entfärbung grundsätzlich nicht mehr möglich. Dies kann bei Methiden der Anthracen-Reihe beobachtet werden. Durch Bestrahlen lassen sich allenfalls geringe Konzentrationsänderungen des Methides erreichen.

Das Fehlen photochromer Eigenschaften im Fall des Systems 14/15 kann nach der Rechnung eindeutig auf energetische und strukturelle Ursachen zurückgeführt werden. Dies kann nun erstmals verstanden werden: Das *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid 15 ist aufgrund der sterischen Raumerfüllung der Methyl-Gruppen nicht mehr planar. Dadurch liegt es in einer Konformation vor, in der die Cyclisierung aufgrund sterischer Effekte erleichtert ablaufen kann. Hinzu kommt, daß das *Z*,*Z*-Bis-chinonmethid 15 aufgrund seiner hohen Energie im Vergleich zum Furofuran 14 thermodynamisch und kinetisch instabil ist und auch deshalb das Gleichgewicht der Isomerisierung auf der Seite des Furofurans liegt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer Zugang zu brückenkopfsubstituierten Furofuranen über das Dion **23** eröffnet und es ist nun möglich, mit relativ einfachen Rechenmethoden die photochromen Eigenschaften unbekannter Furofurane bzw. Methide vorauszuberechnen. Dies erleichtert einen gezielteren Zugang zu photochromen Systemen auf Basis von Furofuranen.

Experimenteller Teil

14. Material und Methoden

Schmelzpunkte: Alle Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit dem Schmelzpunktbestimmungs-Gerät Mettler FP61 (Fa. Mettler) in offenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert. – ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan oder undeuteriertes Solvens als interner Standard, chemische Verschiebungen (δ) relativ zu Tetramethylsilan.): Varian VXR-200 (200 MHz), Varian UNITY-300 (300 MHz), Bruker AMX-300 (300 MHz) und Varian INOVA-500 (500 MHz). Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, ddd = Tripeldublett, t = Triplett, td = Triplett von Dubletts, qt = Quartett von Tripletts, sept = Septett, m = Multiplett, AB = AB-Spinsystem, br = breit. $-{}^{13}$ C-NMR-Spektren (Solvens als interner Standard, chemische Verschiebungen (δ) relativ zu Tetramethylsilan.): Varian MERCURY-200 (50.3 MHz), Varian UNITY-300 (75.5 MHz), Bruker AMX-300 (75.5 MHz) und Varian INOVA-500 (125.7 MHz). - IR-Spektren (KBr-Preßlinge): Infrarot-Spektralphotometer Perkin-Elmer 1600 Series FTIR. - UV-Spektren (Chloroform): Spektralphotometer Perkin-Elmer Lambda 15 UV/VIS. - Massenspektren (EI-MS, 70 eV): Massenspektrometer MAT 95 (Fa. Finnigan MAT). EI-MS-Hochauflösungen des Molpeaks wurden mit Perfluorkerosin als Vergleichssubstanz durchgeführt. - Dünnschichtchromatographie (DC): DC-Folien Polygram SIL G/UV₂₅₄ (Fa. Macherey-Nagel & Co). Die R_f-Werte beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das bei der Säulenchromatographie angegebene Laufmittel. - Säulenchromatographie (SC): Kieselgel für Flash-Chromatographie: 30 -60 µm (Fa. J. T. Baker). Die Säulen wurden naß gefüllt.

15. Synthesen

15.1. Synthese von 1,4-Bis-[(4-methoxy-1-naphthyl)-oxy]-but-2-in (21)

1,4-Bis-[(4-methoxy-1-naphthyl)-oxy]-but-2-in (**21**): Zu einer Lösung aus 43 g (0.25 mol) 4-Methoxy-1-naphthol (**20**) in 250 ml entgastem Acetonitril wurden unter N₂ 14 g (0.1 mol) Kaliumcarbonat sowie 9.2 g (7.3 ml, 0.075 mol) 1,4-Dichlor-2-butin zugegeben. Anschließend erhitzte man 48 h unter Rückfluß zum Sieden, wobei nach 12 h, 24 h und 36 h jeweils 14 g (0.1 mol) Kaliumcarbonat sowie 9.2 g (7.3 ml, 0.075 mol) 1,4-Dichlor-2-butin unter Schutzgasatmosphäre zugegeben wurden. Nach dem Abkühlen filtrierte man von den ausgefallenen Salzen ab, verrieb den Eindampfrückstand des Filtrats mit 3 × 100 ml Methanol im Mörser. Nach dem Umkristallisieren des abfiltrierten Feststoffes aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 20 g (41 %) **21** (R_f = 0.47, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in Form eines hellbraunen Pulvers und aus der Mutterlauge 16 g (33 %) etwas stärker verunreinigtes **21** als dunkelbraunen Feststoff.



21: **Schmp**.: 129 °C (Zers.) – ¹**H-NMR** (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 8.22$ (m; 4 H, 5'-, 8'-, 5"-, 8"-H), 7.52 (m; 4 H, 6'-, 7'- 6"-, 7"-H), 6.74, 6.53 (AB, J = 8.4 Hz; 4 H, 2'-, 3'-, 2"-, 3"-H), 4.88 (s; 4 H, 2 CH₂), 3.94 (s; 6 H, 2 OCH₃). – ¹³**C-NMR** (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 150.1$ (C_q), 147.2 (C_q), 126.5 (C_q), 126.2 (C_q), 126.0 (CH), 125.8 (CH), 121.8 (CH), 121.7 (CH), 106.0 (CH), 102.8 (CH), 82.7 (Alkin),

56.9 (CH₂), 55.6 (OCH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3072, 3002, 2950, 2833, 1763, 1631, 1597, 1462, 1427, 1393, 1275, 1235, 1154, 1119, 1080, 1025. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 398 (19) [M⁺], 224 (12), 173 (100).

$$\begin{array}{ccc} C_{26}H_{22}O_4 \left(398.5 \right) & & Ber. & C \ 78.37 & H \ 5.57 \\ & & Gef. & C \ 78.18 & H \ 5.83 \end{array}$$

3,4-Dihydro-4',6-dimethoxy-3-vinyliden-spiro(2H-benzo[h]chromen-4,2'-2'H-naphthalin)-1'on (54): Zu einer Lösung aus 500 mg (1.5 mmol) 40 in 60 ml Acetonitril wurden 400 mg (2.9 mmol) Kaliumcarbonat sowie 90 mg (72 μl, 0.73 mmol) 1,4-Dichlor-2-butin unter N₂ zugegeben. Dann wurde 36 h unter Rückfluß erhitzt, wobei nach 9 h, 18 h und 27 h jeweils 400 mg (2.9 mmol) Kaliumcarbonat sowie 90 mg (72 µl, 0.73 mmol) 1,4-Dichlor-2-butin unter N₂ zugegeben wurden. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese in 100 ml Wasser eingegossen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit 3 × 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) chromatographiert. Man erhielt 140 mg (24 %) **54** (R_f = 0.39) in Form eines blaßgelben, amorphen Pulvers.



54: ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.20$ (d, J = 8 Hz; 1 H, 10-H), 8.13 (d, J = 8 Hz; 1 H, 7-H), 8.01 (d, J = 8 Hz; 1 H, 8'-H), 7.81 (d, J = 8 Hz; 1 H, 5'-H), 7.67 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, 6'-H), 7.56 - 7.40 (m; 3 H, 8-, 9-, 7'-H), 6.28 (s; 1 H, 5-H), 5.18 (s; 1 H, 3'-H), 5.14 (ddd, J = 11.7 Hz, J = 3.3 Hz, J = 3.0 Hz; 1 H, 2-H_a), 4.96 (dd, J = 11.3 Hz, J = 3.0 Hz; 1 H, 2"-H_a), 4.82

(d, J = 11.7 Hz; 1 H, 2-H_b), 4.71 (dd, J = 11.3 Hz, J = 3.3 Hz; 1 H, 2"-H_b), 3.78 (s; 3 H, 4'-OCH₃), 3.76 (s; 3 H, 6-OCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 205.4$ (C_q-1"), 197.4 (C_q-1'), 150.3 (C_q-4'), 149.7 (C_q-6), 144.6 (C_q-10b), 135.6 (C_q-4a'), 134.5 (CH-6'), 128.8 (CH-7'), 127.8 (C_q-8a'), 127.8 (CH-8'), 126.3 (CH-9), 126.2 (C_q-10a), 126.0 (CH-8), 125.9 (C_q-6a), 122.4 (CH-5'), 121.8 (CH-10), 121.7 (CH-7), 116.3 (C_q-4a), 105.1 (CH-3'), 103.2 (CH-5), 97.1 (C_q-3), 79.1 (CH₂-2"), 64.7 (CH₂-2), 55.7 (6-OCH₃), 55.2 (4'-OCH₃), 52.1 (C_{spi-ro}-4/2'). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3068, 2933, 1957, 1678, 1650, 1596, 1458, 1387, 1350, 1277, 1205, 1164, 1120, 1097, 1057, 1027, 1005. – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 396 (100) [M⁺], 381 (20) [M⁺-CH₃], 365 (16) [M⁺-OCH₃], 349 (32), 321 (16), 265 (11).

HRMS: $C_{26}H_{20}O_4$ 396.1361 gefunden wie berechnet^[103].

3,4-Dihydro-4',6-dimethoxy-3-ethyliden-spiro(2H-benzo[h]chromen-4,2'-2'H-naphthalin)-1'on (55): 150 mg (0.38 mmol) 54 wurden in 20 ml Aceton gelöst, 1 Spatel Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) zugegeben und 2 h bei normalem Druck hydriert. Dann wurde vom Katalysator abfiltriert. Der Eindampfrückstand des Filtrats wurde an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 79 mg (53 %) 55 ($R_f = 0.22$) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



55: Schmp.: 147 °C – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.20$ (d, J = 8 Hz; 1 H, 10-H), 8.06 (d, J = 8 Hz; 2 H, 7-, 8'-H), 7.91 (dd, J = 8 Hz, J = 1 Hz; 1 H, 5'-H), 7.71 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, 6'-H), 7.52 - 7.40 (m; 3 H, 8-, 9-, 7'-H), 6.17 (s; 1 H, 5-H), 5.78 (qt, J = 7 Hz, J = 1 Hz; 1 H, 1"-H), 5.28 (s; 1 H, 3'-H), 4.89, 4.63 (AB br, J = 12 Hz; 2 H, 2-H_a, 2-H_b), 3.79 (s; 3 H, 4'-OCH₃),

3.53 (s; 3 H, 6-OCH₃), 1.43 (d, J = 7 Hz; 3 H, 1"-CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 198.1$ (C_q-1'), 149.9 (C_q-6), 148.3 (C_q-4'), 145.5 (C_q-10b), 136.1 (C_q-3), 135.6 (C_q-4a'), 134.6 (CH-6'), 129.3 (C_q-10a), 128.8 (CH-7'), 127.6 (CH-8'), 126.6 (C_q-8a'), 126.2 (CH-9), 125.9 (CH-8), 125.6 (C_q-6a), 125.1 (CH-1"), 122.8 (CH-5'), 121.9 (CH-10), 121.5 (CH-7), 118.0 (C_q-4a), 106.8 (CH-3'), 101.7 (CH-5), 72.1 (CH₂-2), 55.4 (6-OCH₃), 55.1 (4'-OCH₃), 53.2 (C_{spiro}-4/2'), 14.6 (CH₃-2"). – **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3070, 2936, 2838, 1681, 1644, 1595, 1458, 1390, 1363, 1342, 1277, 1219, 1165, 1101, 1055, 1029, 1101. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 398 (100) [M⁺], 383 (22) [M⁺-CH₃], 351 (25), 335 (14).

$C_{26}H_{22}O_4$ (398.5)	Ber.	C 78.37	Н 5.57
	Gef.	C 78.20	Н 5.35

15.2. Umlagerungen von 1,4-Bis-[(4-methoxy-1-naphthyl)-oxy]-but-2-in (21)

15.2.1. Thermische Umlagerung von 21

Thermische Umlagerung von **21** in Chinolin zu 6b,13b-Dihydro-5,12-dimethoxy-6b,13bdimethyl-naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (**14**), 6a,13a-Dihydro-8,15-dimethoxy-13a-methyl-6H-benzo[h]naphtho[2',1':4,5]furo[3,2-c]chromen (**42**) und 8,16-Dimethoxy-benzo[7,8]chromeno[4,3-c]benzo[h]chromen (**43**): a) Eine Lösung aus 800 mg (2.0 mmol) **21** in 15 ml Chinolin wurde 6 h bei 190 °C im Ölbad gerührt. Nach dem Abkühlen gab man 20 ml Wasser und bis zur vollständigen Auflösung des Chinolins verdünnte Salzsäure zu. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren der einzelnen Fraktionen aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 320 mg (40 %) **14** (R_f = 0.55), 320 mg (40 %) **42** (R_f = 0.49) und 8 mg (1 %) **43** (R_f = 0.68) in Form von farblosen, feinkristallinen Pulvern. b) Eine Lösung aus 800 mg (2.0 mmol) **21** in 15 ml Chinolin wurde 6 h bei 165 °C im Ölbad gerührt. Nach dem Abkühlen gab man 50 ml Wasser und 25 g *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat zu. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren der einzelnen Fraktionen aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 88 mg (11 %) **14**, 430 mg (54 %) **42** und 22 mg (3 %) **43** in Form von farblosen, feinkristallinen Pulvern.



42: **Schmp**.: 133 °C – ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.24$ - 8.13 (m; 3 H, 3 CH), 7.98 (m; 1 H, CH), 7.54 - 7.39 (m; 4 H, 4 CH), 7.07 (s; 1 H, CH), 6.79 (s; 1 H, CH), 4.57 (dd, J = 11 Hz, J = 5 Hz; 1 H, 6-H_{eq}), 4.08 (s; 3 H, OCH₃), 4.00 (dd, J = 11 Hz, J = 9 Hz; 1 H, 6-H_{ax}), 3.99 (s; 3 H, OCH₃), 3.72 (dd, J = 9 Hz, J = 5 Hz; 1 H, 6a-H), 1.84 (s; 3 H, CH₃). –

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 150.2$ (C_q), 150.1 (C_q), 147.8 (C_q), 144.2 (C_q), 126.2 (CH), 126.2 (CH), 126.1 (C_q), 126.0 (CH), 125.9 (C_q), 125.8 (C_q), 125.3 (CH), 122.5 (CH), 122.0 (CH), 121.8 (CH), 121.5 (CH), 121.5 (C_q), 118.8 (C_q), 118.2 (C_q), 102.0 (CH), 100.9 (CH), 84.2 (C_q), 67.4 (CH₂), 56.0 (OCH₃), 55.8 (OCH₃), 49.7 (CH), 27.8 (CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3067, 2965, 2932, 2864, 1636, 1596, 1459, 1396, 1355, 1272, 1243, 1221, 1188, 1160, 1110, 1064, 1020. – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 398 (74) [M⁺], 383 (100) [M⁺-CH₃], 198 (14).

$C_{26}H_{22}O_4$ (398.5)	Ber.	C 78.37	Н 5.57
	Gef.	C 78.30	Н 5.59



43: **Schmp**.: 236 °C (Zers.) – ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.35$ (d, J = 8 Hz; 2 H, 1-, 9-H), 8.31 (d, J = 8 Hz; 2 H, 4-, 12-H), 8.01 (s; 2 H, 6-, 14-H), 7.66 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 3-, 11-H), 7.53 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 2-, 10-H), 7.02 (s; 2 H, 7- 15-H), 3.99 (s; 6 H, 2 OCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 152.5$ (C_a-8, -16), 146.2 (C_a-4b, -12b),

140.9 (CH-6, -14), 127.2 (CH-3, -11), 124.9 (CH-2, -10), 124.3 (C_q-8a, -16a), 123.1 (CH-1, -9), 122.0, 121.9 (C_q-4a, -6b, -12a, -14b), 119.8 (CH-4, -12), 113.7 (C_q-6a, -14a), 95.8 (CH-7, -15), 55.9 (2 OCH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3062, 3007, 2947, 2833, 1639, 1590, 1513, 1459,

1420, 1379, 1288, 1208, 1162, 1116, 1085, 1032, 1009. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 394 (100) [M⁺], 364 (21) [M⁺-2 CH₃], 336 (12), 197 (10).

C ₂₆ H ₁₈ O ₄ (394.4)	Ber.	C 79.18	H 4.60
	Gef.	C 79.01	Н 4.59

Thermische Claisen-Umlagerung von **21** in DMSO mit p-Toluolsulfonsäure zu 7a,14b-Dihydro-2,13-dimethoxy-7a,14b-dimethyl-naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5]furo[3,2-d]furan (**47**): Eine Lösung aus 400 mg (1.0 mmol) **21** und 95 mg (0.50 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat in 10 ml DMSO wurde 90 min bei 162 °C im Ölbad gerührt. Man goß die erkaltete Reaktionslösung in 50 ml Wasser ein und gab verdünnte Salzsäure bis zum Ausflocken des Niederschlages zu. Nach der Filtration des ausgefallenen Niederschlages, Waschen mit Wasser und Trocknen filtrierte man über Kieselgel (CH₂Cl₂) und kristallisierte das so erhaltene Produkt aus CH₂Cl₂/Methanol um. Man erhielt 300 mg (75 %) **47** (R_f =0.49, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.

Thermische Claisen-Umlagerung von **21** in DMSO mit NH₄Cl zu 6b,13b-Dihydro-5,12dimethoxy-6b,13b-dimethyl-naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (**14**): Zu einer Lösung aus 400 mg (1.0 mmol) **21** in 10 ml DMSO gab man 54 mg (1.0 mmol) Ammoniumchlorid zu und rührte 90 min bei 162 °C im Ölbad. Die erkaltete Reaktionslösung wurde in 50 ml Wasser eingegossen und verdünnte Salzsäure bis zum Ausflocken des Niederschlages hinzugefügt. Nach Filtration des ausgefallenen Niederschlages, Waschen mit Wasser und Trocknen filtrierte man über Kieselgel (CH₂Cl₂) und kristallisierte das so erhaltene Produkt aus CH₂Cl₂/Methanol um. Man erhielt 220 mg (56 %) **14** (R_f = 0.55, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.

Untersuchungen zur Kinetik der Thermolyse von 21 in DMSO: Eine Lösung aus 200 mg (0.50 mmol) 21 in 7.5 ml DMSO wurde im Ölbad erhitzt. Man entnahm Proben von 1 ml, goß diese in Wasser ein und gab verdünnte Salzsäure bis zum Ausflocken des Niederschlages zu. Nach Filtration des ausgefallenen Niederschlages, Waschen mit Wasser und Trocknen im Hochvakuum wurde das Mengenverhältnis der Komponenten (21, 42 und 14) mittels

¹H-NMR bestimmt. Die Stoffmengenanteile der Komponenten sind in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur in den folgenden Tabellen dargestellt.

135 °C:

t in min	[21] in %	[42] in %	[14] in %
120	51	47	2
240	38	59	4
360	23	69	8

148 °C:

160 °C:

t in min

t in min	[21] in %	[42] in %	[14] in %
50	50	48	2
90	17	79	8
135	9	81	10
180	4	80	16

[**42**] in %

[14] in %

[**21**] in %

139 °C:

t in min	[21] in %	[42] in %	[14] in %
60	64	33	3
120	47	48	6
180	30	65	6
240	19	75	6
300	12	79	8

155 °C:

t in min	[21] in %	[42] in %	[14] in %
20	58	38	4
40	26	64	11
60	12	74	15
80	4	74	22
100	2	69	29

169 °C:

t in min	[21] in %	[42] in %	[14] in %
10	47	46	7
20	24	62	14
30	6	70	23
40	3	71	27
50	1	65	34

Thermische Claisen-Umlagerung von 21 in Acetanhydrid zu 1'-Acetoxy-6,4'-dimethoxy-4-
methyl-3-(2'-naphthyl)-2H-benzo[h]chromen (49): Ein Gemisch aus 1.2 g (3.0 mmol) 21,
1.0 g Natriumacetat und 10 ml Acetanhydrid wurde 3 h bei 155 °C gerührt. Nach dem Ab-
kühlen gab man Methanol und Wasser zu, filtrierte den ausgefallenen Niederschlag ab und
wusch mit Wasser nach. Der getrocknete Niederschlag wurde an Kieselgel (n-Pentan/CH ₂ Cl ₂

1:1) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus $CH_2Cl_2/Methanol erhielt man 590 mg (45 %)$ **49** $(<math>R_f = 0.29$) in Form eines beigen, feinkristallinen Pulvers.



49: **Schmp**.: 101 °C – ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.32$ (d, J = 8 Hz; 1 H, CH), 8.28 - 8.19 (m; 2 H, 2 CH), 7.82 (d, J = 8 Hz; 1 H, CH), 7.62 - 7.47 (m; 4 H, 4 CH), 6.84 (s; 1 H, CH), 6.77 (s; 1 H, CH), 5.00 (s br; 2 H, CH₂), 4.03 (s; 6 H, 2 OCH₃), 2.34 (s; 3 H, OCOC*H*₃), 2.10 (s; 3 H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 169.8$

(C_q), 153.5 (C_q), 149.8 (C_q), 143.6 (C_q), 137.7 (C_q), 128.9 (C_q), 128.0 (C_q), 127.9 (C_q), 127.4 (CH), 126.3 (CH), 125.84 (2 CH), 125.76 (2 C_q), 125.4 (C_q), 125.1 (C_q), 122.4 (CH), 122.0 (CH), 121.9 (CH), 121.1 (CH), 119.1 (C_q), 104.8 (CH), 100.1 (CH), 68.8 (CH₂), 55.84 (OCH₃), 55.82 (OCH₃), 20.8 (CH₃), 15.1 (CH₃). – **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3070, 2934, 1760, 1630, 1597, 1509, 1458, 1393, 1369, 1268, 1199, 1160, 1102, 1015. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ϵ) = 366 nm (3.90), 348 nm (3.93), 269 nm (4.59). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 440 (90) [M⁺], 398 (34) [M⁺-Keten], 383 (100) [M⁺-Keten-CH₃], 198 (20).

$C_{28}H_{24}O_5$ (440.5)	Ber.	C 76.35	H 5.49
	Gef.	C 76.60	H 5.70
HRMS: C ₂₈ H ₂₄ O ₅ 440.1623	gefund	en wie berecht	$net^{[103]}$.

15.2.2. Lewis-Säure-katalysierte Umlagerung von 21

Claisen-Umlagerung von **21** *mit AlCl₃ zu 6b,13b-Dihydro-5,12-dimethoxy-6b,13b-dimethyl*naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (14): Zu einer Lösung aus 800 mg (2.0 mmol) **21** in 160 ml CH₂Cl₂ gab man 1.3 g (10 mmol) AlCl₃ zu und rührte 10 min unter N₂ bei Raumtemperatur. Die Suspension wurde in 40 ml Wasser eingegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 3×50 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen schüttelte man mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und anschließend mit Wasser aus und chromatographierte den Eindampfrückstand der organischen Phase an Kieselgel (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 3:4). Nach dem Umkristallisieren aus Aceton erhielt man 280 mg (35 %) **14** (R_f = 0.55, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in Form von farblosen Nadeln. Claisen-Umlagerung von **21** mit $AgBF_4$ zu 7a,14b-Dihydro-2,13-dimethoxy-7a,14b-dimethylnaphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5]furo[3,2-d]furan (**47**): Zu einer Lösung aus 400 mg (1.0 mmol) **21** in 20 ml CH₂Cl₂ gab man 390 mg (2.0 mmol) AgBF₄ und rührte 10 min unter N₂ bei Raumtemperatur im Dunkeln. Die Suspension wurde in 40 ml Wasser eingegossen, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase mit 3 × 30 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet. Den Eindampfrückstand der organischen Phase chromatographierte man an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) und erhielt 170 mg eines Gemisches aus 40 mg (10 %) **14** (R_f = 0.55) und 130 mg (33 %) **47** (R_f = 0.49). Das Mengenverhältnis wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt und das Gemisch nicht weiter getrennt.

15.3. Ringöffnung von 42 und Folgereaktionen

2,3-Bis-(1-acetoxy-4-methoxy-2-naphthyl)-1,3-butadien (77): Eine Lösung aus 1.0 g (2.5 mmol) **42** und 2.5 g (22 mmol) Kalium-*tert*.-butanolat in 30 ml DMSO wurde 54 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gab man 10 ml Acetanhydrid, 10 ml Pyridin und eine Spatelspitze *N*,*N*-Dimethylaminopyridin zu und rührte 18 h bei Raumtemperatur. Nach der Zugabe von 30 ml Methanol und 100 ml Wasser wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, getrocknet und an Kieselgel (CH₂Cl₂) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 660 mg (55 %) **77** ($R_f = 0.48$) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



77: Schmp.: 213 °C (Zers.) – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.28$ (dd, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 2 CH), 7.74 (dd, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 2 CH), 7.59 - 7.47 (m; 4 H, 6'-, 7'-, 6"-, 7"-H), 6.78 (s; 2 H, 3'-, 3"-H), 5.32 (s; 2 H, 1-, 4-H_a), 5.26 (s; 2 H, 1-, 4-H_b), 4.02 (s; 6 H, 2 OCH₃),

 $\overline{2.40 \text{ (s; 6H, 2 OCOC}H_3). - {}^{13}\text{C}} - \text{NMR} \text{ (CDCl}_3, 75 \text{ MHz}\text{): } \delta = 169.8 \text{ (O}COCH_3\text{)}, 153.0 \text{ (C}_q\text{)}, 144.5 \text{ (C}_q\text{)}, 137.4 \text{ (C}_q\text{)}, 129.8 \text{ (C}_q\text{)}, 127.8 \text{ (C}_q\text{)}, 127.3 \text{ (CH)}, 125.8 \text{ (C}_q\text{)}, 125.7 \text{ (CH)}, 122.4 \text{ (CH)}, 121.3 \text{ (CH)}, 120.2 \text{ (CH}_2\text{)}, 105.7 \text{ (CH)}, 55.8 \text{ (O}CH_3\text{)}, 20.8 \text{ (O}COCH_3\text{)}. - IR \text{ (KBr): } \tilde{v} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3067, 3001, 2935, 2836, 1782, 1632, 1589, 1504, 1458, 1409, 1365, 1271, 1201, 1201, 1201}$

1163, 1104, 1063, 1026, 1008. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 482 (53) [M⁺], 440 (100) [M⁺-Keten], 397 (46), 383 (75), 367 (15), 198 (16).

HRMS: $C_{30}H_{26}O_6$ 482.1729 gefunden wie berechnet^[103].

