

**Neue Übergangsmetall-vermittelte Reaktionen
zum effizienten Aufbau cyclopropanhaltiger Oligocyclen**

DISSERTATION

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

vorgelegt von

Michael Schelper

aus

Göttingen

Göttingen 2003

D7

Referent: Prof. Dr. A. de Meijere

Korreferent: Prof. Dr. U. Diederichsen

Tag der mündlichen Prüfung: Mittwoch, 05. November 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2000 bis Juli 2003 im Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen und von März 2001 bis Juni 2001 an der Université Pierre et Marie Curie Paris (VI) durchgeführt.

Für die Überlassung des Themas, die hilfreichen Diskussionen und Anregungen sowie die ständige Unterstützung während der Arbeit möchte ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. de Meijere, ganz herzlich danken.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Meinen Eltern.

Im Lichte bereits erlangter Erkenntnis erscheint das glücklich Erreichte fast wie selbstverständlich,... Aber das ahnungsvolle, Jahre währende Suchen im Dunkeln mit seiner gespannten Sehnsucht, seiner Abwechslung von Zuversicht und Ermattung und seinem endlichen Durchbrechen zur Wahrheit, das kennt nur, wer es selbst erlebt hat.

Albert Einstein, 1879-1955, Physiker

Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung	1
B.	Hauptteil	10
1.	<i>Palladium-katalysierte intra-intermolekulare Reaktionskaskaden von 2-Brom-1,6-eninen mit Bicyclopropyliden</i>	10
1.1.	<i>Mechanistische Vorüberlegungen</i>	10
1.2.	<i>Palladium-katalysierte Reaktion von 2-Brom-1,6-eninen mit Bicyclopropyliden</i>	14
1.2.1.	<i>Auswahl und Synthese verschiedener 2-Brom-1,6-enine als Cyclisierungsvorläufer</i>	14
1.2.2.	<i>Palladium-katalysierte Reaktion der Vorläufer mit Bicyclopropyliden</i>	19
1.2.2.1.	<i>Optimierung der Reaktionsbedingungen</i>	21
1.2.2.2.	<i>Synthese der Tetraene</i>	23
1.2.2.3.	<i>Strukturuntersuchungen am Tetraen 35-TBDMS</i>	28
1.2.3.	<i>Umsetzung der Tetraene in Cycloadditionsreaktionen</i>	32
1.2.3.1.	<i>Diels-Alder-Reaktionen</i>	32
1.2.3.2.	<i>6π-Elektrocyclisierung der Diels-Alder-Addukte</i>	37
1.2.3.2.	<i>En-Reaktionen</i>	40
1.2.3.2.1	<i>Diazaverbindungen als Enophile</i>	40
1.2.3.2.2	<i>Carbonylverbindungen als Enophile</i>	45
1.2.3.2.3.	<i>Kohlenstoff-Enophile</i>	49
1.3.	<i>Zugang zu Spiro[cyclopropan-1,4']-bicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dienen</i>	55
1.3.1.	<i>Thermische Elektrocyclisierung von Tetraenen</i>	56
1.3.2.	<i>Palladium-katalysierte intra-intermolekulare Reaktionskaskade mit anschließender 6π-Elektrocyclisierung</i>	59
1.3.3.	<i>Versuche zum Aufbau eines C-Ring-Systems am Spiro[cyclopropan-1,4']-bicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien-Grundkörper</i>	62

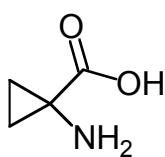
1.3.3.1.	<i>Versuch der Umsetzung von 36-TBDMS in einer Diels-Alder Reaktion und versuchte Desilylierung</i>	62
1.3.3.2.	<i>Versuche zur Einführung eines kuppelbaren Restes am Spiro[cyclopropan-1,4']bicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien</i>	64
1.3.3.2.1.	<i>Versuch einer Stille-Kupplung</i>	65
1.3.3.2.2.	<i>Versuch einer Hiyama-Kupplung</i>	66
1.3.4.	<i>Transmissive 6π-Elektrocyclisierung</i>	69
1.3.4.1.	<i>Synthese von 2-(2'-Bromallyl)-2-(4''-methyl-4''-penten-2''-inyl)-malonsäuredimethylester und dessen Umsetzung</i>	70
1.3.5	<i>Versuch zur Ringschlussmetathese</i>	77
2.	<i>Cobalt-vermittelte [2+2+2]-Cycloadditionen von linearen Methylen-cyclopropandiinen</i>	80
2.1.	<i>Mechanistische Vorüberlegungen</i>	80
2.2.	<i>Synthese und Cyclisierung von doppelbindungsverknüpften Methylen-cyclopropandiinen</i>	82
2.2.1.	<i>Synthese von linearen doppelbindungsverknüpften Methylen-cyclopropandiinen</i>	82
2.2.2.	<i>Cyclisierung von doppelbindungsverknüpften Methylen-cyclopropandiinen</i>	87
2.2.3.	<i>Versuch der oxidativen Entfernung des Cobaltcyclopentadienyl-Fragments aus 190-Phos</i>	90
2.3.	<i>Synthese und Cyclisierung von ringverknüpften Methylen-cyclopropandiinen</i>	91
2.4.	<i>Synthese und versuchte Umsetzung eines Bicyclopropylidendiins</i>	94
C.	Experimenteller Teil	98
1.	<i>Allgemeines</i>	98
2.	<i>Darstellung der Verbindungen</i>	100
2.1.	<i>Allgemeine Arbeitsvorschriften</i>	100
2.2.	<i>Synthese der Cyclisierungsvorläufer</i>	104

2.3.	<i>Palladium-katalysierte Cyclisierungen zu Tetraenen</i>	113
2.4.	<i>Diels-Alder-Reaktionen</i>	120
2.5.	<i>6π-Elektrocyclisierungen der Diels-Alder-Produkte</i>	127
2.6.	<i>En-Reaktionen</i>	129
2.7	<i>Palladium-katalysierte Cyclisierungen zu Spiro(cyclopropan-1,4' bicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dienen)</i>	137
2.8.	<i>Transmissive Elektrocyclisierungen</i>	144
2.9.	<i>Versuche zur Einführung eines kuppelbaren Restes und zur Metathese</i>	149
2.10.	<i>Synthese doppelbindungsverknüpfter Methylencyclopropandiine und deren Umsetzungen</i>	153
2.11.	<i>Synthese ringverknüpfter Methylencyclopropandiine und deren Umsetzungen</i>	171
2.12.	<i>Synthese von Bicyclopropylidendiinen</i>	180
D.	Zusammenfassung	184
E.	Literatur und Anmerkungen	186
F.	Spektrenanhang	193
1.	<i>¹H-NMR-Spektren</i>	194
2.	<i>¹³C-NMR-Spektren</i>	200
G.	Röntgenographische Daten	206

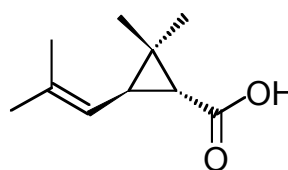
A. Einleitung

Seit den Anfängen der Organischen Chemie haben sich Chemiker in ihren Forschungen und Synthesen immer durch die schier unerschöpfliche Vielfalt der in der Natur gefundenen Strukturen leiten lassen. Fortschritte im Auffinden grundlegender organisch-chemischer Prinzipien, in der Entwicklung neuer synthetischer Methoden aber auch in der pharmazeutischen Wirkstoffforschung finden ihren Ursprung häufig in der Entdeckung einer bislang unbekannten Substanzklasse.

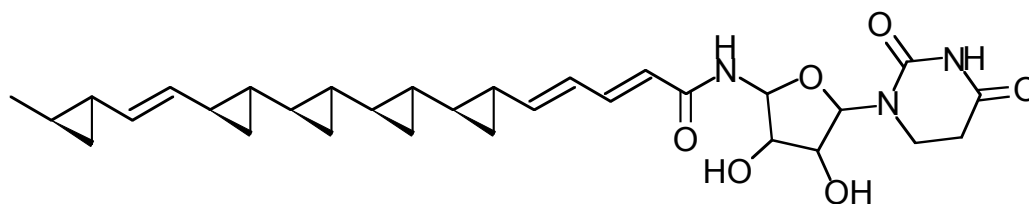
Unter diesen Substanzklassen stellen die Cyclopropan-Derivate unter strukturellen aber auch unter synthetischen Gesichtspunkten sicherlich eine der interessantesten Gruppen dar.^[1] Dazu tragen hauptsächlich die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in Cyclopropanring bei. Aufgrund der starken Deformation der CC-Bindungswinkel des Ringes vom idealen Tetraederwinkel mit 109° zu nunmehr 60° und der Torsionsspannung zwischen den ekliptisch angeordneten Substituenten resultiert eine hohe Ringspannung des Cyclopropansystems.^[2] Zusammen mit dem geringsten Raumanpruch aller denkbaren Carbocyclen und der mit Hilfe der Molekülorbital-Theorie erklärbaren Analogie im Reaktionsverhalten zu einer CC-Doppelbindung, repräsentiert der Cyclopropanring einen einzigartigen Synthesebaustein, der für viele Eigenschaften von cyclopropanhaltigen Naturstoffen verantwortlich gemacht werden kann.^[3]



1-Aminocyclopropan-carbonsäure (1)



trans-Cyanthemum-säure (2)



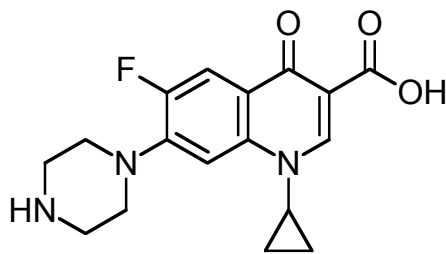
FR-900848 (3)

Unter diesen Naturstoffen findet sich eine Vielzahl mit außergewöhnlichen biologischen Aktivitäten. Die 1-Aminocyclopropancarbonsäure (**1**) ist der biosynthetische Vorläufer des Phytohormons Ethen, das für viele Aspekte des Pflanzenwachstums essentiell ist.^[4]

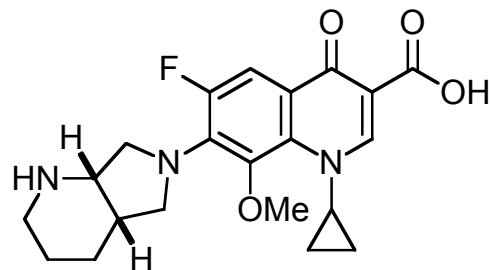
Die aus den Blüten der Chrysanthemen-Gattung *Chrysanthemum cinerariaefolium* gewonnene *trans*-Chrysanthemumsäure (**2**) fungierte aufgrund ihrer überragenden insektiziden Eigenschaften als Leitstruktur für eine Vielzahl synthetischer Pyrethroide.^[5]

Schliesslich ist das strukturell mit einer Kette von vier all-*trans*-verknüpften und direkt aufeinanderfolgenden Cyclopropanringen außergewöhnliche Antibiotikum FR-900848 (**3**) ein potentes Fungizid mit einer hohen Selektivität gegenüber filamentösen Pilzen.^[6]

Aus den zuvor betrachteten Gründen findet sich das Cyclopropanmotiv auch in modernen Wirkstoffen der Pharmaforschung wieder, die sich auf diese Weise die ungewöhnlichen Eigenschaften des Dreiringes zunutze machen. So lässt sich die Wirkungsstärke des Antibiotikums Ciprofloxacin (**4**) teilweise auf seine Cyclopropylamin-Substruktur zurückführen; der Einbau des Cyclopropylrestes in Moxifloxacin (**5**) erweitert dagegen das Anwendungsspektrum dieses Breitbandantibiotikums.



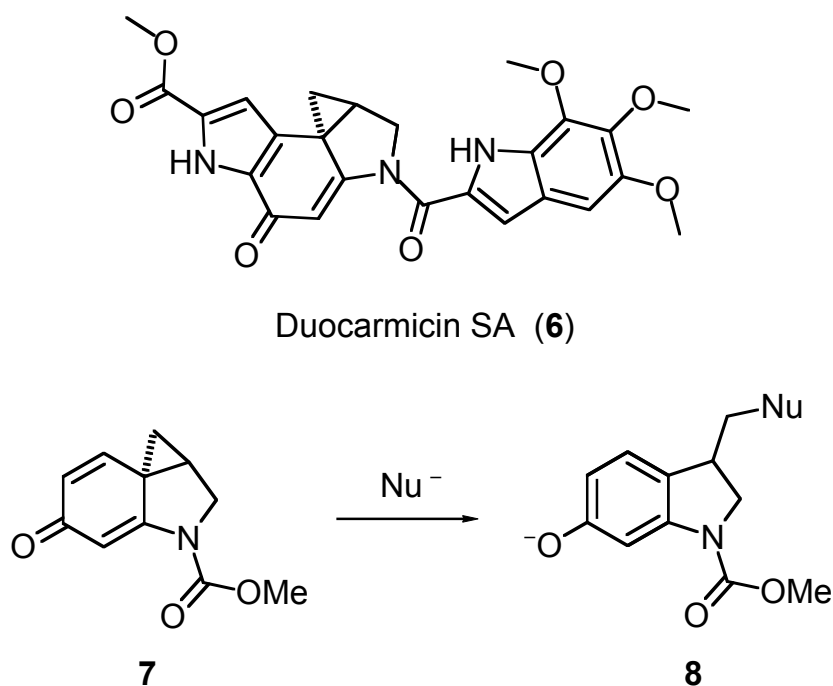
Ciprofloxacin (**4**)



Moxifloxacin (**5**)

In vielen Wirkstoffen ist die Cyclopropaneinheit essentiell für die Wirkung. Duocarmycin SA (**6**), das als potenter Antitumorwirkstoff Gegenstand intensiver Untersuchungen war, ist eine solche Verbindung.^[7]

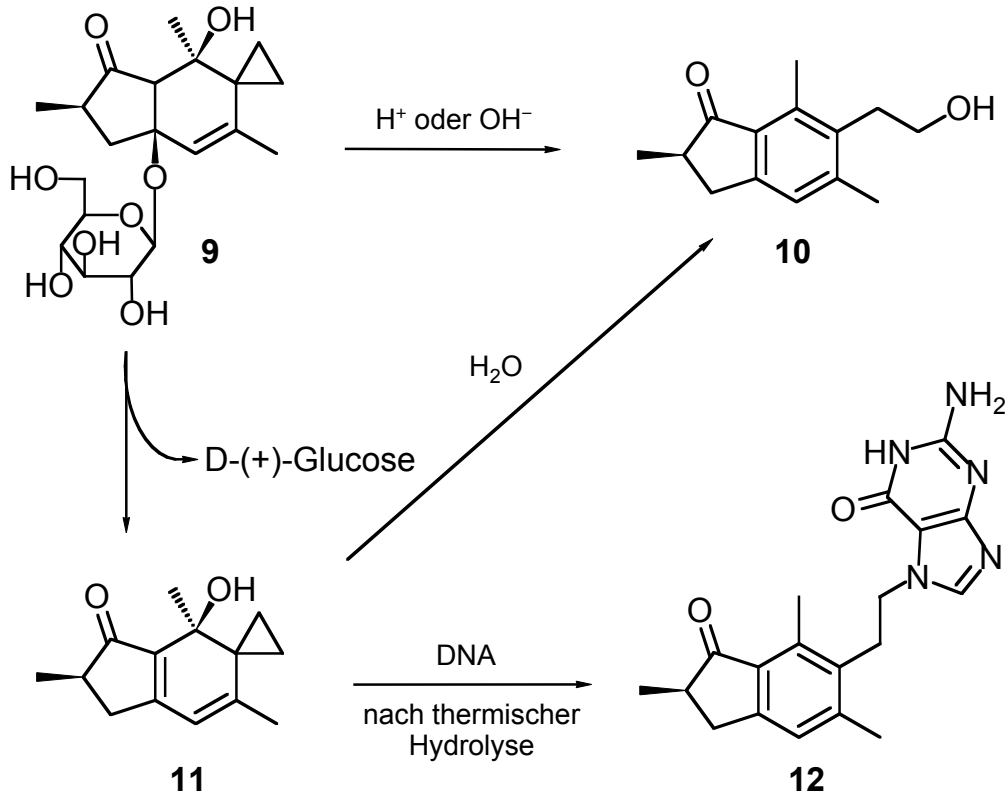
Durch Modellstudien konnte gezeigt werden, dass die Wirkung von Duocarmycin SA auf einer selektiven DNA-Alkylierung beruht und sich vom Zusammenspiel zweier struktureller Einheiten ableitet. Während der Trimethoxyindol-Rest für eine sequenzspezifische Interkalation von **6** mit der DNA verantwortlich ist, wird der elektrophile Cyclopropanring leicht von Nucleophilen unter Ringöffnung angegriffen.^[8] Triebkraft für diese Reaktion ist hier neben der freiwerdenden Ringspannung auch die nachfolgende Aromatisierung des anellierten Cyclohexadien-Ringsystems. Aufgrund der durch die Interkalation entstandenen Nähe zum DNA-Strang fungieren zumeist Nucleobasen als nucleophiler Reaktionspartner. Die Folgen einer DNA-Alkylierung durch Duocarmycin SA sind Replikationsschäden des Makromoleküls, die zum Zelltod oder ggf. auch zur Entartung der Zelle führen können.



Schema 1.

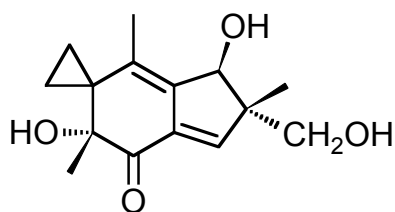
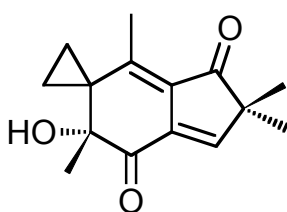
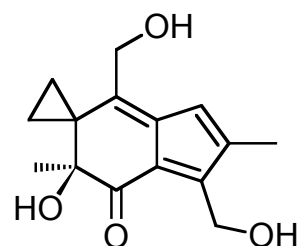
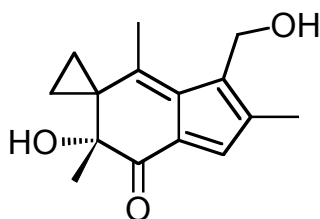
Die für die Wirkung von **6** ausschlaggebende Spiro[2.5]octadien-Einheit findet sich in weiteren cytotoxischen Stoffen wieder. Das stark cancerogene Ptaquilosid (**9**) und sein Aglycon Ptaquilosin wurden aus der Farn-Gattung *Pteridium aquilinum* isoliert, die bis vor kurzem noch Teil der Nahrung auf den japanischen Inseln war. Unter schwach basischen Bedingungen findet die Abspaltung des Zuckerrestes von **9** statt; das daraus hervorgehende und als „ultimales“ Carcinogen bezeichnete Hydroxypiro[2.5]octadien **11** kann anschließend am stark elektrophilen Cyclopropanring durch verschiedenste

Nucleophile – erneut einschließlich funktioneller Nucleobasen des DNA – angegriffen werde, was zu DNA-Strangbrüchen und damit schwersten Schäden innerhalb von Zellen führen kann.^[9] YAMADA et al. konnten nachweisen, dass es in diesem Fall zu einer bevorzugten Alkylierung des *N*-7-Terminus von Guanin bzw. des *N*-3-Terminus von Adenin kommt.^[10]



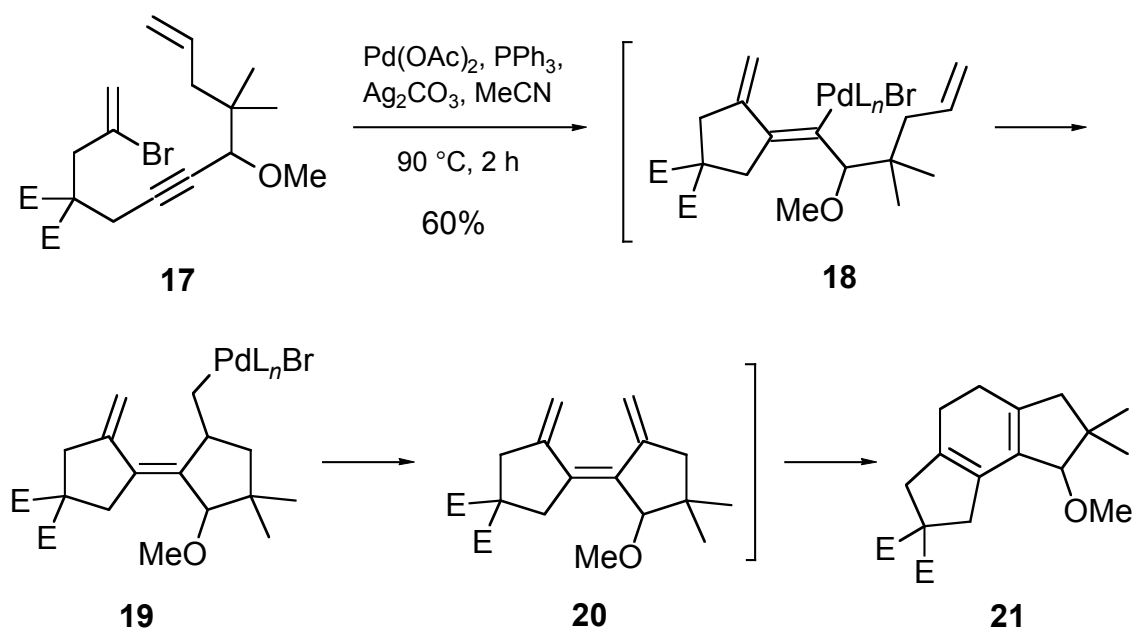
Schema 2.

Mittlerweile sind ganze Serien an strukturverwandten Sesquiterpenen wie Mitglieder der Illudinreihe (**13**, **14**)^[11] oder das intensiv orange gefärbte Laeianafulven (**15**)^[12] isoliert und charakterisiert worden. Ihnen gemeinsam ist der universelle Wirkungsmechanismus der Spiro[2.5]octadiene durch Alkylierung von biogenen Nucleophilen unter Übergang in verschiedene Inden- bzw. Dihydroindenderivate. Auch sind synthetische Analoga, wie das Hydroxymethylacylfulven (**16**), entwickelt worden und bereits in die Phase der klinischen Testung eingetreten.^[13]

Illudin S (**13**)Dehydroilludin M (**14**)Leaianafulven (**15**)Hydroxymethylacylfulven
(HMAF) (**16**)

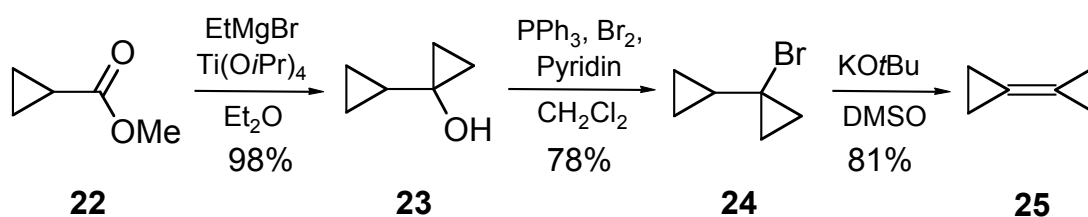
Aufgrund des gut verstandenen Wirkmechanismus und der potentiellen Anwendbarkeit dieser Substanzen als Antitumorwirkstoffe wurde bereits eine Vielzahl an synthetischen Zugängen zu cyclopropanhaltigen Sesquiterpenanaloga entwickelt.

Einen besonders effizienten Zugang zu analogen bi- bzw. oligocyclischen Systemen bieten Kaskadenreaktion, in denen mehrere Reaktionen zu einer Gesamttransformation kombiniert werden können und so der Aufbau cyclischer Systeme aus relativ einfachen Vorläufern in einem Syntheseschritt gelingt.^[14] Die beeindruckendste Vielfalt von Kaskadenreaktionen wurde dabei zweifelsohne ausgehend von palladium-katalysierten CC-Bindungsknüpfungen entwickelt.^[15] Die hohe Flexibilität hinsichtlich der Substrate, die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und natürlich die zumeist guten Ausbeuten sprechen für die Verwendung von palladium-katalysierten Reaktion in Kaskadenreaktionen. Als Prototyp einer solchen Kaskade kann z. B. die im Arbeitskreis DE MEIJERE entwickelte Cyclisierung des Dienins **17** angesehen werden.^[16] Nach oxidativer Addition des Katalysators an die 2-Bromalken-Startereinheit wird zunächst die interne Alkineinheit carbopalladiert. Für die entstehende Alkenylpalladium-Spezies **18** besteht keine Möglichkeit, durch eine Dehydropalladierung die Reaktion zu beenden; sie reagiert daher intramolekular mit dem Alkenterminus. Nach β -Hydrideliminierung entsteht ein 1,3,5-Hexatriensystem (**20**), das bei der gegebenen Reaktionstemperatur zum Cyclohexadien **21** elektrocyclisiert (Schema 3).



Schema 3. E = CO₂Et.

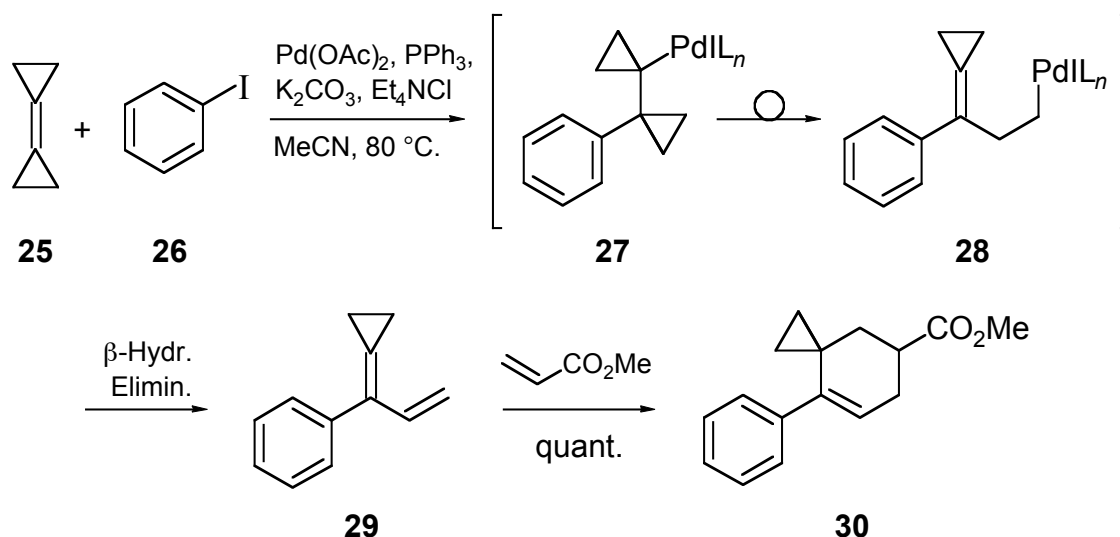
Solche Reaktionen können nicht nur vollständig intramolekular ablaufen, denn es besteht auch die Möglichkeit, Vorläufer ohne eine zweite zu carbopalladierende Funktionalität einzusetzen und dann durch Zusatz von geeigneten – d.h. ausreichend reaktiven – Kupplungspartner die Kaskadenreaktion intra-intermolekular auszuführen. Die Einführung eines Cyclopropanringes in eine solche Kaskadenreaktion könnte durch den Einsatz des hochreaktiven Synthesebausteins Bicyclopropyliden (**25**) realisiert werden, der nach DE MEIJERE et al. einfach und in größeren Mengen zugänglich ist.^[17]



Schema 4. Synthese von Bicyclopropyliden (**25**).

Die Reaktivität von **25** in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen ist schon häufig demonstriert worden. Besonders effizient ist die im Arbeitskreis DE MEIJERE entwickelte Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktion von Arylhalogeniden mit Bicyclopropyliden, bei der zunächst z. B. ein Aryliodid mit Bicyclopropyliden umgesetzt wird.^[18] Das nach der Carbopalladierung von **25**, Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung der Alkyl-

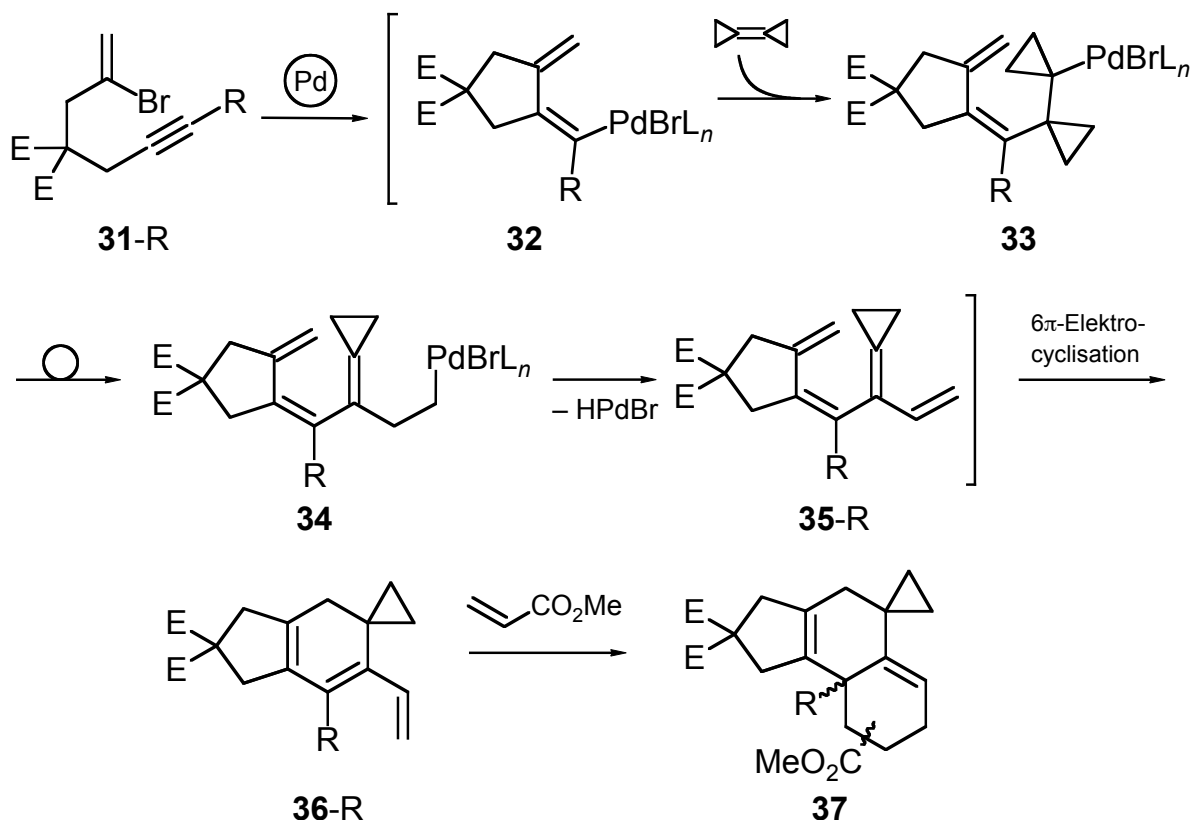
palladiumspezies **27** und β -Hydrideliminierung entstehende intermediäre Allyliden-cyclopropan **29** kann isoliert werden, jedoch liefert die Dreikomponentenreaktion aus **25** und **26** unter Zusatz eines geeigneten Dienophils wie Methylacrylat wesentlich bessere Ausbeuten des Diels-Alder-Produkts **30** aus **29** und dem Methylacrylat.^[19]



Schema 5.

Neben Arylhalogeniden konnten auch Alkenyliodide erfolgreich als Substrate in dieser Heck-Diels-Alder-Reaktion verwendet werden. Dies läßt die Frage zu, inwieweit andersartig erzeugte Alkenyl-Palladiumspezies mit Bicyclopropyliden zur Reaktion gebracht werden können. Eine Verknüpfung aus einer intramolekularen Heck-Cyclisierung eines 2-Brom-1,6-enins **31-R** – die intermediär zu einer Alkenylpalladiumspezies **32** führt – und konsekutivem Abfang durch Bicyclopropyliden mit anschließender Umlagerung ist denkbar. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen mit Palladium-katalysierten Oligocyclisierungen wäre bei den Temperaturen des Reaktionsmediums mit einer anschließenden 6π -Elektrocyclisierung des Intermediats **35-R** zu rechnen, die ein cyclopentan-anelliertes Spiro[2.5]octadiensystem **36-R** erzeugt.

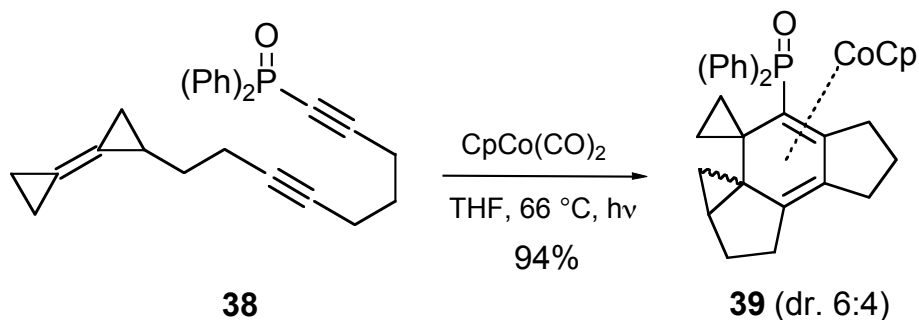
Das dabei erzeugte Diensystem sollte im Anschluß noch zu einer intermolekularen Diels-Alder-Reaktion befähigt sein, was die Komplexität des Produkts nochmals erhöhen könnte (Schema 6).



Schema 6.

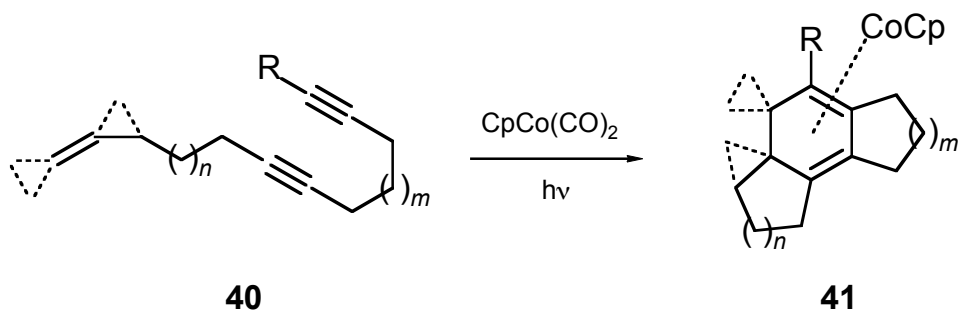
Die auf dieser Methodik basierenden Synthesen sollten den Zugang zu einer Vielzahl von unterschiedlichen Spiro[2.5]octadienen ermöglichen. Allerdings können Substanzen, bei denen der spiroverknüpfte Cyclopropanring zusätzlich an einen benachbarten Ring anelliert ist – wie etwa in Duocarmycin SA – aufgrund der intermolekularen Verwendung von Bicyclopropyliden nicht zugänglich gemacht werden.

Zur Lösung dieser Fragestellung könnte eine andere Übergangsmetall-vermittelte Reaktion Verwendung finden. So bietet die Cobalt-vermittelte [2+2+2]-Cocyclisierung von Endiinen einen effizienten Zugang zu bisanellierten Cyclohexadiensystemen an. Im Rahmen einer Kooperation der Arbeitskreise DE MEIJERE und MALACRIA konnte gezeigt werden, dass als Alkenkomponente im Cyclisierungsvorläufer auch eine Bicyclopropylideneinheit fungieren kann. So lieferte die cobalt-vermittelte Transformation des Endiins **38** in hoher Ausbeute den komplexierten Pentacyclus **39**.^[20]



Schema 7.

Um die Bandbreite dieser intramolekularen Cocyclisierung auszuloten, wäre es nun interessant, als Alkenkomponente sowohl ring- als auch doppelbindungsverknüpfte Methylencyclopropan-Endgruppen einzusetzen. Durch Synthese und Umsetzung entsprechender Methylencyclopropandiine wäre so ein Zugang zu einer Vielzahl von anellierten und spiroanellierten cyclopropanhaltigen Oligocyclen möglich.

Schema 8. R = H, TBDMS, CO₂Me oder P(O)Ph₂; n, m = 1, 2.

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich demnach wie folgt zusammenfassen:

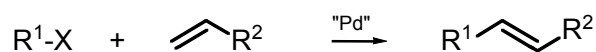
- Entwicklung einer neuen Kaskadenreaktion aus palladium-katalysierter intramolekularer Cyclisierungs- und intermolekularer Heck-Reaktion von 2-Brom-1,6-eninen mit Bicyclopropylen;
- Erweiterung der Reaktionskaskaden durch weitere Cycloadditions- und Elektrocyclisierungsreaktionen der primären Produkte;
- Synthese von terminalen Methylencyclopropandiinen und deren Umsetzung in cobalt-vermittelten [2+2+2]-Cocyclisierungen zum Aufbau cyclopropanierter Oligocyclen.

B. Hauptteil

1. Palladium-katalysierte intra-intermolekulare Reaktionskaskaden von 2-Brom-1,6-eninen mit Bicyclopropyliden

1.1. Mechanistische Vorüberlegungen

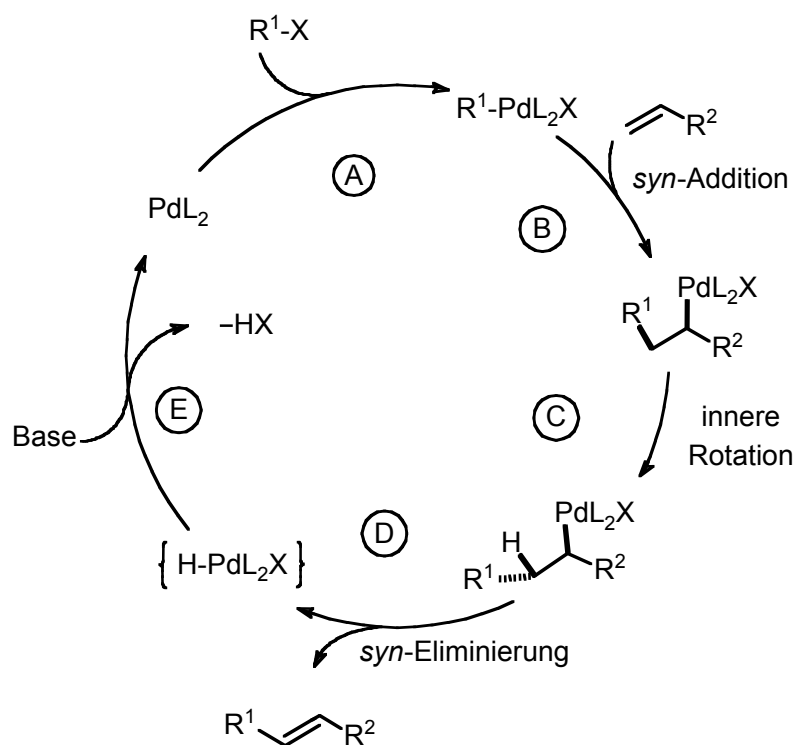
Die Heck-Reaktion wurde zum Ende der 60er Jahre von MIZOROKI und HECK unabhängig voneinander entdeckt^[21] und von letzterer Arbeitsgruppe zu einer praktikablen Synthesemethode ausgebaut.^[22] Sie ermöglicht die palladium-katalysierte Kupplung von Aryl- und Vinylhalogeniden bzw. -triflaten mit einer Vielzahl ungesättigter Verbindungen.



R^1 = Alkenyl, Aryl, Allyl, Alkynyl, Benzyl, Alkoxy-carbonylmethyl, etc.

R^2 = Alkyl, Alkenyl, Aryl, COOR', OR', SiR₃' etc.

X = I, Br, Cl, OTf, etc.

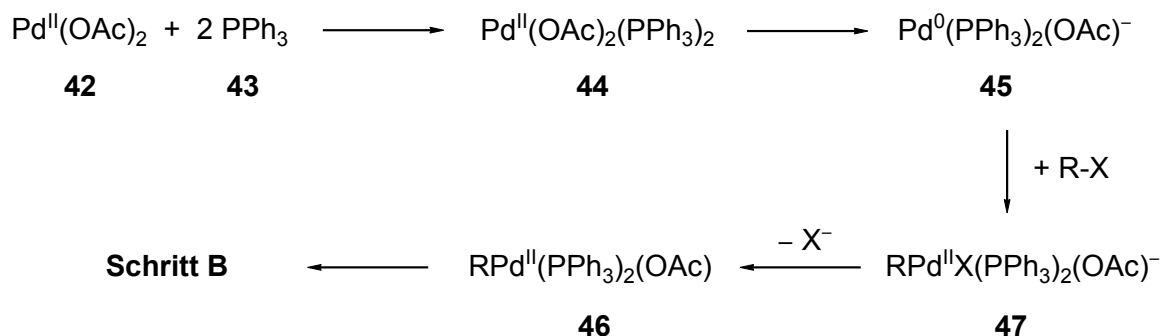


Schema 9. Mechanismus der Heck-Reaktion.

Obwohl noch nicht alle Katalyseschritte vollständig bewiesen sind, wird heute im allgemeinen folgende Arbeitshypothese akzeptiert:^[23] Das üblicherweise als Palladium(II)salz eingesetzte Metall wird in der Reaktionslösung *in situ* reduziert und bildet nach Koordination der ebenfalls in der Lösung vorliegenden schwachen Donorliganden den katalytisch aktiven, koordinativ ungesättigten 14-Elektronen-Palladium(0)-Komplex. Wird das Palladium bereits als Palladium(0)-Komplex eingesetzt, wird die aktive Spezies durch Ligandendissoziation generiert.

Im ersten Reaktionsschritt erfolgt eine oxidative Addition eines Halogenids oder Triflats an den Palladium(0)-Komplex (Schritt A). Nach Koordination des Alkens (Schritt B) erfolgt die Insertion des Olefins in die in Schritt A neu erzeugte Palladium-Kohlenstoff- σ -Bindung. Auf diese als Carbopalladierung bezeichnete *syn*-Addition folgt eine innere Rotation (Schritt C). Die anschließende *syn*-Eliminierung generiert die Doppelbindung des Produkts unter Abspaltung eines Hydridopalladium-Komplexes (Schritt D), der anschließend durch die zugesetzte Base – etwa Triethylamin, Kalium- oder Silbercarbonat – unter Halogenwasserstoffabspaltung zum katalytisch aktiven Palladium(0)-Komplex regeneriert wird (Schritt E). Der Dehydropalladierungsschritt ist reversibel und kann mittels Readdition und erneuter β -Hydrideliminierung zu Doppelbindungsisomerisierung führen. Durch den Einsatz von Silber- oder Thalliumsalzen läßt sich diese Isomerisierung unterdrücken.

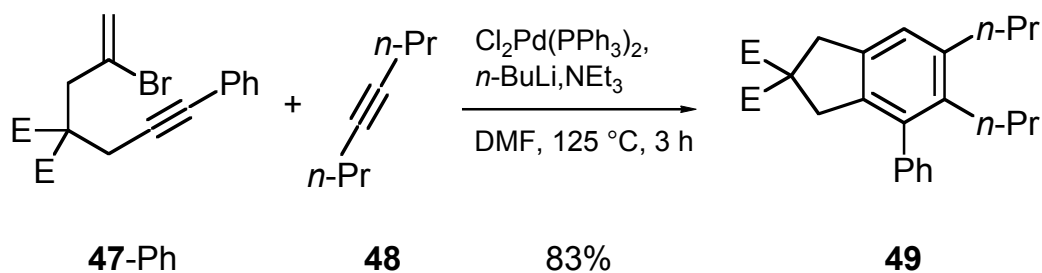
Neuere Untersuchungen von AMATORE und JUTAND lassen darauf schließen, das die eigentliche katalytische Spezies in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysatorsystems variieren kann.^[24] So konnte bewiesen werden, dass beim Einsatz von Palladium(II)acetat nicht der zuvor beschriebene koordinativ ungesättigte 14-Elektronen-Palladium(0)-Komplex sondern unter Assoziation eines freien Acetat-Ions in den anionischen 16-Elektronen Palladium(0)-Komplex übergeht. Dieser tritt nun in Schritt B in den Katalyse-Kreislauf ein und erfährt die oxidative Addition des Halogenids oder Triflats.



Schema 10. Bildung der katalytisch aktiven Spezies aus Pd(OAc)₂ und PPh₃.

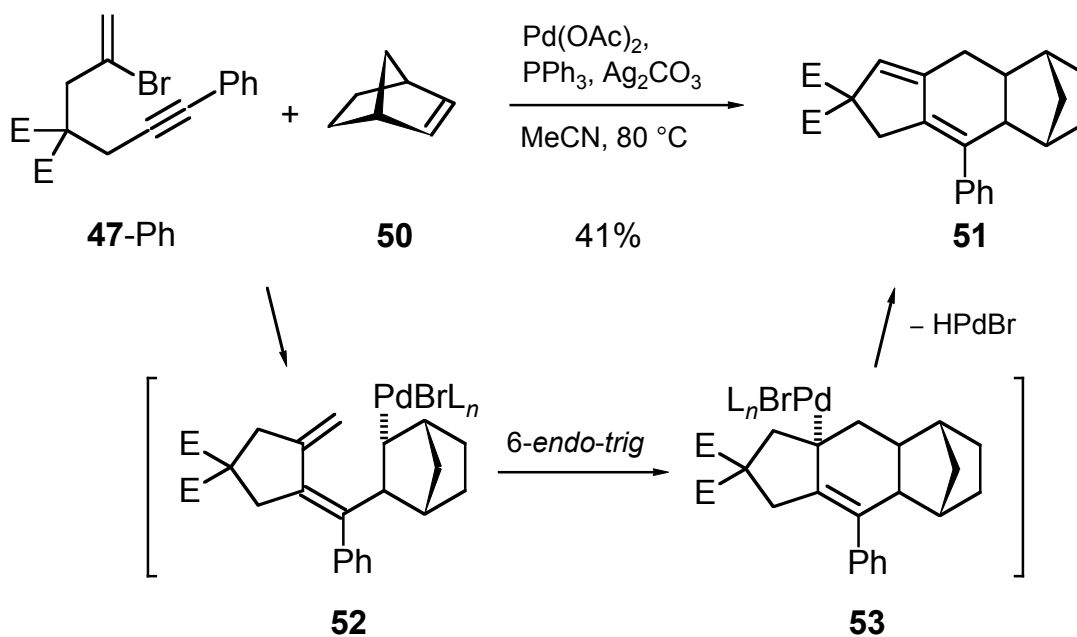
Die Verhinderung einer möglichen, die Heck-Reaktion beendenden β -Hydrideliminierung führt dazu, dass auf den ersten Insertionsschritt weitere Carbopalladierungen erfolgen können. Dies läßt sich durch geeignete Substrate ohne β -ständige Wasserstoffatome oder durch die Verwendung von cyclischen Alkenen, die nicht zu einer inneren Rotation befähigt sind, realisieren. Werden Alkine eingesetzt, können die entstehenden Alkenyl-Palladiumintermediate, die aufgrund kinetischer Kontrolle keine β -Hydrideliminierung unterlaufen können, ebenfalls als Relais für weitere Carbopalladierungen dienen. Schon früh wurde unabhängig voneinander von NEGISHI und DE MEIJERE das Potential einer möglichen Mehrfach-Carbopalladierung erkannt.

NEGISHI konnte zeigen, dass die intramolekulare Heck-Reaktionen von 2-Brom-1,6-eninen zu Palladiumalkenylspezies führt, die sich intramolekular mit verschiedenen Alkinen abfangen lassen. Dabei zeigte sich, dass diese Reaktionskaskaden glatt und in hohen Ausbeuten zu bicyclischen System führen. Enin **47-Ph** konnte durch diese Strategie mit einem Überschuss Di-*n*-propylacetylen (**48**) in 83% Ausbeute in das Indanderivat **49** überführt werden (Schema 11).^[25]



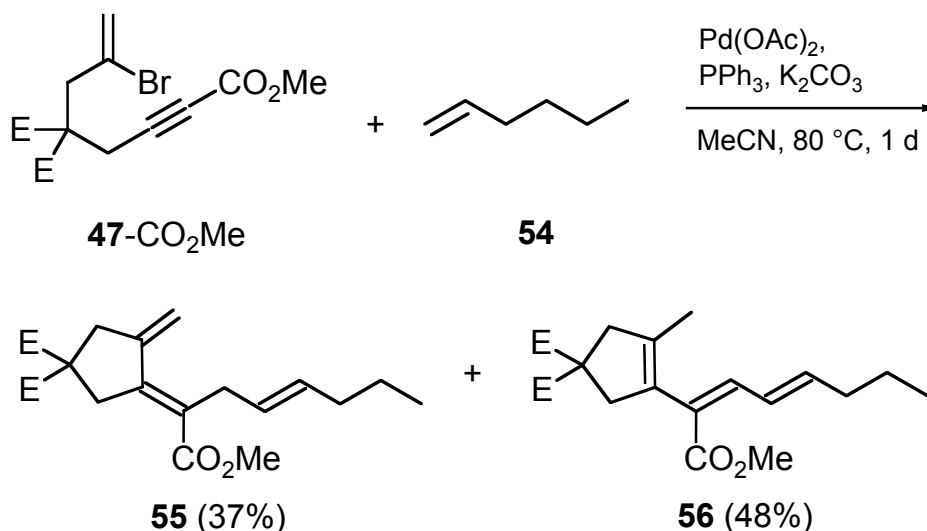
Schema 11. Intra-intermolekulare Heck-Reaktion zwischen einem 2-Brom-1,6-enin und einem Alkin; E = CO₂Et.

HENNIGES gelang es, dieses Konzept auf die intra-intermolekulare Heck-Reaktion von 2-Brom-1,6-eninen mit Alkenen zu erweitern.^[26] Dabei zeigte sich, dass nur Alkene ohne β -ständigen Protonen erfolgreich eingesetzt werden können. Während Umsetzungen mit Styrol und Vinylethern teilweise aromatisierte Systeme lieferten, führte die Reaktion von **47-Ph** mit Norbornen (**50**) glatt zu einem Diensystem **51**. Die Lage der Doppelbindung wird dabei offensichtlich durch eine in den Cyclopentanring stattfindende β -Hydrideliminierung nach einem 6-*endo-trig*-Ringschluss verursacht (Schema 12).



Schema 12. E = CO_2Et .

Im Falle von Alkenen mit allylischen Wasserstoffatomen kommt es dagegen nach Carbopalladierung des Alkens zunächst – vermutlich aufgrund der günstigeren Orientierung der Protonen relativ zum Palladiumrest – zur β -Hydrideliminierung vom Dimethylencyclopentanrest weg zu Produkt **55**. Vermutlich führt eine teilweise Isomerisierung durch einen 1,5-*H*-Shift zum 1,3,5-Hexatrien **56**, das aufgrund der (*E*)-Konfiguration der mittleren Doppelbindung jedoch nicht thermisch elektrocyclisieren kann (Schema 13).



Schema 13. E = CO₂Et.

Aufgrund dieser Resultate schien es von hohem Interesse, das Verhalten von Bicyclopropyliden in der Reaktion mit 2-Brom-1,6-eninen zu untersuchen.

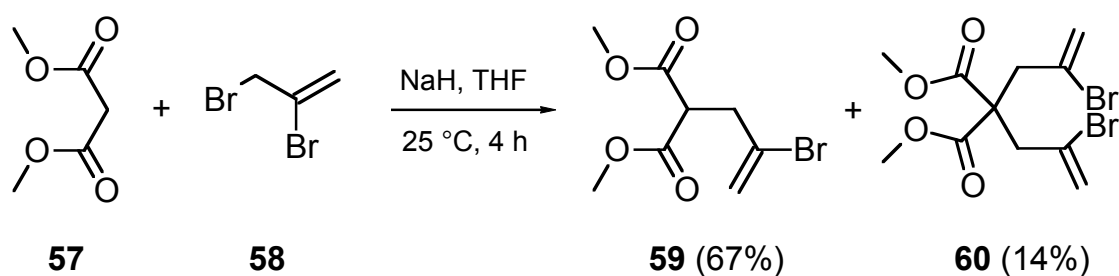
1.2. Palladium-katalysierte Reaktion von 2-Brom-1,6-eninen mit Bicyclopropyliden

1.2.1. Auswahl und Synthese verschiedener 2-Brom-1,6-enine als Cyclisierungsvorläufer

Um die inter-intramolekulare Kaskadenreaktion mit Bicyclopropyliden auszuloten, wurden zunächst verschiedene 2-Brom-1,6-enine als Modellsysteme ausgewählt. Dabei sollten sowohl der sterische Anspruch als auch der elektronische Einfluß am Alkin-Terminus variiert werden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen sollte zusätzlich der Einfluß von Heteroatomen im Vorläufer auf die Cyclisierungsreaktion ermittelt werden. Sowohl vom präparativen Zugang als auch von der späteren NMR-spektroskopischen Auswertung haben sich disubstituierte Malonesterderivate in den letzten Jahren für das Studium palladium-katalysierter Oligocyclisierungen bewährt. Zusätzlich erleichtern die Malonesterseinheiten den zunächst stattfindenden 5-*exo-dig*-Ringschluss durch den sog. Thorpe-Ingold-Effekt, der beide Termini des Cyclisierungsvorläufers näher zusammendrückt.^[27] Aufgrund der möglichen Überlagerung von Signalen der zu erwartenden Cyclopropanringe mit Signalen der Ethoxycarbonylgruppen wurde auf die

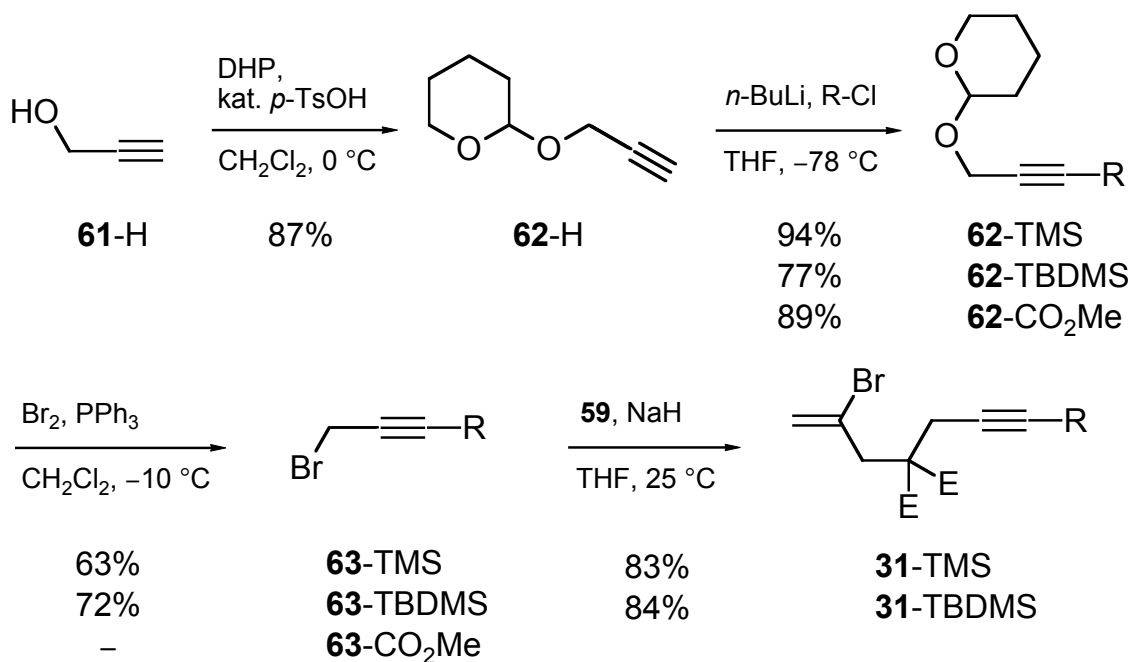
bisherige Verwendung von Malonsäurediethylesterderivaten verzichtet und auf die Dimethylester zurückgegriffen.

Die Synthese erfolgte nach bereits bewährten Verfahren.^[28] So wurde zur Synthese der die Cyclisierung durch oxidative Addition einleitende Bromalken-Starteinheit zunächst Malonsäuredimethylester (**57**) mit Natriumhydrid in THF deprotoniert und das entstandene Malonat mit 2,3-Dibrompropan (**58**) abgefangen. Das immer in kleinen Mengen mitentstehende Dialkylierungsprodukt **60** konnte säulenchromatographisch problemlos abgetrennt werden (Schema 14).



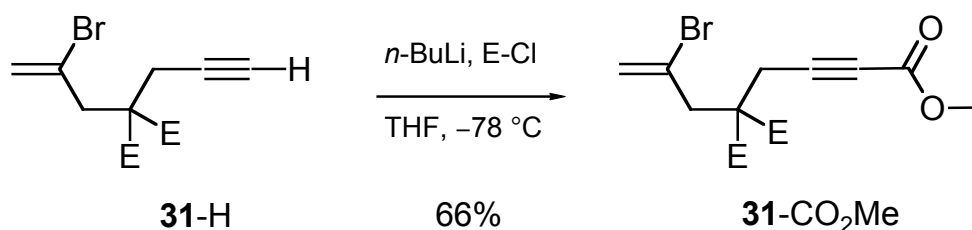
Schema 14.

Zur Synthese der substituierten Alkin-Termini standen zwei Verfahren zur Disposition. Für 2-Brom-1,6-ene, für deren Substituent ein entsprechendes elektrophiles Reagenz zur Verfügung stand, wurde zunächst Propargylalkohol mit 2,3-Dihydropyran geschützt, anschließend mit *n*-Butyllithium in THF deprotoniert und mit dem entsprechenden Elektrophil umgesetzt. Die resultierenden THP-Ether wurden in Dichlormethan bei -10 °C mit Triphenylphosphan-Brom-Addukt zu den korrespondierenden Propargylbromiden umgesetzt und mit diesen das Anion von (2'-Bromallyl)malonsäuredimethylester (**59**) in THF alkyliert (Schema 15).



Schema 15. E = CO₂Me; TMS = Trimethylsilyl, TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

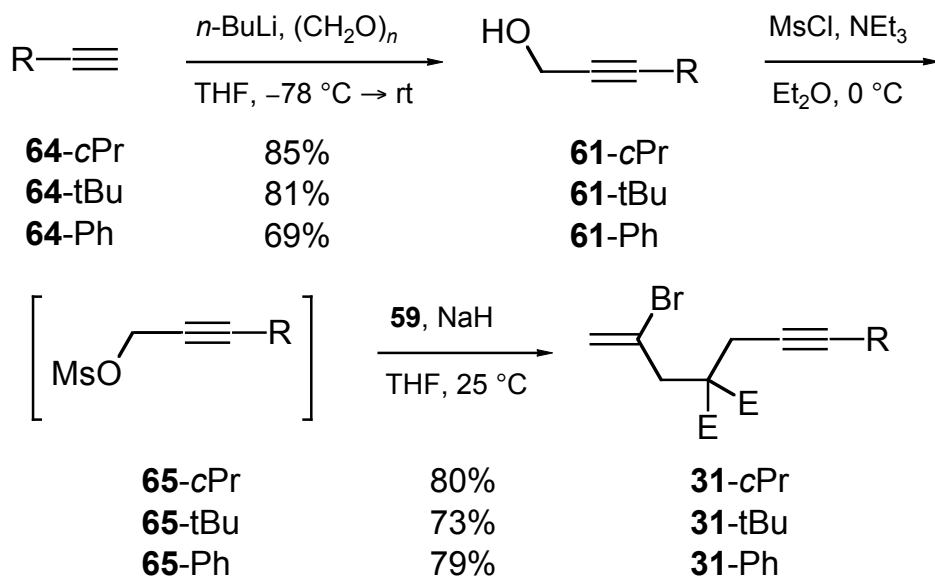
Eine Ausnahme bildete die Synthese von **31-CO₂Me**. Da sich die Bromierung des entsprechenden THP-Ethers als nicht durchführbar erwies, wurde das durch Deprotonierung von 2-(2'-Bromallyl)-2-(2''-propinyl)malonsäuredimethylester (**31-H**) mit *n*-Butyllithium in THF bei -78 °C gewonnene Lithiumacetylid direkt mit Chlorameisensäuremethylester umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung ergab sich **31-CO₂Me** in 66% Ausbeute (Schema 16).



Schema 16. E = CO₂Me.

Alle weiteren Vorläufer wurden aus den korrespondierenden terminalen Alkinen synthetisiert, die zuvor nach Literaturangaben hergestellt wurden. Das entsprechende Alkin wurde dazu in THF bei -78 °C mit *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend durch Abfang mit Paraformaldehyd in den entsprechenden Propargylalkohol mit Ausbeuten von 69–85% transformiert.

Die Propargylalkohole wurden anschließend mit Mesylchlorid in etherischer Lösung in der Gegenwart von 2 Äquivalenten Triethylamin in die labilen Mesylate überführt, die unmittelbar nach Filtration der Reaktionslösung und destillativem Entfernen des Lösungsmittels mit zuvor durch Natriumhydrid in THF deprotoniertem **59** umgesetzt wurden. Die anfallenden disubstituierten Malonesterderivate konnten anschließend säulenchromatographisch problemlos gereinigt werden (Schema 17).



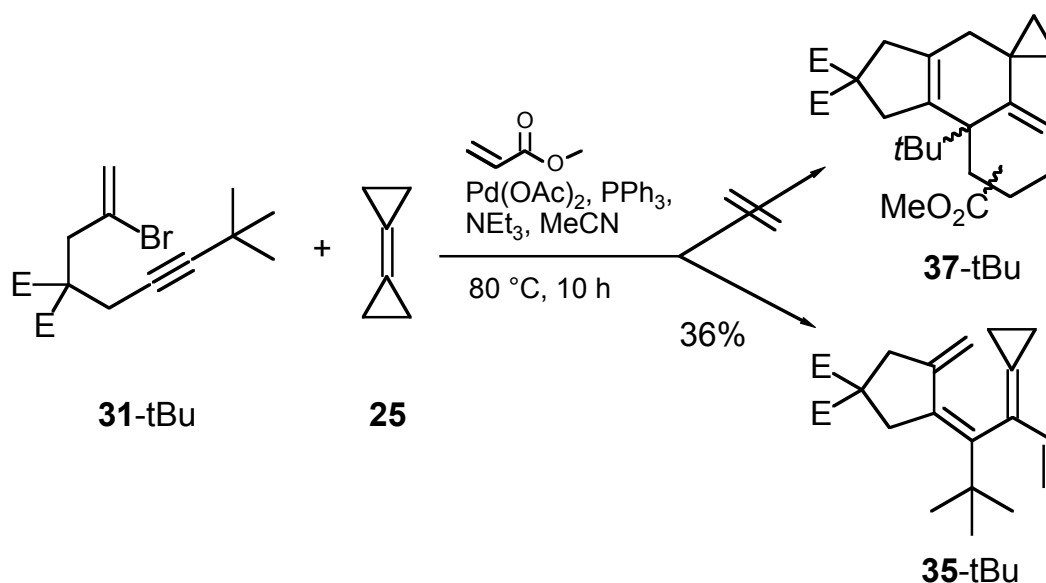
Schema 17. Kupplung von (2'-Bromallyl)malonsäuredimethylester mit *in situ* hergestellten Mesylaten; E = CO₂Me; cPr = Cyclopropyl, tBu = *tert*-Butyl, Ph = Phenyl.

Neben Vorläufern mit reiner Kohlenstoff-Kette sollten auch heteroatom-haltige 2-Brom-1,6-enine, die zu entsprechenden heterocyclischen Derivaten umgesetzt werden können, mit in die Untersuchungen einbezogen werden.

Für den Aufbau von sauerstoffhaltigen Vorläufern, die in einer Cyclisierungsreaktion zu Tetrahydrofuran-Derivaten führen sollten, erwies es sich am sinnvollsten, die zuvor hergestellten Propargylalkohole mit 2,3-Dibrompropen (**58**) am Sauerstoff basisch zu alkylieren. Für diese Reaktion existieren zahlreiche Varianten; aufgrund früherer Erfahrung kam hier die zweiphasige Reaktionsführung (Dichlormethan/wässrige NaOH) mit Cetyltrimethylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator zum Einsatz. Zwei Vorläufer mit einer Phenyl- bzw. einer TBDMS-Gruppe am Alkinterminus wurden auf diese Weise **66-Ph** in 69% und **66-TBDMS** in 77% Ausbeute synthetisiert (Schema 18).

1.2.2. Palladium-katalysierte Reaktion der Vorläufer mit Bicyclopropylden

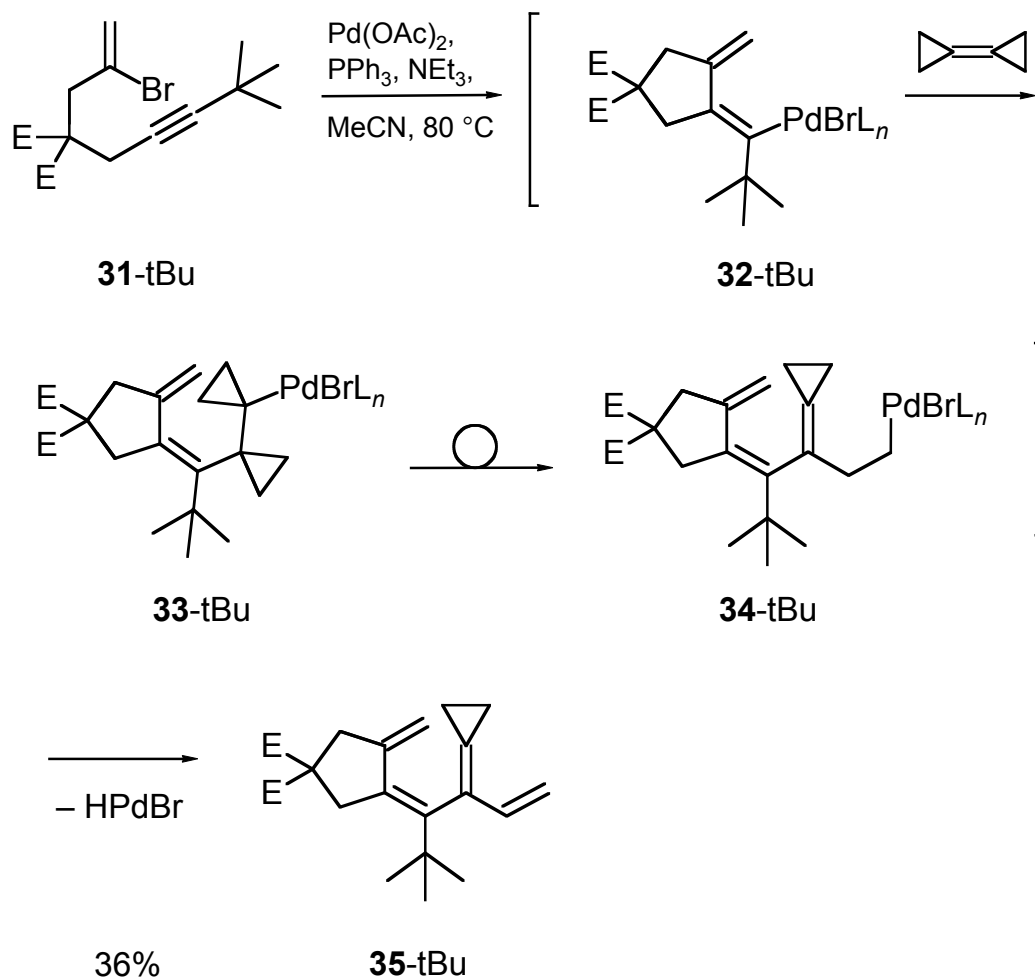
Um die geplante Domino-Heck-Diels-Alder Reaktion zu realisieren, wurde zunächst das 2-Brom-1,6-enin **31-tBu** unter bereits erprobten Bedingungen mit Bicyclopropylden (**25**) und Methylacrylat in Acetonitril 10 h lang umgesetzt. Dabei zeigte sich nach der Aufarbeitung, dass der erwartete Polycyclus **37-tBu** nicht das Produkt der hier abgelaufenen Dominoreaktion war.



Schema 20. Umsetzung von **31-tBu**; E = CO_2Me .

Das Spektrum der isolierten Verbindung wies im ^1H -Spektrum im Doppelbindungsbereich bei 6.48 (dd), 5.06 (d) und 4.97 ppm (d) die typischen Signale einer unsubstituierten Vinylgruppe auf, zwei weitere breite Singulets bei 4.77 und 5.10 ppm deuteten auf eine terminale Methylengruppierung hin. Da lediglich ein Methoxy-Signal sichtbar war und dieses nur für 6 Protonen integrierte, konnte darauf geschlossen werden, dass der Acrylsäuremethylester nicht in das Molekül inkorporiert worden war. Die Cyclopropylprotonen bildeten um 1.05 ppm herum ein breites symmetrisches Multiplett, das eher auf eine Methylencyclopropaneinheit hinwies, nicht jedoch auf die normalerweise schärferen und stärker hochfeldverschobenen Signale von 1,1-disubstituierten Cyclopropanringen. Anhand des ^{13}C -Spektrum konnten 8 Doppelbindungskohlenstoffe nachgewiesen werden; insgesamt konnten 19 Signale erfasst werden, was, die Synchronizität der drei Methylgruppen des *tert*-Butyl-Substituenten berücksichtigend, mit 22 Kohlenstoffatomen insgesamt korrespondiert. Aufgrund der

schon in Schema 6 angestellten mechanistischer Überlegungen konnte daher die Struktur des kreuzkonjugierten Tetraens **35-tBu** postuliert werden. Demnach wird die durch die intramolekulare Carbopalladierung hervorgegangene Alkenylpalladiumspezies **32-tBu** tatsächlich von Bicyclopropyliden abgefangen und die erwartete Sequenz aus Umlagerung und β -Hydrideliminierung führt zum – ursprünglich nur als Intermediat postuliertem – Tetraen **35-tBu** (Schema 21)



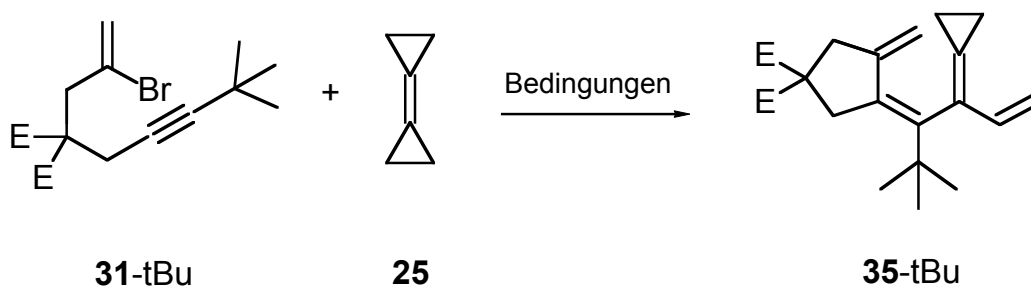
Schema 21. Möglicher Mechanismus zur Bildung von **35-tBu**; E = CO_2Me .

Untermauert wurde die Struktur durch das Massenspektrum, das einen Molpeak bei 344 aufwies, was der Summe der molaren Massen von Vorläufer und einem Molekül Bicyclopropyliden abzüglich Bromwasserstoff entspricht. Offensichtlich genügte die Reaktionstemperatur weder um eine 6π -Elektrocyclisierung herbeizuführen, noch um eine Diels-Alder Reaktion des Methylacrylates mit **35-tBu** zu ermöglichen. Ein Kontrollversuch ohne Methylacrylat lieferte ebenfalls nach 8 h das kreuzkonjugierte Tetraen in 41% Ausbeute.

1.2.2.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Zwar war **35-tBu** auch in der ursprünglichen Syntheseplanung als zu durchlaufendes Intermediat postuliert worden, jedoch wurde nicht mit seiner möglichen Isolierung gerechnet. Umso lohnenswerter erschien es, die Struktur und Reaktivität des überraschend stabilen Tetraens näher zu untersuchen. Dazu sollten zunächst die optimalen Reaktionsbedingungen zu dessen Zugang entwickelt werden.

Zunächst wurde das Katalysatorsystem variiert. Neben den bereits erprobten System aus Pd(OAc)₂, PPh₃ und NEt₃ wurde bei gleicher Base Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium als alternative Palladium(0)-Quelle eingesetzt. Die Reaktion wurde weiterhin unter „Jefferey“-Bedingungen erprobt, bei denen ein Phasentransferkatalysator neben einem anorganischen Feststoffbase verwendet wird. Schließlich wurden die bei Oligocyclisierungen häufig verwendeten inhomogenen Katalysatorsysteme aus Palladiumacetat, Triphenylphosphan und Kaliumcarbonat bzw. Silbercarbonat eingesetzt. Letzteres verhindert in vielen Beispielen eine Isomerisierung von gebildeten Doppelbindungssystemen.^[30]



Schema 22. E = CO₂Me.

Die dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle erwies sich während dieser Untersuchung als trügerisch. So ließ sich ein dem Cyclisierungsvorläufer im R_f -Wert identischen Spot bis über 8 h nach Reaktionsbeginn nachweisen, jedoch zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen einer Serie von im Stundentakt abgebrochenen Reaktionsansätzen, dass bereits nach 5 h das komplette Edukt umgesetzt wurde; die daraufhin verkürzten Reaktionszeiten führten zu leicht erhöhten Ausbeuten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Optimierung der Reaktionsbedingungen.