6b,13b-Bis-brommethyl-6b,13b-dihydro-5,12-dimethoxy-naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5] furo[2,3-d]furan (**79**): Eine Lösung aus 240 mg (0.50 mmol) **77** und 340 mg (3.0 mmol) Kalium-*tert*.-butanolat in 10 ml DMF wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach gab man 480 mg (1.5 mmol) Pyridiniumtribromid zu, rührte 20 min bei Raumtemperatur, goß anschließend in 40 ml Wasser ein, filtrierte den gebildeten Niederschlag ab und wusch mit Wasser nach. Der getrocknete Niederschlag wurde an Kieselgel (CH₂Cl₂) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 67 mg (24 %) **79** (R_f = 0.65, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



79: ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.20$ (m; 2 H, 4-, 11-H), 8.01 (m; 2 H, 1-, 8-H), 7.50 (m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 6.88 (s; 2 H, 6-, 13-H), 4.54, 4.50 (AB, J = 11.6 Hz; 4 H, 2 CH₂Br), 4.02 (s; 6 H, 2 OCH₃). – ¹³**C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 150.8$ (C_q-5, -12), 149.0 (C_q-7a, -14a), 127.7 (C_q-4a, -11a), 126.8, 126.6 (CH-2, -3, -9, -10), 122.7 (CH-4, -11), 122.2 (CH-1, -8), 121.0 (C_q-7b, -14b), 117.7 (C_q-6a, -13a), 98.2 (CH-6, -13), 97.4

 $(C_q$ -6b, -13b), 56.0 (2 OCH₃), 31.7 (2 CH₂Br). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3067, 3000, 2934, 2832, 1645, 1593, 1515, 1458, 1427, 1404, 1384, 1357, 1277, 1245, 1217, 1159, 1118, 1091, 1026. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 554, 556, 558 (14, 31, 15) [M⁺], 539, 541, 543 (1, 3, 1) [M⁺-CH₃], 475, 477 (33, 33) [M⁺-Br], 395 (63), 381 (100), 364 (13), 215 (14), 191 (15), 183 (12), 126 (9).

$C_{26}H_{20}O_4Br_2$ (556.3)	Ber.	C 56.14	H 3.62
	Gef.	C 55.96	Н 3.51

1,4-Dibrom-2,3-bis-(1-acetoxy-4-methoxy-2-naphthyl)-but-2-en (**81**): Zu einer Lösung aus 480 mg (1.0 mmol) 77 in 10 ml CH₂Cl₂ wurde eine Lösung aus 350 mg (1.1 mmol) Pyridini-

umtribromid sowie 320 mg (1.0 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in 20 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Man rührte 2.5 h bei Raumtemperatur und destillierte anschließend das Solvens im Vakuum ab. Die Lösung des Eindampfrückstands in CH₂Cl₂ wurde über Kieselgel filtriert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 470 mg (73 %) **81** (R_f = 0.69, CH₂Cl₂) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



81: Schmp.: 230 - 233 °C (Zers.) – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.33$ (m; 2 H, 5'- 5"-H), 7.73 (m; 2 H, 8'-, 8"-H), 7.61 - 7.52 (m; 4 H, 6'-, 7'-, 6"-, 7"-H), 7.16 (s; 2 H, 3'-, 3"-H), 4.36, 4.17 (AB, J = 9.9 Hz; 4 H, 1-, 4-H_a, 1-, 4-H_b), 4.17 (s; 6 H, 2 OCH₃), 2.43 (s; 6 H, 2 OCOC*H*₃). –

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 169.5 (2 OCOCH₃), 153.1 (C_q-4', -4"), 138.7 (C_q-2, -3), 137.0 (C_q-1', -1"), 127.7, 126.9 (C_q-4a', -8a', -4a", -8a"), 127.5 (CH-7', -7"), 126.3 (C_q-2', -2"), 126.2 (CH-6', -6"), 122.6 (CH-5', -5"), 120.9 (CH-8', -8"), 105.9 (CH-3', -3"), 56.1 (2 OCH₃), 34.2 (CH₂-1, -4), 20.8 (2 OCOCH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2957, 1765, 1633, 1594, 1505, 1459, 1397, 1367, 1260, 1203, 1161, 1097, 1056, 1008. – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 640, 642, 644 (7, 15, 7) [M⁺], 598, 600, 602 (25, 51, 27) [M⁺-Keten], 440 (37) [M⁺-2 Br], 397 (100), 381 (59), 383 (66), 199 (20).

HRMS: $C_{30}H_{26}O_6Br_2$ 640.0096 gefunden wie berechnet^[103].

Reduktion von **81** mit Zink in Essigsäure zu 2,3-Bis-(1-acetoxy-4-methoxy-2-naphthyl)-1,3butadien (77): Eine Probe **81** und eine Spatelspitze Zinkstaub in 0.5 ml Essigsäure wurden 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 3 ml Methanol filtrierte man vom Zinkstaub ab, gab zum Filtrat Wasser zu, filtrierte den gebildeten Niederschlag ab, wusch ihn mit Wasser nach und tocknete ihn im Vakuum. Man erhielt **77**, das nicht mehr gereinigt werden mußte.

Reduktion von **81** mit Tributylzinnhydrid zu 2,3-Bis-(1-acetoxy-4-methoxy-2-naphthyl)-1,3butadien (77): Zu einer Lösung aus 0.25 mmol (160 mg) **81** in 15 ml THF wurden 520 mg (480 μ l, 1.8 mmol) Tributylzinnhydrid sowie 20 mg α , α '-Azo-bisisobutyronitril unter N₂ zugegeben. Man erhitzte 10 h unter Rückfluß und destillierte anschließend das Solvens im Vakuum ab. Der Eindampfrückstand wurde auf eine Kieselgelsäule aufgetragen, die organischen

197

Zinnverbindungen mit 900 ml *n*-Pentan und anschließend die gebildeten Reaktionsprodukte mit $CH_2Cl_2/Methanol$ (99.5:0.5) eluiert. Nach dem Umkristallisieren aus $CH_2Cl_2/Methanol$ erhielt man 27 mg (22 %) 77 in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.

Reduktion von **81** *durch katalytische Hydrierung zu 2,3-Bis-(1-acetoxy-4-methoxy-2-naphthyl)-1,3-butadien* (**77**): Zu einer Lösung aus 110 mg (0.17 mmol) **81** in 5 ml Aceton gab man 100 mg Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) und hydrierte 3.5 h bei normalem Druck. Anschließend wurde vom Katalysator abfiltriert und das Solvens im Vakuum abdestilliert. Man erhielt 38 mg eines Gemisches, das 18 mg (22 %) **77** sowie 20 mg (18 %) **81** enthielt. Das Verhältnis der beiden Produkte im Gemisch wurde mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums bestimmt.

Reduktion von **81** *mit Lithiumaluminiumhydrid zu 2,3-Bis-(1-acetoxy-4-methoxy-2-naphthyl)-*2-buten (**82**): Zu einer Lösung aus 320 mg (0.50 mmol) **81** in 15 ml THF wurden 110 mg (3.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter N₂ zugegeben. Man rührte bei Raumtemperatur und gab anschließend eine Spatelspitze N,N-Dimethylaminopyridin, 10 ml Acetanhydrid sowie 15 ml Pyridin zu und rührte 2 h bei Raumtemperatur. Nach der Zugabe von 50 ml Methanol und 200 ml Wasser wurde mit 2×50 ml CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Umkristallisieren des Eindampfrückstands aus Methanol erhielt man 50 mg (22 %) **82** (R_f =0.49, CH₂Cl₂) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



82: Schmp.: 243 - 246 °C (Zers.) – ¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 300 MHz, 100 °C): $\delta = 8.33$ (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 7.79 (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 7.62 - 7.50 (m; 4 H, 4 CH), 6.69 (s; 2 H, 2 CH), 4.09 (s; 6 H, 2 OCH₃), 2.48 (s; 6 H, 2 CH₃), 1.92 (s; 6 H, 2 CH₃). – ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 75 MHz,

100 °C): $\delta = 168.6$ (C_q), 153.4 (C_q), 136.6 (C_q), 132.4 (C_q), 131.9 (C_q), 128.0 (C_q), 126.9 (CH), 125.5 (C_q), 125.2 (CH), 122.2 (CH), 121.0 (CH), 105.2 (CH), 55.8 (OCH₃), 20.4 (CH₃), 20.3 (CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2932, 1762, 1632, 1597, 1505, 1458, 1397, 1366, 1205, 1164, 1103, 1050, 1007. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 484 (55) [M⁺], 442 (81) [M⁺-Keten], 400 (9) [M⁺- 2 Keten], 383 (100), 382 (73), 367 (13), 335 (6), 279 (6), 227 (12), 200 (25).

HRMS: $C_{30}H_{28}O_6$ 484.1886 gefunden wie berechnet^[103].

15.4. Reaktionen von 4-Methoxy-1-naphthol (20) mit Oxalylchlorid

15.4.1. Reaktion in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid

4',5-Dimethoxy-3-(1'H-2'-naphthyliden)-1'-oxo-3H-naphtho[1,2-c]furan-3-on (87): Zu einer Suspension aus 13 g (100 mmol) AlCl₃ in 250 ml Schwefelkohlenstoff wurden 7.0 g (4.7 ml, 55 mmol) Oxalylchlorid zugegeben und 20 min bei Raumtemperatur unter N₂ gerührt. Anschließend gab man portionsweise 17 g (100 mmol) festes 4-Methoxy-1-naphthol (20) zu und rührte 4 h bei Raumtemperatur. Nachdem man das Solvens im Vakuum abdestilliert hatte, gab man zum Eindampfrückstand 100 ml Methanol zu, beschallte das Gemisch 20 min im Ultraschallbad, filtrierte den Niederschlag ab und wusch mit 200 ml Methanol nach. Anschließend wurde der Niederschlag in 100 ml CH₂Cl₂ suspendiert, abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 8.4 g (43 %) 87 ($R_f = 0.70$, CH₂Cl₂) in Form eines tiefblauen, feinkristallinen Pulvers.



87: Schmp.: 262 - 264 °C (Zers.) - ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.23$ (m; 2 H, 2 CH), 8.17 (s; 1 H, CH), 8.06 (m; 1 H, CH), 8.02 (s; 1 H, CH), 7.83 (d, J = 8 Hz; 1 H, CH), 7.67 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, CH), 7.59 - 7.50 (m; 3 H, 3 CH), 4.11 (s; 3 H, OCH₃), 4.10 (s; 3 H, OCH₃). - **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3139, 2986, 2940, 2842, 1750, 1654, 1630, 1590, 1558, 1453, 1411, 1387, 1310, 1251, 1227, 1148, 1125, 1108, 1066. – UV (CHCl₃): λ (lg ε) = 609 nm (4.07), 526 nm (3.94, Schulter), 317 nm (4.31). – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 384 (100) [M⁺], 369 (27) [M⁺-CH₃], 341 (47), 313 (10), 298 (13), 270 (10), 213 (15), 192 (10).

HRMS: C₂₄H₁₆O₅ 384.0997 gefunden wie berechnet^[103].

2,3-Dihydro-1'-hydroxy-4',5-dimethoxy-3-(2'-naphthyl)-2-oxo-naphtho[1,2-b]furan (88): Zu einer Suspension aus 1.0 g (2.6 mmol) 87 in 100 ml CH₂Cl₂ gab man 300 ml einer gesättigten Natriumdithionit-Lösung und beschallte die Mischung im Ultraschallbad. Nach 20 min hatte sich die Farbe der organischen Phasen von tiefblau zu schwach gelb aufgehellt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und das Solvens der organischen Phase im Vakuum abdestilliert. Man erhielt 970 mg (97 %) 88 ($R_f = 0.33$, CH_2Cl_2) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers, das sich an der Luft und in Lösung schnell blau färbte.



88: ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.32$, 8.16, 8.02 (3 d, J = 8 Hz; 1 H, 2 H, 1 H, 6-, 9-, 5'-, 8'-H), 7.67 - 7.45 (m; 4 H, 7-, 8-, 6'-, 7'-H), 6.69, 6.36 (2 s; je 1 H, 4-, 3'-H), 5.62 (s; 1 H, 3-H), 3.93 (s; 3 H, OCH₃), 3.76 (s; 3 H, OCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 178.7$ (C_q-2), 153.2, 150.5 (C_q-5, -4'), 144.0, 143.7 (C_q-9b, -1'), 127.7, 126.7, 126.4, 126.1 (CH-7, -8, -6', -7'), 127.1,

126.01, 125.97, 120.7 (C_q-5a, -9a, -4a', -8a'), 122.9, 122.1, 121.5, 120.7 (CH-6, -9, -5', -8'), 119.6, 116.3 (C_q-3a, -2'), 102.9, 99.7 (CH-4, -3'), 56.1, 55.7 (2 OCH₃), 47.6 (CH-3).

HRMS: $C_{24}H_{18}O_5$ 386.1154 gefunden wie berechnet^[103].

1',2-Bis-(tert.-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-4',5-dimethoxy-3-(2'-naphthyl)-naphtho[1,2-b]furan (89): Zu einer Suspension aus 400 mg (1.0 mmol) 87 in 30 ml CH₂Cl₂ gab man 30 ml einer gesättigten Natriumdithionit-Lösung und beschallte die Mischung im Ultraschallbad. Nach 20 min hatte sich die Farbe der organischen Phasen von tiefblau zu schwach gelb aufgehellt. Anschließend wurden die Phasen getrennt, der Eindampfrückstand der organischen Phase in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst, 1.2 mg (1.0 ml, 4.4 mmol) TBDMS-triflat sowie 0.91 mg (1.0 ml, 7.6 mmol) Collidin zugegeben und die Mischung 24 h unter N₂ bei Raumtemperatur gerührt. Danach goß man die Reaktionslösung in 50 ml Wasser ein, trennte die Phasen, wusch die organische Phase mit 2proz. Salzsäure und anschließend mit Wasser und trocknete sie mit Na₂SO₄. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 510 mg (80 %) **89** ($R_f = 0.78$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



89: Schmp.: 156 °C – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.31 – 8.16 (m; 3 H, 3 CH), 8.08 (d, *J* = 8 Hz; 1 H, CH), 7.54 (td, *J* = 8 Hz, *J* = 1 Hz; 1 H, CH), 7.53 – 7.44 (m; 2 H, 2 CH), 7.37 (td, *J* = 8 Hz, *J* = 1 Hz; 1 H, CH), 6.91 (s; 1 H, CH), 6.90 (s; 1 H, CH), 3.98 (s; 3 H, OCH₃), 3.94 (s; 3 H, OCH₃), 0.99 (s; 9 H, Si-C(CH₃)₃), 0.85 (s; 9 H, Si-C(CH₃)₃), 0.33 (s; 3 H, Si-CH₃),

 $\overline{0.30 \text{ (s; 3 H, Si-CH_3), -0.28 (s; 3 H, Si-CH_3), -0.35 (s; 3 H, Si-CH_3). - {}^{13}\text{C-NMR} (CDCl_3, 50 \text{ MHz}): \delta = 154.7 (C_q), 151.7 (C_q), 149.7 (C_q), 142.6 (C_q), 136.5 (C_q), 129.4 (C_q), 126.5 (CH), 125.8 (C_q), 125.5 (CH), 125.3 (C_q), 125.1 (CH), 123.2 (CH), 123.0 (CH), 122.8 (CH), 122.3 (C_q), 121.7 (CH), 121.1 (C_q), 118.7 (CH), 117.4 (C_q), 106.8 (CH), 97.9 (CH), 95.6 (C_q), 122.3 (C_q), 121.7 (CH), 121.1 (C_q), 118.7 (CH), 117.4 (C_q), 106.8 (CH), 97.9 (CH), 95.6 (C_q), 122.3 (C_q), 123.2 (CH), 133.2 (CH),$

55.9 (OCH₃), 55.6 (OCH₃), 26.1 (Si-C(*C*H₃)₃), 25.5 (Si-C(*C*H₃)₃), 18.4 (Si-*C*(CH₃)₃), 18.1 (Si-*C*(CH₃)₃), -4.1 (Si-CH₃), -4.2 (Si-CH₃), -4.3 (2 Si-CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2932, 2892, 2857, 1624, 1587, 1458, 1408, 1377, 1320, 1257, 1219, 1171, 1126, 1100, 1048, 1016. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 310 nm (4.26). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 614 (100) [M⁺], 574 (4), 542 (13), 442 (8).

HRMS: $C_{36}H_{46}O_5Si_2$ 614.2883 gefunden wie berechnet^[103].

l'-Acetoxy-2,3-dihydro-4',5-dimethoxy-3-(2'-naphthyl)-2-oxo-naphtho[1,2-b]furan (**90**): Eine Suspension aus 500 mg (1.3 mmol) **87**, 6 ml Acetanhydrid, 4 ml Pyridin, einer Spatelspitze *N,N*-Dimethylaminopyridin und 3 Spatel Zink-Staub wurde bis zum Verschwinden der blauen Farbe gerührt. Man filtrierte vom Zink-Staub ab und rührte 2 h bei 40 °C. Dann wurden 15 ml Methanol und 30 ml Wasser zugegeben, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 410 mg (74 %) **90** ($R_f = 0.55$, CH₂Cl₂) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



90: Schmp.: 190 - 191 °C (Zers.) – ¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 300 MHz, 100 °C): $\delta = 8.33$ (m; 2 H, 2 CH), 8.10 (d, J = 8 Hz; 1 H, CH), 7.72 - 7.52 (m; 5 H, 5 CH), 6.67 (s; 1 H, CH), 6.54 (s; 1 H, CH), 5.26 (s; 1 H, 3-H), 3.95 (s; 3 H, OCH₃), 3.93 (s; 3 H, OCH₃), 2.21 (s; 3 H, OCOC*H*₃). – ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 75 MHz, 100 °C): $\delta = 174.4$ (C_q), 168.4 (C_q), 153.9 (C_q), 153.0 (C_q), 142.6 (C_q), 138.7 (C_q),

127.6 (C_q), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 126.1 (C_q), 125.8 (CH), 125.7 (CH), 123.6 (C_q), 122.7 (CH), 122.2 (CH), 121.0 (CH), 120.4 (C_q), 120.2 (CH), 103.9 (CH), 100.1 (CH), 55.9 (OCH₃), 55.7 (OCH₃), 47.6 (CH-3), 19.5 (OCO*C*H₃). Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt nur 24 der erwarteten 26 Signale. – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3076, 3003, 2940, 2854, 1808, 1767, 1635, 1596, 1511, 1461, 1397, 1267, 1223, 1193, 1160, 1112, 1087, 1057. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 307 nm (4.10). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 428 (17) [M⁺], 386 (44) [M⁺-Keten], 341 (100), 327 (21), 213 (44), 173 (44).

HRMS: $C_{26}H_{20}O_6$ 428.1260 gefunden wie berechnet^[103].

15.4.2. Reaktion in Dichlormethan mit Aluminiumchlorid

1,2-Bis-(1-hydroxy-4-methoxy-2-naphthyl)-1,2-ethandion (23): Zu einer Suspension aus 13 g (100 mmol) AlCl₃ in 200 ml CH₂Cl₂ gab man 6.4 g (4.3 ml, 50 mmol) Oxalylchlorid und rührte 20 min bei Raumtemperatur unter N₂. Anschließend gab man langsam 17 g (100 mmol) festes 4-Methoxy-1-naphthol (20) zu und rührte 3 h bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch goß man in 200 ml Wasser ein, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Phase mit 3×50 ml CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, zu dem Eindampfrückstand der organischen Phase 200 ml eines Cyclohexan/CH₂Cl₂-Gemisches (1:1) zugegeben und nach 30 min Beschallung im Ultraschallbad der abgeschiedene Feststoff abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 7.2 g (35 %) **23** ($R_f = 0.71$, CH₂Cl₂) in Form von feinen roten Nadeln.



23: Schmp.: 192 - 194 °C – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 13.05$ (s; 2 H, OH, mit D₂O austauschbar), 8.53 (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 8.22 (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 7.75 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 2 CH), 7.65 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 2 CH), 6.63 (s; 2 H, 3'-, 3"-H), 3.83 (s; 6

H, 2 OCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 195.4 (C_q), 160.2 (C_q), 148.1 (C_q), 131.2 (C_q), 131.1 (CH), 127.1 (CH), 125.7 (C_q), 124.5 (CH), 122.3 (CH), 109.5 (C_q), 100.1 (CH), 55.7 (OCH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3426, 2954, 1633, 1591, 1504, 1453, 1389, 1316, 1267, 1201, 1136, 1104, 1033. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 432 nm (4.09), 285 nm (4.67). – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 402 (14) [M⁺], 384 (18), 201 (100), 173 (14), 145 (22).

$C_{24}H_{18}O_6$ (402.4)	Ber.	C 71.64	H 4.51
	Gef.	C 71.50	H 4.44

15.4.3. Reaktion in Pyridin

Oxalsäure-bis-(4-methoxy-1-naphthyl)-ester (**28**): Ein Gemisch aus 700 mg (5.5 mmol) Oxalylchlorid und 3.5 ml Pyridin wurde 1 h unter N₂ bei 0 °C gerührt. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus. Man tropfte eine Lösung aus 1.7 g (10 mmol) 4-Methoxy-1-naphthol (**20**) in 10 ml Pyridin zu und rührte bei Raumtemperatur. Nach 2 h war bei DC (CH₂Cl₂) kein Edukt mehr nachweisbar. Man goß die Reaktionsmischung in verdünnte Salzsäure ein, filtrierte den abgeschiedenen Niederschlag und wusch mit Wasser nach. Nach dem Umkristallisieren des Niederschlages aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 1.4 g (69 %) **28** ($R_f = 0.68$, CH₂Cl₂) in Form von hellgelben, watteartigen Nadeln.



28: **Schmp**.: 209 - 210 °C - ¹**H-NMR** (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 8.33$ (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 8.00 (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 7.67 - 7.51 (m; 4 H, 6'-, 7'-, 6"-, 7"-H), 7.44, 6.84 (AB, J = 8.4 Hz; 4 H, 2'-, 3'-, 2"-, 3"-H), 4.05 (s; 6 H, 2 OCH₃). -¹³**C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 156.6$ (C_q), 154.3 (C_q), 139.3 (C_q), 127.5 (CH), 126.8 (C_q), 126.4 (C_q), 126.2 (CH), 122.6 (CH), 120.7 (CH), 117.4 (CH), 102.7 (CH), 55.8 (OCH₃). - **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2945, 1752, 1636, 1583, 1467, 1396, 1267,

1225, 1177, 1094, 1021. – UV (CHCl₃): λ (lg ε) = 300 nm (4.12). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 402 (54) [M⁺], 374 (12) [M⁺-CO], 315 (10), 283 (54), 173 (100).

$C_{24}H_{18}O_6$ (402.4)	Ber.	C 71.64	H 4.51
	Gef.	C 71.60	H 4.30

15.5. Derivatisierung des Dions 23

1,2-Bis-(1-acetoxy-4-methoxy-2-naphthyl)-1,2-ethandion (104): Eine Suspension aus 4.0 g (10 mmol) 23 in 10 ml Acetanhydrid und 3.5 ml Pyridin wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gab man Methanol und Wasser zu, filtrierte den ausgefallenen Niederschlag ab, wusch mit Wasser nach und trocknete ihn im Vakuum. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 2.9 g (60%) 104 ($R_f = 0.37$, CH₂Cl₂) in Form eines blaßgelben, feinkristallinen Pulvers.



104: Schmp.: 184 - 186 °C - ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.33$ (d, J = 8 Hz; 2 H, 5'-, 5"-H), 7.75 (d, J = 8 Hz; 2 H, 8'-, 8"-H), 7.67 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 6'-, 6"-H), 7.59 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 7'-, 7"-H), 7.34 (s; 2 H, 3'-,3"-H), 4.09 (s; 6 H, 2 OCH₃), 2.03 (s; 6 H, 2 OCOC*H*₃). - ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 191.5$

 $(C_q-1, -2)$, 169.0 (2 OCOCH₃), 154.0 (C_q-4' , -4"), 143.9 (C_q-1' , -1"), 129.7 (C_q-4a' , -4a"), 129.1 (CH-6', -6"), 128.0 (CH-7', -7"), 127.5 (C_q-8a' , -8a"), 123.2 (CH-8', -8"), 122.8 (CH-5', -5"), 122.1 (C_q-2' , -2"), 101.1 (CH-3', -3"), 56.0 (2 OCH₃), 20.3 (2 OCOCH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2939, 1777, 1660, 1623, 1594, 1511, 1458, 1415, 1371, 1275, 1238, 1182, 1160, 1127, 1094, 1010. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 371 nm (4.00), 301 nm (4.24), 270 nm (4.79). – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 486 (6) [M⁺], 384 (74), 260 (27), 201 (100).

$$\begin{array}{cccc} C_{28}H_{22}O_8 \left(486.5 \right) & & & & & & & \\ Gef. & C \ 69.36 & & & H \ 4.56 \end{array}$$

1,2-Bis-(1-hydroxy-4-methoxy-2-naphthyl)-1,2-ethandion Dikaliumsalz (106): Zu einer Suspension aus 500 mg (1.3 mmol) 23 in 10 ml Methanol gab man 400 mg KOH und rührte 10 min bei Raumtemperatur. Dabei änderte sich die Farbe der Suspension von tiefrot nach gelb. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages und Waschen mit 10 ml Methanol wurde das Dikalium-Salz von 23 im Vakuum getrocknet. Man erhielt 580 mg (98 %) 106 in Form eines gelben Pulvers.



106: ¹**H-NMR** ([D₇]DMF, 300 MHz): $\delta = 8.36$ (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 7.88 (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 7.44 (td, J = 7.5 Hz, J = 1 Hz; 2 H, 2 CH), 7.25 (td, J = 7.5 Hz, J = 1 Hz; 2 H, 2 CH), 7.05 (s; 2 H, 3'-, 3"-H), 3.80 (s; 6 H, 2 OCH₃). - ¹³**C-NMR** ([D₇]DMF, 75 MHz): 196.5 (C_q),

169.5 (C_q), 142.0 (C_q), 133.6 (C_q), 132.1 (C_q), 128.2 (CH), 126.2 (CH), 124.0 (CH), 121.3 (CH), 113.4 (C_q), 105.6 (CH), 55.8 (OCH₃).

1,2-Bis-(1,4-dimethoxy-2-naphthyl)-1,2-ethandion (**105**): a) Zu einer Suspension aus 400 mg (1.0 mmol) **23** in 50 ml Dioxan gab man 10 ml Dimethylsulfat sowie 50 ml 40proz. NaOH-Lösung. Nach 1 h Beschallung im Ultraschallbad wurden 30 ml Methanol und 100 ml Wasser hinzugefügt, mit 2 × 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert und mit Na₂SO₄ getrocknet. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde an Kieselgel (CH₂Cl₂) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 290 mg (67 %) **105** (R_f =0.54) in Form eines blaßgelben, feinkristallinen Pulvers.

b) Zu einer Suspension aus 510 mg (1.1 mmol) **106** in 20 ml getrocknetem CH_2Cl_2 gab man 530 mg (350 µl, 3.2 mmol) Trifluormethansulfonsäure-methylester und rührte die Mischung 4 h bei Raumtemperatur. Anschließend wurde in 30 ml Wasser eingegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 2 × 20 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und der Eindampfrückstand der organischen Phase aus $CH_2Cl_2/Methanol umkristallisiert$. Man erhielt 370 mg (86 %) **105** ($R_f = 0.54$, CH_2Cl_2) in Form eines blaßgelben, feinkristallinen Pulvers.



105: Schmp.: 174 °C – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.31$ (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 8.01 (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 7.61 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 2 CH), 7.53 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 2 CH), 7.45 (s; 2 H, 3'-, 3"-H), 4.11 (s; 6 H, 2 OCH₃), 3.71 (s; 6 H, 2 OCH₃). – ¹³C-NMR

 $(CDCl_3, 50 \text{ MHz}): \delta = 192.4 (C_q), 154.4 (C_q), 152.4 (C_q), 130.4 (C_q), 128.5 (CH), 127.9 (C_q), 127.0 (CH), 123.7 (CH), 123.0 (CH), 122.9C_q), 100.3 (CH), 63.4 (OCH_3), 55.9 (OCH_3). –$ **IR** $(KBr): <math>\tilde{v}$ (cm⁻¹) = 3077, 2940, 2843, 1719, 1654, 1621, 1594, 1458, 1417, 1369, 1252, 1204, 1165, 1128, 1096, 1032. – **UV** (CHCl_3): λ (lg ε) = 370 nm (4.03), 300 nm (4.10), 270 nm (4.81). – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 430 (4) [M⁺], 261 (6), 215 (10), 161 (100), 133 (27).

$$\begin{array}{cccc} C_{26}H_{22}O_6 \left(430.5 \right) & & & & & & & \\ Gef. & C \ 72.39 & & & & H \ 4.88 \end{array}$$

1,2-Bis-[4-methoxy-1-(4-methoxy-benzyloxy)-2-naphthyl]-1,2-ethandion (107): Zu einer Suspension aus 1.0 g (2.5 mmol) 23 in 30 ml Aceton gab man 1.4 g (10 mmol) Kaliumcarbonat, 100 mg Kaliumiodid sowie 1.6 g (1.4 ml, 10 mmol) 4-Methoxybenzylchlorid. Das Reaktions-

gemisch wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen in 150 ml Wasser eingegossen, mit 3×30 ml CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde über Kieselgel (CH₂Cl₂) filtriert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 580 mg (36 %) **107** ($R_f = 0.46$, CH₂Cl₂) in Form von gelben, feinen Nadeln.



107: **Schmp**.: 195 °C – ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.25$ (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 7.97 (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 7.58 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 2 CH), 7.48 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 2 CH), 7.13, 6.71 (AB, J = 8.6 Hz; 8 H, *p*-Methoxybenzyl-H), 7.07 (s; 2 H, 3',-3"-H), 4.86 (s; 4 H, 2 CH₂), 3.86 (s; 6 H, 2 OCH₃), 3.78 (s; 6 H, 2 OCH₃). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz): $\delta = 194.9$ (C_q), 161.6 (C_q), 155.0 (C_q), 154.5 (C_q), 132.5 (C_q), 131.2 (*p*-Methoxybenzyl-CH), 130.8 (CH), 130.7 (C_q), 130.2 (C_q), 129.3 (CH), 125.9 (C_q), 125.7 (CH), 125.1 (CH),

115.7 (*p*-Methoxybenzyl-CH), 102.9 (CH), 79.8 (CH₂), 57.9 (OCH₃), 57.4 (OCH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2939, 2835, 1654, 1615, 1593, 1513, 1458, 1419, 1386, 1358, 1301, 1250, 1171, 1128, 1095, 1030. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 370 nm (4.05), 303 nm (4.15), 272 nm (4.79). – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 642 (0.3) [M⁺], 534 (1), 414 (8), 294 (16), 186 (17), 121 (100).

$C_{40}H_{34}O_8$ (642.7)	Ber.	C 74.75	Н 5.33
	Gef.	C 74.84	Н 5.21

1,2-Bis-[4-methoxy-1-(2-chlor-ethoxy)-2-naphthyl]-1,2-ethandion (108): Zu einer Lösung aus 1.4 g (2.9 mmol) 106 in 30 ml DMF gab man 4.2 g (2.4 ml, 29 mmol) 1-Brom-2-chlor-ethan und rührte unter N₂ 52 h bei Raumtemperatur. Dann wurden 100 ml Wasser zugegeben und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Um das ungeschützte bzw. das monogeschützte Produkt zu entfernen, wurde mit KOH-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 900 mg (60 %) 108 (R_f = 0.64, CH₂Cl₂) in Form eines blaßgelben, feinkristallinen Pulvers.



108: Schmp.: 216 - 217 °C - ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.30$ (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 8.15 (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 7.62 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 2 CH), 7.55 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2H, 2 CH), 7.36 (s; 2 H, 3'- 3"-H), 4.17 (t, J = 5.5 Hz; 4 H, 2 OCH₂), 4.08 (s; 6 H, 2 OCH₃), 3.45 (t, J = 5.5 Hz; 4 H, 2 CH₂Cl). - ¹³C-NMR (CDCl₃,

75 MHz): $\delta = 192.5$ (C_q), 152.9 (C_q), 152.1 (C_q), 130.4 (C_q), 128.9 (CH), 127.8 (C_q), 127.5 (CH), 123.5 (CH), 123.2 (C_q), 123.0 (CH), 100.1 (CH), 75.4 (OCH₂), 56.0 (OCH₃), 42.0 (CH₂Cl). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3072, 3004, 2935, 1650, 1620, 1590, 1509, 1455, 1419, 1390, 1363, 1269, 1236, 1196, 1165, 1128, 1096, 1029. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 370 nm (4.05), 301 nm (4.17), 271 nm (4.81). – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 528, 526 (9, 12) [M⁺], 265, 263 (32, 100), 201 (14).

$$\begin{array}{ccc} C_{28}H_{24}O_6Cl_2\ (527.4) & & Ber. & C\ 63.77 & H\ 4.59 \\ & & Gef. & C\ 63.60 & H\ 4.46 \end{array}$$

15.6. Reaktion des Dions 23 mit Trifluoressigsäure und Folgereaktionen

4',5-Dimethoxy-2-(1'H-2'-naphthyliden)-1'-oxo-naphtho[1,2-b]furan-3-on (109): Eine Suspension aus 1.2 g (3.0 mmol) 23 in 30 ml TFA wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend goß man in 200 ml Wasser ein, rührte 10 min, filtrierte den gebildeten Niederschlag ab und wusch ihn mit 100 ml Wasser, 50 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und 100 ml Wasser nach. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 1.2 g (83 %) 109 ($R_f = 0.53$, CH₂Cl₂) in Form von dunkelroten, watteartigen Nadeln.



109: ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.46$ (m; 1 H, 6-H), 8.30 (m; 1 H, 9-H), 8.23 (dd, J = 8 Hz, J = 1 Hz; 1 H, 8'-H), 7.95 (s; 1 H, 3'-H), 7.84 (d, J = 8 Hz; 1 H, 5'-H), 7.76 - 7.61 (m; 3 H, 7-, 8-, 6'-H), 7.52 (td, J = 8 Hz, J = 1 Hz; 1 H, 7'-H), 6.90 (s; 1 H, 4-H), 4.07 (s; 3 H, 4'-OCH₃), 4.02 (s; 3 H, 5-OCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃,

75 MHz): $\delta = 187.2$ (C_q-3), 185.4 (C_q-1'), 161.5 (C_q-9b), 157.1 (C_q-4'), 152.5 (C_q-5), 145.4

(C_q-2), 133.8 (CH-6'), 132.6 (C_q-4a'), 130.8 (C_q-5a), 130.6 (C_q-8a'), 130.1 (CH-8), 129.3 (CH-7'), 127.8 (CH-7), 127.3 (CH-8'), 123.4 (CH-9), 122.6 (CH-5'), 122.3 (CH-6), 121.3 (C_q-9a), 119.1, 116.1 (C_q-3a, -2'), 95.7 (CH-3'), 94.4 (CH-4), 56.0 (2 OCH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3074, 3004, 2940, 1674, 1643, 1594, 1544, 1458, 1417, 1380, 1313, 1273, 1224, 1203, 1164, 1137, 1106, 1062, 1026. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 531 nm (4.09), 506 nm (4.10), 308 nm (4.39). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 384 (100) [M⁺], 369 (23) [M⁺-CH₃], 298 (4), 270 (4), 192 (2), 157 (6).

HRMS: $C_{24}H_{16}O_5$ 384.0990 gefunden wie berechnet^[103].

1',3-Diacetoxy-4',5-dimethoxy-2-(2'-naphthyl)-naphtho[1,2-b]furan (127): Ein Gemisch aus 190 mg (0.50 mmol) 109, 5 ml Acetanhydrid, 3 ml Pyridin, einer Spatelspitze *N,N-*Dimethylaminopyridin und drei Spatelspitzen Zinkstaub wurde bis zum Verschwinden der roten Farbe gerührt. Danach filtrierte man überschüssigen Zinkstaub ab und rührte das Filtrat 30 min bei Raumtemperatur. Anschließend gab man 15 ml Methanol und 30 ml Wasser zu, filtrierte den ausgefallenen Niederschlag ab und wusch ihn mit Wasser nach. Der getrocknete Niederschlag wurde in CH₂Cl₂ gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 130 mg (55 %) 127 ($R_f = 0.60$, CH₂Cl₂) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



127: **Schmp**.: 211 - 212 °C - ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.36 - 8.25$ (m; 3 H, 3 CH), 7.80 (m; 1 H, CH), 7.64 (td, J = 7.5 Hz, J = 1 Hz;1 H, CH), 7.60 - 7.54 (m; 2 H, 2 CH), 7.53 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, CH), 7.17 (s; 1 H, CH), 6.74 (s; 1 H, CH), 4.08 (s; 3 H, OCH₃), 4.06 (s; 3 H, OCH₃), 2.44 (s; 3 H, OCOC*H*₃), 2.44 (s; 6 H,

2 OCOC*H*₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 169.7 (O*C*OCH₃), 168.0 (O*C*OCH₃), 153.4 (C_q), 152.5 (C_q), 143.9 (C_q), 140.6 (C_q), 137.4 (C_q), 132.5 (C_q), 128.0 (C_q), 127.6 (CH), 127.3 (CH), 126.5 (CH), 126.4(C_q), 125.2 (CH), 124.7 (C_q), 123.3 (CH), 122.5 (CH), 121.8 (C_q), 121.6 (CH), 119.5 (CH), 118.7 (C_q), 118.3 (C_q), 102.9 (CH), 93.9 (CH), 55.9 (OCH₃), 55.8 (OCH₃), 20.9 (OCO*C*H₃), 20.7 (OCO*C*H₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3071, 3005, 2937, 2833, 1763, 1635, 1593, 1506, 1457, 1369, 1319, 1262, 1194, 1165, 1104, 1008. – **UV** (CHCl₃):

 λ (lg ε) = 345 nm (4.30), 281 nm (4.65). – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 470 (41) [M⁺], 428 (29) [M⁺-Keten], 386 (100) [M⁺-2 Keten], 371 (14) [M⁺-2 Keten-CH₃], 200 (19).

$C_{28}H_{22}O_7$ (470.5)	Ber.	C 71.48	H 4.71
	Gef.	C 71.65	H 4.56

1',3-Diacetoxy-4',5-dimethoxy-2-(2'-naphthyl)-naphtho[1,2-b]furan (127) und 6b-Acetoxy-6b,13b-dihydro-5,12-dimethoxy-naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (128): Zu einer Suspension aus 580 mg (1.5 mmol) 109 in 20 ml CH₂Cl₂ gab man 60 ml einer 20proz. Natriumdithionit-Lösung und beschallte die Mischung im Ultraschallbad. Nach 15 min, nachdem sich die Farbe der organischen Phase von Tiefrot zu Gelb aufgehellt hatte, trennte man die Phasen und destillierte das Lösungsmittel der organischen Phase im Vakuum ab. Der Eindampfrückstand wurde in 10 ml Acetanhydrid gelöst, 1 Tropfen Perchlorsäure zugegeben und die Lösung 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend goß man in 50 ml Eiswasser ein, extrahierte mit 3 × 30 ml CH₂Cl₂ und trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde an Kieselgel (CH₂Cl₂) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren der einzelnen Fraktionen aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 84 mg (13 %) **128** (R_f = 0.72) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



128: Schmp.: 235 °C (Zers.) – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.20$ (m; 2 H, 4-, 11-H), 8.01 (m; 1 H, 1-H), 7.95 (m; 1 H, 8-H), 7.51, 7.47 (2 m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 7.07 (s; 1 H, 6-H), 6.99 (s; 1 H, 13-H), 6.79 (s; 1 H, 13b-H), 4.05 (s; 3 H, OCH₃), 4.02 (s; 3 H, OCH₃), 2.21 (s; 3 H, OCOC*H*₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 168.5$ (O*C*OCH₃), 151.1 (C_q-12), 150.8 (C_q-5), 150.4 (C_q-14a), 148.7 (C_q-7a), 128.0 (C_q-4a), 127.3

(C_q-11a), 127.0, 126.5, 126.4, 126.3 (CH-2, -3, -9, -10), 122.7, 122.6 (CH-4, -11), 122.1 (CH-1), 121.8 (CH-8), 121.5, 120.8 (C_q-7b, -14b), 119.0 (C_q-6a), 116.7 (C_q-13a), 115.0 (C_q-6b), 100.1 (CH-13), 98.2 (CH-6), 91.0 (CH-13b), 55.93 (OCH₃), 55.91 (OCH₃), 21.5 (OCO*C*H₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3071, 3000, 2942, 2836, 1760, 1641, 1595, 1520, 1460, 1434, 1404, 1387, 1267, 1242, 1213, 1166, 1126, 1099, 1056, 1010. – **MS** (EI, 70 eV):

m/z (%) = 428 (50) [M⁺], 386 (100) [M⁺-Keten], 371 (36) [M⁺-Keten-CH₃], 341 (13), 271 (6), 213 (6), 200 (50), 144 (8).

C ₂₆ H ₂₀ O ₆ (428. 4)	Ber.	C 72.89	H 4.71
	Gef.	C 72.77	Н 5.06

l'-Hydroxy-4',5-dimethoxy-3-methyl-2-(2'-naphthyl)-naphtho[1,2-b]furan (123): Zu einer Lösung aus 520 mg (1.1 mmol) 127 in 20 ml getrocknetem THF tropfte man 4.0 ml (11 mmol) einer 40proz. Methylmagnesiumchlorid-Lösung in THF unter N₂. Man ließ die Lösung 1 h bei Raumtemperatur rühren, goß anschließend in 30 ml Wasser ein, säuerte mit 8 ml 10proz. Salzsäure an, extrahierte mit 2 × 50 ml CH₂Cl₂ und trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde an Kieselgel (CH₂Cl₂) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 300 mg (71 %) **123** (R_f = 0.83) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers, das sich nach einiger Zeit rötlich verfärbte.



123: Schmp.: 221 - 222 °C - ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 300 MHz, 35 °C): $\delta = 9.10$ (s br; 1 H, OH, mit D₂O austauschbar), 8.34 - 8.21 (m; 3 H, 6-, 9-, 8'-H), 8.15 (m; 1 H, 5'-H), 7.65 (td, J = 8 Hz, J = 1 Hz; 1 H, 8-H), 7.62 - 7.55 (m; 2 H, 6'-, 7'-H), 7.51 (td, J = 8 Hz, J = 1 Hz; 1 H, 7-H), 7.19 (s; 1 H, 4-H), 7.00 (s; 1 H, 3'-H), 4.07 (s; 3 H,

5-OCH₃), 3.98 s; 3 H, 4'-OCH₃), 2.35 (s; 3 H, 3-CH₃). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 75 MHz, 35 °C): δ = 151.8 (C_q-5), 149.1 (C_q-2), 147.9 (C_q-4'), 144.0 (C_q-1'), 143.8 (C_q-9b), 126.9 (CH-8), 126.6 (C_q-8a'), 126.2 (CH-6'), 126.0 (CH-7'), 125.9 (C_q-4a'), 125.3 (C_q-3a), 124.3 (CH-7), 123.0 (C_q-5a), 122.73 (CH-8'), 122.69 (CH-6), 121.4 (CH-5'), 120.9 (C_q-9a), 119.5 (CH-9), 114.4 (C_q-3), 111.8 (C_q-2'), 105.1 (CH-3'), 96.0 (CH-4), 55.9 (5-OCH₃). 55.7 (4'-OCH₃), 9.2 (3-CH₃). – **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3447, 3068, 3002, 2943, 1633, 1592, 1458, 1382, 1327, 1296, 1274, 1248, 1217, 1157, 1101, 1025. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 359 nm (4.24), 284 nm (4.66). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 384 (100) [M⁺], 369 (44) [M⁺-CH₃], 341 (4), 260 (4), 192 (12), 141 (6), 109 (13).

HRMS: C₂₅H₂₀O₄ 384.1362 gefunden wie berechnet^[103].

l',4'-Dihydro-1',4'-dioxo-5-methoxy-3-methyl-2-(2'-naphthyl)-naphtho[1,2-b]-furan (132): a) Zu einer Lösung aus 20 mg (0.052 mmol) 123 in 1 ml DMSO wurden 50 mg (0.20 mmol) Iod hinzugefügt. Die Lösung färbte sich augenblicklich tiefrot. Man ließ 15 min bei Raumtemperatur rühren, gab anschließend 5 ml gesättigte Natriumthiosulfat-Lösung zu, filtrierte den gebildeten Niederschlag ab und wusch ihn mit Wasser. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 17 mg (92 %) 132 ($R_f = 0.70$, CH₂Cl₂) in Form eines dunkelroten, feinkristallinen Pulvers.

b) Zu einer Lösung aus 10 mg (0.026 mmol) **123** in 1 ml DMSO wurden 60 mg (0.19 mmol) Pyridiniumtribromid hinzugefügt. Die Lösung färbte sich augenblicklich tiefrot. Man ließ 10 min bei Raumtemperatur rühren, gab anschließend 3 ml Wasser zu, filtrierte den gebildeten Niederschlag ab und wusch ihn mit Wasser und Methanol. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 6 mg (63 %) **132** ($R_f = 0.70$, CH₂Cl₂) in Form eines dunkelroten, feinkristallinen Pulvers.



132: ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.30$ (d, J = 8 Hz; 1 H, 6-H), 8.27 (d, J = 8 Hz; 1 H, 9-H), 8.19 - 8.06 (m; 2 H, 5'-, 8'-H), 7.82 - 7.71 (m; 2 H, 6'-, 7'-H), 7.64 (t, J = 8 Hz; 1 H, 8-H), 7.54 (t, J = 8 Hz; 1 H, 7-H), 7.40 (s; 1 H, 3'-H), 6.83 (s; 1 H, 4-H), 4.06 (s; 3 H, 5-OCH₃), 2.52 (s; 3 H, 3-CH₃). - ¹³**C-NMR** (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 184.5$ (C_q-4'),

183.1 (C_q-1'), 152.7 (C_q-5), 146.4 (C_q-9b), 144.3 (C_q-2), 139.3 (C_q-2'), 133.7, 133.5 (CH-6', -7'), 133.0 (CH-3'), 132.9 (C_q-8a'), 132.2 (C_q-4a'), 127.3 (CH-8), 126.8, 125.9 (CH-5', -8'), 126.0 (3a-C), 125.8 (CH-7), 125.6 (C_q-5a), 123.3 (CH-6), 123.2 (C_q-3), 121.5 (C_q-9a), 120.5 (CH-9), 94.9 (CH-4), 55.9 (5-OCH₃), 10.9 (3-CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3064, 3008, 2937, 2831, 1670, 1644, 1593, 1466, 1381, 1326, 1296, 1250, 1211, 1162, 1106, 1078, 1022. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 514 nm (3.95), 340 nm (4.13), 325 nm (4.17), 283 nm (4.45). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 368 (100) [M⁺], 353 (37) [M⁺-CH₃], 325 (5), 252 (5), 239 (12), 184 (10).

HRMS: $C_{24}H_{16}O_4$ 386.1049 gefunden wie berechnet^[103].

2-(7a'-Cyclopropa[b]naphthyl)-2',7'-dioxo-5-methoxy-3-methyl-1',1a',2,7a'-tetrahydronaphtho[1,2-b]-furan (142): Zu einer Lösung von 15 mg (0.04 mmol) 132 in 5 ml CH₂Cl₂ gab
man einen Überschuß Diazomethan in Diethylether, wobei sich die rote Lösung entfärbte. Das Solvens wurde im Vakuum abdestilliert und der Eindampfrückstand anschließend an Kieselgel (CH₂Cl₂) chromatographiert. Man erhielt 11 mg (72 %) **142** ($R_f = 0.62$, CH₂Cl₂) in Form eines rötlich gefärbten Feststoffs, der aufgrund der geringen Menge nicht umkristallisiert wurde.



142: ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.29$ (d, J = 8 Hz; 1 H, 6-H), 8.17 (d, J = 8 Hz; 1 H, 9-H), 8.12 - 8.02 (m; 2 H, 3'-, 6'-H), 7.76 (m; 2 H, 4'-, 5'-H), 7.56 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, 8-H), 7.46 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, 8-H), 7.46 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, 7-H), 6.83 (s; 1 H, 4-H), 4.04 (s; 3 H, OCH₃), 3.13 (dd, J = 9 Hz, J = 6 Hz; 1 H, 1a'-H), 2.41 (dd, J = 9 Hz,

 $J = 5 \text{ Hz}; 1 \text{ H}, 1'-\text{H}_{a}, 2.29 \text{ (s; 3 H, 3-CH}_{3}, 2.19 \text{ (dd, } J = 6 \text{ Hz}, J = 5 \text{ Hz}; 1 \text{ H}, 1'-\text{H}_{b}). - \frac{1^{3}\text{C-NMR}}{1^{3}\text{C-NMR}} (\text{CDCl}_{3}, 75 \text{ MHz}): \delta = 193.0 (C_{q}-2'), 191.4 (C_{q}-7'), 152.1 (C_{q}-5), 145.7 (C_{q}-2), 144.5 (C_{q}-9b), 134.4, 134.3 (CH-4', -5'), 132.0, 131.9 (C_{q}-2a', -6a'), 127.7 (CH-6'), 126.84 (CH-3'), 126.82 (CH-8), 124.6 (CH-7), 124.3 (C_{q}-5a), 124.2 (C_{q}-3a), 123.0 (CH-6), 121.6 (C_{q}-9a), 119.8 (CH-9), 117.3 (C_{q}-3), 95.1 (CH-4), 55.9 (5-OCH_{3}), 35.5 (7a'-C), 35.3 (1a'-CH), 25.7 (1'-CH_{2}), 8.6 (3-CH_{3}). - IR (KBr): \tilde{v} (cm^{-1}) = 3089, 3067, 3002, 2961, 2926, 2859, 2835, 1682, 1593, 1456, 1427, 1380, 1328, 1296, 1242, 1224, 1204, 1162, 1126, 1112, 1094, 1024. - MS (EI, 70 eV): <math>m/z$ (%) = 382 (100) [M⁺], 367 (15) [M⁺-CH_{3}], 339 (6), 236 (7), 191 (4).

HRMS: C₂₅H₁₈O₄ 382.1205 gefunden wie berechnet^[103].

l'-Hydroxy-2-(2'-naphthyl)-2,4',5-trimethoxy-naphtho[1,2-b]-furan-3-on (**112**): Eine Suspension aus 800 mg (2.0 mmol) **23** in 10 ml TFA wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gab man 10 ml Methanol und nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur 30 ml Wasser zu und extrahierte mit 2×40 ml CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Umkristallisieren des Eindampfrückstands der organischen Phase aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 770 mg (93 %) **112** ($R_{\rm f}$ = 0.65, DCM) in Form eines orangen, feinkristallinen Pulvers.



112: Schmp.: 175 - 176 °C (Zers.) - ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 9.14$ (s; 1 H, OH, mit D₂O austauschbar), 8.44 - 8.31 (m; 3 H, 6-, 9-, 8'-H), 8.12 (m; 1 H, 5'-H), 7.81 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, 7-H),), 7.74 (td, J = 7.5 Hz, J = 1 Hz; 1 H, 8-H), 7.56 - 7.47 (m; 2 H, 6'-, 7'-H), 6.90 (s; 1 H, 3'-H), 6.79 (s; 1 H, 4-H), 3.97 (s; 3 H, 5-OCH₃), 3.83 (s; 3

H, 4'-OCH₃), 3.54 (s; 3 H, 2-OCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 198.3$ (C_q-3), 167.1 (C_q-9b), 151.9 (C_q-5), 148.9 (C_q-4'), 147.3 (C_q-1'), 132.5 (C_q-5a), 131.3 (CH-7), 128.0 (CH-8), 127.4 (C_q-4a', -8a'), 126.9 (CH-6'), 126.1 (CH-7'), 123.8 (CH-6), 123.1 (CH-8'), 122.1 (CH-9), 121.6 (C_q-9a), 121.4 (CH-5'), 112.6, 110.3, 108.8 (C_q-2, -3a, -2'), 101.1 (CH-3'), 94.5 (CH-4), 56.0 (5-OCH₃), 55.7 (4'-OCH₃), 53.2 (2-OCH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3440, 3075, 2937, 2831, 1689, 1628, 1591, 1525, 1462, 1382, 1323, 1278, 1216, 1157, 1127, 1097, 1059, 1027. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ϵ) = 400 nm (3.89), 311 nm (3.97), 278 nm (4.49), 268 nm (4.50). – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 416 (15) [M⁺], 384 (100) [M⁺-CH₃OH], 369 (18), 341 (4), 129 (9).

$C_{25}H_{20}O_{6}$ (416.4)	Ber.	C 72.11	H 4.84
	Gef.	C 72.22	Н 4.72

1'-Hydroxy-4',5-dimethoxy-2-methyl-2-(2'-naphthyl)-naphtho[1,2-b]-furan-3-on (114) und *6b,13b-Dihydro-5,12-dimethoxy-6b-methoxy-13b-methyl-naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5]*

furo[2,3-d]*furan* (115): Zu einer Lösung aus 830 mg (2.0 mmol) 112 in 50 ml getrocknetem THF tropfte man 8.0 ml (22 mmol) einer 40proz. Methylmagnesiumchlorid-Lösung in THF, verdünnt mit 16 ml THF, innerhalb von 2 h unter N₂ zu. Das Reaktionsgemisch wurde in 20 ml Wasser eingegossen, mit 10 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert, mit 2 × 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren der einzelnen Fraktionen aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 820 mg (53 %) **114** (R_f = 0.39) in Form eines gelben, feinkristallinen Pulvers sowie 50 mg (3 %) **115** (R_f = 0.51) in Form eines blaßgelben, amorphen Pulvers.