Eintrag	Bedingungen	Ausbeute (%)
A	Pd(OAc) ₂ (10 mol%), PPh ₃ (30 mol%), NEt ₃ (2 Äquiv.), MeCN, 80 °C, 5 h.	45
B	Pd(PPh ₃) ₄ (10 mol%), NEt ₃ (2 Äquiv.), MeCN, 80 °C, 6 h.	36
C	Pd(OAc) ₂ (10 mol%), PPh ₃ (30 mol%), Et ₄ NBr (1 Äquiv.), K ₂ CO ₃ (2 Äquiv.), MeCN, 80 °C, 5 h.	33
D	Pd(OAc) ₂ (10 mol%), PPh ₃ (30 mol%), K ₂ CO ₃ (2 Äquiv.), MeCN, 80 °C, 5 h.	66
E	Pd(OAc) ₂ (10 mol%), PPh ₃ (30 mol%), Ag ₂ CO ₃ (2 Äquiv.), MeCN, 80 °C, 5 h.	41

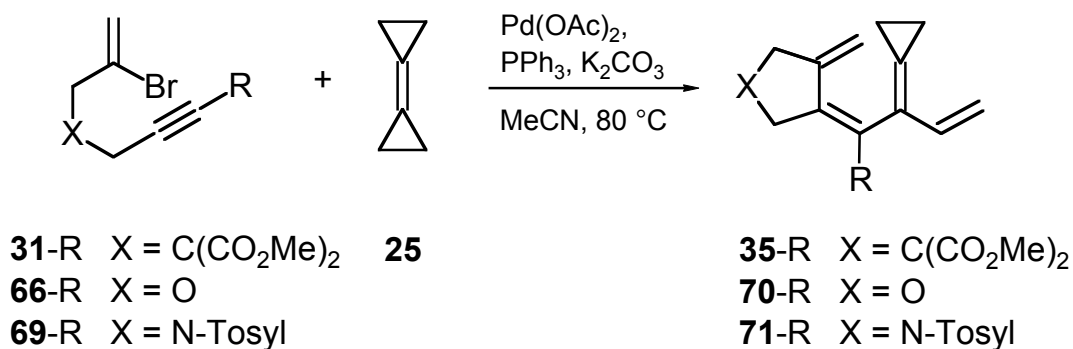
Als zweiter wesentlicher Faktor wurde die Konzentration von Bicyclopropyliden in der Reaktionslösung angesehen. Die sich eher an Ansätzen für komplett intramolekulare Oligocyclisierungen orientierende Konzentration von 1 mmol Vorläufer in 10 ml Lösungsmittel mit den bereits von BRÄSE eingeführten – und der langsamen Isomerisierung von **25** unter Palladiumkatalyse Rechnung tragenden – zwei Äquivalenten Bicyclopropyliden erwies sich bereits als optimal.^[31] Die von NÜSKE eingeführte hochkonzentrierte Reaktionführung bei der Kupplung von Arylhalogeniden mit **25** führte im hier untersuchten Fall zu starker Polymerbildung.^[32] Sowohl niedrigere Volumina an Lösungsmittel als auch erhöhte Anzahl an Äquivalenten von zugesetztem Bicyclopropyliden (**25**) verminderten daher die Ausbeute. Da es sich bei der Reaktion um ein intra-intermolekulare Kaskade handelt, könnte es durch eine zu hohe Konzentration von **25** nach der oxidativen Addition der 2-Bromallyl-Gruppierung zu einer Konkurrenzreaktion von intermolekularen Carbopalladierung gegenüber der gewünschten intramolekularen 5-*exo-dig*-Cyclisierung kommen. Als weiterer Aspekt könnte auch die Mehrfachkupplung von **25** auftreten, ein Prozess, der in anderem Zusammenhang bereits von VON SEEBACH beschrieben wurde.^[33]

Tabelle 2. Einfluss der Konzentration auf die Cyclisierung von **31-tBu**. Bedingungen: 1 mmol Substrat, Pd(OAc)₂ (10 mol%), PPh₃ (30 mol%), K₂CO₃ (2 Äquiv.), MeCN, 80 °C, 5 h.

Eintrag	Äquivalente	Lösungsmittel (ml)	Ausbeute (%)
Bicyclopropyliden (25)			
A	1	10	39
B	2	10	66
C	4	10	51
D	2	20	47
E	2	1	11

1.2.2.2. Synthese der Tetraene

Gemäß dem entwickelten Protokoll wurde nun begonnen, verschiedene Vorläufer **31-R**, **66-R** und **69-R** palladium-katalysiert mit Bicyclopropyliden umzusetzen.



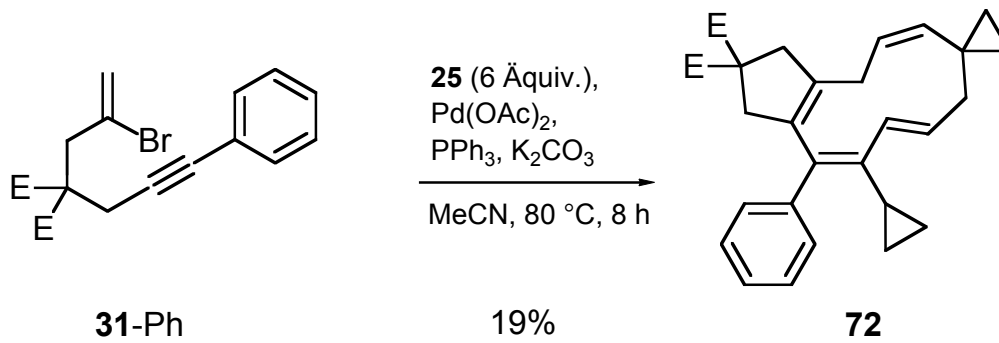
Schema 23.

Tabelle 3. Cyclisierungen zu kreuzkonjugierten Tetraenen.

Edukt	R	X	Reaktionszeit (h)	Produkt	Ausbeute (%)
31-tBu	<i>tert</i> -Butyl	C(CO ₂ Me) ₂	5	35-tBu	66
31-Ph	Phenyl	C(CO ₂ Me) ₂	5	35-Ph	38
31-TBDMS	TBDMS	C(CO ₂ Me) ₂	4	35-TBDMS	71
66-Ph	Phenyl	O	5	70-Ph	34
66-TBDMS	TBDMS	O	4	70-TBDMS	54
69-Ph	Phenyl	N-Tosyl	5	71-Ph	35
69-TBDMS	TBDMS	N-Tosyl	4	71-TBDMS	41

Die Cyclisierungen von **31-tBu** und **31-TBDMS** führten in guten 66% und 71% Ausbeuten zu den analogen Tetraenen. Im Falle des cyclopropyl- und des methoxycarbonylsubstituierten Vorläufers gelang die Cyclisierung nur bedingt. Im ersteren Fall konnte eine stark verunreinigte Fraktion von **35-cPr** isoliert werden, in denen alle Signale der Tetraens nachgewiesen werden konnten, dessen weitere Reinigung aber misslang. Im zweiten Fall lag ein derartig komplexes Reaktionsgemisch vor, dass eine Produktbildung nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte.

Bei der Cyclisierung von **31-Ph** konnte nach der Aufreinigung ein nicht abtrennbares Nebenprodukt festgestellt werden. Anhand der aus dem gemeinsamen DCI-Massenspektrums gewonnenen Molmasse zeigte sich, dass die neben dem Tetraen vorliegende Verbindung offensichtlich das Produkt der Reaktion von **31-Ph** mit zwei Äquivalenten Bicyclopropylen darstellte. Da eine säulenchromatographische Trennung sich als nicht möglich herausstellte, wurde versucht eine Mehrfachinsertion von BCP zu forcieren, indem **31-Ph** mit 6 Äquivalenten Bicyclopropylen 8 h lang bei 80 °C umgesetzt wurde. Tatsächlich konnte auf diese Weise eine zur Strukturaufklärung geeignete Probe des möglichen Zweifachinsertionsproduktes als Reinsubstanz gewonnen werden, allerdings in enttäuschender Ausbeute von 19% (Schema 24).



Schema 24. Cyclisierung von **31-Ph** unter modifizierten Bedingungen; E = CO₂Me.

Zur Strukturaufkl\u00e4rung wurden H-H- und C-H-Korrelationspektren sowie ein HMBC- (Heteronuclear Multiple Bond Connectivities)-Spektrum herangezogen,^[34] in dem die ³J-C-H-Kopplungen verfolgt werden k\u00f6nnen. Ausgehend vom quart\u00e4ren Kohlenstoff bei 29.2 ppm lie\u00dfen sich anhand des COSY-Spektrums die Konnektivit\u00e4ten zwischen den aliphatischen Protonen und dem Doppelbindungsbereich gut verfolgen. Mittels der ³J-H-H-Kopplungen der Doppelbindungen lie\u00dfen sich ebenfalls deren *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration festlegen. Die Korrelation der CH- und CH₂-Einheiten mit den quart\u00e4ren Kohlenstoffen konnte mittels HMBC-Kopplungen gut identifiziert werden. Nach mehrfacher \u00dcberpr\u00fcfung der Daten gelangte man so zur Struktur **72**.

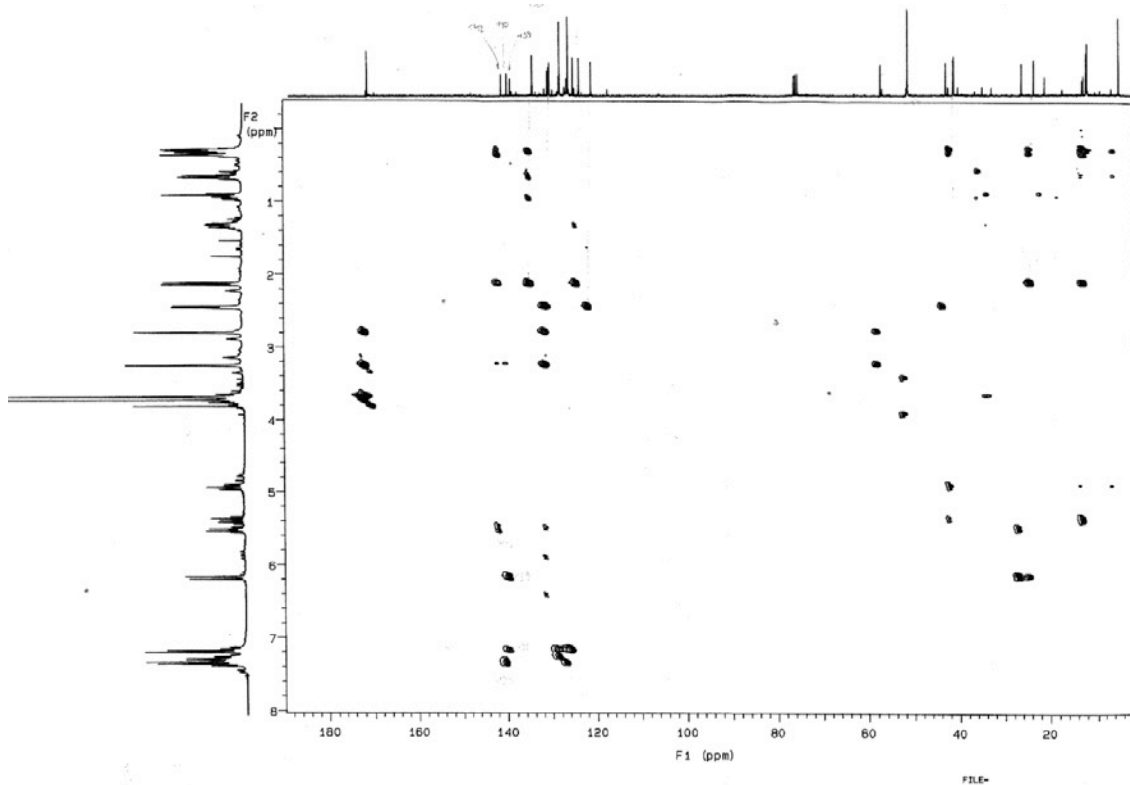
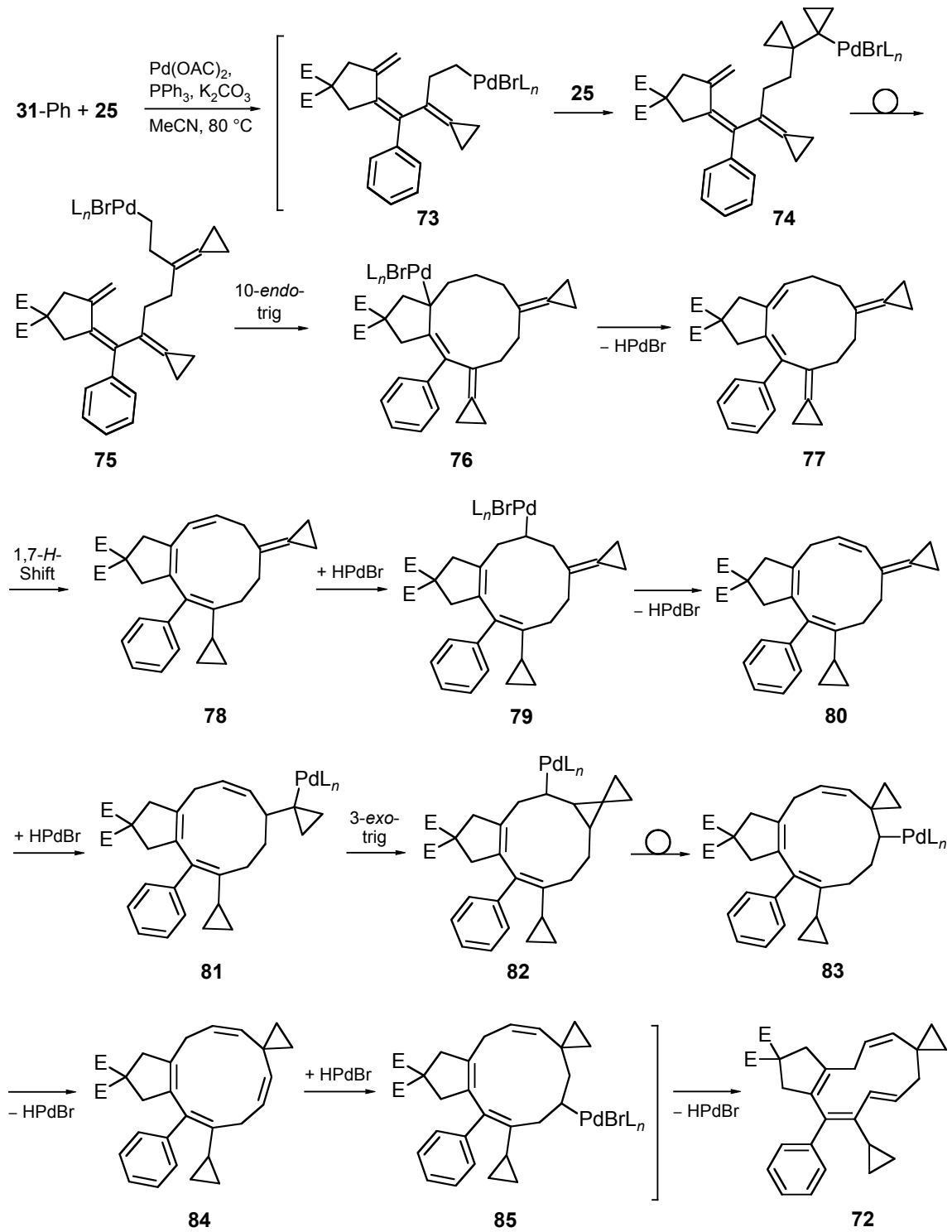


Abb. 1. HMBC-Spektrum von **72**.

Die Bildung von **72** lässt sich dabei wie folgt rationalisieren: Zunächst wird nach intramolekularer Cyclisierung von **31-Ph** ein Molekül Bicyclopropyliden carbopalladiert; nach Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung ergibt sich das vom Typ bereits bekannte Intermediat **73**. Anstatt nun eine β -Hydrideliminierung zu unterlaufen, carbopalladiert **73** ein weiteres Molekül **25**. Die unmittelbar folgende Umlagerung liefert den σ -Palladiumkomplex **75**, der in Sinne eines 10-*exo-trig*-Ringschlusses und anschließend unter HPdBr-Abspaltung zum Bicyclus **77** weiterreagiert. **77** ist aufgrund seiner zwei exocyclischen Methylencyclopropangruppen eine hochgespannte Verbindung, die zum Abbau von Spannungsenergie zunächst einen palladiumvermittelten 1,7-*H*-Shift zum Isomer **78** unterläuft. Eine weitere Readdition/Elimierung der Hydridopalladiumspezies liefert **80** mit zwei jeweils konjugierten Diensystemen. Eine Addition von HPdBr an die spannungsreichste Doppelbindung im Molekül liefert den σ -Palladiumkomplex **81**, der im Sinne eines 3-*exo-trig*-Ringschlusses das Spirocyclopropanderivat **82** liefert. Statt der soeben gebildeten proximalen Bindung des Dreiringes öffnet sich nun in der folgenden Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung die distale Einfachbindung, was netto zu einer Ringerweiterung um ein Kohlenstoffatom führt. β -Hydrideliminierung führt zum Elfring **84**, erneute Sequenz von Readdition/Elimierung der Hydridopalladiumspezies liefert schließlich das Produkt **72**.



Schema 25. Möglicher Mechanismus zu Bildung von **72**; E = CO₂Me.

Sowohl die sauerstoff- als auch die stickstoffhaltigen Vorläufer cyclisierten nur in mäßigen Ausbeuten. In beiden phenylsubstituierten Fällen konnte im Gegensatz zum Vorläufer **31**-Ph kein Tricyclus von Typ **72** isoliert werden. Zwar wurde ausgehend von **66**-Ph eine zweite Fraktion isoliert, doch erwies sich diese als Gemisch mehrerer Isomere. Auf eine zu **72** analoge Verbindung konnte dabei nicht geschlossen werden.

1.2.2.3. *Strukturuntersuchungen am Tetraen 35-TBDMS*

Die überraschende Stabilität einiger Tetraene erforderte weitere Untersuchungen. So konnten sie einige Stunden bei Zimmertemperatur gelagert werden, ohne dass Zersetzungsspuren nachzuweisen waren. Ebenso konnten sie in Lösung über Tage im Eisfach gelagert werden. Sie zeigten sich jedoch als sehr oxidationsempfindlich gegenüber Luftauerstoff. Monooxydierte Spezies lassen sich dabei teilweise anhand der Massenspektren nachweisen. Diese Oxidationsempfindlichkeit wurde bereits für andere Allylidencyclopropane beschrieben.

Ein Erklärungsansatz für die Stabilität könnte sich aus der Konformation des Tetraens ableiten, die auch von Interesse für eine Abschätzung möglicher Folgereaktionen ist. Zum einen verfügt **35**-TBDMS über eine konjugierte 1,3,5-Hexatrien-Einheit, zum anderen bildet die Allylidencyclopropan-Gruppierung zusammen mit der benachbarten *exo*-Methylen-Gruppe des Cyclopentanringes eine [3]-Dendralen-Substruktur aus. Letztere sind bereits gut untersucht und zeigen aus sterischen Gründen eine Verdrillung einer Doppelbindung aus der von den anderen beiden konjugierten Doppelbindungen definierten Ebene heraus.^[35]

Zur Orientierung wurde daher das energetische Minimum der Konformation von **35**-TBDMS mittels einer Kraftfeldberechnung (MM2) ermittelt. Es zeigt sich, dass der Diederwinkel, der von den Atomen der C3-C1'-Methylengruppierung und der Cyclopropylidengruppierung an C2' eingeschlossen wird, mit 87° fast orthogonal ist. Dadurch sind die zwei konjugierten Diensysteme maximal voneinander getrennt.

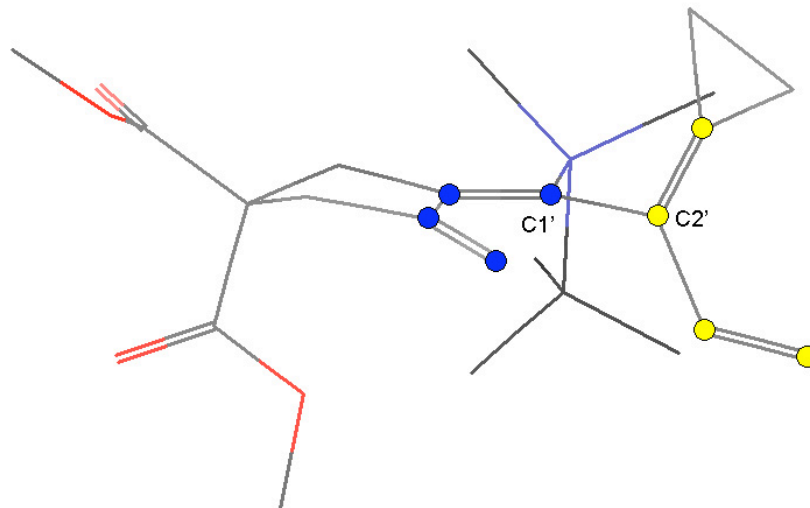


Abb. 2. MM2-berechnetes energetisches Minimum der Konformation von **35**-TBDMS; die Dien-Systeme sind zur Verdeutlichung hervorgehoben.

Das das Molekül eher als „doppeltes“ Dien und weniger als Hexatrien mit aus der Trienebene herausragender Vinylgruppe vorliegt, konnte durch ein UV-Spektrum von **35**-TBDMS gestützt werden. Es zeigt ein Absorptionsmaximum bei 240 nm, was klar auf ein mehrfach alkyliertes Dien-System hinweist im Vergleich zu einem erwarteten Maximum von mindestens 260 nm für ein 1,3,5-Hexatrien. Um die errechnete orthogonale Konformation des Tetraens auch NMR-spektroskopisch zu belegen, wurde ein 2D-NOESY-Spektrum angefertigt. Mit dessen Hilfe sollten sich bei „Verdrillung“ des Moleküls im günstigsten Fall eindeutige Resonanzen der Vinylgruppe mit den Protonensignalen des einen Halbraums des Cyclopentanringes nachweisen lassen, während der Cyclopropanring mit dem anderen Halbraum korrelieren sollte.

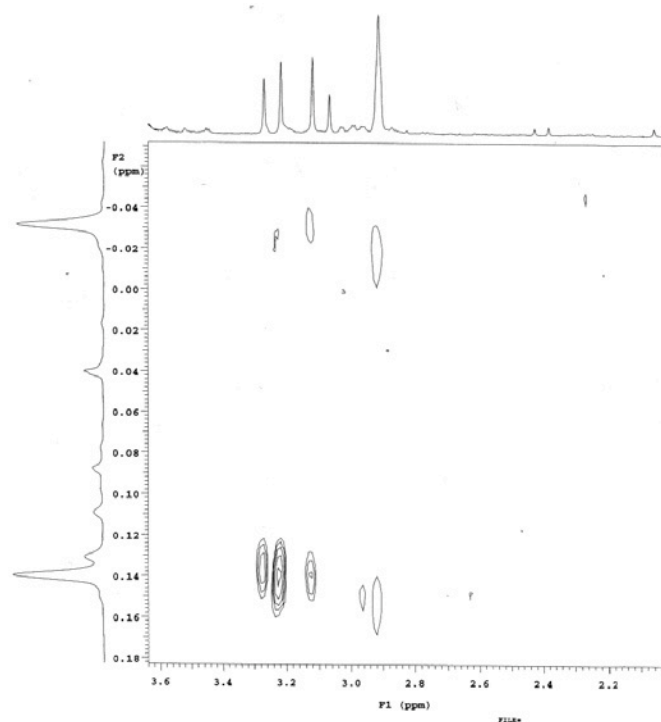


Abb. 3. 2D-NOESY von **35**-TBDMS.

Überraschenderweise lassen sich im Spektrum nur einige schwache Raumkopplungen nachweisen. Als stärkste Resonanz korrelieren die beiden Methyl-Signale der TBDMS-Gruppe unterschiedlich stark mit sowohl dem AB-System bei 3.4 ppm, als auch mit den vinylichen Protonen, was aber auch zwanglos mit einer eingeschränkten Rotation um die Kohlenstoff-Silizium-Bindung erklärt werden kann. Da keine statische Position für die anderen Gruppen im Moleküle angenommen werden darf, scheinen also zu viele weitere Rotationsfreiheitsgrade im Molekül vorzuliegen, als das man von einem NOESY – das letztlich nur einen Nachweis der mittleren räumlichen Kopplung aller Strukturelemente darstellt – auf eine bevorzugte Konformation schließen kann, selbst wenn diese für die C1'-C2'-Bindungsachse vorliegt.

Die berechnete Konformation lässt ebenfalls die Frage zu, ob **35**-TBDMS chiral ist. Die „Verdrillung“ des Moleküls um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erzeugt ein axial-chirales Element im Molekül, das zur einer axialen Chiralität des Moleküls führen kann, wenn die freie Rotation um die C1'-C2'-Achse nicht möglich ist. Dieses Phänomen wird als Atropisomerie bezeichnet und ist beispielsweise für viele Biphenyle nachgewiesen worden.^[36] Zum Nachweis eventueller Chiralität wurde eine Lösung von **35**-TBDMS in CDCl₃ mit 0.5, 1 und 2 Äquivalenten Eu(pin)₃ als chiralem Shiftreagenz versetzt.

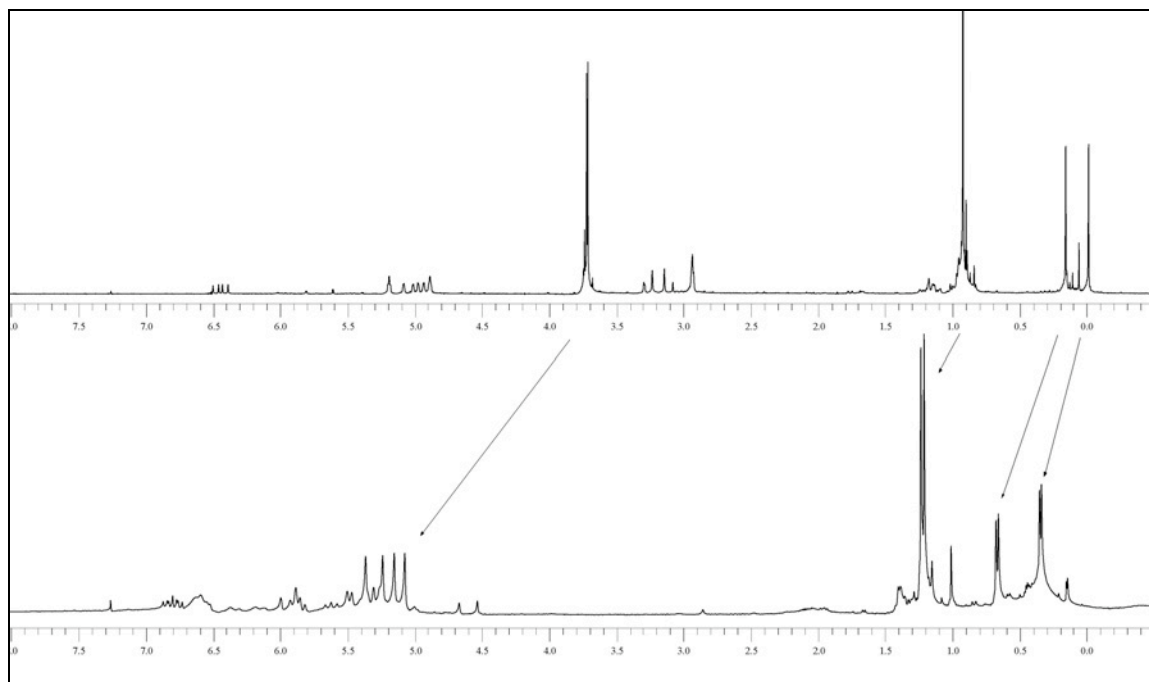


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektren von **35**-TBDMS ohne und mit 1 Äquiv. Shiftreagenz.

Dabei kam es in allen Fällen zu einer Aufspaltung der Signalsätze des Tetraens. Dies kann zugunsten einer inherenten Chiralität von **35**-TBDMS gewertet werden. Dass die Koordination des Shiftreagenzes an **35**-TBDMS zu einer Signalaufspaltung führt, könnte jedoch noch einen weiteren Grund haben. Als mögliche Koordinationsstelle kommen nur Methoxycarbonylgruppen der Malonesterinheit in Frage. Da 2,2-disubstituierte Malonesterderivate prochiral sind, könnte die Koordination an einer Methoxycarbonylgruppe prinzipiell ein stereogenes Zentrum am zentralen Kohlenstoff der Malonesterinheit hervorrufen. Diesbezüglich konnten keine vergleichbaren Ergebnisse in der chemischen Literatur gefunden werden. Ein Kontrollversuch mit **70**-TBDMS als Koordinationspartner zeigte jedoch analoge Signalaufspaltungen, so dass die vermutete Chiralität zwar bestärkt, aber nicht endgültig bewiesen werden konnte. Ein Nachweis von Enantiomeren mittels chiraler HPLC führte zu keinem positiven Ergebnis, kann jedoch nicht als Ausschlussgrund für eine mögliche Chiralität erachtet werden.

1.2.3. Umsetzung der Tetraene in Cycloadditionsreaktionen

Der Eingangsversuch hatte ergeben, dass Methylacrylat bei 80 °C nicht mit dem Tetraen **35-tBu** reagierte. Es wurde daher beschlossen, die nun gewonnenen Tetraene separat mit verschiedenen Dienophilen umzusetzen, um ihre Reaktivität zu studieren und eine mögliche Folgechemie zu entwickeln. Reaktionstemperaturen oberhalb von 100 °C sollten dabei vermieden werden, um nicht eine mögliche 6π -Elektrocyclisierung des Triensystems als Konkurrenzreaktion zu forcieren (vgl. Kapitel 1.3.1). Als Substrate wurden die in relativ hohen Ausbeuten zugänglichen und auch stabileren Tetraene **35-tBu** und **35-TBDMS** ausgewählt.

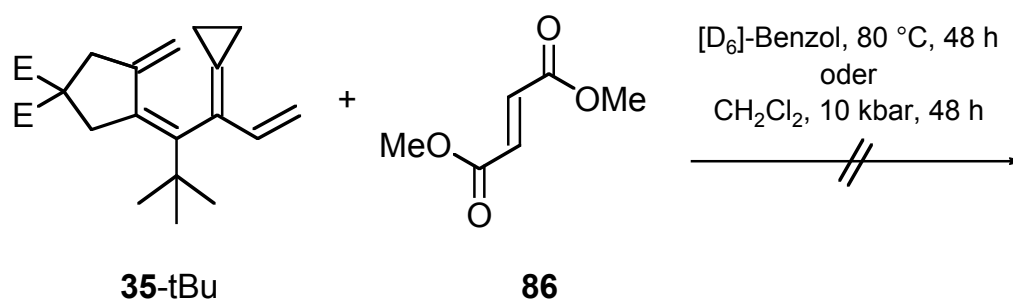
1.2.3.1. Diels-Alder-Reaktionen

Die Diels-Alder Reaktion hat sich seit ihrer Entdeckung 1928 zu einer der wertvollsten Synthesemethoden entwickelt.^[37] Als eine der sicherlich bestuntersuchtsten Reaktionen kann sie unter atomökonomischen Gesichtspunkten auch zu den effizientesten Reaktionen gezählt werden.^[38] Anhand der von WOODWARD und HOFFMANN verfassten Regeln zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie lassen sich die für die pericyclische Diels-Alder Reaktion beobachteten Regio- und Stereoselektivitäten begründen,^[39] die Grenzorbital-Theorie von FUKUI ergänzt die Planbarkeit dieser [4+2]-Cycloaddition durch Aussagen über Reaktivität und Selektivität.^[40]

Vom synthetischen Standpunkt aus wichtig sind die weitestgehende Unempfindlichkeit gegenüber Lösungsmiteleinflüssen (die für alle pericyclischen Reaktionen gilt), die Beschleunigung durch hohen Druck, die mit den negativen Aktivierungsvolumen begründet werden kann, und die Beeinflussbarkeit durch Lewisäure-Katalysatoren (die sich durch die Grenzorbital-Theorie erklären lässt). Besonders attraktiv für den Aufbau von Kaskadenreaktionen macht sie die gute Kombinierbarkeit mit palladium-katalysierten Reaktionen, in denen durch den Metallkatalysator ein Dien-System generiert wird, das *in situ* mit einem präsenten Dienophil intra- oder intermolekular abgefangen werden kann.

Da sich Acrylsäuremethylester bereits in der Eingangsreaktion als unreaktiv erwiesen hatte, wurde zur erfolgreichen Durchführung einer Diels-Alder Reaktion an einem Tetraen

zunächst auf den beidseitig mit Methoxycarbonylgruppen aktivierten Fumarsäuredimethylester (**86**) als Dienophil zurückgegriffen. Die Umsetzung bei 80 °C in [D₆]-Benzol wurde über einen Zeitraum von 48 h in Zeitabständen von 4–12 h NMR-spektroskopisch überwacht. Dabei konnte auch nach Ablauf der Zeit keinerlei Produktbildung beobachtet werden. Da die Diels-Alder-Reaktion ein stark negatives Aktivierungsvolumen aufweist und daher durch die Applikation von hohem Druck begünstigt wird, wurde versucht, Tetraen **35**-tBu unter 10 kbar Druck in CH₂Cl₂ mit **86** umzusetzen. Auch hier konnte außer den beiden Edukten keine weiteren entstandenen Verbindungen nachgewiesen werden (Schema 26).

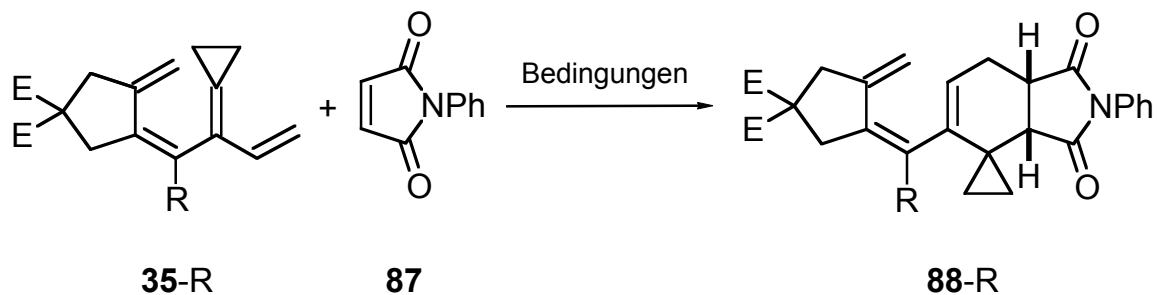


Schema 26.

Die Reaktionsträgheit von Fumarsäuredimethylester überraschte. Während andere Allylidencyclopropane mit Acrylat bereits bereitwillig Reaktionen eingingen, konnte im hier untersuchten Fall selbst die aktive Doppelbindung des *trans*-ständigen Ethendicarbonsäureesters nicht addiert werden. Aus sterischen Gründen sind *cis*-ständige Ethendicarbonsäurederivate zumeist noch reaktiver. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, fiel die Wahl auf *N*-Phenylmaleimid, da seine Diels-Alder-Produkte häufig gut kristallisierende Feststoffe sind, die ggf. eine spätere Röntgenstrukturanalyse ermöglichen sollten.

Die Umsetzung von **35**-tBu und **35**-TBDMS mit **87** bei 80 °C in Benzol lieferte in 48% bzw. 41% die korrespondierenden Hexahydroisindoldione als farblose Öle. Dabei lagen die Produkte nicht als Atropisomere vor. Dies lässt darauf schließen, dass entweder die Edukte achiral sind (sich somit keine Diastereomere ausbilden können), oder dass während der Diels-Alder-Reaktion das *N*-Phenylmaleimid aus sterischen Gründen nur aus einer Vorzugsrichtung das Allylidencyclopropan angreifen kann. Letzteres ist aufgrund der sterischen Umgebung der Allylidencyclopropane – die sterisch sehr anspruchsvolle

tert-Butyl- bzw. TBDMS-Gruppe auf der einen, die Methylencyclopentan-Einheit auf der anderen – durchaus plausibel. Durch den Einsatz von Hochdruckbedingungen konnte im Anschluß die Ausbeute von **88**-TBDMS auf 56% verbessert werden. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, das bei konventioneller Reaktionsführung (80 °C) eine langsame Zersetzung des Eduktes oder ggf. auch des Produktes eintritt (Schema 27).

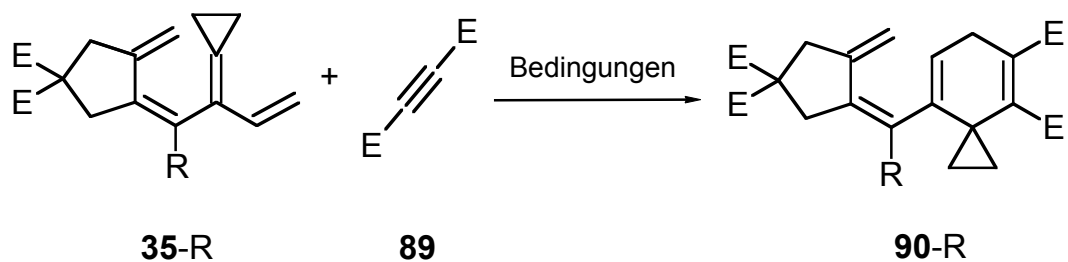


Schema 27. E = CO₂Me.

Tabelle 4. Umsetzungen von **35**-tBu und **35**-TBDMS mit *N*-Phenylmaleimid (**87**).

Edukt	Bedingungen	Produkt	Ausbeute (%)
35 -tBu	C ₆ H ₆ , 80 °C, 48 h.	88 -tBu	48
35 -TBDMS	C ₆ H ₆ , 80 °C, 48 h.	88 -TBDMS	41
35 -TBDMS	CH ₂ Cl ₂ , 10 kbar, rt, 72 h.	88 -TBDMS	56

Der häufig in Diels-Alder-Studien eingesetzte Acetylendicarbonsäuredimethylester (**89**) wurde als nächstes Dienophil ausgewählt. Neben der hohen Reaktivität spricht vor allem die Vermeidung von zwei zusätzlichen Stereozentren im Produkt für die Verwendung des Alkins. Die zunächst unter thermischen Bedingungen durchgeführte Diels-Alder Reaktion zwischen **89** und **35**-TBDMS bzw. -tBu ergab die Spiro[2.5]octadienderivate **90**-TBDMS und **90**-tBu in guten Ausbeuten von 64% und 58%. Erneut konnte eine Ausbeuteverbesserung auf 71% bei **90**-TBDMS durch die Verwendung von Hochdruckbedingungen erzielt werden (Schema 28). Während beider Reaktionen konnten dünnschichtchromatographisch fluoreszierende Nebenprodukte nachgewiesen werden, die sich auch während der Lagerung von **90**-TBDMS zeigten. Eine fortschreitende Aromatisierung des Hexadiensystems (durch Spuren von Feuchtigkeit oder Sauerstoff) ist daher plausibel.



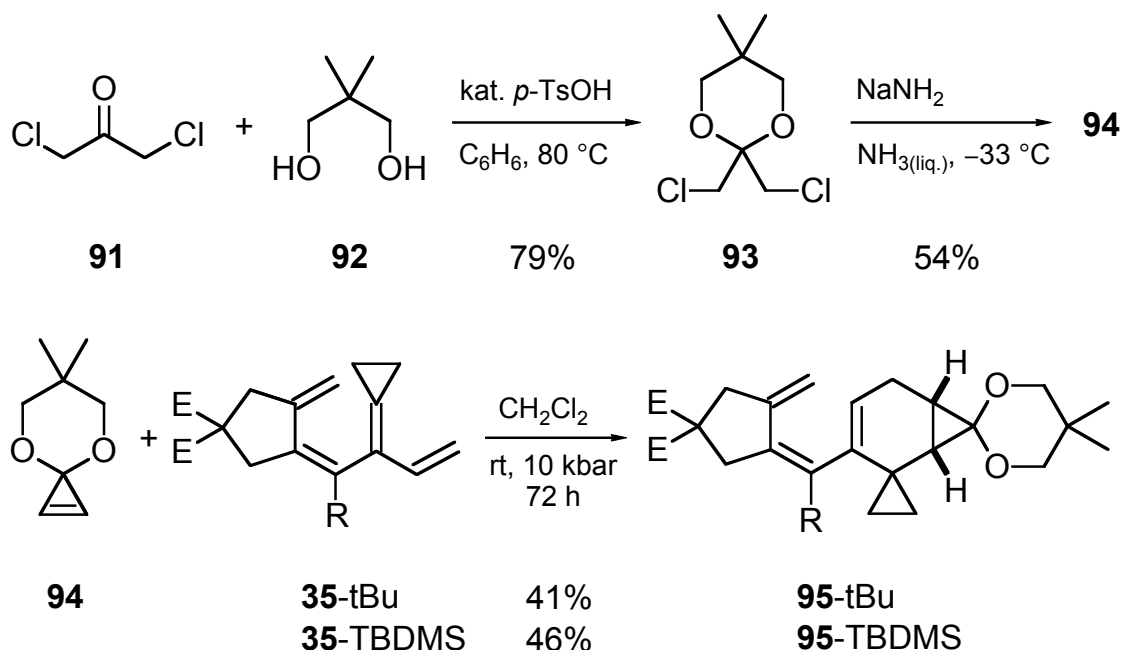
Schema 28. E = CO₂Me.

Tabelle 5. Umsetzungen von **35-tBu** und **35-TBDMS** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**89**).

Edukt	Bedingungen	Produkt	Ausbeute (%)
35-tBu	C ₆ H ₆ , 80 °C, 48 h.	90-tBu	58
35-TBDMS	C ₆ H ₆ , 80 °C, 48 h.	90-TBDMS	64
35-TBDMS	CH ₂ Cl ₂ , 10 kbar, rt, 72 h.	90-TBDMS	71

Eine gute Kombination aus Diels-Alder-Reaktivität und zugleich geringem sterischen Anspruch bieten zweifelsohne die Gruppe der Cycloproponacetale an, die aufgrund ihrer hochgespannten Doppelbindungen bereitwillig mit einer Vielzahl an Dienen reagieren. Als besonderer synthetischer Trick lassen sich in Anschluß aus den entstehenden Bicyclo[4.1.0]hept-3-enen häufig Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-diene gewinnen, die unter Ringerweiterung in Cycloheptatriene umlagern.^[41]

Zur Synthese des 6,6-Dimethyl-4,8-dioxaspiro[2.5]oct-1-ens (**94**) wurde zunächst das kommerzielle 1,3-Dichloracetone (**91**) mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (**92**) unter sauren Bedingungen in 79% Ausbeute acetalisiert und **93** anschließend in flüssigem Ammoniak mit 3 Äquivalenten Natriumamid cyclisiert und in 54% zu **94** eliminiert (Schema 29).



Schema 29. E = CO₂Me.

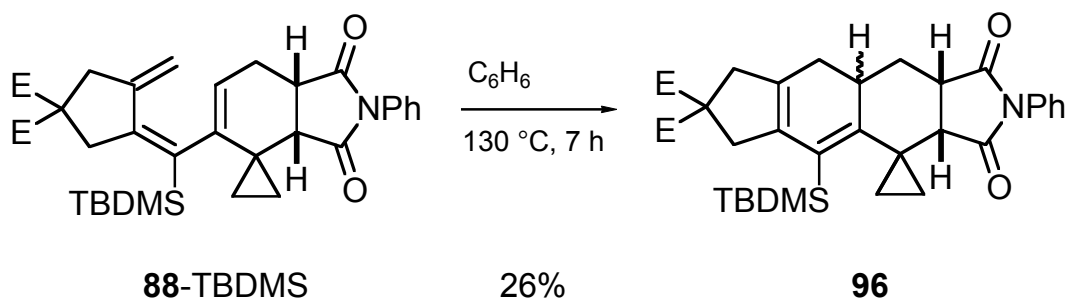
Die Umsetzung von **35-tBu** mit dem Cycloproponacetal **94** unter thermischen Bedingungen bei 80 °C in Benzol lieferte nach 24 h nur Startmaterial zurück. Anhand eines Kontrollexperimentes in [D₆]-Benzol konnte gezeigt werden, dass es unter den Reaktionsbedingungen rasch zu einer Oligomerisierung von **94** kommt. Ähnliches berichtet auch BOGER, der im Falle von ähnlichen Temperaturen teilweise Ringöffnungen beobachten konnte, die aber bei den von ihm verwendeten Modellsystemen ebenfalls zu Produktbildung führten.^[42]

Um hohen Temperaturen auszuweichen, wurde auch hier die Verwendung von Hochdruckbedingungen beschlossen. Die Umsetzung der Tetraene **35-tBu** und **35-TBDMS** lieferte daraufhin bei 10 kbar und Raumtemperatur die entsprechenden Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene in zufriedenstellenden Ausbeuten von 41% bzw. 46% (Schema 29).

1.2.3.2. 6π -Elektrocyclisierung der Diels-Alder-Addukte

Die nach der erfolgreichen Diels-Alder Reaktion entstandenen Hexatrien-Systeme boten sich unmittelbar für eine 6π -Elektrocyclisierung an. Die dadurch entstehenden linearen spirocyclopropanierten Tri- bzw. Tetracyclen sollten eine interessante Variante zu den geplanten angulären Tricyclen aus der Heck-Kaskade darstellen.

Zunächst wurde das Reaktionsverhalten von **88**-TBDMS untersucht. Dazu wurde das Hexahydroisindoldion in entoxygeniertem Benzol im Druckgefäß bei 130 °C für 7 h gerührt. Aufarbeitung lieferte neben polymerem Material zwei Produktfraktionen in insgesamt 45% Ausbeute. Die erste in 26% gewonnene Fraktion konnte schnell als ein Diastereomer des erwarteten Produktes identifiziert werden (Schema 30).



Schema 30. E = CO₂Me.

Anhand der H-H- und C-H-Korrelationspektren konnte das Grundgerüst abgesichert werden, für die Lage der Doppelbindungen im Cyclohexadiensystem musste ein HMBC-Spektrum in Auftrag gegeben werden. Für durch mögliche Umlagerungen nach der eigentlichen 6π -Elektrocyclisierung entstandene Isomere kamen drei Verbindungen in Betracht: das zu erwartende Produkt **96**, das durch einen 1,3-*H*-Shift zugängliche 1,4-Cyclohexadienderivat **97** und das durch einen möglichen 1,5-*H*-Shift hervorgegangene Isomer **98**.

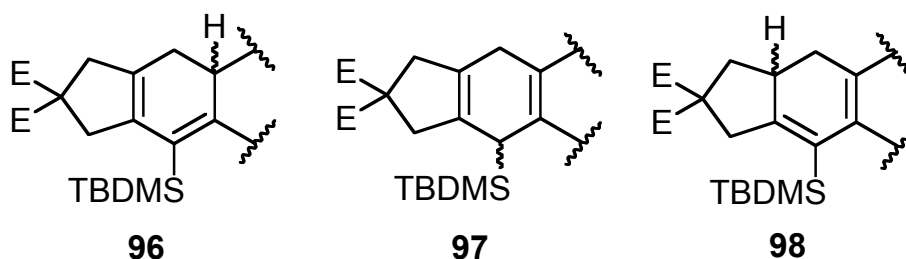


Abb. 5. Mögliche Isomere von **96**; E = CO₂Me.

Das thermodynamische ungünstigere 1,4-Cyclohexadien **97** konnte durch das herangezogene HMBC-Spektrum leicht wiederlegt werden, da eine Fernkopplung zwischen den Methylgruppen am Siliziumatom und einem ebenfalls am Silizium befindlichen Doppelbindungskohlenstoff bei 129 ppm nachgewiesen werden konnte. Zwischen **96** und **98** konnte eindeutig anhand des 2D-COSY-Spektrum entschieden werden. Anhand der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen ließen sich die Kopplungen zwischen dem Proton des 4a-Kohlenstoffs bei 3.10 ppm mit den Protonensignalen am 4-Kohlenstoff 2.00 ppm und dem A-Teil des AB-Systems am 5-Kohlenstoff bei 2.45 ppm nachweisen. In Verbindung mit dem HMBC-Spektrum, daß das Strukturelement des anellierten Dimethoxycarbonylcyclopenten-Systems absicherte, konnte daher eindeutig zugunsten des Isomers **96** entschieden werden. Zusätzlich untermauert wurde dies durch eine schwache $^5J_{\text{HH}}$ -„through-bond“-Resonanz, die sich zwischen dem sonst nicht weiter koppelnden B-Teil (und ansatzweise auch dem A-Teil) des AB-Systems am 8-Kohlenstoff mit dem B-Teil des AB-Systems am 5-Kohlenstoff bei 2.10 zeigt, die auf die Existenz zweier durch eine Doppelbindung verbundenen C-Atome zwischen C-8 und C-5 hindeutet.

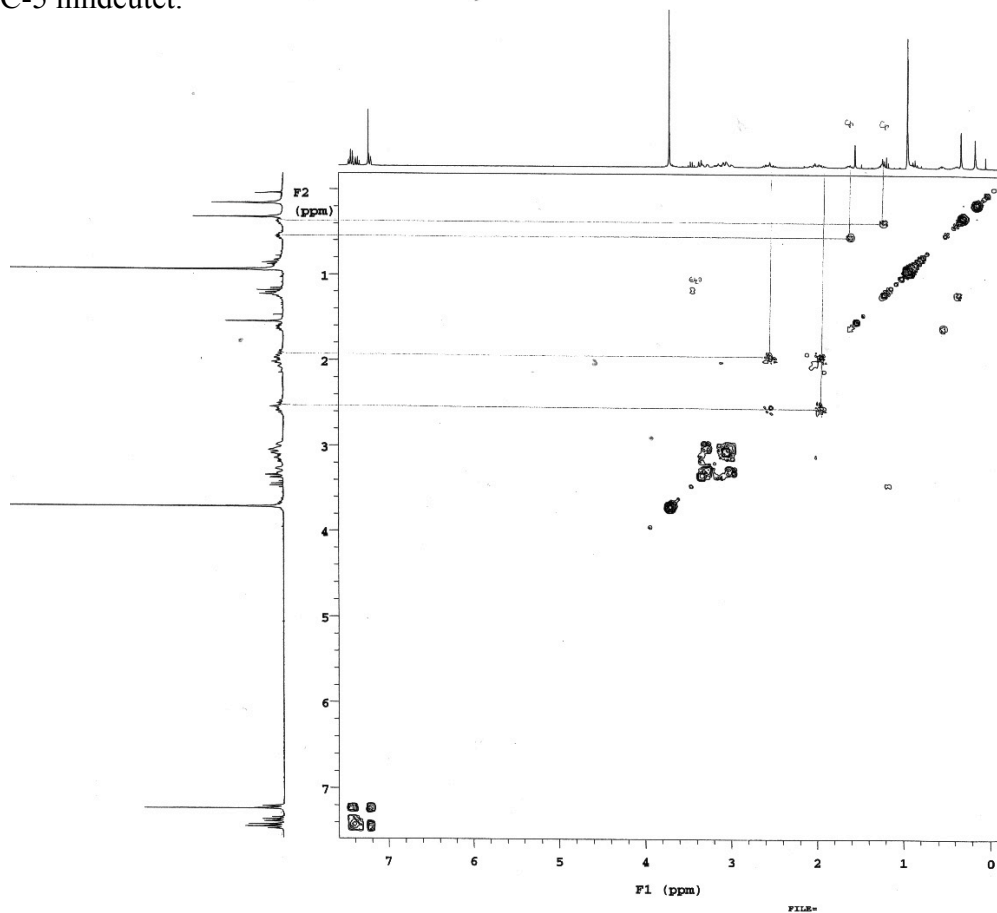
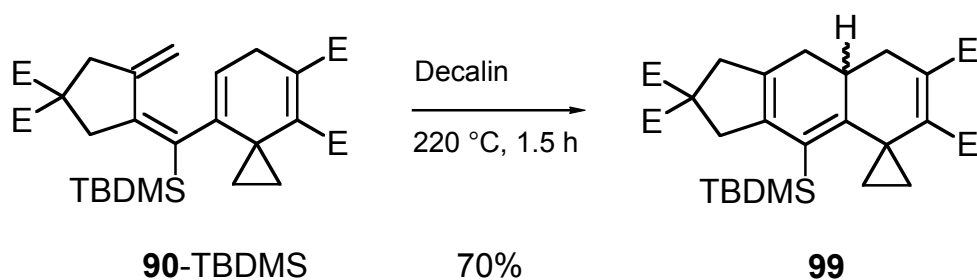


Abb. 6. H,H-COSY-Spektrum von **96**.

Eine zweite, nicht weiter auftrennbare Fraktion wurde in 19% isoliert und bestand offensichtlich aus 2 Isomeren. Unglücklicherweise gelang es aufgrund der starken Signalüberlagerung nicht, eine Strukturzuordnung vorzunehmen. So konnte auch im Vergleich mit den spektralen Daten von **96** nicht geklärt werden, ob es sich bei einer der Verbindungen um das zweite Diastereomer des Pentacyclus handelt. Möglich wäre auch eine Mischung durch 1,*n*-*H*-Shift doppelbindungisomerisierten Verbindungen, die zuvor bereits diskutiert wurden.

Um die Möglichkeit der Diastereomerenbildung zu eliminieren, sollte nun **90**-TBDMS einer 6π -Elektrocyclisierung unterzogen werden, da hier kein weiteres Stereozentrum im Molekül vorhanden ist. Die Umsetzung von **90**-TBDMS in Benzol bei 130 °C ergab unter identischen Bedingungen zur Umsetzung von **88**-TBDMS nur Startmaterial und – anhand von stark fluoreszierenden Spots im Dünnschichtchromatogramm nachgewiesenen – vermutlich aromatisierten Zersetzungsprodukte. Um die Reaktionszeit zu verkürzen, wurde die Temperatur während der Umsetzung erhöht. Gute Ergebnisse konnte bereits VON ESSEN mit Elektrocyclisierungen in Decalin bei 200 °C und darüber erzielen.^[43] Erfreulicherweise gelang auch die Umsetzung von **90**-TBDMS in Decalin bei 220 °C nach 90 min zum Tetracyclus **99** in guten 70% Ausbeute. Auch in diesem Fall konnte die Struktur des Produktes anhand von 2D-Korrelationspektren und zusätzlich durch Vergleich mit **96** gesichert werden. Das Produkt zeigte wie sein Vorläufermolekül bei Lagerung deutliche Zersetzungs Spuren.



Schema 31. E = CO₂Me.

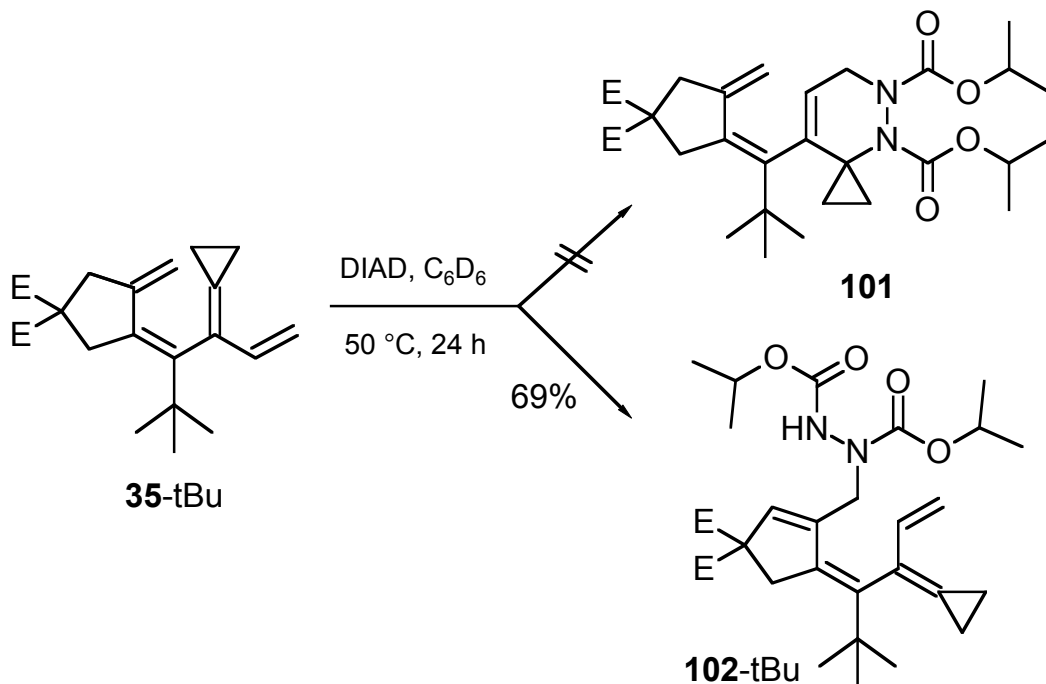
1.2.3.2. *En-Reaktionen*

1.2.3.2.1. *Diazaverbindungen als Enophile*

Um die Bandbreite der Diels-Alder Reaktionen und evtl. auch seiner Folgereaktionen auf Heterodienophile zu erweitern, wurde zunächst Tetraen **35**-tBu mit DIAD umgesetzt. Diisopropylazodicarbonsäureester (**100**) wird wie sein mittlerweile nicht mehr kommerziell erhältliches Analogon DEAD seit langem als hochreaktives Dienophil eingesetzt.

Aufgrund der erprobten Reaktionsbedingungen von SCHEURICH wurde zunächst **35**-tBu mit DIAD in Benzol bei 50 °C für 24 h umgesetzt.^[44] Nach der Aufarbeitung ergab sich in 69% ein farbloses Öl, dessen NMR-Spektren jedoch nicht dem erwarteten Heterocyclus **101** entsprachen. Im Doppelbindungsbereich des ¹H-Spektrum waren die Signale der Vinylgruppe, die als Teil des Allylidencyclopropan-Systems eigentlich die Diels-Alder Reaktion eingehen sollten, immer noch präsent. Gleichzeitig fehlten die beiden Protonenresonanzen der *exo*-Methylengruppe des Cyclopentanringes ebenso wie das aliphatische Singulett einer der CH₂-Gruppen des Ringsystems. Neben den Isopropyl-Gruppen zeigten zwei neue Signale – beide verbreitert – ein neues Proton im Doppelbindungsbereich sowie ein für zwei Protonen integrierendes AB-System im aliphatischen Bereich um 4 ppm herum an. Die Tieffeldverschiebung des letzteren Signales wies auf eine stark elektronenziehende Umgebung der CH₂-Gruppe hin.

Mit Hilfe dieser Signale sowie einer gründlichen Auswertung des ¹³C-Spektrums mit einem Vergleich literaturbekannter Strukturelemente konnten bald die Konnektivitäten des Produktes **102**-tBu postuliert werden. Offenbar hatte nicht die erwartete Diels-Alder Reaktion der Allylidencyclopropan-Einheit, sondern vielmehr eine En-Reaktion an der *exo*-Methylen-Gruppe und einem ihrer benachbarten allylischen Protonen des Cyclopentan-Ringes stattgefunden.



Schema 32. En-Reaktion an **35-tBu** mit DIAD (**100**); E = CO₂Me.

Zum endgültigen Strukturbeweis gelang es, durch langsames Eindampfen einer Lösung von **102-tBu** in Dichlormethan bei 4 °C Kristalle zu erhalten, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Anhand der Röntgenstruktur lässt sich besonders schön zeigen, dass der aus dem Tetraen hervorgegangene Grundkörper eine nahezu 90° einnehmende Verdrillung um die C1'-C2'-Achse aufweist. Dies unterstützt die Aussage in Kap. 1.2.1.3, dass auch die Tetraene eine orthogonale Konformation an dieser Bindungsachse einnehmen.

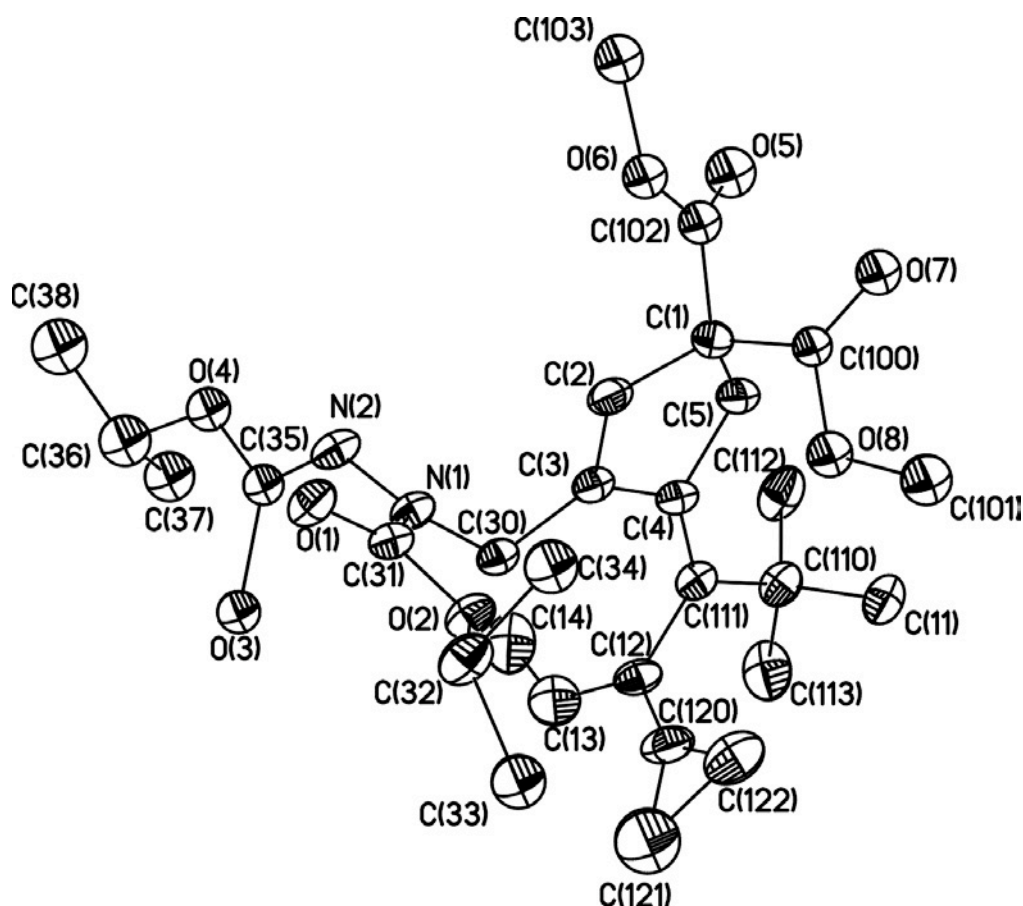
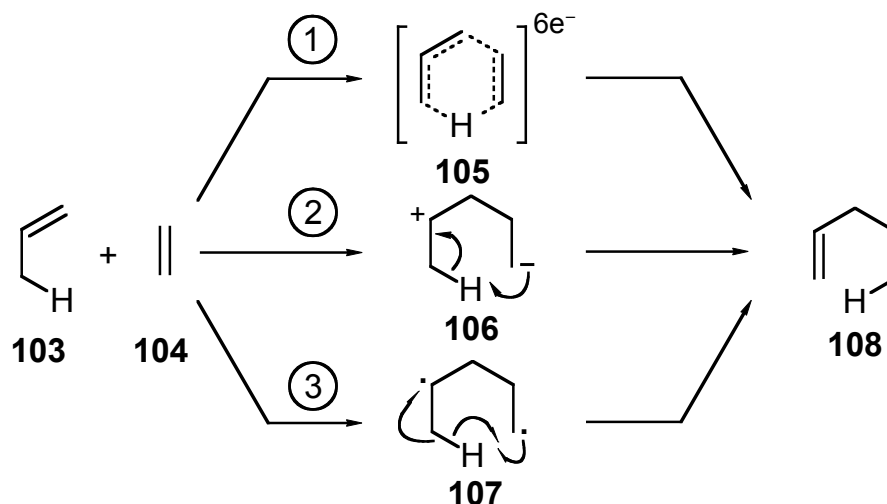


Abb. 7. Struktur von **102**-tBu im Kristall.

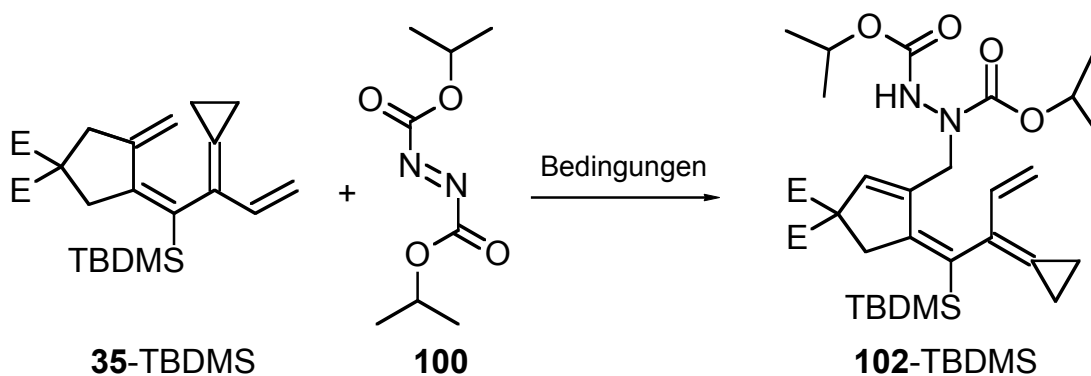
Die hier stattgefundenene En-Reaktion gehört wie die zuvor diskutierte Diels-Alder Reaktion zur Klasse der pericyclischen Reaktionen.^[45] Bislang werden drei verschiedene Reaktionsmechanismen für die En-Reaktion diskutiert.^[46] Zum ersten kann die Reaktion über einen synchronen Mechanismus verlaufen, bei der ein sechsgliedriger quasiaromatischer Zustand **105** durchlaufen wird (1). Alternativ wurde ein zwitterionischer Reaktionspfad vorgeschlagen, bei dem es im Übergangszustand **106** zu einer Ladungstrennung kommt (2). Neutral hingegen verläuft erneut der dritte Mechanismus, für den eine diradikalische Zwischenstufe **107** postuliert wird (3). STEPHENSEN und MATTERN favorisieren in ihren Untersuchungen den konzertierten Mechanismus, der über einen Übergangszustand verläuft, in dem sich der zu übertragende Wasserstoff unmittelbar zwischen den beteiligten En- und Enophilatomen befindet.^[47] Neue theoretische Studien von LEACH und HOUK deuten jedoch darauf hin, dass der eingeschlagene Reaktionspfad im Einzelfall jeweils vom Enophil abhängt.^[48]



Schema 33. Mögliche Reaktionspfade der En-Reaktion.

Analog zur Diels-Alder Reaktion wurden auch für die En-Reaktion negative Aktivierungsvolumina und eine weitestgehende Unempfindlichkeit gegenüber Lösungsmittelleffekten gefunden, allerdings scheint generell die Aktivierungsenergie der En-Reaktion höher zu liegen, da während der Reaktion eine σ -Bindung gebrochen wird. Letzterer Bruch der C-H-Bindung muß dabei Teil des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes sein, wie durch den Nachweis eines primären Isotopeneffektes gezeigt werden konnte.^[49]

Das negative Aktivierungsvolumen ausnutzend wurde auch hier eine Reaktion unter hohem Druck durchgeführt. Als Testsystem wurde dabei auf das in höherer Ausbeute zugängliche **35**-TBDMS zurückgegriffen. Es zeigte sich, dass in diesem Fall durch die Anwendung hohen Druckes keine Ausbeuteverbesserung erzielt werden konnte. Während die reguläre Umsetzung von **35**-TBDMS eine Ausbeute von 71% bei 50 °C in Benzol ergab, ließen sich durch die Anwendung von 10 kbar in Dichlormethan lediglich 63% realisieren. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur bei Normaldruck führte ebenfalls zu verminderter Ausbeute. So lieferte die Reaktion bei 80 °C in Benzol lediglich 51% des gewünschten Produktes, zeigte aber während der dünnschichtchromatographischen Beobachtung der Reaktion deutlich mehr polymeres Material an der Grundlinie.



Schema 34. E = CO₂Me.

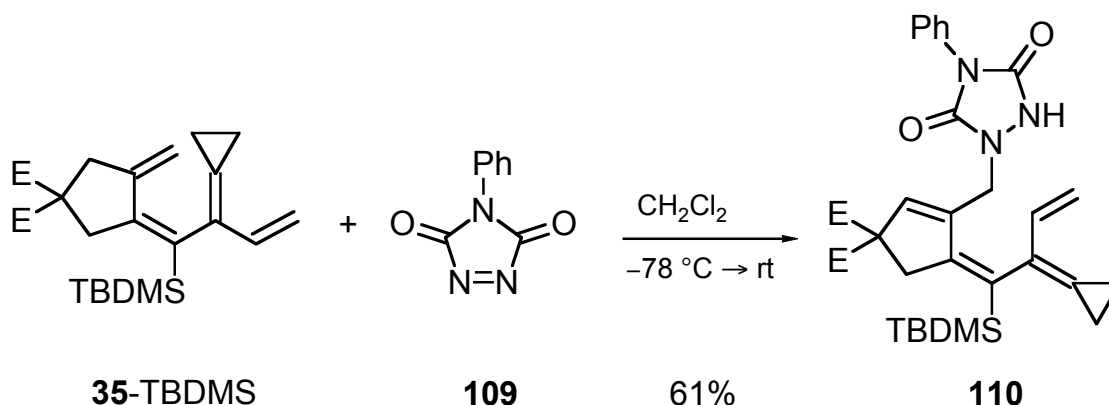
Tabelle 6. Umsetzungen von **35-TBDMS** mit DIAD (**100**).

Bedingungen	Ausbeute (%)
C ₆ H ₆ , 50 °C, 24 h.	71
C ₆ H ₆ , 80 °C, 24 h.	51
CH ₂ Cl ₂ , 10 kbar, rt, 24 h.	63

Da noch reaktiver, wird das häufig verwendete Phenyltriazadion (PTAD, **109**) auch als das ultimative Dienophil bezeichnet.^[50] Es reagiert sowohl mit den meisten Dien-System bei Raumtemperatur und darunter – selbst bei –78 °C sind Reaktionen dokumentiert – als auch mit vielen Allyl-Verbindungen in En-Reaktionen. Darüber hinaus treten mit isolierten Doppelbindungen sogar thermisch verbotene [2+2]-Cycloadditionen auf, die über zwitterionische bzw. diradikalische Zwischenstufen verlaufen müssen.

Zunächst wurde eine aus 4-Phenyl-1,2,4-triazolan-3,5-dion und NBS bei Raumtemperatur frisch hergestellte Lösung von **109** zu einer Lösung von **35-TBDMS** zugespritzt. Dabei trat unmittelbare Entfärbung der zuvor tiefroten Lösung des PTAD ein. Untersuchungen der Reaktionsmischung zeigten ein komplexes Gemisch an, da offensichtlich dem PTAD aufgrund seiner Reaktivität hier mehrere Reaktionpfade offen stehen. Um die Umsetzung kontrollierter – und damit möglicherweise auch selektiver – ablaufen zu lassen, wurde eine tiefrote Lösung von PTAD in CH₂Cl₂ bei –78 °C zu einer Lösung von **35-TBDMS** im gleichen Lösungsmittel getropft. Die resultierende rote Lösung wurde anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt; dabei trat ab –30 °C eine deutliche Entfärbung ein. Nach Erreichen der Raumtemperatur wurde die nun gelbe

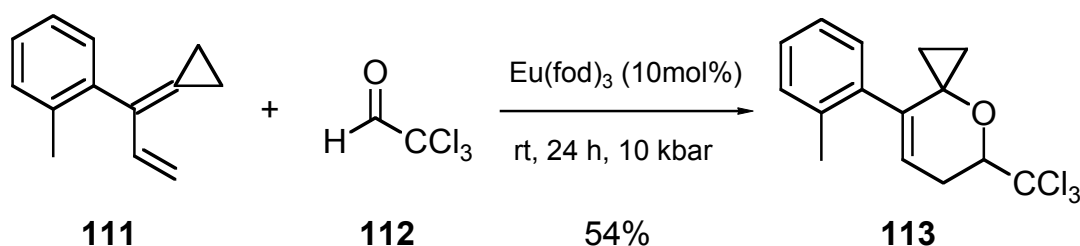
Lösung aufgearbeitet und lieferte **110** in 61% als amorphen Feststoff. Mehrere Versuche, aus der Probe Kristalle zu züchten, führten lediglich zur Zersetzung des Materials.



Schema 35. Umsetzung von **35-TBDMS** mit PTAD (**109**); E = CO₂Me.

1.2.3.2.2. Carbonylverbindungen als Enophile

Nach dem Einsatz von Aza-Dieno- bzw. in der hier gezeigten Reaktivität Enophilen bestand der nächste Schritt in der Untersuchung der Reaktivität von sauerstoffhaltigen Analoga mit Tetraenen vom Typ **35**. Hetero-Diels-Alder Reaktion mit aktivierten Carbonylverbindungen sind schon lange bekannt.^[51] Sie ermöglichen durch die Reaktion mit Butadiensystemen einen flexiblen Zugang zu 5,6-Dihydropyranen, deren Folgechemie intensiv untersucht wurde. SCHEURICH konnte zeigen, dass Allylidencyclopropane ebenfalls als gute Substrate für die Reaktion mit aktivierten Carbonylverbindungen dienen können. So gelang die Umsetzung von 2-(1-Cyclopropylidenallyl)toluol (**111**) mit Chloral (**112**) zum spirocyclopropanierten 5,6-Dihydropyran **113** unter Europiumkatalyse^[52] unter hohem Druck in 54% Ausbeute.^[44]

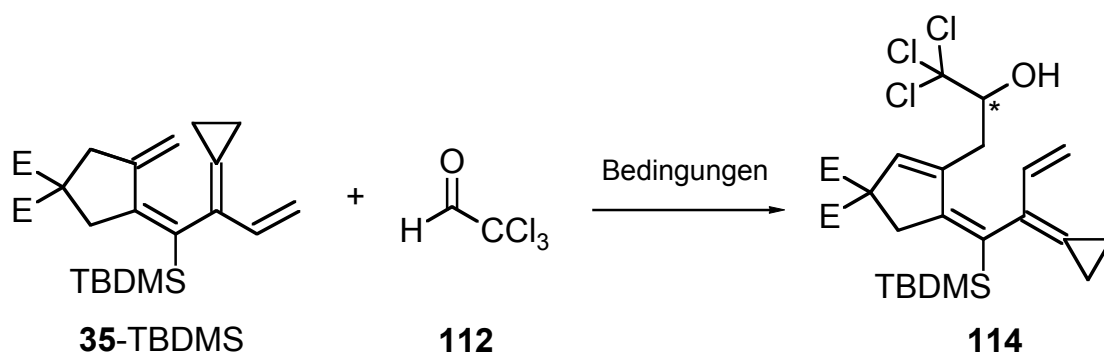


Schema 36. Reaktion von 2-(1-Cyclopropylidenallyl)toluol (**111**) mit Chloral nach SCHEURICH.

Die Oxa-En-Reaktion ist weniger gut untersucht. Sie liefert in Übereinstimmung mit Grenzorbitalbetrachtungen über die Regioselektivität der Addition von Allylsystemen an Carbonylverbindungen Homoallylalkohole und kann im Prinzip als ein Analogon zur – aus technischem Interesse intensiv untersuchten – Prins-Reaktion aufgefasst werden.^[53] Generell scheinen jedoch nur stark aktivierte und nicht enolisierbare Carbonylverbindungen zu dieser pericyclischen Reaktion befähigt.

Für beide Reaktionen gilt, dass sie durch stöchiometrischen oder katalytischen Einsatz von Lewissäuren beschleunigt werden können. Die Wirkung dieser Verbindungen beruht auf einer Aktivierung des Dieno-/Enophils durch eine Koordination an eine funktionelle Gruppe, z.B. einen Carbonyl-Funktionalität. Nach Koordination der Säure an den Carbonylsauerstoff werden die HOMO- und LUMO-Energien des Systems stark abgesenkt. Gleichzeitig wird der Orbitalkoeffizient des Kohlenstoffs im LUMO vergrößert, während der Koeffizient des Sauerstoffs abnimmt; eine erhöhte Regioselektivität der Addition ist die Folge.^[54]

Zunächst wurde die Umsetzung von **35**-TBDMS mit Trichloracetaldehyd (Chloral, **112**) unternommen. Bei Chloral ist durch die elektronenziehende CCl₃-Gruppe das LUMO hinreichend energetisch abgesenkt ist, um schon bei Raumtemperatur mit vielen Dienen, aber auch bei erhöhter Temperatur mit Methylencyclohexanderivate zu reagieren. Als erstes wurde das Tetraen bei 50 °C in Benzol für 24 h mit **112** erhitzt. Dabei konnte kein Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Nach ebenfalls negativen Ergebnis durch Zusatz von 10 mol% der milden Lewis-Säure Eu(fod)₃ bei ansonsten gleichen Bedingungen, wurde der Versuch mit Zusatz von 10 mol% AlBr₃ wiederholt. Dies führte unmittelbar zu einer Verfärbung der Reaktionslösung, nach wenigen Stunden ließen sich nur noch Zersetzungsprodukte nachweisen. Erst der Einsatz von Hochdruckbedingungen brachten den gewünschten Erfolg. Unter 10 kbar Druck reagierte **35**-TBDMS mit Trichloracetaldehyd und Eu(fod)₃-Katalyse (10 mol%) in 56% zum Homoallylalkohol **114** ab. **114** wurde dabei als nicht trennbares Atropisomerenpaar im Verhältnis 1.1:1 (NMR) erhalten.