114: **Schmp**.: $139 \,^{\circ}\text{C} - {}^{1}\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 10.08$ (s; 1 H, OH, mit D₂O austauschbar), 8.46 - 8.32 (m; 3 H, 6-, 9-, 8'-H), 8.13 (d, J = 8 Hz; 1 H, 5'-H), 7.84 - 7.71 (m; 2 H, 7-, 8-H), 7.56 - 7.44 (m; 2 H, 6'-, 7'-H), 7.12 (s; 1 H, 3'-H), 6.79 (s; 1 H, 4-H), 3.98 (s; 3 H, 5-OCH₃), 3.93 (s; 3 H, 4'-OCH₃), 2.10 (s; 3 H, 2-CH₃). - 13 C-NMR (CDCl₃,

50 MHz): $\delta = 205.3$ (C_q-3), 167.7 (C_q-9b), 151.7 (C_q-5), 149.2 (C_q-4'), 144.3 (C_q-1'), 132.4 (C_q-5a), 131.1 (CH-7), 127.8 (CH-8), 127.6 (C_q-8a'), 126.1 (C_q-4a'), 126.03 (CH-6'), 125.98 (CH-7'), 123.8 (CH-6), 122.7 (CH-8'), 122.1 (CH-9), 121.9 (C_q-9a), 121.3 (CH-5'), 116.5 (C_q-2'), 112.5 (C_q-3a), 100.6 (CH-3'), 94.2 (CH-4), 92.1 (C_q-2), 55.9 (5-OCH₃), 55.7 (4'-OCH₃), 22.6 (2-CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3443, 3076, 2936, 1669, 1629, 1592, 1528, 1465, 1443, 1383, 1328, 1280, 1263, 1220, 1161, 1135, 1098, 1076, 1029. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 389 nm (3.89), 325 nm (3.99), 275 nm (4.52), 264 nm (4.54). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 400 (100) [M⁺], 385 (50) [M⁺-CH₃], 382 (44), 355 (16), 227 (15), 200 (39), 174 (9), 129 (15).

$$C_{25}H_{20}O_5$$
 (400.4)

Ber.	C 74.99	H 5.03
Gef.	C 75.14	H 4.88



115: ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.22$ (m; 2 H, 4-, 11-H), 8.02 (m; 2 H, 1-, 8-H), 7.50 (m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 7.04, 6.94 (2 s; 2 H, 6-, 13-H), 4.05 (s; 6 H, 2 OCH₃), 3.75 (s; 3 H, 6b-OCH₃), 2.00 (s; 3 H, 13b-CH₃). – ¹³**C-NMR** (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 150.9$, 150.3 (C_q-5, -12), 149.8, 147.7 (C_q-7a, -14a), 127.6, 127.2 (C_q-4a, -11a), 126.6, 126.30, 126.25, 126.2 (CH-2, -3, -9, -10), 122.61, 122.58 (CH-4, -11), 121.93, 121.89

(CH-1, -8), 121.7, 121.11, 121.05, 120.7, 116.3 (C_q-6a, -6b, -7b, -13a, -14b), 99.1, 98.9 (CH-6, -13), 96.7 (C_q-13b), 55.9 (5-, 12-OCH₃), 55.0 (6b-OCH₃), 19.6 (13b-CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3068, 2937, 2836, 1641, 1596, 1458, 1431, 1404, 1383, 1281, 1219, 1158, 1096, 1074, 1019. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 414 (34) [M⁺], 398 (23) [M⁺-CH₃], 382 (100), 367 (7), 207 (10), 200 (8), 149 (10), 134 (13), 119 (25), 105 (39).

HRMS: $C_{26}H_{22}O_5$ 414.1467 gefunden wie berechnet^[103].

6b-(tert.-*Butyl-dimethyl-silanyloxy*)-6b, 13b-dihydro-5, 12-dimethoxy-13b-methyl-naphtho [1,2-b]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (117): Zu einer Lösung aus 120 mg (0.30 mmol) 114 in 10 ml trockenem CH₂Cl₂ gab man unter N₂ 110 mg (91 µl, 0.4 mmol) TBDMS-triflat sowie 64 mg (70 µl, 0.60 mmol) 2,6-Lutidin und rührte 5 h bei Raumtemperatur. Dann wurden 15 ml Methanol zugegeben, CH₂Cl₂ aus der Mischung ohne Erwärmen im Vakuum abdestilliert, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 130 mg (84 %) 117 ($R_{\rm f}$ = 0.77, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



117: **Schmp**.: 207 °C – ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.19$ (m; 2 H, 4-, 11-H), 7.95 (m; 2 H, 1-, 8-H), 7.47 (m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 6.93, 6.92 (2 s; 2 H, 6-, 13-H), 4.05, 4.03 (2 s; 6 H, 5-, 12-OCH₃), 1.90 (s; 3 H, 13b-CH₃), 0.99 (s; 9 H, Si-C(C*H*₃)₃), 0.54 (s; 3 H, Si-CH₃), 0.02 (s; 3 H, Si-CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 150.9$, 150.5 (C_q-5, -12), 149.0, 147.1 (C_q-7a, -14a), 127.4, 127.2 (C_q-4a, -11a), 126.36,

126.35, 126.2, 126.1 (CH-2, -3, -9, -10), 122.6, 122.5 (CH-4, -11), 121.9, 121.8 (CH-1, -8), 121.8, 121.2, 120.6, 119.6, 118.7 (C_q-6a, -6b, -7b, -13a, -14b), 99.3, 98.5 (CH-6, -13), 97.3 (C_q-13b), 55.9 (OCH₃), 55.8 (OCH₃), 25.8 (Si-C(*C*H₃)₃), 20.2 (13b-CH₃), 18.2 (Si-*C*(CH₃)₃), -2.2 (Si-CH₃), -3.2 (Si-CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3069, 2932, 2857, 1643, 1597, 1459, 1431, 1404, 1383, 1281, 1230, 1159, 1125, 1096, 1072, 1013. – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 514 (66) [M⁺], 499 (27) [M⁺-CH₃], 457 (35) [M⁺-C(CH₃)₃], 382 (74), 355 (9), 175 (13), 145 (9).

l'-Hydroxy-4',5-dimethoxy-3-methyl-2-(2'-naphthyl)-naphtho[1,2-b]furan (123): Zu einer Lösung aus 50 mg (0.13 mmol) 114 in 10 ml getrocknetem THF wurden 50 mg (1.3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid zugegeben. Dabei entfärbte sich die gelbe Lösung. Man ließ 30 min bei Raumtemperatur rühren, gab anschließend Methanol, Wasser sowie verdünnte Salzsäure zu, extrahierte mit 2 × 30 ml CH₂Cl₂ und trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde an Kieselgel (CH₂Cl₂) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 25 mg (52 %) **123** ($R_f = 0.83$) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers, das sich nach einiger Zeit rötlich verfärbte.

6b,13b-Dihydro-5,12-dimethoxy-6b-methyl-naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (17): Zu einer Suspension aus 200 mg (0.50 mmol) 114 in 20 ml Methanol wurden 84 mg (2.2 mmol) Natriumborhydrid zugegeben. Dabei entfärbte sich die gelbe Lösung. Man ließ 30 min bei Raumtemperatur rühren und gab anschließend Wasser und Salzsäure bis zu einem pH-Wert von etwa 7 zu, filtrierte den abgeschiedene Niederschlag ab und wusch ihn mit Wasser nach. Der getrocknete Niederschlag wurde an Kieselgel (CH₂Cl₂) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 81 mg (42 %) 17 (R_f = 0.55, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



17: **Schmp**.: 210 °C – ¹**H-NMR** (C₆D₆, 300 MHz): $\delta = 8.46$ (d; J = 8 Hz; 2 H, 4-, 11-H), 8.26 (m; 2 H, 1-, 8-H), 7.25 (m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 6.87, 6.85 (2 s; 2 H, 6-, 13-H), 6.06 (s; 1 H, 13b-H), 3.46 (s; 3 H, OCH₃), 3.45 (s; 3 H, OCH₃), 1.80 (s; 3 H, 6b-CH₃). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 150 MHz): $\delta = 151.0$, 150.7 (C_q-5, -12), 150.1, 149.4 (C_q-7a, -14a), 127.7, 127.4 (C_q-4a, -11a), 126.72, 126.65, 126.57, 126.56 (CH-2, -3, -9, -10),

122.94, 122.90 (CH-4, -11), 122.3, 122.1 (CH-1, -8), 121.82, 121.80 (C_q-7b, -14b), 120.7 (C_q-6a), 117.0 (C_q-13a), 101.2 (CH-13), 99.3 (CH-6), 97.2 (C-6b), 94.4 (CH-13b), 56.31 (OCH₃), 56.28 (OCH₃), 23.9 (6b-CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3067, 2950, 1638, 1596, 1517, 1458, 1431, 1403, 1383, 1312, 1266, 1246, 1202, 1159, 1111, 1074, 1028. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 384 (100) [M⁺], 369 (41) [M⁺-CH₃], 341 (4), 192 (19).

HRMS: $C_{25}H_{20}O_4$ 384.1361 gefunden wie berechnet^[103].

15.7. Reaktion des Dions 23 mit Grignard-Verbindungen

2-Acetyl-4-methoxy-1-naphthol (144): Zu einer Lösung aus 400 mg (1 mmol) 23 in 30 ml getrocknetem THF tropfte man 2.0 ml (5.4 mmol) einer 20proz. Methylmagnesiumchlorid-Lösung in THF bei 0 °C unter N₂. Man ließ 3 h bei Raumtemperatur rühren. Das Reaktionsgemisch wurde in 10 ml Wasser eingegossen, mit 10 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert und 30 min gerührt. Danach extrahierte man mit 2×50 ml CH₂Cl₂, wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und anschließend mit Wasser und trocknete mit Na₂SO₄. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 410 mg (95 %) **144** ($R_f = 0.68$, CH₂Cl₂) in Form eines gelben, feinkristallinen Pulvers.

6b,13b-Dihydro-5,12-dimethoxy-6b,13b-(1,3-propandiyl)-naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5] furo[2,3-d]furan (**18**): Grignard-Lösung: Zu 1.2 g (50 mmol) Magnesium in 15 ml Diethylether wurden langsam 5.1 g (2.5 ml, 25 mmol) 1,3-Dibrompropan in 30 ml Diethylether zugetropft. Anschließend erhitzte man 1 h unter Rückfluß.

Zu einer Lösung aus 800 mg (2.0 mmol) 23 in 30 ml trockenem THF gab man 320 mg (8.0 mmol) mit *n*-Pentan ölfrei gewaschenes Natriumhydrid und ließ die Suspension 2 h bei Raumtemperatur unter N₂ rühren. Dabei kam es zu einem Farbwechsel von Rot zu Gelb. Zu dieser Suspension wurde bei 0 °C unter N₂ langsam die Grignard-Lösung zugetropft. Nach 90 min Rühren bei Raumtemperatur gab man 15 ml Wasser sowie 30 ml konzentrierte Salz-säure zu und rührte 20 min unter N₂. Anschließend extrahierte man das Gemisch mit 2 × 40 ml CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, im Vakuum vom Solvens befreit und der Eindampfrückstand an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 73 mg (9 %) **18** (R_f =0.58) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers, das sich nach längerem Stehen rot färbte.



18: ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.18$ (m; 2 H, 4-, 11-H), 7.98 (m; 2 H, 1-, 8-H), 7.46 (m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 6.96 (s; 2 H, 6-, 13-H), 4.03 (s; 6 H, 2 OCH₃), 2.64 - 2.42 (m; 4 H, 1'-, 3'-H_a, 1'-, 3'-H_b), 1.87 (m; 2 H, 2'-H_a, 2'-H_b). - ¹³**C-NMR** (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 150.7$ (C_q-5, -12), 149.8 (C_q-7a, -14a), 127.0 (C_q-4a, -11a), 126.1, 126.0 (CH-2, -3, -9, -10), 122.5 (CH-4, -11), 122.1 (CH-1, -8), 121.6 (C_q-7b, -14b), 119.2

 $(C_q-6a, -13a)$, 106.9 $(C_q-6b, -13b)$, 99.6 (CH-6, -13), 55.9 (2 OCH₃), 39.2 (CH₂-1', -3'), 25.9 (CH₂-2'). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2932, 1636, 1593, 1458, 1431, 1401, 1381, 1277, 1212, 1159, 1113, 1094. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 410 (35) [M⁺], 395 (100) [M⁺-CH₃], 332 (5), 286 (4), 247 (5), 244 (8), 241 (12), 223 (6), 205 (8), 201 (9), 177 (11).

HRMS: $C_{27}H_{22}O_4$ 410.1518 gefunden wie berechnet^[103].

6b,13b-(Butan-1,4-diyl)-6b,13b-dihydro-5,12-dimethoxy-naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5] furo[2,3-d]furan (19) und 1,6-Bis-(1-hydroxy-4-methoxy-2-naphthyl)-hexan-1,6-dion (145): Grignard-Lösung: Zu 1.2 g (50 mmol) Magnesium in 15 ml Diethylether wurden langsam 5.4 g (3.0 ml, 25 mmol) 1,4-Dibrombutan in 60 ml Diethylether zugetropft. Anschließend erhitzte man 1 h unter Rückfluß.

Zu einer Suspension aus 1.1 g (2.3 mmol) **106** in 50 ml trockenem THF tropfte man bei Raumtemperatur unter N₂ langsam die Grignard-Lösung. Nach 3 h Rühren wurden 20 ml Wasser sowie 30 ml 10proz.Salzsäure zugegeben und 20 min unter N₂ gerührt. Anschließend extrahierte man das Gemisch mit 2 × 40 ml CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Man suspendierte den Eindampfrückstand in *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (1:1). Die Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen in DMSO bei 170 °C gelöst. Nach dem Erkalten filtrierte man die gebildeten Kristalle ab und wusch sie mit Methanol. Man erhielt 75 mg (7 %) **145** ($R_f = 0.60$, CH₂Cl₂) in Form eines gelben, feinkristallinen Pulvers. Der Eindampfrückstand des *n*-Pentan/CH₂Cl₂-Filtrates wurde an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) mehrfach chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 23 mg (2 %) **19** ($R_f = 0.55$) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



19: **Schmp**.: 208 °C - ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.20$ (m; 2 H, 4-, 11-H), 7.95 (m; 2 H, 1-, 8-H), 7.45 (m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 6.94 (s; 2 H, 6-, 13-H), 4.05 (s; 6 H, 2 OCH₃), 2.61 (m; 2 H, 1', 4'-H_a), 2.21 (m; 2 H, 1'-, 4'-H_b), 1.69 (m; 2 H, 2'-, 3'-H_a), 1.34 (m; 2 H, 2'-, 3-H_b). - ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 150.5$ (C_q-5, -12), 149.8 (C_q-7a, -14a), 127.2 (C_q-4a, -11a), 126.1, 126.0 (CH-2, -3, -9, -10), 122.6 (CH-4, -11), 122.1

(CH-1, -8), 121.5 (C_q-7b, -14b), 119.1 (C_q-6a, -13a), 99.2 (CH-6, -13), 97.6 (C_q-6b, -13b), 56.0 (2 OCH₃), 30.0 (CH₂-1', -4'), 17.8 (CH₂-2', -3'). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2931, 2858, 1635, 1592, 1458, 1429, 1399, 1381, 1262, 1197, 1154, 1117, 1089, 1018. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 424 (100) [M⁺], 409 (89) [M⁺-CH₃], 396 (3), 238 (6), 224 (13), 199 (21).

$C_{28}H_{24}O_4$ (424.5)
---------------------	--------

Ber.	C 79.23	Н 5.70
Gef.	C 79.18	Н 5.49



145: Schmp.: 221 - 222 °C - ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 300 MHz): $\delta = 13.62$ (s br; 2 H, OH), 8.33 (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 8.13 (d, J = 8 Hz; 2 H, 2 CH), 7.70 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 2 H, 2 CH), 7.61 (td, J = 8 Hz,

 $J = 1.5 \text{ Hz}; 2 \text{ H}, 2 \text{ CH}, 7.17 \text{ (s; 2 H, 3'-, 3"-H)}, 3.98 \text{ (s; 6 H, 2 OCH₃)}, 3.24 \text{ (m; 4 H, 2-, 5-H)}, 1.90 \text{ (m; 4 H, 3-, 4-H)}. - {}^{13}\text{C-NMR} ([D_6]DMSO, 75 \text{ MHz}): <math>\delta = 206.1 \text{ (C}_q), 155.3 \text{ (C}_q), 146.7 \text{ (C}_q), 129.2 \text{ (C}_q), 126.1 \text{ (CH)}, 124.9 \text{ (C}_q), 123.2 \text{ (CH)}, 121.1 \text{ (CH)}, 111.6 \text{ (C}_q), 101.7 \text{ (CH)}, 55.6 \text{ (OCH₃)}, 37.6 \text{ (CH₂)}, 23.2 \text{ (CH₂)}. - IR (KBr): <math>\tilde{v} \text{ (cm}^{-1}) = 3067, 3002, 2939, 1632, 1598, 1504, 1453, 1386, 1312, 1244, 1185, 1159, 1131, 1104, 1059, 1026. - UV (CHCl₃): <math>\lambda \text{ (Ig } \varepsilon) = 391 \text{ nm} (4.10), 276 \text{ nm} (4.67), 266 \text{ nm} (4.63). - MS \text{ (EI, 70 eV)}: m/z (\%) = 458 (80) [M⁺], 422 (100), 407 (62), 266 (7), 240 (58), 201 (57), 174 (30), 145 (8).$

C ₂₈ H ₂₆ O ₆ (458.5)	Ber.	C 73.35	Н 5.72
	Gef.	C 73.08	Н 5.53

15.8. Reaktion des Dions 23 mit Silylschutzgruppen und Folgereaktionen

6b,13b-Dihydro-5,12-dimethoxy-6b-O-,13b-O-(1,1,3,3-tetraisopropyl-disiloxan-1,3-diyl)naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (150), 3',3'-Diisopropyl-5,9'-dimethoxy-2',4'-dioxa-3'-sila-spiro-(naphtho[1,2-b]furan-2,1'-phenanthren)-3-on (152) und 5,5'-Dimethoxy-9,11-disila-9,9,11,11-tetraisopropyl-8,10,12-trioxa-spiro-(naphtho[1,2-b]furan-2,7'cycloocta[a]naphthalin)-3-on (151): Zu einer Lösung aus 800 mg (2.0 mmol) 23 in 50 ml DMF wurden 680 mg (10 mmol) sublimiertes Imidazol und 790 mg (780 μl, 2.5 mmol) 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxan bei 0 °C unter N₂ zugegeben. Man rührte 30 min bei 0 °C und anschließend 5 h bei Raumtemperatur. Anschließend goß man in 200 ml Wasser ein, rührte 10 min, filtrierte den gebildete Niederschlag ab und wusch ihn mit 200 ml Wasser nach. Der getrocknete Niederschlag wurde an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren der einzelnen Fraktionen aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 600 mg (47 %) **150** (R_f = 0.77, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers, 310 mg (24 %) **151** (R_f = 0.52, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in Form eines beigen, feinkristallinen Pulvers sowie 150 mg (15 %) **152** (R_f = 0.44, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) als oranges, feinkristallines Pulver.



150: Schmp.: $152 \,^{\circ}\text{C} - {}^{1}\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.18$ (m; 2 H, 4-, 11-H), 7.99 (m; 2 H, 1-, 8-H), 7.48 (m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 6.97 (s; 2 H, 6-, 13-H), 4.02 (s; 6 H, 2 OCH₃), 1.16 - 0.98 (m; 26 H, 2 C*H*(CH₃)₂ + 8 CH(C*H*₃)₂), 0.97 - 0.79 (m; 2 H, 2 C*H*(CH₃)₂). $- {}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 125 MHz): $\delta = 150.8$ (C_q-5, -12), 147.0 (C_q-7a, -14a), 127.6 (C_q-4a, -11a), 126.5, 126.3 (CH-2, -3, -9, -10), 122.6 (CH-4, -11), 121.9 (CH-1, -8), 121.4

 $(C_q-7b, -14b)$, 119.3 $(C_q-6a, -13a)$, 115.4 $(C_q-6b, -13b)$, 98.5 (CH-6, -13), 55.9 (2 OCH₃), 17.4, 17.2, 14.4, 13.1 (4 CH(*C*H₃)₂), 17.3, 14.3 (2 *C*H(CH₃)₂). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3070, 2946, 2867, 1648, 1597, 1520, 1460, 1434, 1406, 1385, 1287, 1241, 1163, 1125, 1089. – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 644 (35) [M⁺], 629 (100) [M⁺-CH₃], 601 (39) [M⁺-CH(CH₃)₂], 300 (4).

C ₃₆ H ₄₄ O ₇ Si ₂ (644.9)	Ber.	C 67.05	H 6.88
	Gef.	C 66.77	Н 6.65



151: **Schmp**.: 163 °C – ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.29 - 8.24$ (m; 2 H, 2 CH), 8.24 - 8.19 (m; 1 H, CH), 8.16 - 8.11 (m; 1 H, CH), 7.71 (td, J = 7.5 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, CH), 7.61 (td, J = 7.5 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, CH), 7.53 -7.44 (m; 2 H, 2 CH), 7.29 (s; 1 H, CH), 6.87 (s; 1 H, CH), 3.99 (s; 3 H, OCH₃), 3.93 (s; 3 H, OCH₃), 1.56, 1.45, 1.36, 1.11, 0.99, 0.78 (m, ,,d", ,,d", s br, m, m; 28 H, 4

CH(CH₃)₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 197.8$ (C_q), 166.3 (C_q), 151.1 (C_q), 149.3 (C_q), 144.0 (C_q), 131.9 (C_q), 130.4 (CH), 129.5 (C_q), 127.3 (CH), 126.5 (C_q), 126.4 (CH), 125.9 (CH), 123.3 (CH), 122.9 (CH), 122.5 (CH), 121.9 (C_q), 121.7 (CH), 119.8 (C_q), 112.7 (C_q), 104.3 (C_q), 102.7 (CH), 94.8 (CH), 55.8 (OCH₃), 55.6 (OCH₃), 17.5, 17.4, 17.4, 17.3, 17.3, 17.3, 17.1, 16.9, 14.6, 14.2, 13.6, 13.4 (4 CH(CH₃)₂). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3074, 2947, 2866, 1713, 1633, 1594, 1526, 1459, 1420, 1380, 1343, 1263, 1237, 1184, 1159, 1103, 1042, 1022. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 396 nm (3.86), 311 nm (3.98). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 644 (7) [M⁺], 629 (8) [M⁺-CH₃], 601 (100) [M⁺-CH(CH₃)₂], 573 (4), 322 (5), 201 (3).

C ₃₆ H ₄₄ O ₇ Si ₂ (644.9)	Ber.	C 67.05	H 6.88
	Gef.	C 66.96	H 6.69



152: Schmp.: 180 - 182 °C - ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.37 - 8.29$ (m; 2 H, 6-, 5'-H), 8.23 (d, J = 8 Hz; 1 H, 9-H), 8.15 (d, J = 8 Hz; 1 H, 8'-H), 7.77 (td, J = 7.5 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, 7-H), 7.64 (td, J = 7.5 Hz, J = 1 Hz; 1 H, 7'-H), 7.61 - 7.50 (m; 2 H, 8-, 6'-H), 6.92 (s; 1 H, 4-H), 6.17 (s; 1 H, 10'-H), 4.04 (s; 3 H, 5-OCH₃), 3.69 (s; 3 H,

9'-OCH₃), 1.33 (sept, J = 7.5 Hz; 2 H, 2 CH(CH₃)₂), 1.23 - 1.12 (m; 12 H, 2 CH(CH₃)₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 197.3$ (C_q-3), 167.6 (C_q-9b), 151.3 (C_q-5), 149.8 (C_q-9'), 144.3 (C_q-4a'), 132.0 (C_q-5a), 130.7 (CH-7), 127.5, 127.3 (C_q-4b', -8a'), 127.4 (CH-7'), 126.8 (CH-8), 126.5 (CH-6'), 123.4 (CH-5'), 122.6 (CH-9), 122.3 (CH-6), 121.9 (C_q-9a), 121.8 (CH-8'), 114.2, 112.2 (C_q-3a, -10a'), 103.6 (C_{spiro}-2/1'), 100.0 (CH-10'), 95.1 (CH-4), 55.9 (5-OCH₃), 55.6 (9'-OCH₃), 16.5, 16.4, 16.2, 16.1 (2 CH(CH₃)₂), 13.0, 12.6 (2 CH(CH₃)₂). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3071, 2950, 2867, 1720, 1632, 1592, 1525, 1460, 1420, 1382, 1272, 1212, 1185, 1127, 1102. – UV (CHCl₃): λ (lg ε) = 395 nm (3.86), 312 nm (4.00), 276 nm (4.54), 266 nm (4.54). – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 514 (100) [M⁺], 471 (90) [M⁺-CH(CH₃)₂], 455 (25), 401 (10), 257 (13), 201 (18), 135 (18).

C ₃₀ H ₃₀ O ₆ Si (514.7)	Ber.	C 70.02	H 5.88
	Gef.	C 69.95	Н 5.94

6b,13b-Bis-(tert.-*butyl-dimethyl-silanyloxy*)-*6b,13b-dihydro-5,12-dimethoxy-naphtho[1,2-b]* naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (147): a) Zu einer Lösung aus 1.0 g (2.5 mmol) 23 in 100 ml trockenem CH₂Cl₂ gab man bei 0 °C unter N₂ 1.6 g (1.4 ml, 6.0 mmol) TBDMS-triflat sowie 1.1 g (1.2 ml, 10 mmol) 2,6-Lutidin und rührte 60 h bei Raumtemperatur. Anschließend wurden 50 ml Methanol zugegeben, CH₂Cl₂ aus der Mischung bei 50 °C abdestilliert und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Anschließend filtrierte man eine Cyclohexan-Lösung des Niederschlages über Kieselgel. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 1.1 g (70 %) **147** ($R_f = 0.76$, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in Form eines farblosen feinkristallinen Pulvers.

b) Zu einer Lösung aus 160 mg (0.30 mmol) **149** in 10 ml trockenem CH₂Cl₂ gab man unter N₂ 106 mg (91 μ l, 0.4 mmol) TBDMS-triflat sowie 64 mg (70 μ l, 0.4 mmol) 2,6-Lutidin und ließ 14 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wurden 20 ml Methanol und 20 ml Wasser zugegeben, mehrfach mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde in Cyclohexan suspendiert, von ungelösten Bestandteilen abfiltriert und Cyclohexan aus dem Filtrat abdestilliert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 120 mg (61 %) **147** (*R*_f = 0.76, *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) in Form eines farblosen feinkristallinen Pulvers.



147: **Schmp**.: 235 °C – ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.18$ (m; 2 H, 4-, 11-H), 7.92 (m; 2 H, 1-, 8-H), 7.47 (m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 6.94 (s; 2 H, 6-, 13-H), 4.01 (s; 6 H, 2 OCH₃), 1.03 (s; 18 H, 2 Si-C(CH₃)₃), 0.35 (s; 6 H, 2 Si-CH₃), 0.10 (s; 6 H, 2 Si-CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 150.8$ (C_q-5, -12), 147.4 (C_q-7a, -14a), 127.4 (C_q-4a, -11a), 126.4, 126.3 (CH-2, -3, -9, -10), 122.6 (CH-4, -11), 121.8 (CH-1, -8), 121.4 (C_q-7b,

-14b), 119.3 (C_q-6a, -13a), 114.9 (C_q-6b, -13b), 98.6 (CH-6, -13), 55.7 (2 OCH₃), 26.4

(2 Si-C(*C*H₃)₃), 18.5 (2 Si-*C*(CH₃)₃), -2.3 (2 Si-CH₃), -2.9 (2 Si-CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2953, 2932, 2896, 2857, 1650, 1597, 1520, 1459, 1433, 1404, 1384, 1289, 1247, 1209, 1162, 1124, 1089. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 630 (68) [M⁺], 615 (8) [M⁺-CH₃], 573 (100) [M⁺-C(CH₃)₃], 516 (6), 499 (15), 315 (42), 147 (7).

C ₃₆ H ₄₆ O ₆ Si ₂ (630.9)	Ber.	C 68.53	Н 7.35
	Gef.	C 68.33	Н 7.17

2-(tert.-*Butyl-dimethyl-silanyloxy-)-4'*,5-*dimethoxy-1'-hydroxy-2-(2'-naphthyl-)-naphtho[1,2*b*]-furan-3-on* (**149**): Zu einer Lösung aus 2.4 g (6.0 mmol) **23** in 60 ml trockenem DMF gab man 950 mg (14 mmol) sublimiertes Imidazol, eine Spatelspitze *N*,*N*-Dimethylaminopyridin sowie 1.7 g (14 mmol) TBDMS-Chlorid und ließ anschließend 24 h unter N₂ bei Raumtemperatur rühren. Danach wurden 50 ml Methanol zugegeben und das Gemisch in 150 ml Wasser eingegossen. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Niederschlages und Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 2.7 g (87 %) **149** ($R_f = 0.74$, CH₂Cl₂) in Form von gelben Plättchen.



149: Schmp.: 184 - 185 °C (Zers.) - ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 9.06$ (s; 1 H, OH, mit D₂O austauschbar), 8.40 - 8.31 (m; 3 H, 6-, 9-, 8'-H), 8.10 (m; 1 H, 5'-H), 7.81 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, 7-H), 7.73 (td, J = 7.5 Hz, J = 1 Hz; 1 H, 8-H), 7.54 - 7.45 (m; 2 H, 6'-, 7'-H), 6.86 (s; 1 H, 3'-H), 6.79 (s; 1 H, 4-H), 3.97 (s; 3 H, 5-OCH₃), 3.79 (s; 3 H,

4'-OCH₃), 0.89 (s; 9 H, Si-C(CH₃)₃), 0.03 (s; 3 H, Si-CH₃), -0.01 (s; 3 H, Si-CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 199.4$ (C_q-3), 165.9 (C_q-9b), 151.8 (C_q-5), 148.5 (C_q-4'), 147.3 (C_q-1'), 132.3 (C_q-5a), 131.0 (CH-7), 128.0 (CH-8), 127.1 (C_q-4a'), 126.9 (C_q-8a'), 126.7 (CH-6'), 125.9 (CH-7'), 123.9 (CH-6), 123.0 (CH-8'), 121.8 (CH-9), 121.5 (C_q-9a), 121.4 (CH-5'), 113.4, 111.9, 105.7 (C_q-2, -3a, -2'), 100.8 (CH-3'), 94.9 (CH-4), 55.9 (5-OCH₃), 55.7 (4'-OCH₃), 25.6 (Si-C(CH₃)₃), 18.0 (Si-C(CH₃)₃), -3.4 (Si-CH₃), -3.7 (Si-CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3441, 2932, 2858, 1708, 1630, 1593, 1526, 1462, 1382, 1315, 1254, 1212, 1156, 1127, 1096, 1027. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 396 nm (3.97), 315 nm (3.99), 277 nm (4.56), 267 nm (4.54). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 516 (15) [M⁺], 459 (9) [M⁺-C(CH₃)₃], 384 (100), 315 (8), 201 (5).

C ₃₀ H ₃₂ O ₆ Si (516.7)	Ber.	C 69.74	Н 6.24
	Gef.	C 69.71	Н 6.13

 $\label{eq:linear} 2-(tert.-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-1', 4'-dihydro-1', 4'-dioxo-5-methoxy-2-(2'-naphthyl)-1', 4'-dihydro-1', 4'-dioxo-5-methoxy-2-(2'-naphthyl)-1', 4'-dihydro-1', 4'-dioxo-5-methoxy-2-(2'-naphthyl)-1', 4'-dihydro-1', 4'-dioxo-5-methoxy-2-(2'-naphthyl)-1', 4'-dihydro-1', 4'-dioxo-5-methoxy-2-(2'-naphthyl)-1', 4'-dihydro-1', 4'-dioxo-5-methoxy-2-(2'-naphthyl)-1', 4'-aphthyl-2-(2'-n$

naphtho[1,2-b]-*furan-3-on* (**155**): Zu einer Lösung aus 520 mg (1.0 mmol) **149** in 120 ml getrocknetem Diethylether wurde 2.0 ml (4.0 mmol) einer 2M Methylmagnesiumiodid-Lösung in Diethylether bei 0 °C zugetropft. Man ließ 30 min bei 0 °C und 2 h bei Raumtemperatur rühren, goß das Reaktionsgemisch in 200 ml Wasser ein, säuerte mit 10 ml 10proz. Salzsäure an und trennte die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wurde mit 3 × 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und der Eindampfrückstand der organischen Phase an Kieselgel (CH₂Cl₂) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 110 mg (22 %) **155** ($R_f = 0.58$) in Form eines orangen, feinkristallinen Pulvers.



155: Schmp.: 202 - 203 °C (Zers.) - ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.34$ (d, J = 8 Hz; 1 H, 6-H), 8.08 (d, J = 8 Hz; 1H, 5'-H), 8.06 (d, J = 8 Hz; 1 H, 9-H), 7.85 (dd, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, 8'-H), 7.75 - 7.56 (m; 4 H, 7-, 8-, 6'-, 7'-H), 7.55 (s; 1 H, 3'-H), 6.95 (s; 1 H, 4-H), 4.04 (s; 3 H, OCH₃), 0.95 (s; 9 H, Si-C(CH₃)₃), 0.07 (s; 3 H, Si-CH₃), -0.17 (s; 3 H,

Si-CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 196.4$ (C_q-3), 184.7 (C_q-4'), 183.1 (C_q-1'), 165.6 (C_q-9b), 151.9 (C_q-5), 146.8 (C_q-2'), 137.9 (CH-3'), 134.1 (CH-6'), 134.0 (CH-7'), 132.0 (C_q-8a'), 131.9 (C_q-4a'), 131.6 (C_q-5a), 130.3 (CH-7), 127.5 (CH-8), 126.6 (CH-8'), 126.3 (CH-5'), 123.6 (CH-6), 122.0 (CH-9), 121.7 (C_q-9a), 114.0 (C_q-3a), 101.0 (C_q-2), 94.9 (CH-4), 55.9 (5-OCH₃), 25.7 (Si-C(*C*H₃)₃), 18.2 (Si-*C*(CH₃)₃), -3.1 (Si-CH₃), -3.5 (Si-CH₃). – **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2933, 2858, 1724, 1669, 1633, 1593, 1463, 1438, 1419, 1382, 1357, 1299, 1258, 1209, 1129, 1094. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ϵ) = 390 nm (3.81), 273 nm (4.47), 265 nm (4.49), 254 nm (4.54). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 500 (15) [M⁺], 443 (50) [M⁺-C(CH₃)₃], 415 (100), 400 (14), 371 (7).

C ₂₉ H ₂₈ O ₆ Si (500.6)	Ber.	C 69.58	Н 5.64
	Gef.	C 69.82	Н 5.39

HRMS: C₂₉H₂₈O₆Si 500.1655 gefunden wie berechnet^[103].

1,1-Bis-(1-hydroxy-4-methoxy-2-naphthyl)-2-(tert.-butyl-dimethyl-silanyloxy)-2-methyl-1-6b,13b-Dihydro-5,12-dimethoxy-6b,13b-dimethylpropanol-1,1',1"-orthoacetat (158),naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (14), 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-4',5-dimethoxy-3-(1'H-2'-naphthyliden)-1'oxo-naphtho[1,2-b]furan (160), 1'-Acetoxy-2,3-dihydro-4',5-dimethoxy-2-methyl-3-methylen-2-(2'-naphthyl)-naphtho[1,2-b]furan (48) und 2,3-*Dihydro-2-methyl-3-methylen-2-(2'-naphthyl)-1',4',5-trimethoxy-naphtho[1,2-b] furan* (159): a) Zu einer Lösung aus 1.0 g (2.0 mmol) 149 in 40 ml getrocknetem THF wurden 4.0 ml (11 mmol) einer 20proz. Methylmagnesiumchlorid-Lösung in THF bei 0 °C unter N2 zugetropft. Man ließ 4 h bei Raumtemperatur rühren, goß anschließend das Reaktionsgemisch in 100 ml Wasser ein, säuerte mit 10proz. Salzsäure an und trennte die organische Phase ab. Man extrahierte die wäßrige Phase mit 2×100 ml CH₂Cl₂ und trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde mit 5 ml Acetanhydrid, 3 ml Pyridin und einer Spatelspitze N,N-Dimethylaminopyridin 2 h bei Raumtemperatur acetyliert. Anschließend gab man Methanol und Wasser zu, extrahierte die wäßrige Phase mit 2×50 ml CH₂Cl₂, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ und chromatographierte den Eindampfrückstand der organischen Phase an Kieselgel (CH₂Cl₂). Man erhielt eine sehr unpolare, farblose Mischfraktion ($R_f = 0.80 - 0.85$) und eine tiefblau gefärbte, mittelpolare Mischfraktion mit ($R_f = 0.60 - 0.70$). Die unpolare farblose Mischfraktion der ersten Chromatographie wurde anschließend mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren der beiden Fraktionen aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 140 mg (12 %) **158** ($R_f = 0.71$) in Form von farblosen Prismen sowie 370 mg (47 %) **14** $(R_f = 0.55)$ in Form eines farblosen feinkristallinen Pulvers. Die mittelpolare, tiefblau gefärbte Mischfraktion wurde aus CH₂Cl₂/Methanol umkristallisiert. Man erhielt aus dem Kristallisat 120 mg (13 %) 48 ($R_f = 0.67$, CH_2Cl_2) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers und aus der Mutterlauge nach nochmaliger Säulenchromatographie über Kieselgel (CH₂Cl₂) $36 \text{ mg} (5 \%) 160 (R_f = 0.62)$ in Form von kleinen, blauschwarz glänzenden Kristallen.



158: **Schmp**.: 184 °C – ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.15$ (d, J = 8 Hz; 2 H, 8'-, 8"), 8.11 (d, J = 8 Hz; 2 H, 5'-H), 7.55 (s; 2 H, 3'-, 3"-H), 7.48 - 7.37 (m; 4 H, 6'-, 7'-, 6"-, 7"-H), 3.96 (s; 6 H, 2 OCH₃), 2.14 (s; 3 H, O₃C-C**H**₃), 1.53 (s; 6 H, 2 CH₃), 1.18 (s; 9 H, Si-C(C**H**₃)₃), 0.37 (s; 6 H, 2 Si-CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 149.4$ (C_q-4', -4"), 141.0 (C_q-1', -1"), 126.1 (CH-7', -7"), 125.7 (CH-6', -6"), 125.3 (C_q-4a', -4a"), 124.8 (C_q-8a', -8a"), 121.7 (CH-5', -5"), 121.5 (CH-8', -8"), 119.8 (C_q-2', -2"), 110.4 (O₃*C*-CH₃), 102.6 (CH-3', -3"), 81.1 (C_q-2), 77.2 (C_q-1), 57.2 (2 OCH₃), 26.4 (2 CH₃), 26.4 (Si-C(*C*H₃)₃), 25.6 (O₃C-*C*H₃), 18.6 (Si-*C*(CH₃)₃), -1.0 (2 Si-CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3072, 2942, 2857, 1631, 1594, 1459, 1382, 1297, 1257, 1217, 1166, 1127, 1103, 1086, 1001. – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 572 (7) [M⁺], 513 (100), 399 (3), 384 (6), 355 (9), 341 (4), 173 (2).

C ₃₄ H ₄₀ O ₆ Si (572.8)	Ber.	C 71.30	Н 7.04
	Gef.	C 71.04	H 6.95

HRMS: $C_{34}H_{40}O_6Si$ 572.2594 gefunden wie berechnet^[103].



48: **Schmp**.: $171 \,^{\circ}\text{C} - {}^{1}\text{H-NMR}$ (C₂D₂Cl₄, 300 MHz, 100 $^{\circ}\text{C}$): $\delta = 8.34 - 8.24$ (m; 2 H, 2 CH), 8.07 - 8.00 (m; 1 H, CH), 7.58 - 7.47 (m; 5 H, 5 CH), 7.16 (s; 1 H, 3'-H), 6.91 (s; 1 H, 4-H), 5.44 (s; 1 H, 3-CH_{2,a}), 4.83 (s; 1 H, 3-CH_{2,b}), 4.08 (s; 3 H, OCH₃), 4.06 (s; 3 H, OCH₃), 2.10 (s; 3 H, 2-CH₃), 1.79 (s br; 3 H, OCOC*H*₃). $- {}^{13}\text{C-NMR}$ ([D₆]DMSO,

75 MHz, 100 °C): $\delta = 167.7$ (C_q), 152.0 (C_q), 150.0 (C_q), 149.9 (C_q), 138.2 (C_q), 130.0 (C_q), 127.5 (C_q), 126.5 (CH), 126.0 (CH), 125.8 (CH), 125.4 (CH), 124.9 (C_q), 122.0 (CH), 121.4 (CH), 121.1 (CH), 120.8 (CH), 120.7 (C_q), 117.8 (C_q), 102.8 (CH), 99.9 (3-CH₂), 97.3 (CH), 90.2 (C_q-2), 55.8 (OCH₃), 55.6 (OCH₃), 27.2 (2-CH₃), 19.2 (OCO*C*H₃). Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt nur 26 der erwarteten 28 Signale. – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3066, 2936, 1760, 1632, 1593, 1509, 1460, 1410, 1367, 1271, 1242, 1201, 1153, 1103, 1067, 1024. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 377 nm (4.13), 358 nm (4.09), 317 nm (3.99), 272 nm (4.54). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 440 (100) [M⁺], 425 (2) [M⁺-CH₃], 398 (31) [M⁺-Keten], 397 (34), 383 (67), 367 (15), 198 (25).

C ₂₈ H ₂₄ O ₅ (440.5)	Ber.	C 76.35	H 5.49
	Gef.	C 76.26	Н 5.30



160: Schmp.: 166 - 168 °C - ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.28$ (d, J = 8 Hz; 1 H, 8'-H), 8.19 (d, J = 8 Hz; 1 H, 6-H), 8.07 (d, J = 8 Hz; 1 H, 9-H), 7.82 (d, J = 8 Hz; 1 H, 5'-H), 7.64 - 7.41 (m; 4 H, 7-, 8-, 6'-, 7'-H), 7.45 (s; 1 H, 4-H), 6.74 (s; 1 H, 3'-H), 4.01 (s; 3 H, 5-OCH₃), 3.97 (s; 3 H, 4'-OCH₃), 2.03 (s; 6 H, 2 CH₃). - ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): $\delta = 182.1$ (C_q-1'), 163.5 (C_q-3), 160.5 (C_q-9b), 150.2 (C_q-5), 149.2 (C_q-4'), 133.0 (C_q-2'),

132.6 (CH-6'), 130.1 (C_q-5a), 129.6 (CH-7), 129.1 (C_q-8a'), 128.0 (CH-8), 127.8 (CH-8'), 127.2 (CH-7'), 123.6 (CH-9), 123.2 (CH-6), 122.1 (CH-5'), 121.5 (C_q-9a), 121.7 (C_q-4a'), 119.2 (C_q-3a), 100.9 (CH-3'), 100.7 (CH-4), 97.0 (C_q-2), 56.1 (5-OCH₃), 55.3 (4'-OCH₃), 24.6 (2 2-CH₃). – **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3062, 3014, 2970, 2929, 2833, 1630, 1589, 1497, 1472, 1392, 1364, 1298, 1247, 1196, 1160, 1134, 1091, 1050, 1018. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ϵ) = 562 nm (4.37), 311 nm (4.25). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 398 (100) [M⁺], 383 (95) [M⁺-CH₃], 355 (8), 351 (8), 293 (16), 199 (7), 180 (18), 149 (35).

$$\begin{array}{ccc} C_{26}H_{22}O_4 \left(398.5 \right) & \text{Ber.} & C \ 78.37 & \text{H} \ 5.57 \\ & \text{Gef.} & C \ 78.49 & \text{H} \ 5.67 \end{array}$$

b) Zu einer Lösung aus 1.0 g (2.0 mmol) **149** in 40 ml getrocknetem THF wurden 4.0 ml (11 mmol) einer 20proz. Methylmagnesiumchlorid-Lösung in THF bei 0 °C unter N₂ zugetropft. Man ließ 4 h bei Raumtemperatur rühren, goß anschließend das Reaktionsgemisch in 100 ml Wasser ein, extrahierte die wäßrige Phase mit 3×100 ml CH₂Cl₂ und trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde mit 5 ml Acetanhydrid, 3 ml Pyridin und einer Spatelspitze *N*,*N*-Dimethylaminopyridin 2 h bei Raumtemperatur acetyliert. Anschließend gab man Methanol und Wasser zu, extrahierte die wäßrige Phase mit 2×50 ml CH₂Cl₂, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ und chromatographierte den Eindampfrückstand der organischen Phase an Kieselgel (CH₂Cl₂). Man erhielt eine sehr unpolare, farblose Mischfraktion (R_f = 0.80 - 0.85, CH₂Cl₂) und eine tiefblau gefärbte, mittelpolare Mischfraktion mit (R_f = 0.60 - 0.70, CH₂Cl₂). Die unpolare farblose Mischfraktion der ersten Chromatographie wurde anschließend mit *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren der beiden Fraktionen aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 110 mg (9 %) **158** (R_f = 0.71) in Form von farblosen Prismen sowie 97 mg (12 %) **14** (R_f = 0.55) in Form eines farblosen feinkristallinen Pulvers. Die

mittelpolare, tiefblau gefärbte Mischfraktion wurde aus $CH_2Cl_2/Methanol umkristallisiert$. Man erhielt aus dem Kristallisat 360 mg (41 %) **48** ($R_f = 0.67$, CH_2Cl_2) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers und aus der Mutterlauge nach nochmaliger Säulenchromatographie über Kieselgel (CH_2Cl_2) 130 mg (16 %) **160** ($R_f = 0.62$) in Form von kleinen, blauschwarz glänzenden Kristallen.

Vom Kieselgel der ersten Chromatographiesäule konnten die polaren organischen Bestandteile mit Methanol heruntergewaschen werden. Der Eindampfrückstand der methanolischen Lösung wurde in 20 ml THF gelöst und 360 mg (15 mmol) mit *n*-Pentan ölfrei gewaschenes Natriumhydrid sowie 630 mg (280 μ l, 3.5 mmol) Methyliodid zugegeben und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 10 ml Methanol und 30 ml Wasser extrahierte man mit 2 × 15 ml Diethylether, wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und trocknete sie mit Na₂SO₄. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 59 mg (7 %) **159** (R_f = 0.58) in Form eines farblosen feinkristallinen Pulvers.



159: Schmp.: 180 °C (Zers.) – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.33 - 8.22$ (m; 2 H, 6-, 5'-H), 8.08 - 7.98 (m; 2 H, 9-, 8'-H), 7.55 - 7.44 (m; 4 H, 7-, 8-, 6'-, 7'-H), 7.08 (s; 1 H, 3'-H), 6.93 (s; 1 H, 4-H), 5.35 (d, J = 0.5 Hz; 1 H, 3-CH_{2,a}), 4.68 (d, J = 0.5 Hz; 1 H, 3-CH_{2,b}), 4.05 (s; 3 H, 5-OCH₃), 4.02 (s; 3 H, 4'-OCH₃), 3.67 (s; 3 H, 1'-OCH₃), 2.09 (s; 3 H,

2-CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 155.8$ (C_q-3), 151.2 (C_q-4'), 150.9 (C_q-9b), 150.4 (C_q-5), 149.1 (C_q-1'), 130.6 (C_q-2'), 129.2 (C_q-8a'), 127.4 (C_q-5a), 126.6 (C_q-4a'), 126.4, 126.3, 126.1, 125.7 (CH-7, -8, -6', -7'), 122.9 (CH-6), 122.6 (CH-5'), 122.2 (CH-8'), 121.9 (C_q-9a), 121.6 (CH-9), 118.3 (C_q-3a), 102.7 (CH-3'), 97.9 (3-CH₂), 96.5 (CH-4), 91.1 (C_q-2), 63.0 (1'-OCH₃), 55.8, 55.7 (5-, 4'-OCH₃), 28.0 (2-CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3070, 2937, 2841, 1633, 1591, 1509, 1458, 1410, 1376, 1267, 1224, 1158, 1128, 1103, 1066, 1025. – **UV** (CHCl₃): λ (lg ε) = 377 nm (4.11), 360 nm (4.10), 332 nm (4.07), 271 nm (4.52). – **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 412 (100) [M⁺], 397 (12) [M⁺-CH₃], 381 (54) [M⁺-OCH₃].

C ₂₇ H ₂₄ O ₄ (412.5)	Ber.	C 78.62	H 5.86
	Gef.	C 78.60	Н 5.57

2,2-Dimethyl-4',5-dimethoxy-3-(1'H-2'-naphthyliden)-1'oxo-naphtho[1,2-b]furan-3-on (160): Zu einer Lösung aus 55 mg (0.1 mmol) 158 in 5 ml CH₂Cl₂ wurden 2 ml TFA zugetropft. Die Lösung färbte sich sofort tiefblau. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur gab man 10 ml Wasser zu, trennte die Phasen und wusch die organische Phase mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser. Aus dem Eindampfrückstand der organischen Phase erhielt man 35 mg (91 %) 160 ($R_f = 0.62$, CH₂Cl₂).

l'-Acetoxy-3-dibrommethylen-2, 3-dihydro-4', 5-dimethoxy-2-methyl-2-(2'-naphthyl)-naphthology, and a start of the start

[1,2-b]furan (180): Zu einer Lösung aus 390 mg (0.88 mmol) 48 in 20 ml Methanol/CH₂Cl₂ (1:1) wurden 620 mg (1.9 mmol) Pyridiniumtribromid zugegeben. Man ließ 30 min bei Raumtemperatur rühren und destillierte anschließend das Solvens im Vakuum ab. Der Eindampfrückstand wurde über Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) filtriert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 430 mg (82 %) 180 ($R_f = 0.35$) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



180: Schmp.: 202 - 203 °C (Zers.) – ¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 300 MHz, 100 °C): $\delta = 8.33$ (m; 2 H, 2 CH), 7.99 (d, J = 8 Hz; 1 H, CH), 7.87 (s; 1 H, CH), 7.60 (td, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz; 1 H, CH), 7.56 - 7.47 (m; 4 H, 4 CH), 7.18 (s; 1 H, CH), 4.11 (s; 3 H, OCH₃), 4.08 (s; 3 H, OCH₃), 2.27 (s; 3 H, CH₃), 1.46 (s br; 3 H, OCOCH₃). – IR (KBr): \tilde{v}

 $(cm^{-1}) = 2995, 2959, 2933, 2834, 1767, 1628, 1589, 1508, 1456, 1381, 1268, 1222, 1188, 1126, 1102, 1068, 1028, 1006. – UV (CHCl₃): <math>\lambda$ (lg ε) = 389 nm (4.19), 371 nm (4.17), 331 nm (4.00), 277 nm (4.59). – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 596, 598, 600 (13, 27, 13) [M⁺], 554, 556, 558 (1, 2, 1) [M⁺-Keten], 517, 519 (8, 8) [M⁺-Br], 475, 477 (8, 8) [M⁺-Br-Keten], 395 (100), 396 (52) [M⁺-2 Br-Keten], 381 (30) [M⁺-2 Br-Keten-CH₃].

C ₂₈ H ₂₂ O ₅ Br ₂ (598.3)	Ber.	C 56.21	Н 3.71
	Gef.	C 55.96	Н 3.67

6b-Dibrommethyl-6b,13b-dihydro-5,12-dimethoxy-13b-methyl-naphtho[1,2-b]naphtho [2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (183): a) Zu einer Suspension aus 150 mg (0.25 mmol) 180 in 15 ml Methanol wurden 250 mg Natriumhydroxid zugegeben. Man erhitzte 1 h unter Rückfluß, gab nach dem Abkühlen 20 ml Wasser zu, säuerte mit 10proz. Salzsäure an und filtrierte den gebildeten Niederschlag. Der getrocknete Niederschlag wurde über Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 100 mg (72 %) **183** (R_f = 0.65) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.

b) Zu einer Lösung aus 270 mg (0.61 mmol) **48** in 15 ml Methanol/CH₂Cl₂ (1:1) wurden 470 mg (1.5 mmol) Pyridiniumtribromid zugegeben. Man ließ 30 min bei Raumtemperatur rühren, gab anschließend eine Lösung aus 550 mg Natriumhydroxid in 10 ml Methanol zu und destillierte CH₂Cl₂ aus der Mischung ab. Anschließend erhitzte man 1 h unter Rückfluß, gab nach dem Abkühlen 20 ml Wasser zu, säuerte mit 10proz. Salzsäure an und filtrierte den gebildeten Niederschlag. Der getrocknete Niederschlag wurde an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 180 mg (52 %) **183** (*R*_f = 0.65) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



183: ¹**H-NMR** (C₂D₂Cl₄, 300 MHz, 100 °C): $\delta = 8.23$ (m; 2 H, 4-, 11-H), 8.04 (m; 2 H, 1-, 8-H), 7.51 (m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 7.18 (s br; 1 H, 6-H), 6.91 (s; 1 H, 13-H), 6.48 (s br; 1 H, 6b-CHBr₂), 4.065 (s; 3 H, OCH₃), 4.062 (s; 3 H, OCH₃), 2.35 (s; 3 H, 13b-CH₃). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3067, 2996, 2933, 2832, 1644, 1592, 1513, 1458, 1427, 1403, 1382, 1277, 1242, 1215, 1159, 1114, 1075, 1011. – **MS** (EI, 70 eV):

m/z (%) = 554, 556, 558 (32, 65, 33) [M⁺], 539, 541, 543 (2, 3, 2) [M⁺-CH₃], 476, 478 (15, 15), 396 (62) [M⁺-2 Br], 381, 383 (100, 89), 349 (8), 303, 305 (29, 30), 198 (30).