Schema 37. E = CO₂Me.

Tabelle 7. Umsetzungen von **35-TBDMS** mit Chloral (**112**).

Bedingungen	Ausbeute (%)
C ₆ H ₆ , 50 °C, 24 h.	Edukte
C ₆ H ₆ , Eu(fod) ₃ (10 mol%), 50 °C, 24 h.	Edukte
C ₆ H ₆ , 50 °C, AlBr ₃ (10 mol%), 24 h.	Zersetzung
CH ₂ Cl ₂ , Eu(fod) ₃ (10 mol%), 10 kbar, rt, 72 h.	56

Das geringe Populationsunterschied der Rotameren (1.1:1 gemäß ¹H-NMR), die durch das neu erzeugte Stereozentrum am hydroxysubstituierten Kohlenstoff und durch das durch die Verdrillung des Moleküls um die C1'-C2'-Achse erzeugt werden, lies zwei Interpretationen zu. Zum einen könnte das durch die Enreaktion entstandene stereogene Zentrum völlig unbeeinflusst (d.h. racemisch 50:50) durch das axial-chirale Element der C1'-C2'-Achse generiert worden sein, zum anderen könnten die energetischen Unterschiede beider Rotationszustände sehr gering sein, so daß nach einer möglichen (unter den Reaktionsbedingungen stattgefundenen) Equilibrierung sich das Verhältnis eingestellt hat. Um diese Frage zu klären, wurden Hochtemperaturspektren von **114** in Auftrag gegeben. Damit sollte zum einen eine mögliche Koaleszenztemperatur der Signale (also die Übergangstemperatur zu einer freien Drehung um die C1'-C2'-Achse des Moleküls) gefunden werden, zum anderen aber auch nach dem Erreichen der Temperatur und erneutem Abkühlen eine mögliche Veränderung des Rotamerenverhältnisses gemäß der möglichen energetischen Unterschiede der Rotationszustände nachgewiesen werden.

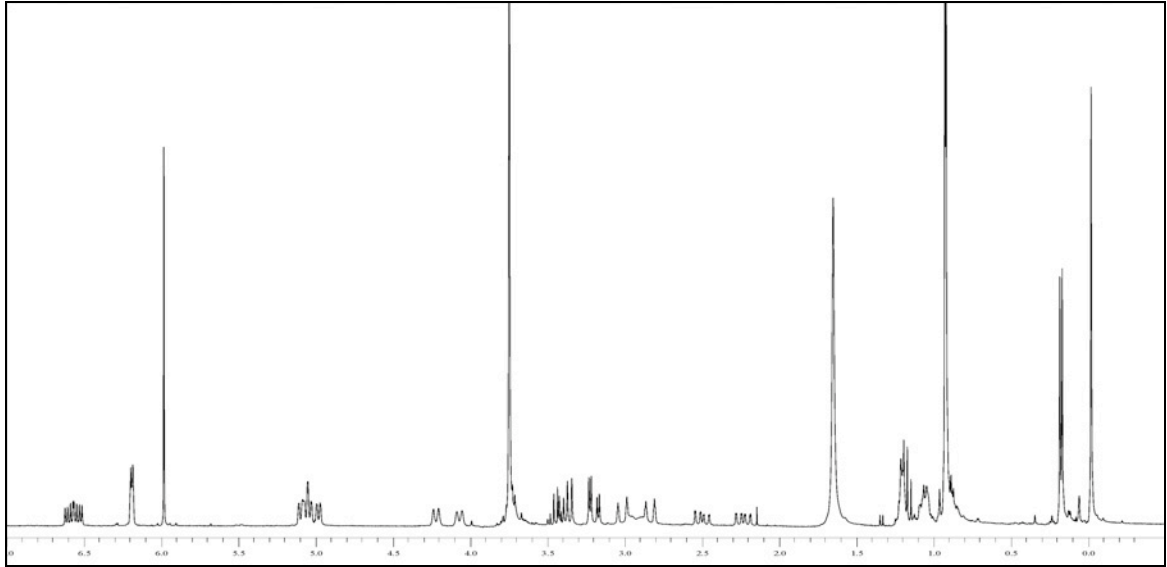


Abb 8. ^1H -NMR-Spektrum von **114** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 23 °C.

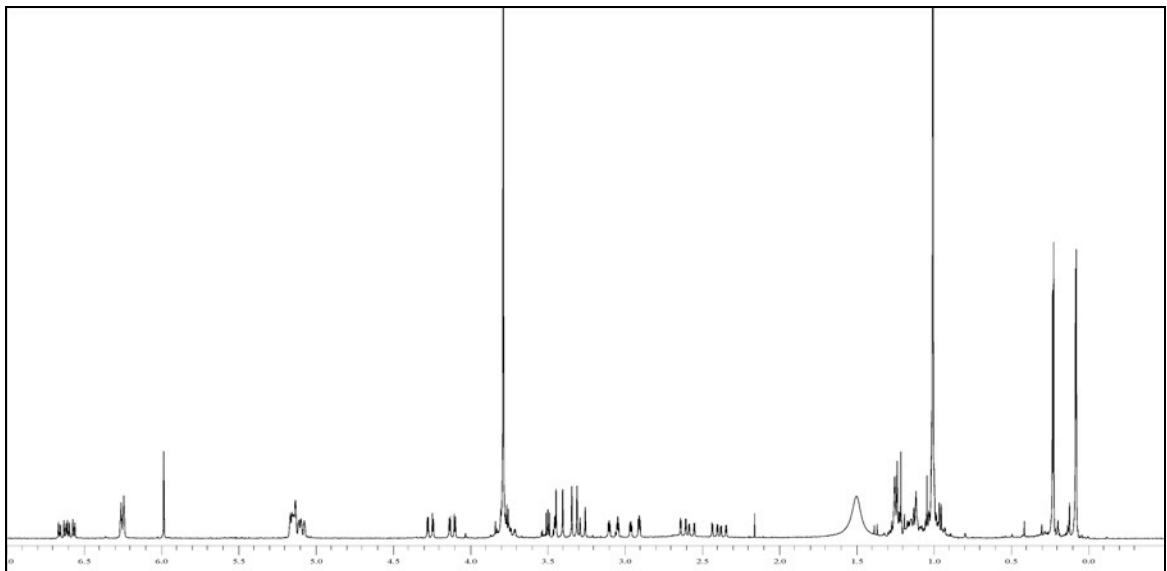
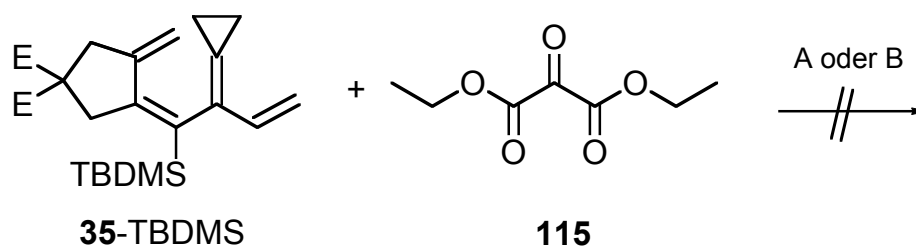


Abb 9. ^1H -NMR-Spektrum von **114** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 100 °C.

Abb. 8 & 9 zeigen die Ergebnisse der Messungen bei Raumtemperatur und 100 °C. So kommt es bei hoher Temperatur zwar zu Verschärfung der Signale (durch die heruntergesetzte Viskosität des Lösungsmittels), nicht aber zu einer Koaleszenz von Signalpaaren. Im ^{13}C -Spektrum tritt ein ähnliches Bild auf. Zwar koaleszieren drei Signalpaare rein optisch; dies kann jedoch zwanglos auf eine durch die Temperaturabhängigkeit des chemischen Shifts zufällig bedingte Synchronizität zurückgeführt werden. Dies bedeutet, dass die Übergangstemperatur – und damit

entsprechend auch die energetische Barriere – zwischen beiden Zuständen höher als 100 °C liegt. Daher kann eine nachträgliche Equilibrierung der Rotamere nach beendeter Reaktion ausgeschlossen werden; offenbar entsteht also während den En-Reaktion das stereogene Zentrum praktisch racemisch und erfährt nur eine minimale Beeinflussung durch das axial-chirale Element der C1'-C2'-Achse.

Als zweite aktivierte Carbonylverbindung sollte Mesoxalsäurediethylester zur Reaktion gebracht werden. Als Vertreter der 1,2,3-Tricarbonylverbindungen sollte auch hier ein energetisch günstiges (da niedrig liegendes) LUMO zu einer guten Reaktivität als Dienophil bzw. Enophil führen. Entgegen den Ergebnisse von SCHEURICH konnte jedoch weder bei erhöhter Temperatur, noch unter Hochdruck und $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Katalyse eine erfolgreiche Reaktion nachgewiesen werden. In allen Fällen wurde lediglich das Startmaterial zurückisoliert.



Schema 38. A: C_6H_6 , $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (10 mol%), 80 °C, 24 h; B: CH_2Cl_2 , $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (10 mol%), 10 kbar, rt, 48 h; E = CO_2Me .

1.2.3.2.3. Kohlenstoff-Enophile

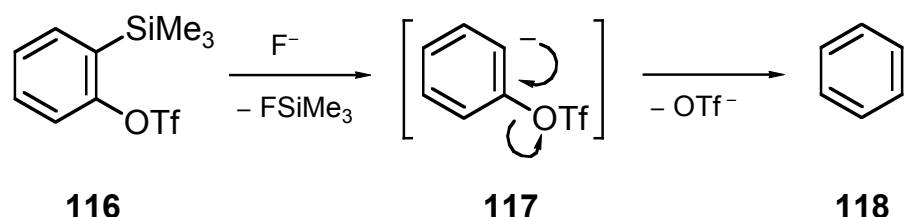
Die bislang erfolgreich verwendeten Hetero-Enophile zeichneten sich alle durch generell sehr hohe Reaktivitäten in pericyclischen Reaktionen aus. Als üblicherweise hoch reaktives Dienophil/Enophil mit reiner Kohlenstoff/Kohlenstoff-Mehrfachbindung wird in Untersuchungen Acetylendicarbonsäuredimethylester eingesetzt. Allerdings existieren noch stärkere, wenn auch vergleichsweise exotische Enophile, die zu der hier durchgeführten Untersuchung herangezogen werden können.

Eines der reaktivsten Enophile ist zweifelsohne das stark elektrophile Dehydrobenzol (**118**), auch Benzin genannt.^[55] Es zeichnet sich durch eine extrem reaktive „Dreifach“-

Bindung aus, die – aus der Sicht der Molekülorbitale – eher als Diradikal dargestellt werden sollte.

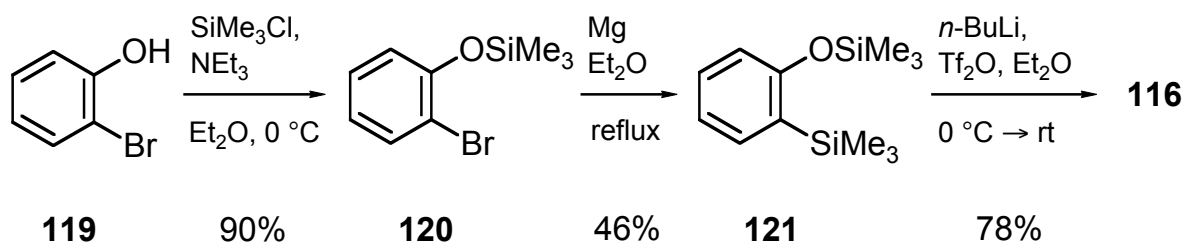
Verschiedene Herstellungsmethoden durch Eliminierung substituierter Benzole stehen zur Verfügung, leiden aber zumeist unter den recht drastischen Reaktionsbedingungen. So wird z.B. die Phenolverkochung – ein Verfahren zur Erzeugung von Phenol aus Chlorbenzol – üblicherweise bei über 140 °C unter Druck in konzentrierter KOH-Lösung durchgeführt.

Die bereits 1983 von KOBAYASHI vorgestellte Methode zur *in situ* Erzeugung von Dehydrobenzol umgeht diese Problematik elegant.^[56] Dabei wird 2-Trimethylsilylphenyl trifluormethansulfonat (**116**) bei Raumtemperatur in einer entsprechenden Lösung mit dem gewünschten Substrat mit einer Fluoridquelle behandelt. Dabei wird die Silyl-Gruppe nach Angriff des Fluorid-Ions abgespalten, das verbleibende Elektronenpaar am aromatischen Ring lagert in die C-C-Bindung um und die Triflat-Abgangsgruppe verläßt das Molekül.



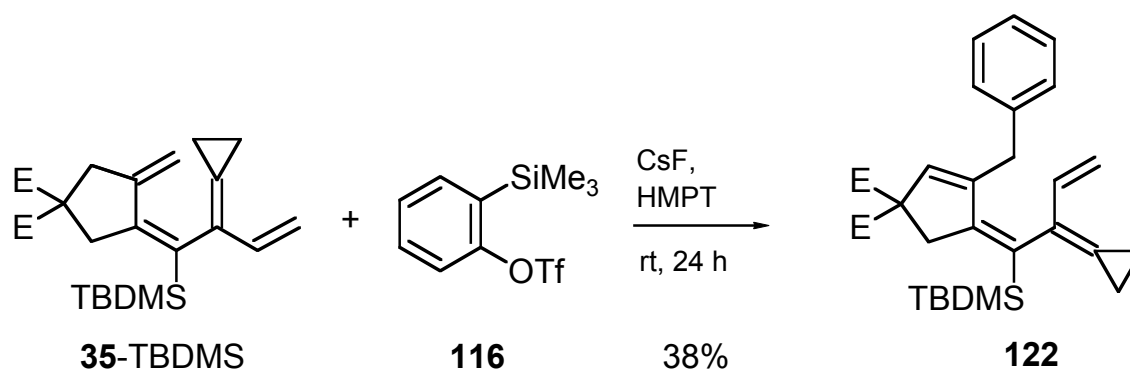
Schema 39. Mechanismus der Dehydrobenzol-Darstellung ausgehend von **116**.

Der Vorläufer wurde analog der Literaturvorschrift hergestellt. Zunächst wurde die Hydroxygruppe von *o*-Bromphenol (**119**) mit $TMSCl$ geschützt und die Verbindung **120** über eine Grignard-Verbindung in das Silan **121** überführt. Behandlung mit *n*-Butyllithium und überschüssigem Triflatanhydrid in Diethylether lieferte den Benzinvorläufer **116** in 78% (Schema 40).



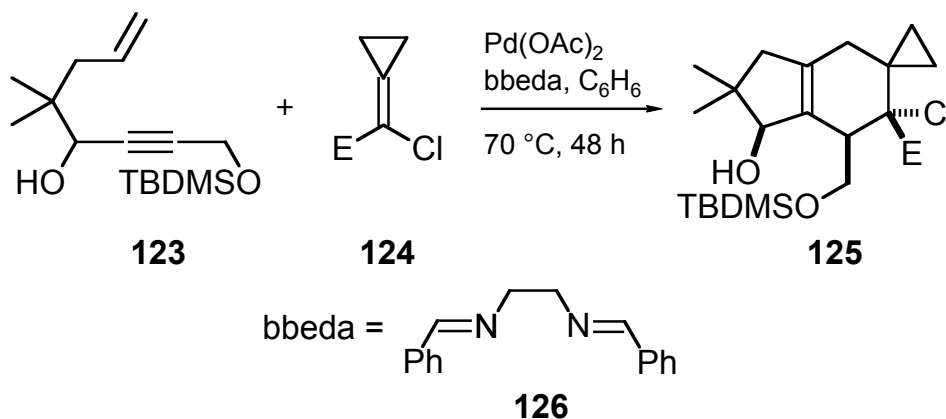
Schema 40.

Da TBDMS-Gruppen etwa um den Faktor 10.000 stabiler gegenüber Fluorid-Quellen sind als TMS-Gruppen, konnte auch hier auf **35**-TBDMS als En-Komponente zurückgegriffen werden.^[57] Umsetzung des Tetraens mit **116** in Dichlormethan bei Raumtemperatur und portionsweiser Zugabe von Cäsiumfluorid als F⁻-Quelle lieferte das gewünschte En-Produkt **122** in 38% Ausbeute. Auch in diesem Fall konnte keinerlei Diels-Alder-Addukt nachgewiesen werden (Schema 41).



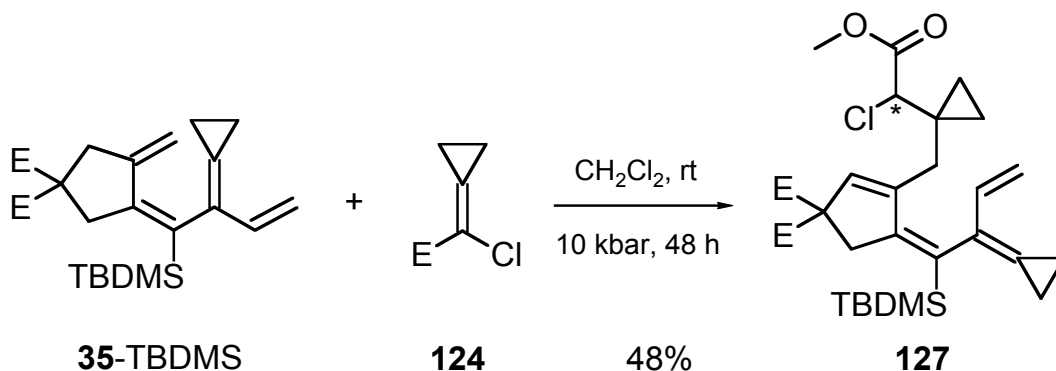
Schema 41. Umsetzung von **35**-TBDMS mit 2-Trimethylsilylphenyltrifluormethansulfonat (**116**); E = CO₂Me.

Als letztes Dienophil/Enophil mit reiner Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sollte 2-Chlor-2-cyclopropylidenessigsäuremethylester (**124**) zur Reaktion gebracht werden.^[58] In Analogie zum bereits erfolglos eingesetzten Methylacrylat ist die Doppelbindung von **124** zum einen durch die Carboxymethylgruppe ebenfalls elektronenarm, gleichzeitig aber durch den Dreiring spannungsaktiviert und stellt somit ein hervorragendes Substrat für viele Additionsreaktionen dar. Insbesondere die Michael-Addition an **124** hat eine fruchtbare Folgechemie entstehen lassen. Aber auch die Verwendung von 2-Chlor-2-cyclopropylidenessigsäuremethylester in 1,3-dipolaren Cycloadditionen und besonders in Diels-Alder-Reaktionen als Dienophil ist mehrfach dokumentiert. Dabei kamen neben z.B. substituierten Furanen^[59] im Rahmen von palladium-katalysierten Heck-Diels-Alder Kaskaden auch exocyclische Dimethylencyclopentane und sogar Allylidencyclopropane zum Einsatz.^[32] KÖRBE konnte im Rahmen ihrer Dissertation das Produkt einer Enin-Cycloisomerisierung erfolgreich mit **124** abfangen.^[60]



Schema 42. Domino-Cycloisomerisierung-Diels-Alder Kaskade mit **124**; E = CO₂Me.

Da in früheren Experimenten gezeigt werden konnte, dass der Chlorester unter Hochdruckbedingungen wesentlich sauberer dimerisiert als unter thermischen Bedingungen,^[61] wurde das Testsystem **35**-TBDMS unter 10 kbar Druck bei Raumtemperatur in Dichlormethan mit **124** umgesetzt. Nach 2 d konnte das Produkt **127** als Gemisch zweier Atropisomere (Verhältnis 1.1:1 lt. ¹H-NMR) in 48% Ausbeute isoliert werden.

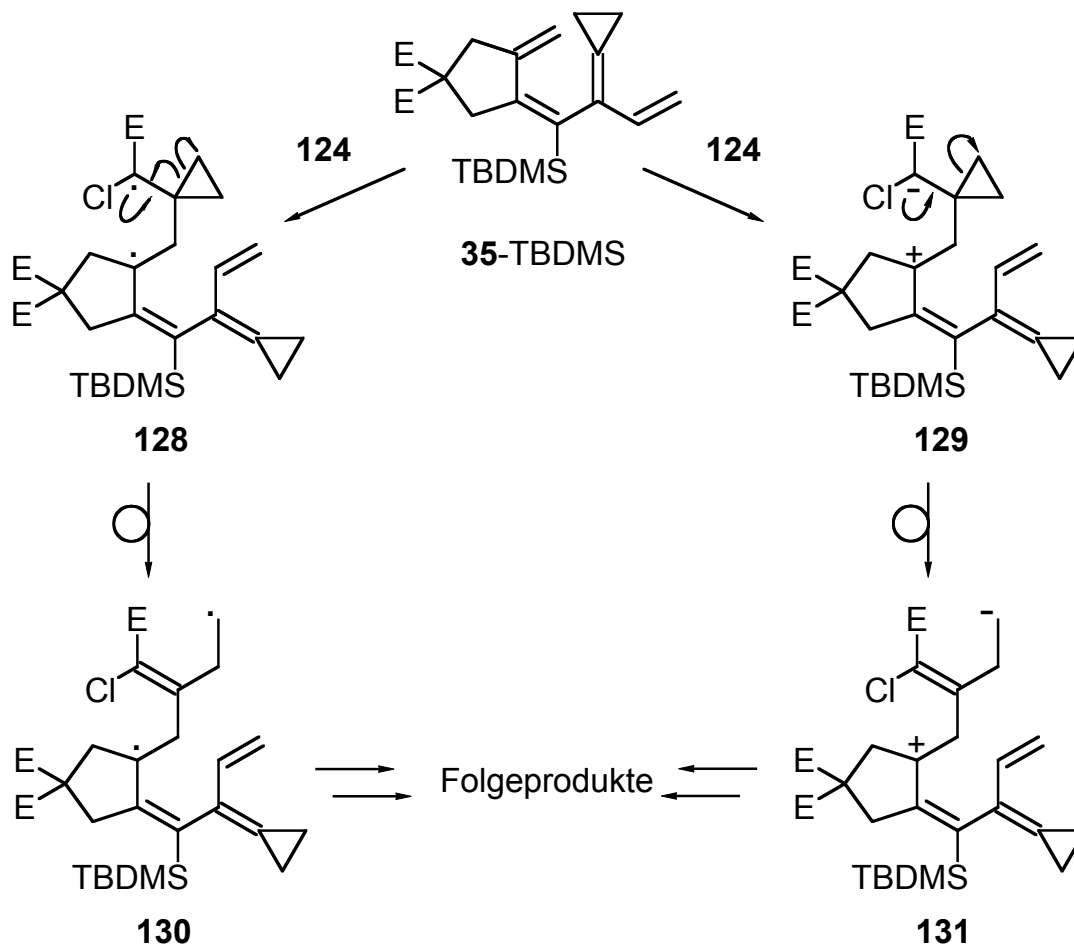


Schema 43. Umsetzung von **35**-TBDMS mit 2-Chlor-2-cyclopropylidenessigsäuremethylester (**124**); E = CO₂Me.

Analog zu dem Chloral-Addukt **114** führt hier das durch die En-Reaktion eingeführte Stereozentrum zu einer Aufspaltung des Produktes in zwei diastereomere Enantiomerenpaare. Dies zeigt erneut, dass die Rotation um die (C-1')-(C-2')-Achse des Moleküls bei Aufnahmetemperatur des Spektrums (und vermutlich weit darüber hinaus, vgl. Kap. 1.2.3.2.2) so weit eingeschränkt ist, dass es zu keinem schnellen (im Bezug auf die zeitliche Auflösung des NMR-Gerätes) Übergang zwischen beiden Rotameren

kommen kann. Ob eine Umwandlung beider Isomere nun generell möglich ist, ließe sich sicherlich mit einem TOCSY-Experiment klären, bei dem durch Einstrahlung auf ein Signal das komplette Spinsystem des Moleküls angeregt wird. Man kann daher nach einer selektiven Anregung eines Protons die Antwort der Protonen des gesamten Moleküls erwarten. Tritt eine schnelle Umwandlung (erneut relativ zur zeitlichen Auflösung des NMR-Gerätes) des Atropisomere ein, sollte sich die Anregungsenergie auf mehr als einen Signalsatz verteilen. Die Abstände zwischen den einzelnen in Frage kommenden Protonensignalen von **127** sind dafür aber nicht ausreichend, um eine wirklich selektive Anregung nur einer Spezies zu gewährleisten.

Die anhand der NMR-Daten vollkommen abgesicherte Regiochemie der En-Reaktion seitens des Enophils steht in Einklang zu Grenzorbital-Betrachtungen, nach denen an einem Acrylatsystem der größte Orbitalkoeffizient am C-3 zu finden ist. Durch die hier beobachtete Regiochemie, lassen sich für diese Reaktion auch der eingeschlagene Reaktionspfad postulieren. Wenn **35**-TBDMS mit **124** nicht nach einem konzertierten Mechanismus abreagiert, würde sowohl im Falle des diradikalischen Übergangszustandes als auch im Falle des zwitterionischen Grenzfalles als Intermediat eine Struktur mit Radikal bzw. Ladung in α -Position zum Cyclopropanring des ehemaligen Enophils auftreten. Beide Fälle würden sehr schnell eine Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung unterlaufen und somit zu weiteren Produkten führen. Da diese nicht isoliert werden konnten, spricht dies für einen konzertierten Ablauf der En-Reaktion zwischen **35**-TBDMS und 2-Chlor-2-cyclopropylidenessigsäuremethylester (Schema 44).

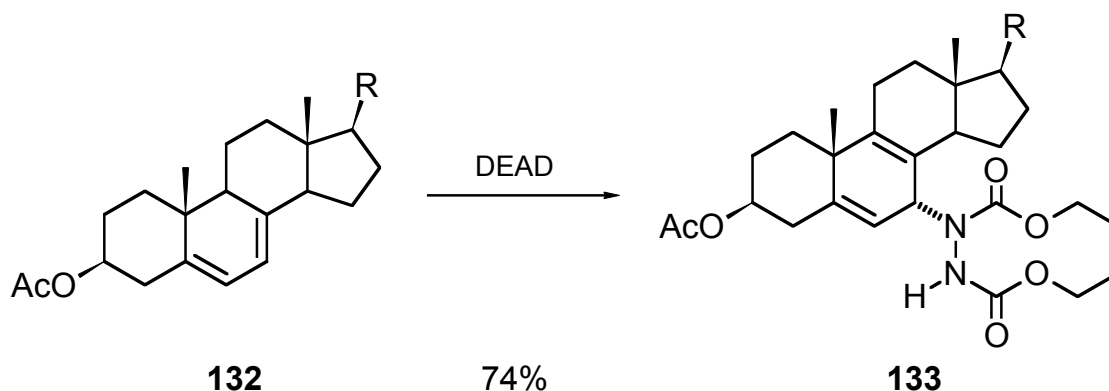


Schema 44. Radikalischer und zwitterionischer Verlauf der En-Reaktion; E = CO₂Me.

In einer abschließenden Betrachtung können eine Kombination aus zwei Gründen für die Dichotomie zwischen der bevorzugten Diels-Alder-Reaktivität einiger Dieno-/Enophile und der bevorzugten En-Reaktivität anderer Dieno-/Enophile angeführt werden.

Zunächst stellen die Tetraene alle exzellente Substrate für En-Reaktionen dar; *exo*-Methylencycloalkane gelten mithin als die besten Allylverbindungen für En-Reaktionen. Die 1,2-Dimethylencyclopentane sind darüber hinaus durch die sterische Wechselwirkung der nach innen zeigenden Wasserstoff-Atome des Diensystems hochgespannte Verbindungen. Die Reaktionspartner, die reaktiv genug sind, unter den gegebenen Bedingungen die höhere Aktivierungsenergie der En-Reaktion überwinden können, profitieren energetisch vom Abbau an Spannungsenergie. Trägere Reaktionspartnern, die die höhere Aktivierungsbarriere der En-Reaktion nicht überwinden können, bleibt dagegen nur die Diels-Alder Reaktion.

Zum anderen ist das Allylidencyclopropansystem der Tetraene sterisch gut abgeschirmt. Gerade für sperrigere Moleküle wie DIAD oder auch den Chloresther **124** ist es wesentlich attraktiver, sich dem Molekül von der wesentlich ungehinderten Seite der Methylengruppe und dem allylischen Wasserstoff zu nähern, als an einer *tert*-Butyl-Gruppe oder TBDMS-Gruppe auf der einen und der rigiden Methylensystem auf der anderen Seite vorbei eine Diels-Alder-Reaktion mit dem Allylidencyclopropansystem einzugehen. Daher können offensichtlich schwächere und zugleich sperrigere Dienophile keinerlei Reaktion eingehen. Zur Unterstützung dieser Argumentation existieren einige wenige Beispiele, in denen ein Diensystem für die Diels-Alder Reaktion soweit gehindert ist, das konkurrierend eine En-Reaktion an einer Doppelbindung stattfindet.^[62]



Schema 45. Beispiel einer intramolekularen En- statt einer Diels-Alder Reaktion; R = C₅H₁₁.

1.3. Zugang zu Spiro[cyclopropan-1,4']-bicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dienen

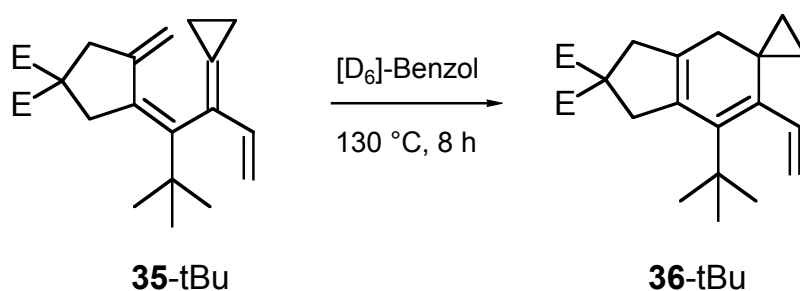
Nach der erfolgreichen palladium-katalysierten Umsetzung verschiedener 2-Brom-1,6-enine mit Bicyclopropyliden zu Tetraenen und Exploration ihrer Diels-Alder- bzw. En-Reaktivität, sollte nun die weitere Umsetzung zu den angestrebten Spiro(cyclopropan-bicyclononatrien)-Systemen untersucht werden. Der dafür notwendige Schritt besteht in einer 6 π -Elektrocyclisierung.

Der Temperaturbereich, in dem die nach WOODWARD und HOFFMANN disrotatorisch ablaufenden 6 π -Elektrocyclisierungen von Hexatriensystemen zu Cyclohexadienen ablaufen, liegt normalerweise oberhalb 100 °C und zeigt zusätzlich eine starke Abhängigkeit von den Substituenten – besonders an den terminalen Kohlenstoffatomen –

des Hexatriens. Dies lässt sich mit der Notwendigkeit einer periplanaren Anordnung des Hexatriensystems für die Elektrocyclisierung erklären, für deren Einnahme zunächst mögliche abstoßende sterische Wechselwirkungen überwunden werden müssen. Da gezeigt werden konnte, dass die Tetraene **35-R** bevorzugt eine orthogonale Konformation der beiden Diensysteme einnehmen, konnte von einer höheren notwendigen Temperatur für die geplante Umlagerung ausgegangen werden.

1.3.1. Thermische Elektrocyclisierung von Tetraenen

Um auszuloten, in wie weit eine intra-intermolekulare Heck-Reaktion im Eintopfverfahren zum Erfolg führen würde, sollte zunächst die rein thermische Umlagerung der Hexatrien-Einheit untersucht werden. Dazu wurde eine Probe von **35-tBu** in $[D_6]$ -Benzol gelöst, in einem verschlossenen Rohr auf 100 °C erhitzt und regelmäßig NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 24 h konnte jedoch keinerlei Umsatz beobachtet werden. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen und die Cyclisierungstemperatur auf 120 °C erhöht. Nach einem weiteren Tag hatte sich das Tetraen **35-tBu** vollständig in den Tricyclus **36-tBu** umgelagert. Ein Experiment, das unter ansonsten gleichen Bedingungen bei 130 °C durchgeführt wurde, zeigte bereits nach 8 h die komplette Konversion des Startmaterials an.



Schema 46. 6π -Elektrocyclisierung des Tetraens **35-tBu**; E = CO₂Me.

Um eine quantitative Aussage über den Reaktionsverlauf machen zu können, wurden 200 μmol des Tetraens in 500 μl $[\text{D}_6]$ -Benzol gelöst. Als Integrationsstandard wurden 50 μmol des korrespondierenden Vorläufers **31-tBu** zugesetzt, da dieser in allen relevanten Bereichen des Spektrums scharfe Singulets aufweist und – wie in einem separaten Experiment gezeigt werden konnte – unter den gewählten Bedingungen keinerlei Isomerisierung zeigt. Die Probe wurde in ein NMR-Röhrchen gefüllt, sorgfältig mit Argon entgast und versiegelt. In einem auf 120 °C temperierten Ölbad wurde die Probe für 1 h erhitzt, anschließend in einem auf 15 °C geregeltem Wasserbad abgeschreckt und unmittelbar darauffolgend ein ^1H -Spektrum aufgenommen. Nach Abschluß der Messung wurde bis zur Beendigung eines fünfminütigen Intervalls seit Herausnahme der Probe gewartet und anschließend das Röhrchen erneut im Ölbad erhitzt. Die Messungen wurden so lange wiederholt, bis das Tetraen NMR-spektroskopisch nach 18 h nicht mehr nachzuweisen war. Es zeigte sich, dass das Tetraen **35-tBu** glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten in den Tricyclus **36-tBu** überführt werden konnte.

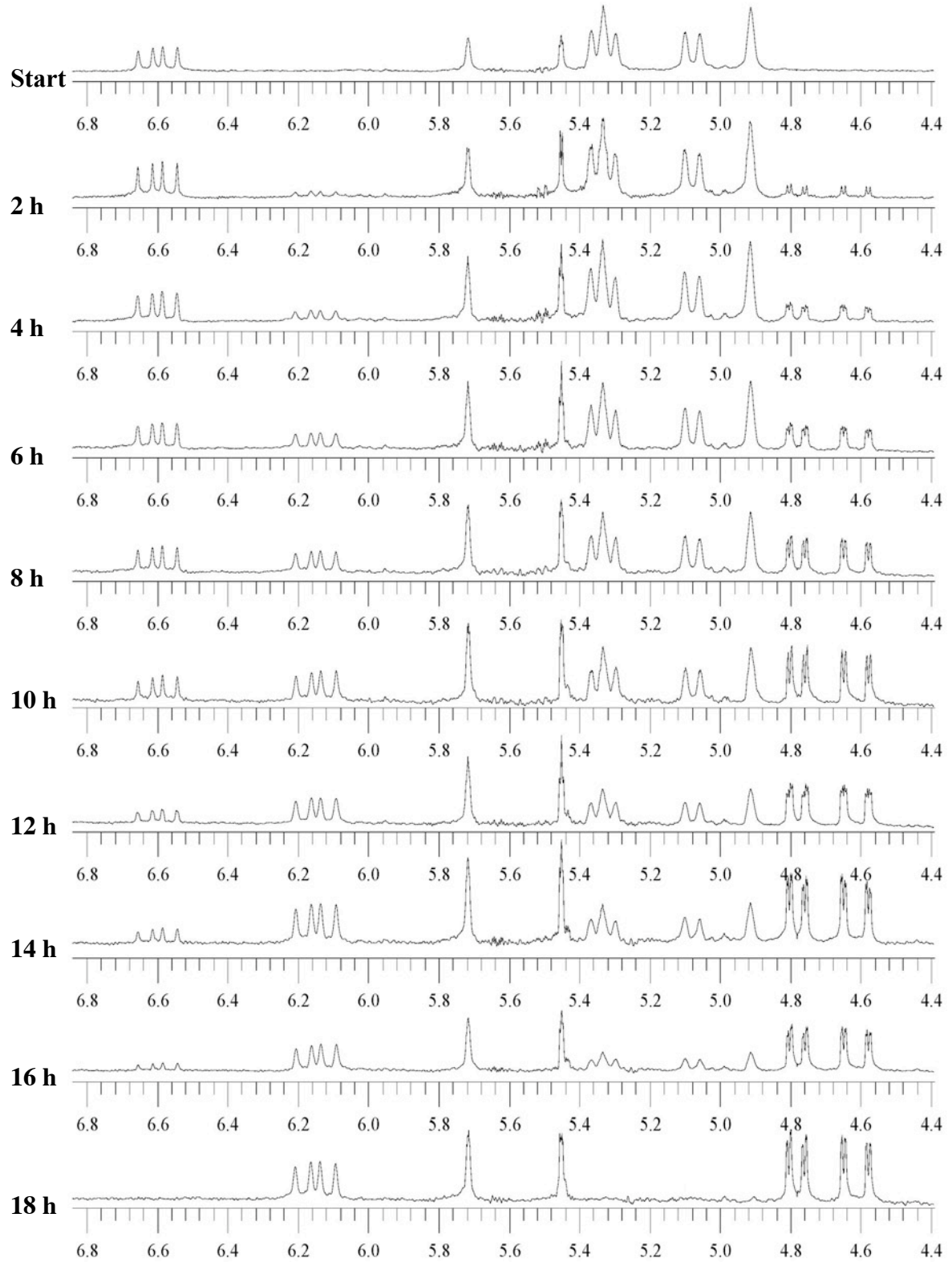


Abb. 10. Thermische Cyclisierung von **35-tBu** (120°C , $[\text{D}_6]$ -Benzol); Ausschnitte der ^1H -Spektren im Doppelbindungsbereich.

1.3.2. Palladium-katalysierte intra-intermolekulare Reaktionskaskade mit anschließender 6π -Elektrocyclisierung

Nach der erfolgreichen thermischen 6π -Elektrocyclisierung sollte nun die Reaktion von 2-Brom-1,6-eninen mit Bicyclopropyliden und anschließender 6π -Elektrocyclisierung als palladium-katalysiertes Eintopfverfahren durchgeführt werden. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der für den Gesamtverlauf günstigsten Reaktionstemperatur, die zum einen ausreichend hoch für die 6π -Elektrocyclisierung sein mußte, zum anderen aber die Stabilität des Katalysatorsystems für die zuvor stattfindende intra-intermolekulare Heck-Kaskade nicht zu stark beeinträchtigen durfte. Als zweiter Punkt musste ebenfalls die durch die Anhebung der Reaktionstemperatur möglicherweise höhere Isomerisierungstendenz von Bicyclopropyliden zu Allylidencyclopropan mit in Betracht gezogen werden.^[63] Anhand der gewonnenen Daten aus den rein thermischen Versuchen wurde ein Serie von Versuchen basierend auf Vorläufer **35**-TBDMS unternommen. Dabei wurde die Temperatur beginnend bei 110 °C in 10°-Schritten bis auf 150 °C gesteigert. Als Lösungsmittel fungierte das höhersiedende DMF anstatt des sonst verwendeten Acetonitrils, das Katalysatorsystem wurde hingegen beibehalten.

Tabelle 8. Ausbeuten für die palladium-katalysierte Eintopfreaktion von **35**-tBu mit **25** bei verschiedenen Temperaturen.

Reaktionstemperatur (°C)	Reaktionsdauer (h)	Ausbeute 36 -tBu (%)
110	10	57
120	10	34
130	8	35
140	8	21
150	8	8

Überraschenderweise zeigte sich, dass die selbst bei 110 °C die Reaktion nach etwa 10 h beendet war und das entsprechende Spiro(cyclopropan-bicyclononadien) **36**-tBu in 57% isoliert werden konnte. Dies steht im Widerspruch zu den zuvor gewonnenen Daten aus den rein thermischen Isomerisierungen, die erst ab 120 °C ausreichende

Geschwindigkeiten für die Elektrocyclisierungen zeigten. Als mögliche Erklärung kann eine palladium-initiierte bzw. -gestützte Umlagerung postuliert werden. Die unterstützende Rolle von Palladium-Spezies in solchen Isomerisierungsvorgängen ist bereits häufig in der Literatur beschrieben; so können im Verlaufe von palladium-katalysierten Oligocyclisierungen schon Elektrocyclisierungen unterhalb von 80 °C beobachtet werden, die rein thermisch nicht ablaufen würden.

Bei den Versuchen bei 140 °C bzw. 150 °C zeigten sich bereits nach weniger als 30 min eine Schwarzfärbung der Reaktionslösung, was auf die teilweise Zerstörung des Katalysators und der damit verbundenen Abscheidung dispersen elementaren Palladiums hindeutete. Nichtsdestoweniger konnten nach 8 h der Tricyclus **36**-tBu isoliert werden, wenn auch in stark verminderter Ausbeute.

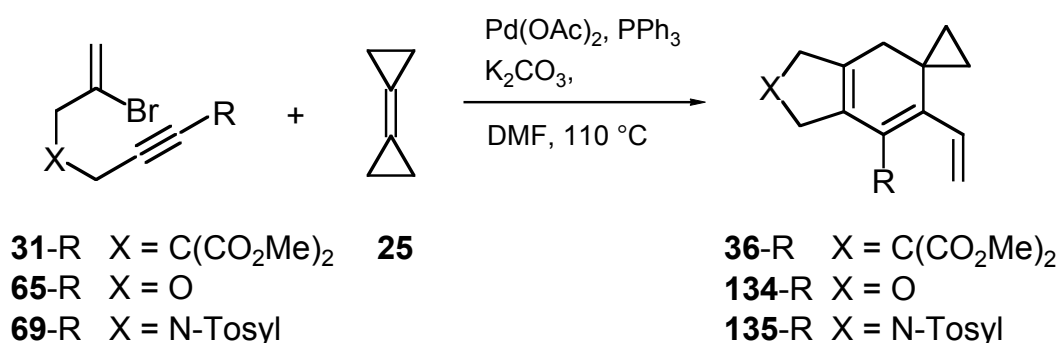
Es wurde daher beschlossen, die Domino-Heck-Heck-Elektrocyclisierungskaskade bei 110 °C in DMF mit dem bewährten Katalysatorsystem Pd(OAc)₂, PPh₃ und K₂CO₃ durchzuführen. Im Gegensatz zu der Reaktionsführung bei 80 °C blieb dabei die Reaktionslösung nicht während des gesamten Reaktionszeitraums hellgelb, sondern nahm eine orangen Farbton an. Eine Abscheidung von Palladium-Schwarz wurde dennoch nicht beobachtet.

Unter diesen Bedingungen konnten weder **31**-H noch **31**-TMS erfolgreich zur Cyclisierung gebracht werden. Dieses Ergebnis liegt im Einklang mit der Beobachtung, dass die Cyclisierung zu den als Zwischenstufe zu durchlaufenden Tetraene besonders dann in hohen Ausbeuten zu realisieren ist, wenn sich am Alkin-Terminus ein sperriger Substituent befindet. Im Falle von **31**-H ist nun das genaue Gegenteil der Fall, eine Cyclisierung wird also stark beeinträchtigt, wenn nicht verhindert. Gleichzeitig stützt die Beobachtung die Ergebnisse von HENNIGES, der bei der Umsetzung des Ethylester-Analogons von **31**-H mit Methylacrylat trotz variabler Bedingungen ebenfalls kein Produkt isolieren konnte. Im Falle des Trimethylsilylalkins kann eine unter den basischen Bedingung der Reaktion stattfindende Desilylierung postuliert werden. Ähnliche Vorgänge bei palladium-katalysierten Oligocyclisierungen wurden bereits von SCHWEIZER dokumentiert und führen zum unsubstituierten Alkin, dessen Schicksal bereits diskutiert wurde.

31-TBDMS dagegen cyclisierte glatt. Aufgrund des raumerfüllenden *tert*-Butyl-Restes am Silizium kommt es offensichtlich nicht zu einer baseninduzierten Desilylierung. Daher ließ

sich hier die Cyclisierungskaskade in einer guten Ausbeute von 65% realisieren. Auch die cyclopropyl- und phenyl-substituierten Vorläufer cyclisierten erfolgreich, wenn auch die Aufreinigung zunächst zu gewissen Problem führte, da Verunreinigungen mit annähernd gleichen R_f -Wert nach der ersten säulen-chromatographischen Reinigung auftraten. Im Falle von **31-Ph** ließen sich dabei Spuren von **72** nachweisen, dessen Anteil jedoch unter 5% zurückblieb. Da die Ausbeute von **36-Ph** signifikant höher war als der des Tetraens **35-Ph**, lässt sich vermuten, dass die Doppelinsertion von BCP bei höherer Reaktionstemperatur zurückgedrängt wird. Auch **31-CO₂Me** konnte erfolgreich zur Reaktion gebracht werden

Die heteroatomhaltigen Vorläufer reagierten erneut mit etwas verminderten Ausbeuten. Neben einer eventuellen Koordination der Palladiumspezies am Heteroatom nach oxidativer Addition und damit verbundener Herabsetzung der Cyclisierungstendenz, kann ebenfalls das Fehlen von zwei den Thorpe-Ingold-Effekt auslösenden geminalen Substituenten (vgl. die Malonestereinheit) zur Herabsetzung der Reaktivität führen.^[64] Eine Ausnahme bildet **65-Ph**, dessen entsprechendes Tetraen zwar nur mit 34% Ausbeute zugänglich war, der entsprechende Tricyclus hier aber in 72% isoliert werden konnte. Allerdings verlief die Cyclisierung in diesem Fall sehr sauber, die säulenchromatographische Aufreinigung konnte daher schnell durchgeführt werden, was im Allgemeinen Ausbeuteverluste durch Zersetzung vorbeugt. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.



Schema 47.

Tabelle 9. Cyclisierung von 2-Brom-1,6-eninen zu Spiro[cyclopropan-1,4']-bicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dienen.

Edukt	R	X	Reaktionszeit (h)	Produkt	Ausbeute (%)
31-Cp	Cyclopropyl	C(CO ₂ Me) ₂	12	36-Cp	39
31-tBu	tert-Butyl	C(CO ₂ Me) ₂	10	36-tBu	56
31-Ph	Phenyl	C(CO ₂ Me) ₂	12	36-Ph	49
31-CO₂Me	CO ₂ Me	C(CO ₂ Me) ₂	12	36-CO₂Me	48
31-TBDMS	TBDMS	C(CO ₂ Me) ₂	11	36-TBDMS	65
65-Ph	Phenyl	O	11	134-Ph	72
65-TBDMS	TBDMS	O	12	134-TBDMS	41
69-Ph	Phenyl	N-Tosyl	10	135-Ph	44
69-TBDMS	TBDMS	N-Tosyl	11	135-TBDMS	32

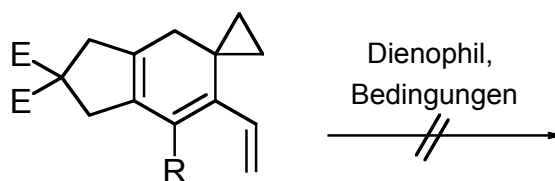
1.3.3. Versuche zum Aufbau eines C-Ring-Systems am Spiro[cyclopropan-1,4']-bicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien-Grundkörper

Nach der erfolgreichen Durchführung einer Heck-Elektrocyclisierungs-Kaskade sollte nun versucht werden, durch Umsetzung des durch die exocyclische Vinylgruppe und ihre benachbarte Doppelbindung gebildeten Diensystems einen weiteren Ring aufzubauen.

1.3.3.1. Versuch der Umsetzung von **36-TBDMS** in einer Diels-Alder Reaktion und versuchte Desilylierung

Am einfachsten erschien es, die gebildeten spirocyclopropanierten Bicyclen unmittelbar mit Dienophilen im Sinne eine Diels-Alder Reaktion umzusetzen. Aufgrund der Erfahrung mit den Tetraensystemen wurden zunächst N-Phenylmaleimid (**89**) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (**87**) eingesetzt. Es zeigte sich schnell, dass unter Verwendung dieser beiden Dienophile weder bei 80 °C noch bei 110 °C eine Reaktion mit

36-TBDMS oder **36**-Ph (nur 110 °C) zu realisieren war. Eine alternative Diels-Alder Reaktion am Spiro[2.5]octadien-System der Tricyclen konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Offenbar sind beide Systeme sterisch zu stark gehindert, als das eine erfolgreiche Annäherung des Dienophils möglich ist. Dabei scheint die Situation des Spiro[2.5]octadien-Teil eine gewisse Analogie zum Beispiel des Steroids **132** aufzuweisen, allerdings ohne das eine En-Reaktion eintritt. Für das mit der exocyclischen Vinyleinheit gebildete Diensystem hingegen kann der Substituent in 2'-Position als kritische Größe angesehen werden.

**36-R**

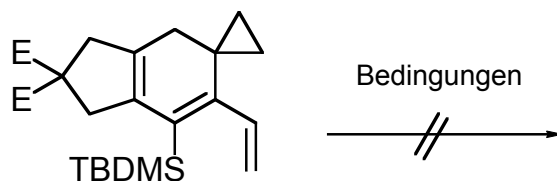
Schema 48. E = CO₂Me.

Tabelle 10. Versuchte Diels-Alderreaktion am Spiro[cyclopropan-1,4']-bicyclo[4.3.0]-nona-1(6),2-dien-Grundkörper.

Edukt	Dienophil	Reaktions-temperatur	Reaktions-dauer	Ergebnis
		(°C)	(h)	
36 -TBDMS	87	80	24	Edukt
36 -TBDMS	87	110	24	Edukt
36 -TBDMS	89	110	48	Edukt & Zers.
36 -Ph	87	110	24	Edukt & Zers.
36 -Ph	89	110	24	Edukt & Zers.

Um einer möglichen sterischen Inhibition der Diels-Alder-Reaktion aus dem Wege zu gehen, wurde daher versucht, den TBDMS-Substituenten nach erfolgter Cyclisierung aus dem Spiro(cyclopropan-bicyclononadienen) durch Protiodesilylierung zu entfernen. Dabei wird üblicherweise eine Fluoridquelle eingesetzt, die die Trialkylschutzgruppe in ein pentakooridiertes Silikat überführt, das anschließend protisch (z.B. durch anwesendes Wasser) abgespalten wird. Als Fluoriddonor wurde zunächst Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF, 5% H₂O) eingesetzt. Weder bei Raumtemperatur (24 h), noch bei

Siedetemperatur des THF 66 °C (4 h) konnte ein desilyliertes Produkt nachgewiesen werden. Letztere Variante führte aber zu deutlichen Zersetzungserscheinungen von **36**-TBDMS. Die ebenfalls übliche Behandlung durch KF in wässrigem DMSO ergab kein Produkt. Als letztmögliche – jedoch aggressive – Variante wurde versucht, **36**-TBDMS in wässriger Trifluoressigsäure zu entschützen. Nach 30 min konnte kein Startmaterial mehr nachgewiesen, aber auch kein Produkt detektiert werden. Eine dünnschichtchromatographische Analyse des etherischen Extraktes zeigte nur polymeren Rückstand.



36-TBDMS

Schema 49. E = CO₂Me.

Tabelle 11. Versuchte Desilylierung von **36**-TBDMS.

Bedingungen	Reaktionsdauer (h)	Ergebnis
TBAF, THF _(aq.) , rt	24	Edukt
TBAF, THF _(aq.) , 66 °C	4	Edukt & Zers.
KF, DMSO _(aq.) , rt	16	Edukt
TfOH _(aq.) , rt	0.5	Zersetzung

1.3.3.2. Versuche zur Einführung eines kuppelbaren Restes am Spiro[cyclopropan-1,4']-bicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien

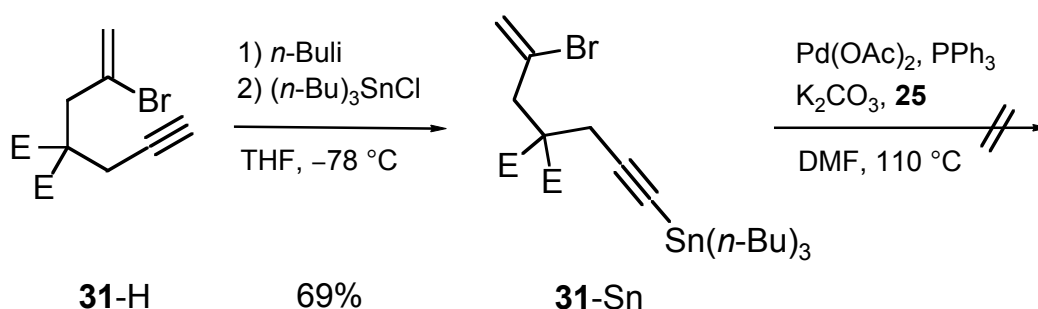
Nach den vorangegangenen Ergebnissen behindert offensichtlich der Substituent in 2'-Position, der quasi-*cis*-ständig in das Diensystem hineinragt, die Diels-Alder Reaktion zum Aufbau eines C-Ringes. Um dieses Probleme zu umgehen, wurde beschlossen, in 2'-Position einen kreuzkuppelbaren Rest in das Cyclisationsprodukt einzuführen. Nach erfolgter Synthese des entsprechen substituierten Spiro(cyclopropan-bicyclononadiens) könnte im Anschluß durch eine palladium-katalysierte Kreuzkupplung ein Alkenyl-Rest

in das Molekül eingeführt werden, der mit dem bereits bestehenden Diensystem im Sinne einer 6π -Electrocyclisierung den C-Ring schließen sollte.

1.3.3.2.1. Versuch einer Stille-Kupplung

Seit ihrer Entdeckung 1984 durch STILLE hat sich die nach ihm benannte palladium-katalysierte Kreuzkupplung einen festen Platz im Repertoire des synthetisch arbeitenden Chemikers erobert.^[65] Da Stille-Kupplungen unter ansonsten milderem Bedingungen als vergleichbare Heck-Reaktionen ablaufen (was im Bezug auf eine mögliche Konkurrenz durch eine an der exocyclischen Vinylgruppe stattfindenden Carbopalladierung wichtig ist), wurde die Synthese eines stannylsubstituierten Spiro(cyclopropan-bicyclononadiens) ins Auge gefasst.

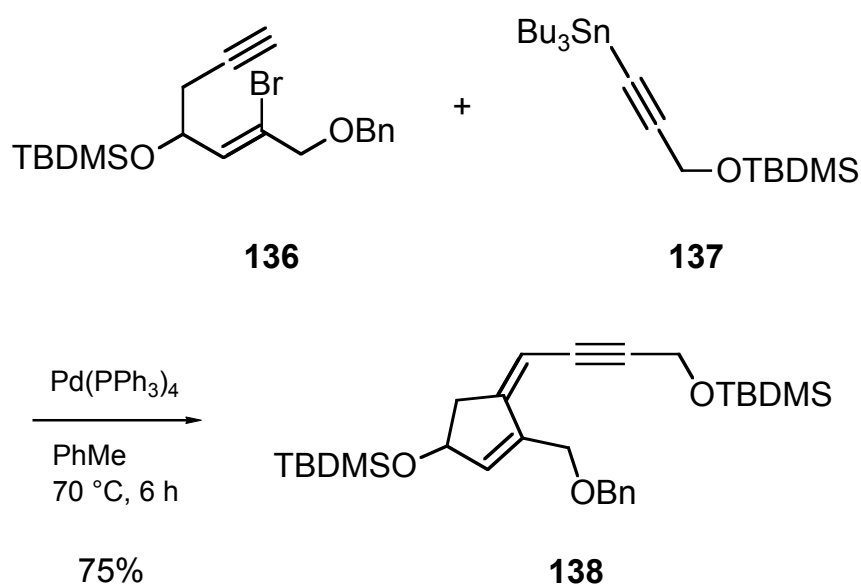
Da mit Tributylzinnchlorid eine reaktive elektrophile Spezies zur Einführung des zu kuppelnden Zinnrestes zur Verfügung steht, konnte die Synthese eines geeigneten Vorläufers schnell realisiert werden. Deprotonierung von 2-(2'-Bromallyl)-2-(2''-propinyl)malonsäuredimethylester (**31-H**) mit *n*-Butyllithium in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab das korrespondierende Lithiumacetylid (das, wie frühere Untersuchungen zeigen, bei höheren Temperaturen nicht stabil ist), welches unmittelbar bei dieser Temperatur mit $(n\text{-Bu})_3\text{SnCl}$ umgesetzt wurde. Nach Aufarbeitung und säulenchromatischer Reinigung ergab sich das Alkinylstannan **31-Sn** als sehr unangenehm riechende Flüssigkeit in 67%.



Schema 50. Synthese und versuchte Umsetzung des Alkinylstannans **31-Sn**; E = CO_2Me .

Auch durch Abbruch der Reaktion nach zwei Stunden mit anschließender NMR-spektroskopischer Untersuchung des vom Lösungsmittel befreiten Rohproduktes konnte neben Signalen des Vorläufers keinerlei Strukturelemente zugewiesen werden.

Für das Scheitern der Cyclisierungsreaktion kommen zwei mögliche Erklärungen in Betracht. Nach erfolgter intramolekularer Cyclisierung des 2-Brom-1,6-enins kann es zu einer Kupplung der intermediären Alkenylpalladiumspezies mit dem Alkynylstannyl-Terminus eines weiteren Vorläufermoleküls um die kommen. HERAVI untersuchte eben solche Reaktionssequenzen aus intramolekularen Heck-Reaktionen gefolgt von Stillekupplungen mit Alkynylstannanen. Mit dieser Methodik konnten bereits gute Ausbeuten realisiert werden.^[66]



Schema 51. Intra-intermolekulare Heck-Stille-Kaskade.

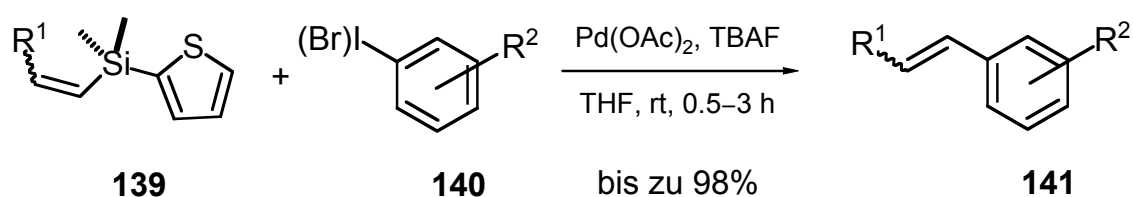
Obwohl eher unwahrscheinlich kann ebenfalls vermutet werden, das statt der eigentlichen intramolekularen 5-*exo-dig*-Cyclisierung von **31-Sn** eine unmittelbare Stille-Kupplung des 2-Bromallylterminus des Vorläufers mit einem weiteren Molekül **31-Sn** stattgefunden hat. Da keinerlei Kupplungsprodukte, die Aufschluß auf den Reaktionsverlauf geben könnten, isoliert werden konnten, bleibt der Umsetzungsprozess des Vorläufers in der Reaktionslösung jedoch ungeklärt.

1.3.3.2.2. Versuch einer Hiyama-Kupplung

Die Konkurrenz der Stannylrestes entweder mit der intramolekularen Carbopalladierung oder mit der intermolekularen Heck-Reaktion mit Bicyclopropyriden scheint für das Scheitern der Cyclisierung von **31-Sn** verantwortlich zu sein. Um diese zu umgehen, wäre

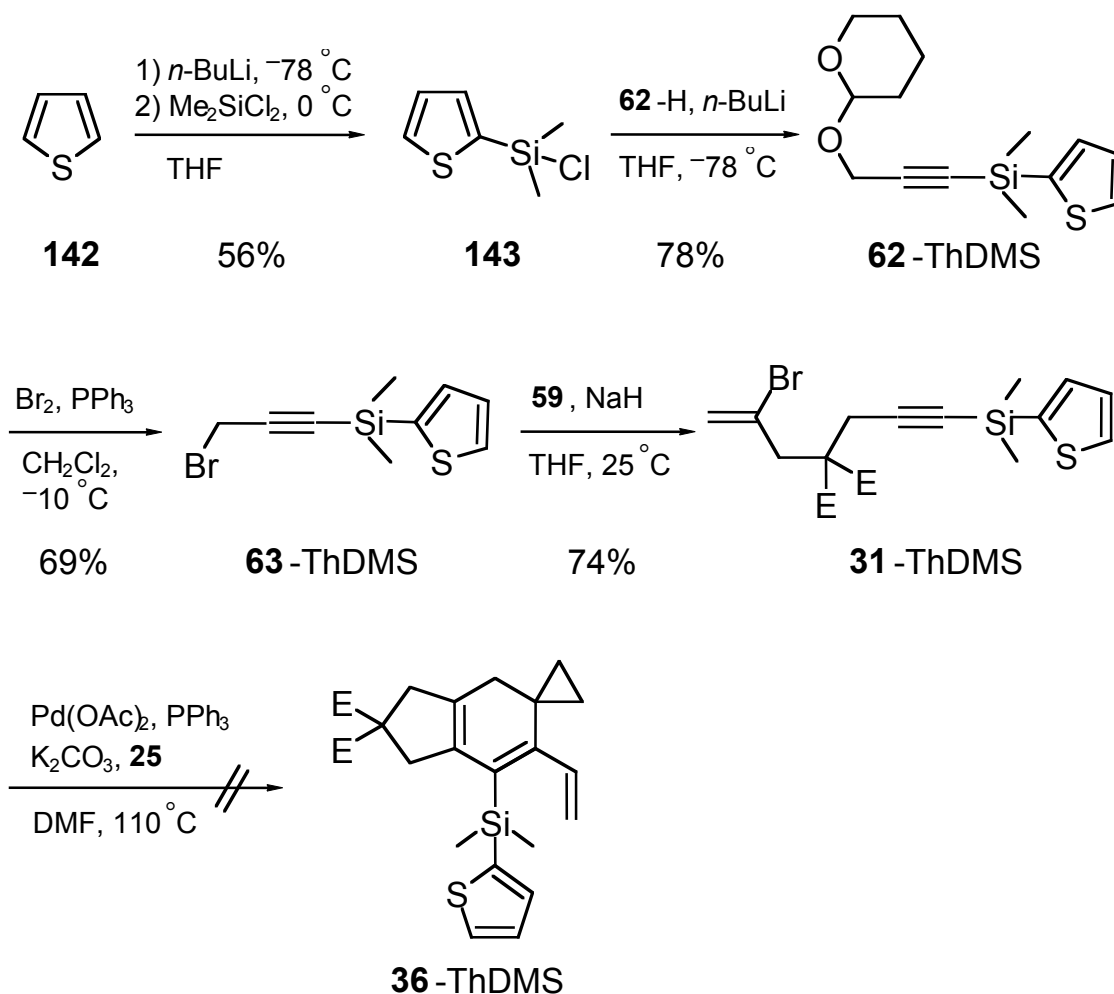
eine unter Palladiumkatalyse kuppelbare Abgangsgruppe wünschenswert, die unter den reguläre Reaktionsbedingungen der Cyclisierungsreaktion inert ist, nach erfolgreicher Produktbildung durch Zusatz eines Additives jedoch aktiviert werden kann.

Jüngst wurde von HIYAMA die palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Aryliodiden mit Alkenyl-thienyldimethylsilanen veröffentlicht, die durch Fluorid-Ionen induziert wird.^[67] Sie verläuft unter äußerst milden Bedingungen und in zumeist hervorragenden Ausbeuten und scheint somit für die hier angestrebte Synthese geeignet.



Schema 52. Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Aryliodiden mit Alkenyl-thienyldimethylsilanen nach HIYAMA.

Zur Synthese eines geeigneten Cyclisierungsvorläufers wurde zunächst Thiophen in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ deprotoniert und anschließend die Lösung in eine auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperierte Lösung von 2 Äquivalenten Dimethyldichlorsilan überführt. Destillative Aufreinigung ergab das erwünschte Thienyldimethylchlorsilan in 56% Ausbeute. Dieses wurde mit zuvor mit *n*-Butyllithium deprotonierten THP-geschütztem Propargylalkohol in bewährter Synthese umgesetzt und lieferte Dimethyl(3'-tetrahydro-2*H*-2'-pyran-1'-propinyl)2-thienylsilan (**62**-TBDMS) in guter Ausbeute von 78%. Anschließend wurde der THP-Ether **62**-TBDMS mittels Triphenylphosphan-Brom Addukt in 69% in das korrespondierende Bromid überführt und dieses mit (2'-Bromallyl)malonsäuredimethylester und NaH in THF zu dem Vorläufer **31**-ThDMS gekuppelt (74%).



Schema 53. E = CO₂Me.

Nach palladium-katalysierter Umsetzung mit bei 110 °C in DMF konnten nach 10 h Reaktionszeit dünnschichtchromatographisch lediglich zwei mäßig löschende Spots nachgewiesen werden. Nach der Aufarbeitung zeigte sich, dass beide Fraktionen NMR-spektroskopisch uneinheitlich waren und aus mehreren nicht zu identifizierenden Produkten bestanden. Die Massenbilanz zeigte, dass über 90% des eingesetzten Materials (bezogen auf den Cyclisierungsvorläufer) nicht von der Säule eluiert werden konnte, d. h. sich während der Reaktion zersetzt hatte oder polymerisiert war. Ein Kontrollversuch unter identischen Bedingungen bei 80 °C und 4 h in Acetonitril ergab, dass auch das korrespondierende Tetraen nicht isoliert werden konnte, d. h. vermutlich während der Cyclisierungsreaktion bei 110 °C überhaupt nicht durchlaufen wird. Gleichzeitig konnte nach Ablauf der Reaktion auch kein Vorläufer mehr nachgewiesen werden.

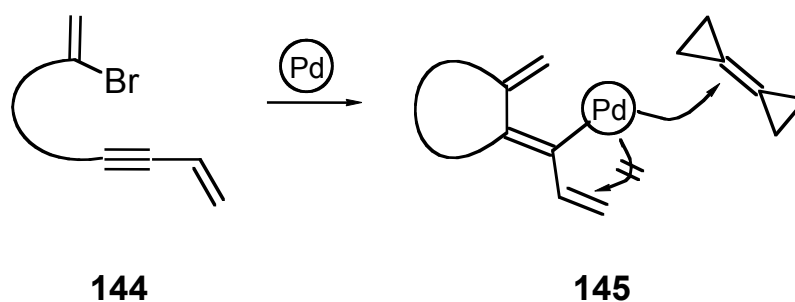
Als mögliche Ursache kommt die schon bei der Umsetzung von **31**-TMS vermutete baseninduzierte Spaltung der Alkin-Silicium-Bindung in Betracht. Da diese in erster Linie

von der sterischen Umgebung des Siliziumatoms abhängt und dem aromatische Rest. Diese wird maßgeblich von den Carbonat-Ionen verursacht, eine Substitution letzterer könnte also zu einer erfolgreichen Cyclisierung führen. Obwohl Triethylamin sich als Base während der Optimierungsphase als nicht konkurrenzfähig zum inhomogenen System mit Kaliumcarbonat erwiesen hatte, wurde doch ein Versuch unternommen, **31**-ThDMS mit NEt_3 als Base umzusetzen. Auch dieses Experiment lieferte keine isolierbaren Produktfraktion des erwünschten Produktes.

1.3.4. *Transmissive 6π -Elektrocyclisierung*

Da bisherige Versuche zur C-Ringbildung durch direkte Umsetzung mit einem Dienophil oder durch nachträgliche Einführung eines Alkenylsubstituenten für eine mögliche 6π -Elektrocyclisierung fehlschlagen, wurde nun überlegt, den für den C-Ring notwendigen Cyclisierungspartner (die Doppelbindung) direkt durch den Bromenvorläufer in das Molekül einzuführen.

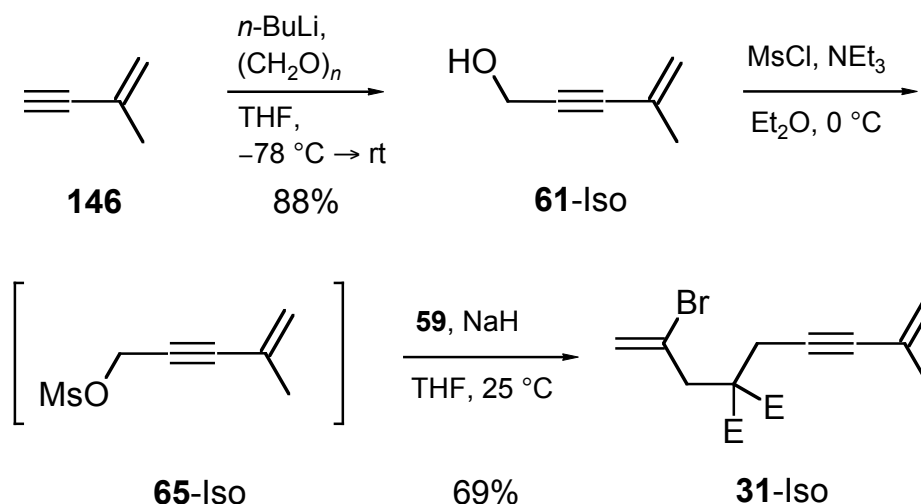
Dies hat den Vorteil, dass ein direkt konjugierter Alkenyl-Rest am Alkin-Terminus des Vorläufers für den nach der intramolekularen Heck-Reaktion am selben – nun sp^2 -hybridisierten – Kohlenstoff nicht unmittelbar erreichbar ist und damit nicht für eine folgende Carbopalladierung zur Verfügung steht. Daher wird der reguläre intermolekulare Verlauf der Reaktion eingeschlagen.



Schema 54.

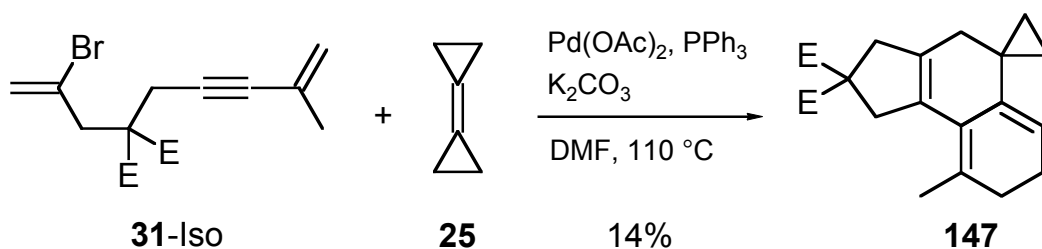
1.3.4.1. *Synthese von 2-(2'-Bromallyl)-2-(4''-methyl-4''-penten-2''-inyl)malonsäuredimethylester und dessen Umsetzung*

Die Synthese des Cyclisierungsvorläufers erfolgte gemäß den bereits beschriebenen Strategien. Das durch Eliminierung von 2-Methyl-1-butin-2-ol einfach zugängliche 2-Methyl-1-buten-3-in (**146**) wurde zunächst in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*-Butyllithium deprotoniert und durch Abfang mit Paraformaldehyd zu dem entsprechenden Alkohol **61-Iso** in 88% umgesetzt. Nach *in situ* Überführung in das Mesylat wurde dieses mit Natriumhydrid und (2'-Bromallyl)malonsäuredimethylester (**59**) in THF zum Vorläufer **31-Iso** umgesetzt, der in 69% erhalten werden konnte.



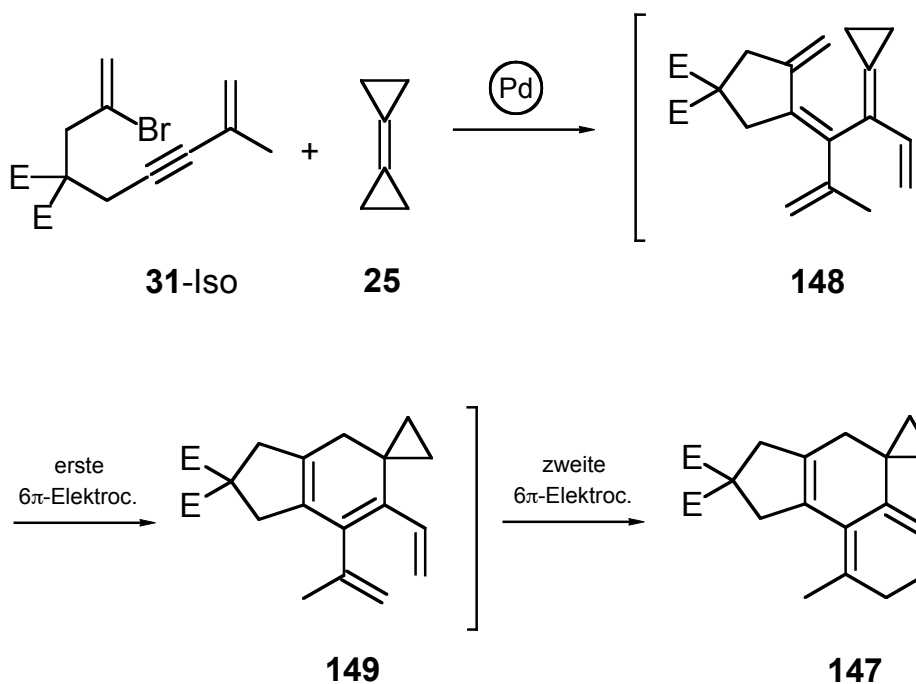
Schema 55. Synthese von **31-Iso**; E = CO₂Me.

Dabei zeigte sich im Gegensatz zu den Cyclisierungen aus Kapitel 1.3.2 schon nach den ersten Stunden eine Schwarzfärbung der Reaktionslösung, was auf ausgeschiedenes kolloidales Palladium hinwies. Gleichzeitig konnten im Verlauf der Reaktion, der dünnschichtchromatographisch verfolgt wurde, neben einem intensiv UV-löschenden Spot mehrere weitere schwache Spots nachgewiesen werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung gefiltert und direkt an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Neben drei kleineren Fraktionen mit nicht zu identifizierenden Produkten ergab sich als Hauptfraktion der Tetracyclus **147** in 14% Ausbeute.