HRMS: $C_{26}H_{20}O_4Br_2$ 553.9729 gefunden wie berechnet^[103].

13b-Brommethyl-6b-dibrommethyl-6b,13b-dihydro-5,12-dimethoxy-naphtho[1,2-b] naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (184), 6b,13b-Bis-brommethyl-6b,13b-dihydro-5,12dimethoxy-naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (79) und 6b-Brommethyl-6b,13b-dihydro-5,12-dimethoxy-13b-methyl-naphtho[1,2-b]naphtho[2',1':4,5]furo[2,3-d] furan (179): Eine Lösung aus 200 mg (0.36 mmol) 183 in 6 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurde 5 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend destillierte man das Solvens im Vakuum ab und chromatographierte den Eindampfrückstand mehrfach an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1). Nach dem Umkristallisieren der einzelnen Fraktionen aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 32 mg (14 %) **184** ($R_f = 0.68$) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers, 83 mg (42 %) **79** ($R_f = 0.65$) als farbloses, feinkristallines Pulver sowie 40 mg (23 %) **179** ($R_f = 0.60$) in Form eines farblosen, amorphen Pulvers.



184: ¹**H-NMR** (C₂D₂Cl₄, 300 MHz, 100 °C): $\delta = 8.23$ (m; 2 H, 4-, 11-H), 8.07 (m; 2 H, 1-, 8-H), 7.54 (m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 7.37, 7.04 (2 s br; 2 H, 6-H, 6b-CHBr₂), 6.87 (s; 1 H, 13-H), 4.63, 4.61 (AB, J = 11.1 Hz; 2 H, 13b-CH₂Br), 4.06 (s; 3 H, OCH₃), 4.04 (s; 3 H, OCH₃). – ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 75 MHz, 100 °C): $\delta = 151.2$, 150.7 (C_q-5, -12), 149.3, 148.0 (C_q-7a, -14a), 127.9, 127.7 (C_q-4a, -11a), 126.7, 126.6, 126.4, 126.2

(CH-2, -3, -9, -10), 122.6 (CH-4, -11), 121.8, 121.7 (CH-1, -8), 120.9, 120.8, 119.8, 117.1 (C_q-6a, -7b, -13a, -14b), 100.3, 99.3 (CH-6, -13), 99.7, 98.2 (C_q-6b, -13b), 56.1 (2 OCH₃), 42.3 (6b-CHBr₂), 31.5 (13b-CH₂Br). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3067, 3002, 2936, 2833, 1648, 1593, 1458, 1428, 1405, 1385, 1280, 1206, 1158, 1114, 1081, 1025. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 632, 634, 636, 638 (10, 34, 34, 10) [M⁺], 553, 555, 557 (5, 12, 5) [M⁺-Br], 474, 476 (16, 17) [M⁺-2 Br], 461 (21), 395 (88) [M⁺- 3 Br], 381 (100), 336 (8), 304 (10), 282 (17), 252 (8), 198 (18).

C ₂₆ H ₁₉ O ₄ Br ₃ (635.1)	Ber.	C 49.17	H 3.02
	Gef.	C 49.30	Н 3.31



179: ¹**H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.18$ (m; 2 H, 4-, 11-H), 7.98 (m; 2 H, 1-, 8-H), 7.47 (m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 6.95, 6.89 (2 s; 2 H, 6-, 13-H), 4.27, 4.06 (AB, J = 11.5 Hz; 2 H, 6b-CH₂Br), 4.04 (s; 3 H, OCH₃), 4.03 (s; 3 H, OCH₃), 2.13 (s; 3 H, 13b-CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 150.9$, 150.4 (C_q-5, -12), 149.2, 147.8 (C_q-7a, -14a), 127.6, 127.3 (C_q-4a, -11a), 126.6, 126.3 (CH-2, -3, -9, -10), 122.6 (CH-4, -11),

122.2, 122.0 (CH-1, -8), 121.3, 121.2, 121.1, 117.3 (C_q-6a, -7b, -13a, -14b), 99.1, 98.6 (CH-6, -13), 98.6, 97.2 (C_q-6b, -13b), 55.96, 55.94 (2 OCH₃), 32.3 (6b-CH₂Br), 20.2 (13b-CH₃). – **IR**

(KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3066, 2996, 2934, 2832, 1643, 1595, 1516, 1458, 1428, 1404, 1383, 1280, 1214, 1158, 1113, 1093, 1026. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 476, 478 (62, 63) [M⁺], 461, 463 (21, 21) [M⁺-CH₃], 397 (100) [M⁺-Br], 381 (45), 367 (15), 255 (11), 178 (35).

C ₂₆ H ₂₁ O ₄ Br (477.4)	Ber.	C 65.42	H 4.43
	Gef.	C 65.19	H 4.12

Kinetische Untersuchung der Thermolyse von **183** *in* $[D_2]$ -1,1,2,2-Tetrachlorethan: Eine 0.05 molare Lösung von **183** in $[D_2]$ -1,1,2,2-Tetrachlorethan wurde in einem NMR-Probenröhrchen 5 Minuten im Metallblock auf 100 °C temperiert. Dann überführte man es in ein auf 100 °C vortemperiertes NMR-Spektrometer, wartete 5 Minuten und nahm alle 15 Minuten ein ¹H-NMR-Spektrum auf. Nach 190 Minuten wurde nur noch alle 30 Minuten ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen. Die Messung wurde nach 370 Minuten beendet. Das Stoffmengenverhältnisse der im Reaktionsgemisch vorliegenden Verbindungen wurden anhand ihrer Integralintensität bestimmt und sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Messung	t in min	[183] in %	[179] in %	[184] in %	[79] in %
0	0	100.0	0.0	0.0	0.0
1	10	96.2	2.8	0.9	0.0
2	25	87.0	6.8	5.1	1.1
3	40	76.0	11.5	9.8	2.7
4	55	64.7	15.9	13.6	5.7
5	70	55.1	18.9	17.2	8.8
6	85	45.8	21.3	20.1	12.8
7	100	38.2	23.1	21.9	16.8
8	115	31.9	24.9	22.6	20.6
9	130	26.4	24.7	23.0	25.9
10	145	22.1	24.8	23.2	29.9
11	160	18.1	24.8	23.1	34.0
12	175	15.1	24.3	23.1	37.5
13	190	12.3	23.8	23.0	40.9
14	220	8.7	23.3	20.9	47.0
15	250	6.3	20.9	20.5	52.3
16	280	4.4	19.3	19.5	56.8
17	310	3.4	17.8	18.4	60.4
18	340	2.7	16.6	17.3	63.4
19	370	1.9	15.2	16.0	66.9

Nach der Korrektur der Startzeit von 810 Sekunden und der Umrechnung der Stoffmengen-
verhältnisse auf die Konzentration wurden die Werte in der folgenden Tabelle für die Be-
stimmung der Geschwindigkeitskonstanten benutzt.

Messung	t in s	[183] in mol/l	[179] in mol/l	[184] in mol/l	[79] in mol/l
0	0	0.0500	0.0000	0.0000	0.0000
3	1590	0.0380	0.0058	0.0049	0.0013
4	2490	0.0324	0.0080	0.0068	0.0029
5	3390	0.0276	0.0094	0.0086	0.0044
6	4290	0.0229	0.0107	0.0101	0.0064
7	5190	0.0191	0.0116	0.0109	0.0084
8	6090	0.0159	0.0125	0.0113	0.0103
9	6990	0.0132	0.0123	0.0115	0.0130
10	7890	0.0111	0.0124	0.0116	0.0149
11	8790	0.0090	0.0124	0.0116	0.0170
12	9690	0.0075	0.0122	0.0116	0.0188
13	10590	0.0061	0.0119	0.0115	0.0204
14	12390	0.0044	0.0117	0.0105	0.0235
15	14190	0.0032	0.0104	0.0103	0.0262
16	15990	0.0022	0.0097	0.0097	0.0284
17	17790	0.0017	0.0089	0.0092	0.0302
18	19590	0.0013	0.0083	0.0087	0.0317
19	21390	0.0009	0.0076	0.0080	0.0335

6b,13b-Dihydro-5,12-dimethoxy-6b,13b-(2-thiapropan-1,3-diyl)-naphtho[1,2-b]naphtho

[2',1':4,5]furo[2,3-d]furan (80): Zu einer Suspension aus 110 mg (0.20 mmol) 79 in 15 ml DMSO wurden 140 mg (1.0 mmol) Kaliumcarbonat hinzugefügt. Man leitete 3 min lang Schwefelwasserstoff ein, den man durch Erhitzen einer Paraffin/Schwefelmischung erhielt. Anschließend wurde unter Rühren 90 min lang auf 130 °C erhitzt. Man goß nach dem Abkühlen in 50 ml Wasser ein und säuerte mit 10proz. Salzsäure an. Nach der Extraktion mit 3 × 15 ml CH₂Cl₂ schüttelte man die vereinigten organischen Phasen mit Wasser. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde an Kieselgel (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol erhielt man 83 mg (97 %) 80 (*R*_f = 0.55) in Form eines farblosen, feinkristallinen Pulvers.



80: Schmp.: 154 °C – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 8.18$ (m; 2 H, 4-, 11-H), 7.96 (m; 2 H, 1-, 8-H), 7.48 (m; 4 H, 2-, 3-, 9-, 10-H), 6.90 (s; 2 H, 6-, 13-H), 4.02 (s; 6 H, 2 OCH₃), 3.72, 3.57 (AB, J = 12.3 Hz; 4 H, 2 CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 151.1$ (C_q-5, -12), 150.3 (C_q-7a, -14a), 127.4 (C_q-4a, -11a), 126.40, 126.38 (CH-2, -3, -9, -10), 122.6 (CH-4, -11), 122.0

(CH-1, -8), 121.4 (C_q-7b, -14b), 117.6 (C_q-6a, -13a), 109.5 (C_q-6b, -13b), 98.7 (CH-6, -13), 56.0 (2 OCH₃), 43.6 (2 CH₂). – **IR** (KBr): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2908, 1637, 1592, 1458, 1429, 1400, 1381, 1281, 1207, 1181, 1113, 1083, 1024. – **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 428 (87) [M⁺], 413 (100) [M⁺-CH₃], 381 (20), 214 (12).

HRMS: C₂₆H₂₀O₄S 428.1082 gefunden wie berechnet^[103].

16. Quantenchemische Rechnungen

Alle Berechnungen wurden unter Benutzung IBM-kompatibler Personal Computer mit Intel Pentium[®]- bzw. Pentium[®] III-Prozessoren durchgeführt.

16.1. Semiempirische Berechnungen

Für die *semi*empirischen Berechnungen wurde das Programmpaket MOPAC 6.0^[43] benutzt. Bei den Reaktionspfaden der *Claisen*-Umlagerungen erfolgte zunächst die Lokalisierung der Übergangszustände. Anschließend erfolgte eine Schwingungsanalyse, und wenn die *Hesse*-Matrix genau einen negativen Eigenwert aufwies, eine Berechnung des durch den Übergangszustand verlaufenden Reaktionspfades. Danach wurden alle berechneten Teilreaktionen zu einer Gesamtreaktion zusammengefaßt.

Die Hyperflächen der Furofuran-Methid-Isomerisierungen wurden berechnet, indem mit der in MOPAC integrierten Variationsmethode die beiden C–O-Bindungslängen der Furofurane sukzessive systematisch erhöht wurden, bis die Molekülgeometrie dem Methid entsprach.

16.2. Dichtefunktionalrechnungen

Die Berechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie erfolgten mit dem Programmpaket PC Spartan Pro 1.0.3.^[40], mit dem die Strukturen der Furofurane, *Z*,*Z*-Bis-chinonmethide sowie der Übergangszustände optimiert wurden. Dabei konnte die Molekülgeometrie zur Reduktion der Rechenzeit ausgenutzt werden. Furofurane und Übergangszustände lagen in der C₂-Symmetrie vor, die planaren *Z*,*Z*-Bis-chinonmethide wiesen eine C_{2h}-Symmetrie auf. Nach einer Voroptimierung der Moleküle mit der *semi*empirischen Methode PM3 wurde eine vollständige Optimierung mit der Dichtefunktionalmethode pBP/DN* durchgeführt.

17. Kristallographische Daten

Die Kristallstrukturanalysen wurden an einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 71.073$ pm durchgeführt. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit Hilfe des Programms SHELXS-90^[104]. Die Strukturverfeinerung erfolgte in allen Fällen nach der Methode Vollmatrix Least-Squares an F² (SHELXS-93^[105]). Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionierung erfolgte nach dem Reitermodell.

Tab. 8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 18.

Strukturkennzeichen	laa21x		
Summenformel	$C_{27}H_{22}O_4$		
Molmasse	410.45		
Temperatur	293(2) K		
Wellenlänge	71.073 pm		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	C2/c		
Zelldimensionen	a = 2031.8(5) pm	$\alpha = 90^{\circ}$	
	b = 914.3(2) pm	$\beta = 110.768(17)^{\circ}$	
	c = 2445.4(10) pm	$\gamma = 90^{\circ}$	
Zellvolumen	4.25(1) nm ³		
Formeleinheiten pro Zelle Z	8		
Berechnete Dichte	1.284 Mg/m^3		
Absorptionskoeffizient	0.086 mm ⁻¹		
F(000)	1728		
Kristallgröße	0.50 x 0.30 x 0.20 mm ²	3	
Gemessener θ-Bereich	3.56 bis 22.51°		
Indexbereich	$-21 \le h \le 21, -9 \le k \le 9$	$-26 \le l \le 26$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	5376		
Unabhängige Reflexe	2759 ($R_{int} = 0.0503$)		
Vollständigkeit bis $\theta = 22.51^{\circ}$	99.60 %		
Max. und min. Transmission	0.983 und 0.9585		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²		

.

Daten / Restraints / Parameters	2759 / 0 / 301
Goodness-of-fit an F ²	1.018
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1122
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0882, wR2 = 0.1352
Größtes Maximum und Minimum	$160 \text{ und } -280 \text{ e.nm}^{-3}$

Tab. 9: Atomkoordinaten $(\cdot 10^4)$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $(pm^2 \cdot 10^{-1})$ für **18**. U(äq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	Х	У	Ζ	U(äq)
C(1')	949(2)	9207(3)	1324(1)	37(1)
C(1)	1265(2)	6440(3)	369(1)	40(1)
C(2')	1004(2)	7809(3)	1521(1)	38(1)
C(2)	782(2)	7479(3)	102(1)	37(1)
C(3)	720(2)	8031(3)	-453(1)	39(1)
C(3')	1306(2)	7505(3)	2124(1)	44(1)
C(4)	1170(2)	7508(3)	-714(1)	39(1)
C(4')	1564(2)	8621(3)	2507(1)	41(1)
C(5)	1705(2)	6458(3)	-427(1)	40(1)
C(5')	1553(2)	10098(3)	2305(1)	38(1)
C(6')	1855(2)	11274(4)	2686(1)	47(1)
C(6)	2203(2)	5987(4)	-670(1)	48(1)
C(7')	1835(2)	12669(4)	2481(2)	53(1)
C(7)	2711(2)	5003(4)	-382(2)	57(1)
C(8')	1516(2)	12968(4)	1883(1)	51(1)
C(8)	2745(2)	4427(4)	159(2)	57(1)
C(9')	1220(2)	11870(3)	1500(1)	45(1)
C(9)	2281(2)	4862(3)	408(2)	50(1)
C(10)	1753(2)	5886(3)	128(1)	40(1)
C(10')	1231(2)	10415(3)	1696(1)	37(1)
O(11')	587(1)	9368(2)	730(1)	41(1)
O(11)	1256(1)	5963(2)	905(1)	48(1)
O(12)	1160(1)	7945(3)	-1255(1)	57(1)
O(12')	1859(1)	8481(2)	3101(1)	57(1)
C(13)	671(2)	9051(5)	-1543(2)	78(1)
C(13')	1885(2)	7045(4)	3336(1)	67(1)
C(14')	388(2)	7875(3)	491(1)	37(1)
C(14)	701(2)	6795(3)	1011(1)	38(1)
C(15')	-406(2)	7685(4)	280(1)	47(1)
C(15)	88(2)	5841(4)	1012(1)	50(1)
C(16)	-541(2)	6890(4)	783(1)	53(1)
C(20)	0	3350(40)	-2500	439(17)
C(21)	544(6)	5499(13)	-2153(6)	234(5)
C(22)	0	5990(30)	-2500	216(9)

Tab. 10:Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 19.

Strukturkennzeichen	laa23		
Summenformel	$C_{28}H_{24}O_4$		
Molmasse	424.47		
Temperatur	200(2) K		
Wellenlänge	71.073 pm		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	C2/c		
Zelldimensionen	$a = 1761.41(13) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$		
	$b = 1079.00(10) \text{ pm}$ $\beta = 102.331(9)^{\circ}$		
	$c = 1122.67(10) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$		
Zellvolumen	2.0845(3) nm ³		
Formeleinheiten pro Zelle Z	4		
Berechnete Dichte	1.353 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.090 mm ⁻¹		
F(000)	896		
Kristallgröße	0.50 x 0.40 x 0.40 mm ³		
Gemessener θ-Bereich	3.72 bis 25.03°		
Indexbereich	$-20 \le h \le 20, -12 \le k \le 12, -1 \le l \le 13$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	2032		
Unabhängige Reflexe	1843 ($R_{int} = 0.0266$)		
Vollständigkeit bis $\theta = 22.51^{\circ}$	99.8 %		
Max. und min. Transmission	0.9650 and 0.9566		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²		
Daten / Restraints / Parameters	1843 / 0 / 146		
Goodness-of-fit an F ²	1.040		
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0384, $wR2 = 0.0930$		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1012		
Größtes Maximum und Minimum	176 und -189 e.nm ⁻³		

Tab. 11: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $(pm^2 \cdot 10^{-1})$ für **19**. U(äq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	Х	У	Z	U(äq)
C(1)	-660(1)	2180(1)	8574(1)	26(1)
C(2)	-991(1)	2740(1)	7501(1)	25(1)
C(3)	-1803(1)	2768(1)	7070(1)	27(1)
C(4)	-2261(1)	2189(1)	7740(1)	28(1)
C(5)	-1928(1)	1566(1)	8860(1)	27(1)
C(6)	-2399(1)	977(1)	9568(1)	33(1)
C(7)	-2072(1)	390(2)	10632(2)	39(1)
C(8)	-1261(1)	364(2)	11049(2)	39(1)
C(9)	-786(1)	942(2)	10404(1)	33(1)
C(10)	-1106(1)	1557(1)	9299(1)	27(1)
O(11)	137(1)	2272(1)	8891(1)	29(1)
O(12)	-3056(1)	2132(1)	7424(1)	37(1)
C(13)	-3432(1)	2831(2)	6393(2)	44(1)
C(14)	347(1)	3220(1)	8050(1)	26(1)
C(15)	467(1)	4429(2)	8760(2)	36(1)
C(16)	394(1)	5562(2)	7942(2)	48(1)

Tab. 12:Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 21.

Strukturkennzeichen	laa13y	laa13y		
Summenformel	$C_{26}H_{22}O_4$	$C_{26}H_{22}O_4$		
Molmasse	398.44			
Temperatur	150(2) K			
Wellenlänge	71.073 pm			
Kristallsystem	Orthorhombisch			
Raumgruppe	Pca2(1)			
Zelldimensionen	a = 1456.9(3) pm	$\alpha = 90^{\circ}$		
	b = 419.92(4) pm	$\beta = 90^{\circ}$		
	c = 3206.5(5) pm	$\gamma = 90^{\circ}$		
Zellvolumen	1.9617(5) nm ³			
Formeleinheiten pro Zelle Z	4			
Berechnete Dichte	1.349 Mg/m^3			
Absorptionskoeffizient	0.090 mm ⁻¹			
F(000)	840			
Kristallgröße	0.80 x 0.30 x 0.20 mm			
Gemessener θ-Bereich	3.78 bis 25.05			
Indexbereich	$-5 \le h \le 17, 0 \le k \le 4, -38 \le l \le 3$			
Anzahl der gemessenen Reflexe	1823			
Unabhängige Reflexe	$1822 (R_{int} = 0.0002)$			
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squ	Full-matrix least-squares an F ²		
Daten / Restraints / Parameters	1808 / 1 / 264			
Goodness-of-fit an F ²	1.095			
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0939, wR2 =	R1 = 0.0939, wR2 = 0.2670		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1218, wR2 =	R1 = 0.1218, wR2 = 0.3463		
Absoluter Strukturparameter	-3(6)			
Größtes Maximum und Minimum	870 und -539 e.nm ⁻³			

Tab. 13: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $(pm^2 \cdot 10^{-1})$ für **21**. U(äq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	Х	у	Z	U(äq)	
O(1)	-5567(5)	22(16)	-4493(2)	29(2)	
O(1')	-1911(5)	-63(16)	-5264(2)	27(2)	
C(1)	-5347(8)	366(26)	-4060(3)	23(2)	
C(1')	-2099(7)	-284(22)	-5671(3)	23(2)	
C(2)	-4623(7)	-902(30)	-3871(3)	32(2)	
C(2')	-2884(7)	938(28)	-5863(3)	28(2)	
O(2)	-5051(5)	1827(17)	-2787(2)	41(2)	
O(2')	-2416(5)	-1470(17)	-6957(2)	38(2)	
C(3')	-3000(7)	494(26)	-6306(3)	24(2)	
C(3)	-4497(8)	-378(30)	-3443(4)	39(3)	
C(4)	-5113(7)	1323(23)	-3218(3)	28(2)	
C(4')	-2379(7)	-1002(27)	-6534(3)	29(2)	
C(5)	-5894(7)	2716(26)	-3401(3)	31(2)	
C(5')	-1597(7)	-2508(23)	-6333(3)	26(2)	
C(6')	-957(8)	-4294(27)	-6555(4)	35(3)	
C(6)	-6558(8)	4547(26)	-3174(3)	26(2)	
C(7)	-7285(9)	5770(30)	-3378(4)	45(3)	
C(7')	-195(8)	-5570(28)	-6372(4)	35(3)	
C(8')	-86(10)	-5154(27)	-5943(5)	42(3)	
C(8)	-7462(8)	5247(24)	-3806(3)	26(2)	
C(9')	-685(6)	-3525(25)	-5709(3)	28(2)	
C(9)	-6834(7)	3483(24)	-4027(3)	30(2)	
C(10')	-1458(6)	-2065(25)	-5899(3)	27(2)	
C(10)	-6032(6)	2202(24)	-3836(3)	25(2)	
C(14)	-5003(8)	-2040(23)	-4723(3)	33(2)	
C(14')	-2494(7)	2005(24)	-5007(3)	28(2)	
C(15')	-3388(10)	568(29)	-4897(4)	37(3)	
C(15)	-4119(8)	-527(26)	-4823(3)	24(2)	
C(22)	-4380(8)	159(28)	-2575(4)	33(3)	
C(22')	-3130(12)	280(34)	-7177(5)	53(4)	

Tab. 14:Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 90.

Strukturkennzeichen	laa15	laa15		
Summenformel	$C_{26}H_{20}O_{6}$	$C_{26}H_{20}O_{6}$		
Molmasse	428.42	428.42		
Temperatur	203(2) K	203(2) K		
Wellenlänge	71.073 pm	71.073 pm		
Kristallsystem	Triklin			
Raumgruppe	P-1			
Zelldimensionen	a = 941.2(2) pm	$\alpha = 82.90(2)^{\circ}$		
	b = 1014.2(3) pm	$\beta = 75.21(2)^{\circ}$		
	c = 1152.0(3) pm	$\gamma = 73.735(13)^{\circ}$		
Zellvolumen	1.0191(5) nm ³			
Formeleinheiten pro Zelle Z	2			
Berechnete Dichte	1.396 Mg/m ³	1.396 Mg/m^3		
Absorptionskoeffizient	0.099 mm ⁻¹	0.099 mm ⁻¹		
F(000)	448	448		
Kristallgröße	0.80 x 0.50 x 0.30 m	0.80 x 0.50 x 0.30 mm		
Gemessener θ-Bereich	3.61 bis 25.06°	3.61 bis 25.06°		
Indexbereich	$-10 \le h \le 11, -11 \le k$	$-10 \le h \le 11, -11 \le k \le 12, -9 \le l \le 13$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	4015	4015		
Unabhängige Reflexe	$3592 (R_{int} = 0.0441)$	$3592 (R_{int} = 0.0441)$		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squ	Full-matrix least-squares an F ²		
Daten / Restraints / Parameters	3591 / 0 / 292	3591 / 0 / 292		
Goodness-of-fit an F ²	1.060	1.060		
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0379, wR2 =	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0983		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0449, wR2 =	R1 = 0.0449, w $R2 = 0.1063$		
Größtes Maximum und Minimum	180 und -220 e.nm ⁻³	$180 \text{ und } -220 \text{ e.nm}^{-3}$		

Tab. 15: Atomkoordinaten $(\cdot 10^4)$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $(pm^2 \cdot 10^{-1})$ für 90. U(äq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	Х	У	Ζ	U(äq)
O(1)	623(1)	1655(1)	4309(1)	37(1)
C(2)	592(2)	2109(2)	3132(1)	34(1)
O(3)	159(1)	1508(1)	2519(1)	43(1)
C(4)	1129(2)	3427(2)	2824(1)	33(1)
C(5)	1528(2)	3592(2)	3976(1)	31(1)
C(6)	2096(2)	4601(2)	4303(1)	33(1)
C(7)	2294(2)	4519(2)	5454(1)	34(1)
O(8)	2792(1)	5444(1)	5910(1)	45(1)
C(9)	3278(2)	6511(2)	5111(2)	48(1)
C(10)	1950(2)	3428(2)	6305(1)	33(1)
C(11)	2145(2)	3332(2)	7494(1)	39(1)
C(12)	1809(2)	2281(2)	8289(2)	45(1)
C(13)	1281(2)	1265(2)	7933(2)	46(1)
C(14)	1076(2)	1313(2)	6792(2)	39(1)
C(15)	1394(2)	2400(2)	5961(1)	33(1)
C(16)	1201(2)	2556(2)	4773(1)	32(1)
C(17)	2381(2)	3371(2)	1688(1)	31(1)
C(18)	2279(2)	4491(2)	816(1)	34(1)
C(19)	3409(2)	4458(2)	-207(1)	35(1)
O(20)	3426(1)	5470(1)	-1102(1)	46(1)
C(21)	2134(2)	6622(2)	-1004(2)	53(1)
C(22)	4689(2)	3291(2)	-429(1)	35(1)
C(23)	5850(2)	3213(2)	-1498(1)	46(1)
C(24)	7041(2)	2071(2)	-1695(2)	52(1)
C(25)	7140(2)	957(2)	-843(2)	48(1)
C(26)	6046(2)	1000(2)	200(2)	39(1)
C(27)	4794(2)	2170(2)	439(1)	33(1)
C(28)	3609(2)	2265(1)	1496(1)	31(1)
O(29)	3612(1)	1118(1)	2316(1)	34(1)
C(30)	4568(2)	828(2)	3088(1)	37(1)
O(31)	5340(1)	1551(1)	3159(1)	51(1)
C(32)	4454(2)	-497(2)	3782(2)	48(1)

Tab. 16:Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 108.

Strukturkennzeichen	laa19	laa19		
Summenformel	$C_{28}H_{24}Cl_2O_6$	$C_{28}H_{24}Cl_2O_6$		
Molmasse	527.37	527.37		
Temperatur	200(2) K	200(2) K		
Wellenlänge	71.073 pm	71.073 pm		
Kristallsystem	Rhomboedrisch	Rhomboedrisch		
Raumgruppe	P3(2)			
Zelldimensionen	a = 1383.6(2) pm	$\alpha = 90^{\circ}$		
	b = 1383.6(2) pm	$\beta = 90^{\circ}$		
	c = 1106.5(2) pm	$\gamma = 120^{\circ}$		
Zellvolumen	1.8343(5) nm ³			
Formeleinheiten pro Zelle Z	3			
Berechnete Dichte	1.432 Mg/m^3	1.432 Mg/m^3		
Absorptionskoeffizient	0.309 mm ⁻¹	0.309 mm^{-1}		
F(000)	822	822		
Kristallgröße	0.50 x 0.50 x 0.40 m	0.50 x 0.50 x 0.40 mm		
Gemessener θ-Bereich	3.87 bis 25.03°	3.87 bis 25.03°		
Indexbereich	$-16 \le h \le 16, -16 \le k$	$-16 \le h \le 16, -16 \le k \le 16, -3 \le l \le 13$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	8363	8363		
Unabhängige Reflexe	2883 ($R_{int} = 0.0314$)	2883 ($R_{int} = 0.0314$)		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squ	Full-matrix least-squares an F ²		
Daten / Restraints / Parameters	2883 / 1 / 327	2883 / 1 / 327		
Goodness-of-fit an F ²	0.963	0.963		
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0251, wR2 =	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0653		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0277, wR2 =	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0681		
Absoluter Strukturparameter	-0.01(2)	-0.01(2)		
Größtes Maximum und Minimum	$136 \text{ und } -128 \text{ e.nm}^{-3}$			

Tab. 17: Atomkoordinaten $(\cdot 10^4)$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $(pm^2 \cdot 10^{-1})$ für **108**. U(äq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	Х	У	Z	U(äq)
C(1)	-208(2)	-3192(2)	3551(2)	25(1)
C(1')	-3125(2)	-3474(2)	3552(2)	26(1)
C(2)	-816(2)	-3969(2)	2687(2)	26(1)
C(2')	-2518(2)	-2696(2)	2689(2)	26(1)
C(3')	-2609(2)	-1713(2)	2572(2)	26(1)
C(3)	-721(2)	-4952(2)	2573(2)	26(1)
C(4')	-3302(2)	-1558(2)	3325(2)	26(1)
C(4)	-29(2)	-5106(2)	3328(2)	26(1)
C(5)	579(2)	-4332(2)	4264(2)	25(1)
C(5')	-3909(2)	-2334(2)	4264(2)	25(1)
C(6')	-4592(2)	-2169(2)	5087(2)	30(1)
C(6)	1260(2)	-4498(2)	5091(2)	30(1)
C(7)	1819(2)	-3736(2)	5985(3)	35(1)
C(7')	-5154(2)	-2929(2)	5987(3)	34(1)
C(8')	-5047(2)	-3885(2)	6113(3)	37(1)
C(8)	1714(2)	-2782(2)	6113(3)	36(1)
C(9')	-4390(2)	-4064(2)	5333(2)	31(1)
C(9)	1060(2)	-2602(2)	5332(2)	32(1)
C(10)	479(2)	-3356(2)	4384(2)	26(1)
C(10')	-3812(2)	-3310(2)	4383(2)	25(1)
O(11')	-3031(1)	-4423(1)	3661(2)	29(1)
O(11)	-302(1)	-2244(1)	3662(2)	29(1)
C(12')	-3985(2)	-5428(2)	3211(3)	32(1)
C(12)	654(2)	-1237(2)	3209(3)	33(1)
Cl(13)	-5118(1)	-7644(1)	3298(1)	58(1)
O(13)	-2180(1)	-4573(1)	1136(2)	35(1)
O(13')	-1153(1)	-2094(1)	1137(2)	35(1)
C(13)	598(2)	-285(2)	3784(3)	46(1)
C(13')	-3931(2)	-6384(2)	3781(3)	46(1)
Cl(14)	1785(1)	978(1)	3298(1)	58(1)
O(15)	142(1)	-6001(1)	3285(2)	33(1)
O(15')	-3477(1)	-667(1)	3287(2)	33(1)
C(16)	-401(2)	-6799(2)	2351(3)	35(1)
C(16')	-2932(2)	132(2)	2347(3)	35(1)
C(17')	-1717(2)	-2803(2)	1885(2)	27(1)
C(17)	-1616(2)	-3866(2)	1882(2)	27(1)

Tab. 18:Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 147.

Strukturkennzeichen	laa14a	laa14a		
Summenformel	$C_{36}H_{44}O_6Si_2$	$C_{36}H_{44}O_6Si_2$		
Molmasse	628.89	628.89		
Temperatur	150(2) K	150(2) K		
Wellenlänge	71.073 pm	71.073 pm		
Kristallsystem	Orthorhombisch			
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)			
Zelldimensionen	a = 1089.2(2) pm	$\alpha = 90^{\circ}$		
	b = 1234.2(3) pm	$\beta = 90^{\circ}$		
	c = 2612.0(5) pm	$\gamma = 90^{\circ}$		
Zellvolumen	3.5111(12) nm ³			
Formeleinheiten pro Zelle Z	4			
Berechnete Dichte	1.190 Mg/m ³	1.190 Mg/m^3		
Absorptionskoeffizient	0.143 mm ⁻¹	0.143 mm ⁻¹		
F(000)	1344			
Kristallgröße	1.00 x 0.80 x 0.50 m	1.00 x 0.80 x 0.50 mm		
Gemessener θ-Bereich	3.53 bis 24.98°	3.53 bis 24.98°		
Indexbereich	$-7 \le h \le 12, -14 \le k \le 12$	$-7 \le h \le 12, -14 \le k \le 14, -31 \le l \le 31$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	5894	5894		
Unabhängige Reflexe	$5289 (R_{int} = 0.1270)$	$5289 (R_{int} = 0.1270)$		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squ	Full-matrix least-squares an F ²		
Daten / Restraints / Parameters	5289 / 0 / 409	5289 / 0 / 409		
Goodness-of-fit an F ²	1.021	1.021		
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0792, wR2 =	R1 = 0.0792, wR2 = 0.2058		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0824, wR2 =	R1 = 0.0824, wR2 = 0.2150		
Absoluter Strukturparameter	0.5(2)			
Größtes Maximum und Minimum	339 und -493 e.nm ⁻³			

Tab. 19: Atomkoordinaten $(\cdot 10^4)$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $(pm^2 \cdot 10^{-1})$ für 147. U(äq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	Х	У	Z	U(äq)
C(1)	7419(3)	5105(3)	2504(1)	20(1)
C(1')	7785(4)	4075(3)	1189(1)	22(1)
C(2')	6761(4)	3760(3)	1441(1)	21(1)
C(2)	7922(4)	5777(3)	2157(1)	19(1)
C(3)	8868(4)	6503(3)	2280(1)	22(1)
C(3')	6206(4)	2758(3)	1343(2)	25(1)
C(4)	9284(4)	6510(3)	2781(2)	25(1)
C(4')	6728(4)	2085(3)	990(2)	27(1)
C(5)	8740(4)	5830(3)	3160(1)	24(1)
C(5')	7842(4)	2371(3)	734(2)	27(1)
C(6)	9120(4)	5865(4)	3679(2)	33(1)
C(6')	8408(5)	1678(4)	372(2)	34(1)
C(7)	8604(4)	5197(4)	4032(2)	38(1)
C(7')	9468(5)	1991(5)	127(2)	38(1)
C(8)	7709(5)	4441(4)	3894(2)	38(1)
C(8')	10017(4)	2988(5)	234(2)	38(1)
C(9')	9492(4)	3695(4)	577(2)	30(1)
C(9)	7301(4)	4384(4)	3395(2)	27(1)
C(10)	7799(4)	5087(3)	3024(1)	22(1)
C(10')	8395(4)	3396(3)	833(1)	24(1)
O(11)	6512(2)	4432(2)	2320(1)	22(1)
O(11')	8185(2)	5111(2)	1288(1)	22(1)
C(12)	6351(3)	4681(3)	1775(1)	21(1)
C(12')	7323(4)	5598(3)	1649(1)	20(1)
O(13')	6855(3)	6530(2)	1450(1)	23(1)
O(13)	5146(2)	4964(2)	1687(1)	23(1)
Si(1')	6649(1)	6976(1)	858(1)	26(1)
Si(1)	3896(1)	4806(1)	2050(1)	26(1)
C(15)	3805(6)	5978(6)	2493(2)	62(2)
C(15')	6348(6)	5844(4)	399(2)	49(2)
C(16)	3908(6)	3520(5)	2423(3)	59(2)
C(16')	5274(5)	7851(4)	918(2)	41(1)
C(17)	2610(4)	4788(5)	1577(2)	39(1)
C(17')	8011(5)	7830(4)	668(2)	43(1)
C(18)	1387(4)	4643(5)	1856(2)	49(1)
C(18')	7743(8)	8354(6)	142(2)	69(2)
C(19)	2799(7)	3823(9)	1205(3)	98(4)
C(19')	9183(6)	7131(6)	623(3)	70(2)
C(20')	8218(6)	8715(5)	1070(3)	57(2)
C(20)	2558(6)	5843(8)	1272(3)	80(3)
O(21)	10218(3)	7147(3)	2955(1)	35(1)
O(21')	6257(3)	1101(2)	847(1)	36(1)
C(22)	10843(4)	7798(4)	2591(2)	36(1)
<u>C(22')</u>	5025(5)	887(4)	1001(2)	45(1)
Tab. 20:Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 149.

Strukturkennzeichen	laa20	laa20		
Summenformel	C ₃₀ H ₃₂ O ₆ Si	$C_{30}H_{32}O_6Si$		
Molmasse	516.65	516.65		
Temperatur	200(2) K	200(2) K		
Wellenlänge	71.073 pm			
Kristallsystem	Triklin			
Raumgruppe	P-1			
Zelldimensionen	a = 838.79(15) pm	$\alpha = 78.993(12)^{\circ}$		
	b = 1137.6(2) pm	$\beta = 74.744(9)^{\circ}$		
	c = 1484.7(3) pm	γ = 77.786(15)°		
Zellvolumen	$1.3221(4) \text{ nm}^3$			
Formeleinheiten pro Zelle Z	2			
Berechnete Dichte	1.298 Mg/m ³			
Absorptionskoeffizient	0.132 mm ⁻¹			
F(000)	548			
Kristallgröße	0.80 x 0.40 x 0.40 m	n		
Gemessener θ-Bereich	3.56 bis 25.01°	3.56 bis 25.01°		
Indexbereich	$-9 \le h \le 9, -13 \le k \le$	$13, -15 \le l \le 17$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	6082			
Unabhängige Reflexe	$4643 (R_{int} = 0.0469)$			
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squa	ares an F ²		
Daten / Restraints / Parameters	4632 / 0 / 341	4632 / 0 / 341		
Goodness-of-fit an F ²	1.054	1.054		
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0464, WR2 =	R1 = 0.0464, wR2 = 0.1106		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0574, wR2 =	R1 = 0.0574, $wR2 = 0.1250$		
Größtes Maximum und Minimum	322 und -311 e.nm ⁻³			

Tab. 21: Atomkoordinaten $(\cdot 10^4)$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $(pm^2 \cdot 10^{-1})$ für 149. U(äq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	Х	у	Z	U(äq)
Si(16)	2405(1)	7081(1)	8382(1)	30(1)
C(1)	-2595(3)	9269(2)	8068(1)	31(1)
C(2)	-1617(2)	8685(2)	7326(1)	28(1)
C(3)	-1917(3)	9088(2)	6408(1)	30(1)
C(4)	-3153(3)	10045(2)	6247(2)	31(1)
C(5)	-4186(2)	10661(2)	7002(2)	29(1)
C(6)	-5507(3)	11635(2)	6877(2)	37(1)
C(7)	-6443(3)	12217(2)	7615(2)	42(1)
C(8)	-6104(3)	11864(2)	8515(2)	43(1)
C(9)	-4849(3)	10916(2)	8662(2)	38(1)
C(10)	-3875(2)	10278(2)	7917(2)	30(1)
O(11)	-2445(2)	8956(2)	8978(1)	52(1)
O(12)	-3503(2)	10510(1)	5382(1)	43(1)
C(13)	-2528(3)	9930(2)	4601(2)	49(1)
C(14)	-302(2)	7576(2)	7494(1)	30(1)
O(15)	562(2)	7762(1)	8124(1)	36(1)
C(17)	2840(3)	5430(2)	8297(2)	44(1)
C(18)	4065(3)	7842(2)	7546(2)	50(1)
C(19)	2099(3)	7358(2)	9627(2)	41(1)
C(20)	658(4)	6742(3)	10266(2)	64(1)
C(21)	3708(3)	6814(3)	9981(2)	63(1)
C(22)	1705(5)	8725(3)	9671(2)	71(1)
C(23)	-1101(3)	6404(2)	7868(2)	31(1)
O(24)	-2072(2)	6258(2)	8630(1)	48(1)
O(25)	865(2)	7329(1)	6612(1)	31(1)
C(26)	726(2)	6201(2)	6463(1)	28(1)
C(27)	-390(2)	5616(2)	7153(1)	30(1)
C(28)	-594(3)	4414(2)	7125(2)	32(1)
C(29)	360(3)	3857(2)	6380(2)	32(1)
C(30)	1517(3)	4467(2)	5629(1)	30(1)
C(31)	2480(3)	3905(2)	4847(2)	36(1)
C(32)	3562(3)	4504(2)	4141(2)	42(1)
C(33)	3742(3)	5689(2)	4179(2)	40(1)
C(34)	2837(3)	6268(2)	4928(2)	34(1)
C(35)	1712(2)	5668(2)	5666(1)	29(1)
O(36)	332(2)	2700(1)	6261(1)	40(1)
C(37)	-708(3)	2014(2)	7005(2)	50(1)

Tab. 22:Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 150.

Strukturkennzeichen	laa17x		
Summenformel	$C_{36}H_{44}O_7Si_2$		
Molmasse	644.89		
Temperatur	200(2) K		
Wellenlänge	71.073 pm		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	C2/c		
Zelldimensionen	$a = 3232.3(9) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$		
	$b = 953.8(3) \text{ pm}$ $\beta = 108.36(2)^{\circ}$		
	$c = 3553.7(11) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$		
Zellvolumen	$10.398(5) \text{ nm}^3$		
Formeleinheiten pro Zelle Z	12		
Berechnete Dichte	1.236 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.149 mm ⁻¹		
F(000)	4128		
Kristallgröße	1.00 x 0.60 x 0.30 mm		
Gemessener 0-Bereich	3.59 bis 22.53°		
Indexbereich	$-34 \le h \le 34, -10 \le k \le 6, -28 \le l \le 38$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	7239		
Unabhängige Reflexe	$6765 (R_{int} = 0.1162)$		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²		
Daten / Restraints / Parameters	6746 / 0 / 625		
Goodness-of-fit an F ²	1.089		
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0679, wR2 = 0.1765		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0892, $wR2 = 0.2033$		
Größtes Maximum und Minimum	949 und -478 e.nm ⁻³		

Tab. 23: Atomkoordinaten $(\cdot 10^4)$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $(pm^2 \cdot 10^{-1})$ für **150**. U(äq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	Х	у	Z	U(äq)
C(1')	745(2)	6589(5)	875(1)	43(1)
$\tilde{C(1)}$	1683(2)	5113(6)	1607(1)	49(1)
Si(1)	4519(1)	855(2)	2384(1)	52(1)
C(1")	4707(2)	4967(5)	1984(1)	45(1)
C(2)	1602(2)	6498(6)	1592(1)	47(1)
C(2')	911(2)	5366(5)	804(1)	44(1)
C(2")	5134(2)	4611(5)	2101(1)	44(1)
C(3')	643(2)	4238(5)	616(1)	47(1)
C(3)	1653(2)	7298(6)	1936(2)	54(1)
C(3")	5416(2)	5089(5)	1896(1)	48(1)
C(4')	206(2)	4424(5)	511(1)	45(1)
C(4)	1794(2)	6642(7)	2292(2)	61(2)
C(4")	5249(2)	5953(5)	1578(1)	50(1)
C(4")	4629(2)	7304(7)	1132(2)	73(2)
C(5')	15(2)	5707(5)	583(1)	46(1)
C(5)	1904(2)	5174(7)	2319(2)	61(2)
C(5")	4803(2)	6380(5)	1456(1)	53(1)
C(6')	-438(2)	5912(6)	473(2)	57(1)
C(6)	2067(2)	4490(9)	2688(2)	79(2)
C(7')	-607(2)	7157(7)	550(2)	67(2)
C(7)	2170(2)	3102(10)	2706(2)	88(2)
C(7")	4201(2)	7677(8)	1020(2)	93(2)
C(8')	-336(2)	8257(6)	743(2)	63(2)
C(8)	2116(2)	2320(8)	2365(2)	79(2)
C(8")	3918(2)	7145(8)	1215(2)	91(2)
C(9')	105(2)	8099(6)	850(2)	57(1)
C(9)	1953(2)	2939(7)	1999(2)	67(2)
C(9")	4075(2)	6253(6)	1527(2)	65(2)
C(10')	289(2)	6836(5)	773(1)	46(1)
C(10)	1847(2)	4379(6)	1970(2)	55(1)
C(10")	4516(2)	5853(5)	1654(1)	48(1)
O(11')	-102(1)	3424(4)	325(1)	56(1)
O(11)	1846(1)	7262(5)	2654(1)	82(1)
O(11")	5484(1)	6502(4)	1351(1)	63(1)
C(12')	60(2)	2074(5)	265(2)	63(2)
C(12)	1710(3)	8671(9)	2644(2)	126(3)
C(12")	5939(2)	6239(7)	1475(2)	69(2)
O(13)	1613(1)	4459(4)	1245(1)	55(1)
O(13')	1043(1)	7623(3)	1050(1)	53(1)
O(13")	4464(1)	4380(3)	2199(1)	50(1)
C(14')	1464(2)	6957(5)	1167(1)	48(1)
C(14)	1404(2)	5490(5)	949(1)	48(1)
C(14")	4770(1)	3687(5)	2542(1)	44(1)
O(15)	1574(1)	5343(3)	635(1)	52(1)

O(15')	1762(1)	7900(3)	1101(1)	53(1)
O(15")	4589(1)	2431(3)	2594(1)	48(1)
Si(16)	2053(1)	5582(2)	564(1)	52(1)
Si(16)	1861(1)	8513(2)	703(1)	50(1)
C(17)	2520(2)	4771(7)	952(2)	80(2)
C(17')	1358(2)	8978(6)	295(2)	70(2)
C(17")	4270(2)	874(9)	1837(2)	93(2)
C(18')	1079(2)	10129(7)	397(2)	81(2)
C(18)	2665(2)	5576(10)	1341(2)	111(3)
C(18")	3799(2)	1496(14)	1707(2)	154(5)
C(19')	1463(3)	9372(8)	-81(2)	95(2)
C(19)	2911(2)	4573(11)	801(3)	132(3)
C(19")	4503(3)	1415(10)	1597(2)	124(3)
C(20)	1971(2)	4809(7)	70(2)	81(2)
C(20')	2239(2)	9997(6)	893(2)	72(2)
C(20")	4179(2)	-113(6)	2631(2)	65(2)
C(21)	1684(4)	5469(9)	-246(2)	161(5)
C(21')	2707(3)	9506(11)	1097(3)	166(5)
C(21")	4352(2)	-57(7)	3081(2)	88(2)
C(22)	1893(3)	3227(7)	62(2)	98(2)
C(22')	2112(3)	10894(8)	1182(2)	120(3)
C(22")	4106(2)	-1643(7)	2488(2)	100(2)
O(23)	2119(1)	7278(3)	548(1)	53(1)
O(23")	5000	133(5)	2500	56(1)

Tab. 24:Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 151.

Strukturkennzeichen	laa16	laa16		
Summenformel	$C_{36}H_{44}O_7Si_2$	$C_{36}H_{44}O_7Si_2$		
Molmasse	644.89			
Temperatur	203(2) K	203(2) K		
Wellenlänge	71.073 pm	71.073 pm		
Kristallsystem	Monoklin			
Raumgruppe	P2(1)/n			
Zelldimensionen	a = 1276.6(4) pm	$\alpha = 90^{\circ}$		
	b = 1987.4(7) pm	$\beta = 109.19(4)^{\circ}$		
	c = 1445.3(5) pm	$\gamma = 90^{\circ}$		
Zellvolumen	$3.463(2) \text{ nm}^3$			
Formeleinheiten pro Zelle Z	4			
Berechnete Dichte	1.237 Mg/m ³			
Absorptionskoeffizient	0.149 mm ⁻¹			
F(000)	1376	1376		
Kristallgröße	0.70 x 0.20 x 0.20 m	m		
Gemessener θ-Bereich	3.51 bis 22.55°			
Indexbereich	$-13 \le h \le 13, -4 \le k \le 13$	$\leq 21, -15 \leq l \leq 15$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	5815			
Unabhängige Reflexe	$4529 (R_{int} = 0.1055)$			
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squ	ares an F ²		
Daten / Restraints / Parameters	4527 / 0 / 416			
Goodness-of-fit an F ²	1.066	1.066		
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0576, wR2 =	R1 = 0.0576, wR2 = 0.1428		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0780, wR2 =	R1 = 0.0780, wR2 = 0.1632		
Größtes Maximum und Minimum	$322 \text{ und } -446 \text{ e.nm}^{-3}$	322 und -446 e.nm ⁻³		

Tab. 25: Atomkoordinaten $(\cdot 10^4)$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $(pm^2 \cdot 10^{-1})$ für **151**. U(äq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	X	у	Z	U(äq)
C(1)	2090(3)	2174(2)	12311(3)	32(1)
C(2)	2103(3)	1481(2)	12388(2)	31(1)
C(3)	1630(3)	1179(2)	13051(3)	32(1)
C(4)	1216(3)	1554(2)	13637(3)	35(1)
C(5)	1315(3)	2269(2)	13653(3)	34(1)
C(6)	1015(3)	2672(2)	14339(3)	45(1)
C(7)	1171(4)	3352(2)	14363(3)	51(1)
C(8)	1625(4)	3653(2)	13706(3)	51(1)
C(9)	1900(3)	3289(2)	13027(3)	40(1)
C(10)	1762(3)	2576(2)	12989(3)	33(1)
O(11)	714(2)	1301(1)	14264(2)	45(1)
C(12)	592(4)	587(2)	14284(4)	60(1)
O(13)	2423(2)	2503(1)	11614(2)	33(1)
Si(14)	1632(1)	2657(1)	10477(1)	33(1)
C(15)	186(3)	2885(2)	10400(3)	41(1)
C(16)	-473(4)	2308(2)	10644(4)	61(1)
C(17)	-436(4)	3155(2)	9372(3)	61(1)
C(18)	2376(3)	3317(2)	10025(3)	43(1)
C(19)	2269(4)	4024(2)	10414(3)	62(1)
C(20)	3584(4)	3129(2)	10226(4)	62(1)
O(21)	1567(2)	1991(1)	9812(2)	42(1)
Si(22)	1804(1)	1187(1)	9791(1)	36(1)
C(23)	531(3)	763(2)	8984(3)	47(1)
C(24)	54(5)	1066(3)	7967(4)	83(2)
C(25)	651(4)	-6(2)	8931(4)	68(1)
C(26)	3096(3)	1095(2)	9471(3)	48(1)
C(27)	2980(5)	1394(3)	8476(4)	73(1)
C(28)	3564(4)	375(2)	9570(4)	70(1)
O(29)	1943(2)	867(1)	10882(2)	35(1)
C(30)	2629(3)	1030(2)	11816(3)	31(1)
C(31)	3085(3)	343(2)	12341(3)	35(1)
O(32)	2484(2)	-102(1)	12467(2)	43(1)
O(33)	3636(2)	1362(1)	11763(2)	34(1)
C(34)	4522(3)	950(2)	12206(3)	32(1)
C(35)	4264(3)	360(2)	12554(3)	33(1)
C(36)	5091(3)	-124(2)	13015(3)	39(1)
C(37)	6156(3)	16(2)	13095(3)	39(1)
C(38)	6453(3)	640(2)	12729(3)	38(1)
C(39)	7552(3)	796(2)	12810(3)	48(1)
C(40)	7821(4)	1390(2)	12474(3)	55(1)
C(41)	6993(4)	1872(2)	12042(3)	51(1)
C(42)	5912(3)	1738(2)	11943(3)	42(1)
O(43)	7047(2)	-394(1)	13520(2)	52(1)
C(43)	5619(3)	1126(2)	12279(3)	34(1)
C(44)	6810(4)	-1019(2)	13903(3)	60(1)

Tab. 26:Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 158.