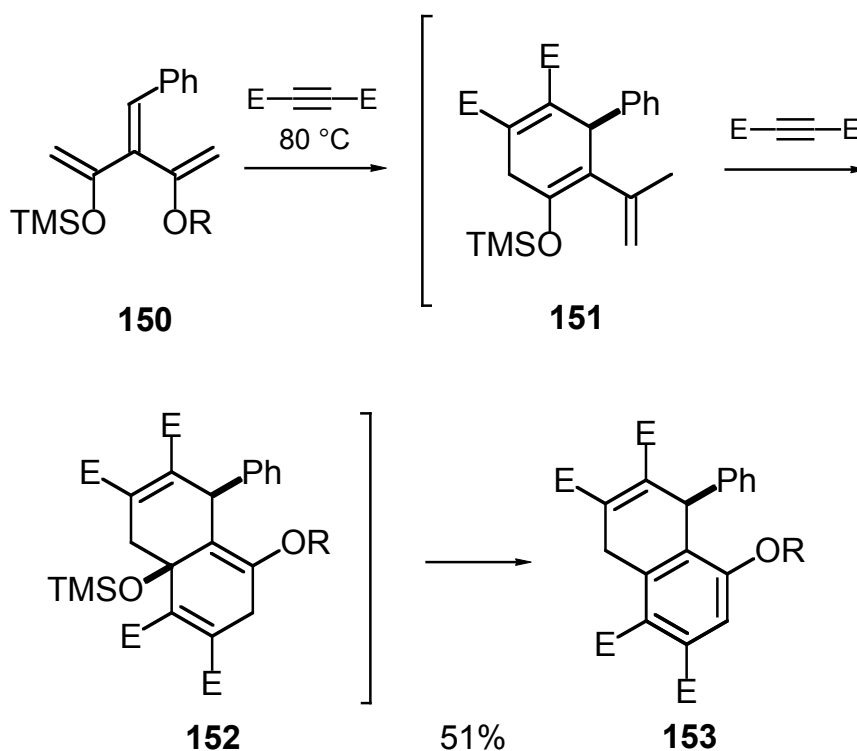
Schema 56. Cyclisierung von **31-Iso**. E = CO₂Me.

Die Entstehung von **147** zeigt, daß die intra-intermolekulare Heck-Kaskade offenbar vollkommen analog zu der in Kapitel 1.2.1.3. beschriebenen Reaktion abläuft, d.h. dass keine Wechselwirkung zwischen dem Palladiumkern und dem konjugierten Alkenyl-Rest am Alkin-Terminus stattfindet. Das nach einleitendem *5-exo-dig*-Ringschluß und anschließendem Abfang des 2-Methylcyclopentyliden-Palladiumkomplexes durch **25** hervorgehende kreuzkonjugierte Pentaen **148** durchläuft nun eine Sequenz von zwei 6 π -Elektrocyclisierungen. Dabei muß der B-Ring zuerst geschlossen werden, da erst diese Umlagerung die dritte Doppelbindung für die darauffolgende Cyclisierung zum C-Ring bereitstellt.



Schema 57. Vermulicher Bildungsmechanismus zu **147**; E = CO₂Me.

Ein entsprechender Vorgang wurde bereits von TSUGE für Diels-Alder Reaktionen beschrieben und als „transmissive Cycloaddition“ bezeichnet. Die Umsetzung des 3-Dendralens **150** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**88**) erfolgt zunächst nur an einer Dien-Einheit. Nach erfolgter Reaktion bildet aber die durch die Cycloaddition hervorgegangene neue Doppelbindung mit der ursprünglich verbliebenen Doppelbindung erneut ein Diensystem, das mit einem zweiten Äquivalent Acetylendicarbonsäuredimethylester abreagiert und nach Eliminierung den Bicyclus **152** liefert, der anschliessend eliminiert (Schema 58).^[68] In Analogie zu dem von TSUGE geprägten Begriff kann in dem hier vorliegenden Fall von einer „transmissiven 6π -Elektrocyclisierung“ gesprochen werden.



Schema 58. E = CO₂Me.

Ein alternativer Reaktionsweg, nachdem nach der Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung der C-Ring durch Carbopalladierung der Doppelbindung geschlossen wird und die den B-Ring bildende Elektrocyclisierung anschließend stattfindet, kann ausgeschlossen werden, da dieser zu einer anderen Position der Doppelbindungen führen würde. Zusätzlich sollte jedoch das Pentaen **148** isoliert werden, um dieses separat einer thermischen Elektrocyclisierung auszusetzen, ohne das eventuelle Palladium- bzw. Palladiumhydrid-Spezies auf das kreuzkonjugierte Doppelbindungssystem einwirken

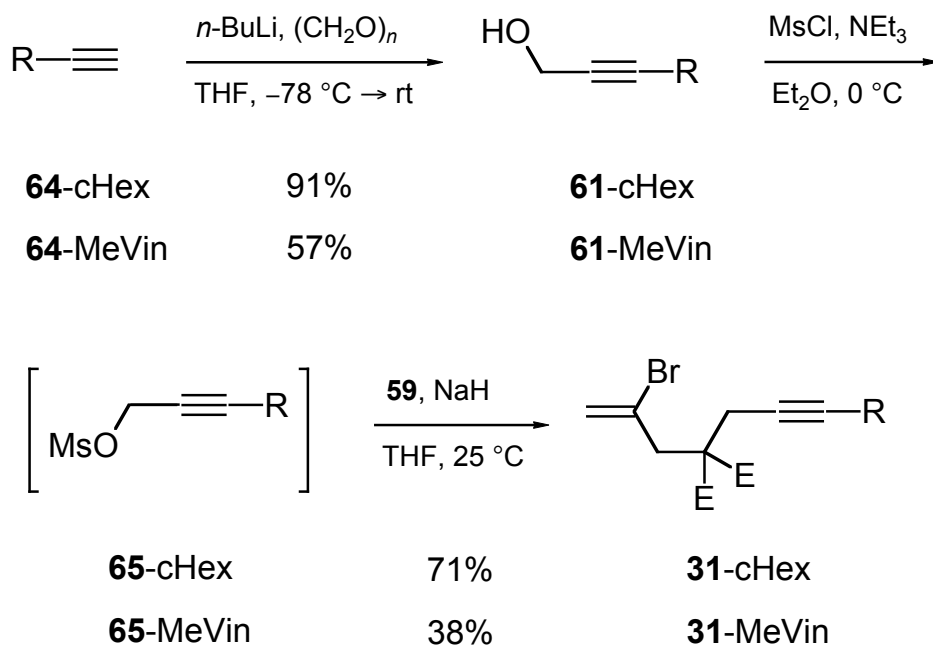
können und damit zu unerwünschten Isomerisierungen führen können. Dazu wurde **31-Iso** mit dem bewährten Katalysatorgemisch bei 80 °C in Acetonitril mit BCP (**25**) umgesetzt. Zwar ließ sich dünnschichtchromatographisch unter mehreren Komponenten ein Hauptprodukt nachweisen, dennoch gelang dessen Isolierung nicht. Auch ein Spektrum des Rohproduktes ließ keinerlei Rückschlüsse auf die Präsenz des Pentaens **148** zu. So kann nur vermutet werden, dass **148** tatsächlich nur als sehr kurzlebige Zwischenstufe im Reaktionsverlauf zu Produkt **147** auftritt.

Um das Konzept der „transmissiven“ Elektrocyclisierung auszuweiten, wurden zwei weitere Testsysteme synthetisiert. Zum einen sollte ein konjugierter Cycloalkenyl-Rest in die Reaktion eingebracht werden, um den Aufbau von Pentacyclen zu untersuchen, zum anderen sollte die Reaktivität eines funktionalisierten Alkens studiert werden.

Reaktion von Enin **64-cHex** mit *n*-Butyllithium und Paraformaldehyd lieferte in guten 91% den Propargylalkohol **61-cHex**, die mit Mesylchlorid und Triethylamin in Diethylether zum Mesylat umgesetzt wurde. Letzteres wurde nach bewährter Methode mit deprotoniertem (2'-Bromallyl)malonsäuredimethylester zum Vorläufer **31-cHex** gekuppelt, der in 71% isoliert werden konnte.

Problematischer erwies sich die Synthese ausgehend von kommerziell erhältlichem (*E*)-1-Buten-3-ynyl-methylether (**64-MeVin**). Das Startmaterial musste bereits vor Beginn der eigentlichen Synthesesequenz mehrfach unter Inertgas schonend destilliert werden, um sauberes Startmaterial zu erhalten. Die erste Umsetzung mit Paraformaldehyd gelang mit 57% in wesentlich schlechterer Ausbeute als in allen vorangegangenen Fällen. Das nach der Reaktion erhaltene orange Öl zeigte schon während der Aufarbeitung merkliche Zersetzungserscheinungen, während des ersten Versuchs konnte kein Produkt von der Säule eluiert werden. Abhilfe konnte hier durch eine rasche Säulenfiltration gefunden werden. Noch schwieriger stellte sich die Synthese und Umsetzung des Mesylates dar. Nach erfolgter Reaktion kam es beim Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei zwei aufeinanderfolgenden Versuchen zu einer spontanen Zersetzung des Mesylates. Dabei wurde beide Male ein voluminöser schwarzer Schaum erhalten, der sich vom Kolben bis in den Kondensationsbereich des Rotationsverdampfers erstreckte. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung nicht mehr vollständig, sondern auf etwa 10 ml eingeengt und unmittelbar mit dem Malonat umgesetzt. Die verbleibenden Reste an Lösungsmittel (Diethylether) und Triethylamin in der Mesylatlösung schienen die Reaktion jedoch zu

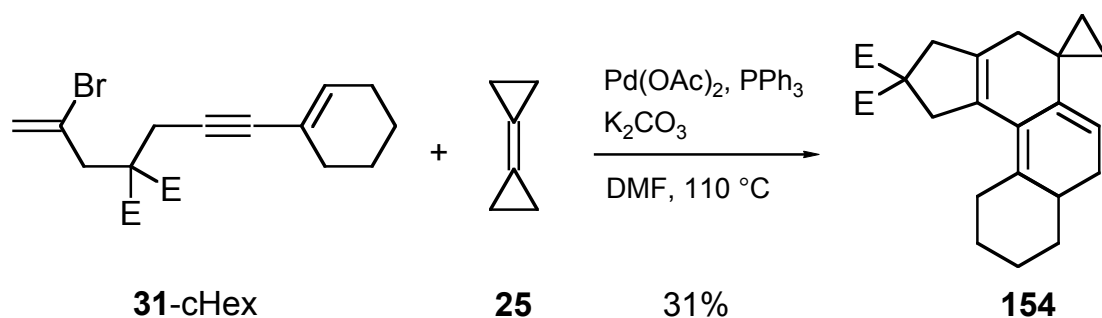
beeinträchtigen; der Vorläufer **31**-MeVin konnte in unbefriedigender Ausbeute von 38% gewonnen werden und erwies sich während der säulenchromatographischen Aufreinigung als stabil.



Schema 59. Synthese der Vorläufer; cHex = Cyclohexenyl, MeVin = Methoxyvinyl; E = CO₂Me.

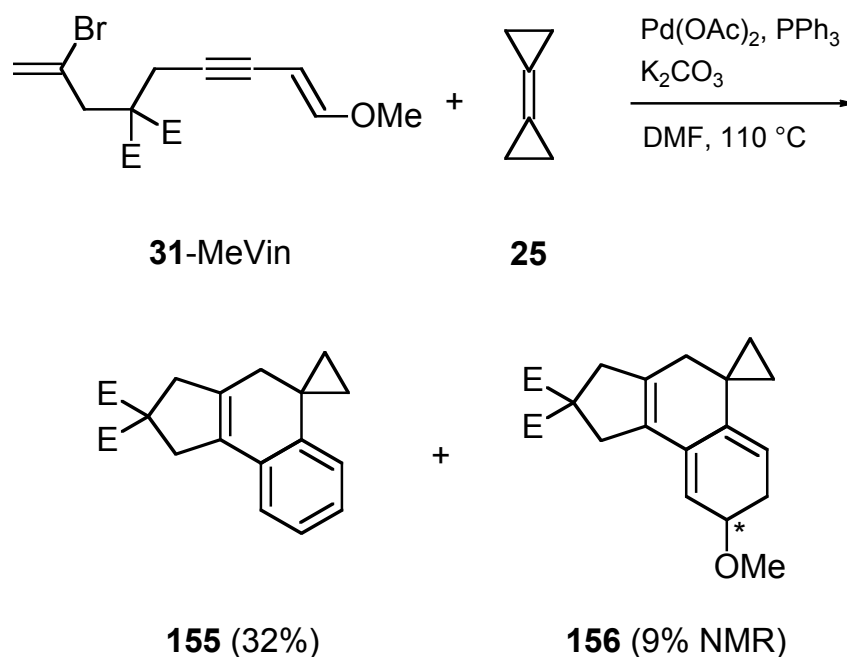
Die Umsetzung von **31**-cHex mit Bicyclopropyliden in DMF bei 110 °C lieferte nach 14 h den Pentacyclus **154**. Aufgrund des zusätzlichen Stereozentrums im Molekül zeigten alle CH₂-Gruppierungen der Ringe auf der nun generierten diastereotopen Beziehung zum jeweiligen Partner ungewöhnliche Aufspaltungen, so dass zur Absicherung der Struktur HMQC- sowie H,H-COSY-Spektren herangezogen werden mussten.

Der Pentacyclus zeigte noch während der spektroskopischen Untersuchungen deutliche Spuren der Zersetzung. Dabei konnte anhand des DCI-Massenspektrums nachgewiesen werden, dass sowohl eine teilweise Aromatisierung des C-Ringes eintrat (M-2), als auch Oxidation einer (M+16) bzw. zweier (M+32) Doppelbindungen eintrat.



Schema 60. Umsetzung von **31-cHex** zum Pentacyclus **154**; E = CO₂Me.

Eine Überraschung lieferte die Kaskadenreaktion von **31-MeVin** mit Bicyclopropyliden. Bei der dünnschichtchromatographischen Kontrolle konnte die Entstehung einer Verbindung beobachtet werden, die von R_f -Wert praktisch dem Vorläufer entsprach. Vom Spektrum der Rohverbindung konnte ebenfalls auf die Entstehung des erwarteten Tetracyclus **156** geschlossen werden, allerdings in nur geringer Ausbeute von etwa 9%. Ein Hauptteil der Methoxysignale konnten jedoch nicht zugeordnet werden, zumal weitere Signale im Doppelbindungsbereich nicht nachzuweisen waren. Während der Aufarbeitung zeigte sich, dass der zuvor beobachtete Spot nicht isoliert werden konnte. NMR-spektroskopische Untersuchung der wesentlich unpolaren ersten Fraktion, in der sich Triphenylphosphan und BCP-Oligomere befanden zeigten, dass hier eine weitere Verbindung mitvergesellschaftet war. Erneute Aufreinigung dieser Fraktion mit unpolarem Laufmittel ergab den aromatisierten Tetracyclus **155** in 32% Ausbeute.

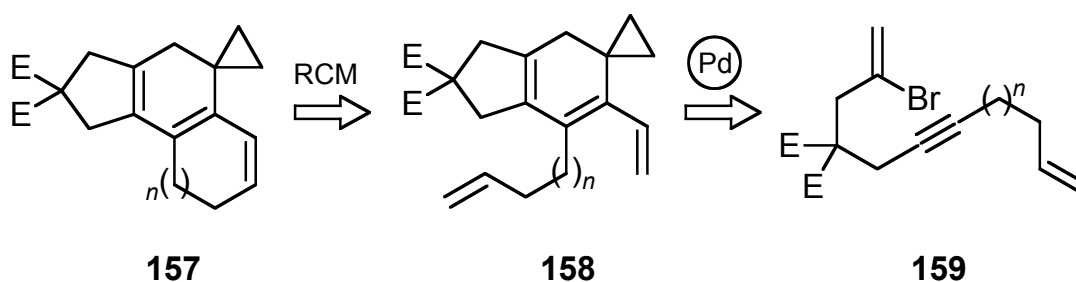


Schema 61. Unerwartete Bildung des Tetracyclus **155**; E = CO_2Me .

Offensichtlich hat hier unter den basischen Bedingungen der Reaktionslösung (Kaliumcarbonat in DMF bei $110\text{ }^\circ\text{C}$) eine Eliminierung von MeOH aus dem bereits electrocyclisierten Produkt stattgefunden. Derartige Prozesse, deren Treibkraft in der Aromatisierung des 2,4-Cyclohexadienylmethylether-Systems zu suchen ist, sind für einige Beispiele von palladium-katalysierten Oligocyclisierungen bereits beschrieben.^[69] Ob dem zuvor im Spektrum beobachtetem Cyclus **156** diese Eliminierung während der säuleenchromatographischen Reinigung – dann säurekatalysiert – unterliefe, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Eine frühere Abspaltung von MeOH aus dem Enolether des Vorläufers bzw. einer noch nicht vollständig cyclisierten Zwischenstufe zu einem intermediären Alkin kann jedoch aufgrund der dafür notwendigen drastischeren Bedingungen als unwahrscheinlich erachtet werden.

1.3.5 Versuch zur Ringschlussmetathese

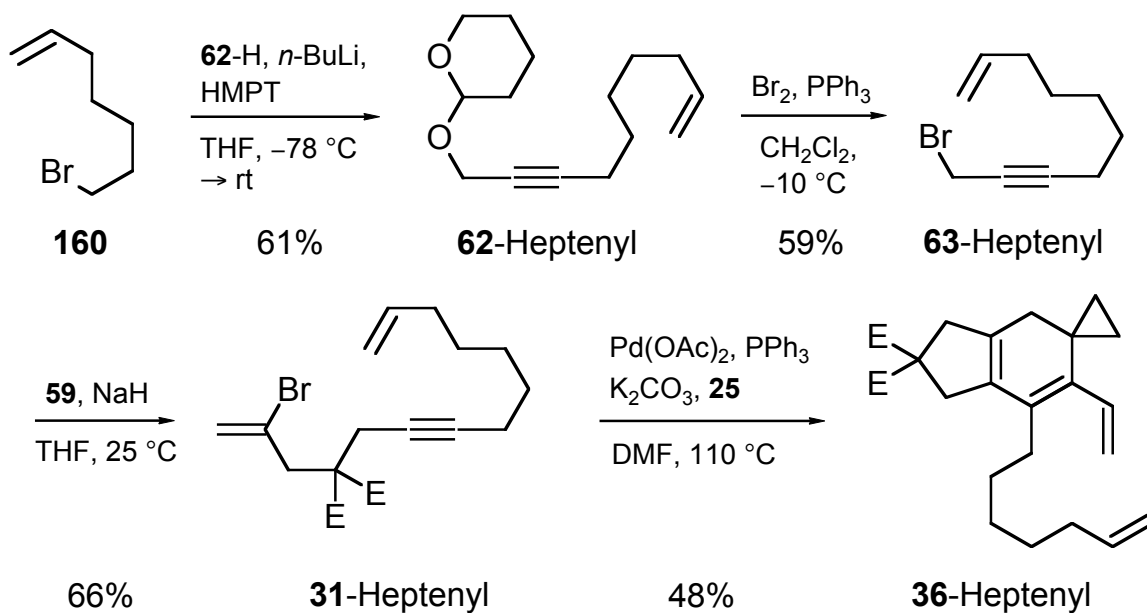
Nach dem erfolgreichen Aufbau eines sechsgliedrigen C-Ringes wurde versucht, die Produktpalette auf größere Ringsysteme zu erweitern. Dazu bot sich an, die freie exocyclische Vinylgruppe der Spiro(cyclopropan-bicyclononadiene) mit einem durch den Vorläufer in 2'-Position in das Molekül eingeführten langkettigen *o*-Alkenylsubstituenten im Sinne einer Ringschlussmetathese zu verknüpfen.^[70]



Schema 62. $n = 3-7$; E = CO₂Me.

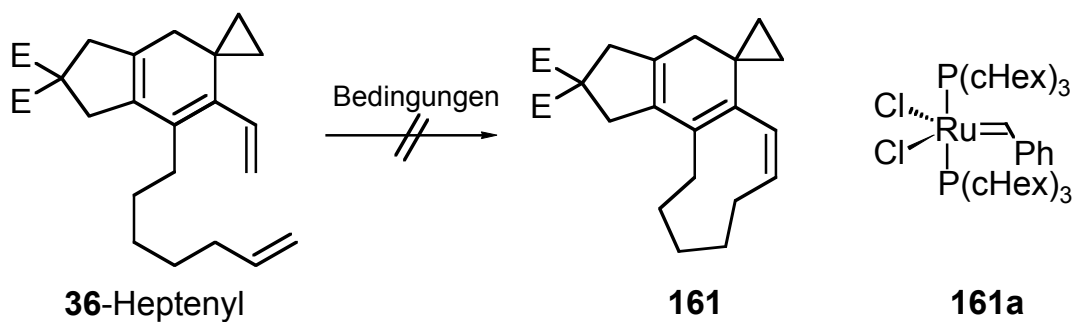
Um zu vermeiden, dass es während des Reaktionsverlaufs nach der ersten intramolekularen Cyclisierung der zu einer komplett intramolekularen Cyclisierungskaskade mit dem Alkenterminus kommt, wurde anhand der Ergebnisse von SCHWEIZER der Cyclisierungsvorläufer **31**-Heptenyl ausgewählt, der unter den verwendeten Bedingungen keine Oligocyclus liefert und nach Ringschlussmetathese einen neungliedrigen Ring liefern sollte.^[71]

Die Synthese des Vorläufers orientierte sich dabei an der von SCHWEIZER beschriebenen Sequenz. Das aus 2-(2'-Propinyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran und *n*-Butyllithium gewonnene Acetylid wurde in THF mit 7-Bromhepten alkyliert, anschließend nach bewährter Methode in das Bromid überführt und mit (2'-Bromallyl)malonsäuredimethylester unter Natriumhydridvermittlung zum Vorläufer **31**-Heptenyl umgesetzt. Die Cyclisierung von **31**-Heptenyl unter den bereits erprobten Bedingungen lieferte den Tricyclus **36**-Heptenyl in zufriedenstellenden 48% Ausbeute.



Schema 63. E = CO₂Me.

Zur Umsetzung von **36-Heptenyl** in einer Ringschlussmetathese wurde **36-Heptenyl** zunächst mit 5 mol% Grubbs-Katalysator (**161a**) in Dichlormethan bei 40 °C für 4 h umgesetzt. Nach Filtration der Lösung konnte lediglich Startmaterial festgestellt werden. Daraufhin wurde die Katalysatormenge auf 15 mol% erhöht, und für 6 h in CH₂Cl₂ erhitzt. Nachdem auch in diesem Fall nur **36-Heptenyl** neben Spuren von Zersetzungsmaterial NMR-spektroskopisch festgestellt werden konnte, wurde zu Benzol als Lösungsmittel gewechselt und die Temperatur auf 60 °C erhöht. Dabei kam es offenbar zu einer teilweisen Beschädigung des Katalysators, wie anhand einer starken Braunfärbung der Lösung vermutet werden konnte. Erneut konnte kein Produkt nachgewiesen werden, lediglich Spuren von zersetztem Startmaterial. Aus Zeitgründen konnte hier keine weitere Variation des Katalysatorsystems vorgenommen werden.



Schema 64. E = CO₂Me.

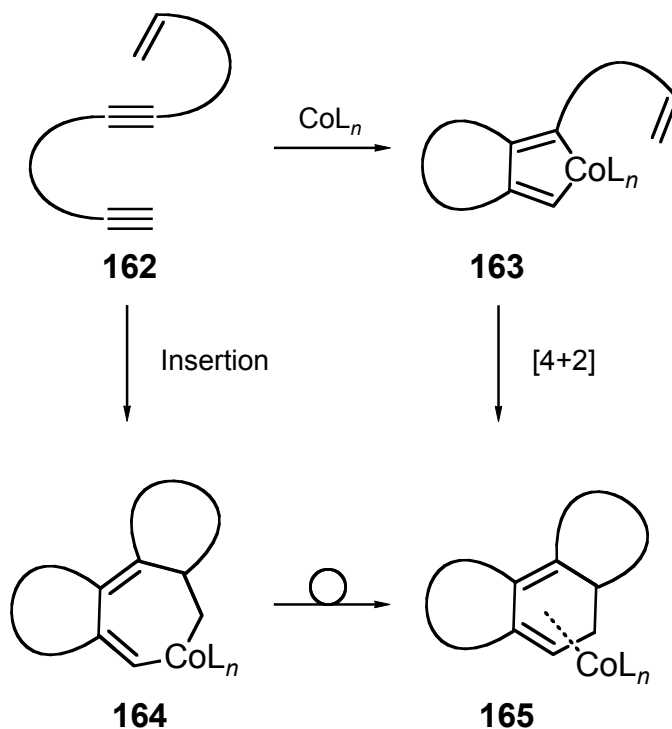
Tabelle 11. Versuchte Ringschlussmetathese von **36-Heptenyl**.

Bedingungen	Reaktionsdauer (h)	Ergebnis
161a (5 mol%), CH ₂ Cl ₂ , 40 °C	4	Edukt
161a (15 mol%), CH ₂ Cl ₂ , 40 °C	6	Edukt & Zers.
161a (15 mol%), C ₆ H ₆ , 60 °C	4	Edukt & Zers.

2. Cobalt-vermittelte [2+2+2]-Cycloadditionen von linearen Methylencyclopropandiinen

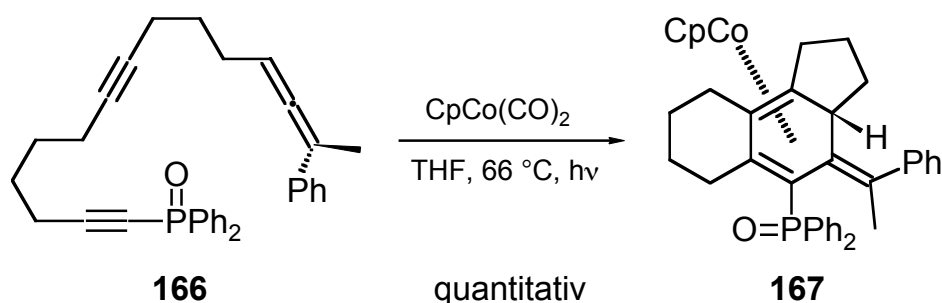
2.1. Mechanistische Vorüberlegungen

Für die von VOLLHARDT erstmals erfolgreich durchgeführte intramolekulare [2+2+2]-Cycloaddition existieren bislang nur wenige Untersuchungen, die eine explizite Aussage über den Mechanismus möglich machen.^[72] Im Anlehnung an die sehr gut untersuchte [2+2+2]-Cycloaddition von Alkinen (sowohl inter- als auch intramolekular) wird jedoch folgender Mechanismus als Arbeitshypothese akzeptiert.^[73] Der eingesetzte Cobalt-Mediator koordiniert – nach eventueller thermischer oder photochemischer Aktivierung – zunächst an die elektronenreicheren Dreifachbindungen. Es kommt zur Ausbildung eines Cobaltacyclopentadiens **163**, das im Folgenden mit dem Alkenterminus zum Cobalt-kooordinierten Cyclohexadien **165** abreagiert. Für diesen Reaktionsschritt wird aus energetischen Gründen eine [4+2]-Cycloaddition favorisiert, allerdings kann ein alternativer Reaktionspfad über eine Insertion des Alkens nicht vollständig ausgeschlossen werden (Schema 65).



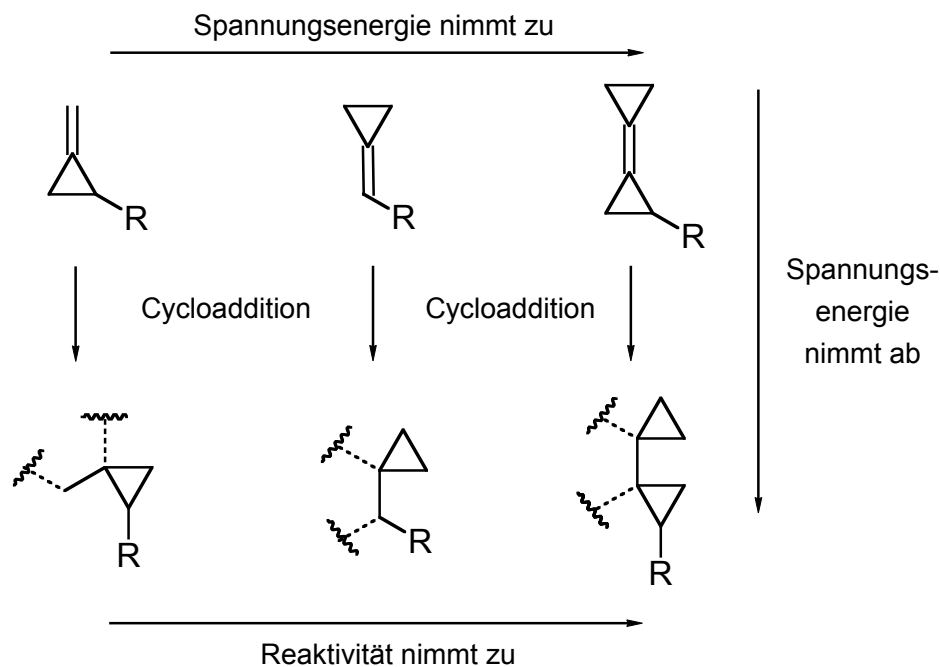
Schema 65.

Untersuchungen von MALACRIA und AUBERT konnten zeigen, dass die Stabilität der entstehenden Cobalt-Cyclohexadienkomplexe positiv von einem elektronenziehenden Substituenten am Alkinterminus des Verläufers beeinflusst wird.^[74] Neben einfachen Endiinen lassen sich auch Allendiine im Sinne dieser [2+2+2]-Cycloaddition umsetzen.^[75] Eine erhöhte Reaktivität gegenüber vergleichbaren Endiinen lässt sich dabei aus der höheren Spannungsenergie der Allene ableiten, die während der Reaktion zu exocyclischen Methylencyclopentadien-Systemen frei wird. BUISINE konnte hier durch die Kombination von Allendiinen mit elektronenziehenden Substituenten an den Termini sehr gute Ausbeuten realisieren (Schema 66).^[76]



Schema 66.

Da Cyclopropanringe hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens Doppelbindungen ähneln (vgl. Einleitung), bieten sich auf dieser Grundlage Untersuchungen zum Cyclisierungsverhalten von Methylencyclopentadienen an. Die ebenfalls hohe Spannungsenergie von Methylencyclopropanderivaten sollte dabei einen positiven Einfluß auf den Cycloadditionsschritt des Cobaltacyclopentadiens mit dem Alkinterminus haben.

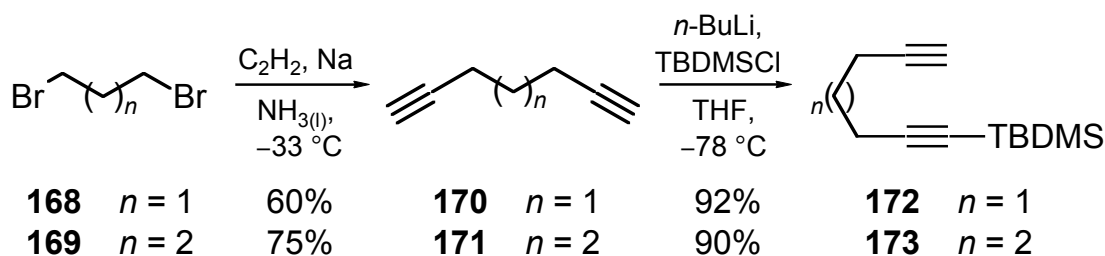


Schema 67. Spannungsenergie-Reaktivitätsbeziehung bei Methylencyclopropanen.^[77]

2.2. Synthese und Cyclisierung von doppelbindungsverknüpften Methylencyclopropandiinen

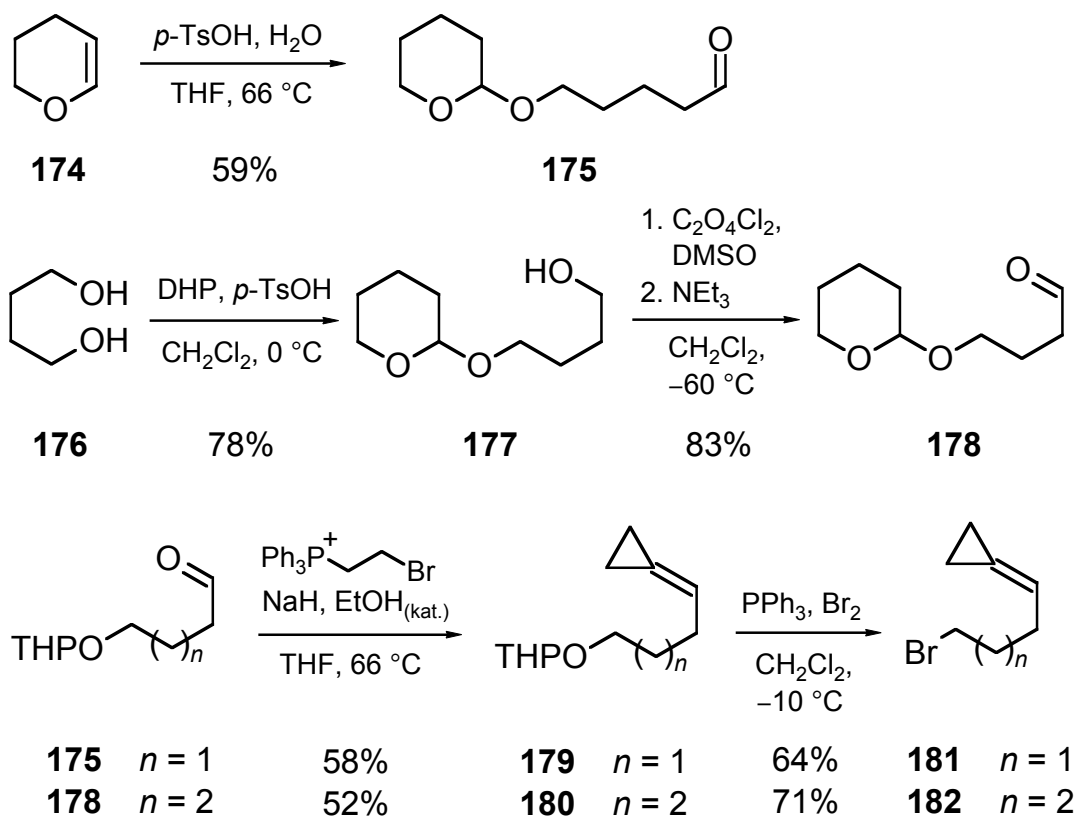
2.2.1. Synthese von linearen doppelbindungsverknüpften Methylencyclopropandiinen

Zur Synthese der Cyclisierungsvorläufer mit variabler Kettenlänge wurden zunächst nach BRANDSMA 1,6-Heptadiin (**170**) und 1,7-Octadiin (**171**) durch Reaktion von 1,3-Dibrompropan (**168**) bzw. 1,4-Dibrombutan (**169**) mit *in situ* aus Acetylen und Natriumamid hergestelltem Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak bei $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekuppelt.^[78] Ausbeuteverluste durch mitgerissenes Produkt während des längeren Abdampfprozesses des Lösungsmittels konnten durch Verwendung einer Kombination von Vigreux-Kolonnen und Rückflusskühler minimiert werden. Zur weiteren selektiven Monokupplung wurde ein Überschuß des jeweiligen Diins mit *n*-Butyllithium in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ deprotoniert und anschließend mit TBDMSCl einseitig geschützt. Dabei erwies es sich als notwendig, nach der Zugabe von *n*-BuLi die Reaktionstemperatur auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erhöhen, bis sich zuvor ausgefallenes Diacetylid unter Monoacetylidbildung mit noch umgesetztem Diin aufgelöst hatte (Schema 68).



Schema 68.

Die Synthese der doppelbindungsverknüpften Methylenecyclopropane orientierte sich an bereits literaturbeschriebenen Reaktionen. Nach einer eleganten Synthese von GORE konnte aus Dihydrofuran unter Säurekatalyse der geschützte Hydroxyaldehyd **175** gewonnen werden. Dabei kommt es zunächst zu einer säurekatalysierten Addition von Wasser an die beiden Enolether, die entstehende Lactalstruktur öffnet sich und reagiert unter den gegebenen Bedingungen mit einem weiteren Molekül DHP ab.^[79] Da die entsprechende Synthese ausgehend von Dihydropyran nur unbefriedigende Ergebnisse lieferte, wurde alternativ 1,4-Butandiol mit einem Unterschuss DHP monogeschützt und der resultierende Alkohol mittels Swern-Oxidation zum Hydroxyaldehyd **178** umgesetzt. Die anschließende Wittig-Olefinierung von **175** bzw. **178** mit Trimethyltriphenylphosphoran lieferte die korrespondierenden doppelbindungssubstituierten Methylenecyclopropanderivate **179** und **180**. Die Einsatz von THF im Gegensatz zum sonst verwendeten DME als Lösemittel schien hier zu keinen Ausbeuteverlusten zu führen. Durch Zugabe von katalytischen Mengen Ethanol konnte zudem die Reaktivität des teilweise mäßig reaktiven Natriumhydrids erhöht werden. Behandlung mit Brom/Triphenylphosphan in Dichlormethan unter bewährter Reaktionsführung lieferte die Bromide **181** und **182**, die zur Alkylierung der einfach geschützten Alkadiene eingesetzt wurden (Schema 69).



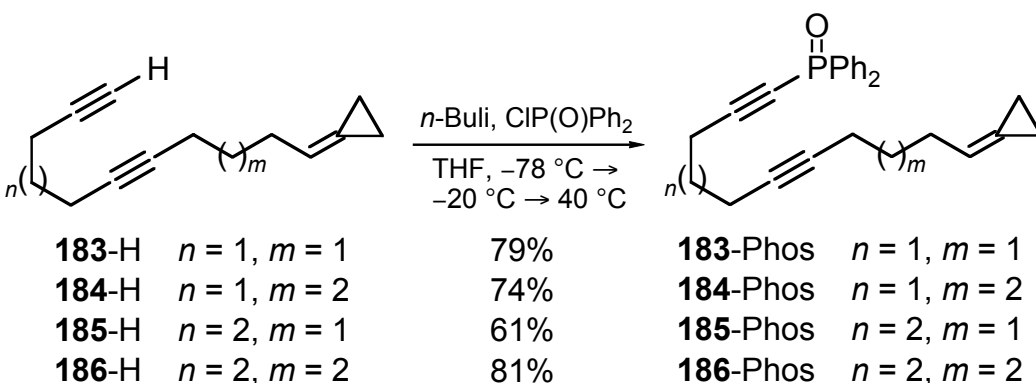
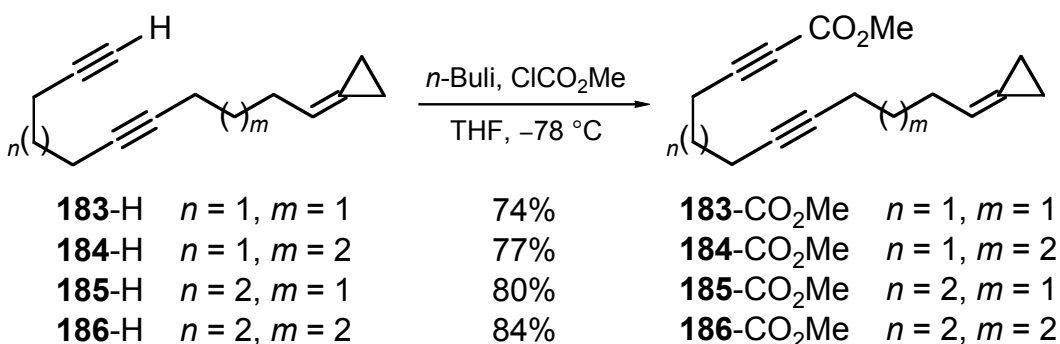
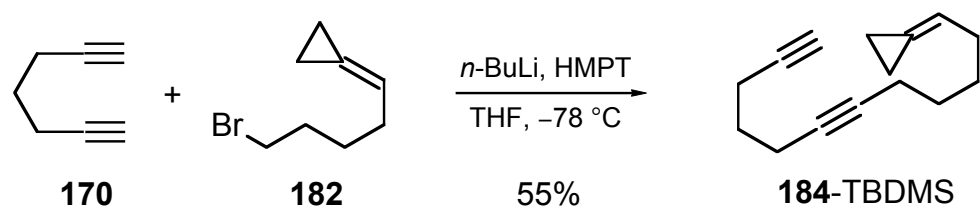
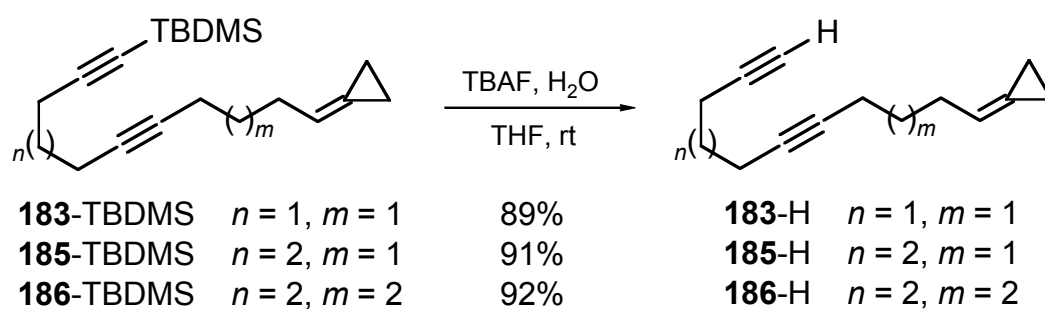
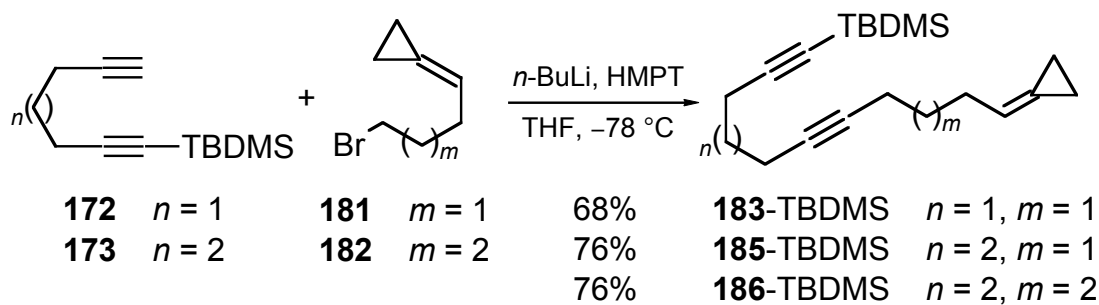
Schema 69.

Zur Kupplung der einseitig TBDMS-geschützten Diene mit den Methylencyclopropylalkylbromiden sollten die Diene zunächst mit n -Butyllithium in THF bei -78°C deprotoniert und dann mit dem entsprechenden Bromid umgesetzt werden. Lithiumacetylide reagieren in THF bei tiefen Temperaturen nur mäßig mit Alkylbromiden, da sie hauptsächlich als Aggregate in Form von Tetrameren oder höheren Clustern vorliegen. Zur Reaktivitätssteigerung bieten sich prinzipiell zwei Verfahren an. Zum einen kann die Reaktionstemperatur erhöht werden. Dies führt unter Umständen zu Isomerisierungen und anderen Nebenreaktionen, die durch die Basizität der Acetylidspezies und – wenn auch nur schwach – aciden Protonen, z.B. in Propargylstellung der Dreifachbindung oder am Cyclopropanring hervorgerufen werden können. Zum anderen bietet sich die Verwendung eines stark polaren Kosolvens an, das in der Lage ist, die Acetylid-Aggregate aufzubrechen. Als solches Kosolvens hat sich Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) bewährt. Aufgrund seiner Toxizität hat es verschiedene Versuche gegeben, es durch mindergiftige Substanzen – wie DMPU – zu ersetzen. Dennoch lassen sich gute Ergebnisse meist nur durch Verwendung von HMPT

erzielen. Die Umsetzung der Diene mit den erzeugten Alkylbromiden verlief glatt und in zufriedenstellenden Ausbeuten. Im Bestreben, die Gesamtsynthesesequenz zu verkürzen, wurde überlegt, ob die ungeschützten Diene ebenfalls glatt mit den Alkylbromiden unter HMPT-Vermittlung zur Reaktion gebracht werden können. Dabei zeigte sich jedoch, dass dieses Verfahren zu Umsatzeinbußen führt.

Zur weiteren Funktionalisierung sollten die Silyl-geschützten Methylencyclopropandiene zunächst entschützt werden. Die bei Trimethylsilylalkinen erfolgreich eingesetzte Protiondesilylierung durch Kaliumfluorid in feuchtem DMSO führte nach 24 h Reaktionszeit zu keinerlei Umsatz. Der Wechsel zu Tributylammoniumfluorid (TBAF), das als kommerzielle 1 M Lösung in THF (mit 3% Wasser) erhältlich ist, lieferte dagegen die gewünschten terminalen Alkine. Zwar erwies sich die Reaktion unter Verwendung von 2 Äquivalenten TBAF mit über 24 h Reaktionszeit im Vergleich zu literaturbekannten Entschützungen als langsam, doch wurde dies durch die guten Ausbeuten kompensiert. Erhöhte Vorsicht musste während der Aufarbeitung bei der Entfernung des Lösungsmittels aufgebracht werden, da sich die Endiene trotz ihres hohen Molekulargewichtes (186–214 U) als recht flüchtig erwiesen.

Deprotonierung der terminalen Methylencyclopropandiene mit *n*-Butyllithium in THF –78 °C und anschließende Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester führte glatt und in hohen Ausbeuten zu den korrespondierenden Propiolsäurederivaten. Als schwieriger erwies sich die Umsetzung der aus **183-H–186-H** erzeugten Lithiumacetylide mit dem reaktionsträgeren Diphenylphosphinoylchlorid. Die Reaktion unter analogen Bedingungen lieferte hohe Anteile an nicht umgesetztem Endiin zurück. Auch eine unmittelbare Erhöhung der Reaktionstemperatur nach der Zugabe von Diphenylphosphinoylchlorid führte zu keinem verbesserten Ergebnis. Erfolgversprechender erschien eine inverse Zugabe von Acetylid zu einem Überschuss von Diphenylphosphinoylchlorid. Dazu wurden die terminalen Alkine mit *n*-Butyllithium in THF bei –78 °C deprotoniert und anschließend über eine Kanüle zu einer auf –20 °C gekühlten Lösung von Diphenylphosphinoylchlorid in THF getropft. Durch anschließendes Rühren in einem 40 °C warmen Wasserbad wurde die Reaktion vervollständigt. Dieses Verfahren lieferte konstant gute Ausbeuten (Schema 70).

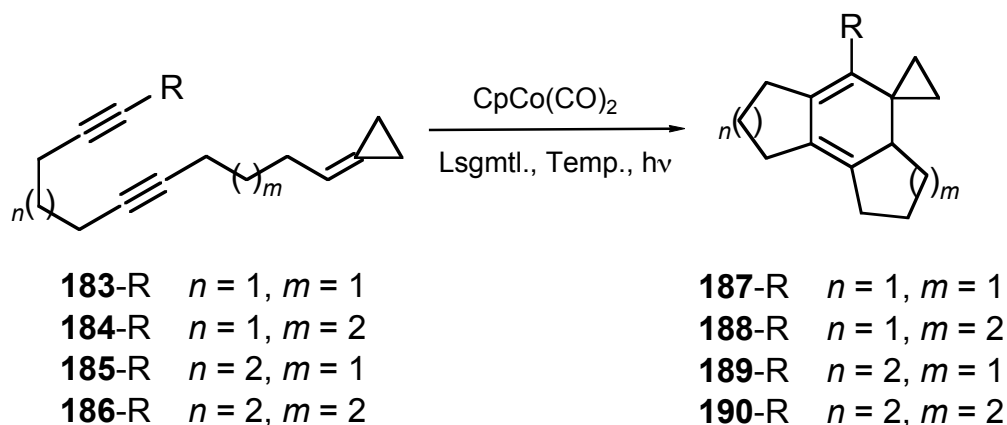


Schema 70.

2.2.2. Cyclisierung von doppelbindungsverknüpften Methylencyclopropandiinen

Als Mediator für die geplanten Umsetzungen wurde das kommerziell erhältliche Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl eingesetzt, das in der Literatur am häufigsten für Trimerisierungen von Alkinen verwendet wird. Da vergleichbare Reaktionen bereits unter relativ milden Bedingungen abliefen, wurde auf die Herstellung von reaktiveren Metallmediatoren, die auch mit einem erheblichen Zeit- und Materialaufwand verbunden gewesen wäre, verzichtet. Als Strahlungsquelle, die in Paris von der Gruppe MALACRIA übernommen wurde, fungierte eine 300 Watt Halogenlampe, die auf 80% ihrer Leistung eingeregelt wurde.

Gemäß den Protokollen zur Umsetzung von Allendiinen des Arbeitskreises MALACRIA wurden die Vorläufer zur Reaktion gebracht. Da die Polarität des Lösungsmittels bei dieser Art von Cyclisierungsreaktion keinen unmittelbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, wurde die Temperatur durch die Siedetemperatur des Lösungsmittels reguliert. Dabei zeigte sich, daß die Methylcyclopropylalkadiene reaktiver sind als vergleichbare Endiine, d. h. daß die Systeme offensichtlich von der Ringspannung des Dreiringes profitieren. Alle untersuchten Systeme, die zu einer Produktbildung führten, gingen die Cyclisierung bereits bei 66 °C (Siedetemperatur von THF) ein; die Reaktionszeit betrug dabei 3–6 h. Höhere Temperaturen führten zu verminderten Ausbeuten. Während sich bei der Cyclisierung von TBDMS-substituierten bzw. unsubstituierten Endiinen keine Produkte isolieren liessen (wohl aber das Edukt konsumiert wurde), gelang die Reaktion von methoxycarbonyl-substituierten Vorläufern in befriedigenden Ausbeuten. Wesentlich besser cyclisierten die Phosphanoxide, bei deren Umsetzung bis zu 92% Ausbeute realisiert werden konnten. Ungeklärt ist hierbei, in wieweit die Stabilität während der Aufarbeitung oder die Reaktivität (und eventuell die Stabilität der Intermediate) während der Reaktionsführung entscheidend ist.



Schema 71.

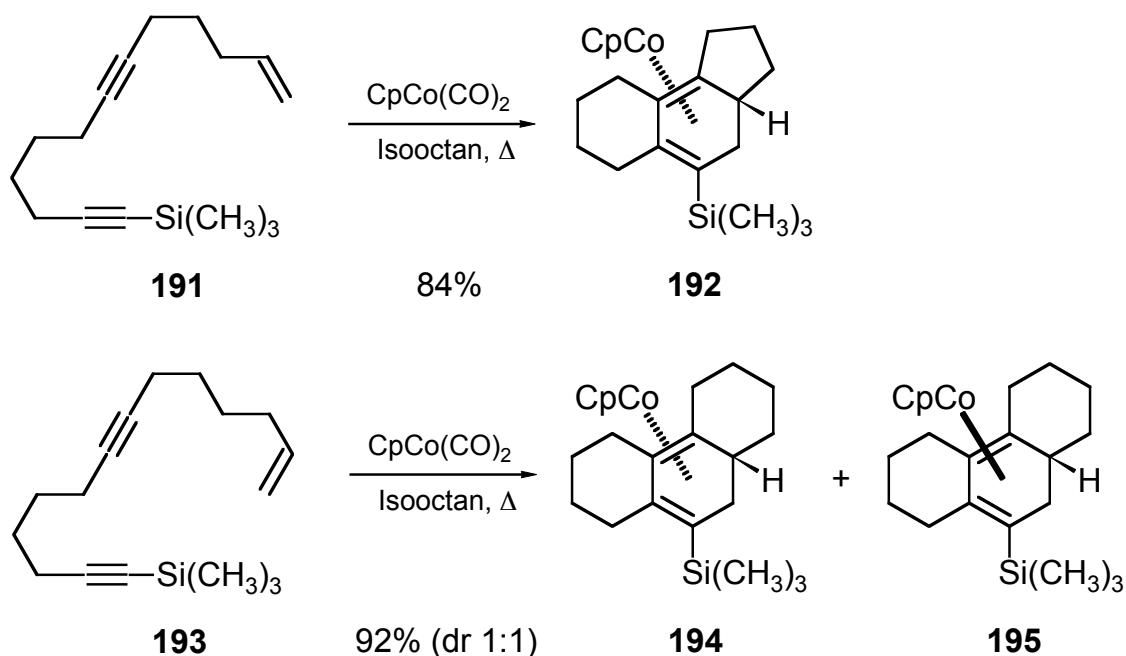
Tabelle 12. Cyclisierungen von doppelbindungsverknüpften Methylencyclopandiinen.

Edukt	n	m	Lösungs- mittel	Temperatur [°C]	Komplex	Ausbeute (%)	dr ¹
183-CO₂Me	1	1	Xylol	139	187-CO₂Me	~30	1:0
183-CO₂Me	1	1	Benzol	80	187-CO₂Me	39	1:0
183-CO₂Me	1	1	THF	66	187-CO₂Me	47	1:0
183-Phos	1	1	THF	66	187-Phos	91	5:2.8
184-CO₂Me	1	2	THF	66	188-CO₂Me	38 (+15) ²	5:2.2
184-Phos	1	2	THF	66	188-Phos	78	5:2.9
185-CO₂Me	2	1	THF	66	189-CO₂Me	41	1:0
185-Phos	2	1	THF	66	189-Phos	88	5:3.3
186-CO₂Me	2	2	THF	66	190-CO₂Me	45	5:3.2
186-Phos	2	2	THF	66	190-Phos	93	5:3.2

¹⁾ Gemäß ¹H-NMR. ²⁾ Dritte, nicht identifizierte Substanz.

Einen interessanten Nebenaspekt der Reaktionen stellt die Diastereoselektivität der Cyclisierung von methoxycarbonyl-substituierten Endiinen dar. Die Ergebnisse zeigen, dass Vorläufer mit einer C3-Kette zwischen interner Doppelbindung und Methylencyclopropanterminus (die während der Cycloaddition zu einem Cyclopentanring führt) nur ein Diastereomer des Cyclohexadien-Cobalt-Komplexes liefern, während eine C4-Kette (Cyclohexan-Bildung) zu dem auch bei allen

Phosphanoxiden beobachteten Gemisch beider Diastereomeren führte. Ein analoges Verhalten wurde bereits von VOLLHARDT beschrieben.^[80] So cyclisiert das TMS-geschützte Endiin **191** unter Cobalt(I)-Vermittlung glatt unter Bildung eines Diastereomers, das aufgrund der NMR-Spektren als *exo*-Isomer identifiziert werden konnte. Das um ein Kohlenstoffatom verlängerte Homologe **193** dagegen konnte nach beendeter Cyclisierung in Form von zwei Diastereomeren isoliert werden. Dass die Trimethylsilylgruppe einen inherenten Einfluß auf die Cyclisierung hat, konnte durch ein Vergleichsexperiment mit den jeweiligen ungeschützten Endiinen gezeigt werden. Sie cyclisieren in beiden Fällen zu Diastereomerenpaaren.



Schema 72.

In einer abschließenden Betrachtung lässt sich feststellen, dass die Selektivität offensichtlich durch die Kettenlänge zwischen der mittleren Dreifachbindung und dem Alketerminus beeinflusst wird, was ggf. zu einer veränderten Diastereoselektivität des Cycloadditionsschrittes zwischen der Cobaltacyclopentadien-Einheit und dem Alketerminus gemäß des in Kap. 2.1.1 diskutierten Mechanismus führt. Durch eine längere Kette (4 Kohlenstoffatome zwischen den Mehrfachbindungen, d.h. zum Cyclohexanring führend) und damit verbundener erhöhter Flexibilität geht die im Fall der kürzeren Kette (3 C-Atome, Cyclopentanderivat) gezeigte Diastereoselektivität verloren.

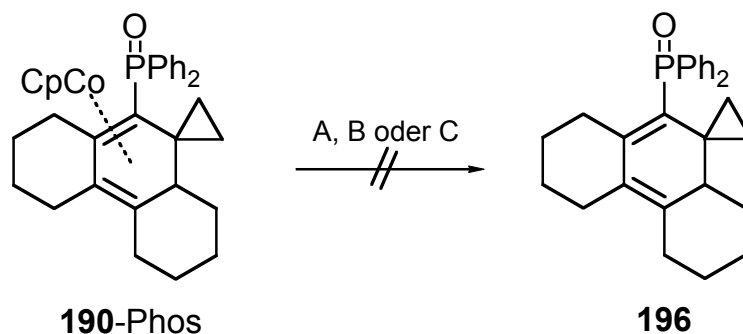
Ein Einfluß der Kettenlänge im ersten Ringschluss unter Bildung des Cobaltacyclopentadiens lässt sich hier nicht nachweisen.

Auf der anderen Seite lassen die Ergebnisse darauf schließen, dass auch elektronische Faktoren eine Rolle spielen, da im hier untersuchten Fall nur methoxycarbonyl-substituierte Vorläufer ein diastereoselektives Verhalten zeigen, in den von VOLLHARDT untersuchten Fällen hingegen nur trimethylsilyl-substituierte Vorläufer. Warum aber der terminale Substituent des Vorläufers, der sich während der Reaktion relativ weit vom neu zu bildenden prochiralen Zentrum entfernt befindet, die Diastereoselektivität der Reaktion beeinflusst, kann anhand der gewonnenen Daten nicht geklärt werden.

2.2.3. *Versuch der oxidativen Entfernung des Cobaltcyclopentadienyl-Fragments aus 190-Phos*

Nach der erfolgreich durchgeführten [2+2+2]-Cycloaddition wäre es wünschenswert, auch den freien Cyclohexadien-Liganden zu erhalten. Daher wurde eine mögliche oxidative Demetallierung durch verschiedene Metallsalze untersucht.

Zunächst wurde das von AUBERT favorisierte Protokoll zur Entfernung von Cobalt-Fragmenten an **190-Phos** mit Cu(II)chlorid-Dihydrat bei 0 °C in Acetonitril durchgeführt.^[81] Unmittelbar nach Zugabe des Salzes kam es zu einem voluminösen braungrünen Niederschlag. Dünnschichtchromatographisch ließen sich daraufhin kein Edukt, aber auch keinerlei Produktpots nachweisen. Eine mögliche Aromatisierung des freiwerdenden Cyclohexadiens unter Ringöffnung des Dreiringes konnte damit zwar nicht ausgeschlossen werden, hätte aber zu stabilen Produkten führen sollen. Das von WAKATSUKI eingeführte Cerammoniumnitrat führte in Benzol/Ethanol ebenso zur vollständigen Zersetzung des Substrates^[82] wie das bereits erfolgreich von VOLLHARDT in Stereoidsynthesen (und daher auch an empfindlichen Substraten) eingesetzte Eisen(III)chlorid in Acetonitril.^[83] Eine letzte publizierte Variante, bei der das freie Dien durch einfache Filtration durch Kieselgel erhalten wurde, fiel für **190-Phos** aus, da es bereits an Kieselgel ohne Zersetzungserscheinungen aufgereinigt wurde.^[84]

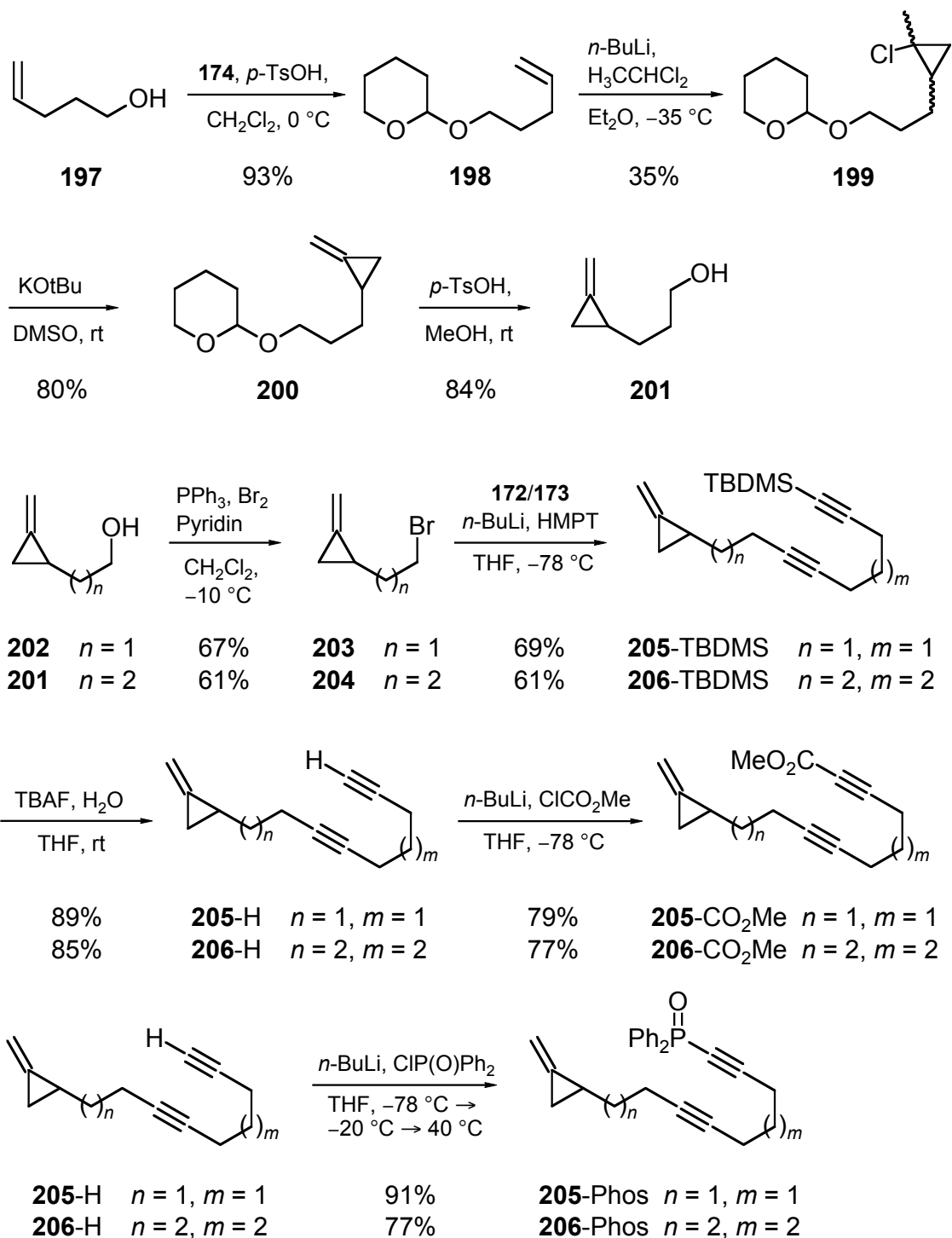


Schema 73. A: $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 0 °C, MeCN; B: $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, C_6H_6 , EtOH, 25 °C;
 C: $\text{FeCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, MeCN, 25 °C.

2.3. *Synthese und Cyclisierung von ringverknüpften Methylencyclopropandiinen*

Die Synthese der entsprechenden ringsubstituierten Methylencyclopropandiine sollte ebenfalls aus den TBDMS-geschützten Diinen und geeigneten Methylencyclopropylalkylbromiden erfolgen. Zunächst wurde 4-Penten-1-ol (**197**) mit DHP (**174**) geschützt und anschließend mit *in situ* aus 1,1-Dichlorethan und *n*-Butyllithium hergestelltem Methylchlorcarben umgesetzt. Aus dem in 35% Ausbeute als Gemisch von vier Diastereomeren erhaltenen Methylchlorcyclopropanderivat **199** wurde mit $\text{KO}t\text{Bu}$ in DMSO HCl eliminiert und die Schutzgruppe anschließend in wässrigem Methanol sauer abgespalten. Man erhielt den Alkohol **201** in 84% Ausbeute.

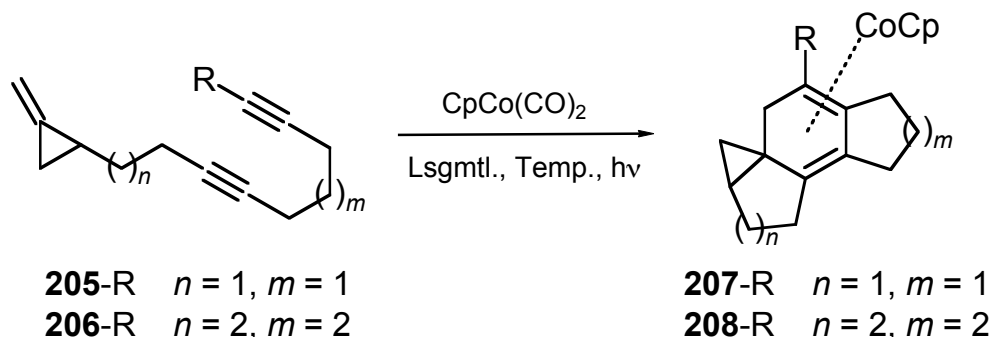
Durch Behandlung mit Brom/Triphenylphosphanaddukt unter Zugabe von Pyridin konnten die Alkohole **201** und **202** in 61% bzw. 67% in die korrespondierenden Bromide **203** und **204** überführt werden. Diese wurden nach bewährter Methodik mit deprotoniertem **172** bzw. **173** in THF mit HMPT als Kosolvens umgesetzt. Dabei wurde auf die Synthese der gemischten Kettenlängen verzichtet und lediglich die 5,5- und die 6,6-gliedrigen Vorläufer synthetisiert. Protiodesilylierung und die Weiterreaktion mit Chlorameisensäuremethylester bzw. Diphenylphosphinoylchlorid nach bewährter Methode verliefen problemlos (Schema 74).



Schema 74. Synthese der Vorläufer.

Die Cyclisierungen aller Vorläufer unter den erprobten Bedingungen verliefen in guten Ausbeuten. Erneut ließ sich im Falle der methoxycarbonyl-substituierten Vorläufer der bereits beschriebene Effekt der diastereoselektiven Bildung eines Isomers im Falle des kleingliedrigeren Ringsystems beobachten. Im Unterschied zu ihren spiroanellierten Analoga erwiesen sich die kleingliedrigeren Komplexe **207-CO₂Me** und **207-Phos** als

oxidationsempfindlich. Ein Diastereomer des phosphanoxidsubstituierten Komplexes zeigte schon während der Aufnahme der spektralen Daten deutliche Zersetzungserscheinungen und die damit verbundene Linienverbreiterung im NMR.



Schema 75.

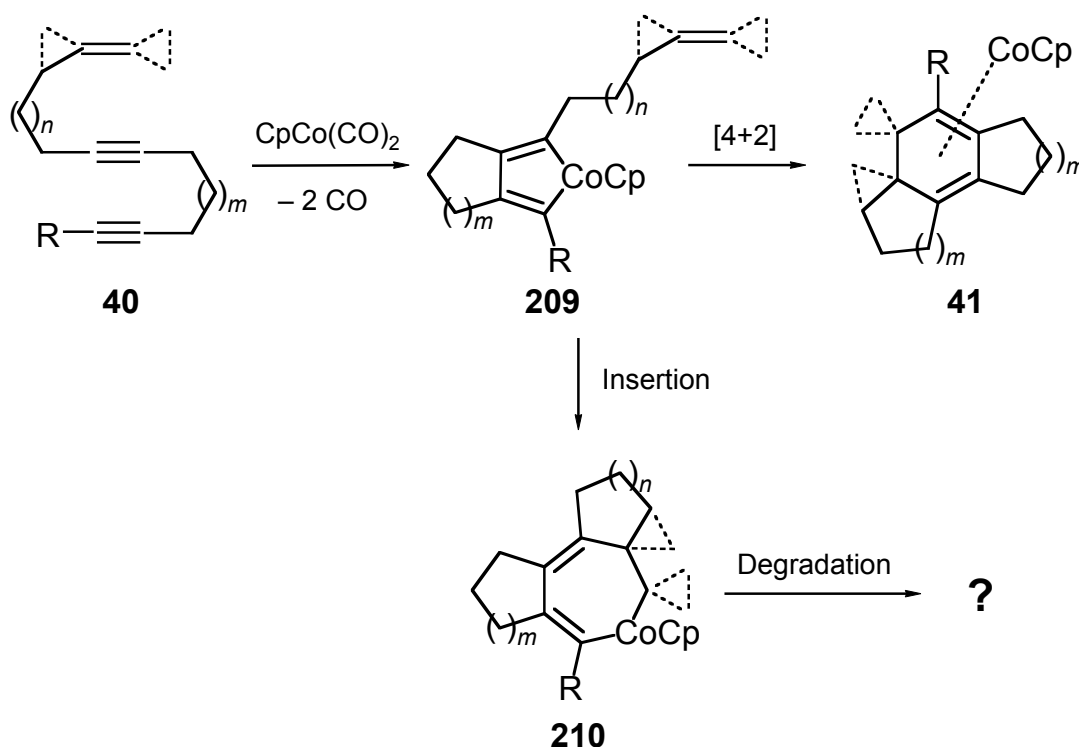
Tabelle 13. Cyclisierung der ringverknüpften Methylenecyclopropanediene.

Edukt	n	m	Lösungs- mittel	Temperatur [°C]	Komplex	Ausbeut e (%)	dr ¹
205 -CO ₂ Me	1	1	THF	66	207 -CO ₂ Me	31	1:0
205 -Phos	1	1	THF	66	207 -Phos	85	5:2.4
206 -CO ₂ Me	2	2	THF	66	208 -CO ₂ Me	42	5:2.5
205 -Phos	2	2	THF	66	208 -Phos	93	5:3.1

¹) Gemäß ¹H-NMR.

Erneut ließ sich ein Unterschied im Cyclisierungsverhalten von **205**-CO₂Me und **206**-CO₂Me nachweisen. Für den hier beobachteten Diastereoselektivitätswechsel bei unterschiedlichen Ringgrößen während der Cyclisierung von methoxycarbonyl-substituierten Vorläufern treffen die bereits unter Kap. 2.1.2 gemachten Aussagen ebenfalls zu. Darüber hinaus lässt sich für diesen Fall ein weiterer alternativer Mechanismus formulieren. Nach der Bildung der Cobaltacyclopentadiens stehen dem Molekül zwei Wege zur Produktbildung zur Verfügung. Neben dem bereits diskutierten Fall der [4+2]-Cycloaddition des Alkenterminus an das Cyclopentadiensystem könnte auch eine Insertion des Alkens in eine Cobalt-Kohlenstoffbindung stattfinden. Das sich bildende bisanellierte Cobaltacycloheptadien besitzt nun eine Metall-Kohlenstoff-Bindung in α -

Position zum Cyclopropan-Ring. Aus Analogie zu vergleichbaren Palladiumspezies ließe sich hier eine *Metalla*-Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung formulieren, die zu einer Umlagerung und damit einem Niedergang des Moleküls führen könnte.

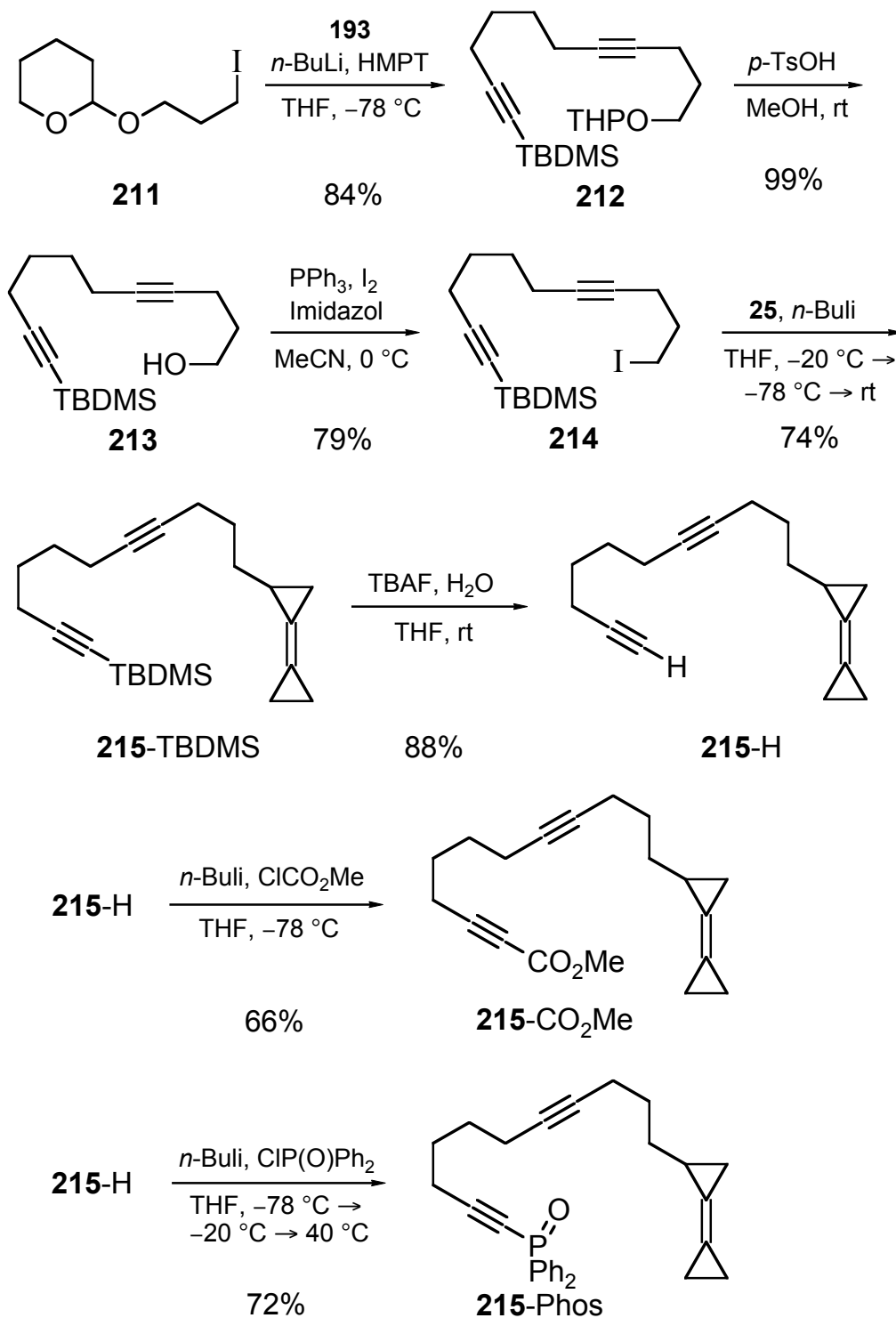


Schema 76. Mögliche mechanistische Erklärung zur beobachteten Diastereoselektivität.

2.4. Synthese und versuchte Umsetzung eines Bicyclopropylidendiins

Aufgrund der von BUISINE erfolgreich durchgeführten Cyclisierung des Bicyclopropylidendiins **38** (Schema 8), sollte ebenfalls ein Vorläufer synthetisiert und zur Reaktion gebracht werden, der zu einem bicyclopropanierten Octahydrophenanthren-Gerüst führt. Zur Synthese der Vorläufer wurde **193** zunächst mit THP-geschütztem Iodpropanol (**211**) gekuppelt, das daraus hervorgegangene Acetal **212** sauer in Methanol gespalten und der Alkohol **213** mit Iod/Triphenylphosphan und Imidazol als Base in das Iodid **214** überführt, da lithiiertes Bicyclopropyliden mit 1-Iodalkanen in zufriedenstellenden Ausbeuten reagiert, nicht jedoch mit vergleichbaren Bromderivaten. Nach einer Arbeitsvorschrift von LÖHR^[85] wurde **25** zunächst bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ mit *n*-Butyllithium deprotoniert, dann bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur vollständigen Lithiierung gerührt (1 h) und anschließend bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ mit **214** versetzt. Nach sechsstündigem Erwärmen auf Raumtemperatur konnte **215**-TBDMS nach säulenchromatographischer Reinigung in

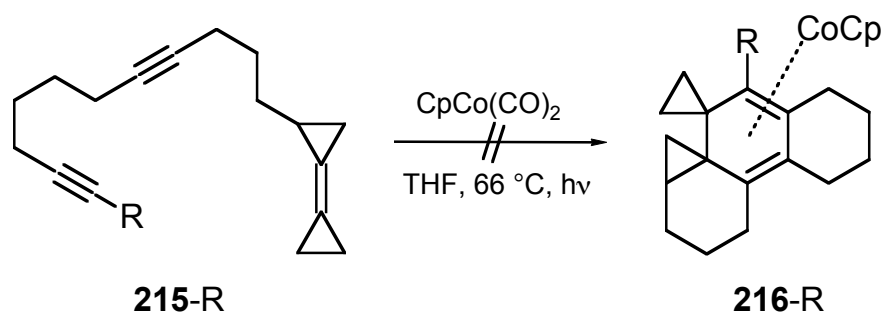
74% isoliert werden. Gemäß dem bereits erarbeiteten Protokoll konnte **215-TBDMS** mit 2 Äquivalenten TBAF in guten 88% desilyliert werden. Umsetzung des lithiierten Endiins **215-H** mit Chlorameisensäuremethylester lieferte den methoxycarbonyl-substituierten Vorläufer **215-CO₂Me** in mäßigen 66% Ausbeute, analoge Reaktion mit Diphenylphosphinoylchlorid ergab **215-Phos** in 72% Ausbeute (Schema 77).



Schema 77.

Die Umsetzung von **215**-Phos lieferte in der dünnenschichtchromatographischen Reaktionskontrolle drei Spots, davon einen mit sehr geringem R_f -Wert (0.15) im Vergleich zum Vorläufer (0.6, üblicherweise zeigen die Komplexe ein sehr ähnliches Laufverhalten). Während der säulenchromatographischen Aufreinigung (Kieselgel, entgastes Eluent) wies eine grünschwarze Verfärbung im oberen Bereich der Säule auf die teilweise Zersetzung von Mischungsbestandteilen hin. Durch Erhöhung der Laufmittelpolarität konnte schließlich nur der zum Schluss laufende Spot der Reaktionsmischung als oranges Öl isoliert werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Produkts lieferte aufgrund einer sehr starken Linienverbreiterung keine verwertbaren Ergebnisse. Ein unmittelbar im Anschluß in Auftrag gegebenes Massenspektrum zeigte einen vermutlichen Molpeak bei 578 (erwartet: $M = 550$, Insertion von CO ?), der jedoch ohne NMR-spektroskopische Daten keine Aussagekraft hatte. Aufgrund der geringen Substanzmenge des Vorläufers konnte der Versuch nicht wiederholt werden.

Bei der Cyclisierung von **215**-CO₂Me ergab sich erfreulicherweise zunächst nur ein Produktpot. Die Fraktion konnte in 37% (bezogen auf theoretisch isoliertes Produkt) nach säulenchromatographischer Trennung (Aluminiumoxid, 4% H₂O) isoliert werden, zeigte aber schon während der Wägung eine deutliche Verfärbung. Leider führte auch hier der Versuch einer NMR-spektroskopischen Identifizierung nicht zum Erfolg. Das Produkt zersetzte sich unter Abscheidung grünschwarzer Flocken noch während der Probenvorbereitung. In Analogie zu den bisher synthetisierten recht stabilen methoxycarbonyl-substituierten Komplexen ist die Entstehung eines solchen daher nicht wahrscheinlich.



Schema 78. R = Phos, CO₂Me.

Es bleibt offen, warum die Cyclisierungen von **215**-CO₂Me und **215**-Phos scheiterten. Sowohl ring- als auch doppelbindungssubstituierte Vorläufer, die zu gleichen Ringgrößen

führen, cyclisieren in hervorragenden Ausbeuten, ebenso der kleinere BCP-substituierte Vorläufer **38**. Ein möglicher Erklärungsansatz könnte durch die sehr hohe Reaktivität von Bicyclopropyliden in Additionsreaktionen gegeben sein. So läßt sich vermuten, dass aufgrund der erhöhten Flexibilität der C4-Kette zwischen mittlerer Dreifachbindung und Bicyclopropylidenterminus eine intramolekulare Reaktion benachteiligt, eine intermolekulare Reaktion des Bicyclopropyliden-Einheit mit einem weiteren Cobaltacyclopentadien-Intermediat dagegen begünstigt werden könnte. Dimerisierungen oder auch Oligomerisierungen wären die Folge. Darüber hinaus kann auch für den hier vorliegenden Fall ein alternativer Reaktionspfad aus Insertion der Bicyclopropyliden-Einheit in den intermediären Metallacyclus (gemäß dem Erklärungsansatz zur Diastereoselektivität bei ringsubstituierten Methylencyclopropanen, Schema 76) formuliert werden, der zum Niedergang der entsprechenden Moleküle führen sollte.

C. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

IR-Spektroskopie: Bruker IFS 66 (FT-IR), Perkin-Elmer 298. – ^1H -NMR-Spektroskopie: Bruker AM 250 (250 MHz), Bruker AMX 300 (300 MHz), Varian Unity 300 (300 MHz), Varian Inova 500 (500 MHz); Referenzen: $\delta = 0.00$ ppm für Tetramethylsilan, 7.15 für $[\text{D}_5]$ -Benzol, 7.26 für Chloroform. Charakterisierung der Signalaufspaltung: br = verbreitertes Signal, s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multipllett, m_c = zentriertes Multipllett, dd = doppeltes Dublett, dt = Dublett eines Triplettts, ddd = doppeltes Dublett eines Dubletts, dq = Dublett eines Quartetts, tt = Triplett eines Triplettts, ddt = doppeltes Dublett eines Triplettts, AB = Signalaufspaltung entspricht einem AB-Spektrum. Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet; die entsprechenden Kopplungskonstanten sind als Betrag angegeben. Abkürzungen für Zuordnung der Signale: cPr-H = cyclopropylisch, Phenyl-H = phenylisch, Thienyl-H = thienylisch. Bei nicht eindeutiger Zuordnung werden jeweils alle möglichen Wasserstoffatome angegeben. – ^{13}C -NMR-Spektroskopie: Bruker AM 250 (62.9 MHz), Varian Unity (75.4 MHz); Referenzen: $\delta = 77.0$ ppm für Deuteriochloroform, 128.0 für $[\text{D}_6]$ -Benzol. Die Multiplizität der Signale wurde durch die DEPT-Aufnahmetechnik (DEPT = distortionless enhancement by polarisation transfer) bestimmt und ist wie folgt angegeben; DEPT: + = primäre oder tertiäre (positives DEPT-Signal), – = sekundäre (negatives DEPT-Signal), C_{quart} = quartäre C-Atome (DEPT-Signalintensität Null). Abkürzungen und Zuordnung der Signale: cPr = cyclopropylisch, Phenyl-C = phenylisch. Bei nicht eindeutiger Zuordnung werden jeweils alle möglichen Kohlenstoffatome mit Sternen gekennzeichnet. – MS: Varian MAT 95. – HRMS (hochauflösende MS): Varian MAT 95; korrekte HRMS = vorgewählter Ionen-Peak stimmt bei $R \gg 10000$ mit einer Fehlerbreite von ± 2 ppm mit der exakten Masse überein. – Säulenchromatographie (SC):

Chromatographische Trennungen erfolgten an Merck Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm, 230–400 mesh) als Normal- bzw. an Macherey-Nagel Kieselgel 60 (0.040–0.063 mm, 200–400 mesh) als Flash-Chromatographie nach Still. Die Säulendimensionen werden als "Säulendurchmesser × Höhe der Säule" angegeben. Alle Laufmittel wurden destilliert verwendet. – Dünnschichtchromatographie (DC): Macherey-Nagel Fertigfolien: Alugram Sil G/UV₂₅₄; Merck DC-Fertigfolien: Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminiumfolie. Detektion unter UV-Licht bei 254 nm, Entwicklung mit Molybdätophosphorsäure-Tauchreagenz (10proz. Lsg. in Ethanol). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Universität Göttingen. – Einkristall-Röntgen-Strukturanalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED bzw. Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer mit einem Siemens-CCD-Flächendetektor gesammelt. Die Intensitäten wurden mit f - und w -Scans aufgenommen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-90/97) und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadratsummen gegen F^2 verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und in die Verfeinerung einbezogen. Alle Fehlordnungen konnten mit Hilfe von Abstands- und *ADP*-Restraints aufgelöst und anisotrop verfeinert werden. – Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach üblichen Laboratoriumsmethoden gewonnen. Alle Umsetzungen mit Übergangsmetallkomplexen und Metallalkylen wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. – Nicht gesondert aufgeführte Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle im Hauptteil beschriebenen und nicht im Experimentalteil aufgelisteten Verbindungen sind mit Synthese und spektralen Daten in der Literatur beschrieben.

2. *Darstellung der Verbindungen*

2.1. *Allgemeine Arbeitsvorschriften*

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von Malonesterderivaten mit Alkylbromiden bzw. in situ hergestellten Alkylmesylaten (AAV 1): Variante A: Zu einer Suspension von 680 mg Natriumhydrid (17.0 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl) in 50 ml wasserfreiem THF oder DMF wurden bei Raumtemperatur langsam 15.0 mmol des Malonesterderivates zugetropft. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde 1 h nachgerührt, anschließend 15.0 mmol des Alkylbromides zugegeben und 4–16 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 50 ml Eiswasser gegeben und die wässrige Phase mit 3 × 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet; anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Diethylether als Laufmittel gereinigt.

Variante B: Zu einer Lösung von 25.0 mmol eines Propargylalkohols und 5.06 g (50.0 mmol) Triethylamin in 100 ml Diethylether wurde bei 0 °C langsam 3.09 g (27.0 mmol) Mesylchlorid zugetropft. Man ließ 1 h bei dieser Temperatur rühren, filtrierte den farblosen Niederschlag durch Celite ab und entfernte das Lösungsmittel im Vak. am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung zu einer nach Variante A hergestellten Lösung von 25.0 mmol Natriummalonat in 70 ml wasserfreiem THF getropft und analog aufgearbeitet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von Alkinen mit Formaldehyd (AAV 2): Eine Lösung von 20.0 mmol des Alkins in 50 ml THF wurde bei –78 °C tropfenweise mit 22.0 mmol *n*-Butyllithium (2.5 M Lösung in Hexan) versetzt und anschließend 1 h bei 0 °C gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf –78 °C wurden 751 mg (25.0 mmol) wasserfreies Paraformaldehyd zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht auf

Raumtemp. erwärmt. Zu der Mischung gab man 50 ml ges. Ammoniumchlorid-Lösung und extrahierte die wässrige Phase mit 3 × 70 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 70 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel mit Pentan/Diethylether als Eluent gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur palladium-katalysierten Umsetzung von 2-Brom-1-en-6-inen mit Bicyclopropyliden (AAV 3): In einem dickwandigen Pyrexgefäß mit Schraubverschluß wurden 10 ml sauerstofffreies Acetonitril oder DMF mit 22.4 mg (100 µmol, 10 mol%) Pd(OAc)₂, 78.7 mg (300 µmol, 30 mol%) PPh₃ und 276 mg (2.00 mmol) K₂CO₃ versetzt. Nach Zugabe von 1.00 mmol des Bromenins wurde die Lösung unter Rühren 5 min mit Stickstoff bzw. Argon gespült, anschließend 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden zugegeben und bis zum vollständigen Umsatz des Bromenins (DC-Kontrolle) bei 75 – 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde im Falle von Acetonitril als Lösungsmittel mit 20 ml Diethylether versetzt, durch ein Bett Celite filtriert und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vak. bis auf 1 ml reduziert. Das Rohprodukt wurde dann säulenchromatographisch an Kieselgel mit Pentan/Diethylether als Eluent gereinigt. Im Falle von DMF als Lösungsmittel wurde die Reaktionsmischung direkt an Kieselgel chromatographiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bromierung von Tetrahydropyranylethern (AAV 4): Zu einer auf –10 °C gekühlten Lösung von 6.61 g (25.2 mmol) Triphenylphosphan in 60 ml Dichlormethan wurden langsam 1.28 ml (25.0 mmol) Brom zugetropft. Nach 30 min wurde die weiße Suspension langsam mit 20 mmol des THP-Ethers versetzt. Man ließ auf Raumtemp. auftauen, rührte weitere 8 h und gab dann auf 50 ml Wasser. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 70 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel über eine Vigreux-

kolonne abdestilliert und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Diethylether als Eluent gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von Alkinen mit Alkylbromiden (AAV 5):

Eine Lösung von 5.00 mmol des Alkins in 10 ml wasserfreiem THF wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise mit 5.25 mmol *n*-Butyllithium (2.5 M Lösung in Hexan) versetzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 896 mg (5.00 mmol) Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde für weitere 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend 5.00 mmol des Alkylbromids zugetropft. Man ließ über Nacht auf Raumtemp. auftauen, gab 10 ml Wasser zu und extrahierte die wässrige Phase mit Diethylether ($3 \times 15\text{ ml}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Pentan/Diethylether als Eluent gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Protiodesilylierung von terminal TBDMS-geschützten

Alkinen (AAV 6): Zu einer Lösung von 1.00 mmol TBDMS-geschütztem Alkin in 5 ml THF wurden bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.00 ml (2.00 mmol, 1 M in THF mit 5% H_2O , Aldrich) Tetrabutylammoniumfluoridlösung zugetropft. Die Lösung wurde bis zum vollständigen Umsatz (DC-Kontrolle) bei Raumtemp. gerührt, anschließend mit 5 ml Wasser versetzt und die wässrige Phase mit Pentan ($5 \times 10\text{ ml}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer oder über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel säulenchromatographisch aufgereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von terminalen Alkinen mit Chlorameisen-

säuremethylester (AAV 7): Eine Lösung von 1.50 mmol Alkin in 5 ml wasserfreiem THF wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam mit 1.50 mmol *n*-Butyllithium (2.5 M Lösung in Hexan)

versetzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 284 mg (3.00 mmol) Chlorameisensäuremethylester zugegeben, für weitere 30 min gerührt und auf Raumtemp. erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde auf 10 ml Eiswasser gegeben und die wässrige Phase mit 3×10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet; anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Diethylether als Laufmittel gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von terminalen Alkinen mit Diphenylphosphinoylchlorid (AAV 8): Eine Lösung von 1.00 mmol Alkin in 3 ml wasserfreiem THF wurde bei -78 °C langsam mit 1.00 mmol *n*-Butyllithium (2.5 M Lösung in Hexan) versetzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden die Reaktionslösung durch eine Kanüle tropfenweise in eine auf -20 °C gekühlte Lösung von 284 mg (1.20 mmol) Diphenylphosphinoylchlorid in 5 ml THF überführt und die resultierende Lösung nach Beendigung der Zugabe für 15 min in einem auf 40 °C temperierten Wasserbad nachgerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 10 ml Eiswasser gegeben und die wässrige Phase mit 3×10 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet; anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Ethylacetat als Laufmittel gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur cobalt-vermittelten intramolekularen Cyclisierung von Endiinen (AAV 9): Eine Lösung von 250 μ mol Endiin wurde in einen zuvor durch Behandlung mit Hexamethyldisilazan passiviertem Kolben in 5 ml wasserfreiem Lösungsmittel sorgfältig entgast und anschließend mit einem Rückflusskühler versehen. Nachdem das Lösungsmittel bis zur Siedetemperatur erhitzt worden war, wurden 30 μ l (250 μ mol) Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl zugespritzt. Anschließend wurde die

Lösung mit einer Lampe (General Electric GE ELH 120V/300 W, 80% Leistung) bis zum kompletten Umsatz des Vorläufers (DC-Kontrolle) bestrahlt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch, ggf. mit entoxygeniertem Eluent gereinigt.

2.2. *Synthese der Cyclisierungsvorläufer*

tert-Butyl(dimethyl)3-tetrahydro-2H-2-pyranyloxy-1-propinylsilan (62-TBDMS): Zu einer Lösung von 5.06 g (36.1 mmol) 2-(2'-Propinyloxy)tetrahydro-2H-pyran in 100 ml wasserfreiem THF wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam 15.0 ml (37.5 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 5.59 g (37.1 mmol) *tert*-Butyldimethylchlorsilan in drei Portionen zugegeben. Man ließ über Nacht auftauen, gab 80 ml ges. Ammoniumchlorid-Lösung zu und extrahierte die organische Phase mit 3×120 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 150 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer im Vak. von Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Säule 3×30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) erhielt man 7.07 g (77%) **62-TBDMS** als farbloses Öl, $R_f = 0.60$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.12$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.84 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.48–1.90 (m, 6 H, THP-H), 3.46–3.90 (m, 2 H, THP-H), 4.24 (bs, 2 H, CH_3O), 4.80–4.91 (m, 1 H, 2'-H). – $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$ (254.4).

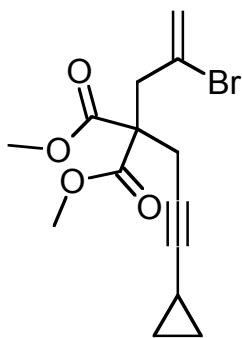
3-Brom-1-propinyl(tert-butyl)dimethylsilan (63-TBDMS): Gemäß AAV 4 wurden 3.30 g (12.6 mmol) Triphenylphosphan und 640 μl (12.5 mmol) Brom mit 2.54 g (10.0 mmol) *tert*-Butyl(dimethyl)3-tetrahydro-2H-2-pyranyloxy-1-propinylsilan (**62-TBDMS**) in 30 ml Dichlormethan bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 3×30 cm, Pentan) erhielt man 1.68 g (72%)

63-TBDMS als farblose Flüssigkeit, $R_f = 0.90$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.17$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.90 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 3.84 (s, 2 H, CH_2Br). – $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BrSi}$ (233.2).

3-[tert-Butyl(dimethyl)silyl]-2-propin-1-ol (61-TBDMS): Eine Lösung von 3.18 g (12.5 mmol) *tert*-Butyl(dimethyl)3-tetrahydro-2*H*-2-pyranyloxy-1-propinylsilan (**62-TBDMS**) in 100 ml Methanol wurde mit 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 630 mg Kaliumcarbonat wurde weitere 15 min gerührt, filtriert und die Hauptmenge des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer im Vak. abdestilliert. Anschließend gab man 100 ml Wasser zu und extrahierte die wässrige Phase mit 3 × 100 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer im Vak. von Lösungsmittel befreit. Man erhielt 2.06 g (97%) **61-TBDMS** als gelbliches Öl, das ohne weitere Reinigung verwendet wurde. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.19$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.89 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 3.69 (bs, 2 H, CH_2OH). – $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OSi}$ (170.3).

2-(2'-Bromallyl)-2-(3''-cyclopropyl-2''-propinyl)malonsäuredimethylester (31-cPr):

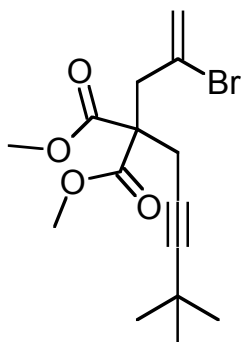
Analog AAV 1, *Variante B* wurden 5.40 g (21.5 mmol) 2-(2'-Bromallyl)malonsäuredimethylester in 70 ml THF mit 920 mg (23.0 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl) NaH deprotoniert und anschließend mit aus 2.11 g (22.0 mmol) 3-Cyclopropyl-2-propin-1-ol, 4.45 g (44.0 mmol) Triethylamin und 2.52 g (24.0 mmol) Mesylchlorid frisch hergestelltem Mesylat versetzt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 5.66 g (80%) **31-cPr** als



farbloses Öl, $R_f = 0.45$. – IR (Film): $\nu = 3094\text{ cm}^{-1}$, 3008, 2853, 2846, 2253, 1740, 1626, 1436, 1360, 1325, 1291, 1254, 1218, 1149, 1070, 1049, 1035, 975, 953, 901, 849, 815, 770. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.49\text{--}0.59$ (m, 2 H, *cPr*-H), 0.63–0.76 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.05–1.22 (m, 1 H, *cPr*-C), 2.81 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 2 H, 1''-H), 3.23 (bs, 2 H,

1'-H), 3.72 (s, 6 H, OCH₃), 5.58 (d, ²J = 1.7 Hz, 1 H, 3'-H), 5.75–5.78 (m, 1 H, 3'-H). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, CDCl₃, zusätzlich APT): δ = -0.35 (+, cPr-C), 8.34 (-, 2 C, cPr-C), 22.74 (-, C-1''), 43.14 (-, C-1'), 53.13 (+, 2 C, OCH₃), 56.53 (-, C-2), 69.42 (-, C-2''), 87.74 (-, C-3''), 122.77 (-, C-3'), 126.55 (-, C-2'), 169.95 (-, 2 C, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), m/z (%): 678/676/674 (24/44/22) [2 M + NH₄⁺], 348/346 (52/52) [M + NH₄⁺], 329/331 (98/100) [M + H⁺]. – C₁₄H₁₇BrO₄ (329.2): ber. C 51.08, H 5.21; gef. C 51.32, H 5.20.

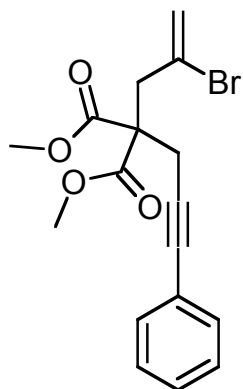
2-(2'-Bromallyl)-2-(4'',4''-dimethyl-2''-pentinyl)malonsäuredimethylester (**31-tBu**):



Analog AAV 1, Variante B wurden 4.52 g (18.0 mmol) 2-(2'-Bromallyl)malonsäuredimethylester in 60 ml THF mit 816 mg (20.4 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl) NaH deprotoniert und anschließend mit aus 2.18 g (19.4 mmol) 4,4-Dimethyl-2-pentin-1-ol, 4.05 g (40.0 mmol) Triethylamin und 2.52 g (22.0 mmol) Mesylchlorid frisch hergestelltem Mesylat versetzt.

Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 4.54 g (73%) **31-tBu** als farbloses Öl, R_f = 0.45. – IR (Film): ν = 2968 cm⁻¹, 3903, 2867, 2843, 1740, 1626, 1457, 1436, 1363, 1326, 1292, 1267, 1253, 1217, 1151, 1113, 1075, 1061, 1041, 976, 953, 933, 898, 852, 739. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.16 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 2.83 (s, 2 H, 1''), 3.26 (s, 2 H, 1'-H), 3.74 (s, 6 H, OCH₃), 5.60 (d, ²J = 1.5 Hz, 1 H, 3'-H), 5.78–5.81 (m, 1 H, 3'-H). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, CDCl₃, zusätzlich APT): δ = 22.33 (-, C-1'') 27.33 [-, C(CH₃)₃], 31.04 [+ , 3 C, C(CH₃)₃], 42.90 (-, C-1'), 52.83 (+, 2 C, OCH₃), 56.40 (-, C-2), 72.71 (-, C-2''), 93.07 (-, C-3''), 122.43 (-, C-3'), 126.41 (-, C-2'), 169.75 (-, 2 C, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), m/z (%): 364/362 (100/98) [M + NH₄⁺], 347/345 (12/12) [M + H⁺]. – C₁₅H₂₁BrO₄ (345.2): ber. C 52.19, H 6.13; gef. C 52.29, H 5.85.

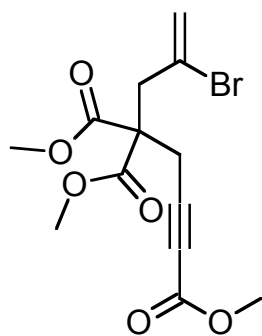
2-(2'-Bromallyl)-2-(3''-phenyl-2''-propinyl)malonsäuredimethylester (**31-Ph**): Analog



AAV 1, Variante B wurden 4.12 g (16.4 mmol) 2-(2'-Bromallyl)-malonsäuredimethylester in 50 ml THF mit 716 mg (17.9 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl) NaH deprotoniert und anschließend mit aus 2.41 g (18.2 mmol) 3-Phenyl-2-propin-1-ol, 3.85 g (38.0 mmol) Triethylamin und 2.18 g (19.0 mmol) Mesylchlorid frisch hergestelltem Mesylat versetzt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule

3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 4.73 g (79%) **31-Ph** als farbloses, hochviskoses Öl, das sich bei Lagerung schwarzgrün verfärbte, $R_f = 0.40$. – IR (Film): $\nu = 3002\text{ cm}^{-1}$, 2953, 2842, 1740, 1626, 1598, 1572, 1491, 1435, 1327, 1292, 1250, 1218, 1150, 1070, 1044, 1029, 987, 973, 947, 901, 849, 817, 758, 692. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.14$ (s, 2 H, 1''), 3.36 (s, 2 H, 1'-H), 3.78 (s, 6 H, OCH_3), 5.64 (d, $^2J = 1.5$ Hz, 1 H, 3'-H), 5.85–5.87 (m, 1 H, 3'-H), 7.25–7.40 (m, 5 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , zusätzlich APT): $\delta = 23.11$ (–, C-1''), 43.09 (–, C-1'), 53.04 (+, 2 C, OCH_3), 56.27 (–, C-2), 83.97 (–, C-3''), 122.78 (–, C-3'), 122.89 (+, Phenyl-C), 126.21 (–, C-2'), 128.11 (–, Phenyl-C), 128.21 (–, Phenyl-C), 131.55 (–, Phenyl-C), 169.60 (–, 2 C, C=O). Signal von C-2'' nicht sichtbar. – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 750/748/746 (5/10/5) [$2\text{ M} + \text{NH}_4^+$], 384/382 (100/99) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 367/365 (47/48) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrO}_4$ (365.2).

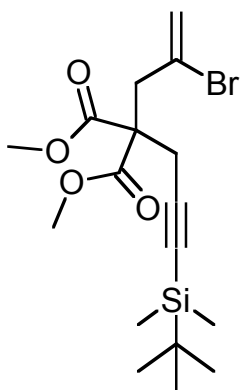
6-Brom-6-hepten-1-in-1,4,4-tricarbonsäuretrimethylester (**31-CO₂Me**): Gemäß AAV 7 wurden 4.05 g (14.0 mmol) 2-(2'-Bromallyl)-2-(2''-propinyl)malonsäuredimethylester



und 5.60 ml (14.0 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 40 ml THF mit 2.36 g (25.0 mmol) Chlorameisensäuremethylester umgesetzt. Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) lieferte 3.21 g (66%) **31-CO₂Me** als farbloses Öl, $R_f = 0.30$. – IR (Film): $\nu = 3005\text{ cm}^{-1}$, 2956, 2844, 2242, 1742,

1626, 1436, 1324, 1264, 1220, 1151, 1080, 958, 904, 850, 824, 752, 737, 702. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.07$ (s, 2 H, $1''$), 3.30 (s, 2 H, $1'$ -H), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 3.77 (s, 6 H, OCH_3), 5.63 (d, $^2J = 1.7$ Hz, 1 H, $3'$ -H), 5.84–5.86 (m, 1 H, $3'$ -H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , zusätzlich APT): $\delta = 22.67$ (–, C- $1''$), 43.35 (–, C- $1'$), 52.96 (+, C, OCH_3), 53.54 (+, 2 C, OCH_3), 55.89 (–, C-2), 76.19 (–, C- $3''$), 83.40 (–, C- $2''$), 123.58 (–, C- $3'$), 125.91 (–, C- $2'$), 153.73 (–, C=O), 169.18 (–, 2 C, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 366/364 (100/97) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$]. – $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{BrO}_6$ (347.2)

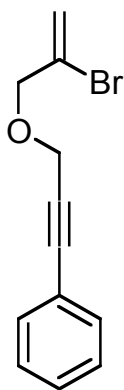
2-(2'-Bromallyl)-2-[3''-tert-butyl(dimethyl)silyl-2''-propinyl]malonsäuredimethylester



(31-TBDMS): Gemäß AAV 1, *Variante A* wurden 7.03 g (28.0 mmol) 2-(2'-Bromallyl)malonsäuredimethylester in 60 ml THF mit 1.25 g (31.3 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl) NaH deprotoniert und anschließend mit 6.81 g (29.2 mmol) 3-Brom-1-propinyl(*tert*-butyl)dimethylsilan versetzt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 4 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) säulenchromatographisch gereinigt, man erhielt 9.51 g (84%) **31-TBDMS** als farbloses Öl,

$R_f = 0.40$. – IR (Film): $\nu = 2854$ cm^{-1} , 2930, 2896, 2857, 2178, 1745, 1626, 1471, 1463, 1436, 1362, 1322, 1290, 1251, 1218, 1152, 1072, 1026, 975, 939, 899, 839, 826, 777, 682, 629. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.01$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.84 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.88 (s, 2 H, $1''$), 3.23 (s, 2 H, $1'$ -H), 3.68 (s, 6 H, OCH_3), 5.55 (d, $^2J = 1.7$ Hz, 1 H, $3'$ -H), 5.73–5.76 (m, 1 H, $3'$ -H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , zusätzlich APT): $\delta = -4.64$ [+ , 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 16.36 [–, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 23.55 (–, C- $1''$), 25.95 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 42.93 (–, C- $1'$), 52.96 (+, 2 C, OCH_3), 56.11 (–, C-2), 87.13 (–, C- $3''$), 101.49 (–, C- $2''$), 122.65 (–, C- $3'$), 126.23 (–, C- $2'$), 169.43 (–, 2 C, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 422/420 (100/95) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 405/403 (25/24) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{BrO}_4\text{Si}$ (404.4): ber. C 50.62, H 6.75; gef. C 50.82, H 6.67.

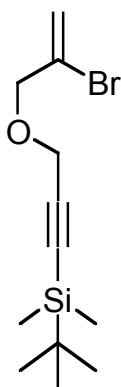
1-[3'-(2''-Bromallyloxy)-1'-propinyl]benzol (66-Ph): Zu einer Lösung von 1.32 g



(10.0 mmol) 3-Phenyl-2-propin-1-ol in 15 ml Dichlormethan wurden nacheinander 182 mg (501 μmol , 5 mol%) Cetyltrimethylammoniumbromid, 15 ml Natronlauge (50%) und 2.00 g (10.0 mmol) 2,3-Dibrompropen gegeben und die Mischung für 24 h intensiv gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 50 ml Dichlormethan verdünnt, anschließend auf 50 ml Wasser gegeben und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3×50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat

getrocknet und im Rotationsverdampfer bis auf 10 ml eingengt. Anschließend wurde die Lösung in 100 ml Diethylether aufgenommen, das ausgefallene CETAB abfiltriert und das verbleibende Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel (Säule 3×30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) säulenchromatographisch gereinigt, man erhielt 1.73 g (69%) **66-Ph** als farbloses Öl, $R_f = 0.80$. – IR (Film): $\nu = 3297$ cm^{-1} , 3100, 3080, 3056, 3034, 1947, 1898, 1852, 2240, 1953, 1882, 1806, 1640, 1598, 1571, 1490, 1442, 1355, 1256, 1247, 1160, 1085, 1030, 968, 902, 757, 691, 669. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.28$ (s, 2 H, 1'), 4.44 (s, 2 H, 1''-H), 5.66–5.70 (m, 1 H, 3''-H), 5.98–6.01 (m, 1 H, 3''-H), 7.30–7.37 (m, 2 H, Phenyl-H), 7.32–7.51 (m, 3 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , zusätzlich APT): $\delta = 58.16$ (–, C-3'), 73.65 (–, C-1''), 84.45 (–, C-2'), 87.16 (–, C-1'), 118.81 (–, C-3''), 122.64 (–, Phenyl-C), 128.58 (+, Phenyl-C), 128.85 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.91 (–, C-2''), 132.00 (+, 2 C, Phenyl-C). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 522/520/518 (22/44/21) [$2\text{M} + \text{NH}_4^+$], 287/285 (58/58) [$\text{M} + \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$], 268/266 (97/100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$]. – $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}$ (251.1).

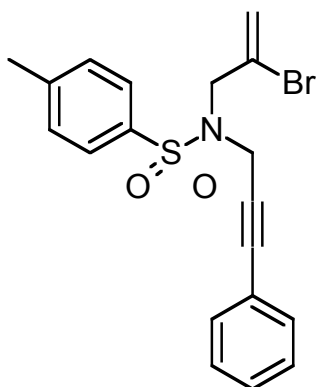
3-(2'-Bromallyloxy)-1-propinyl(tert-butyl)dimethylsilan (66-TBDMS): Zu einer Lösung



von 1.70 g (10.0 mmol) 3-[*tert*-Butyl(dimethyl)silyl]-2-propin-1-ol in 15 ml Dichlormethan wurden nacheinander 182 mg (501 μmol , 5 mol%) Cetyltrimethylammoniumbromid, 15 ml Natronlauge (50%) und 2.00 g (10.0 mmol) 2,3-Dibrompropen gegeben und die Mischung für 48 h intensiv gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 50 ml Dichlormethan verdünnt, anschließend auf 50 ml Wasser gegeben und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3×50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über

Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bis auf 10 ml eingengt. Anschließend wurde die Lösung in 100 ml Diethylether aufgenommen, das ausgefallene CETAB abfiltriert und das verbleibende Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel (Säule 3×30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) säulenchromatographisch gereinigt, man erhielt 2.23 g (77%) **66-TBDMS** als farbloses Öl, $R_f = 0.75$. – IR (Film): $\nu = 2954$ cm^{-1} , 2929, 2897, 2857, 2174, 1724, 1670, 1641, 1471, 1463, 1442, 1410, 1390, 1362, 1352, 1251, 1215, 1162, 1090, 1037, 1000, 939, 900, 840, 826, 812, 777, 684, 621. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.11$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.94 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 4.21 (s, 4 H, 3', 1''-H), 5.63–5.66 (m, 1 H, 3''-H), 5.91–5.96 (m, 1 H, 3''-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , zusätzlich APT): $\delta = -4.73$ [+ , 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 16.66 [– , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 26.00 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 57.77 [– , C-3'], 73.07 [– , C-1''], 90.62 [– , C-1'], 101.10 [– , C-2'], 118.64 [– , C-3''], 128.61 [– , C-2'']. – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 325/323 (18/17) [$\text{M} + \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$], 308/306 (98/100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$]. – $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{BrOSi}$ (289.3).

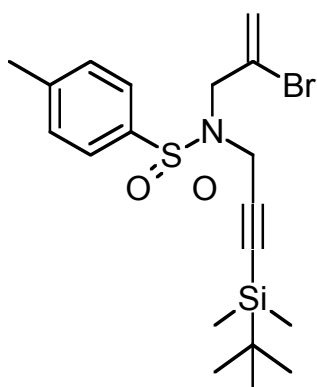
N-(2'-Bromallyl)-*N*-{3''-phenyl-2''-propinyl}-4-methyl-1-benzolsulfonamid (**69-Ph**): Zu



einer Suspension von 380 mg Natriumhydrid (9.50 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl) in 50 ml wasserfreiem THF wurden bei 0 °C 2.61 g (9.00 mmol) *N*-(2-Bromallyl)-*N*-(*p*-tosyl)amin in kleinen Portionen zugegeben. Die Suspension wurde für 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend tropfenweise mit 1.76 g (9.02 mmol) (3-Brom-1-propinyl)-benzol versetzt. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt und die Reaktionsmischung 24 h gerührt. Es wurde

vorsichtig bis zum Abklingen der Gasentwicklung mit Eiswasser versetzt, anschließend die wässrige Phase mit 3 × 50 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) säulenchromatographisch gereinigt, man erhielt 2.23 g (77%) **69-Ph** als gelbliches Öl, das im Eisfach zu einem amorphen Feststoff erstarrte, $R_f = 0.35$. – IR (Film): $\nu = 3063 \text{ cm}^{-1}$, 2923, 2853, 1630, 1598, 1490, 1442, 1400, 1352, 1253, 1164, 1093, 1071, 899, 815, 758, 691, 660. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.34$ (s, 3 H, CH_3), 4.18 (s, 2 H, 1'*), 4.38 (s, 2 H, 1''-H), 5.70 (bs, 1 H, 3'-H), 5.99 (bs, 1 H, 3'-H), 7.07 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, Phenyl-H), 7.19–7.39 (m, 5 H, Phenyl-H), 7.76 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 21.42$ (+, CH_3), 37.04 (–, C-1''), 54.17 (–, C-1'), 81.06 (–, C-2''), 86.03 (–, C-3''), 120.35 (–, C-3'), 121.85 (C_{quart} , Phenyl-C), 126.97 (C_{quart} , C-2'), 127.72 (+, Phenyl-C), 128.12 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.52 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.62 (+, 2 C, Phenyl-C), 131.45 (+, 2 C, Phenyl-C), 135.77 (C_{quart} , Phenyl-C), 143.82 (C_{quart} , Phenyl-C). – $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{S}$ (404.3): ber. C 56.44, H 4.49; gef. C 56.69, H 4.70.

N-(2'-Bromallyl)-*N*-{3''-[*tert*-butyl(dimethyl)silyl]-2''-propinyl}-4-methyl-1-benzolsul-

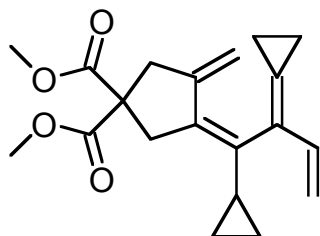


fonamid (**69**-TBDMS): Zu einer Suspension von 276 mg Natriumhydrid (6.90 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl) in 40 ml wasserfreiem THF wurden bei 0 °C 1.89 g (6.51 mmol) *N*-(2-Bromallyl)-*N*-(*p*-tosyl)amin in kleinen Portionen zugegeben. Die Suspension wurde für 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend tropfenweise mit 1.53 g (6.56 mmol) 3-Brom-1-propinyl(*tert*-butyl)dimethylsilan versetzt. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt und

die Reaktionsmischung 18 h gerührt. Es wurde vorsichtig bis zum Abklingen der Gasentwicklung mit Eiswasser versetzt, anschließend die wässrige Phase mit 3 × 50 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationverdampfer im Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) säulenchromatographisch gereinigt, man erhielt 2.23 g (77%) **69**-TBDMS als farbloses Öl, das im Eisfach zu einem amorphen Feststoff erstarrte, $R_f = 0.30$. – IR (Film): $\nu = 2953 \text{ cm}^{-1}$, 2928, 2894, 2857, 2176, 1630, 1598, 1495, 1471, 1463, 1435, 1406, 1355, 1306, 1250, 1185, 1165, 1094, 1073, 1002, 925, 901, 840, 828, 813, 777, 706, 682, 664, 609. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.13$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.77 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.41 (s, 3 H, CH_3), 4.07 (s, 2 H, 1'*), 4.16 (s, 2 H, 1''*-H), 5.67 (bs, 1 H, 3'-H), 5.92–5.95 (m, 1 H, 3'-H), 7.28 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, Phenyl-H), 7.72 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = -4.94$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 16.17 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 21.52 (+, CH_3), 25.80 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 36.97 (–, C-1''), 53.72 (–, C-1'), 89.90 (–, C-3''), 97.84 (–, C-2''), 120.32 (–, C-3'), 126.83 (–, C-2'), 127.54 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.68 (+, 2 C, Phenyl-C), 135.89 (C_{quart} , Phenyl-C), 143.65 (C_{quart} , Phenyl-C). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 904/902/900 (32/43/19) [$2 \text{ M} + \text{NH}_4^+$], 478/476 (17/15) [$\text{M} + \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$], 461/459 (100/87) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$]. – $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{SSi}$ (442.5): ber. C 51.57, H 6.38; gef. C 51.89, H 6.17.

2.3. Palladium-katalysierte Cyclisierungen zu Tetraenen

Versuch zur Darstellung von Dimethyl-3-[(Z)-1'-cyclopropyl-2'-cyclopropyliden-3'-



butenyliden]-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat (**35-**

cPr): Gemäß AAV 3 wurden 22.5 mg (100 μmol , 10 mol%)

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 78.6 mg (300 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 276 mg

(2.00 mmol) K_2CO_3 und 329 mg (999 μmol) 2-(2'-

Bromallyl)-2-(3''-cyclopropyl-2''-propinyl)malonsäuredi-

methylester in 10 ml Acetonitril mit 160 mg (2.00 mmol)

Bicyclopropyliden versetzt und 4.5 h bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde

der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromato-

graphiert, man erhielt 151 mg einer nicht weiter aufreinigbaren Fraktion als gelbes Öl,

die zu ca. 75% (NMR) **35-cPr** enthielt, $R_f = 0.45$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta =$

0.19–0.42 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.48–0.69 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.88–1.18 (m, 5 H, *cPr*-H), 2.95

(bs, 2 H, 5-H), 3.25 (bs, 2 H, 2-H), 3.71 (s, 6 H, OCH_3), 4.71 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.87 (s,

1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.95 (d, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, 4'-H), 5.09 (d, $^3J = 17.3$ Hz, 1 H, 4'-H), 6.40

(dd, $^3J = 17.3$ Hz, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, 3''-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich

DEPT): $\delta = 2.82$ (–, *cPr*-C), 2.99 (–, *cPr*-C), 5.39 (–, 2 C, *cPr*-C), 15.08 (+, *cPr*-C), 39.60

(–, C-2), 43.64 (–, C-5), 52.70 (+, OCH_3), 52.86 (+, OCH_3), 57.08 (C_{quart} , C-1), 107.64

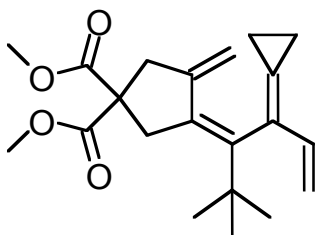
(–, C-2''), 113.35 (–, C-4'), 126.42 (C_{quart} , *cPr*-C*), 126.71 (C_{quart} , C-3*), 132.3 (C_{quart} ,

C-4), 133.98 (C_{quart} , C-2'), 134.94 (+, C-3'), 143.57 (C_{quart} , C-1'), 171.96 (C_{quart} , 2 C,

$\text{C}=\text{O}$). $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (328.4).

Dimethyl-3-[(Z)-1'-(*tert*-butyl)-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden]-4-methylen-1,1-

cyclopentandicarboxylat (**35-tBu**): Gemäß AAV 3 wurden 22.5 mg (100 μmol , 10 mol%)



$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 78.6 mg (300 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 276 mg

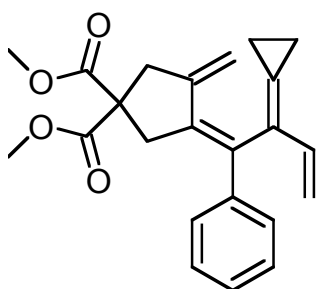
(2.00 mmol) K_2CO_3 und 345 mg (1.00 mmol) 2-(2'-

Bromallyl)-2-(4'',4''-dimethyl-2''-pentinyl)malonsäuredi-

methylester in 10 ml Acetonitril mit 160 mg (2.00 mmol)

Bicyclopropyliden versetzt und 5 h bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 227 mg (66%) **35**-tBu als farbloses Öl, $R_f = 0.35$. – IR (Film): $\nu = 3053$ cm^{-1} , 2930, 2855, 1737, 1720, 1599, 1504, 1473, 1462, 1434, 1390, 1259, 1207, 1164, 1118, 1072, 937, 826, 811, 757, 699. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.94$ – 1.22 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.15 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.87 (s, 1 H, 5-H), 2.90 (s, 1 H, 5-H), 3.27 (s, 1 H, 2-H), 3.28 (s, 1 H, 2-H), 3.70 (s, 3 H, OCH_3), 3.71 (s, 3 H, OCH_3), 4.77 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.97 (d, $^3J = 10.5$ Hz, 1 H, 4'-H), 5.06 (d, $^3J = 17.6$ Hz, 1 H, 4'-H), 5.10 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.48 (dd, $^3J = 17.6$ Hz, $^3J = 10.5$ Hz, 1 H, 3'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 2.92$ (–, *cPr*-C), 3.08 (–, *cPr*-C), 29.87 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 36.35 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 40.99 (–, C-2), 42.15 (–, C-5), 52.57 (+, OCH_3), 52.64 (+, OCH_3), 57.28 (C_{quart} , C-1), 109.43 (–, C-2''), 113.16 (–, C-4'), 124.34 (C_{quart} , *cPr*-C), 131.51 (C_{quart} , C-4), 132.08 (C_{quart} , C-2'), 136.86 (+, C-3'), 143.42 (C_{quart} , C-1'), 144.57 (C_{quart} , C-3), 171.65 (C_{quart} , C=O), 171.84 (C_{quart} , C=O). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 344 (19) [M^+], 316 (19) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 287 (79) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 269 (33), 241 (37), 227 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 169 (59), 167 (49), 84 (85), 57 (42). – $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (344.5): ber. C 73.23, H 8.19; gef. C 73.50, H 7.89.

Dimethyl-3-[(Z)-2'-cyclopropyliden-1'-phenyl-3'-butenyliden]-4-methylene-1,1-cyclopentandicarboxylat (**35**-Ph): Gemäß AAV 3 wurden 11.2 mg (49.9 μmol , 10 mol%)

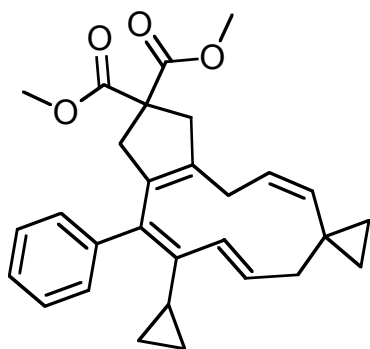


$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 138 mg (1.00 mmol) K_2CO_3 und 183 mg (501 μmol) 2-(2'-Bromallyl)-2-(3''-phenyl-2''-propinyl)malonsäuredimethylester in 5 ml Acetonitril mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 4 h bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule

2 × 25 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 69 mg gelbliches Öl, in dem neben 24% **35**-Ph auch **72** vorlag, $R_f = 0.40$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = \delta = 0.99$ – 1.26 (m, 4 H, *cPr*-H), 3.05 (bs, 2 H, 5-H), 3.11 (bs, 2 H, 2-H), 3.69 (s, 6 H,

OCH₃), 4.77 (s, 1 H, C=CH₂), 4.98 (d, ³J = 10.0 Hz, 1 H, 4'-H), 5.22–5.25 (m, 2 H, 4'-H, C=CH₂), 6.51 (dd, ³J = 17.0 Hz, ³J = 10.0 Hz, 1 H, 3'-H), 7.11–7.40 (m, 5 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT) aufgrund von Überlagerungen mit Signalen von **72** nicht eindeutig auswertbar. – C₂₃H₂₄O₄ (364.4).

4-(E),8-(Z)-Spiro[cyclopropan-1,7'-(3'-cyclopropyl-2'-phenylbicyclo[9.3.0]tetradeca-1'(11'),2',4',8'-tetraen-13',13'-dicarbonsäuredimethylester] (**72**): Gemäß AAV 3

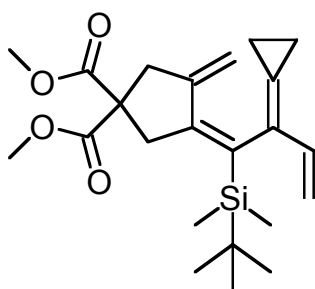


wurden 11.2 mg (49.9 μmol, 10 mol%) Pd(OAc)₂, 39.3 mg (150 μmol, 30 mol%) PPh₃, 138 mg (1.00 mmol) K₂CO₃ und 183 mg (501 μmol) 2-(2'-Bromallyl)-2-(3''-phenyl-2''-propinyl)malonsäuredimethyl-ester in 5 ml Acetonitril mit 240.0 mg (3.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 6 h bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der

Rückstand an Kieselgel (Säule 2 × 25 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 42 mg (19%) **72** als blassgelbes Öl, R_f = 0.40. – IR (Film): ν = 3079 cm⁻¹, 3003, 2953, 2842, 1736, 1600, 1489, 1434, 1259, 1199, 1164, 1108, 1073, 1049, 1022, 965, 912, 733, 704, 649. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.20–0.37 (m, 6 H, cPr-H), 0.68–0.79 (m, 2 H, cPr-H), 1.16–1.38 (m, 1 H, cPr-H), 2.08 (d, ³J = 7.3 Hz, 2 H, 6'-H), 2.40 (d, ³J = 6.7 Hz, 2 H, 10'-H), 2.74 (bs, 2 H, 12'-H), 3.20 (bs, 2 H, 14'-H), 3.66 (s, 6 H, OCH₃), 4.88 (m_c, 1 H, 4'-H), 5.35 (m_c, 1 H, 8'-H), 5.48 (dt, ³J = 9.9 Hz, ³J = 6.7 Hz, 1 H, 9'-H), 6.14 (d, ³J = 9.9 Hz, 1 H, 8'-H), 7.11–7.39 (m, 5 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 6.33 (–, 2 C, cPr-C), 13.22 (–, 2 C, cPr-C), 13.39 (+, cPr-C), 24.73 (–, C-10'), 27.42 (C_{quart}, cPr-C), 42.37 (–, C-6'*), 42.45 (–, C-12'*), 44.08 (–, C-14'*), 52.69 (+, OCH₃), 52.75 (+, OCH₃), 58.43 (C_{quart}, C-13'), 122.23 (+, C-9'), 124.92 (+, C-5'), 126.29 (+, Phenyl-C), 127.49 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.34 (+, 2 C, Phenyl-C), 131.55 (+, C-8'), 131.79 (C_{quart}, C-2'*), 132.04 (C_{quart}, C-3'*), 135.53 (+, Phenyl-C**), 140.19 (C_{quart}, C-11'**), 140.96 (C_{quart}, C-1'**), 142.17

(C_{quart}, C-2'), 172.35 (C_{quart}, 2 C, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 906 (6) [2 M + NH₄⁺], 462 (100) [M + NH₄⁺], 445 (26) [M + H⁺]. – C₂₉H₃₂O₄ (444.6).

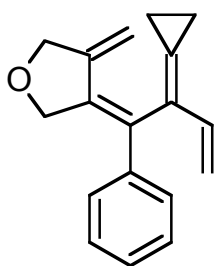
Dimethyl-3-{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenylden}-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat (35-TDBMS): Gemäß AAV 3 wurden 22.5 mg



(100 μmol, 10 mol%) Pd(OAc)₂, 78.6 mg (300 μmol, 30 mol%) PPh₃, 276 mg (2.00 mmol) K₂CO₃ und 404 mg (1.00 mmol) 2-(2'-Bromallyl)-2-[3''-tert-butyl(dimethyl)silyl-2''-propinyl]malonsäuredimethylester in 10 ml Acetonitril mit 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 3.5 h

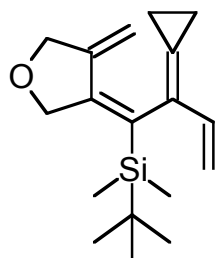
bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 286 mg (71%) **35-TDBMS** als farbloses Öl, *R_f* = 0.45. – IR (Film): ν = 3086 cm⁻¹, 2954, 2930, 2897, 2856, 1739, 1626, 1604, 1435, 1361, 1251, 1203, 1164, 1072, 991, 899, 833, 772, 734, 673. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -0.01 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.16 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.85–1.27 (m, 4 H, *cPr*-H), 0.93 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 2.94 (s, 2 H, 5-H), 3.12 und 3.27 (br AB, ²*J* = 15.7 Hz, 2 H, 2-H), 3.72 (s, 3 H, OCH₃), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 4.89 (s, 1 H, C=CH₂), 4.96 (d, ³*J* = 10.4 Hz, 1 H, 4'-H), 5.05 (d, ³*J* = 17.3 Hz, 1 H, 4'-H), 5.20 (s, 1 H, C=CH₂), 6.45 (dd, ³*J* = 17.3 Hz, ³*J* = 10.4 Hz, 1 H, 3'-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = -3.53 [+ , Si(CH₃)], -3.16 [+ , Si(CH₃)], 2.35 (-, *cPr*-C), 3.71 (-, *cPr*-C), 18.79 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 28.03 [+ , 3 C, C(CH₃)₃], 42.05 (-, C-2), 43.47 (-, C-5), 52.69 (+, 2 C, OCH₃), 57.16 (C_{quart}, C-1), 111.76 (-, C-2''), 113.01(-, C-4'), 122.83 (C_{quart}, *cPr*-C), 132.27 (C_{quart}, C-2'), 135.27 (C_{quart}, C-4), 136.51 (+, C-3'), 144.14 (C_{quart}, C-1'), 146.45 (C_{quart}, C-3), 171.66 (C_{quart}, 2 C, C=O). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 402 (3) [M⁺], 345 (7) [M⁺ - C₄H₉], 317 (5) [M⁺ - C₄H₉ - C₂H₄], 285 (12) [M⁺ - TBDMS - H₂], 257 (5) [M⁺ - CH₃OH - TBDMS], 227 (18), 169 (32), 89 (63), 73 (100). – C₂₃H₃₄O₄Si (402.6): ber. C 68.62, H 8.51; gef. C 68.52, H 8.24.

3-[(E)-2'-Cyclopropyliden-1'-phenyl-3'-butenyliden]-4-methyltetrahydrofuran (70-Ph)



Ph): Gemäß AAV 3 wurden 11.2 mg (49.9 μmol , 10 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 138 mg (1.00 mmol) K_2CO_3 und 126 mg (502 μmol) 1-[3'-(2''-Bromallyloxy)-1'-propinyl]benzol in 5 ml Acetonitril mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 5 h bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 2 \times 25 cm, Pentan/Diethylether 20:1) chromatographiert, man erhielt 43 mg (34%) **70-Ph** als gelbliches Öl, $R_f = 0.80$ (Pentan/Diethylether 10:1). – IR (Film): $\nu = 3055 \text{ cm}^{-1}$, 2977, 2930, 2854, 1734, 1598, 1490, 1442, 1424, 1340, 1261, 1069, 910, 733, 703, 648. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.09$ (m_c , 4 H, $c\text{Pr-H}$), 4.46 (t, $^4J = 2.3 \text{ Hz}$, 2 H, 5-H), 4.59 (s, 2 H, 2-H), 4.95 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.04 (d, $^3J = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H, 4'-H), 5.22 (d, $^3J = 17.0 \text{ Hz}$, 1 H, 4'-H), 5.26 (t, $^4J = 2.3 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.57 (dd, $^3J = 17.0 \text{ Hz}$, $^3J = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H, 3'-H), 7.18–7.33 (m, 5 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 3.08$ (–, 2 C, $c\text{Pr-C}$), 72.99 (–, C-2*), 73.32 (–, C-5*), 106.79 (–, C-2''), 114.02 (–, C-4'), 127.30 (C_{quart} , $c\text{Pr-C}$), 127.64 (+, Phenyl-C), 128.03 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.12 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.10 (C_{quart} , Phenyl-C), 133.32 (C_{quart} , C-3), 134.72 (C_{quart} , C-2'), 135.21 (+, C-3'), 143.30 (C_{quart} , C-1'), 143.94 (C_{quart} , C-4). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 268 (11) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 251 (40) [$\text{M} + \text{H}^+$], 238 (17), 134 (100). – $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ (250.3).

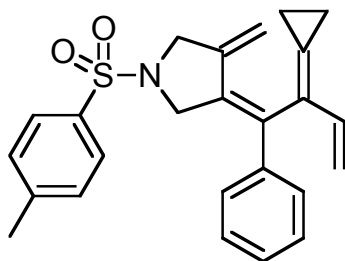
tert-Butyl[2-cyclopropyliden-1-(4'-methyltetrahydro-3'-furanyliden)-3-butenyl]dimethylsilan (70-TBDMS)



$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 138 mg (1.00 mmol) K_2CO_3 und 145 mg (501 μmol) 3-(2'-Bromallyloxy)-1-propinyl(*tert*-butyl)dimethylsilan in 5 ml Acetonitril mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 4 h bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 2 \times 25 cm, Pentan/Diethylether 20:1) chromatographiert, man erhielt 78 mg (54%) **70-TBDMS** als gelbliches Öl, $R_f = 0.75$ (Pentan/Diethylether 10:1). – IR (Film): $\nu = 2954 \text{ cm}^{-1}$, 2931,

2885, 2857, 1728, 1472, 1464, 1411, 1390, 1360, 1254, 1171, 1051, 1007, 910, 835, 734, 679, 649. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.02 [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.06 [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.83–1.25 (m, 4 H, $c\text{Pr-H}$), 0.92 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 4.35 (t, $^4J = 2.2$ Hz, 2 H, $5'$ -H), 4.57 (s, 2 H, $2'$ -H), 4.86 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.00 (d, $^3J = 10.1$ Hz, 1 H, 4-H), 5.12 (d, $^3J = 17.5$ Hz, 1 H, 4-H), 5.20 (t, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.50 (dd, $^3J = 17.5$ Hz, $^3J = 10.1$ Hz, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): δ = –3.84 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], –3.38 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.40 (–, $c\text{Pr-C}$), 3.79 (–, $c\text{Pr-C}$), 18.75 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.74 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 73.55 (–, C-2'*), 74.09 (–, C-5'*), 108.23 (–, C-2''), 113.09 (–, C-4), 123.09 (C_{quart} , $c\text{Pr-C}$), 131.44 (C_{quart} , C-3'), 133.52 (C_{quart} , C-2), 136.25 (+, C-3), 143.88 (C_{quart} , C-1), 146.37 (C_{quart} , C-4'). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 288 (1) [M^+], 260 (1) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 233 (21), 231 (25) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 203 (24), 177 (42), 139 (43) 137 (39), 75 (76), 73 (100). – $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{OSi}$ (288.5): 288.1909 (korrekte HRMS).

3-[(E)-2'-cyclopropyliden-1'-phenyl-3'-butenyliden]-4-methylen-1-(4''-methylphenylsul-

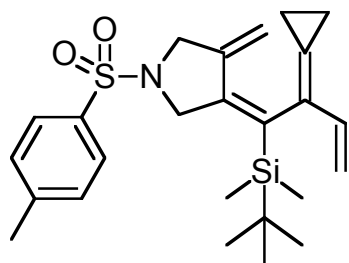


fonyl)pyrrolidin (71-Ph): Gemäß AAV 3 wurden 11.2 mg (49.9 μmol , 10 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 138 mg (1.00 mmol) K_2CO_3 und 202 mg (500 μmol) *N*-(2'-Bromallyl)-*N*-{3''-phenyl-2''-propinyl}-4-methyl-1-benzolsulfonamid in 5 ml Acetonitril mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 4 h

bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 2 × 25 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 70.6 mg (35%) **71-Ph** als gelbliches Öl, $R_f = 0.35$. – IR (Film): $\nu = 3056$ cm^{-1} , 2925, 2865, 1724, 1594, 1493, 1443, 1399, 1346, 1266, 1163, 1094, 1065, 814, 736, 704, 666. 0.90–1.12 (m, 4 H, $c\text{Pr-H}$), 2.39 (s, 3 H, Ar-CH_3), 3.93–3.95 (m, 2 H, $5'$ -H), 4.05 (bs, 2 H, $2'$ -H), 4.94 (bs, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.97 (bs, 1 H, 4-H), 4.99 (bs, 1 H, 4-H), 5.22 (t, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.44 (dd, $^3J = 18.0$ Hz, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, 3-H), 6.83 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, Phenyl-H), 7.10–7.35 (m, 5 H, Phenyl-H), 7.64 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 3.01 ($c\text{Pr-C}$), 3.11 ($c\text{Pr-C}$), 21.56 (ArCH_3), 53.31 (C-2'), 53.47 (C-

5^{*}), 109.94 (C-2''), 114.01 (C-4), 123.25 (C_{quart}, cPr-C), 127.55 (Phenyl-C), 127.88, (2 C, Phenyl-C), 128.12 (Phenyl-C), 128.24 (2 C, Phenyl-C), 129.72 (2 C, Phenyl-C), 131.47 (C-3'), 132.74 (C-2), 135.04 (C-3), 135.57 (Phenyl-C), 140.80 (Phenyl-C), 141.02 (C-1), 143.67 (C-4'). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 403 (3) [M⁺], 364 (<1), 326 (<1) [M⁺ – C₆H₅], 248 (5) [M⁺ – Tos], 219 (3), 156 (3) [TosH⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺]. – C₂₅H₂₅NO₂S (403.5).

tert-Butyl{2-cyclopropyliden-1-[4'-methylen-1'-(4''-methylphenylsulfonyl)tetrahydro-1H-3'-pyrrolyliden]-3-butenyl}dimethylsilan (**71**-TBDMS): Gemäß AAV 3 wurden 11.2 mg



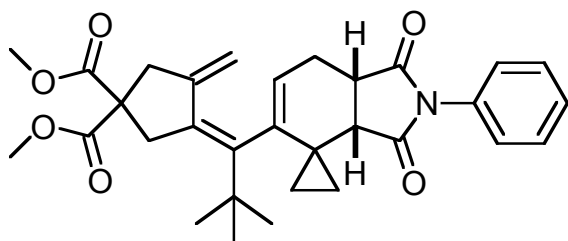
(49.9 μmol, 10 mol%) Pd(OAc)₂, 39.3 mg (150 μmol, 30 mol%) PPh₃, 138 mg (1.00 mmol) K₂CO₃ und 221 mg (499 μmol) *N*-(2'-Bromallyl)-*N*-{3''-[*tert*-butyl(dimethyl)silyl]-2''-propinyl}-4-methyl-1-benzolsulfonamid in 5 ml Acetonitril mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 4 h bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand

an Kieselgel (Säule 2 × 25 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 90 mg (41%) **71**-TBDMS als gelbliches Öl, welches im Eisfach zu einem amorphen Feststoff erstarrte, *R_f* = 0.35. – IR (Film): ν = 2955 cm⁻¹, 2929, 2885, 2857, 1727, 1597, 1494, 1471, 1350, 1306, 1253, 1164, 1093, 1066, 902, 813, 777, 738, 704, 666. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.00 [s, 3 H, Si(CH₃)₃], 0.13 [s, 3 H, Si(CH₃)₃], 0.82–1.06 (m, 4 H, cPr-H), 0.90 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 2.43 (s, 3 H, Ar-CH₃), 3.80–3.85 (m, 2 H, 5'-H), 3.99–4.06 (m, 2 H, 2'-H), 4.85 (bs, 1 H, C=CH₂), 4.87–4.99 (m, 2 H, 4-H), 5.18 (t, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H, C=CH₂), 6.42 (dd, ³*J* = 18.2 Hz, ³*J* = 10.2 Hz, 1 H, 3-H), 6.76 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, Phenyl-H), 7.85 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = –3.77 [+], Si(CH₃)₃], –3.29 [+], Si(CH₃)₃], 2.37 (–, cPr-C), 3.74 (–, cPr-C), 18.74 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 22.27 (+, ArCH₃), 27.76 [+], 3 C, C(CH₃)₃], 53.62 (–, C-2'), 54.64 (–, C-5^{*}), 111.25 (–, C-2'''), 113.16 (–, C-4), 123.25 (C_{quart}, cPr-C), 127.55 (C_{quart}, Phenyl-C), 128.00 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.63 (+, 2 C, Phenyl-C), 131.24 (C_{quart}, C-3'), 132.26 (C_{quart}, C-2), 136.14 (+, C-3), 140.80 (C_{quart},

Phenyl-C), 142.86 (C_{quart} , C-1), 143.73 (C_{quart} , C-4'). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 476 (8) [$\text{M} + \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$], 459 (100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 288 (42) [$\text{M} - \text{Tos} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{SSi}$ (441.7).

2.4. Diels-Alder Reaktionen

5'-{2'',2''-Dimethyl-1''-[2'''-methylen-4''',4'''-di(methyloxycarbonyl)cyclopentyliden]-propyl}-2'-phenyl-spiro(cyclopropan-1,5'-2',3',3a',4',7',7a'-hexahydro-1H-1',3'-isoindoldion) (**88**-tBu): In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurde eine Lösung von 61 mg

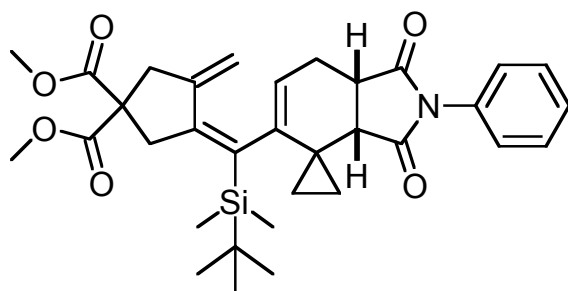


(177 μmol) Dimethyl-3-[(Z)-1'-(*tert*-butyl)-2'-cyclopropyliden-3'-butenyli-
den]-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat (**35**-tBu) in 2 ml wasserfreiem Benzol für 5 min mit Argon gespült, mit

30.6 mg (177 μmol) *N*-Phenylmaleimid versetzt und für 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung direkt an Kieselgel (Säule 2 × 30 cm, Pentan/Diethylether 1:1) chromatographiert, man erhielt 44 mg (48%) **88**-tBu als farbloses Öl, $R_f = 0.40$. – IR (Film): $\nu = 2955 \text{ cm}^{-1}$, 1736, 1713, 1501, 1434, 1383, 1266, 1201, 1073, 912, 734, 693. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.69\text{--}0.85$ (m, 2 H, *cPr*-H), 1.11–1.26 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.22 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.46 (A-Teil eines AB, ddd, $^2J = 15.9 \text{ Hz}$, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, $^3J = 3.2 \text{ Hz}$, 1 H, 7'-H), 2.71–2.80 (m, 1 H, 7'-H), 2.80 (A-Teil eines AB, $^2J = 15.6 \text{ Hz}$, 1 H, 3'''-H), 2.92 (B-Teil eines AB, $^2J = 15.6 \text{ Hz}$, 1 H, 3'''-H), 3.08–3.41 (m, 4 H, 5'''-H, 3a'-H, 7a'-H), 3.72 (s, 3 H, OCH_3), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 4.89 (bs, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$), 5.32 (bs, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$), 5.74–5.81 (m, 1 H, 6'-H), 7.23–7.30 (m, 2 H, Phenyl-H), 7.34–7.51 (m, 3 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 10.74$ (–, *cPr*-C), 10.75 (–, *cPr*-C), 19.83 (C_{quart} , C-5'), 22.51 (–, C-7'), 30.05 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 36.93 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 41.06 (–, C-3'''), 41.37 (+, C-3a*), 42.74 (C-5'''), 44.16 (+, 7a*), 52.77 (+, 2 C, OCH_3), 56.71 (+, C-4'''),

111.25 (–, C=CH₂), 125.48 (+, Phenyl-C), 126.30 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.54 (+, C-4'), 129.13 (+, 2 C, Phenyl-C), 131.73 (C_{quart}, C-2'''), 132.34 (C_{quart}, Phenyl-C), 143.168 (C_{quart}, C-5''**), 144.33 (C_{quart}, C-1''**), 145.18 (C_{quart}, C-1''**), 171.55 (C_{quart}, C=O), 171.80 (C_{quart}, C=O), 175.62 (C_{quart}, C=O), 178.64 (C_{quart}, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 552 (12) [M + NH₄⁺ + NH₃], 535 (24) [M + NH₄⁺], 302 (48), 250 (100). – C₃₁H₃₅NO₆ (517.6).

5'-{*tert*-Butyl(dimethyl)silyl}[2''-methylen-4'',4''-di(methyloxycarbonyl)cyclopentyliden]-methyl}-2'-phenyl-spiro(cyclopropan-1,5'-2',3',3*a*',4',7',7*a*'-hexahydro-1*H*-1',3'-isoindoldion) (**88**-TBDMS): Variante A: In einem abgeschmolzenen Teflonschlauch



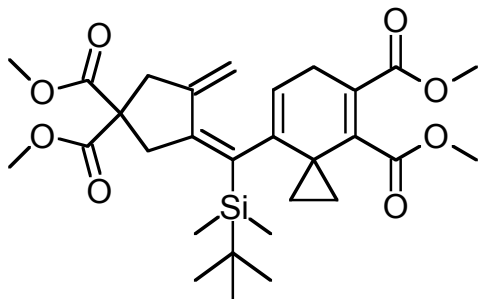
wurde eine Lösung von 109 mg (271 μmol) Dimethyl-3-{(E)-1'-[*tert*-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat in 400 μl sauerstoff- und wasserfreiem Dichlormethan

mit 47.8 mg (276 μmol) *N*-Phenylmaleimid versetzt und für 72 h bei Raumtemp. in einer hydraulischen Rahmenpresse einem Druck von 10 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde die viskose Reaktionlösung mit 600 μl Dichlormethan verdünnt und an Kieselgel (Säule 2 × 25 cm, Pentan/Diethylether 1:1) säulenchromatographisch aufgereinigt, man erhielt 87 mg (56%) **88**-TBDMS als farbloses Öl, *R_f* = 0.45.

Variante B: In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurde eine Lösung von 122 mg (303 μmol) Dimethyl-3-{(E)-1'-[*tert*-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat in 3 ml wasserfreiem Benzol für 5 min mit Argon gespült, mit 53.5 mg (309 μmol) *N*-Phenylmaleimid versetzt und für 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionmischung am Rotationverdampfer im Vak. bis auf 1 ml eingengt und anschließend an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 1:1) chromatographiert, man erhielt 72 mg (41%) **88**-TBDMS als farbloses Öl, *R_f* = 0.50. – IR (Film): ν = 3055 cm⁻¹, 2857, 1713, 1501,

1434, 1385, 1264, 1198, 1074, 829, 807, 736, 693, 627. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): δ = 0.16 [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.31 [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.81–1.33 (m, 4 H, $c\text{Pr-H}$), 1.04 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.33–2.67 (m, 3 H, $7'\text{-H}$, $3''\text{-H}$), 2.75–2.85 (m, 1 H, $3''\text{-H}$), 2.91 (A-Teil eines AB, $^2J = 16.0$ Hz, 1 H, $5''\text{-H}$), 3.13 (B-Teil eines AB, $^2J = 16.0$ Hz, 1 H, $5''\text{-H}$), 3.25–3.45 (m, 2 H, $3a'\text{-H}$, $7a'\text{-H}$), 3.33 (s, 3 H, OCH_3), 3.38 (s, 3 H, OCH_3), 4.95 (bs, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$), 5.55–5.62 (m, 1 H, $6'\text{-H}$), 5.63 (bs, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$), 7.01–7.27 (m, 3 H, Phenyl-H), 7.46 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, C_6D_6 , zusätzlich DEPT): δ = –3.42 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], –3.40 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 10.87 (–, $c\text{Pr-C}$), 11.31 (–, $c\text{Pr-C}$), 19.33 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 19.72 (C_{quart} , $\text{C-4}''^*$), 22.12 (–, $\text{C-7}'$), 27.96 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 40.58 (–, $\text{C-3}''$), 41.74 (+, $\text{C-3a}''^{**}$), 43.58 (–, $\text{C-5}''$), 44.41 (+, $7a''^{**}$), 51.97 (+, OCH_3), 52.04 (+, OCH_3), 56.98 (C_{quart} , $\text{C-4}''$), 113.70 (–, $\text{C}=\text{CH}_2$), 123.06 (+, Phenyl-C), 126.16 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.67 (+, 2 C, Phenyl-C), 131.73 (C_{quart} , $\text{C-2}''$), 131.61 (+, $\text{C-4}'$), 136.23 (C_{quart} , Phenyl-C), 143.32 (C_{quart} , $\text{C-5}''^{**}$), 144.87 (C_{quart} , $\text{C-1}''^{**}$), 147.29 (C_{quart} , $\text{C}=\text{CSi}^{**}$), 170.96 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$), 171.08 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$), 174.87 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$), 177.43 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 593 (23) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 576 (3) [$\text{M} + \text{H}^+$], 436 (40), 330 (57), 193 (100). – $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{NO}_6\text{Si}$ (575.8): ber. C 68.84, H 7.18; gef. C 69.01, H 6.87.

8-{tert-Butyl(dimethyl)silyl[2'-methylene-4',4'-di(methyloxycarbonyl)cyclopentyliden]-methyl}spiro[2.5]octa-4,7-dien-4,5-dicarbonsäuredimethylester (90-TDBMS): Variante



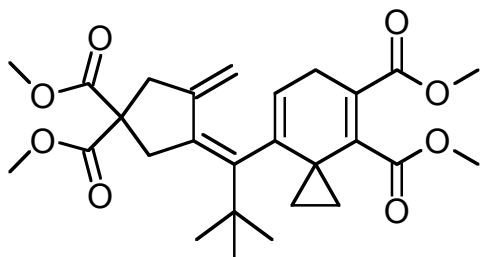
A: In einem abgeschmolzenen Teflonschlauch wurde eine Lösung von 137 mg (341 μmol) Dimethyl-3- $\{(E)\text{-1}'\text{-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2}'\text{-cyclopropyliden-3}'\text{-butenyliden}\}$ -4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat in 600 μl sauerstoff- und wasserfreiem Dichlormethan mit 49.7 mg (350 μmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt und für

72 h bei Raumtemp. in einer hydraulischen Rahmenpresse einem Druck von 10 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionlösung direkt an Kieselgel (Säule

2 × 25 cm, Pentan/Diethylether 2:1) säulenchromatographisch aufgereinigt, man erhielt 131 mg (71%) **90**-TDBMS als farbloses Öl, $R_f = 0.40$.

Variante B: In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurde eine Lösung von 205 mg (510 μmol) Dimethyl-3- $\{(E)\text{-}1'\text{-}[\textit{tert}$ -butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat in 4 ml wasserfreiem Benzol für 5 min mit Argon gespült, mit 72.8 mg (512 μmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt und für 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung am Rotationverdampfer im Vak. bis auf 1 ml eingengt und anschließend an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 2:1) chromatographiert, man erhielt 178 mg (64%) **90**-TDBMS als leicht gelbliches Öl, $R_f = 0.40$. – IR (Film): $\nu = 2954\text{ cm}^{-1}$, 2858, 1736, 1628, 1435, 1362, 1254, 1227, 1203, 1162, 1103, 1070, 1052, 1026, 1009, 911, 858, 819, 764, 734. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.09$ [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.22 [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.79–1.09 (m, 4 H, $c\text{Pr-H}$), 0.95 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.83–3.30 (m, 6 H, 3'-H, 6-H, 5'-H), 3.71 (s, 6 H, OCH_3), 3.72 (s, 3 H, OCH_3), 3.76 (s, 3 H, OCH_3), 5.13 (bs, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$), 5.43 (t, $^3J = 4.0$ Hz, 1 H, 7-H), 5.84 (bs, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = -3.84$ [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)$], -3.75 [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 15.81 (–, $c\text{Pr-C}$), 16.16 (–, $c\text{Pr-C}$), 19.85 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 22.52 (C_{quart} , $c\text{Pr-C}$), 26.49 (–, C-6), 38.20 [+], 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 42.00 (–, C-3'), 42.50 (C-5'), 52.04 (+, 2 C, OCH_3), 52.18 (+, OCH_3), 52.76 (+, OCH_3), 57.14 (C_{quart} , C-4'), 114.51 (–, $\text{C}=\text{CH}_2$), 121.35 (+, C-7), 124.50 (C_{quart} , C-5), 135.88 (C_{quart} , C-2'), 138.49 (C_{quart} , C-8), 144.27 (C_{quart} , C-1'*), 146.94 (C_{quart} , C-4), 147.23 (C_{quart} , $\text{C}=\text{CSi}$), 165.92 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$), 168.44 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$), 171.41 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$), 171.52 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 562 (100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 545 (12) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{Si}$ (544.7): ber. C 63.94, H 7.40; gef. C 64.19, H 7.15.