Strukturkennzeichen	laa18	laa18		
Summenformel	$C_{34}H_{40}O_6Si$	$C_{34}H_{40}O_6Si$		
Molmasse	572.75	572.75		
Temperatur	200(2) K	200(2) K		
Wellenlänge	71.073 pm	71.073 pm		
Kristallsystem	Triklin			
Raumgruppe	P-1			
Zelldimensionen	a = 1408.2(7) pm	$\alpha = 70.85(3)^{\circ}$		
	b = 1443.8(7) pm	$\beta = 71.26(3)^{\circ}$		
	c = 1724.7(9) pm	$\gamma = 69.62(3)^{\circ}$		
Zellvolumen	$3.019(3) \text{ nm}^3$			
Formeleinheiten pro Zelle Z	4			
Berechnete Dichte	1.260 Mg/m^3	1.260 Mg/m^3		
Absorptionskoeffizient	0.122 mm^{-1}			
F(000)	1224	1224		
Kristallgröße	0.60 x 0.50 x 0.40 m	0.60 x 0.50 x 0.40 mm		
Gemessener θ-Bereich	3.52 bis 25.00°	3.52 bis 25.00°		
Indexbereich	$-15 \le h \le 16, -15 \le k$	$-15 \le h \le 16, -15 \le k \le 17, -15 \le l \le 20$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	12459			
Unabhängige Reflexe	10601 ($R_{int} = 0.0737$	<i>(</i>)		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squ	ares an F ²		
Daten / Restraints / Parameters	10555 / 0 / 760			
Goodness-of-fit an F ²	1.091			
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0583, wR2 =	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1345		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0822, wR2 =	R1 = 0.0822, wR2 = 0.1649		
Extinktionskoeffizient	0.0015(5)	0.0015(5)		
Größtes Maximum und Minimum	755 und -397 e.nm ⁻³			

Tab. 27: Atomkoordinaten $(\cdot 10^4)$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $(pm^2 \cdot 10^{-1})$ für **158**. U(äq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	Х	у	Ζ	U(äq)
C(1)	-1218(2)	7343(2)	3836(2)	25(1)
C(1')	-1298(2)	8183(2)	5483(2)	26(1)
C(2)	-300(2)	7358(2)	3936(2)	24(1)
C(2')	-311(2)	8170(2)	5004(2)	24(1)
C(3)	529(2)	6435(2)	3995(2)	24(1)
C(3')	489(2)	8019(2)	5401(2)	26(1)
C(4)	397(2)	5558(2)	3957(2)	26(1)
C(4')	268(2)	7877(2)	6261(2)	26(1)
C(5)	-560(2)	5540(2)	3843(2)	25(1)
C(5')	-741(2)	7849(2)	6770(2)	28(1)
C(6)	-718(2)	4642(2)	3817(2)	30(1)
C(6')	-986(2)	7696(2)	7663(2)	36(1)
C(7)	-1648(2)	4647(2)	3719(2)	34(1)
C(7')	-1972(3)	7709(3)	8129(2)	45(1)
C(8)	-2453(2)	5561(2)	3631(2)	34(1)
C(8')	-2768(3)	7863(3)	7744(2)	47(1)
C(9)	-2325(2)	6445(2)	3654(2)	31(1)
C(9')	-2562(2)	8011(2)	6883(2)	39(1)
C(10)	-1377(2)	6459(2)	3768(2)	25(1)
C(10')	-1546(2)	8013(2)	6380(2)	28(1)
O(11)	-2090(1)	8185(1)	3846(1)	29(1)
O(11')	-2111(1)	8329(2)	5133(1)	31(1)
O(12)	1115(2)	4631(1)	4022(1)	33(1)
O(12')	983(2)	7747(2)	6700(1)	33(1)
C(13')	1897(2)	8062(3)	6226(2)	40(1)
C(13)	2126(2)	4563(2)	4068(2)	38(1)
C(14)	-2037(2)	8861(2)	4256(2)	28(1)
C(15)	-2964(2)	9780(2)	4184(2)	36(1)
O(16)	-1132(1)	9153(1)	3895(1)	27(1)
C(17)	-209(2)	8319(2)	4065(2)	25(1)
C(18)	688(2)	8772(2)	3410(2)	27(1)
C(19)	554(2)	9830(2)	3490(2)	36(1)
C(20)	652(2)	8809(2)	2519(2)	35(1)
O(21)	1671(1)	8105(1)	3571(1)	28(1)
Si(22)	2839(1)	8316(1)	3227(1)	35(1)
C(23)	3021(3)	9022(3)	3888(3)	52(1)
C(24)	3135(3)	9038(3)	2097(2)	56(1)
C(25)	3758(2)	7002(2)	3356(2)	39(1)
C(26)	4885(3)	7049(3)	3142(3)	55(1)
C(27)	3657(3)	6473(3)	2746(2)	49(1)
C(28)	3481(3)	6374(3)	4274(2)	44(1)
C(1*)	4057(2)	8097(2)	-2397(2)	28(1)
C(1#)	4460(2)	8449(2)	-656(2)	33(1)
C(2*)	3316(2)	7748(2)	-1725(2)	27(1)

C(2#)	3788(2)	7892(2)	-509(2)	29(1)
C(3#)	3932(2)	6906(2)	64(2)	30(1)
C(3*)	2993(2)	6919(2)	-1722(2)	28(1)
C(4*)	3417(2)	6459(2)	-2386(2)	28(1)
C(4#)	4721(2)	6544(2)	474(2)	33(1)
C(5*)	4178(2)	6820(2)	-3093(2)	28(1)
C(5#)	5361(2)	7169(2)	392(2)	35(1)
C(6*)	4609(2)	6370(2)	-3797(2)	34(1)
C(6#)	6116(3)	6855(3)	869(2)	46(1)
C(7*)	5304(2)	6755(3)	-4482(2)	39(1)
C(7#)	6699(3)	7480(3)	785(2)	52(1)
C(8*)	5595(2)	7599(2)	-4508(2)	37(1)
C(8#)	6569(3)	8434(3)	223(2)	52(1)
C(9*)	5194(2)	8050(2)	-3841(2)	32(1)
C(9#)	5854(3)	8768(3)	-261(2)	43(1)
C(10*)	4486(2)	7663(2)	-3115(2)	29(1)
C(10#)	5235(2)	8136(2)	-183(2)	36(1)
O(11#)	4463(2)	9351(2)	-1272(1)	38(1)
O(11*)	4452(2)	8852(2)	-2416(1)	36(1)
O(12#)	4989(2)	5589(2)	982(1)	44(1)
O(12*)	3156(2)	5660(2)	-2445(1)	37(1)
C(13*)	2216(2)	5454(2)	-1891(2)	39(1)
C(13#)	4346(3)	4934(2)	1185(2)	47(1)
C(14*)	3873(2)	9521(2)	-1861(2)	35(1)
C(15*)	3767(3)	10608(2)	-2361(2)	45(1)
O(16*)	2912(2)	9362(1)	-1448(1)	33(1)
C(17*)	2950(2)	8299(2)	-1018(2)	29(1)
C(18*)	1798(2)	8407(2)	-480(2)	31(1)
C(19*)	1610(3)	8982(3)	179(2)	42(1)
C(20*)	1054(2)	8988(3)	-1072(2)	42(1)
O(21*)	1652(2)	7414(2)	-63(1)	32(1)
Si(22)	566(1)	7047(1)	419(1)	36(1)
C(23*)	-448(3)	7902(3)	1075(2)	51(1)
C(24*)	-44(3)	6961(3)	-362(2)	54(1)
C(25*)	1020(3)	5753(3)	1114(2)	43(1)
C(26*)	1412(3)	5878(3)	1802(2)	55(1)
C(27*)	102(3)	5269(3)	1544(2)	60(1)
<u>C(28*)</u>	1893(3)	5045(3)	600(2)	52(1)

Tab. 28:Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 183.

Strukturkennzeichen	laa22x		
Summenformel	$C_{26}H_{20}Br_2O_4$		
Molmasse	556.24		
Temperatur	200(2) K		
Wellenlänge	71.073 pm		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2(1)/c		
Zelldimensionen	$a = 727.3(4) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$		
	$b = 1401.4(9) \text{ pm}$ $\beta = 96.73(6)^{\circ}$		
	$c = 2180.8(18) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$		
Zellvolumen	$2.21(1) \text{ nm}^3$		
Formeleinheiten pro Zelle Z	4		
Berechnete Dichte	1.674 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	3.704 mm ⁻¹		
F(000)	1112		
Kristallgröße	0.50 x 0.40 x 0.40 mm		
Gemessener θ-Bereich	3.52 bis 25.03°		
Indexbereich	$-8 \le h \le 8, -16 \le k \le 16, -25 \le l \le 20$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	8690		
Unabhängige Reflexe	3889 ($R_{int} = 0.1037$)		
Vollständigkeit bis $\theta = 25.03^{\circ}$	99.5 %		
Max. und min. Transmission	0.3189 und 0.2589		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²		
Daten / Restraints / Parameters	3889 / 0 / 292		
Goodness-of-fit an F ²	1.034		
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0574, $wR2 = 0.1202$		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0969, wR2 = 0.1373		
Größtes Maximum und Minimum	632 und -561 e.nm ⁻³		

Tab. 29: Atomkoordinaten $(\cdot 10^4)$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $(pm^2 \cdot 10^{-1})$ für **183**. U(äq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	Х	у	Z	U(äq)
O(1)	-1382(5)	2820(3)	3306(2)	29(1)
C(2)	-2389(7)	3627(4)	3404(2)	29(1)
C(3)	-4030(7)	3863(4)	3012(2)	28(1)
C(4)	-4873(7)	3235(5)	2544(3)	31(1)
C(5)	-6480(8)	3516(5)	2199(3)	39(2)
C(6)	-7257(8)	4417(6)	2293(3)	43(2)
C(7)	-6476(8)	5024(5)	2737(3)	38(2)
C(8)	-4846(7)	4746(4)	3122(3)	30(1)
C(9)	-4056(7)	5328(4)	3627(3)	32(1)
O(10)	-4997(6)	6170(3)	3689(2)	46(1)
C(11)	-4494(9)	6712(5)	4238(4)	55(2)
C(12)	-2524(7)	5050(4)	4009(3)	30(1)
C(13)	-1689(7)	4183(4)	3881(3)	28(1)
C(14)	120(7)	3742(4)	4171(3)	29(1)
C(15)	1742(7)	4428(5)	4134(3)	39(2)
O(16)	77(5)	3545(3)	4833(2)	30(1)
C(17)	-512(7)	2628(4)	4865(3)	26(1)
C(18)	-965(7)	2224(4)	5425(2)	26(1)
C(19)	-736(7)	2694(4)	6003(3)	30(1)
C(20)	-1137(7)	2246(5)	6528(3)	37(2)
C(21)	-1805(7)	1306(5)	6496(3)	32(1)
C(22)	-2057(7)	828(5)	5947(3)	32(1)
C(23)	-1652(7)	1268(4)	5391(2)	26(1)
C(24)	-1882(7)	779(4)	4813(3)	29(1)
O(25)	-2656(5)	-100(3)	4842(2)	36(1)
C(26)	-3080(8)	-608(5)	4278(3)	39(2)
C(27)	-1348(7)	1182(4)	4294(2)	25(1)
C(28)	-640(7)	2124(4)	4332(3)	27(1)
C(29)	27(7)	2736(4)	3841(3)	30(1)
C(30)	1795(7)	2446(5)	3565(3)	33(1)
Br(31)	3783(1)	2127(1)	4207(1)	45(1)
Br(32)	1386(1)	1356(1)	3010(1)	43(1)

18. Ausgewählte NMR-Spektren



Abb. 62: ¹H-NMR-Spektrum des Butins 21.



Abb. 63: ¹H-NMR-Spektrum des Dions 23.



Abb. 64: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans **147**.



Abb. 65: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans 150.



Abb. 66: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans **128**.



Abb. 67: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans 17.



Abb. 68: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans **117**.



Abb. 69: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans 115.



Abb. 70: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans 18.



Abb. 71: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans 19.



Abb. 72: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans 183.



Abb. 73: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans 79.



Abb. 74: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans 183.



Abb. 75: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans 179.



Abb. 76: ¹H-NMR-Spektrum des Furofurans 80.



Abb. 77: ¹H-NMR-Spektrum des Naphthofuranons 109.



Abb. 78: ¹H-NMR-Spektrum des Naphthofuranons 87.



Abb. 79: ¹H-NMR-Spektrum des Naphthofurans 160.



Abb. 80: ¹H-NMR-Spektrum des Orthoesters 158.



Abb. 81: ¹H-NMR-Spektrum des Naphthofurans 132.

19. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
AM1	Austin Model 1
tBu	tertButyl
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktional-Theorie
DMAP	N,N-Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N</i> , <i>N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESR	Elektronenspin-Resonanz
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
HMBC	Protonendetektierte C,H-Fernkopplungen
HMQC	Protonendetektierte C,H- ¹ J-Kopplungen
IRC	Intrinsische Reaktionskoordinate
kat.	katalytisch
Me	Methyl
NOE	Kern-Overhauser-Effekt
pBP/DN*	Perturbative Becke-Perdew-Modell mit dem numerischen Basissatz DN*
PM3	Parametric Model 3
ру	Pyridin
RHF	Restricted Hartree-Fock
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
TBDMS	tertButyldimethylsilyl
Tf	Triflat
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
ÜZ	Übergangszustand

20. Literaturverzeichnis

- ^[1] E. ter Mer, *Liebigs Ann. Chem.* **1876**, 1 22.
- H. Dürr, Angew. Chem. 1989, 101, 427 445 [Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989, 28, 413 431].
- ^[3] G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, J. Am. Chem. Soc. **1941**, 63, 3005 3018.
- ^[4] N. Hampp, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1755 1776.
- ^[5] J. W. Lewis, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1738 1746.
- ^[6] S. M. Blinder, N. W. Lord, J. Chem. Phys. **1962**, *36*, 540 544.
- G. Gliemeroth, K.-H. Mader, Angew. Chem. 1970, 82, 421 433 [Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1970, 9, 434 445].
- [8] A. P. Glaze, S. A. Harris, H. G. Heller, W. Johncock, S. N. Oliver, P. J. Strydon, J. Whittal, J. Chem. Soc. Perkin I 1985, 957 961.
- K. H. Knauer, R. Gleiter, Angew. Chem. 1977, 89, 116 116 [Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1977, 16, 113 113].
- ^[10] L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 737 740 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 674 678].
- ^[11] M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Science* **2001**, *291*, 1769 1772.
- ^[12] H. Laatsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1808 1828.
- [13] A. J. Schmidt, H. Laatsch, M. Noltemeyer, Angew. Chem. 1991, 103, 858 860 [Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 866 867].
- ^[14] A. J. Schmidt, *Dissertation*, Universität Göttigen **1992**.
- ^[15] A. Kral, *Dissertation*, Universität Göttingen **1996**.
- ^[16] H. Laatsch, A. Talvitie, A. Kral, B. P. Ernst, *J. prakt. Chem.* **1996**, *338*, 140 145.
- ^[17] S. Ramakanth, K. Narayanan, K. K. Balasubramanian, *Tetrahederon* **1984**, *40*, 4473 4481.
- ^[18] J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid, R. Barner, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 14 - 75.
- ^[19] A. H. Blatt, Org. Reactions **1942**, *1*, 342 369.
- ^[20] H. Kobsa, J. Org. Chem. **1962**, 27, 2293 2298.
- ^[21] E. Kiehlmann, E. P.-M. Li, J. G. Millar, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1989 1997.
- S. Ramakanth, K. Narayanan, K. K. Balasubramanian, *Tetrahederon* 1986, 42, 863 876.

- ^[23] A. de Groot, B. Evenhuis, H. Wynberg, J. Org. Chem. **1968**, 33, 2214 2217.
- ^[24] J. Nakayama, H. Machida, R. Saito, *Chem. Lett.* **1985**, 1173 1176.
- H. Kleijn, H. Westmijze, J. Meijer, P. Vermeer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1980, 98, 340 343.
- ^[26] L. Zhu, R. Rieke, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2865 2866.
- ^[27] P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117 2188.
- ^[28] S. Ghosal, G. P. Luke, K. S. Kyler, J. Org. Chem. **1987**, 52, 4296 4298.
- ^[29] S. V. Eswaran, private Mitteilung, *Universität Göttingen* **1997**.
- ^[30] F. Russig, J. Prakt. Chem. **1900**, 170/62, 30 60.
- ^[31] H. Laatsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1367 1381.
- ^[32] H. L. Goering, R. R. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. **1958**, 80, 3277 3285.
- ^[33] W. H. Perkin, J. Chem. Soc. **1877**, 31, 388 427.
- ^[34] MOLGEN Version 3, Universität Bayreuth.
- ^[35] M. Karplus, J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 2870 2871.
- ^[36] ACD Version 3.00, Advanced Chemistry Development Inc., Toronto **1997**.
- ^[37] U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2981 3004.
- ^[38] D. K. Bates, M. C. Jones, J. Org. Chem. **1978**, 43, 3856 3861.
- ^[39] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **1927**, 84, 457 484.
- ^[40] PC Spartan Pro 1.0.3, Wavefunction Inc., Irvine, CA.
- ^[41] J. J. P. Stewart, J. Comput. Chem. **1989**, 10, 209 220.
- J. J. P. Stewart, *PM3*, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v. R. Schleyer,
 N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner (Hrsg.), John Wiley & Sons: Chichester, GB, 1998, Bd. 3, 2080 2086.
- ^[43] J. J. P. Stewart, MOPAC 6.0, QCPE 455, Dept. of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN, **1990**.
- ^[44] C.-H. Hu, D. P. Chong, *Density Functional Applications*, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner (Hrsg.), John Wiley & Sons: Chichester, GB, 1998, Bd. 1, 664 678.
- ^[45] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864 871.
- ^[46] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133 1138.
- ^[47] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3089 3100.
- ^[48] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822 8824.

- ^[49] F. W. Schuler, G. W. Murphy, J. Am. Chem. Soc. **1950**, 72, 3155 3159.
- ^[50] O. Wiest, K. A. Black, K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 10336 10337.
- ^[51] J. W. McIver, A. Komornicki, J. Am. Chem. Soc. **1972**, 94, 2625 2633.
- ^[52] J. N. Murrell, K. J. Laider, *Trans. Faraday Soc.* **1968**, *64*, 371 377.
- ^[53] H. B. Schlegel, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *67*, 249 286.
- ^[54] S. Bell, J. S. Crighton, J. Chem. Phys. **1984**, 80, 2464 2475.
- ^[55] F. Jensen, *Transition Structure Optimization Techniques*, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner (Hrsg.), John Wiley & Sons: Chichester, GB, 1998, Bd. 5, 3114 3123.
- ^[56] K. Fukui, J. Phys. Chem. **1970**, 74, 4161 4163.
- ^[57] K. Fukui, Acc. Chem. Res. **1981**, 14, 363 368.
- ^[58] S. Yamabe, S. Okumoto, T. Hayashi, J. Org. Chem. **1996**, 61, 6218 6226.
- ^[59] L. Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1912**, 45, 3157 3166.
- ^[60] H. L. Goering, R. R. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. **1958**, 80, 3277 3285.
- ^[61] F. E. Ziegler, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1423 1452.
- ^[62] G. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 335 361.
- ^[63] Y. Hiranto, C. Djerassi, J. Org. Chem. **1982**, 47, 2420 2426.
- [^{64]} R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797 869 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781 853].
- ^[65] U. Svanholm, V. D. Parker, J. Chem. Soc. Perkin II **1974**, 169 173.
- [^{66]} M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, J. Chem. Soc. Faraday II 1984, 80, 227 233.
- ^[67] R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 3533 3539.
- ^[68] T. Balasubramanian, K. K. Balasubramanian, *Tetraherdron Lett.* **1991**, *32*, 6641 6644.
- ^[69] B. P. Ernst, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **1987**.
- ^[70] H. Laatsch, B. P. Ernst, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 1245 1250.
- ^[71] O. C. Musgrave, D. Skoyles, J. Chem. Soc. Perkin I, **1979**, 2679 2681.
- ^[72] H. Erdtman, Å. Spetz, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 1427 1431.
- ^[73] M. V. Sargent, P. O. Stransky, J. Chem. Soc, Perkin I **1982**, 1605 1610.
- ^[74] A. Treibs, K. Jacob, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 153 167.
- ^[75] D. Belluš, P. Hrdlovič, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 599 609.
- ^[76] D. Modarelli, P. Lahti, C. George, J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 6329 6330.

- [77] K. Horita, T. Yoshioka, T. Tanaka, Y. Oikawa, O. Yonemitsu, *Terahedron* 1986, 42, 3021 3028.
- ^[78] R. J. Alabaster, I. F. Cottrell, H. Marley, S. H. B. Wright, *Synthesis* **1988**, 950 952.
- ^[79] H. Laatsch, Z. Naturforsch. B **1985**, 40, 534 542.
- ^[80] E. J. Corey, H. Cho, C. Rücker, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3455 3458.
- ^[81] L. E. Chitlian, M. M. Francl, J. Computational Chem. **1987**, *8*, 894 905.
- ^[82] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833 1840, 1841 1846, 2338 2342, 2343 2346.
- [83] J. D. Winkler, B.-C. Hong, A. Bahador, M. G. Kazanietz, P. M. Blumberg, J. Org. Chem. 1995, 60, 1381 - 1390.
- ^[84] E. Grandmougin, J. Prakt. Chem. **1907**, 184/76, 124 142.
- ^[85] J. G. de Vries, R. M. Kellog, J. Org. Chem. **1980**, 45, 4126 4129.
- ^[86] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chemie* 1978, 90, 602 615 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 569 583].
- ^[87] J. A. G. Drake, D. W. Jones, *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38*, 200 203.
- ^[88] H. Laatsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 251 274.
- ^[89] G. L. Buchanan, J. K. Sutherland, J. Chem. Soc. **1956**, 2620 2628.
- ^[90] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, J. Am. Chem. Soc. **1972**, 94, 6190 6191.
- ^[91] A. G. M. Barrett, M. Peña, J. A. Willardsen, J. Org. Chem. **1996**, 61, 1082 1100.
- ^[92] F. R. Hewgill, R. Slamet, J. M. Stewart, J. Chem. Soc. Perkin I, **1991**, 3033 3042.
- ^[93] H. Laatsch, A. Kral, M. Friedrich, *J. prakt. Chem.* **1996**, *338*, 69 73.
- ^[94] J. F. Cassidy, J. M. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4355 4358.
- ^[95] S. M. Kupchan, D. Lavie, J. Am. Chem. Soc. **1955**, 77, 683 686.
- ^[96] G. A. Olah, Angew. Chem. 1995, 107, 1519 1532 [Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1393 1406].
- ^[97] C. T. Zimmerle, C. Frieden, *Biochem. J.* **1989**, *258*, 381 387.
- ^[98] B. A. Barshop, R. F. Wrenn, C. Frieden, *Anal. Biochem.* **1983**, *130*, 134 145.
- ^[99] H. Laatsch, A. J. Schmidt, A. Kral, N. Heine, G. Haucke, *Ind. J. Chem.* **1997**, *36 A&B*, 476 484.
- ^[100] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1989**.
- ^[101] M. Kasha, *Disc. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14 19.
- ^[102] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425 1446 [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399 1420].

- ^[103] Hochauflösungen wurden durch peak-matching mit Perfluorkerosin als Vergleichssubstanz (Auflösung 10000) bestimmt.
- ^[104] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. Sect. A **1990**, 46, 467 473.
- ^[105] G. M. Sheldrick, SHELXS-93, System von Computerprogrammen zur Lösung und Verfeinerung von Röntgenstrukturen, Universität Göttingen, **1993**.

Danksagung

Für die Durchführung der spektroskopischen Arbeiten bedanke ich mich bei Frau A. Godawa, Frau C. Siebert, Frau C. Zolke, Herrn U. Leonhard und Herrn Dipl.-Chem. R. Machinek (NMR), bei Frau G. Udvarnoki, Herrn Dr. H. Frauendorf und Herrn Dr. G. Remberg (MS), bei Herrn S. Höfner (UV, IR), bei Herrn Dr. M. Noltemeyer und Herrn H.-G. Schmidt (Röntgenstrukturanalyse), bei Herrn F. Hambloch (Elementaranalyse) sowie bei Herrn Dr. M. Friedrich (ESR, Universität Jena).

Bei der Arbeitsgruppe Laatsch bedanke ich mich für das gute Arbeitsklima und die vielen fruchtbaren Diskussionen. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Chem. C. Vock und Herrn Dipl.-Chem. S. Wiedemann für das sorgfältige Korrekturlesen bedanken. Mein Dank gilt auch den zahlreichen Praktikantinnen und Praktikanten, die im Rahmen ihrer Ausbildung an dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Priv.-Doz. J. Belzner für seine Hilfe bei quantenchemischen Berechnungen.

Der Graduiertenförderung des Landes Niedersachsen danke ich für die Bewilligung eines Promotionsstipendiums.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, ohne deren Unterstützung mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

Lebenslauf

Am 26. Dezember 1973 wurde ich, Peter Monecke, als drittes Kind der Eheleute Alfred und Gisela Monecke, geb. Czech, in Bleicherode (Thüringen) geboren.

Von 1980 bis 1983 besuchte ich die Polytechnische Oberschule in Weißenborn. Im Jahr 1983 wechselte ich aufgrund meiner Zugehörigkeit zu den Dresdner Kapellknaben an die 25. Oberschule "Ernst Thälmann" in Dresden, an der ich bis 1988 blieb. Von 1988 bis 1990 besuchte ich die Polytechnische Oberschule "Rosa Luxemburg" in Leinefelde und von 1990 bis 1992 das Gymnasium, ebenfalls in Leinefelde, das ich mit der Allgemeinen Hochschulreife verließ.

Von Juli 1992 bis September 1993 leistete ich meinen Wehrdienst in Bad Salzungen und Mühlhausen, zuletzt als Zeitsoldat.

Im Oktober 1993 immatrikulierte ich mich an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Studienfach Chemie. Die Vordiplomprüfung im Fach Chemie legte ich im September 1995 ab. Nach den bestandenen mündlichen Diplomprüfungen begann ich im Oktober 1997 in der Gruppe von Prof. Dr. R. Csuk unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. R. Friedemann meine Diplomarbeit zum Thema "Molecular Modelling Studien an *Candida Rugosa* Lipase". Mein Diplom als Chemiker erhielt ich im Juli 1998.

Von Oktober 1998 bis Dezember 2001 fertigte ich die vorliegende Arbeit am Institut für Organische Chemie in Göttingen im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Laatsch an.

Ich besitze die deutsche Staatsbürgerschaft.