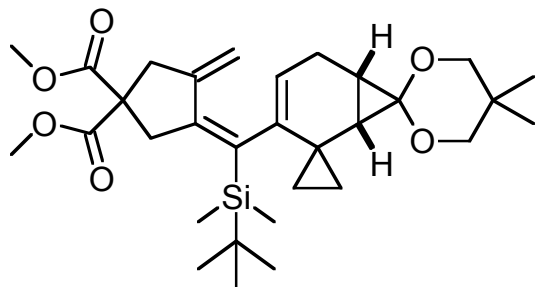
8-{2',2'-Dimethyl-1'-[2''-methylen-4'',4''-di(methyloxycarbonyl)cyclopentyliden]-propyl}spiro[2.5]octa-4,7-dien-4,5-dicarbonsäuredimethylester (**90**-tBu): In einem



dickwandigen Pyrex-Gefäß wurde eine Lösung von 128 mg (372 μmol) Dimethyl-3-[(Z)-1'-(*tert*-butyl)-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden]-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat in 3 ml wasserfreiem Benzol für 5 min mit Argon

gespült, mit 54.7 mg (385 μmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt und für 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung an Kieselgel (Säule 3 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 2:1) chromatographiert, man erhielt 105 mg (58%) **90**-tBu als gelbliches Öl, $R_f = 0.40$. – IR (Film): $\nu = 2955 \text{ cm}^{-1}$, 2845, 1734, 1659, 1594, 1436, 1397, 1368, 1268, 1201, 1168, 1125, 1078, 1010, 967, 850, 807, 787, 737, 703. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.80\text{--}0.89$ (m, 1 H, *cPr*-H), 0.89–0.90 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.00–1.12 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.17 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.85 (A-Teil eines AB, $^2J = 15.6$ Hz, 1 H, 3''-H), 2.84 (B-Teil eines AB, $^2J = 15.6$ Hz, 3''-H), 3.02–3.31 (m, 4 H, 6-H, 5''-H), 3.70 (s, 9 H, OCH_3), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 5.05 (bs, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$), 5.22 (t, $^3J = 3.6$ Hz, 7-H), 5.54 (bs, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 16.45$ (–, *cPr*-C), 17.37 (–, *cPr*-C), 22.28 (C_{quart} , *cPr*-C), 26.55 (–, C-6), 30.03 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 36.52 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 41.40 (–, C-3''), 42.80 (–, C-5''), 52.05 (+, OCH_3), 52.19 (+, OCH_3), 52.73 (+, OCH_3), 57.01 (C_{quart} , C-4''), 112.64 (–, $\text{C}=\text{CH}_2$), 121.12 (+, C-7), 124.38 (C_{quart} , C-5), 133.26 (C_{quart} , C-2''), 138.93 (C_{quart} , C-8), 143.48 (C_{quart} , C-1''*), 144.44 (C_{quart} , C-1''*), 146.96 (C_{quart} , C-4), 165.38 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$), 168.38 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$), 171.46 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$), 171.76 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 536 (81), 518 (100), 504 (59) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 306 (32). – $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_8$ (486.5): ber. C 66.65, H 7.04; gef. C 66.40, H 7.07.

3'-{*tert*-Butyl(dimethyl)silyl}[2'''-methylen-4''',4'''-di(methyloxycarbonyl)cyclopentyliden]-methyl}-5'',5''-dimethyl-dispiro(cyclopropan-1,2'-dimethylbicyclo[4.1.0]hept-3'-

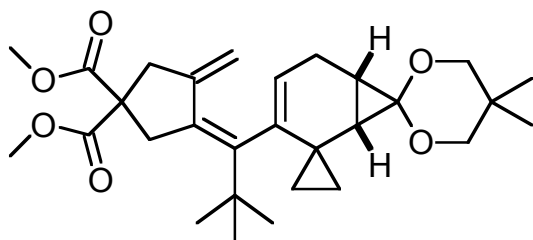


en-7,2''-1'',3''-dioxolan) (**95**-TDBMS): In einem abgeschmolzenen Teflonschlauch wurde eine Lösung von 163 mg (405 μmol) Dimethyl-3-{(*E*)-1'-[*tert*-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat in

800 μmol sorgfältig entoxygeniertem wasserfreiem Dichlormethan mit 57.8 mg (412 μmol) 6,6-Dimethyl-4,8-dioxaspiro[2.5]oct-1-en versetzt und für 48 h bei Raumtemp. in einer hydraulischen Rahmenpresse einem Druck von 10 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung direkt an Kieselgel (Säule 2 \times 25 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 101 mg (46%) **95**-TDBMS als farbloses Öl, $R_f = 0.25$. – IR (Film): $\nu = 2955\text{ cm}^{-1}$, 2899, 2857, 1737, 1472, 1435, 1393, 1362, 1258, 1230, 1204, 1158, 1125, 1076, 1050, 1007, 962, 910, 859, 831, 806, 763, 734, 667, 648. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.06$ [s, 3 H, Si(CH_3)], 0.21 [s, 3 H, Si(CH_3)], 0.59–0.73 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.75–0.86 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.92 [s, 9 H, C(CH_3) $_3$], 0.96 [s, 3 H, C(CH_3) $_2$], 1.03 [s, 3 H, C(CH_3) $_2$], 1.33–1.46 (m, 1 H, 1'(6')-H), 2.22 (br A-Teil eines AB, $^2J = 18.0$ Hz, 1 H, 5'-H), 2.40 (B-Teil eines AB, ddd $^2J = 18.0$ Hz, $^3J = 9.0$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz, 1 H, 5'-H), 2.87 (A-Teil eines AB, $^2J = 15.0$ Hz, 1 H, 3'''-H), 2.98 (A-Teil eines AB, $^2J = 16.0$ Hz, 1 H, 5'''-H), 3.00 (B-Teil eines AB, $^2J = 15.0$ Hz, 1 H, 3'''-H), 3.08 (B-Teil eines AB, $^2J = 16.0$ Hz, 1 H, 5'''-H), 3.37–3.62 (m, 4 H, 4''-H, 6''-H), 3.69 (s, 3 H, OCH $_3$), 3.70 (s, 3 H, OCH $_3$), 5.06 (bs, 1 H, C=CHH), 5.17 (t, $^3J = 5.0$ Hz, 1 H, 4'-H), 5.93 (bs, 1 H, C=CHH). Signal von 6'(1')-H überdeckt. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = -3.69$ [+ , Si(CH_3)], -3.48 [+ , Si(CH_3)], 12.99 (C $_{\text{quart}}$, C-5''), 14.92 (–, *cPr*-C), 17.33 (–, *cPr*-C), 18.57 (–, C-5'), 19.98 [+ , C(CH_3) $_3$], 22.22 (+, C-1'*), 22.37 [+ , 2 C, C(CH_3) $_2$], 28.40 [+ , 3 C, C(CH_3) $_3$], 29.49 (+, C-6'*), 30.65 (C $_{\text{quart}}$, C-2'), 41.96 (–, C-3'''), 43.50 (C-5'''), 52.66 (+, 2 C, OCH $_3$), 57.31 (+, C-4'''), 75.68 (–, OCH $_2$), 76.15 (–, OCH $_2$), 89.67 (C $_{\text{quart}}$, C-7'), 114.92 (–, C=CH $_2$),

119.98 (+, C-4'), 136.77 (C_{quart}, C-2'''), 138.82 (C_{quart}, C-3'), 143.53 (C_{quart}, C=CSi**), 146.19 (C_{quart}, C-1''''**), 171.62 (C_{quart}, C=O), 171.70 (C_{quart}, C=O). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 542 (10) [M⁺], 511 (3) [M⁺ – OCH₃], 443 (12), 428 (25) [M⁺ + H – TBDMS], 427 (100) [M⁺ – TBDMS], 313 (12), 115 (19), 73 (34). – C₃₁H₄₆O₆Si (542.8).

3'-{2'',2'''-Dimethyl-1''-[2''''-methylene-4''''',4''''-di(methyloxycarbonyl)cyclopentyliden]-propyl}-5'',5''-dimethyl-dispiro(cyclopropan-1,2'-dimethylbicyclo[4.1.0]hept-



3'-en-7,2''-1'',3''-dioxolan) (**95-tBu**): In

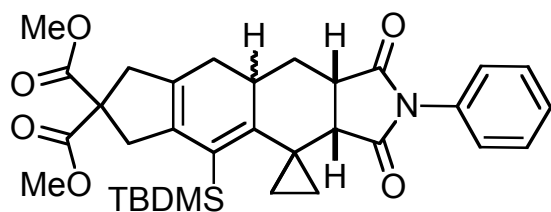
einem abgeschmolzenen Teflonschlauch wurde eine Lösung von 102 mg (296 μmol) Dimethyl-3-[(Z)-1'-(*tert*-butyl)-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden]-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat in

500 μmol sorgfältig entoxygeniertem wasserfreiem Dichlormethan mit 43.2 mg (308 μmol) 6,6-Dimethyl-4,8-dioxaspiro[2.5]oct-1-en versetzt und für 72 h bei Raumtemp. in einer hydraulischen Rahmenpresse einem Druck von 10 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung direkt an Kieselgel (Säule 2 × 25 cm, Pentan/Diethylether 10:1) säulenchromatographisch gereinigt, man erhielt 59 mg (41%) **95-tBu** als gelbliches Öl, *R_f* = 0.25. – IR (Film): ν = 2977 cm⁻¹, 2920, 2852, 1739, 1612, 1447, 1402, 1382, 1315, 1264, 1178, 1096, 1064, 1034, 1012, 980, 925, 889, 851, 738. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.64–0.78 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.79–0.94 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.97 [s, 3 H, C(CH₃)₂], 1.01 [s, 3 H, C(CH₃)₂], 1.18 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.35–1.47 (m, 1 H, 1'(6')-H), 2.20 (br A-Teil eines AB, ²*J* = 18.9 Hz, 1 H, 2'-H), 2.44 (B-Teil eines AB, ddd ²*J* = 18.9 Hz, ³*J* = 8.7 Hz, ³*J* = 4.6 Hz, 1 H, 2'-H), 2.82 (A-Teil eines AB, ²*J* = 15.4 Hz, 1 H, 3''''-H), 2.93 (B-Teil eines AB, ²*J* = 15.4 Hz, 1 H, 3''''-H), 3.06 (A-Teil eines AB, ²*J* = 15.8 Hz, 1 H, 5''''-H), 3.22 (B-Teil eines AB, ²*J* = 15.8 Hz, 1 H, 5''''-H), 3.36–3.66 (m, 4 H, 4''-H, 6''-H), 3.70 (s, 3 H, OCH₃), 3.72 (s, 3 H, OCH₃), 4.97 (bs, 1 H, C=CHH), 5.22 (t, ³*J* = 4.6 Hz, 1 H, 3'-H), 5.71 (bs, 1 H, C=CHH). Signal von

6'(1')-H überdeckt. – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 12.87$ (C_{quart} , C-5''), 14.02 (–, cPr-C), 18.39 (–, cPr-C), 18.63 (–, C-2'), 22.28 (+, C-1'*), 22.34 [+ , 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 29.07 (+, C-6'*), 30.11 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.32 (C_{quart} , C-2''), 36.93 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 41.47 (–, C-3'''''), 42.80 (–, C-5'''''), 52.60 (+, OCH_3), 52.66 (+, OCH_3), 57.12 (C_{quart} , C-4'''''), 75.64 (–, OCH_2), 75.95 (–, OCH_2), 89.80 (C_{quart} , C-7'), 112.76 (–, $\text{C}=\text{CH}_2$), 121.78 (+, C-3'), 131.84 (C_{quart} , C-2'''''), 138.93 (C_{quart} , C-4'), 143.97 (C_{quart} , C-1''''**), 144.53 (C_{quart} , C-1''''**), 170.97 (C_{quart} , 2 C, $\text{C}=\text{O}$). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 484 (2) [M^+], 427 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 425 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{H}_2$], 253 (10), 115 (35), 69 (56), 41 (64). – $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_6$ (484.6): ber. C 71.87, H 8.32; gef. C 72.12, H 8.00.

2.5. 6π -Elektrocyclisierungen der Diels-Alder-Produkte

Spiro(cyclopropan-1,10'-{9'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-1',3'-dioxo-2'-phenyl-1',2',3',3a',4',4a',5',6',7',8',10',10a'-dodecahydroindeno[5',6'-f]isoindol-7',7'-dicarbonsäuredimethylester) (96): 76 mg (132 μmol) 5'-{tert-Butyl(dimethyl)silyl}[2''-

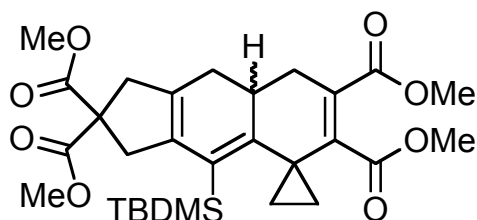


methylen-4'',4''-di(methyloxycarbonyl)cyclopentyliden]-methyl}-2'-phenyl-spiro-(cyclopropan-1,5'-2',3',3a',4',7',7a'-hexahydro-1*H*-1',3'-isoindoldion) (**88**-TBDMS)

wurden in 2 ml entoxygeniertem Benzol gelöst und anschließend für 7 h bei 130 °C in einem Druckgefäß gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung direkt an Kieselgel (Säule 2 × 30 cm, Pentan/Diethylether 1:1) aufgereinigt. Man erhielt 20 mg (26%) **96** als farbloses Öl, $R_f = 0.40$. Eine zweite Fraktion 14 mg (19%) enthielt zwei nicht weiter identifizierbare Isomere ($R_f = 0.28$). – IR (Film): $\nu = 2953\text{ cm}^{-1}$, 2857, 1735, 1713, 1598, 1501, 1435, 1380, 1261, 1197, 1073, 913, 854, 827, 806, 770, 733, 691. – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.16$ [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.32 [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.32–0.43 (m, 1 H, cPr-H), 0.50–0.61 (m, 1 H, cPr-H), 0.94 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 0.84–0.94 (m, 1 H, cPr-H), 1.56–1.70 (m, 1 H, cPr-H), 1.86–2.14 (m, 3 H, 4'-H, 5'-H), 2.44–2.68

(m, 2 H, 5'-H, 10a'-H), 2.95–3.22 (m, 4 H, 4a'-H, 6'-H, 8'-H), 3.23–3.43 (m, 2 H, 8'-H, 3a'-H*), 3.72 (s, 6 H, OCH₃), 7.19–7.25 (m, 2 H, Phenyl-H), 7.33–7.48 (m, 3 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, zusätzlich APT): δ = –0.11 [+ , 2 C, Si(CH₃)], 11.45 (–, cPr-C), 12.45 (–, cPr-C), 17.93 [–, C(CH₃)₃], 21.60 (–, cPr-C), 28.80 (–, C-4'), 29.15 [+ , 3 C, C(CH₃)₃], 30.11 (–, C-5'), 36.51 (+, C-10a'*), 39.52 (+, C-3a'), 42.54 (–, C-6'), 43.98 (–, C-8'), 44.85 (+, C-3a'), 52.79 (+, OCH₃), 52.87 (+, OCH₃), 58.22 (–, C-7'), 126.44 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.65 (+, Phenyl-C), 129.16 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.49 (–, C-9'), 130.98 (–, C-5a'*), 131.69 (–, Phenyl-C), 135.75 (–, C-8a'*), 154.81 (–, C-9a'), 172.56 (–, C=O), 172.69 (–, C=O), 174.71 (–, C=O), 178.46 (–, C=O). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 575 (100) [M⁺], 546 (74) [M⁺ – C₂H₅], 518 (66) [M⁺ – C₄H₉], 459 (33), 400 (40), 342 (14), 73 (19). – C₃₃H₄₁NO₆Si (575.7): 575.2703 (korrekte HRMS).

Spiro(cyclopropan-1,13'-{2'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-tricyclo[7.4.0.0^{3',7'}]trideca-1',3'(7'),11'-trien-5',5',11',12'-tetracarbonsäuretetramethylester} (**99**): 30 mg (55



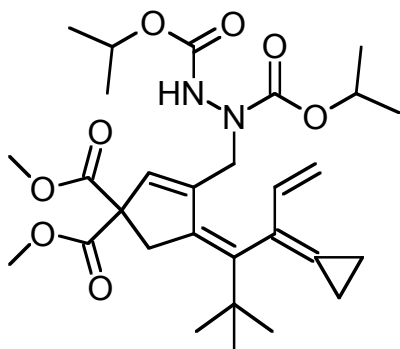
μmol) **90**-TBDMS wurden in 2 ml entoxygeniertem Decalin gelöst und für 5 min mit Argon gespült. Die Lösung wurde in einem Druckgefäß bei 220 °C für 90 min gerührt, anschließend in einem Wasserbad auf Raumtemp.

gebracht und direkt an Kieselgel (Säule 2 × 30 cm, Pentan/Diethylether 2:1) aufgereinigt. Man erhielt 21 mg (70%) der Titelverbindung als farbloses Öl, *R_f* = 0.35. – IR (Film): ν = 2953 cm⁻¹, 2897, 2857, 1736, 1626, 1435, 1362, 1257, 1200, 1164, 1071, 1049, 914, 822, 808, 770, 733, 676, 648. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.16 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.25 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.65–0.75 (m, 1 H, cPr-H), 0.93 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.02–1.13 (m, 1 H, cPr-H), 1.18–1.28 (m, 1 H, cPr-H), 1.65–1.75 (m, 1 H, cPr-H), 1.89–2.05 (m, 1 H, 8'-H), 2.37–2.64 (m, 2 H, 10'-H), 2.79–3.28 (m, 6 H, 4'-H, 6'-H, 8'-H, 9'-H), 3.67 (s, 6 H, OCH₃), 3.70 (s, 3 H, OCH₃), 3.74 (s, 3 H, OCH₃). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, zusätzlich APT): δ = 1.13 [+ , Si(CH₃)], 1.46 [+ , Si(CH₃)], 17.87 (–, cPr-C), 17.93 [–,

$C(CH_3)_3$], 18.47 (–, *cPr*-C), 19.19 (–, *cPr*-C), 29.04 [+ , 3 C, $C(CH_3)_3$], 29.22 (–, C-8'), 36.58 (–, C-10'), 38.37 (+, C-9'), 42.56 (–, C-6'), 44.38 (–, C-4'), 51.99 (+, 2 C, OCH₃), 52.69 (+, OCH₃), 52.72 (+, OCH₃), 58.36 (–, C-5'), 124.10 (–, C-11'), 127.00 (–, C-2'*), 128.30 (–, C-7'*), 147.24 (–, C-12'), 149.16 (–, C-3'*), 153.06 (–, C-1'), 165.98 (–, C=O), 167.47 (–, C=O), 172.51 (–, C=O), 172.60 (–, C=O). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 544 (14) [M⁺], 487 (11) [M⁺ – C₄H₉], 428 (8) [M⁺ – SiC₆H₁₅ – H₂], 398 (32), 369 (11), 309 (11), 249 (8), 191 (7), 89 (46), 73 (100), 59 (32). – C₂₉H₄₀O₈Si (544.7): 544.2492 (korrekte HRMS).

2.6. *En*-Reaktionen

2-{5'-[(*E*)-1''-*tert*-Butyl-2''-cyclopropyliden-3''-butenyliden]-3',3'-di(methyloxycarbonyl)-1'-cyclopentenylmethyl}hydrazindicarbonsäurediisopropylat (**102-tBu**): Eine

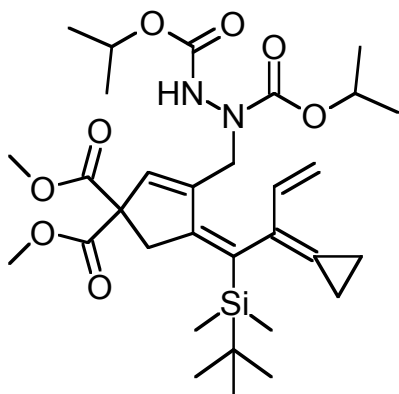


Lösung von 84.0 mg (244 μ mol) Dimethyl-3-[(*Z*)-1'-(*tert*-butyl)-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden]-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat wurde in 4 ml wasserfreiem Benzol für 5 min mit Argon gespült, mit 50.8 mg (251 μ mol) DIAD versetzt und für 24 h bei 50 °C unter Argon gerührt. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wurde die Reaktionmischung am Rotationverdampfer im Vak. bis auf 1 ml eingengt und anschließend an Kieselgel (Säule 3 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 1:1) chromatographiert, man erhielt 93 mg (69%) **102-tBu** als gelbliches Öl, R_f = 0.45. Langsames Eindampfen einer Lösung in Dichlormethan bei 4 °C ergab blassgelbe Kristalle. – IR (Film): ν = 3087 cm^{-1} , 2980, 2874, 1737, 1606, 1468, 1435, 1386, 1373, 1267, 1219, 1180, 1146, 1109, 1045, 991, 934, 905, 833, 765, 737, 703. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.11–1.26 (m, 16 H, *cPr*-H, OCH(CH₃)₂), 1.15 [s, 9 H, $C(CH_3)_3$], 3.41 (bs, 2 H, 4'-H), 3.70 (s, 3 H, OCH₃), 3.71 (s, 3 H, OCH₃), 4.11 (B-Teil eines br AB, ²*J* = 17.0 Hz, 1 H, N-CH₂), 4.79–5.11 (m, 4 H, OCH(CH₃)₂, 4''-H), 5.64–5.77 (m, 1 H,

2'-H), 6.58 (dd, $^3J = 17.1$ Hz, $^3J = 10.7$ Hz, 1 H, 3''-H). A-Teil des AB-Systems und NH überdeckt. – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 2.91$ (–, cPr-C), 3.26 (–, cPr-C), 21.90 [+ , 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$], 29.99 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 36.37 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 40.41 (–, C-4'), 52.79 (+, 2 C, OCH_3), 65.80 (C_{quart} , C-3'), 65.80 (–, N- CH_2), 69.69 [+ , $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$], 70.09 [+ , $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$], 115.03 (–, C-4''), 126.52 (C_{quart} , cPr-C), 127.20 (C_{quart} , C-1'), 131.46 (C_{quart} , C-2''), 137.24 (+, C-2'), 139.13 (+, C-3''), 140.38 (C_{quart} , C-5'), 146.40 (C_{quart} , C-1''), 155.48 (C_{quart} , $\text{NC}=\text{O}$), 155.92 (C_{quart} , $\text{NC}=\text{O}$), 170.80 (C_{quart} , 2 C, $\text{C}=\text{O}$). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 605 (50), 546 (3) [M^+], 519 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3$], 415 (4), 343 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$], 315 (14), 243 (10), 167 (7), 89 (27), 43 (100). – $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8$ (546.7).

2-{5'-[(E)-1'-[tert-Butyl(dimethyl)silyl]-2''-cyclopropyliden-3''-butenyliden]-3',3'-di(methyloxycarbonyl)-1'-cyclopentenylmethyl}hydrazindicarbonsäurediisopropylat



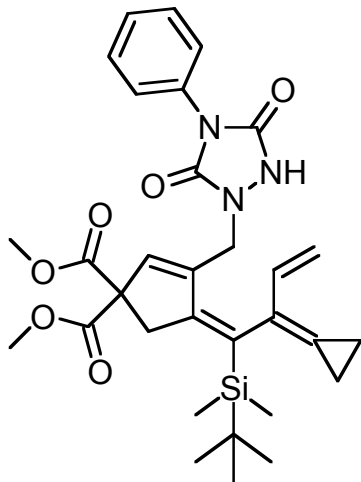
(**102**-TBDMS): *Variante A*: In einem abgeschmolzenen Teflonschlauch wurde eine Lösung von 135 mg (335 μmol) Dimethyl-3-{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2''-cyclopropyliden-3''-butenyliden}-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat in 450 μl sauerstoff- und wasserfreiem Dichlormethan mit 68.5 mg (339 μmol) DIAD versetzt und für 24 h bei Raumtemp. in einer hydraulischen Rahmenpresse einem Druck von 10 kbar

ausgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 600 μl Dichlormethan verdünnt und an Kieselgel (Säule 2×25 cm, Pentan/Diethylether 1:1) säulenchromatographisch aufgereinigt, man erhielt 127 mg (63%) **102**-TBDMS als farbloses Öl, $R_f = 0.45$.

Variante B: Eine Lösung von 192 mg (477 μmol) Dimethyl-3-{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2''-cyclopropyliden-3''-butenyliden}-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat wurde in 6 ml wasserfreiem Benzol für 5 min mit Argon gespült, mit 96.5 mg (477 μmol) DIAD versetzt und für 24 h bei 50 °C unter Argon gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung am Rotationverdampfer im Vak. bis

auf 1 ml eingengt und anschließend an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 1:1) chromatographiert, man erhielt 205 mg (71%) **102**-TBDMS als farbloses Öl, R_f = 0.50. – IR (Film): ν = 3086 cm⁻¹, 2979, 2955, 2933, 2898, 2857, 1739, 1604, 1577, 1467, 1435, 1404, 1386, 1373, 1255, 1180, 1146, 1109, 1080, 1043, 990, 909, 833, 821, 770, 734, 671. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = – 0.04 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.18 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.90–1.01 (m, 2 H, *c*Pr-H), 0.91 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.08–1.22 (m, 14 H, *c*Pr-H, OCH(CH₃)₂), 3.28 und 3.48 (AB, ²J = 16.0 Hz, 2 H, 4'-H), 3.70 (s, 3 H, OCH₃), 3.71 (s, 3 H, OCH₃), 4.15 (B-Teil eines br AB, ²J = 16.0 Hz, 1 H, N-CH₂), 4.84–5.09 (m, 4 H, OCH(CH₃)₂, 4''-H), 5.89–5.98 (m, 1 H, 2'-H), 6.56 (dd, ³J = 17.0 Hz, ³J = 10.0 Hz, 1 H, 3''-H). A-Teil des AB-Systems und NH überdeckt. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = –3.23 [+ , Si(CH₃)], –3.05 [+ , Si(CH₃)], 2.32 (–, *c*Pr-C), 3.96 (–, *c*Pr-C), 15.20 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 21.89 [+ , 4 C, OCH(CH₃)₂], 27.89 [+ , 3 C, C(CH₃)₃], 41.89 (–, C-4'), 52.83 (+, 2 C, OCH₃), 62.36 (C_{quart}, C-3'), 65.78 (–, N-CH₂), 69.71 [+ , OCH(CH₃)₂], 70.18 [+ , OCH(CH₃)₂], 114.80 (–, C-4''), 124.66 (C_{quart}, *c*Pr-C), 130.87 (C_{quart}, C-1'), 131.63 (C_{quart}, C-2''), 131.97 (+, C-2'), 138.97 (+, C-3''), 146.32 (C_{quart}, C-5'), 151.25 (C_{quart}, C-1''), 155.46 (C_{quart}, NC=O), 155.83 (C_{quart}, NC=O), 170.57 (C_{quart}, 2 C, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 622 (48) [M + NH₄⁺], 605 (7) [M + H⁺], 222 (100). – C₃₁H₄₈N₂O₈Si (604.8).

4-*{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}*-3-(3'',5''-dioxo-4''-phenyl-1'',2'',4''-triazolan-1''-ylmethyl)-2-cyclopenten-1,1-dicarbonsäure dimethyl-

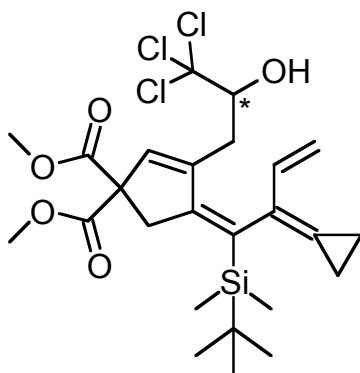


ester (**110**): Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 140 mg (348 μmol) Dimethyl-3-*{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}*-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat in 3 ml wasserfreiem und entoxygeniertem Dichlormethan wurden 61.5 mg (351 μmol) frisch hergestelltes 4-Phenyl-4,5-dihydro-3*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion in einer Portion zugegeben. Anschließend wurde die tiefrote Lösung unter Rühren langsam aufgetaut; bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ trat dabei eine rasche Entfärbung ein. Nach 1 h weiterem Rühren

bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung im Rotationsverdampfer im Vak. bis auf 1 ml eingengt und an Kieselgel (Säule $2 \times 25\text{ cm}$, Pentan/Diethylether 1:1) säulenchromatographisch gereinigt, man erhielt 123 mg (61%) **110** als gelbes Öl, das im Kühlschrank zu einem amorphen Feststoff erstarrte, $R_f = 0.35$. – IR (Film): $\nu = 2955\text{ cm}^{-1}$, 2932, 2898, 2858, 1713, 1621, 1600, 1503, 1423, 1362, 1259, 1214, 1162, 1074, 1046, 912, 837, 823, 766, 733, 690, 648. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.00$ [s, 3 H, Si(CH_3)], 0.19 [s, 3 H, Si(CH_3)], 0.82–1.06 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.93 [s, 9 H, C(CH_3) $_3$], 1.13–1.28 (m, 2 H, *cPr*-H), 3.32 und 3.40 (AB, $^2J = 15.7\text{ Hz}$, 2 H, 5-H), 3.72 (s, 6 H, OCH $_3$), 4.08–4.26 (m, 2 H, N-CH $_2$), 5.02 (d, $^3J = 10.7\text{ Hz}$, 1 H, 4'-H), 5.12 (d, $^3J = 17.6\text{ Hz}$, 1 H, 4'-H), 6.17 (bs, 1 H, 2-H), 6.59 (dd, $^3J = 17.6\text{ Hz}$, $^3J = 10.7\text{ Hz}$, 1 H, 3'-H), 7.23–7.58 (m, 5 H, Phenyl-H). NH-Signal nicht sichtbar. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = -3.21$ [+ , Si(CH_3)], -3.05 [+ , Si(CH_3)], 2.32 (–, *cPr*-C), 4.07 (–, *cPr*-C), 18.70 [C $_{\text{quart}}$, C(CH_3) $_3$], 27.89 [+ , 3 C, C(CH_3) $_3$], 41.74 (–, C-5), 46.33 (–, N-CH $_2$), 53.07 (+, 2 C, OCH $_3$), 62.45 (C $_{\text{quart}}$, C-1), 115.15 (–, C-4'), 125.38 (+, Phenyl-C), 125.50 (C $_{\text{quart}}$, *cPr*-C), 128.16 (+, Phenyl-C), 129.08 (+, 2 C, Phenyl-C), 131.07 (+, Phenyl-C), 131.67 (C $_{\text{quart}}$, C-3*), 131.84 (C $_{\text{quart}}$, Phenyl-C), (133.10 (C $_{\text{quart}}$, C-2'), 133.42 (+, C-2), 139.00 (+, C-3'), 144.60 (C $_{\text{quart}}$, C-4), 150.10 (C $_{\text{quart}}$, C-1'),

152.77 (C_{quart} , $\text{NC}=\text{O}$), 153.33 (C_{quart} , $\text{NC}=\text{O}$), 170.38 (C_{quart} , 2 C, $\text{C}=\text{O}$). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 612 (8) [$\text{M} + \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$], 595 (8) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 495 (58), 309 (100). – $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_6\text{Si}$ (577.7): ber. C 64.45, H 6.80; gef. C 64.10, H 6.60.

4-{(E)-1'-[tert-Butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-3-(3'',3'',3''-trichlor-2''-hydroxypropyl)-2-cyclopenten-1,1-dicarbonsäuredimethylestere (**114**):

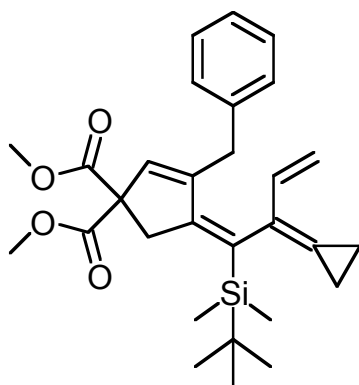


in einem abgeschmolzenen Teflonschlauch wurde eine Lösung von 105 mg (261 μmol) Dimethyl-3-{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat in 600 μl sauerstoff- und wasserfreiem Dichlormethan mit 27.0 mg (26.1 μmol , 10.0 mol%) $\text{Eu}(\text{fod})_3$ sowie 38.9 mg (264 μmol) wasserfreiem Chloral versetzt und

für 72 h bei Raumtemp. in einer hydraulischen Rahmenpresse einem Druck von 10 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionlösung mit 600 μl Dichlormethan verdünnt und an Kieselgel (Säule 2×40 cm, Pentan/Diethylether 2:1) säulenchromatographisch aufgereinigt, man erhielt 80 mg (56%) **114** als Gemisch zweier nicht trennbarer Atropisomere im Verhältnis 1.1:1 (NMR) als farbloses, hochviskoses Öl, $R_f = 0.35$. – IR (Film): $\nu = 3467$ cm^{-1} , 2955, 2930, 2897, 2857, 1736, 1462, 1435, 1410, 1361, 1258, 1204, 1049, 906, 834, 809, 738. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.03$ [s, 6 H, $2 \times \text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.17 und 0.18 [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.82–0.99 (m, 4 H, $2 \times c\text{Pr-H}$), 0.91 und 0.92 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.05–1.16 (m, 4 H, $2 \times c\text{Pr-H}$), 2.22 (A-Teil eines $\text{AB}_{\text{Isomer1}}$, dd, $^2J = 17.4$ Hz, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, $1''\text{-H}$), 2.51 (A-Teil eines $\text{AB}_{\text{Isomer2}}$, dd, $^2J = 16.8$ Hz, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, $1''\text{-H}$), 2.22 (B-Teil eines $\text{AB}_{\text{Isomer2}}$, $^2J = 16.8$ Hz, 1 H, $1''\text{-H}$), 2.51 (B-Teil eines $\text{AB}_{\text{Isomer1}}$, $^2J = 17.4$ Hz, 1 H, $1''\text{-H}$), 3.18 und 3.20 (A-Teil eines AB, $^2J = 15.9$ Hz, 2 H, 5-H), 3.37 und 3.40 (B-Teil eines AB, $^2J = 15.9$ Hz, 2 H, 5-H), 3.72 und 3.73 (s, 6 H, OCH_3), 4.09 und 4.22 (br d, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, $2''\text{-H}$), 4.92–5.13 (m, 4 H, $2 \times 4'\text{-H}$) 6.20 (bs, 2 H, $2 \times 2\text{-H}$), 6.59 und 6.61 (dd, $^3J = 17.4$ Hz, $^3J = 10.4$ Hz, 1 H, $3'\text{-H}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = -3.23$ [+ , $2 \times \text{Si}(\text{CH}_3)$],

–2.95 [+ , 2 × Si(CH₃)], 2.20 (–, 2 × *c*Pr-C), 4.29 (–, 2 × *c*Pr-C), 18.74 [C_{quart}, 2 × C(CH₃)₃], 27.97 und 28.05 [+ , 3 C, C(CH₃)₃], 31.30 und 31.47 (–, C-1''), 41.60 und 41.67 (–, C-5), 52.89 (+, 4 C, 2 × OCH₃), 62.70 und 62.73 (C_{quart}, C-1), 80.85 und 81.03 (+, C-2''), 103.65 und 103.79 (C_{quart}, C-3''), 114.62 und 114.76 (–, C-4'), 124.49 und 124.65 (C_{quart}, *c*Pr-C), 131.21 (C_{quart}, 2 × C-3), 131.71 (+, 2 × C-2), 132.28 und 133.14 (C_{quart}, C-2'), 139.21 (+, 2 × C-3'), 145.74 und 145.95 (C_{quart}, C-1'), 152.09 und 152.31 (C_{quart}, C-4), 170.38 und 170.76 (C_{quart}, C=O), 171.07 (C_{quart}, 2 C, 2 × C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 570/569/568/567/566 (81/13/100/13/49) [M + NH₄⁺]. – C₂₅H₃₅Cl₃O₅Si (550.0): ber. C 54.60, H 6.41; gef. C 54.74, H 6.20.

3-Benzyl-4-{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-2-

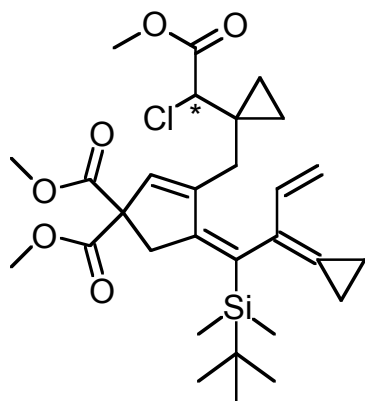


cyclopenten-1,1-dicarbonsäuredimethylester (122): Eine Lösung von 162 mg (402 μmol) Dimethyl-3-{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat und 121 mg (406 μmol) 2-Trimethylsilylphenyl-trifluoromethansulfonat in 5 ml HMPT wurde bei Raumtemp. mit 64 mg (421 μmol) Cäsiumfluorid in zwei Portionen versetzt. Man ließ 24 h rühren, gab auf

10 ml Wasser und extrahierte die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 20 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis auf 1 ml am Rotationverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde an Kieselgel (Säule 2 × 25 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 73 mg (38%) **122** als farbloses Öl, *R_f* = 0.55. – IR (Film): $\nu = 3085 \text{ cm}^{-1}$, 3062, 3028, 3001, 2954, 2930, 2897, 2856, 1737, 1602, 1580, 1495, 1473, 1463, 1453, 1435, 1361, 1256, 1206, 1170, 1076, 1048, 993, 955, 910, 832, 809, 734, 673. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.01$ [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.19 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.39–0.52 (m, 1 H, *c*Pr-H), 0.80–1.08 (m, 3 H, *c*Pr-H), 0.95 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 3.29 und 3.47 (AB, ²*J* = 15.7 Hz, 2 H, 5-H), 3.30 und 3.52 (AB, ²*J* = 16.9 Hz, 2 H,

Phenyl-CH₂), 3.72 (s, 3 H, OCH₃), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 5.09 (d, ³J = 10.5 Hz, 1 H, 4'-H), 5.10 (d, ³J = 16.9 Hz, 1 H, 4'-H), 5.67 (s, 1 H, 2-H), 6.58 (dd, ³J = 16.9 Hz, ³J = 10.5 Hz, 1 H, 3'-H), 6.98 (d, ³J = 7.0 Hz, 2 H, Phenyl-H), 7.12–7.27 (m, 3 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = –3.19 [+ , Si(CH₃)], –2.98 [+ , Si(CH₃)], 2.08 (–, cPr-C), 3.88 (–, cPr-C), 18.70 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 28.15 [+ , 3 C, C(CH₃)₃], 35.30 (–, Phenyl-CH₂), 42.27 (–, C-5), 52.68 (+, 2 C, OCH₃), 62.52 (C_{quart}, C-1), 114.15 (–, C-4'), 124.39 (C_{quart}, cPr-C), 125.79 (+, Phenyl-C), 128.06 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.55 (+, 2 C, Phenyl-C), 130.70 (C_{quart}, C-4), 131.26 (C_{quart}, C-2'), 134.76 (+, C-2), 139.48 (+, C-3'), 139.72 (C_{quart}, C-3), 149.68 (C_{quart}, C-1'), 152.90 (C_{quart}, Phenyl-C), 170.83 (C_{quart}, C=O), 171.12 (C_{quart}, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 974 (10) [2 M + NH₄⁺], 496 (100) [M + NH₄⁺], 479 (21) [M + H⁺]. – C₂₉H₃₈O₄Si (478.7).

4-{(E)-1'-[tert-Butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-3-[1''-chlor(methyloxycarbonyl)methylcyclopropylmethyl]-2-cyclopenten-1,1-dicarbonsäure-



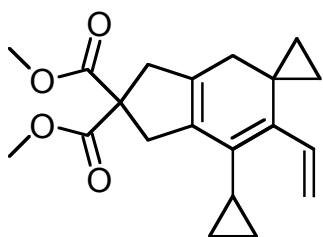
dimethylester (**127**): In einem abgeschmolzenen Teflonschlauch wurde eine Lösung von 116 mg (288 μmol) Dimethyl-3-{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat in 500 μl sauerstoff- und wasserfreiem Dichlormethan mit 42.5 mg (290 μmol) Methyl-2-chlor-2-cyclopropylidenacetat versetzt und für 48 h bei Raumtemp. in einer hydraulischen

Rahmenpresse einem Druck von 10 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 500 μl Dichlormethan verdünnt und an Kieselgel (Säule 2 × 40 cm, Pentan/Diethylether 5:1) säulenchromatographisch aufgereinigt, man erhielt 76 mg (48%) **127** als Gemisch zweier nicht trennbarer Atropisomere im Verhältnis 1.1:1 (NMR) als farbloses Öl, *R_f* = 0.50. – IR (Film): ν = 3086 cm⁻¹, 3003, 2955, 2897, 2857, 1737, 1603, 1576, 1435, 1257, 1197, 1166, 1082, 1055, 1024, 961, 912, 833, 770, 734, 672,

649. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.07$ und -0.05 [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.14 [s, 6 H, $2 \times \text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.38–0.67 (m, 8 H, $2 \times c\text{Pr-H}$), 0.89–1.19 (m, 8 H, $2 \times c\text{Pr-H}$), 0.90 [s, 18 H, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.01 (A-Teil eines $\text{AB}_{\text{Isomer1}}$, $^2J = 17.5$ Hz, 1 H, 3''-H), 2.07 (A-Teil eines $\text{AB}_{\text{Isomer2}}$, $^2J = 17.4$ Hz, 1 H, 3''-H), 2.48 (B-Teil eines $\text{AB}_{\text{Isomer2}}$, $^2J = 17.4$ Hz, 1 H, 3''-H), 2.55 (B-Teil eines $\text{AB}_{\text{Isomer1}}$, $^2J = 17.5$ Hz, 1 H, 3''-H), 3.15 und 3.21 (A-Teil eines AB, $^2J = 15.8$ Hz, 2 H, 5-H), 3.29 und 3.34 (B-Teil eines AB, $^2J = 15.8$ Hz, 1 H, 5-H), 3.67 und 3.69 (s, 3 H, OCH_3), 3.71 und 3.72 (s, 3 H, OCH_3), 4.30 und 4.37 (s, 1 H, CHCl), 4.87–5.06 (m, 4 H, $2 \times 4'$ -H), 6.10 (bs, 2 H, 2×2 -H), 6.50 (dd, $^3J = 17.4$ Hz, $^3J = 10.7$ Hz, 1 H, 3'-H), 6.52 (dd, $^3J = 17.4$ Hz, $^3J = 10.4$ Hz, 1 H, 3'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = -3.21$ und -3.15 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)$], -2.98 und -2.89 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 2.07 und 2.14 (–, $c\text{Pr-C}$), 4.05 und 4.30 (–, $c\text{Pr-C}$), 10.75 und 11.41 (–, $c\text{Pr-C}$), 12.95 und 13.44 (–, $c\text{Pr-C}$), 18.66 [C_{quart} , 2 C, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 22.09 und 22.12 (C_{quart} , C-2''), 28.02 und 28.06 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.35 und 32.84 (–, C-1'), 41.63 und 41.86 (–, C-5), 52.49 (+, 2 C, OCH_3), 52.56 (+, 2 C, OCH_3), 52.71 (+, 2 C, $2 \times \text{OCH}_3$), 62.49 und 62.55 (–, C-3''), 62.60 und 62.72 (C_{quart} , C-1), 114.22 und 114. (–, C-4'), 123.96 und 124.27 (C_{quart} , $c\text{Pr-C}$), 130.79 (+, 2 C, 2 – C-2), 131.55 und 131.98 (C_{quart} , C-3*), 132.95 und 133.59 (C_{quart} , C-2'*), 139.10 (+, 2 C, $2 \times \text{C-3}'$), 146.90 und 147.16 (C_{quart} , C-1'), 152.48 und 152.62 (C_{quart} , C-4), 168.52 und 168.62 (C_{quart} , C=O), 170.70 und 170.88 (C_{quart} , C=O), 170.97 (C_{quart} , C=O). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 568/566 (25/47) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 551/549 (1/2) [$\text{M} + \text{H}^+$], 378/376 (37/100). – $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{ClO}_6\text{Si}$ (549.2).

2.7. Palladium-katalysierte Cyclisierungen zu Spiro(cyclopropan-1,4' bicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dienen)

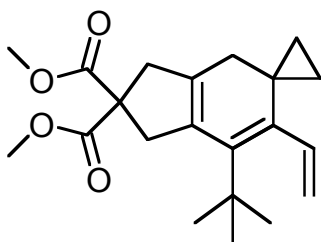
Spiro{cyclopropan-1,4'-[2'-cyclopropyl-3'-vinylbicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien-8',8'-dicarbonsäuredimethylester]} (**36-cPr**): Gemäß AAV 3 wurden 11.2 mg (49.9 μmol ,



10 mol%) Pd(OAc)₂, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh₃, 138 mg (1.00 mmol) K₂CO₃ und 165 mg (501 μmol) 2-(2'-Bromallyl)-2-(3''-cyclopropyl-2''-propinyl)-malonsäuredimethylester in 5 ml DMF mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 12 h bei

110 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 63 mg (39%) **36-cPr** als verunreinigtes, nicht weiter aufreinigbares gelbliches Öl, $R_f = 0.45$. – IR (Film): $\nu = 3080\text{ cm}^{-1}$, 3003, 2954, 1735, 1632, 1435, 1258, 1202, 1170, 1073, 912, 734, 649. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.21\text{--}0.44$ (m, 4 H, cPr-H), 0.66–0.81 (m, 4 H, cPr-H), 0.96–1.05 (m, 1 H, cPr-H), 1.96 (bs, 2 H, 5'-H), 3.00 (bs, 2 H, 7'-H), 3.30 (bs, 2 H, 9'-H), 3.73 (s, 6 H, OCH₃), 5.09 (d, ³J = 17.5 Hz, 1 H, C=CH₂), 5.19 (dd, ³J = 11.2 Hz, ²J = 2.4 Hz, 1 H, C=CH₂), 5.97 (dd, ³J = 17.5 Hz, ³J = 11.2 Hz, 1 H, HC=CH₂). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): $\delta = 9.00$ (–, 2 C, cPr-C), 12.03 (+, cPr-C), 13.30 (–, 2 C, cPr-C), 18.77 (C_{quart}, cPr-C), 35.61 (–, C-5'), 43.14 (–, C-9'), 46.03 (–, C-7'), 52.77 (+, 2 C, OCH₃), 58.42 (C_{quart}, C-8'), 118.95 (–, C=CH₂), 129.99 (C_{quart}, C-6'), 131.84 (C_{quart}, C-3'), 132.49 (+, C=CH₂), 133.86 (C_{quart}, C-2'), 136.60 (C_{quart}, C-1'), 172.77 (C_{quart}, 2 C, C=O). – C₂₀H₂₄O₄ (328.4): ber. C 72.70, H 7.93; gef. C 72.47, H 8.15.

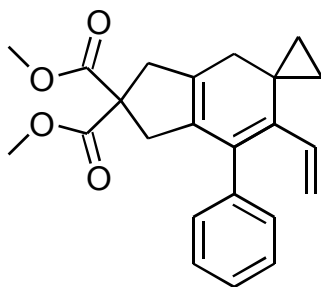
Spiro{cyclopropan-1,4'-[2'-(tert-butyl)-3'-vinylbicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien-8',8'-dicarbonsäuredimethylester]} (**36-tBu**): Gemäß AAV 3 wurden 11.2 mg (49.9 μmol ,



10 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 138 mg (1.00 mmol) K_2CO_3 und 173 mg (501 μmol) 2-(2'-Bromallyl)-2-(4'',4''-dimethyl-2''-pentinyl)malonsäuredimethylester in 5 ml DMF mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 10 h bei 110 °C gerührt.

Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 97 mg (56%) **36-tBu** als gelbes Öl, $R_f = 0.50$. – IR (Film): $\nu = 2955 \text{ cm}^{-1}$, 1736, 1626, 1436, 1397, 1364, 1266, 1206, 1273, 970, 896, 853, 803, 738, 703. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.29$ (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.57 (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 1.18 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.83 (bs, 2 H, 5'-H), 3.02 (bs, 2 H, 7'-H), 3.27 (t, $^2J = 2.0$ Hz, 2 H, 9'-H), 3.74 (s, 6 H, OCH_3), 4.64 (dd, $^3J = 17.7$ Hz, $^2J = 2.6$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.94 (dd, $^3J = 11.0$ Hz, $^2J = 2.6$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6.22 (dd, $^3J = 17.7$ Hz, $^3J = 11.0$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 10.14$ (–, 2 C, $c\text{Pr-C}$), 19.71 (C_{quart} , $c\text{Pr-C}$), 32.38 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.29 (–, C-5'), 36.26 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 42.57 (–, C-9'), 44.15 (–, C-7'), 52.76 (+, 2 C, OCH_3), 58.99 (C_{quart} , C-8'), 116.37 (–, $\text{C}=\text{CH}_2$), 131.21 (C_{quart} , C-6'*), 133.05 (C_{quart} , C-3'*), 136.45 (C_{quart} , C-2'), 136.67 (+, $\text{C}=\text{CH}_2$), 139.57 (C_{quart} , C-1'), 172.68 (C_{quart} , 2 C, $\text{C}=\text{O}$). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 706 (3) [$2 \text{ M} + \text{NH}_4^+$], 362 (100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 345 (48) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (344.4): ber. C 73.23, H 8.19; gef. C 73.08, H 7.98.

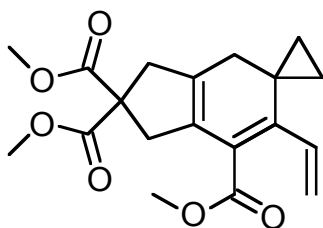
Spiro{cyclopropan-1,4'-[2'-phenyl-3'-vinylbicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien-8',8'-di-



carbonsäuredimethylester]} (**36-Ph**): Gemäß AAV 3 wurden 11.2 mg (49.9 μmol , 10 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 138 mg (1.00 mmol) K_2CO_3 und 183 mg (501 μmol) 2-(2'-Bromallyl)-2-(3''-phenyl-2''-propinyl)malonsäuredimethylester in 5 ml DMF mit 80.0 mg

(1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 12 h bei 110 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 89 mg (49%) **36-Ph** als gelbliches Öl, das im Kühlschrank zu einem amorphen Feststoff erstarrte, $R_f = 0.50$. – IR (Film): $\nu = 3080$ cm^{-1} , 3001, 2953, 2844, 1735, 1601, 1491, 1435, 1258, 1199, 1170, 1072, 912, 733, 702, 649. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.56$ (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.93 (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 2.18 (bs, 2 H, 5'-H), 2.85 (t, $^2J = 2.4$ Hz, 2 H, 7'-H), 3.10 (bs, 2 H, 9'-H), 3.70 (s, 6 H, OCH_3), 4.77 (dd, $^3J = 17.8$ Hz, $^2J = 2.0$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.89 (dd, $^3J = 11.6$ Hz, $^2J = 2.0$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.82 (dd, $^3J = 17.8$ Hz, $^3J = 11.6$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 7.06–7.46 (m, 5 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 14.27$ (–, 2 C, $c\text{Pr-C}$), 18.55 (C_{quart} , $c\text{Pr-C}$), 36.16 (–, C-5'), 41.45 (–, C-9'), 43.58 (–, C-7'), 52.80 (+, 2 C, OCH_3), 58.12 (C_{quart} , C-8'), 118.75 (–, $\text{C}=\text{CH}_2$), 126.27 (+, Phenyl-C), 127.83 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.47 (+, 2 C, Phenyl-C), 130.902 (C_{quart} , C-6'), 132.05 (C_{quart} , C-3'), 132.79 (+, $\text{C}=\text{CH}_2$), 133.87 (C_{quart} , Phenyl-C), 135.56 (C_{quart} , C-2'), 139.94 (C_{quart} , C-1'), 172.62 (C_{quart} , 2 C, $\text{C}=\text{O}$). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 746 (7) [$2\text{M} + \text{NH}_4^+$], 382 (75) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 365 (100) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (364.4): ber. C 75.80, H 6.64; gef. C 76.13, H 6.33.

Spiro{cyclopropan-1,4'-[2'-methyloxycarbonyl-3'-vinylbicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien-8',8'-dicarbonsäuredimethylester]} (**36-CO₂Me**): Gemäß AAV 3 wurden 11.2 mg

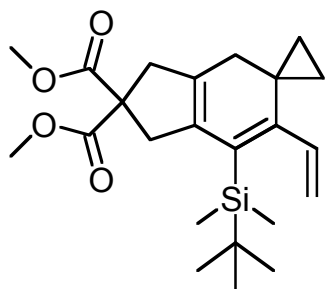


(49.9 μmol , 10 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 138 mg (1.00 mmol) K_2CO_3 und 174 mg (500 μmol) 6-Brom-6-hepten-1-in-1,4,4-tricarbonsäuretrimethylester in 5 ml DMF mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 11 h bei 110 °C gerührt.

Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 83 mg (48%) verunreinigtes **36-CO₂Me** als gelbes Öl, $R_f = 0.26$. – IR (Film): $\nu = 3002$ cm^{-1} , 2953, 1735, 1601, 1492, 1435, 1257, 1200, 1170, 1072, 912, 733, 702, 648. – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.48$ (m_c , 2 H, $cPr-H$), 0.80 (m_c , 2 H, $cPr-H$), 2.06 (bs, 2 H, $5'-H$), 2.97 (bs, 2 H, $7'-H$), 3.14 (bs, 2 H, $9'-H$), 3.61 (s, 3 H, OCH_3), 3.67 (s, 6 H, OCH_3), 4.94 (d, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, $C=CH_2$), 5.02–5.13 (m, 1 H, $C=CH_2$), 6.45 (dd, $^3J = 17.4$ Hz, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, $HC=CH_2$). – $C_{19}H_{22}O_6$ (346.4).

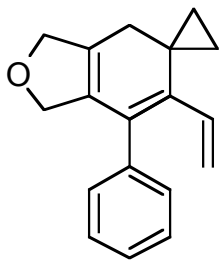
Spiro{cyclopropan-1,4'-[2'-(tert-butyl(dimethyl)silyl)-3'-vinylbicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien-8',8'-dicarbonsäuredimethylester]} (**36-TBDMS**): Gemäß AAV 3 wurden 11.2 mg



(49.9 μ mol, 10 mol%) $Pd(OAc)_2$, 39.3 mg (150 μ mol, 30 mol%) PPh_3 , 138 mg (1.00 mmol) K_2CO_3 und 202 mg (500 μ mol) 2-(2'-Bromallyl)-2-[3''-tert-butyl(dimethyl)silyl-2''-propinyl]malonsäuredimethylester in 5 ml DMF mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 11 h bei 110 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand

an Kieselgel (Säule 3 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 131 mg (65%) **36-TBDMS** als schwach gelbes Öl, $R_f = 0.40$. – IR (Film): $\nu = 2955$ cm^{-1} , 2932, 2887, 2858, 1737, 1436, 1362, 1265, 1202, 1171, 1069, 837, 776, 737, 703, 677. – 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.17$ [s, 6 H, $Si(CH_3)_2$], 0.44 (m_c , 2 H, $cPr-H$), 0.73 (m_c , 2 H, $cPr-H$), 0.88 [s, 9 H, $C(CH_3)_3$], 1.96 (bs, 2 H, $5'-H$), 2.99 (bs, 2 H, $7'-H$), 3.22 (t, $^2J = 1.8$ Hz, $9'-H$), 3.73 (s, 6 H, OCH_3), 4.91 (dd, $^3J = 17.4$ Hz, $^2J = 2.4$ Hz, 1 H, $C=CH_2$), 5.10 (dd, $^3J = 10.9$ Hz, $^2J = 2.4$ Hz, 1 H, $C=CH_2$), 6.23 (dd, $^3J = 17.4$ Hz, $^3J = 10.9$ Hz, 1 H, $HC=CH_2$). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$, zusätzlich DEPT): $\delta = 0.47$ [+ , 2 C, $Si(CH_3)_2$], 13.08 (–, 2 C, $cPr-C$), 18.41 [C_{quart} , $C(CH_3)_3$], 19.35 (C_{quart} , $cPr-C$), 27.56 [+ , 3 C, $C(CH_3)_3$], 34.88 (–, C-5'), 42.79 (–, C-9'), 43.90 (–, C-7'), 52.73 (+, 2 C, OCH_3), 58.64 (C_{quart} , C-8'), 118.77 (–, $C=CH_2$), 128.29 (C_{quart} , C-6'*), 129.74 (C_{quart} , C-3'*), 132.15 (C_{quart} , C-2'), 134.18 (C_{quart} , C-1'), 136.37 (+, $C=CH_2$), 172.76 (C_{quart} , 2 C, $C=O$). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 402 (12) [M^+], 359 (100) [$M^+ - C_2H_4 - CH_3$], 345 (47) [$M^+ - C_4H_9$], 317 (30) [$M^+ - C_4H_9 - C_2H_4$], 285 (27) [$M^+ - TBDMS - H_2$], 227 (18), 167 (31), 89 (61), 73 (62). – $C_{23}H_{34}O_4Si$ (402.6): ber. C 68.62, H 8.51; gef. C 68.84, H 8.32.

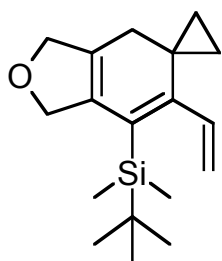
Spiro[cyclopropan-1,5'-(7'-phenyl-6'-vinyl-1',3',4',5'-tetrahydroisobenzofuran)] (**134-Ph**):



Gemäß AAV 3 wurden 11.2 mg (49.9 μmol , 10 mol%) Pd(OAc)₂, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh₃, 138 mg (1.00 mmol) K₂CO₃ und 126 mg (501 μmol) 1-[3'-(2''-Bromallyloxy)-1'-propinyl]benzol in 5 ml DMF mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 11 h bei 110 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm,

Pentan/Diethylether 20:1) chromatographiert, man erhielt 90 mg (72%) **134-Ph** als gelbes Öl, $R_f = 0.80$. – IR (Film): $\nu = 3060\text{ cm}^{-1}$, 2934, 2869, 1728, 1600, 1493, 1443, 1045, 910, 734, 648. – ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.51$ (m_c, 2 H, cPr-H), 1.02 (m_c, 2 H, cPr-H), 1.94 (bs, 2 H, 4'-H), 4.66–4.78 (m, 4 H, 2'-H, 9'-H), 4.95 (dd, ³J = 17.4 Hz, ²J = 2.0 Hz, 1 H, C=CH₂), 5.00 (dd, ³J = 11.3 Hz, ²J = 2.0 Hz, 1 H, C=CH₂), 5.99 (dd, ³J = 17.4 Hz, ³J = 11.3 Hz, 1 H, HC=CH₂), 7.07–7.22 (m, 5 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (62.3 MHz, C₆D₆, zusätzlich DEPT): $\delta = 14.07$ (–, 2 C, cPr-C), 18.61 (C_{quart}, cPr-C), 32.72 (–, C-4'), 75.34 (–, C-9'), 76.95 (–, C-2'), 119.24 (–, C=CH₂), 126.61 (+, Phenyl-C), 128.05 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.95 (+, 2 C, Phenyl-C), 130.44 (C_{quart}, C-6'*), 132.11 (C_{quart}, C-3'*), 132.58 (+, RHC=CH₂), 132.74 (C_{quart}, C-7'), 135.94 (C_{quart}, C-8'), 139.64 (C_{quart}, Phenyl-C). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 250 (38) [M⁺], 220 (100) [M⁺ – C₂H₆], 205 (34), 192 (90), 178 (87), 165 (60), 115 (24). – C₁₈H₁₈O (250.3): ber. 250.1358, gef. 250.1358 (korrekte HRMS).

Spiro{cyclopropan-1,5'-[7'-(tert-butyl dimethylsilyl)-6'-vinyl-1',3',4',5'-tetrahydroisobenzofuran]} (**134-TBDMS**):

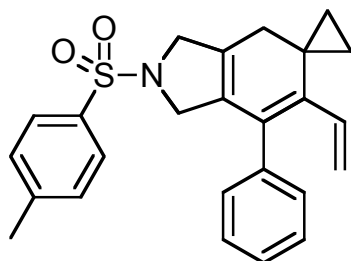


Gemäß AAV 3 wurde 11.2 mg (49.9 μmol , 10 mol%) Pd(OAc)₂, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh₃, 138 mg (1.00 mmol) K₂CO₃ und 145 mg (501 μmol) 3-(2'-Bromallyloxy)-1-propinyl(tert-butyl)dimethylsilan in 5 ml DMF mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 12 h bei 110 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm,

Pentan/Diethylether 20:1) chromatographiert, man erhielt 59 mg (41%) **134-TBDMS** als

farbloses Öl, $R_f = 0.75$ (Pentan/Diethylether 10:1). – IR (Film): $\nu = 3075\text{ cm}^{-1}$, 2954, 2930, 2857, 1745, 1463, 1360, 1252, 1050, 911, 835, 734, 677, 648. – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.13$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.51 (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.83 (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.87 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.02 (bs, 2 H, $4'\text{-H}$), 4.54–4.64 (m, 2 H, $2'\text{-H}$), 4.71–4.80 (m, 2 H, $9'\text{-H}$), 4.95 (dd, $^3J = 17.6\text{ Hz}$, $^2J = 2.2\text{ Hz}$, 1 H, C=CHH), 5.15 (dd, $^3J = 11.4\text{ Hz}$, $^2J = 2.2\text{ Hz}$, 1 H, C=CHH), 6.23 (dd, $^3J = 17.6\text{ Hz}$, $^3J = 11.4\text{ Hz}$, 1 H, HC=CHH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = -0.17$ [+ , 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 13.44 (–, 2 C, $c\text{Pr-C}$), 18.56 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 19.26 (C_{quart} , $c\text{Pr-C}$), 27.29 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.76 (–, $\text{C-4}'$), 73.04 (–, $\text{C-9}'^*$), 76.21 (–, $\text{C-2}'^*$), 118.65 (–, C=CH_2), 128.13 (C_{quart} , $\text{C-3}'^{**}$), 128.28 (C_{quart} , $\text{C-6}'^{**}$), 128.58 (C_{quart} , $\text{C-7}'^{**}$), 134.22 (+, C=CH_2), 135.85 (C_{quart} , $\text{C-8}'$). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 288 (3) [M^+], 247 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$], 231 (29) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 229 (11) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{H}_2$], 191 (12), 149 (10), 99 (22), 83 (100) 79 (23), 43 (100). – $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{OSi}$ (288.5): ber. C 74.94, H 9.78; gef. C 75.09, H 9.62.

Spiro{cyclopropan-1,5'-[2'-(4''-methylphenylsulfonyl)-7'-phenyl-6'-vinyl-2',3',4',5'-tetrahydro-1H-isoindol]} (**135-Ph**): Gemäß AAV 3 wurden 11.2 mg (49.9 μmol ,

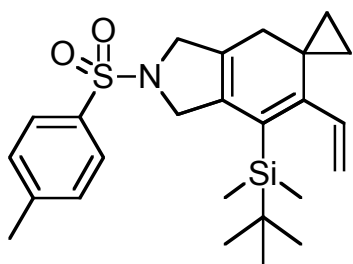


10 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 138 mg (1.00 mmol) K_2CO_3 und 202 mg (500 μmol) *N*-(2'-Bromallyl)-*N*-{3''-phenyl-2''-propinyl}-4-methyl-1-benzol-sulfonamid in 5 ml DMF mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 10 h bei 110 °C gerührt. Nach der

Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 89 mg (44%) **135-Ph** als farbloses Öl, $R_f = 0.50$. – IR (Film): $\nu = 3059\text{ cm}^{-1}$, 2925, 2873, 1724, 1598, 1494, 1443, 1345, 1164, 1096, 1062, 911, 814, 733, 704, 669. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.54$ (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.92 (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 2.13 (bs, 2 H, $4'\text{-H}$), 2.43 (s, 3 H, Ar-CH_3), 3.89 (bs, 2 H, $2'\text{-H}$), 4.14 (bs, 2 H, $9'\text{-H}$), 4.77 (dd, $^3J = 17.7\text{ Hz}$, $^2J = 1.8\text{ Hz}$, 1 H, C=CHH), 4.92 (dd, $^3J = 11.5\text{ Hz}$, $^2J = 1.8\text{ Hz}$, 1 H, C=CHH), 5.78 (dd, $^3J = 17.7\text{ Hz}$, $^3J = 11.5\text{ Hz}$, 1 H, HC=CHH), 7.00 (d, $^3J = 7.9\text{ Hz}$, 2 H, Phenyl-H), 7.17–7.38 (m, 5 H, Phenyl-H), 7.67 (d,

$^3J = 7.9$ Hz, 2 H, Phenyl-H). – ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3 , zusätzlich APT): $\delta = 14.34$ (–, 2 C, *cPr*-C), 18.24 (–, *cPr*-C), 21.53 (+, Ar- CH_3), 33.83 (–, C-4'), 54.92 (–, C-9'), 56.75 (–, C-2'), 119.79 (–, $\text{C}=\text{CH}_2$), 126.79 (+, Phenyl-C), 127.38 (+, Phenyl-C), 127.65 (–, Phenyl-C), 128.13 (+, Phenyl-C), 128.99 (+, Phenyl-C), 129.71 (+, Phenyl-C), 130.84 (–, C-8'*), 131.41 (–, C-6'), 132.08 (+, $\text{C}=\text{CH}_2$), 134.49 (–, C-7'), 137.02 (–, Phenyl-C), 138.82 (–, C-3'), 143.29 (–, Phenyl-C). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 404 (3) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 403 (1) [M^+], 367 (<1), 314 (<1) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 248 (5) [$\text{M}^+ - \text{Tos}$], 246 (10) [$\text{M}^+ - \text{Tos} - \text{H}_2$], 165 (3), 156 (7) [TosH^+], 124 (21), 91 (100) [C_7H_7^+]. – $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$ (403.5): ber. C 74.41, H 6.24; gef. C 74.68, H 5.94.

Spiro{cyclopropan-1,5'-[2'-(4''-methylphenylsulfonyl)-7'-(tert-butyl dimethylsilyl)-6'-vinyl-2',3',4',5'-tetrahydro-1H-isoindol]} (**135**-TBDMS): Gemäß AAV 3 wurden



11.2 mg (49.9 μmol , 10 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 138 mg (1.00 mmol) K_2CO_3 und 221 mg (499 μmol) *N*-(2'-Bromallyl)-*N*-{3''-[*tert*-butyl(dimethyl)silyl]-2''-propinyl}-4-methyl-1-

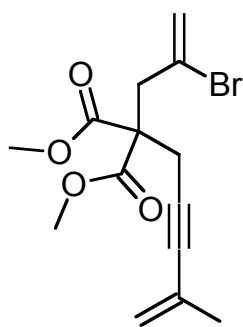
benzolsulfonamid in 5 ml DMF mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 12 h bei 110 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 71 mg (32%) **135**-TBDMS als gelbliches Öl, $R_f = 0.50$. – IR (Film): $\nu = 2928$ cm^{-1} , 2856, 1598, 1462, 1347, 1259, 1164, 1095, 1063, 813, 771, 707, 668. – ^1H -NMR (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.20$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.29 (m_c , 2 H, *cPr*-H), 0.74 (m_c , 2 H, *cPr*-H), 0.93 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.96 (bs, 2 H, 4'-H), 1.58 (s, 3 H, Ar- CH_3), 4.20 (bs, 2 H, 2'-H), 4.57–4.66 (m, 2 H, 9'-H), 4.83 (dd, $^3J = 17.7$ Hz, $^2J = 2.1$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$), 4.95 (dd, $^3J = 11.3$ Hz, $^2J = 2.1$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$), 6.23 (dd, $^3J = 17.7$ Hz, $^3J = 11.3$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CHH}$), 6.88 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, Phenyl-H), 7.96 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, Phenyl-H). – ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , zusätzlich APT): $\delta = 0.30$ [+ , 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 13.32 (–, 2 C, *cPr*-C), 18.66 [–, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 19.17 (–, *cPr*-C), 21.04 (+, Ar- CH_3), 27.44 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.32 (–, C-4'), 56.46 (–, C-9'), 57.60 (–, C-2'), 118.77

(-, C=CH₂), 126.16 (-, Phenyl-C*), 127.28 (-, C-3'*), 127.91 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.75 (+, 2 C, Phenyl-C), 133.13 (-, C-6'), 135.48 (-, C-7'), 135.99 (+, C=CH₂), 142.87 (-, Phenyl-C), 154.38 (-, C-8'). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 476 (3) [M + NH₄⁺ + NH₃], 459 (7) [M + NH₄⁺], 288 (100) [M – Tos + H⁺], 189 (19) [TosNH₂ + NH₄⁺]. – C₂₅H₃₅NO₂SSi (441.7): ber. C 67.98; H 7.99; gef. C 68.21, H 8.24.

2.8. Transmissive Elektrocyclisierungen

2-(2'-Bromallyl)-2-(4''-methyl-4''-penten-2''-inyl)malonsäuredimethylester (**31**-Iso):

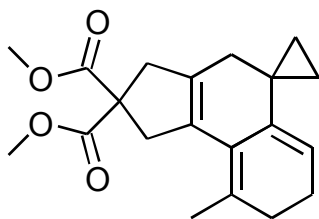
Nach AAV 1, *Variante B* wurden 3.41 g (13.6 mmol) 2-(2'-Bromallyl)malonsäure-



dimethylester in 40 ml THF mit 568 mg (14.2 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl) NaH deprotoniert und anschließend mit aus 1.35 g (14.0 mmol) 4-Methyl-4-penten-2-in-1-ol, 2.83 g (28.0 mmol) Triethylamin und 1.60 g (14.0 mmol) Mesylchlorid frisch hergestelltem Mesylat versetzt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm,

Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 3.09 g (69%) **31**-Iso als gelbliches Öl, das sich bei Lagerung orange verfärbte, *R_f* = 0.50. – IR (Film): ν = 3058 cm⁻¹, 2954, 1734, 1435, 1372, 1267, 1203, 1168, 1073, 965, 894, 737, 703. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.81 (bs, 3 H, CH₃), 2.99 (bs, 2 H, 1''-H), 3.26 (bs, 2 H, 1'-H), 3.73 (s, 6 H, OCH₃), 5.13–5.16 (m, 1 H, 5''-H), 5.17 (bs, 1 H, 5''-H), 5.60 (d, ²*J* = 1.5 Hz, 1 H, 3'-H), 5.78 (bs, 1 H, 3'-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 22.74 (-, C-1''), 23.44 (+, C=CCH₃), 42.97 (-, C-1'), 52.90 (+, 2 C, OCH₃), 56.14 (C_{quart}, C-2), 82.82 (C_{quart}, C-2''), 85.38 (C_{quart}, C-3''), 121.44 (-, C-5''), 122.77 (-, C-3'), 126.17 (C_{quart}, C-4''*), 126.55 (C_{quart}, C-2'*), 169.51 (-, 2 C, C=O). – C₁₄H₁₇BrO₄ (329.2).

Spiro[cyclopropan-1,8'-{13'-methyltricyclo[7.4.0.0^{2,6}]trideca-1(13),2(6),9-trien-4',4'-

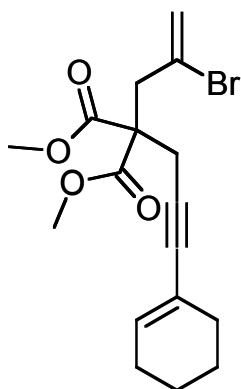


dicarbonsäuredimethylester}] (147): Gemäß AAV 3 wurden

11.2 mg (49.9 μmol , 10 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 276 mg (2.00 mmol) K_2CO_3 und 165 mg (501 μmol) 2-(2'-Bromallyl)-2-(4''-methyl-4''-penten-2''-inyl)malonsäuredimethylester in 7 ml DMF mit

80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 12 h bei 110 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 53 mg (32%) **147** als farbloses Öl, $R_f = 0.45$. – IR (Film): $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$, 2953, 1734, 1436, 1373, 1259, 1203, 1171, 1074, 1022, 954, 911, 735, 703. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.39$ (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.63 (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 1.93–2.01 (m, 6 H, 7'-H, 11'-H, 12'-H), 2.05 (s, 3 H, CH_3), 2.96 (bs, 2 H, 5'-H), 3.53 (bs, 2 H, 3'-H), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 5.40 (t, $^3J = 3.8 \text{ Hz}$, 1 H, 10'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 13.10$ (–, $c\text{Pr-C}$), 20.73 (+, CH_3), 21.53 (–, C-12'), 22.18 (C_{quart} , $c\text{Pr-C}$), 32.56 (–, C-11'), 36.53 (–, C-7'), 43.29 (–, C-5'), 44.20 (–, C-3'), 52.75 (+, OCH_3), 58.30 (C_{quart} , C-4'), 114.74 (+, C-10'), 125.90 (C_{quart} , C-6'), 129.35 (C_{quart} , C-1'*), 129.86 (C_{quart} , C-9'*), 135.47 (C_{quart} , C-2'), 138.95 (C_{quart} , C-13'), 172.61 (C_{quart} , C=O). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 328 (50) [M^+], 268 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH}_3\text{OH}$], 238 (36) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$], 209 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 179 (27), 165 (29), 83 (92). – $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (330.4): ber. C 73.15, H 7.37; gef. C 73.35, H 7.08.

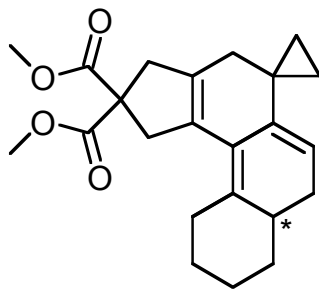
2-(2'-Bromallyl)-2-[3''-(1'''-cyclohexenyl)-2''-propinyl]malonsäuredimethylester (31-



cHex): Analog AAV 1, *Variante B* wurden 4.02 g (16.0 mmol) 2-(2'-Bromallyl)malonsäuredimethylester in 50 ml THF mit 724 mg (18.1 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl) NaH deprotoniert und anschließend mit aus 2.44 g (17.9 mmol) 3-(1'-Cyclohexenyl)-2-propin-1-ol, 3.64 g (36.0 mmol) Triethylamin und 2.06 g (18.0 mmol) Mesylchlorid frisch hergestelltem Mesylat

versetzt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an 100 g Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 4.20 g (71%) **31**-cHex als gelbliches Öl, $R_f = 0.50$. – IR (Film): $\nu = 3024 \text{ cm}^{-1}$, 2929, 2858, 1742, 1626, 1436, 1325, 1291, 1252, 1217, 1150, 1070, 1043, 975, 955, 899, 847, 801. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.48\text{--}1.66$ (m, 4 H, 4''''-H, 5''''-H), 1.98–2.13 (m, 4 H, 3''''-H, 6''''-H), 2.99 (s, 2 H, 1''-H), 3.28 (s, 2 H, 1'-H), 3.74 (s, 6 H, OCH_3), 5.61 (d, $^2J = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H, 3'-H), 5.80–5.83 (m, 1 H, 3'-H), 5.96–6.02 (m, 1 H, 2''''-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 21.34$ (–, C-3''''*), 22.74 (–, C-1''''*), 22.91 (–, C-4''''*), 25.38 (–, C-5'''), 29.21 (–, C-6'''), 42.91 (–, C-1'), 52.87 (+, 2 C, OCH_3), 56.15 (C_{quart} , C-2), 80.68 (C_{quart} , C-2''), 85.95 (C_{quart} , C-3''), 120.44 (C_{quart} , C-1'''), 122.61 (–, C-3'), 126.18 (C_{quart} , C-2'), 134.26 (+, C-2'''), 169.59 (C_{quart} , 2 C, C=O). MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 758/756/754 (1/2/1) [$2 \text{ M} + \text{NH}_4^+$], 388/386 (100/90) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 371/369 (95/95) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{BrO}_4$ (369.3).

Spiro[cyclopropan-1,11'-{dimethyltetracyclo[8.7.0.0^{2,7}.0^{13,17}]heptadeca-1,9,13(17)-



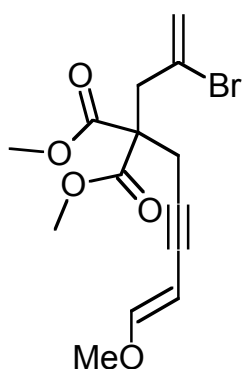
triene-15',15'-dicarbonsäuredimethylester}] (**154**): Gemäß

AAV 3 wurden 11.2 mg (49.9 μmol , 10 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 276 mg (2.00 mmol) K_2CO_3 und 184 mg (498 μmol) 2-(2'-Bromallyl)-2-[3''-(1'''-cyclohexenyl)-2''-propinyl]malonsäuredimethylester in 7 ml DMF mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 14 h bei 110 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung

wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 57 mg (31%) **154** als farbloses Öl, $R_f = 0.45$. Das Produkt oxidierte sehr schnell. – IR (Film): $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$, 2935, 2859, 1735, 1435, 1267, 1203, 1170, 1072, 969, 913, 736, 703. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.34\text{--}0.46$ (m, 2 H, cPr-H), 0.49–0.58 (m, 1 H, cPr-H), 0.69–0.77 (m, 1 H, cPr-H), 1.33–1.91 (m, 8 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 1.33–1.91 (m, 6 H, 7'-H, 8'-H_A, 12'-H), 2.94 (bs, 2 H, 14'-H), 2.99–3.18 (m, 1 H, 8'-H_B), 3.41 und 3.53 (br AB, $^2J = 16.0 \text{ Hz}$, 2 H, 16'-H), 3.75 (s, 6 H,

OCH₃), 5.30 (t, ³J = 4.0 Hz, 1 H, 9'-H). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, CDCl₃, zusätzlich APT): δ = 12.47 (–, cPr-C), 14.39 (–, cPr-C), 20.81 (C_{quart}, cPr-C), 25.32 (–, C-4'*), 27.30 (–, C-5'*), 29.94 (–, C-6'), 30.77 (–, C-8'), 34.39 (–, C-3'), 36.53 (–, C-12'), 38.26 (+, C-7'), 43.25 (–, C-14'), 44.45 (–, C-16'), 52.65 (+, 2 C, OCH₃), 58.45 (–, C-15'), 113.03 (+, C-10'), 124.19 (–, C-13'), 129.80 (–, C-1'), 136.80 (–, C-17'), 137.33 (–, C-11'*), 137.60 (–, C-2'*), 172.59 (–, C=O), 172.63 (–, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 750 (<1) [2 (M–H₂) + NH₄⁺], 384 (100) [(M–H₂) + NH₄⁺], 367 (37) [(M–H₂) + H⁺]. – C₂₃H₂₈O₄ (368.5): ber. C 74.97, H 7.66; gef. C 74.86, H 7.42.

2-(2'-Bromallyl)-2-[(E)-5''-methoxy-4''-penten-2''-inyl]malonsäuredimethylester (**31**-

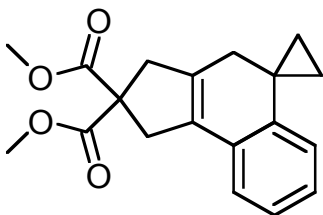


MeVin): Analog AAV 1, Variante B wurden 1.56 g (6.20 mmol) 2-(2'-Bromallyl)malonsäuredimethylester in 20 ml THF mit 280 mg (7.00 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl) NaH deprotoniert und anschließend mit aus 785 mg (7.02 mmol) (E)-5-Methoxy-4-penten-2-in-1-ol, 4.05 g (14.5 mmol) Triethylamin und 2.52 g (7.00 mmol) Mesylchlorid frisch hergestelltem, nicht vollständig vom Lösungsmittel befreitem Mesylat versetzt. Nach der

Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 813 mg (38%) **31**-MeVin als oranges Öl, *R_f* = 0.50. – IR (Film): ν = 3298 cm^{–1}, 3003, 2955, 2844, 2217, 1739, 1670, 1626, 1436, 1387, 1325, 1292, 1219, 1149, 1069, 973, 912, 850, 733, 665, 649. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.05 (d, 2 H, ⁵J = 2.4 Hz, 1''-H), 3.31 (bs, 2 H, 1'-H), 3.72 (s, 3 H, OCH₃), 3.75 (s, 6 H, OCH₃), 4.40–4.46 (dt, 1 H, ³J = 6.4 Hz, ⁵J = 2.4 Hz, 4''-H), 5.61 (d, ²J = 1.5 Hz, 1 H, 3'-H), 5.93 (bs, 1 H, 3'-H), 6.21 (d, ³J = 6.4 Hz, 1 H, 5''-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 22.26 (–, C-1''), 42.74 (–, C-1'), 52.90 (+, OCH₃), 53.14 (+, 2 C, OCH₃), 55.70 (C_{quart}, C-2), 81.61 (C_{quart}, C-3''), 82.91 (C_{quart}, C-2''), 91.62 (+, C-4''), 123.15 (–, C-3'), 125.43 (C_{quart}, C-2'), 156.99 (+, C-5''), 168.64 (–, C=O), 169.28 (–, C=O). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 346/344 (1/1)

[M⁺], 265 (9) [M⁺ – Br], 237 (17) [M⁺ – Br – OCH₃], 171 (100) [M⁺ – C₇H₇O], 139 (28), 111 (30), 73 (95). – C₁₄H₁₇BrO₅ (345.2).

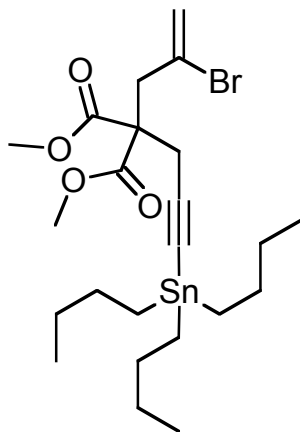
Spiro[cyclopropan-1,5'-{2,3,4,5-tetrahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-2',2'-dicarbonsäuredimethylester}] (**155**): Gemäß AAV 3 wurden 16.8 mg (75.0 μmol,



10 mol%) Pd(OAc)₂, 59.0 mg (225 μmol, 30 mol%) PPh₃, 414 mg (3.00 mmol) K₂CO₃ und 259 mg (750 μmol) 2-(2'-Bromallyl)-2-[(*E*)-5''-methoxy-4''-penten-2''-inyl]malonsäuredimethylester in 10 ml DMF mit 120 mg (1.50 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 14 h bei 110 °C gerührt. Nach

der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt 61 mg (26%) **155** als gelbliches Öl, R_f = 0.50. – IR (Film): ν = 3071 cm⁻¹, 3001, 2953, 2844, 1735, 1491, 1435, 1263, 1200, 1164, 1098, 1074, 969, 911, 756, 733, 648. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.74 (m_c, 2 H, cPr-H), 0.94 (m_c, 2 H, cPr-H), 2.26 (bs, 2 H, 4'-H), 3.14–3.19 (m, 2 H, 3'-H), 3.39–3.44 (m, 2 H, 1'-H), 3.77 (s, 6 H, OCH₃), 6.77–6.84 (m, 1 H, 9'-H), 6.99–7.17 (m, 3 H, 6'-H, 7'-H, 8'-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 17.43 (–, 2 C, cPr-C), 17.70 (C_{quart}, cPr-C), 35.43 (–, C-4'), 39.71 (–, C-3'), 44.02 (–, C-1'), 52.93 (+, 2 C, OCH₃), 58.25 (C_{quart}, C-2'), 121.03 (+, C-6'), 122.63 (+, C-9'*), 125.45 (C-8'*), 126.95 (+, C-7'), 130.66 (C_{quart}, C-3a'), 133.14 (C_{quart}, C-9a**), 134.60 (C_{quart}, C-9b**), 139.49 (C_{quart}, C-5a'), 172.57 (C_{quart}, 2 C, C=O). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 312 (57) [M⁺], 284 (29) [M⁺ – C₂H₄], 252 (67) [M⁺ – C₂H₄ – CH₃OH], 224 (71) [M⁺ – HCO₂CH₃ – C₂H₄], 193 (46), 165 (38), 83 (100). – C₁₉H₂₀O₄ (312.4): ber. C 73.06, H 6.45; gef. C 72.91, H 6.17.

2.9. Versuche zur Einführung eines kuppelbaren Restes und zur Metathese

2-(2'-Bromallyl)-2-[3''-tributylstannyl-2''-propinyl]malonsäuredimethylester (**31-Sn**):

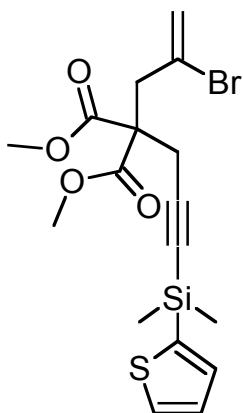
Zu einer Lösung von 3.38 g (11.7 mmol) 2-(2'-Bromallyl)-2-(2''-propinyl)malonsäuredimethylester in 30 ml wasserfreiem THF wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam 4.80 ml (12.0 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi zugetropft. Die Lösung wurde für 3 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit 3.74 g (11.5 mmol) Tri(*n*-butyl)chlorstannan tropfenweise versetzt. Man ließ über Nacht auftauen, gab auf 30 ml ges. Ammoniumchlorid-Lösung und extrahierte die wässrige Phase mit Diethylether

(3 × 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) ergab 4.45 g (67%) **31-Sn** als farblose Flüssigkeit von unangenehmen Geruch, $R_f = 0.40$. – IR (Film): $\nu = 2955\text{ cm}^{-1}$, 2928, 2872, 2854, 2153, 1745, 1626, 1457, 1435, 1377, 1322, 1290, 1251, 1217, 1200, 1152, 1116, 1072, 1046, 1008, 976, 961, 898, 849, 672. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, $^3J = 7.1$ Hz, 9 H, *n*Bu- CH_3), 1.20–1.70 (m, 18 H, *n*Bu- CH_2), 2.94 (s, 2 H, 1''), 3.30 (s, 2 H, 1'-H), 3.73 (s, 6 H, OCH_3), 5.60 (d, $^2J = 1.5$ Hz, 1 H, 3'-H), 5.82–5.85 (m, 1 H, 3'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , zusätzlich APT): $\delta = 10.96$ (–, 3 C, SnCH_2), 13.59 (+, 3 C, CH_3), 23.79 (–, C-1''), 26.03 (–, 3 C, *n*Bu- CH_2), 28.81 (–, 3 C, *n*Bu- CH_2), 42.80 (–, C-1'), 53.79 (+, 2 C, OCH_3), 56.17 (–, C-2), 86.63 (–, C-3''), 104.77 (–, C-2''), 122.50 (–, C-2'), 126.33 (–, C-3'), 169.54 (–, 2 C, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 581/580/579/578/577/576/575 (<1/1/3/1/2/1/<1) [$\text{M} + \text{H}^+$], 308 (100). – $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{BrO}_4\text{Sn}$ (578.1).

Dimethyl(3'-tetrahydro-2H-2'-pyransyloxy-1'-propinyl)2-thienylsilan (62-ThDMS): Zu einer Lösung von 2.72 g (19.4 mmol) 2-(2'-Propinyloxy)tetrahydro-2H-pyran in 50 ml wasserfreiem THF wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam 7.96 ml (19.9 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 3.52 g (19.9 mmol) 2-Thienyldimethylchlorsilan zugetropft. Man ließ über Nacht auftauen, gab 50 ml ges. Ammoniumchlorid-Lösung zu und extrahierte die wässrige Phase mit 3×100 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Säule 3×30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) erhielt man 4.13 g (76%) **62-ThDMS** als farbloses Öl, $R_f = 0.50$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.16$ (s, 3 H, SiCH_3), 0.52 (s, 3 H, SiCH_3), 1.51–1.80 (m, 6 H, THP-H), 3.40–3.54 (m, 2 H, THP-H), 3.78–3.91 (m, 2 H, CH_3O), 4.89 (t, $J = 1.5$ Hz, 1 H, 2'-H), 7.21 (dd, $^3J = 4.6$ Hz, $^3J = 3.1$ Hz, 1 H, Thienyl-H), 7.38 (d, $^3J = 3.1$ Hz, 1 H, Thienyl-H), 7.64 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 1 H, Thienyl-H). – $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{SSi}$ (280.5).

3-Brom-1-propinyl(dimethyl)2-thienylsilan (63-ThDMS): Gemäß AAV 4 wurden 2.78 g (10.6 mmol) Triphenylphosphan und 545 μl (10.6 mmol) Brom mit 2.38 g (8.50 mmol) *Dimethyl(3'-tetrahydro-2H-2'-pyransyloxy-1'-propinyl)2-thienylsilan (62-ThDMS)* in 25 ml Dichlormethan bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 3×30 cm, Pentan) erhielt man 1.68 g (70%) **63-ThDMS** als leicht gelbliche Flüssigkeit, $R_f = 0.92$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.14$ (s, 3 H, SiCH_3), 0.53 (s, 3 H, SiCH_3), 3.92 (s, 2 H, CH_2Br), 7.21 (dd, $^3J = 4.5$ Hz, $^3J = 3.0$ Hz, 1 H, Thienyl-H), 7.38 (d, $^3J = 3.0$ Hz, 1 H, Thienyl-H), 7.64 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 1 H, Thienyl-H). – $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrSSi}$ (259.2).

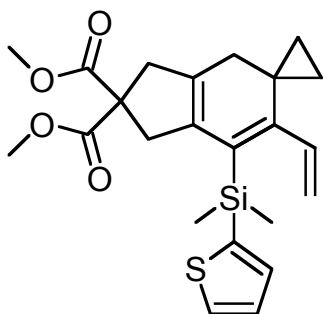
2-(2'-Bromallyl)-2-[3''-(2'''-thienyl)dimethylsilyl-2''-propinyl]malonsäuredimethylester (**31**-ThDMS): Gemäß AAV 1, Variante A wurden 4.52 g (18.0 mmol) 2-(2'-



Bromallyl)malonsäuredimethylester in 60 ml THF mit 792 mg (19.8 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl) NaH deprotoniert und anschließend mit 4.72 g (18.2 mmol) 3-Brom-1-propinyl(dimethyl)2-thienylsilan versetzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) säulenchromatographisch gereinigt, man erhielt 5.72 g (74%) **31**-ThDMS als gelbliches Öl, $R_f = 0.40$. – IR (Film): $\nu = 3105 \text{ cm}^{-1}$, 3002,

2954, 2900, 2842, 2181, 1741, 1626, 1499, 1435, 1406, 1325, 1290, 1252, 1216, 1151, 1085, 1072, 1028, 997, 975, 902, 838, 815, 783, 712, 682, 634. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.43$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 2.98 (s, 2 H, 1''), 3.31 (s, 2 H, 1'-H), 3.73 (s, 6 H, OCH_3), 5.59 (d, $^2J = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H, 3'-H), 5.76–5.79 (m, 1 H, 3'-H), 7.19 (dd, $^3J = 4.6 \text{ Hz}$, $^3J = 3.2 \text{ Hz}$, 1 H, Thienyl-H), 7.33 (d, $^3J = 3.2 \text{ Hz}$, 1 H, Thienyl-H), 7.62 (d, $^3J = 4.6 \text{ Hz}$, 1 H, Thienyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , zusätzlich APT): $\delta = 0.21$ [+], 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 23.61 (–, C-1''), 42.97 (–, C-1'), 53.02 (+, 2 C, OCH_3), 56.04 (–, C-2), 86.66 (–, C-3''), 103.01 (–, C-2''), 122.88 (–, C-3'), 126.08 (–, C-2'), 128.20 (+, Thienyl-C), 131.31 (+, 2 C, Thienyl-C), 135.11 (+, Thienyl-C), 169.39 (–, 2 C, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 878/876/874 (1/2/1) [$2 \text{ M} + \text{NH}_4^+$], 448/446 (100/90) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$]. – $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{BrO}_4\text{SSi}$ (429.4): ber. C 47.55, H 4.93; gef. C 47.32, H 4.66.

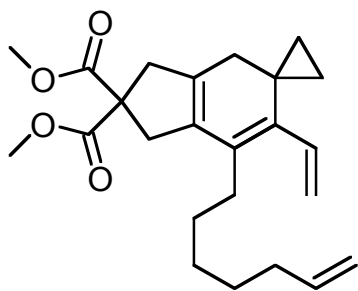
Versuch der Darstellung von *Spiro{cyclopropan-1,4'-[2'-dimethyl(2''-thienyl)silyl-3'-vinylbicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien-8',8'-dimethyldicarboxylat]}* (**36-ThDMS**): Gemäß



AAV 3 wurden 11.2 mg (49.9 μmol , 10 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 39.3 mg (150 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 138 mg (1.00 mmol) K_2CO_3 und 215 mg (501 μmol) 2-(2'-Bromallyl)-2-[3''-(2''-thienyl)dimethylsilyl-2''-propinyl]malonsäuredimethylester in 5 ml DMF mit 80.0 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 14 h bei 110 °C gerührt.

Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 3 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, wobei das gewünschte Produkt nicht isoliert werden konnte. – $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{SiS}$ (428.6).

Spiro{cyclopropan-1,4'-[2'-(6''-heptenyl)-3'-vinylbicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien-8',8'-dicarbonsäuredimethylester]} (**36-Heptenyl**): Gemäß AAV 3 22.5 mg (100 μmol , 10 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 78.6 mg (300 μmol , 30 mol%) PPh_3 , 552 mg (4.00 mmol) K_2CO_3



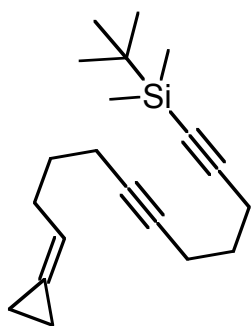
und 385 mg (1.00 mmol) 2-Bromtetradeca-1,13-dien-6-in-4,4-dicarbonsäuredimethylester in 10 ml DMF mit 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden versetzt und 12 h bei 110 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel (Säule 4 \times 25 cm, Pentan/Diethylether 10:1) chromatographiert, man erhielt

185 mg (48%) **36-Heptenyl** als schwach gelbes Öl, $R_f = 0.45$. – IR (Film): $\nu = 3076 \text{ cm}^{-1}$, 2997, 2928, 2856, 1737, 1640, 1435, 1252, 1199, 1164, 1072, 994, 912, 819, 734, 646. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.38$ (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.72 (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 1.23–1.49 (m, 6 H, 2''-H, 3''-H, 4''-H), 1.97–2.20 (m, 4 H, 1''-H, 5''-H), 2.02 (bs, 2 H, 5'-H), 3.02 (bs, 2 H, 7'-H), 3.16 (bs, 2 H, 9'-H), 3.73 (s, 6 H, OCH_3), 4.84–5.04 (m, 3 H, 7''-H, $\text{C=CHH}_{\text{vinyl}}$), 5.14 (dd, $^3J = 11.4 \text{ Hz}$, $^2J = 2.4 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{C=CHH}_{\text{vinyl}}$), 5.69–5.87 (m, 1 H, 6''-H), 5.94 (dd, $^3J = 17.6 \text{ Hz}$, $^3J = 11.4 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{HC=CHH}_{\text{vinyl}}$). – $^{13}\text{C-NMR}$

(62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 13.41 (–, 2 C, *cPr*-C), 18.22 (C_{quart}, *cPr*-C), 28.65 (–, C-3''), 29.07(–, C-2''), 30.34 (–, C-4''), 30.51 (–, C-1''), 33.69 (–, C-5''), 34.29 (–, C-5'), 40.35 (–, C-9'), 43.26 (–, C-7'), 52.75 (+, 2 C, OCH₃), 58.39 (C_{quart}, C-8'), 114.14 (–, C-7''), 116.37 (–, C=CH₂(vinyl)), 130.79 (C_{quart}, C-6'), 131.23 (C_{quart}, C-2'), 132.92 (C_{quart}, C-3'), 132.92 (+, C=CH₂(vinyl)), 134.22 (C_{quart}, C-1'), 139.00 (+, C-6''), 172.61 (C_{quart}, 2 C, C=O). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 384 (60) [M⁺], 369 (33) [M⁺ – CH₃], 324 (61) [M⁺ – HCO₂CH₃], 265 (50), 241 (51) [M⁺ – CO₂CH₃ – C₂H₄ – CH₃OH], 227 (100) [M⁺ – CO₂CH₃ – HCO₂CH₃], 183 (77), 167 (74), 153 (61). – C₂₄H₃₂O₄ (384.5): ber. C 74.97, H 8.39; gef. C 74.73, H 8.11.

2.10. Synthese doppelbindungsverknüpfter Methylencyclopropandiene und deren Umsetzungen

tert-Butyl(11-cyclopropyliden-1,6-undecadiinyl)dimethylsilan (**183**-TBDMS): Gemäß

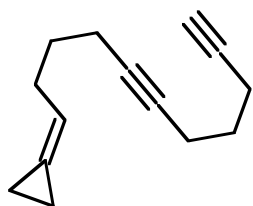


AAV 5 wurden 894 mg (4.33 mmol) *tert*-Butyl(1,6-heptadiinyl)-dimethylsilan, 1.98 ml (4.55 mmol, 2.3 M in Hexan) *n*-BuLi und 774 mg (4.32 mmol) HMPT in 10 ml THF mit 760 mg (4.34 mmol) 1-(4'-Brombutyliden)cyclopropan umgesetzt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung an 50 g Kieselgel (Säule 4 × 20 cm, Pentan) ergab 883 mg (68%) **183**-

TBDMS als farbloses Öl, R_f = 0.15. – IR (Film): ν = 3051 cm⁻¹, 2954, 2930, 2902, 2857, 2174, 1468, 1431, 1409, 1388, 1251, 1045, 1006, 962, 936, 840, 829, 808, 775, 680, 637, 595. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.08 [s, 6 H, Si(CH₃)₃], 0.92 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.00–1.05 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.56–1.78 (m, 4 H, 4-H, 9-H), 2.11–2.40 (m, 8 H, 3-H, 5-H, 8-H, 10-H), 5.69–5.79 (m, 1 H, 11-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = –4.49 [+ , 2 C, Si(CH₃)₃], 1.87 (–, *cPr*-C), 2.17(–, *cPr*-C), 16.49 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 17.90 (–, C-8*), 18.24 (–, C-5*), 18.99 (–, C-3*), 26.04 [+ , 3 C, C(CH₃)₃], 28.27 (–, C-4**), 28.69 (–, C-10**), 30.90 (–, C-9**), 79.13 (C_{quart}, C-7),

80.71(C_{quart}, C-6), 82.90 (C_{quart}, C-1), 107.10 (C_{quart}, C-2), 117.29 (+, C-11), 121.84 (C_{quart}, cPr-C). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 318 (100) [M + NH₄⁺], 185 (5), 147 (9). – C₂₀H₃₂Si (300.6): ber. C 79.92, H 10.73; gef. C 79.63, H 10.46.

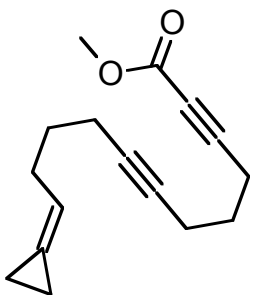
1-(5',10'-Undecadiinyliden)cyclopropan (183-H): Gemäß AAV 6 wurde eine Lösung



von 968 mg (3.22 mmol) *tert*-Butyl(11-cyclopropyliden-1,6-undecadiinyl)dimethylsilan in 15 ml THF mit 6.45 ml (6.45 mmol, 1 M in THF mit 3% H₂O) TBAF versetzt und anschließend 28 h gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule

3 × 30 cm, Pentan) erhielt man 534 mg (89%) **183-H** als farblose Flüssigkeit, *R_f* = 0.20. – IR (Film): ν = 3307 cm⁻¹, 3050, 2979, 3852, 2934, 2906, 2860, 2840, 2173, 2118, 1432, 1409, 1347, 1329, 1250, 1067, 1045, 1003, 962, 933, 839, 808, 775, 740, 679, 634. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.00–1.04 (m, 4 H, cPr-H), 1.57–1.79 (m, 4 H, 3'-H, 8'-H), 1.95 (t, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1 H, 11'-H), 2.10–2.37 (m, 8 H, 2'-H, 4'-H, 7'-H, 9'-H), 5.66–5.78 (m, 1 H, 1'-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 1.86 (–, cPr-C), 2.17(–, cPr-C), 17.47 (–, C-4'*), 18.83 (–, C-7'*), 18.23 (–, C-9'*), 28.27 (–, C-8'**), 28.69 (–, C-2'**), 30.90 (–, C-3'**), 68.58 (+, C-11'), 78.92 (C_{quart}, C-5'), 80.86 (C_{quart}, C-6'), 83.77 (C_{quart}, C-10'), 117.27 (+, C-1'), 121.85 (C_{quart}, cPr-C). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 204 (100) [M + NH₄⁺], 187 (22) [M + H⁺], 145 (9), 119 (21). – C₁₄H₁₈ (186.3).

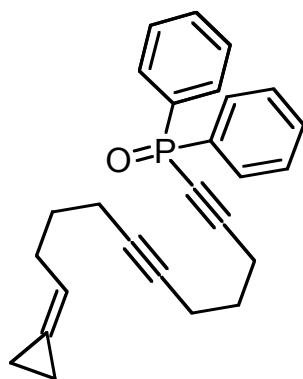
12-Cyclopropyliden-2,7-dodecadiincarbonsäuremethylester (183-CO₂Me): Gemäß



AAV 7 wurden 266 mg (1.43 mmol) 1-(5',10'-Undecadiinyliden)cyclopropan und 580 μ l (1.45 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 5 ml THF mit 283 mg (2.99 mmol) Chlorameisensäuremethylester umgesetzt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Säule 2 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) lieferte 259 mg (74%) **183-**

CO₂Me als gelbliches Öl, $R_f = 0.55$. – IR (Film): $\nu = 2981\text{ cm}^{-1}$, 2952, 2931, 2859, 2236, 2172, 1717, 1435, 1253, 1077, 962, 933, 839, 809, 776, 748, 738. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.00\text{--}1.04$ (m, 4 H, *cPr*-H), 1.61 (tt, ³*J* = 7.0 Hz, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, 5-H*), 1.74 (tt, ³*J* = 7.0 Hz, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, 10-H*), 2.09–2.32 (m, 6 H, 6-H, 9-H, 11-H), 2.46 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, 4-H), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 5.68–5.77 (m, 1 H, 12-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): $\delta = 1.79$ (–, *cPr*-C), 2.10 (–, *cPr*-C), 17.57 (–, C-4*), 17.89 (–, C-9*), 18.12 (–, C-6*), 26.94 (–, C-5**), 28.56 (–, C-11**), 30.86 (–, C-10**), 52.09 (+, OCH₃), 73.03 (C_{quart}, C-2), 78.51 (C_{quart}, C-7), 81.34 (C_{quart}, C-8), 88.87 (C_{quart}, C-3), 117.14 (+, C-12), 121.80 (C_{quart}, *cPr*-C), 154.05 (C_{quart}, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 506 (2) [2 M + NH₄⁺], 262 (100) [M + NH₄⁺]. – C₁₆H₂₀O₂ (244.3).

11-Cyclopropyliden-1,6-undecadiinyl(diphenyl)phosphanoxid (183-Phos): Nach AAV 8



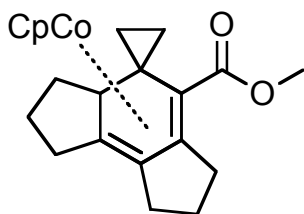
wurden 203 mg (1.09 mmol) 1-(5',10'-Undecadiinyliden)-cyclopropan mit 440 μl (1.10 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 3 ml THF umgesetzt und die Reaktionsmischung zu 310 mg (1.31 mmol) Diphenylphosphinoylchlorid in 5 ml THF getropft. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 2 \times 30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) erhielt man 333 mg (79%) **183-Phos** als gelbliches Öl,

$R_f = 0.58$ (EtOAc). – IR (Film): $\nu = 3054\text{ cm}^{-1}$, 2978, 2935, 2862, 2839, 2361, 2338, 2194, 1590, 1483, 1437, 1339, 1309, 1208, 1124, 1104, 1067, 1027, 997, 958, 929, 844, 754, 725, 695, 639, 606, 563, 539. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.97\text{--}1.02$ (m, 4 H, *cPr*-H), 1.61 (tt, ³*J* = 7.1 Hz, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H, 4-H*), 1.78 (tt, ³*J* = 7.1 Hz, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H, 9-H*), 2.08–2.33 (m, 6 H, 5-H, 8-H, 10-H), 2.57 (td, ³*J* = 7.1 Hz, ⁴*J*_{PH} = 3.4 Hz, 2 H, 3-H), 5.67–5.75 (m, 1 H, 11-H), 7.34–7.55 (m, 6 H, Phenyl-H), 7.74–7.84 (m, 4 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): $\delta = 1.89$ (–, *cPr*-C), 2.19 (–, *cPr*-C), 18.01 (–, C-8*), 18.20 (–, C-5*), 18.74 (–, C-3*), 26.97 (–, C-4**), 28.63 (–, C-10**), 30.91 (–, C-9**), 78.21 (C_{quart}, C-7), 81.56 (C_{quart}, C-2),

108.74 (C_{quart} , d, $^1J_{\text{PC}} = 30.0$ Hz, C-1), 117.20 (+, C-11), 121.91 (C_{quart} , cPr-C), 128.52 (+, d, $^3J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz, 4 C, Phenyl-C), 130.82 (+, d, $^2J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, 4 C, Phenyl-C), 132.02 (+, d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, 2 C, Phenyl-C), 133.24 (C_{quart} , d, $^1J_{\text{PC}} = 122.1$ Hz, 2 C, Phenyl-C). Signal von C-6 nicht sichtbar. – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 386 (6) [M^+], 385 (23) [$M^+ - H$], 357 (17) [$M^+ - C_2H_5$], 253 (41), 240 (36), 201 (100) [$P(O)(C_6H_5)_2^+$], 169 (37), 155 (35), 77 (55). – $C_{26}H_{27}OP$ (386.5).

[1,2,6,7- η^4 -Spiro(cyclopropan-1,8'-tricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodeca-1',6'-dien-7'-

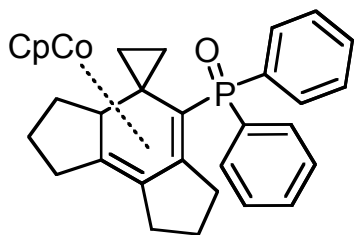
carbonsäuremethylester)](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**187**-CO₂Me): Gemäß AAV 9



wurden 65 mg (266 μmol) **183**-CO₂Me in 5 ml entoxygeniertem THF bei 66 °C mit 32 μl (266 μmol) CpCo(CO)₂ versetzt und für 4 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid

(desaktiviert mit 4% H₂O, Säule 2 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) 46 mg (47%) **187**-CO₂Me als tiefrotes hochviskoses Öl, $R_f = 0.55$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C₆H₆): $\delta = 0.03$ – 0.17 (m, 1 H, cPr-H), 0.28 – 0.54 (m, 2 H, cPr-H), 0.99 – 1.13 (m, 1 H, cPr-H), 1.57 – 1.90 (m, 4 H, 4'-H, 11'-H), 1.96 – 2.20 (m, 4 H, 10'-H, 12-H'), 2.26 – 2.40 (m, 1 H, 3'-H*), 2.68 – 2.85 (m, 1 H, 5'-H*), 3.43 (s, 3 H, OCH₃), 3.48 – 3.66 (m, 1 H, 9'-H), 4.39 (s, 5 H, Cp-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, C₆H₆, zusätzlich DEPT): $\delta = 11.10$ (–, cPr-C), 11.24 (–, cPr-C), 19.06 (C_{quart} , cPr-C), 22.36 (–, C-3'*), 23.74 (–, C-5'*), 29.15 (–, C-12'**), 29.42 (–, C-10'**), 30.94 (–, C-11'**), 32.75 (–, C-4'**), 49.27 (+, C-9'), 58.83 (+, OCH₃), 70.97 (C_{quart} , C-7'***), 81.72 (+, 5 C, Cp-C), 86.83 (C_{quart} , C-6'***), 97.67 (C_{quart} , C-1'***), 98.95 (C_{quart} , C-2'***), 173.88 (C_{quart} , C=O). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 368 (55) [M^+], 340 (8), 243 (5) [$M^+ - C_5H_5 - Co$], 213 (100) [$M^+ - C_5H_5 - Co - OCH_3$], 185 (19) [$M^+ - C_5H_5 - Co - CO_2CH_3$], 157 (9), 129 (10), 124 (10), 91 (5), 59 (6), 41 (4). – $C_{21}H_{24}CoO_2$ (368.3): ber.: 368:1186 (korrekte HRMS).

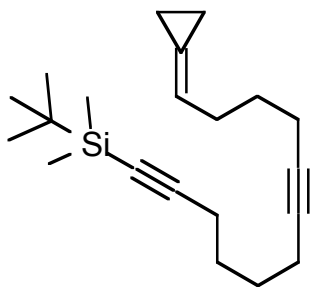
(1,2,6,7- η^4 -Spiro{cyclopropan-1,8'-tricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodeca-1',6'-dien-7'-yl(diphenyl)phosphanoxid})(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**187**-Phos): Gemäß AAV 9 wurden 156 mg (403 μ mol) **183**-Phos in 10 ml entoxygeniertem THF bei 66 °C mit 50 μ l (417 μ mol) CpCo(CO)₂ versetzt und für 4 h bestrahlt. Nach Entfernen des



Lösungsmittels im Vakuum ergab säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid (desaktiviert mit 10% H₂O, Säule 2 × 30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) 147 mg (91%) **187**-Phos als tiefrotes hochviskoses Öl in Form zweier Diastereomeren (d.r 5:2.8 lt NMR), *R_f* = 0.60

(EtOAc). – ¹H-NMR (500 MHz, C₆H₆): Aufgrund von überlagerten Multipletts nicht auswertbar, nur charakteristische Daten: δ = (–0.66)–(–0.56) (m, 1 H, *cPr*-H), (–0.53)–(–0.41) (m, 1 H, *cPr*-H), (–0.33)–(–0.11) (m, 2 H, *cPr*-H), (–0.01)–0.11 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.14–0.30 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.39–0.58 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.80–0.93 (m, 2 H), 4.54 (s, 5 H, Cp-H_{major}), 4.58 (s, 5 H, Cp-H_{minor}), 6.99–7.10 (m, 2 × 3 H, Phenyl-H), 7.20–7.35 (m, 2 × 3 H, Phenyl-H), 7.80–7.92 (m, 2 × 2 H, Phenyl-H), 8.38–8.46 (m, 2 H, Phenyl-H_{major}), 8.46–8.52 (m, 2 H, Phenyl-H_{minor}). – ¹³C-NMR (150.8 MHz, C₆H₆, zusätzlich APT, Phosphor-Kopplungen aufgrund Diastereomerenmischung nicht berücksichtigt): δ = 11.40 (–), 11.42 (–), 19.72 (–), 22.36 (–), 23.23 (–), 24.38 (–), 24.53 (–), 29.82 (–), 29.92 (–), 30.01 (–), 31.18 (–), 32.00 (–), 32.40 (–), 32.49 (–), 32.66 (–), 58.10 (+), 58.15 (+), 59.84 (+), 59.89 (+), 60.02 (–), 70.56 (–), 73.76 (–), 83.39 (+), 84.04 (+), 96.13 (–), 98.29 (–), 98.36 (–), 103.03 (–), 103.07 (–), 103.43 (–), 103.47 (–), 127.50 (+), 127.58 (+), 127.67 (+), 127.74 (+), 127.92 (+), 128.06 (+), 128.26 (+), 128.29 (+), 130.40 (+), 130.41 (+), 130.45 (+), 130.47 (+), 131.06 (+), 131.08 (+), 131.56 (+), 131.62 (+), 131.68 (+), 133.50 (+), 133.56 (+), 133.81 (+), 133.87 (+), 136.42 (+), 127.12 (+), 139.31 (+). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 510 (100) [M⁺], 482 (25), 442 (10), 414 (30), 385 (18) [M⁺ – C₅H₅ – Co], 357 (14), 309 (20) [M⁺ – C₅H₅ – Co – C₆H₅], 243 (10), 201 (33), 155 (9), 124 (20), 91 (4), 77 (6), 59 (11), 47 (3). – C₃₁H₃₁CoOP (510.5): ber.: 510.1523 (korrekte HRMS).

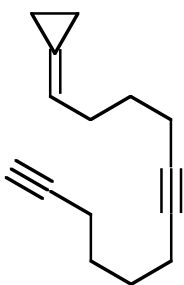
tert-Butyl(12-cyclopropyliden-1,7-dodecadiinyl)dimethylsilan (**185**-TBDMS): Nach



AAV 5 wurden 1.33 g (6.03 mmol) *tert*-Butyl(1,7-octadiinyl)dimethylsilan, 2.65 ml (6.10 mmol, 2.3 M in Hexan) *n*-BuLi und 1.08 g (6.03 mmol) HMPT in 15 ml THF mit 1.06 g (6.07 mmol) 1-(4'-Brombutyliden)-cyclopropan umgesetzt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Säule 4 × 20 cm,

Pentan) lieferte 1.44 g (76%) **185**-TBDMS als farbloses Öl, $R_f = 0.18$. – IR (Film): $\nu = 3312\text{ cm}^{-1}$, 3051, 2954, 2929, 2857, 2173, 1468, 1431, 1409, 1388, 1362, 1328, 1252, 1044, 1008, 962, 934, 840, 829, 808, 775, 679, 632, 598, 465. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.08$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.94 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.01–1.05 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.54–1.73 (m, 6 H, 4-H, 5-H, 10-H), 2.10–2.34 (m, 8 H, 3-H, 6-H, 9-H, 11-H), 5.69–5.80 (m, 1 H, 12-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = -4.47$ [+ , 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.88 (–, *cPr*-C), 2.17(–, *cPr*-C), 16.49 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 18.24 (–, 2 C, C-6*, C-9*), 19.37 (–, C-3*), 26.05 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.72 (–, C-5**), 28.08 (–, C-4**), 28.75 (–, C-10**), 30.92 (–, C-11**), 79.06 (C_{quart} , C-8), 80.65(C_{quart} , C-7), 82.60 (C_{quart} , C-1), 107.66 (C_{quart} , C-2), 117.33 (+, C-12), 121.91 (C_{quart} , *cPr*-C). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 277 (59), 257 (4), 229 (8), 221 (11), 203 (15), 189 (20), 155 (16), 110 (22), 91 (22), 73 (100), 59 (62). – $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{Si}$ (314.6): ber. C 80.18, H 10.89; gef. C 80.15, H 10.69.

1-(5',11'-Dodecadiinyliden)cyclopropan (**185**-H): Gemäß AAV 6 wurde eine Lösung

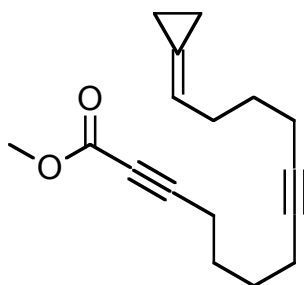


von 1.29 g (4.10 mmol) *tert*-Butyl(12-cyclopropyliden-1,7-dodecadiinyl)dimethylsilan in 20 ml THF mit 8.20 ml (8.20 mmol, 1 M in THF mit 5% H_2O) TBAF versetzt und anschließend 36 h gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan) erhielt man 747 mg (91%) **185**-H als farblose Flüssigkeit, $R_f = 0.20$. – IR (Film): $\nu = 3306\text{ cm}^{-1}$, 3290,

2948, 2863, 2211, 2116, 1744, 1707, 1673, 1460, 1431, 1331, 1288, 1178, 1073, 973,

933, 657, 627. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.99–1.04 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.54–1.71 (m, 6 H, 3'-H, 8'-H, 9'-H), 1.94 (t, 4J = 2.2 Hz, 1 H, 12'-H), 2.09–2.31 (m, 8 H, 2'-H, 4'-H, 7'-H, 10'-H), 5.67–5.78 (m, 1 H, 1'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): δ = 1.87 (–, *cPr*-C), 2.16 (–, *cPr*-C), 17.95 (–, C-4**), 18.24 (–, 2 C, C-7**, C-9**), 27.48 (–, C-10**), 28.00 (–, C-8**), 28.72 (–, C-2**), 30.91 (–, C-3**), 68.34 (+, C-12'), 79.64 (C_{quart} , C-5'), 80.44 (C_{quart} , C-6'), 84.27 (C_{quart} , C-11'), 117.31 (+, C-1'), 121.80 (C_{quart} , *cPr*-C). – $\text{C}_{15}\text{H}_{20}$ (200.3).

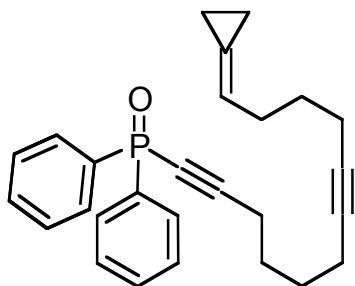
13-Cyclopropyliden-2,8-tridecadiincarbonsäuremethylester (185-CO₂Me): Gemäß



AAV 7 wurden 240 mg (1.20 mmol) 1-(5',11'-Dodecadiinyliden)cyclopropan und 480 μl (1.20 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 4 ml THF mit 228 mg (2.41 mmol) Chlorameisensäuremethylester umgesetzt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Säule 2 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) lieferte 248 mg (80%)

185-CO₂Me als schwach gelbes Öl, R_f = 0.55. – IR (Film): ν = 2953 cm^{-1} , 2865, 2236, 1715, 1435, 1253, 1175, 1079, 974, 753. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.97–1.02 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.49–1.76 (m, 6 H, 5-H, 6-H, 11-H), 2.06–2.26 (m, 6 H, 7-H, 10-H, 12-H), 2.34 (t, 3J = 6.9 Hz, 2 H, 4-H), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 5.65–5.76 (m, 1 H, 13-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): δ = 1.84 (–, *cPr*-C), 2.14 (–, *cPr*-C), 18.14 (–, C-4*), 18.19 (–, 2 C, C-7*, C-10*), 26.49 (–, C-5**), 27.94 (–, C-6**), 28.67 (–, C-12**), 30.90 (–, C-11**), 52.43 (+, OCH_3), 72.95 (C_{quart} , C-2), 79.22 (C_{quart} , C-9), 80.70 (C_{quart} , C-8), 89.39 (C_{quart} , C-3), 117.26 (+, C-13), 121.79 (C_{quart} , *cPr*-C), 154.19 (C_{quart} , C=O). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 534 (17) [$2\text{M} + \text{NH}_4^+$], 276 (100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$]. – $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (258.3): ber. C 79.03, H 8.58; gef. C 79.08, H 8.25.

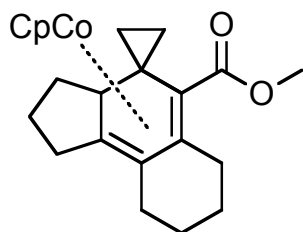
12-Cyclopropyliden-1,7-dodecadiinyl(diphenyl)phosphanoxid (185-Phos): Nach AAV 8



wurden 282 mg (1.41 mmol) 1-(5',11'-Dodecadiinyliden)cyclopropan mit 572 μl (1.43 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 5 ml THF umgesetzt und die Reaktionsmischung zu 402 mg (1.70 mmol) Diphenylphosphinoylchlorid in 7 ml THF getropft. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an

Kieselgel (Säule 2×30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) erhielt man 374 mg (66%) **185-Phos** als gelbliches Öl, $R_f = 0.58$ (EtOAc). – IR (Film): $\nu = 3056 \text{ cm}^{-1}$, 2932, 2861, 2193, 1724, 1438, 1206, 1176, 1123, 1103, 1069, 1025, 997, 976, 754, 726, 697, 607, 564, 539. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.96\text{--}1.07$ (m, 4 H, *cPr*-H), 1.52–1.93 (m, 6 H, 4-H, 5-H, 10-H), 2.09–2.38 (m, 6 H, 6-H, 9-H, 11-H), 2.60–2.56 (m, 2 H, 3-H), 5.65–5.75 (m, 1 H, 12-H), 7.38–7.58 (m, 6 H, Phenyl-H), 7.72–7.83 (m, 4 H, Phenyl-H). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 400 (16) [M^+], 399 (47) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 371 (27) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 319 (21), 253 (59), 240 (28), 201 (100) [$\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$], 198 (22), 155 (18), 115 (23). – $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{OP}$ (400.5): ber. C 80.97, H 7.30; gef. C 80.71, H 7.08.

[1,2,8,9- η^4 -Spiro(cyclopropan-1,7'-tricyclo[7.4.0.0^{2,6}]trideca-1',8'-dien-8'-carbon-säuremethylester)](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (189-CO₂Me): Gemäß AAV 9 wurden

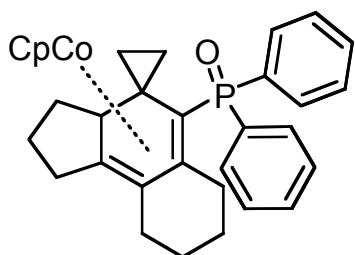


83 mg (322 μmol) **185-CO₂Me** in 5 ml entoxygeniertem THF bei 66 °C mit 40 μl (333 μmol) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ versetzt und für 4 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid (desaktiviert mit 4% H_2O , Säule 2×30 cm,

Pentan/Diethylether 10:1) 51 mg (41%) **189-CO₂Me** als tiefrotes hochviskoses Öl, $R_f = 0.55$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6H_6): $\delta = 0.14\text{--}0.49$ (m, 3 H, *cPr*-H), 0.98–1.13 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.45–2.20 (m, 12 H, 3'-H, 4'-H, 5-H', 11'-H, 12-H', 13-H'), 2.64–2.76 (m, 1 H, 6'-H), 3.45 (s, 3 H, OCH_3), 3.40–3.55 (m, 1 H, 10'-H), 4.43 (s, 5 H, Cp-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, C_6H_6 , zusätzlich DEPT): $\delta = 10.63$ (–, *cPr*-C), 11.41 (–, *cPr*-C), 18.94

(C_{quart}, cPr-C), 22.79 (–, C-4'*), 23.28 (–, C-5'*), 23.68 (–, C-12'*), 27.32 (–, C-3'**), 28.75 (–, C-11'**), 28.91 (–, C-13'**), 29.75 (–, C-3'**), 49.55 (+, C-10'), 59.29 (+, OCH₃), 72.86 (C_{quart}, C-8'***), 82.98 (+, 5 C, Cp-C), 90.77 (C_{quart}, C-1'***), 92.01 (C_{quart}, C-2'***), 174.57 (C_{quart}, C=O). C-7' nicht sichtbar. – C₂₂H₂₅CoO₂ (382.3).

(1,2,8,9- η^4 -Spiro{cyclopropan-1,7'-tricyclo[7.4.0.0^{2,6}]trideca-1',8'-dien-8'-yl(diphenyl)phosphanoxid})(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**189**-Phos): Gemäß AAV 9

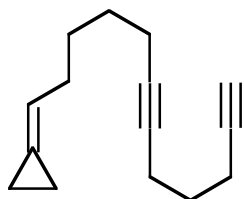


wurden 115 mg (287 μ mol) **185**-Phos in 8 ml entoxygeniertem THF bei 66 °C mit 35 μ l (292 μ mol) CpCo(CO)₂ versetzt und für 4 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid

(desaktiviert mit 10% H₂O, Säule 2 \times 30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) 132 mg (88%) **189**-Phos als tiefrotes hochviskoses Öl in Form zweier Diastereomeren (d.r 5:3.3 lt NMR), R_f = 0.60 (EtOAc). – ¹H-NMR (250 MHz, C₆H₆): Aufgrund von überlagerten Multipletts nicht auswertbar, nur charakteristische Daten: δ = (–0.38)–0.10 (m, 5 H, cPr-H), 0.19–0.36 (m, 1 H, cPr-H), 0.42–0.55 (m, 1 H, cPr-H), 0.54–0.66 (m, 1 H, cPr-H), 4.62 (s, 5 H, Cp-H_{minor}), 4.66 (s, 5 H, Cp-H_{major}), 4.70–4.98 (m, 2 \times 1 H, 6'-H), 7.05–7.20 (m, 2 \times 4 H, Phenyl-H), 7.25–7.45 (m, 2 \times 3 H, Phenyl-H), 7.69–7.84 (m, 2 H, Phenyl-H_{major}), 8.00–8.12 (m, 2 H, Phenyl-H_{minor}), 8.46–8.57 (m, 1 H, Phenyl-H_{major}), 8.57–8.68 (m, 1 H, Phenyl-H_{minor}). –¹³C-NMR (150.8 MHz, C₆H₆, zusätzlich APT, Phosphor-Kopplungen aufgrund Diastereomerenmischung nicht berücksichtigt): δ = 8.72 (–), 11.50 (–), 11.52 (–), 12.59 (–), 12.68 (–), 13.86 (–), 13.92 (–), 14.21 (–), 18.75 (–), 18.81 (–), 19.04 (–), 20.56 (–), 22.13 (–), 23.05 (–), 23.11 (–), 23.19 (–), 23.29 (–), 23.67 (–), 23.85 (–), 24.27 (–), 27.59 (–), 27.90 (–), 28.94 (–), 29.24 (–), 29.34 (–), 30.72 (–), 31.94 (–), 32.81 (–), 32.85 (–), 33.04 (–), 58.70 (+), 58.76 (+), 60.04 (–), 60.75 (+), 60.81 (+), 64.45 (–), 64.49 (–), 72.83 (–), 76.25 (–), 84.32 (–), 84.93 (–), 88.52 (+), 88.60 (+), 89.07 (+), 89.16 (+), 97.14 (–), 97.19 (–), 98.58 (–), 98.63 (–), 127.45 (+), 127.52 (+), 127.71 (+), 127.79 (+), 127.85 (+), 127.89 (+), 127.94 (+), 127.96 (+), 128.09 (+), 128.30 (+), 128.58

(+), 128.67 (+), 130.33 (+), 130.34 (+), 130.36 (+), 130.91 (+), 131.69 (+), 131.75 (+), 131.86 (+), 131.89 (+), 132.03 (+), 132.92 (+), 133.19 (+), 133.25 (+), 133.66 (+), 133.72 (+), 133.83 (+), 137.56 (-), 138.02 (-), 138.25 (-), 138.71 (-), 139.63 (-), 139.75 (-), 140.21 (-), 140.34 (-). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 524 (100) $[M^+]$, 496 (90), 426 (16), 400 (21) $[M^+ - C_5H_5 - Co]$, 371 (14) $[M^+ - 2 \cdot C_6H_5]$, 323 (14) $[M^+ - C_5H_5 - Co - C_6H_5]$, 281 (4), 253 (6), 219 (7), 201 (26), 155 (6), 115 (6), 77 (8), 41 (3). – $C_{31}H_{33}CoOP$ (524.5): ber.: 524.1679 (korrekte HRMS).

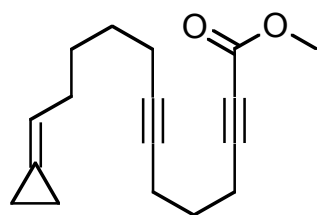
1-(6',11'-Dodecadiinyliden)cyclopropan (184-H): Gemäß AAV 5 wurden 894 mg



(4.33 mmol) *tert*-Butyl(1,6-heptadiinyl)dimethylsilan, 1.98 ml (4.55 mmol, 2.3 M in Hexan) *n*-BuLi und 774 mg (4.32 mmol) HMPT in 10 ml THF mit 842 mg (4.34 mmol) 1-(5'-Brombutyliden)cyclopropan umgesetzt. Aufarbeitung und säulen-

chromatographische Reinigung an Kieselgel (Säule 4 × 20 cm, Pentan) ergab 412 mg (55%) **184-H** als farblose Flüssigkeit, $R_f = 0.20$. – IR (Film): $\nu = 3303\text{ cm}^{-1}$, 3050, 2978, 2934, 2858, 2213, 2118, 1731, 1677, 1453, 1433, 1345, 1330, 1311, 1292, 1178, 1167, 1001, 963, 934, 776, 752, 636. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.98\text{--}1.04$ (m, 4 H, *cPr*-H), 1.42–1.57 (m, 4 H, 3'-H, 4'-H), 1.69 (tt, $^3J = 7.0\text{ Hz}$, $^3J = 7.0\text{ Hz}$, 2 H, 9'-H), 1.94 (t, $^4J = 2.7\text{ Hz}$, 1 H, 12'-H), 2.09–2.34 (m, 8 H, 2'-H, 5'-H, 8'-H, 10'-H), 5.68–5.79 (m, 1 H, 1'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 1.82$ (-, *cPr*-C), 2.13 (-, *cPr*-C), 17.46 (-, C-3'*), 17.83 (-, C-4'*), 18.56 (-, C-9'*), 27.96 (-, C-10'**), 28.48 (-, C-8'**), 28.59 (-, C-2'**), 31.27 (-, C-5'**), 68.57 (+, C-12'), 78.82 (C_{quart} , C-6'), 80.93 (C_{quart} , C-7'), 83.74 (C_{quart} , C-11'), 117.92 (+, C-1'), 121.21 (C_{quart} , *cPr*-C). – $C_{15}H_{20}$ (200.3).

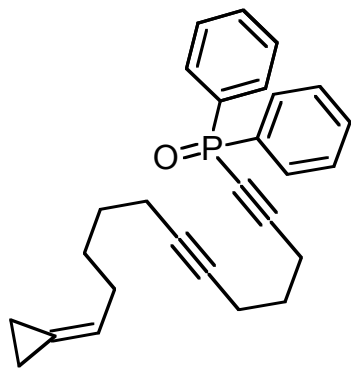
13-Cyclopropyliden-2,7-tridecadiincarbonsäuremethylester (184-CO₂Me): Gemäß



AAV 7 wurden 443 mg (2.21 mmol) 1-(6',11'-Dodecadiinyliden)cyclopropan und 880 μl (2.20 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 8 ml THF mit 425 mg (4.50 mmol)

Chlorameisensäuremethylester umgesetzt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Säule 2 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) lieferte 440 mg (77%) **184**-CO₂Me als farbloses Öl, $R_f = 0.55$. – IR (Film): $\nu = 3050\text{ cm}^{-1}$, 2937, 2859, 2237, 1718, 1505, 1435, 1329, 1257, 1190, 1077, 962, 934, 851, 815, 752, 711. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.98\text{--}1.03$ (m, 4 H, *cPr*-H), 1.43–1.56 (m, 4 H, 10-H, 11-H), 1.73 (tt, ³*J* = 7.0 Hz, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, 5-H), 2.07–2.32 (m, 6 H, 6-H, 9-H, 12-H), 2.44 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, 4-H), 3.74 (s, 3 H, OCH₃), 5.68–5.78 (m, 1 H, 13-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): $\delta = 1.81$ (–, *cPr*-C), 2.13 (–, *cPr*-C), 17.64 (–, C-6*), 17.96 (–, C-9*), 18.52 (–, C-4*), 27.00 (–, C-5**), 28.47 (–, C-12**), 28.52 (–, C-10**), 31.24 (–, C-11**), 52.55 (+, OCH₃), 73.08 (C_{quart}, C-2), 78.21 (C_{quart}, C-8), 81.49 (C_{quart}, C-7), 88.95 (C_{quart}, C-3), 117.88 (+, C-13), 121.24 (C_{quart}, *cPr*-C), 154.12 (C_{quart}, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 534 (1) [2 M + NH₄⁺], 276 (100) [M + NH₄⁺]. – C₁₇H₂₂O₂ (258.3).

12-Cyclopropyliden-1,6-dodecadiinyl(diphenyl)phosphanoxid (**184**-Phos): Nach AAV 8



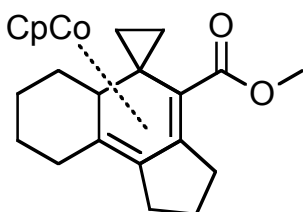
wurden 341 mg (1.70 mmol) 1-(6',11'-Dodecadiinyliden)cyclopropan mit 680 μl (1.70 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 8 ml THF umgesetzt und die Reaktionsmischung zu 483 mg (2.04 mmol) Diphenylphosphinoylchlorid in 8 ml THF getropft. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) erhielt man 504 mg

(74%) **184**-Phos als gelbliches Öl, $R_f = 0.60$ (EtOAc). – IR (Film): $\nu = 3057\text{ cm}^{-1}$, 2937, 2862, 2228, 2194, 1718, 1591, 1484, 1438, 1333, 1309, 1198, 1123, 1106, 1069, 1027, 998, 975, 911, 728, 704, 694, 645. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.97\text{--}1.02$ (m, 4 H, *cPr*-H), 1.44–1.57 (m, 4 H, 9-H, 10-H), 1.79 (tt, ³*J* = 7.0 Hz, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, 4-H), 2.07–2.34 (m, 6 H, 5-H, 8-H, 11-H), 2.57 (dt, ³*J* = 7.0 Hz, ⁴*J*_{PH} = 3.4 Hz, 2 H, 3-H), 5.68–5.78 (m, 1 H, 12-H), 7.38–7.57 (m, 6 H, Phenyl-H), 7.75–7.88 (m, 4 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): $\delta = 1.77$ (–, *cPr*-C), 2.10 (–, *cPr*-C),

17.87 (–, C-5*), 18.20 (–, C-8*), 18.70 (–, C-3*), 26.81 (–, C-4**), 28.38 (–, C-10**), 31.14 (–, C-9**), 32.30 (–, C-11), 73.48 (C_{quart}, C-2), 78.05 (C_{quart}, C-7), 81.51 (C_{quart}, C-6), 109.12 (C_{quart}, d, ¹J_{PC} = 30.6 Hz, C-1), 117.76 (+, C-12), 121.15 (C_{quart}, cPr-C), 128.41 (+, d, ³J_{PC} = 13.5 Hz, 4 C, Phenyl-C), 130.61 (+, d, ⁴J_{PC} = 10.2 Hz, 2 C, Phenyl-C), 132.14 (+, 4 C, Phenyl-C), 133.75 (C_{quart}, d, ¹J_{PC} = 122.5 Hz, 2 C, Phenyl-C). – C₂₇H₂₉OP (400.5).

[1,2,6,7- η^4 -Spiro(cyclopropan-1,8'-tricyclo[7.4.0.0^{2,6}]trideca-1',6'-dien-7'-

carbonsäuremethylester)](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**188**-CO₂Me): Gemäß AAV 9

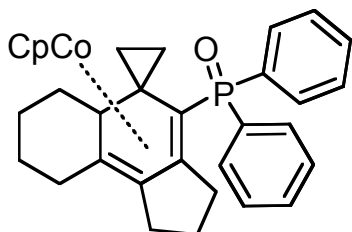


wurden 104 mg (403 μ mol) **184**-CO₂Me in 100 ml entoxygeniertem THF bei 66 °C mit 49 μ l (408 μ mol) CpCo(CO)₂ versetzt und für 5 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid

(desaktiviert mit 4% H₂O, Säule 2 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) 59 mg (38%) **188**-CO₂Me als tiefrotes hochviskoses Öl in Form zweier Diastereomeren (d.r 5:2.2 lt NMR), R_f = 0.60. – ¹H-NMR (250 MHz, C₆H₆): Aufgrund von überlagerten Multipletts nicht auswertbar, nur charakteristische Daten: δ = 0.13–0.45 (m, 2 \times 3 H, cPr-H), 0.63–0.78 (m, 1 H, cPr-H_{minor}), 0.63–0.78 (m, 1 H, cPr-H_{major}), 3.37 (s, 3 H, OCH₃ minor), 3.41 (s, 3 H, OCH₃ major), 4.41 (s, 5 H, Cp-H_{major}), 4.49 (s, 5 H, Cp-H_{minor}). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 9.48, 11.73, 11.92, 15.99, 22.82, 23.58, 23.79, 23.88, 25.91, 26.54, 28.69, 28.79, 29.09, 32.00, 33.11, 33.23, 33.62, 33.88, 37.12, 49.53, 49.58, 53.05, 53.34, 69.91, 70.33, 81.99, 82.29, 98.78, 100.29, 147.13, 178.17. – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 382 (28) [M⁺], 354 (6), 323 (2), 280 (2), 253 (6), 227 (100) [M⁺ – C₅H₅ – Co – OCH₃], 199 (27) [M⁺ – C₅H₅ – Co – CO₂CH₃], 193 (6), 171 (18), 141 (14), 129 (22), 105 (15), 91 (27), 79 (16), 41 (7). – C₂₂H₂₆CoO₂ (382.3): ber.: 382.1343 (korrekte HRMS).

(1,2,6,7- η^4 -Spiro{cyclopropan-1,8'-tricyclo[7.4.0.0^{2,6}]trideca-1',6'-dien-7'-

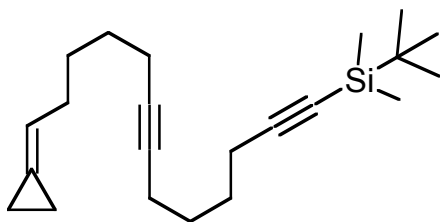
yl(diphenyl)phosphanoxid})(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**188-Phos**): Gemäß AAV 9



wurden 82 mg (204 μ mol) Vorläufer in 5 ml entoxygeniertem THF bei 66 °C mit 25 μ l (208 μ mol) CpCo(CO)₂ versetzt und für 6 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid

(desaktiviert mit 10% H₂O, Säule 2 \times 30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) 84 mg (78%) **XX** als als tiefrotes hochviskoses Öl in Form zweier Diastereomeren (d.r 5:2.9 lt NMR), R_f = 0.60 (EtOAc). – ¹H-NMR (250 MHz, C₆H₆): Aufgrund von überlagerten Multipletts nicht auswertbar, nur charakteristische Daten: δ = (–0.81)–(–0.75) (m, 1 H, cPr-H), (–0.54)–(–0.40) (m, 1 H, cPr-H), (–0.38)–(–0.15) (m, 2 H, cPr-H), (–0.14)–(–0.2) (m, 1 H, cPr-H), 0.02–0.24 (m, 1 H, cPr-H), 0.24–0.46 (m, 1 H, cPr-H), 4.29–4.52 (m, 2 \times 1 H, 6'-H), 4.56 (s, 5 H, Cp-H_{major}), 4.69 (s, 5 H, Cp-H_{minor}), 7.00–7.16 (m, 2 \times 3 H, Phenyl-H), 7.24–7.39 (m, 2 \times 3 H, Phenyl-H), 7.61–7.77 (m, 2 \times 2 H, Phenyl-H), 8.38–8.57 (m, 2 \times 2 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (150.8 MHz, C₆H₆, zusätzlich APT, Phosphor-Kopplungen aufgrund Diastereomerenmischung nicht berücksichtigt): δ = 9.13 (–), 10.45 (–), 11.23 (–), 14.81 (–), 23.17 (–), 23.22 (–), 23.99 (–), 24.04 (–), 24.16 (–), 26.67 (–), 27.20 (–), 28.90 (–), 29.06 (–), 29.17 (–), 32.37 (–), 33.74 (–), 33.97 (–), 37.95 (–), 53.22 (+), 53.27 (+), 56.92 (+), 56.97 (+), 69.71 (–), 71.35 (–), 83.44 (+), 83.98 (+), 84.10 (+), 85.57 (+), 98.89 (–), 98.96 (–), 99.82 (–), 99.89 (–), 104.20 (–), 104.24 (–), 104.43 (–), 127.57, 127.60 (+), 127.66 (+), 127.73 (+), 127.92 (+), 128.30 (+), 128.43 (+), 128.50 (+), 128.60 (+), 130.40 (+), 131.07 (+), 131.19 (+), 131.26 (+), 131.69 (+), 131.75 (+), 131.81 (+), 133.60 (–), 133.66 (–), 133.96 (–), 134.01 (–), 136.68 (–), 137.37 (–), 139.10 (–), 139.70 (–), 139.76 (–), 140.35 (–). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 524 [M⁺], 496 (1), 456 (1), 428 (1), 371 (1) [M⁺ – 2 \times C₆H₅], 323 (1) [M⁺ – C₅H₅ – Co – C₆H₅], 300 (1), 255 (1), 201 (1), 124 (1), 91 (1), 84 (1), 56 (1), 42 (1). –C₃₁H₃₃CoOP (524.5): ber.: 524.1679 (korrekte HRMS).

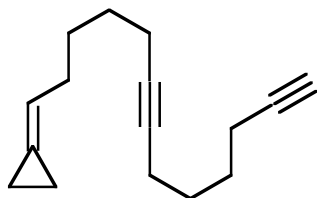
tert-Butyl(13-cyclopropyliden-1,7-tridecadiinyl)dimethylsilan (**186**-TBDMS): Nach



AAV 5 wurden 1.12 mg (5.08 mmol) *tert*-Butyl(1,7-octadiinyl)dimethylsilan, 2.33 ml (5.36 mmol, 2.3 M in Hexan) *n*-BuLi und 916 mg (5.11 mmol) HMPT in 10 ml THF mit 964 mg (5.10 mmol) 1-(5'-Brompentyliden)cyclopropan

umgesetzt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Säule 4 × 20 cm, Pentan) lieferte 1.27 g (76%) **186**-TBDMS als farbloses Öl, $R_f = 0.20$. – IR (Film): $\nu = 3050\text{ cm}^{-1}$, 2956, 2930, 2857, 2174, 1431, 1409, 1234, 1045, 1004, 962, 936, 840, 829, 808, 775, 680, 637, 595. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.07$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.92 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.00–1.02 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.47–1.67 (m, 8 H, 4-H, 5-H, 10-H, 11-H), 2.09–2.32 (m, 8 H, 3-H, 6-H, 9-H, 12-H), 5.69–5.80 (m, 1 H, 12-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = -4.47$ [+ , 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.83 (–, *cPr*-C), 2.15 (–, *cPr*-C), 16.49 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 18.23 (–, C-6*), 18.58 (–, C-9*), 19.36 (–, C-3*), 26.05 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.72 (–, C-5**), 28.09 (–, C-4**), 28.49 (–, C-10**), 28.64 (–, C-12**), 31.28 (–, C-11**), 79.63 (C_{quart} , C-8), 80.44 (C_{quart} , C-7), 82.58 (C_{quart} , C-1), 107.65 (C_{quart} , C-2), 117.97 (+, C-12), 121.18 (C_{quart} , *cPr*-C). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 674 (1) [$2\text{ M} + \text{NH}_4^+$], 346 (100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 329 (8) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Si}$ (328.6).

1-(6',12'-Tridecadiinyliden)cyclopropan (**186**-H): Gemäß AAV 6 wurde eine Lösung

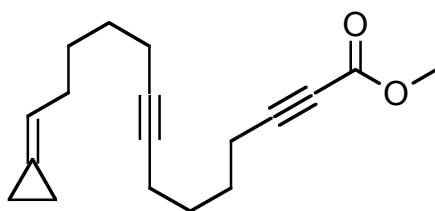


von 1.84 g (5.60 mmol) *tert*-Butyl(13-cyclopropyliden-1,7-tridecadiinyl)dimethylsilan in 25 ml THF mit 11.2 ml (11.2 mmol, 1 M in THF mit 3% H_2O) TBAF versetzt und anschließend 36 h gerührt. Nach Aufarbeitung und

säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan) erhielt man 1.10 g (92%) **186**-H als farblose Flüssigkeit, $R_f = 0.20$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.97$ –1.03 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.41–1.71 (m, 8 H, 3'-H, 4'-H, 9'-H, 10'-H), 1.93 (t, $^4J = 2.4$ Hz, 1 H, 13'-H), 2.08–2.26 (m, 8 H, 2'-H, 5'-H, 8'-H, 11'-H), 5.67–5.79

(m, 1 H, 1'-H). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 1.82$ (–, *cPr*-C), 2.13 (–, *cPr*-C), 17.93 (–, C-5'*), 18.23 (–, C-8'*), 18.56 (–, C-11'*), 27.30 (–, C-10'**), 27.48 (–, C-4'**), 28.00 (–, C-9'**), 28.63 (–, C-2'**), 31.27 (–, C-3'**), 68.33 (+, C-13'), 79.52 (C_{quart} , C-6'), 80.51 (C_{quart} , C-7'), 84.22 (C_{quart} , C-12'), 117.95 (+, C-1'), 121.17 (C_{quart} , *cPr*-C). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): XXX (X) [$\text{M}^+ + \text{H}$], . – $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$ (214.3).

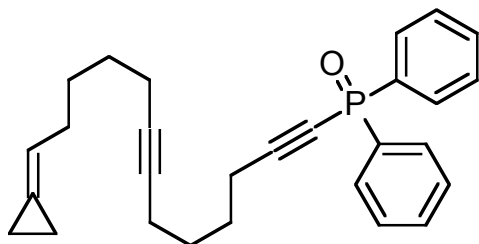
14-Cyclopropyliden-2,8-tetradeciincarbonsäuremethylester (**186**-CO₂Me): Gemäß



AAV 7 wurden 319 mg (1.49 mmol) 1-(6',12'-Tridecadiinyliden)cyclopropan und 600 μl (1.50 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 5 ml THF mit 289 mg (3.06 mmol) Chlorameisensäuremethylester umgesetzt. Aufarbeitung und

säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Säule 2 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) lieferte 341 mg (84%) **186**-CO₂Me als gelbliches Öl, $R_f = 0.55$. – IR (Film): $\nu = 3051\text{ cm}^{-1}$, 2953, 2929, 2857, 2173, 1707, 1467, 1431, 1362, 1328, 1251, 1044, 1008, 935, 840, 808, 775, 679, 599. – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.98$ –1.04 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.40–1.75 (m, 8 H, 5-H, 6-H, 11-H, 12-H), 2.07–2.25 (m, 6 H, 7-H, 10-H, 13-H), 2.36 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, 4-H), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 5.66–5.80 (m, 1 H, 13-H). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 1.83$ (–, *cPr*-C), 2.14 (–, *cPr*-C), 18.16 (–, C-4*), 18.21 (–, C-10*) 18.55 (–, C-7*), 25.57 (C-11**), 26.52 (–, C-5**), 27.97 (–, C-6**), 28.60 (–, C-13**), 31.26 (–, C-12**), 52.57 (+, OCH₃), 72.96 (C_{quart} , C-2), 79.15 (C_{quart} , C-9), 80.83 (C_{quart} , C-8), 89.42 (C_{quart} , C-3), 117.94 (+, C-14), 121.21 (C_{quart} , *cPr*-C), 154.21 (C_{quart} , C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), m/z (%): 562 (8) [2 M + NH₄⁺], 290 (100) [M + NH₄⁺]. – $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (272.4).

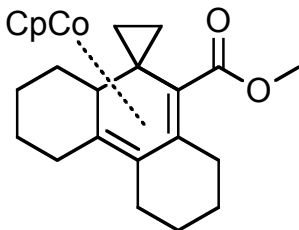
13-Cyclopropyliden-1,7-tridecadiinyl(diphenyl)phosphanoxid (186-Phos): Nach AAV 8



wurden 283 mg (1.32 mmol) 1-(6',12'-Tridecadiinyliden)cyclopropan mit 532 μ l (1.33 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 4 ml THF umgesetzt und die Reaktionsmischung zu 379 mg (1.60 mmol) Diphenylphosphinoyl-

chlorid in 5 ml THF getropft. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 2 \times 30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) erhielt man 443 mg (81%) **186-Phos** als gelbes Öl, $R_f = 0.55$ (EtOAc). – IR (Film): $\nu = 3056 \text{ cm}^{-1}$, 2935, 2863, 2193, 1724, 1711, 1673, 1438, 1175, 1123, 1103, 997, 754, 725, 695, 607, 539. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.96\text{--}1.02$ (m, 4 H, *cPr*-H), 1.52–1.83 (m, 8 H, 4-H, 5-H, 10-H, 11-H), 2.09–2.29 (m, 6 H, 6-H, 9-H, 12-H), 2.41–2.57 (m, 2 H, 3-H), 5.66–5.79 (m, 1 H, 13-H), 7.38–7.58 (m, 6 H, Phenyl-H), 7.78–7.90 (m, 4 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 1.56$ (–, *cPr*-C), 1.88 (–, *cPr*-C), 17.86 (–, C-6*), 18.27 (–, C-9*), 19.04 (–, C-3*), 26.88 (–, C-4**), 27.71 (–, C-5**), 28.18 (–, C-11**), 28.28 (–, C-10**), 30.97 (–, C-12), 73.46 (C_{quart} , C-2), 78.81 (C_{quart} , C-8), 80.53 (C_{quart} , C-7), 108.94 (C_{quart} , d, $^1J_{\text{PC}} = 30.3$ Hz, C-1), 117.62 (+, C-13), 120.91 (C_{quart} , *cPr*-C), 128.23 (+, d, $^2J_{\text{PC}} = 13.4$ Hz, 4 C, Phenyl-C), 130.47 (+, d, $^3J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, 4 C, Phenyl-C), 131.74 (+, d, $^4J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, 2 C, Phenyl-C), 133.04 (C_{quart} , d, $^1J_{\text{PC}} = 121.8$ Hz, 2 C, Phenyl-C). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 414 (14) [M^+], 413 (37) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 385 (16) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 333 (16), 319 (29), 253 (42), 240 (23), 201 (100) [$\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$], 183 (16), 115 (21), 77 (23). – $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{OP}$ (414.5).

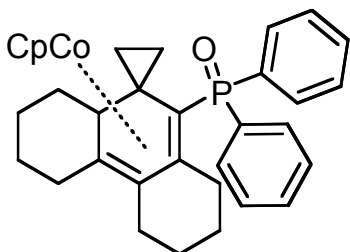
[1,2,7,8- η^4 -Spiro(cyclopropan-1,9'-tricyclo[8.4.0.0^{2,7}])tetradeca-1',7'-dien-8'-carbonsäuremethylester)](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**190**-CO₂Me): Gemäß AAV 9 wurden



97 mg (356 μ mol) **186**-CO₂Me in 8 ml entoxygeniertem THF bei 66 °C mit 43 μ l (358 μ mol) CpCo(CO)₂ versetzt und für 4 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid (desaktiviert mit 4% H₂O, Säule 2 \times 30 cm,

Pentan/Diethylether 10:1) 63.5 mg (45%) **190**-CO₂Me als tiefrotes hochviskoses Öl in Form zweier Diastereomeren (d.r 5:3 lt NMR), $R_f = 0.55$. – ¹H-NMR (500 MHz, C₆H₆): $\delta = 0.10$ – 0.15 (m, 1 H, cPr-H_{minor}), 0.15 – 0.20 (m, 1 H, cPr-H_{major}), 0.22 – 0.32 (m, 2 H, cPr-H_{major}), 0.39 – 0.47 (m, 2 H, cPr-H_{minor}), 0.59 – 0.66 (m, 1 H, cPr-H_{minor}), 0.76 – 0.82 (m, 1 H, cPr-H_{major}), 1.05 – 2.20 (m, 2 \times 15 H, 3'-H, 4'-H, 5-H', 6'-H, 11'-H, 12-H', 13-H', 14'-H), 2.70 – 2.80 (m, 2 \times 1 H, 6'-H), 3.09 – 3.18 (m, 1 H, 10'-H_{major}), 3.19 – 3.29 (m, 1 H, 10'-H_{minor}), 3.37 (s, 3 H, OCH₃ minor), 3.58 (s, 3 H, OCH₃ major), 4.25 (s, 5 H, Cp-H), 4.44 (s, 5 H, Cp-H_{minor}). – ¹³C-NMR (150.8 MHz, C₆H₆, zusätzlich APT): $\delta = 9.72$ (–), 11.10 (–), 11.86 (–), 15.33 (–), 22.91 (–), 23.36 (–), 23.51 (–), 23.66 (–), 23.81 (–), 24.08 (–), 26.30 (–), 26.39 (–), 26.47 (–), 26.74 (–), 26.95 (–), 28.10 (–), 29.19 (–), 29.34 (–), 32.13 (–), 33.89 (–), 33.91 (–), 37.18 (–), 49.83 (+), 49.85 (+), 53.51 (+), 53.65 (+), 71.34 (–), 83.12 (+), 83.56 (+), 91.58 (–), 91.68 (–), 92.07 (–), 92.51 (–), 174.61 (–), 174.72 (–). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 396 (82) [M⁺], 368 (7), 337 (5), 269 (6), 241 (100) [M⁺ – C₅H₅ – Co – OCH₃], 213 (18) [M⁺ – C₅H₅ – Co – CO₂CH₃], 185 (12), 155 (6), 129 (9), 115 (5), 91 (8), 57 (5), 43 (10). – C₂₃H₂₈CoO₂ (396.4): ber.: 396.1499 (korrekte HRMS).

(1,2,8,9- η^4 -Spiro{cyclopropan-1,9'-tricyclo[8.4.0.0^{2,7}]tetradeca-1',7'-dien-8'-yl(diphenyl)phosphanoxid})(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**190**-Phos): Gemäß AAV 9 wurden 125 mg (302 μ mol) **186**-Phos in 6 ml entoxygeniertem THF bei 66 °C mit 37 μ l



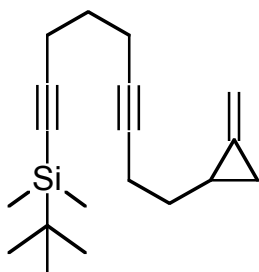
(308 μ mol) CpCo(CO)₂ versetzt und für 5 h bestrahlt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid (desaktiviert mit 10% H₂O, Säule 2 × 30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) 154 mg (93%) **190**-Phos als als tiefrotes hochviskoses Öl in Form zweier

Diastereomeren (d.r 5:3.2 lt NMR). R_f = 0.60 (EtOAc). – ¹H-NMR (250 MHz, C₆H₆): Aufgrund von überlagerten Multipletts nicht auswertbar, nur charakteristische Daten: δ = 4.60 (s, 5 H, Cp-H_{minor}), 4.72 (s, 5 H, Cp-H_{major}), 6.99–7.14 (m, 2 × 3 H, Phenyl-H), 7.22–7.40 (m, 2 × 3 H, Phenyl-H), 7.67–7.84 (m, 2 × 2 H, Phenyl-H), 8.41–8.55 (m, 2 × 2 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (150.8 MHz, C₆H₆, zusätzlich APT, Phosphor-Kopplungen aufgrund Diastereomerenmischung nicht berücksichtigt): δ = 9.01 (–), 10.50 (–), 10.52 (–), 11.25 (–), 15.27 (–), 19.46 (–), 22.22 (–), 22.28 (–), 23.29 (–), 23.72 (–), 23.74 (–), 23.85 (–), 23.89 (–), 26.07 (–), 26.50 (–), 26.56 (–), 26.81 (–), 26.89 (–), 27.24 (–), 28.16 (–), 29.04 (–), 29.41 (–), 30.17 (–), 32.10 (–), 32.71 (–), 33.61 (–), 33.93 (–), 37.62 (–), 54.09 (+), 54.14 (+), 57.92 (+), 57.97 (+), 71.80 (–), 72.85 (–), 83.97 (+), 84.19 (+), 85.08 (+), 85.53 (+), 90.01 (–), 90.08 (–), 98.62 (–), 99.60 (–), 127.47 (+), 127.54 (+), 127.62 (+), 127.69 (+), 127.92 (+), 128.09 (+), 128.30 (+), 128.37 (+), 128.44 (+), 128.58 (+), 128.65 (+), 128.68 (+), 130.24 (+), 130.25 (+), 130.28 (+), 130.30 (+), 130.88 (+), 130.90 (+), 131.07 (+), 131.24 (+), 131.30 (+), 131.75 (+), 132.05 (+), 132.12 (+), 133.33 (+), 133.39 (+), 133.88 (+), 133.93 (+), 137.73 (–), 138.42 (–), 140.58 (–). – MS (200 eV, DCI, NH₃), m/z (%): 539 (100) [M + H⁺]. – C₃₃H₃₃CoOP (538.5).

2.11. *Synthese ringverknüpfter Methylencyclopropanidine und deren Umsetzungen*

tert-Butyl(dimethyl)-9-(2'-methylencyclopropyl)-1,6-nonadiinylsilan (**205**-TBDMS):

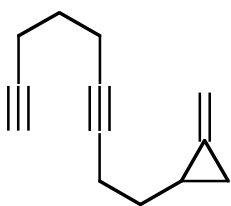


Nach AAV 5 wurden 1.24 g (6.01 mmol) *tert*-Butyl(1,6-heptadiinyl)dimethylsilan, 2.74 ml (6.30 mmol, 2.3 M in Hexan) *n*-BuLi und 1.08 g (6.03 mmol) HMPT in 15 ml THF mit 966 mg (6.00 mmol) 1-(2'-Bromethyl)-2-methylencyclopropan umgesetzt.

Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung an

Kieselgel (Säule 4 × 20 cm, Pentan) ergab 1.19 g (69%) **205**-TBDMS als farbloses Öl, $R_f = 0.15$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.07$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.73–0.82 (m, 1 H, 1'-H), 0.92 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.20–1.30 (m, 1 H, 3'-H), 1.49–1.58 (m, 3 H, 3'-H, 9-H), 1.71 (tt, $^3J = 7.1$ Hz, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H, 4-H), 2.23–2.39 (m, 6 H, 3-H, 5-H, 8-H), 5.35 (bs, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$), 5.41 (bs, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = -4.49$ [+ , 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 9.37 (–, *cPr*-C), 15.10 (+, *cPr*-C), 16.49 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 17.88 (–, C-5*), 18.80 (–, C-3*), 18.99 (–, C-8*), 26.05 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.19 (–, C-4), 32.71 (–, C-9), 79.31 (C_{quart} , C-7), 80.42 (C_{quart} , C-6), 82.95 (C_{quart} , C-1), 102.86 (–, $\text{C}=\text{CH}_2$), 107.04 (C_{quart} , C-2), 136.27 (C_{quart} , *cPr*-C). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 304 (100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 287 (3) [$\text{M} + \text{H}^+$].

1-Methylen-2-(3',8'-nonadiinyl)cyclopropan (**205**-H): Gemäß AAV 6 wurde eine Lösung



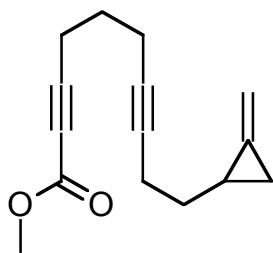
von 1.38 g (4.80 mmol) *tert*-Butyl(dimethyl)-9-(2'-methylencyclopropyl)-1,6-nonadiinylsilan in 25 ml THF mit 9.60 ml (9.60 mmol, 1 M in THF mit 3% H_2O) TBAF versetzt und anschließend 36 h gerührt. Nach Aufarbeitung und

säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule

3 × 30 cm, Pentan) erhielt man 736 mg (89%) **205**-H als farblose Flüssigkeit, $R_f = 0.20$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.72$ –0.81 (m, 1 H, 2-H), 1.17–1.28 (m, 1 H, 3-H), 1.44–1.58 (m, 3 H, 3-H, 1'-H), 1.71 (tt, $^3J = 7.0$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, 6'-H), 1.95 (t, $^4J = 2.6$ Hz, 1 H, 9'-H), 2.20–2.35 (m, 6 H, 2'-H, 5'-H, 7'-H), 5.34 (bs, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$), 5.41

(bs, 1 H, C=CHH). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): δ = 9.36 (–, *cPr*-C), 15.08 (+, *cPr*-C), 17.47 (–, C-2'*), 17.81 (–, C-7'*), 18.78 (–, C-5'*), 27.89 (–, C-6'), 32.70 (–, C-1'), 68.62 (+, C-9'), 79.09 (C_{quart} , C-3'), 80.55 (C_{quart} , C-4'), 83.72 (C_{quart} , C-8'), 102.85 (–, C=CH₂), 136.23 (C_{quart} , *cPr*-C). – $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (172.3).

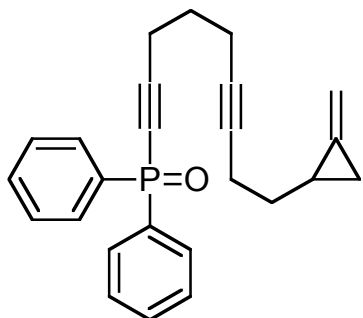
10-(2'-Methylencyclopropyl)-2,7-decadiincarbonsäuremethylester (205-CO₂Me):



Gemäß AAV 7 wurden 345 mg (2.00 mmol) 1-Methylen-2-(3',8'-nonadiinyl)cyclopropan und 800 μl (2.00 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 7 ml THF mit 380 mg (4.02 mmol) Chlorameisensäuremethylester umgesetzt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Säule

2 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) lieferte 248 mg (54%) **205-CO₂Me** als farbloses Öl, R_f = 0.55. – IR (Film): ν = 2990 cm^{-1} , 2935, 2866, 2839, 2361, 2337, 2237, 1717, 1434, 1254, 1077, 889, 752, 670. – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.71–0.80 (m, 1 H, 1'-H), 1.17–1.29 (m, 1 H, 3'-H), 1.42–1.56 (m, 3 H, 10-H, 3'-H), 1.73 (tt, 3J = 7.0 Hz, 3J = 7.0 Hz, 2 H, 5-H), 2.17–2.32 (m, 4 H, 6-H, 8-H), 2.44 (t, 3J = 7.0 Hz, 2 H, 4-H), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 5.33 (bs, 1 H, C=CHH), 5.40 (bs, 1 H, C=CHH). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): δ = 9.32 (–, *cPr*-C), 15.02 (+, *cPr*-C), 17.62 (–, C-9*), 17.92 (–, C-4*), 18.71 (–, C-6*), 26.90 (–, C-5), 32.60 (–, C-10), 52.51 (+, OCH₃), 73.08 (C_{quart} , C-2), 78.45 (C_{quart} , C-8), 81.07 (C_{quart} , C-7), 88.85 (C_{quart} , C-3), 102.86 (–, C=CH₂), 136.12 (C_{quart} , *cPr*-C), 154.07 (C_{quart} , C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), m/z (%): 478 (1) [2 M + NH₄⁺], 365 (3) [M + NH₄⁺ + NH₃], 248 (100) [M + NH₄⁺]. – $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3).

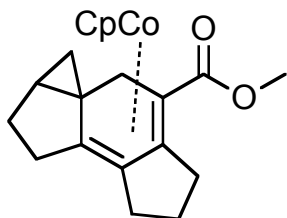
9-(2'-Methylencyclopropyl)-1,6-nonadiinyl(diphenyl)phosphanoxid (**205-Phos**): Nach



AAV 8 wurden 326 mg (1.89 mmol) 1-Methylen-2-(3',8'-nonadiinyl)cyclopropan mit 760 μ l (1.90 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 7 ml THF umgesetzt und die Reaktionsmischung zu 537 mg (2.27 mmol) Diphenylphosphinoylchlorid in 10 ml THF zugetropft. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung

an Kieselgel (Säule 3 \times 30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) erhielt man 640 mg (91%) **205-Phos** als gelbliches Öl, $R_f = 0.60$ (EtOAc). – IR (Film): $\nu = 3057\text{ cm}^{-1}$, 2989, 2935, 2360, 2338, 2194, 1719, 1590, 1483, 1437, 1308, 1208, 1123, 1103, 1067, 1027, 997, 955, 888, 754, 725, 697, 639, 606, 539. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.69\text{--}0.80$ (m, 1 H, 1'-H), 1.16–1.28 (m, 1 H, 3'-H), 1.41–1.57 (m, 3 H, 9-H, 3'-H), 1.77 (tt, $^3J = 7.0$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, 4-H), 2.16–2.33 (m, 4 H, 5-H, 8-H), 2.56 (td, $^3J = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 3.4$ Hz, 2 H, 3-H), 5.32 (bs, 1 H, C=CHH), 5.39 (bs, 1 H, C=CHH), 7.38–7.58 (m, 6 H, Phenyl-H), 7.78–7.90 (m, 4 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 9.39$ (–, *cPr*-C), 15.05 (+, *cPr*-C), 18.01 (–, C-8*), 18.76 (–, 2 C, C-5*, C-3*), 26.94 (–, C-4), 32.63 (–, C-9), 73.91 (C_{quart} , C-2), 78.40 (C_{quart} , C-7), 81.26 (C_{quart} , C-6), 102.94 (–, C=CH₂), 108.75 (C_{quart} , d, $^1J_{\text{PC}} = 30.5$ Hz, C-1), 128.53 (+, d, $^3J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz, 4 C, Phenyl-C), 130.80 (+, d, $^2J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, 4 C, Phenyl-C), 132.05 (+, d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, 2 C, Phenyl-C), 133.22 (C_{quart} , d, $^1J_{\text{PC}} = 123.9$ Hz, 2 C, Phenyl-C), 136.14 (C_{quart} , *cPr*-C). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 372 (11) [M^+], 371 (33) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 343 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 305 (7), 253 (25), 240 (16), 201 (100) [$\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$], 183 (19), 170 (26), 155 (29), 115 (30), 77 (28). – $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{OP}$ (372.4): ber. C 80.62, H 6.77; gef. C 80.50, H 6.52.

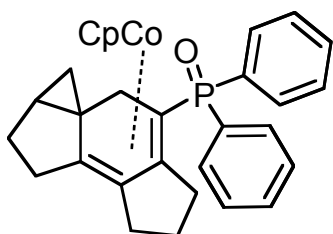
(3,4,8,9- η^4 -Tetracyclo[7.4.0.0^{1,12}.0^{4,8}]trideca-3,8-dien-3-carbonsäuremethylester)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**207**-CO₂Me): Gemäß AAV 9 wurden 127 mg (551 μ mol) **205**-



CO₂Me in 10 ml entoxygeniertem THF bei 66 °C mit 66 μ l (551 μ mol) CpCo(CO)₂ versetzt und für 6 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid (desaktiviert mit 4% H₂O, Säule 2 × 30 cm,

Pentan/Diethylether 10:1) 60.5 mg (31%) **207**-CO₂Me als tiefrotes hochviskoses Öl, $R_f = 0.55$. – ¹H-NMR (250 MHz, C₆H₆): $\delta = 0.32$ – 0.44 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.49 – 0.56 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.02 – 1.43 (m, 4 H, 6'-H, 11'-H), 1.76 – 1.89 (m, 1 H, 2'-H), 2.05 – 2.64 (m, 6 H, 5'-H, 7'-H, 10'-H), 3.52 (s, 3 H, OCH₃), 3.61 – 3.79 (m, 1 H, 2'-H), 4.49 (s, 5 H, Cp-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, C₆H₆, zusätzlich DEPT): 14.56 (–, *cPr*-C), 24.32 (–), 26.69 (+, *cPr*-C), 27.55 (–), 28.53 (–), 30.00 (–), 31.72 (–), 33.35 (C_{quart}, C-1), 35.20 (–), 46.84 (C_{quart}, C-3'***), 50.22 (+, OCH₃), 74.65 (C_{quart}, C-4'***), 81.72 (+, 5 C, Cp-C), 95.83 (C_{quart}, C-9'***), 99.27 (C_{quart}, C-8'***), 176.00 (C_{quart}, C=O). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 354 (100) [M⁺], 337 (5), 282 (12), 252 (6), 225 (8), 199 (99) [M⁺ – C₅H₅ – Co – OCH₃], 171 (15) [M⁺ – C₅H₅ – Co – CO₂CH₃], 165 (9), 141 (13), 128 (15), 124 (12), 115 (10), 91 (5), 59 (9), 41 (3). – C₂₀H₂₂CoO₂ (354.3): ber.: 354.1030 (korrekte HRMS).

(3,4,8,9- η^4 -Diphenyl{tetracyclo[7.4.0.0^{1,12}.0^{4,8}]trideca-3,8-dien-3-yl}phosphanoxid)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**207**-Phos): Gemäß AAV 9 wurden 93 mg

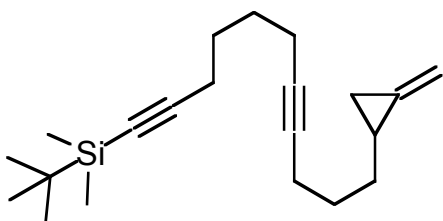


(249 μ mol) Vorläufer in 5 ml entoxygeniertem THF bei 66 °C mit 30 μ l (250 μ mol) CpCo(CO)₂ versetzt und für 6 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid (desaktiviert mit 10% H₂O, Säule 2 × 30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) 105.5 mg (85%) **XX** als

tiefrotes hochviskoses Öl in Form zweier Diastereomeren (d.r 5:2.4 lt NMR), $R_f = 0.60$ (EtOAc). – ¹H-NMR (250 MHz, C₆H₆): Aufgrund von überlagerten Multipletts nicht

auswertbar, nur charakteristische Daten: $\delta = (-0.12)$ – 0.06 (m, 1 H, $cPr-H_{\text{minor}}$), 0.27 – 0.45 (m, 2 H $cPr-H_{\text{minor}}$) 0.45 – 0.54 (m, 1 H $cPr-H_{\text{major}}$), 0.58 – 0.70 (m, 1 H $cPr-H_{\text{major}}$), 4.72 (s, 5 H, $Cp-H_{\text{minor}}$), 4.76 (s, 5 H, $Cp-H_{\text{major}}$), 6.98 – 7.19 (m, 2×6 H, Phenyl-H), 7.69 – 7.90 (m, $4 + 2$ H, Phenyl-H), 8.14 – 8.36 (m, 2 H, Phenyl- H_{minor}). – ^{13}C -NMR (150.8 MHz, C_6H_6 , zusätzlich APT, Phosphor-Kopplungen aufgrund Diastereomerenmischung nicht berücksichtigt): $\delta = 9.53$ (–), 18.14 (–), 18.65 (–), 19.04 (–), 19.63 (–), 24.38 (–), 24.50 (–), 26.62 (–), 26.95 (–), 28.41 (–), 29.47 (–), 31.49 (–), 32.99 (–), 75.05 (–), 82.24 (+), 82.43 (+), 98.18 (–), 103.21 (–), 128.28 (+), 128.53 (+), 128.59 (+), 128.67 (+), 130.44 (+), 130.69 (+), 130.93 (+), 131.03 (+), 131.16 (+), 131.23 (+), 131.57 (+), 131.63 (+), 131.77 (+), 131.90 (+), 131.95 (+), 132.72 (+), 132.78 (+), 132.89 (+), 132.95 (+). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 496 (100) [M^+], 430 (51) [$M^+ - C_5H_6$], 371 (48) [$M^+ - C_5H_5 - Co$], 201 (20). – $C_{30}H_{33}CoOP$ (496.5): ber. 496.1366 (korrekte HRMS).

tert-Butyl(dimethyl)11-(2'-methylencyclopropyl)-1,7-undecadiinylsilan (**206**-TBDMS):

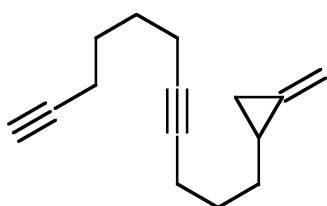


Nach AAV 5 wurden 1.63 g (7.40 mmol) *tert*-Butyl(1,7-octadiinyl)dimethylsilan, 3.36 ml (7.73 mmol, 2.3 M in Hexan) *n*-BuLi und 1.33 g (7.42 mmol) HMPT in 15 ml THF mit 1.30 g (7.40 mmol) 1-(3'-Brompropyl)-2-methylencyclopropan umgesetzt.

Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Säule 4×20 cm, Pentan) lieferte 1.42 g (61%) **206**-TBDMS als farbloses Öl, $R_f = 0.20$. – IR (Film): $\nu = 2951$ cm^{-1} , 2930, 2858, 2360, 2338, 2173, 1470, 1458, 1434, 1362, 1329, 1251, 1009, 886, 839, 808, 775, 682. – 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.07$ [s, 6 H, $Si(CH_3)_3$], 0.67–0.80 (m, 1 H, 1'-H), 0.91 [s, 9 H, $C(CH_3)_3$], 1.15–1.26 (m, 1 H, 3'-H), 1.32–1.51 (m, 3 H, 3'-H, 11-H), 1.50–1.68 (m, 6 H, 4-H, 5-H, 10-H), 2.10–2.30 (m, 6 H, 3-H, 6-H, 9-H), 5.33 (bs, 1 H, $C=CHH$), 5.39 (bs, 1 H, $C=CHH$). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$, zusätzlich DEPT): $\delta = -4.47$ [+], 2 C, $Si(CH_3)_3$], 9.34 (–, $cPr-C$), 15.18 (+, $cPr-C$), 16.47 [C_{quart} , $C(CH_3)_3$], 18.20 (–, C-6*), 18.39 (–, C-3*), 18.34

(-, C-9*), 26.05 [+ , 3 C, C(CH₃)₃], 27.70 (-, C-5**), 28.06 (-, C-4**), 28.89 (-, C-10), 32.14 (-, C-11), 79.79 (C_{quart}, C-8), 80.22 (C_{quart}, C-7), 82.56 (C_{quart}, C-2), 102.56 (-, C=CH₂), 107.61 (C_{quart}, C-1), 136.66 (C_{quart}, C-2'). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 332 (100) [M + NH₄⁺], 315 (21) [M + H⁺]. – C₂₁H₃₄Si (314.6): ber. C 80.18, H 10.89; gef. C 80.17, H 10.88.

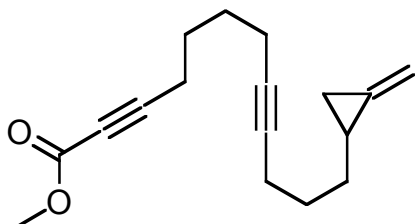
1-Methylen-2-(4',10'-undecadiinyl)cyclopropan (206-H): Gemäß AAV 6 wurde eine



Lösung von 1.24 g (3.94 mmol) *tert*-Butyl(dimethyl)-11-(2'-methylencyclopropyl)-1,7-undecadiinylsilan in 20 ml THF mit 8.00 ml (8.00 mmol, 1 M in THF mit 5% H₂O) TBAF versetzt und anschließend 24 h gerührt. Nach

Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan) erhielt man 671 mg (85%) **206-H** als farblose Flüssigkeit, *R_f* = 0.20.– IR (Film): ν = 3308 cm⁻¹, 3291, 2973, 2941, 2861, 1459, 1435, 1331, 1135, 1098, 1020, 887, 629. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.67–0.79 (m, 1 H, 2-H), 1.16–1.26 (m, 1 H, 3-H), 1.38–1.49 (m, 3 H, 3-H, 1'-H), 1.50–1.72 (m, 6 H, 2'-H, 7'-H, 8'-H), 1.91–1.94 (m, 1 H, 11'-H), 2.09–2.30 (m, 6 H, 3'-H, 6'-H, 9'-H), 5.32 (bs, 1 H, C=CHH), 5.38 (bs, 1 H, C=CHH). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 9.33 (-, *cPr*-C), 15.19 (+, *cPr*-C), 17.88 (-, C-6**), 18.21 (-, C-9**), 18.40 (-, C-3**), 27.48 (-, C-7**), 27.97 (-, C-8**), 28.87 (-, C-2'), 32.14 (-, C-1'), 68.51 (+, C-11'), 79.72 (C_{quart}, C-5'), 80.33 (C_{quart}, C-4'), 84.22 (C_{quart}, C-10), 102.54 (-, C=CH₂), 136.71 (C_{quart}, *cPr*-C). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 200 (3) [M⁺], 199 (29) [M⁺ – H], 171 (28) [M⁺ – C₂H₅], 157 (25), 145 (38), 131 (50), 105 (48) [M⁺ – C₇H₁₁], 91 (100), 79 (78), 41 (63). – C₁₅H₂₀ (200.3).

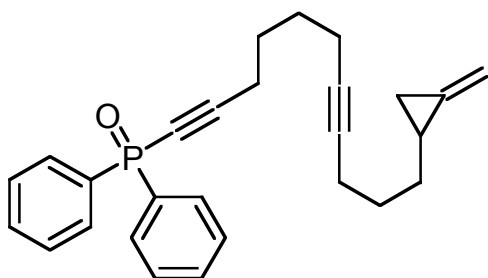
12-(2'-Methylencyclopropyl)-2,8-dodecadiincarbonsäuremethylester (206-CO₂Me):



Gemäß AAV 7 wurden 278 mg (1.39 mmol) 1-Methylen-2-(4',10'-undecadiinyl)cyclopropan und 560 μ l (1.40 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 5 ml THF mit 265 mg (2.80 mmol) Chlorameisensäuremethylester umgesetzt. Aufarbeitung und säulen-

chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 2 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) lieferte 278 mg (77%) **20**-CO₂Me als farbloses Öl, *R_f* = 0.55. – IR (Film): ν = 2934 cm^{-1} , 2863, 2841, 2792, 2236, 1718, 1435, 1330, 1252, 1135, 1078, 888, 818, 752. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.67–0.77 (m, 1 H, 1'-H), 1.14–1.26 (m, 1 H, 3'-H), 1.29–1.47 (m, 3 H, 12-H, 3'-H), 1.49–1.74 (m, 6 H, 5-H, 6-H, 11-H), 2.09–2.22 (m, 4 H, 7-H, 10-H), 2.34 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2 H, 4-H), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 5.31 (bs, 1 H, C=CHH), 5.37 (bs, 1 H, C=CHH). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 9.32 (–, *cPr*-C), 15.16 (+, *cPr*-C), 18.13 (–, C-10*), 18.19 (–, C-4*), 18.36 (–, C-7*), 26.50 (–, C-6), 27.93 (–, C-5), 28.83 (–, C-12), 32.14 (–, C-11), 52.52 (+, OCH₃), 72.97 (C_{quart}, C-3), 79.32 (C_{quart}, C-9), 80.61 (C_{quart}, C-8), 89.32 (C_{quart}, C-2), 102.36 (–, C=CH₂), 136.68 (C_{quart}, *cPr*-C), 154.15 (C_{quart}, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 276 (100) [M + NH₄⁺]. – C₁₇H₂₂O₂ (258.4): ber. C 79.03, H 8.58; gef. C 78.91, H 8.28.

11-(2'-Methylencyclopropyl)-1,7-undecadiinyl(diphenyl)phosphanoxid (206-Phos): Nach



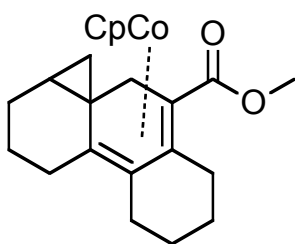
AAV 8 wurden 326 mg (1.63 mmol) 1-Methylen-2-(4',10'-undecadiinyl)cyclopropan mit 660 μ l (1.65 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 5 ml THF umgesetzt und die Reaktionsmischung zu 464 mg (1.96 mmol) Diphenylphosphinoylchlorid in 8 ml THF

getropft. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 3 \times 30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) erhielt man 503 mg (77%) **206**-Phos als gelbliches Öl, *R_f* = 0.60 (EtOAc). – IR (Film): ν = 3058 cm^{-1} , 2934, 2862, 2361, 2338, 2193,

1719, 1670, 1438, 1331, 1207, 1122, 1103, 1069, 1025, 996, 887, 753, 725, 698, 628, 607, 539. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.67–0.76 (m, 1 H, 1'-H), 1.15–1.30 (m, 1 H, 3'-H), 1.31–1.50 (m, 3 H, 11-H, 3'-H), 1.51–1.82 (m, 6 H, 4-H, 5-H, 10-H), 2.12–2.24 (m, 4 H, 6-H, 9-H), 2.46 (td, $^3J = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 3.6$ Hz, 2 H, 3-H), 5.33 (bs, 1 H, C=CHH), 5.39 (bs, 1 H, C=CHH), 7.38–7.58 (m, 6 H, Phenyl-H), 7.78–7.90 (m, 4 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): δ = 9.30 (–, cPr-C), 15.09 (+, cPr-C), 18.09 (–, C-9*), 18.33 (–, C-6*), 18.28 (–, C-3*), 26.49 (–, C-5), 27.93 (–, C-4), 28.79 (–, C-10), 32.06 (–, C-11), 73.69 (C_{quart} , C-2), 79.25 (C_{quart} , C-7), 80.58 (C_{quart} , C-8), 102.58 (–, C=CH₂), 109.18 (C_{quart} , d, $^2J_{\text{PC}} = 30.3$ Hz, C-1), 128.47 (+, d, $^3J_{\text{PC}} = 13.4$ Hz, 4 C, Phenyl-C), 130.71 (+, d, $^4J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, 2 C, Phenyl-C), 131.98 (+, d, $^2J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, 4 C, Phenyl-C), 133.26 (C_{quart} , d, $^1J_{\text{PC}} = 121.77$ Hz, 2 C, Phenyl-C), 136.52 (C_{quart} , cPr-C). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 818 (1) [$2\text{M} + \text{NH}_4^+$], 801 (3) [$2\text{M} + \text{H}^+$], 418 (100) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 401 (38) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{OP}$ (400.5) : ber. C 80.97, H 7.30; gef. C 80.75, H 7.14.

(3,4,9,10- η^4 -Tetracyclo[8.5.0.0^{1,14}.0^{4,9}]pentadeca-3,9-diene-3-

carbonsäuremethylester)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**208**-CO₂Me): Gemäß AAV 9



wurden 112 mg (434 μmol) **206**-CO₂Me in 8 ml entoxygeniertem THF bei 66 °C mit 52 μl (434 μmol) CpCo(CO)₂ versetzt und für 6 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid (desaktiviert mit 4% H₂O,

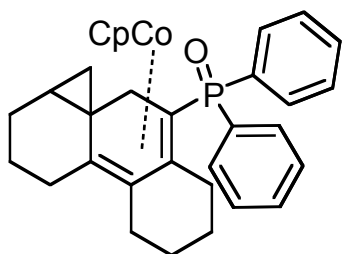
Säule 2 × 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) 70 mg (42%) **208**-CO₂Me als tiefrotes hochviskoses Öl in Form zweier Diastereomeren (d.r 5:2.5 lt NMR) $R_f = 0.55$. –

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6H_6): Aufgrund von überlagerten Multipletts nicht auswertbar, nur charakteristische Daten: δ = 3.44 (s, 3 H, OCH₃ major), 3.47 (s, 3 H, OCH₃ minor), 3.51–3.62 (m, 1 H, 2'-H_{minor}), 3.80–3.89 (m, 1 H, 2'-H_{major}), 4.41 (s, 5 H, Cp-H_{major}), 4.43 (s, 5 H, Cp-H_{minor}). – $^{13}\text{C-NMR}$ (150.8 MHz, C_6H_6 , zusätzlich APT): δ = 10.25 (–), 16.24 (+), 19.47 (–), 21.76 (+), 23.12 (+), 23.92 (–), 24.22 (–), 24.55 (–), 24.65 (–), 24.67

(+), 24.92 (-), 25.66 (-), 26.99 (-), 27.66 (-), 27.99 (-), 29.60 (-), 29.73 (-), 32.92 (-), 35.81 (-), 42.67 (-), 51.15 (+), 52.50 (+), 73.14 (-), 83.20 (+), 83.76 (+), 92.69 (-), 94.31 (-), 95.58 (-), 103.62 (-), 171.22 (-), 171.25 (-). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 382 (100) $[M^+]$, 312 (2), 257 (10) $[M^+ - C_5H_5 - Co]$, 227 (78) $[M^+ - C_5H_5 - Co - OCH_3]$, 199 (6) $[M^+ - C_5H_5 - Co - CO_2CH_3]$, 169 (9), 155 (15), 143 (38), 124 (81), 115 (17), 77 (4), 59 (35), 41 (17). – $C_{22}H_{27}CoO_2$ (382.4).

(3,4,9,10- η^4 -Diphenyl{tetracyclo[8.5.0.0^{1,14}.0^{4,9}]pentadeca-3,9-dien-3-

yl}phosphanoxid)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**208**-Phos): Gemäß AAV 9 wurden



264 mg (334 μ mol) Vorläufer in 8 ml entoxygeniertem

THF bei 66 °C mit 45 μ l (337 μ mol) $CpCo(CO)_2$ versetzt und für 4 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels

im Vakuum ergab säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid (desaktiviert mit 10% H_2O , Säule

2 \times 30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) 161 mg (92%) **208**-Phos als

tiefrotes hochviskoses Öl in Form zweier Diastereomeren (d.r 5:3.3 lt NMR), R_f = 0.60

(EtOAc). – 1H -NMR (200 MHz, C_6H_6): Aufgrund von überlagerten Multipletts nicht

auswertbar, nur charakteristische Daten: δ = 3.83–3.90 (m, 1 H, 2'- H_{major}), 4.06–4.17 (m,

1 H, 2'- H_{minor}), 4.80 (s, 5 H, Cp- H_{major}), 4.89 (s, 5 H, Cp- H_{minor}), 6.99–7.20 (m, 2 \times 6 H,

Phenyl-H), 7.77–7.82 (m, 2 \times 2 H, Phenyl-H), 7.83–7.96 (m, 2 H, Phenyl- H_{major}),

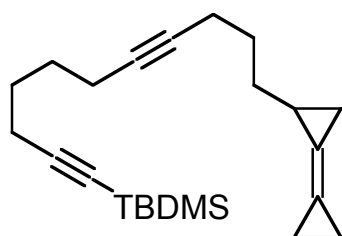
7.97–8.01 (m, 2 H, Phenyl- H_{minor}). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 524 (56) $[M^+]$, 458 (52),

452 (50), 400 (100) $[M^+ - C_5H_5 - Co]$, 399 (75), 201 (44), 189 (32). – $C_{32}H_{33}CoOP$

(524.5): ber.: 524.1679 (korrekte HRMS).

2.12. Synthese von Bicyclopropylidendiinen

tert-Butyl[11-(2'-cyclopropylidencyclopropyl)-1,7-undecadiinyl]dimethylsilan (**215**-



TBDMS): 604 mg (7.54 mmol) Bicyclopropyliden (**25**)

wurden in 20 ml wasserfreiem THF gelöst und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

langsam mit 3.30 ml *n*-Butyllithium (7.59 mmol, 2.3 M

Lösung in Hexan) versetzt. Nach 1 h Rühren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

wurde die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und dann

langsam 2.44 g (6.28 mmol) *tert*-Butyl(11-iod-1,7-undecadiinyl)dimethylsilan zugegeben. Nach sechsständigem Auftauen auf Raumtemp. wurde wässrig aufgearbeitet.

Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Säule $4 \times 20\text{ cm}$, Pentan) lieferte

1.42 g (61%) **215**-TBDMS als farbloses Öl, $R_f = 0.18$. – IR (Film): $\nu = 2929\text{ cm}^{-1}$,

2857, 2172, 1775, 1734, 1679, 1467, 1433, 1410, 1389, 1363, 1329, 1252, 1064, 1043,

1008, 959, 934, 840, 829, 808, 775, 680, 599, 463. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta =$

0.08 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.81–0.96 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.93 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.15–1.22

(m, 4 H, *cPr*-H), 1.33–1.43 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.50–1.73 (m, 8 H, 4-H, 5-H, 10-H, 11-H),

2.09–2.31 (m, 6 H, 3-H, 6-H, 9-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta =$

-4.48 [+ , 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 2.65 (–, *cPr*-C), 2.91 (–, *cPr*-C), 9.60 (–, *cPr*-C), 15.51 (+,

cPr-C), 16.48 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 18.21 (–, C-6*), 18.38 (–, C-3*), 19.34 (–, C-9*), 26.04

[+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.69 (–, C-5**), 28.07 (–, C-4**), 29.01 (–, C-10), 32.37 (–, C-11),

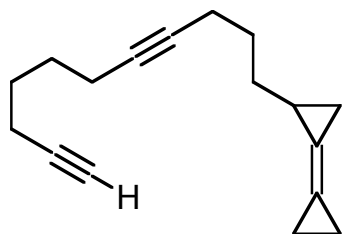
79.68 (C_{quart} , C-8), 80.40 (C_{quart} , C-7), 82.15 (C_{quart} , C-2), 107.64 (C_{quart} , C-2'), 109.72

(C_{quart} , *cPr*-C), 115.76 (C_{quart} , *cPr*-C). – MS (200 eV, DCI, NH_3), m/z (%): 358 (100)

$[\text{M} + \text{NH}_4^+]$, 341 (3) $[\text{M} + \text{H}^+]$. – $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{Si}$ (340.6): ber. C 81.10, H 10.65; gef. C 80.95,

H 10.59.

1-Cyclopropyliden-2-(4',10'-undecadiinyl)cyclopropan (215-H): Gemäß AAV 6 wurden

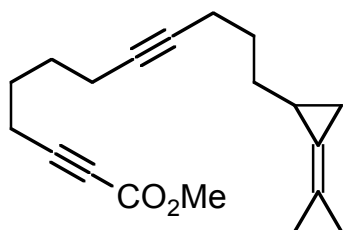


eine Lösung von 900 g (2.64 mmol) *tert*-Butyl[11-(2'-cyclopropylidencyclopropyl)-1,7-

undecadiinyl]-dimethyl-silan in 7 ml THF mit 5.28 ml (5.28 mmol, 1 M in THF mit 5% H₂O) TBAF versetzt und anschließend 24 h gerührt. Nach Aufarbeitung und

säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm, Pentan) erhielt man 526 mg (88%) **215-H** als farblose Flüssigkeit, $R_f = 0.12$. – IR (Film): $\nu = 3308$ cm^{-1} , 3052, 3037, 2980, 2943, 2862, 2361, 2338, 2172, 2117, 1771, 1733, 1699, 1258, 1234, 1366, 1330, 1228, 1169, 959, 927, 880, 843, 775, 736, 628, 499. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.80$ – 1.00 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.15– 1.22 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.30– 1.72 (m, 10 H, *cPr*-H, 1'-H, 2'-H, 7'-H, 8'-H), 1.94 (t, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1 H, 11'-H), 2.04– 2.28 (m, 6 H, 3'-H, 6'-H, 9'-H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.74$ (*cPr*-C), 3.01 (*cPr*-C), 9.68 (*cPr*-C), 15.62 (*cPr*-C), 18.02 (C-6'*), 18.32 (C-9'*), 18.47 (C-3'*), 27.57 (C-7'**), 28.09 (C-8'**), 29.09 (C-2'), 32.36 (C-1'), 68.41 (C-11'), 79.60 (C-5'), 80.60 (C-4'), 109.83 (*cPr*-C), 115.86 (*cPr*-C). C-10 nicht sichtbar. – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 344 (82) [M + NH₄⁺], 227 (6) [M + H⁺]. – C₁₇H₂₂ (226.4).

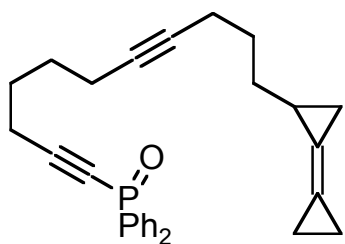
12-(2'-Cyclopropylidencyclopropyl)-2,8-dodecadiincarbonsäuremethylester (215-



CO₂Me): Gemäß AAV 7 wurden 216 mg (964 μ mol) 1-Cyclopropyliden-2-(4',10'-undecadiinyl)cyclopropan und 415 μ l (955 μ mol, 2.3 M in Hexan) *n*-BuLi in 3 ml THF mit 179 mg (1.90 mmol) Chlorameisensäuremethylester umgesetzt. Aufarbeitung und säulenchromato-

graphische Reinigung an Kieselgel (Säule 1 \times 30 cm, Pentan/Diethylether 10:1) lieferte 271 mg (66%) **215**-CO₂Me als gelbliches Öl, $R_f = 0.60$. – IR (Film): $\nu = 2932\text{ cm}^{-1}$, 2863, 2361, 2337, 2236, 1719, 1435, 1330, 1249, 1155, 1079, 1020, 960, 901, 816, 753. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.79\text{--}0.90$ (m, 1 H, *cPr*-H), 1.11–1.21 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.26–1.42 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.49–1.75 (m, 8 H, 5-H, 6-H, 11-H,12-H), 2.09–2.25 (m, 4 H, 7-H, 10-H), 2.35 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 2 H, 4-H), 3.75 (s, 3 H, OCH₃). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): $\delta = 2.65$ (–, *cPr*-C), 2.90 (–, *cPr*-C), 9.59 (–, *cPr*-C), 15.49 (+, *cPr*-C), 18.16 (–, C-10*), 18.20 (–, C-4*), 18.36 (–, C-7*), 26.49 (–, C-6), 27.95 (–, C-5), 28.96 (–, C-12), 32.28 (–, C-11), 52.55 (+, OCH₃), 72.97 (C_{quart}, C-3), 79.20 (C_{quart}, C-9), 80.79 (C_{quart}, C-8), 89.38 (C_{quart}, C-2), 109.74 (C_{quart}, *cPr*-C), 115.74 (C_{quart}, *cPr*-C), 156.52 (C_{quart}, C=O). – MS (200 eV, DCI, NH₃), *m/z* (%): 302 (100) [M + NH₄⁺]. – C₁₉H₂₄O₂ (284.4).

11-(2'-Cyclopropylidencyclopropyl)-1,7-undecadiynyl(diphenyl)phosphanoxid (215-



Phos): Nach AAV 8 wurden 141 mg (622 μ mol) 1-Cyclopropyliden-2-(4',10'-undecadiinyl)cyclopropan mit 274 μ l (630 μ mol, 2.3 M in Hexan) *n*-BuLi in 2 ml THF umgesetzt und die Reaktionsmischung zu 155 mg (653 μ mol) Diphenylphosphinoylchlorid in 2 ml THF

getropft. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Säule 1 \times 30 cm, EtOAc/Pentan 7:3) erhielt man 191 mg (72%) **215**-Phos als gelbliches Öl, $R_f = 0.65$ (EtOAc). – IR (Film): $\nu = 3055\text{ cm}^{-1}$, 2934, 2862, 2840, 2192, 1767, 1719, 1590, 1483, 1459, 1438, 1331, 1309, 1438, 1331, 1309, 1208, 1123, 1104, 1067,

1024, 996, 974, 956, 753, 725, 698, 628, 607, 564, 539. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.77\text{--}0.87$ (m, 1 H, *cPr-H*), 1.08–1.17 (m, 4 H, *cPr-H*), 1.26–1.82 (m, 10 H, *cPr-H*, 4-H, 5-H, 10-H, 11-H), 2.07–2.22 (m, 4 H, 6-H, 9-H), 2.38–2.51 (m, 2 H, 3-H), 7.33–7.55 (m, 6 H, Phenyl-H), 7.71–7.88 (m, 4 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzlich DEPT): $\delta = 2.67$ (–, *cPr-C*), 2.92 (–, *cPr-C*), 9.62 (–, *cPr-C*), 15.47 (+, *cPr-C*), 18.13 (–, C-9*), 18.35 (–, C-6*), 19.36 (–, C-3*), 26.55 (–, C-5), 28.00 (–, C-4), 28.95 (–, C-10), 32.26 (–, C-11), 73.61 (C_{quart} , C-2), 79.14 (C_{quart} , C-9), 80.82 (C_{quart} , C-8), 109.32 (C_{quart} , d, $^1J_{\text{PC}} = 30.0$ Hz, C-1), 109.74 (C_{quart} , *cPr-C*), 115.70 (C_{quart} , *cPr-C*), 128.52 (+, d, $^2J_{\text{PC}} = 13.8$ Hz, 4 C, Phenyl-C), 130.79 (+, d, $^3J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, 4 C, Phenyl-C), 132.04 (+, d, $^4J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, 2 C, Phenyl-C), 133.17 (C_{quart} , d, $^1J_{\text{PC}} = 122.1$ Hz, 2 C, Phenyl-C). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 426 (15) [M^+], 425 (35) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 397 (28) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 319 (23), 253 (58), 240 (20), 201 (100) [$\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$], 115 (15), 77 (18). – $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{OP}$ (426.5).

D. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer Übergangsmetall-vermittelter Reaktionen zum Aufbau von cyclopropanierten Oligocyclen.

Im ersten Teil der Arbeit wurde dazu die Palladium-katalysierte Reaktionen von 2-Brom-1,6-eninen mit dem reaktiven Alken Bicyclopropyliden (**25**) untersucht. Zunächst wurden anhand literaturbekannter Verfahren verschiedene Enine mit variablen Substituenten am Alkinterminus, sowie mit Heteroatomen in der Kette synthetisiert.

Die Reaktion dieser Vorläufer mit Bicyclopropyliden (**25**) unter Palladium-Katalyse zeigte einen unerwarteten Verlauf. Mit moderater Ausbeute konnte das überraschend stabile kreuzkonjugierte Tetraen **35-*t*Bu** isoliert werden. Um die potentiell interessante Strukturklasse dieser Tetraene näher zu untersuchen, wurden die Reaktionsbedingungen optimiert und die Vorläufer **31-R**, **66-R** und **69-R** nach dem gefundenen Protokoll mit **25** umgesetzt. Dabei zeigte sich, dass eine positive Abhängigkeit zwischen dem sterischen Anspruch des Alkin-Substituenten im Vorläufermolekül und der Stabilität der Tetraene sowie deren Ausbeute nach der Synthese besteht. Der phenylsubstituierte Vorläufer **31-Ph** lieferte als einziges Enin ein isolierbares Nebenprodukt, das anhand von NMR-spektroskopischen Daten als das strukturell interessante Cycloundecatetraen-Derivat **72** identifiziert werden konnte. Dabei muss es sich um ein Produkt handeln, das aus einem Molekül **31-Ph** und zwei Molekülen **25** entstanden ist. Über den Bildungsmechanismus kann zur Zeit nur spekuliert werden.

Zur Struktur der Tetraene wurden semiempirische Rechnungen und spektroskopische Untersuchungen angestellt. Danach wurde eine orthogonale Verdrillung entlang der C1'-C2'-Bindungsachse postuliert.

Die Reaktivität der Tetraene in Cycloadditionen wurde anschließend getestet. Dabei zeigte sich, dass **35-*t*Bu** und **35-TBDMS** in mäßigen bis guten Ausbeuten mit Acetylen-dicarbon säuredimethylester, *N*-Phenylmaleimid und Cyclopropenonacetalen Diels-Alder-Reaktion eingehen. Dazu kamen sowohl thermische als auch Hockdruck-Reaktionsbedingungen zum Einsatz. Die entstehenden 1,3,5-Cyclohexatriene **88-*t*Bu** und **90-TBDMS** führten in einer nachfolgenden 6 π -Elektrocyclisierung zu den korrespondierenden linear-anellierten, tetracyclischen Cyclohexadienen **96** bzw. **99**.

Überraschenderweise zeigten die gleichen Tetraene mit anderen reaktiven Dieno- und Heterodienophilen ein alternatives Reaktionsverhalten. So reagierte **35-TBDMS** mit DIAD, *N*-Phenyltriazolindion, Chloral, Dehydrobenzol sowie dem Cyclopropylidenchlor-essigsäureester ausschließlich zu En-Addukten. Durch die Ausbildung von jeweils einem neuen Stereozentren im Falle von **114** und **127** entstanden diese jeweils als 1:1-Mischungen von Atropisomeren. Das spricht für die orthogonale Konformation der Edukte (und der damit

inherenten Chiralität) als auch für die Struktur der En-Addukte. Untermuert werden konnte dies durch eine Röntgenstrukturanalyse von **122-tBu**, die eben diese Orthogonalität anhand der vermuteten C1'-C2'-Bindungsachse zeigt. Die unterschiedlichen Reaktionspfade in Abhängigkeit vom Reaktionspartner konnten dabei auf die besonderen strukturellen Eigenschaften der Tetraene zurückgeführt werden.

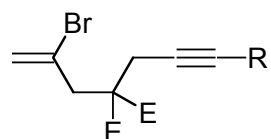
Im Anschluß wurde die thermische Elektrocyclisierung der Tetraene zu Spirocyclopropanbicyclononadienen **36-R** ausgelotet und schließlich eine Palladium-katalysierte Eintopfreaktion zu diesen Produkten entwickelt. Die Aussagen hinsichtlich Stabilität und Ausbeute in Abhängigkeit vom Substituenten bestätigten sich auch in den Eintopfsynthesen von **36-R** und der heterocyclischen Analog. Die spirocyclopropanierten Oligocyclen **36-R**, **134-R** und **135-R** wurden dabei in Ausbeuten von bis zu 71% erhalten.

Da die versuchte Diels-Alder-Reaktion von **36-TBDMS** nicht zum Erfolg führte, wurde versucht, einen kreuzkuppelbaren Rest in das spirocyclopropanierte bicyclische System einzuführen. Vorläufer sowohl mit Trialkylstannyl- als auch mit Dimethylthienylsilyl-Rest am Alkinterminus ließen sich jedoch nicht cyclisieren. Daraufhin wurde ein konjugierter Alkenylrest an der Dreifachbindung eingeführt, der im Anschluss an die Palladium-katalysierte Kaskadenreaktion mit **25** zu einem weiteren Ringschluß durch eine Elektrocyclisierung führen sollte. Tatsächlich konnte dieses Konzept realisiert werden, und es lieferte die Tri- bzw. Tetracyclen **147**, **154** und **155** in vertretbaren Ausbeuten (14–32%).

Im zweiten Teil der Arbeit sollte der Zugang zu cyclopropanierten Oligocyclen durch Cobalt-vermittelte [2+2+2]-Cycloadditionen von linearen Methylencyclopropandiinen erschlossen werden. Dazu konnten die benötigten Vorläufer in guten Ausbeuten über Alkylierungen und weitere Funktionalisierungen von Alkinen zugänglich gemacht werden. Die Cobalt-vermittelte Transformation lieferte sowohl ring- als auch spiroanellierte Tricyclen **204/206** bzw. **186-R–190-R** als Dien-Cobalt-Komplexe in hervorragenden Ausbeuten von bis zu 93%. Das Cyclisierungsverhalten wurde näher untersucht, und dabei eine gewisse Diastereoselektivität in Abhängigkeit von der zu bildenden Ringgröße beobachtet werden. Der dazu formulierte Erklärungsansatz wird anhand von analogen Beobachtungen in der Literatur gestützt. Eine abschließende versuchte Cyclisierung eines Bicyclopropylidenyldiins vom Typ **215-R** unter Cobalt-Mediation zu einem bicyclopropanierten Octahydrophenanthrensystem schlug fehl.

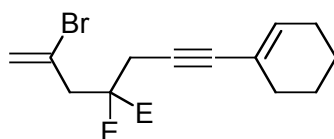


25

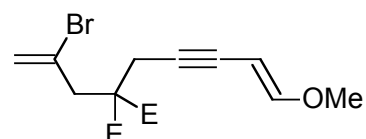


31-R

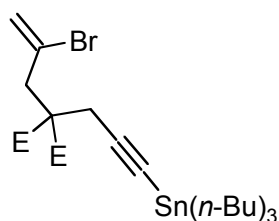
R = H, cPr, tBu, Ph,
TMS, TBDMS, CO₂Me



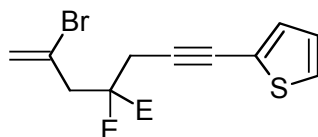
31-cHex



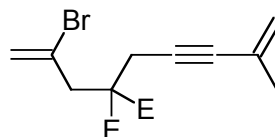
31-MeVin



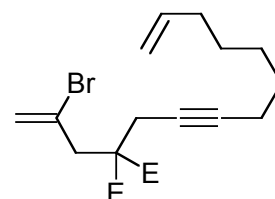
31-Sn



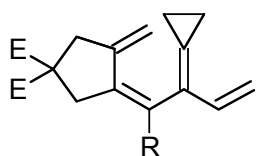
31-ThDMS



31-Iso

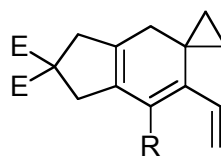


31-Heptenyl



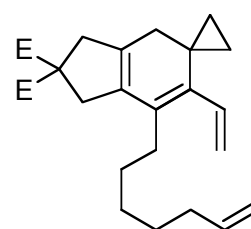
35-R

R = cPr, tBu, Ph, TBDMS

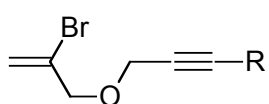


36-R

R = cPr, tBu, Ph,
TBDMS, CO₂Me

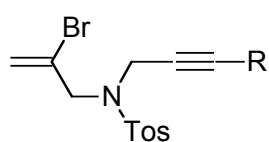


36-Heptenyl



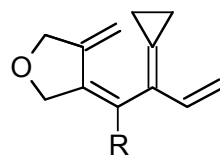
66-Ph

66-TBDMS



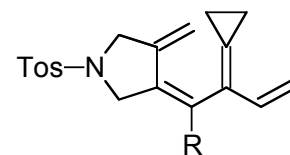
69-Ph

69-TBDMS



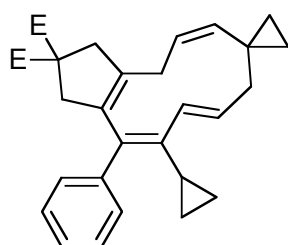
70-Ph

70-TBDMS

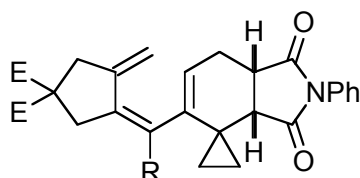


71-Ph

71-TBDMS

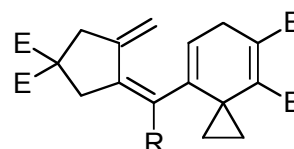


72



88-tBu

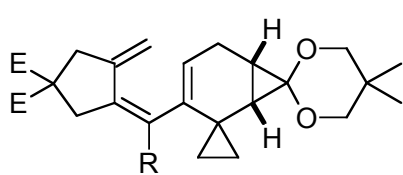
88-TBDMS



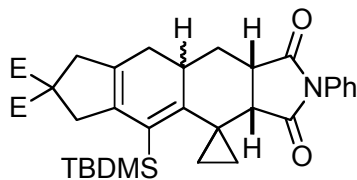
90-tBu

90-TBDMS

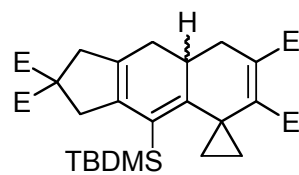
E = CO₂Me



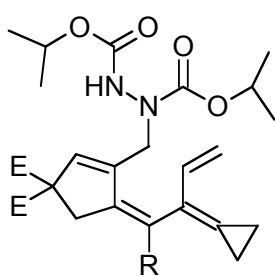
95-tBu
95-TBDMS



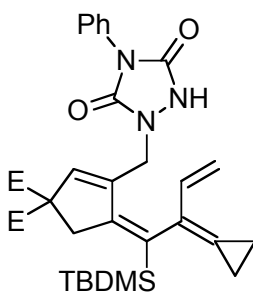
96



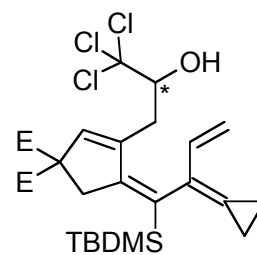
99



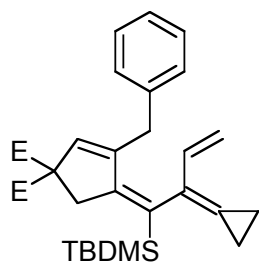
102-tBu
102-TBDMS



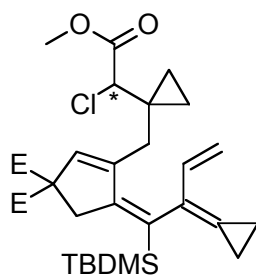
110



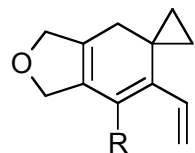
114



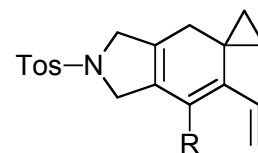
122



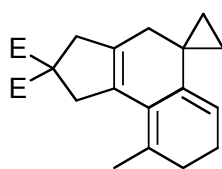
127



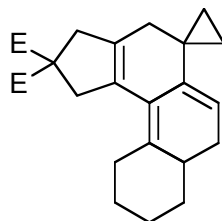
134-Ph
134-TBDMS



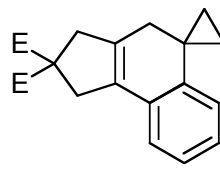
135-Ph
135-TBDMS



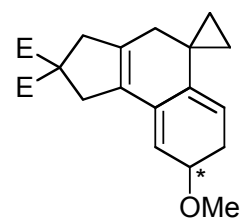
147



154

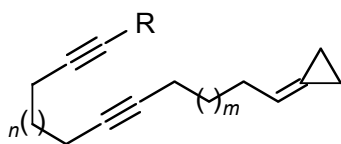


155



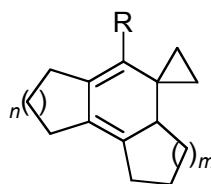
156

E = CO₂Me



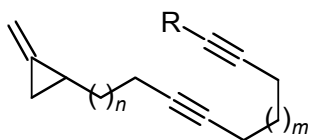
183-R $n = 1, m = 1$
184-R $n = 1, m = 2$
185-R $n = 2, m = 1$
186-R $n = 2, m = 2$

R = TBDMS, H, CO₂Me,
P(O)Ph₂



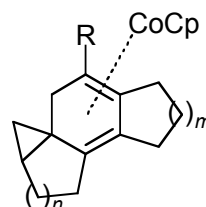
187-R $n = 1, m = 1$
188-R $n = 1, m = 2$
189-R $n = 2, m = 1$
190-R $n = 2, m = 2$

R = CO₂Me, P(O)Ph₂



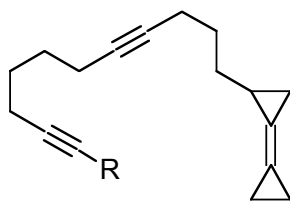
205-R $n = 1, m = 1$
206-R $n = 2, m = 2$

R = TBDMS, H, CO₂Me,
P(O)Ph₂



207-R $n = 1, m = 1$
208-R $n = 2, m = 2$

R = CO₂Me, P(O)Ph₂



215-R

R = TBDMS, H, CO₂Me,
P(O)Ph₂

D. Literatur und Anmerkungen

- [1] [1a] A. de Meijere (Hrsg.), *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Vol. 17, Thieme, Stuttgart, **1997**. – [1b] A. de Meijere (Hrsg.), *Small Ring Compounds in Organic Synthesis I-VI, Topics Curr. Chem.*, Vols. 133, 135, 144, 155, 178, 207, Springer, Heidelberg, **1986, 1987, 1988, 1990, 1996, 1998**.
- [2] [2a] N. Suzuki, T. Kondo, T. Mitsudo, *Organometallics* **1998**, *17*, 766–769. – [2b] T. Morimoto, N. Chatani, Y. Fukumoto, S. Murai, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3762–3765. – [2c] M. Nishida, N. Adachi, K. Onozuka, H. Mastsamura, M. Mori, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9158–9159. – [2d] B. Trost, F.D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9728–9729. – [2e] T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599–2660. [2f] M. Rotem, Y. Shivo, *Organometallics* **1983**, *2*, 1689–1691.
- [3] [3a] F. Yamashita, K. Hotta, S. Kurasawa, Y. Okami, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1985**, *38*, 58–63. – [3b] H. W. Liu, C. T. Walsh in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Vol. 2, Wiley, Chichester, **1987**. – [3c] H. Muratake, I. Abe, M. Natsume, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2573–2576. – [3d] J. Salaün, M. S. Baird, *Curr. Med. Chem.* **1995**, *2*, 511–544. – [3e] J. Salaün, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *207*, 1–67.
- [4] [4a] L. F. Burroughs, *Nature* **1957**, *179*, 360–361. – [4b] M. L. Vahatalo, A. I. Virtanen, *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 741–743.
- [5] [5a] L. Grombie L, M. Elliott, *Progr. Chem. Org. Nat. Prod.* **1961**, *19*, 121–127. – [5b] M. Elliott (Hrsg.) *ACS Symposium Series*, Vol. 42, Washington DC, **1977**.
- [6] M. Yoshida, M. Hashimoto, M. Yamashita, N. Shigematsu, M. Okuhara, M. Kosaka, K. Horikoshi, *J. Antibiotics* **1990**, 748–754.
- [7] I. Takahashi, K.-I. Takahshi, M. Ichimura, M. Morimoto, K. Asano, I. Kawamoto, F. Tomita, H. Nakano, *J. Antibiot.* **1988**, *41*, 1915–1917.
- [8] [8a] D. L. Boger, T. Ishizaki, H. Zarrinmayeh, S. A. Munk, P. A. Kitos, O. Suntornwat, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8961–8971. – [8b] D. L. Boger, P. Messini, C. M. Tarby, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6461–6462. – [8c] D. L.

- Boger, J. A. McKie, T. Nishi, T. Ogiku, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2301–3202. – [8d] D. L. Boger, J. A. McKie, H. Cai, B. Cacciari, P. G. Baraldi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1710–1729.
- [9] K. Yamada, M. Ojika, H. Kigoshi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1918–1926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1818–1826.
- [10] H. Kigoshi, Y. Imamura, K. Mizuta, H. Niwa, K. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3056–3065.
- [11] [11a] T. C. McMorris, J. Yu, P. K. Gantzel, L. A. Estes, M. J. Kelner, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1697–1698. – [11b] E. A. Curtis, K. J. Worsencroft, A. Padwa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3319–3322. [11c] I. Hirono, K. Yamada in *Naturally Occurring Carcinogens of Plant Origin* (Hrsg.: I. Hirono), Kodansha-Elsevier, Tokio, Amsterdam, **1987**, S. 87–120. – [11d] A. A. Seawright, B. L. Smith, *J. Nat. Toxins* **1995**, *3*, 1–5. – [11e] A. A. Seawright, *J. Nat. Toxins* **1995**, *3*, 227–232. – [11f] M. Shahin, B. L. Smith, A. S. Prakash, *Mutat. Res.* **1999**, *443*, 69–79.
- [12] U. Harttig, T. Anke, A. Scherer, W. Steglich, *Phytochemistry* **1990**, *29*, 3942–3944.
- [13] [13a] M. J. Kelner, T. C. McMorris, W. T. Beck, J. M. Zamora, R. Taetle, *Cancer Res.* **1987**, *47*, 3186–3189. – [13b] T. C. McMorris, M. J. Kelner, W. Wang, M. A. Diaz, L. A. Estes, R. Taetle, *Experientia* **1996**, *52*, 75–80.
- [14] [14a] L. F. Tietze, U. Beifuß, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131. – [14b] L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115.
- [15] Für einen Vergleich siehe: A. de Meijere, M. Schelper, *L'actualité chimique* **2003**, 51–56.
- [16] F. Meyer, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1992**.
- [17] [17a] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 502–505. – [17b] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, *Org. Synth.* **2000**, *78*, 142–151.
- [18] S. Bräse, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2545.

- [19] [19a] A. de Meijere, H. Nüske, M. Es-Sayed, T. Labahn, M. Schroen, S. Bräse, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3669. – [19b] H. Nüske, S. Bräse, S.I. Kozhushkov, M. Noltemeyer, M. Es-Sayed, A. de Meijere, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2350.
- [20] O. Buisine, *Thèse de Doctorat*, Université Paris VI, **1999**.
- [21] [21a] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *A. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581. – [21b] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518–5526.
- [22] [22a] R.F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345–390. – [22b] J. Tsuji, *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, **1980**. – [22c] S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 99–166. – [22d] E.-i. Negishi, A. de Meijere (Hrsg.), *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley, New York, **2002**.
- [23] M. Buback, T. Percovi_, S. Redlich, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *13*, 2375–2382.
- [24] [24a] C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, *11*, 3009–3013. – [24b] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5605–5614. – [24c] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 100–106. – [24d] A. Jutand, C. Amatore, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314–321.
- [25] E.-i. Negishi, M. Ay, T. Sugihara, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5471–5482.
- [26] H. Henniges, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1994**.
- [27] D. F. Detar, N. Luthra, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4505–4512.
- [28] M. Schelper, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen, **2000**.
- [29] L. van Boxtel, *Dissertation*, Universität Göttingen, **2001**.
- [30] [30a] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2121–2124. – [30b] T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 324–325. – [30c] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1133–1136. – [30d] R. Grigg, V. Loganathan, V. Santhakumar, V. Sridharan, A. Teasdale, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 687–690. – [30e] H. Bienayme, C. Yezeguelian, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3389–3396. – [30f] R. Yoneda,

- Y. Sakamoto, Y. Oketo, K. Minami, S. Harusawa, T. Kurihara, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3749–3752.
- [31] S. Bräse, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1995**.
- [32] H. Nüske, *Dissertation*, Universität Göttingen, **2000**. Vgl. auch Ref. [19].
- [33] M. von Seebach, A. de Meijere, R. Grigg, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3268–3275.
- [34] A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093.
- [35] [35a] H. Hopf, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 948. – [35b] H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Synthesis – Syntheses, Concepts, Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [36] M. Oki, *Top. Stereochem.* **1983**, *14*, 1–81.
- [37] [37a] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 98–122. – [37b] H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007–1019. – [37c] C. P. Dell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1998**, 3873–3905. – [37d] K. A. Jorgenson, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3702–3733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3558–3588. – [37e] V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 232–247. – [37f] J. Barluenga, A. Suarez-Sobrinio, L. A. Lopez, *Aldrichim. Acta* **1999**, *32*, 4–15. – [37g] A. Ichihara, H. Oikawa, *Curr. Org. Chem.* **1998**, *2*, 365–394.
- [38] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [39] R. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–854. – [30b] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, VCH, Weinheim, **1970**.
- [40] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57–64.
- [41] Dazu wird die entstehende Doppelbindung bromiert und anschließend eliminiert. Das entstehende Bicycloheptadien lagert dann thermisch zum Cycloheptatrien um.
- [42] Übersicht: D. Boger, C. E. Brotherton-Pleiss in *Advances in Cycloaddition Chemistry*, Vol 2., D.P. Curran (Hrsg.), JAI Press, **1990**, 147–219.
- [43] R. von Essen, *geplante Dissertation*, Universität Göttingen, **2004**.
- [44] R. Scheurich, *Dissertation*, Universität Göttingen, **2003**.

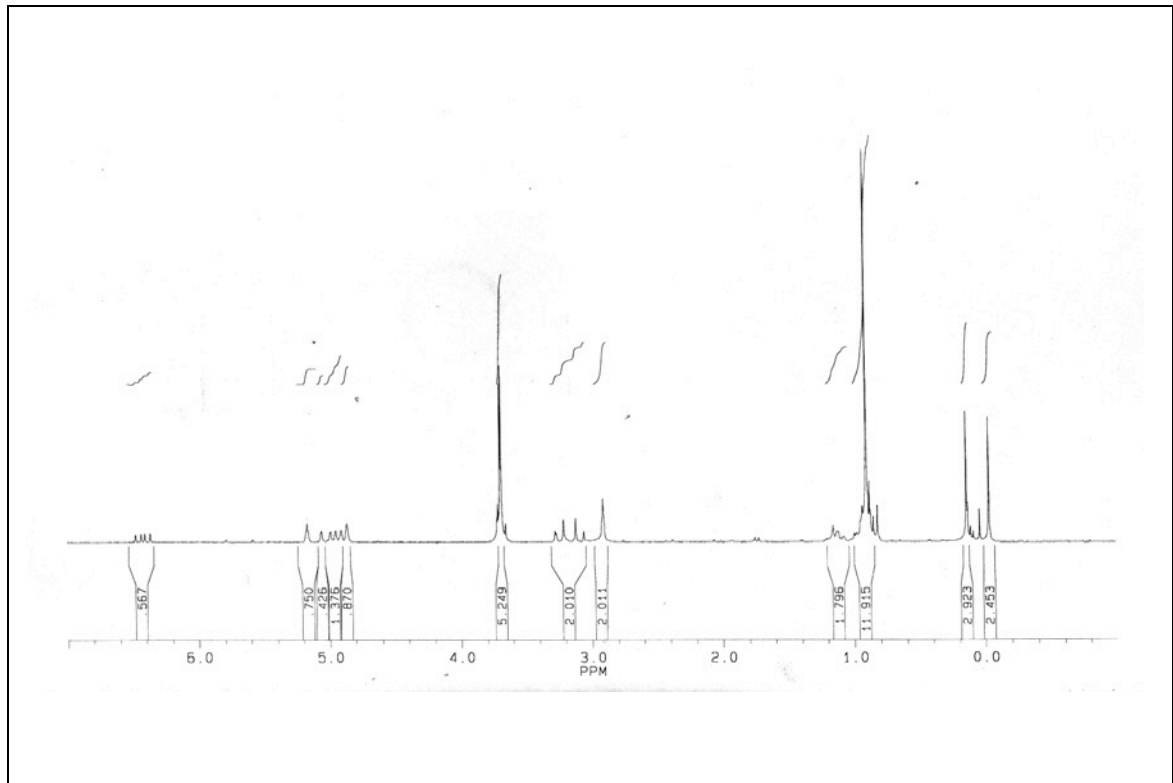
- [45] [45a] K. Alder, F. Pasher, A. Schmitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1943**, 76, 27. – [45b] K. Alder, H. v. Brachel, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 651, 141.
- [46] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 597–618.
- [47] D. L. Mattern, L. M. Stephenson, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3614.
- [48] A. Leach, K.N. Houk, *Chem. Comm.* **2002**, 1243–1255.
- [49] [49a] O. Achmatowicz, J. Szymoniak, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1228. – [49b] H. Kwart, M. Brechbiel, *J. Org. Chem.* **1982**, 45, 3353.
- [50] Übersichten in: [50a] L.A. Paquette, R.F. Drehner, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5105–5113. – [50b] C.J. Moody, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1982**, 30, 1–45. – [50c] S.M. Weinreb, R.R. Staib, *Tetrahedron* **1982**, 38, 3087–3120.
- [51] Hervorragende Übersicht in: W. Carruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, New York, **1990**.
- [52] Zur Synthese von 5,6-Dihydropyranderivaten unter Europiumkatalyse: [52a] M. Bednarski, S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3716–3717. – [52b] M. Bednarski, S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6968–6969. – [52c] S. Danishefsky, M. Barbacley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7761–7762.
- [53] [53a] H. J. Prins, *Chem. Weekblad* **1919**, 16, 1072–1073. – [53b] D. R. Adams, S. P. Bhatnagar, *Synthesis* **1977**, 661–672.
- [54] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [55] R.W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, **1972**.
- [56] Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, 1211–1214.
- [57] Zu Stabilitäten von Silylschutzgruppen siehe: T. W. Green, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd Ed, Wiley, New York, **1999**.
- [58] [58a] A. de Meijere, *Chemistry in Britain* **1987**, 23, 865–870. – [58b] U. Mißblitz, A. de Meijere in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* (Hrsg.: M. Regitz, M. Hanack), Vol. E19b/1, Thieme, Stuttgart, **1989**, S. 664–768 und 769–774. – [58c] A. de Meijere, L. Wessjohann, *Synlett* **1990**, 20–32. – [58d] A. de Meijere in *New Aspects of Organic Chemistry II*, Proceedings of the Fifth

- International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC 5) (Hrsg.: Z.-i. Yoshida, Y. Ohshiro), Kodansha, Tokyo, **1992**, S. 181–213. –
- [58e] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, L. P. Hadjiarapoglou, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 149–227.
- [59] S. Kohlstruk, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1992**.
- [60] S. Körbe, *Dissertation*, Universität Göttingen, **2001**.
- [61] Chlorester polymerisiert nicht wie analoge Acrylate, sondern unterläuft eine langsame „Kopf-an-Kopf“-Dimerisierung. Vgl. auch Ref. [77].
- [62] M. Anastasia, A. Fiecchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2125–2126.
- [63] Bicyclopropyliden lagert sich unter Pd-Einfluss zu Allylidencyclopropan um. Vgl. Ref. [19b].
- [64] Gleiches berichtet: C. Thies, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1999**.
- [65] [65a] V. Farina, V. Krishnamurty, W. J. Scott, *Org. React.* **1997**, 50, 1–65. – [65b] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508–524. – [65c] T. N. Mitchell in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 167–202.
- [66] J. M. Nuss, B. H. Levine, R. A. Rennels, M. M. Heravi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5243–5246.
- [67] K. Hosoi, K. Nozaki, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **2003**, 138–140.
- [68] [68a] O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1983**, 239–242. – [68b] O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1983**, 1525–1528.
- [69] Vgl. Ref. [12].
- [70] [70a] L. Haughton, J. M. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 3335–3349. – [70b] M. E. Krafft, Y.-Y. Cheung, C. A. Juliano-Capucio, *Synthesis* **2000**, 1020–1026.
- [71] Beispiele für Bildungen von neungliedrigen Ringsystemen: [71a] M. Morehead, R. Grubbs, *Chem. Comm.* **1998**, 275–276. – [71b] J.L. Mascarefias, A. Rumbo, L. Castedo, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 25, 8620–8621.

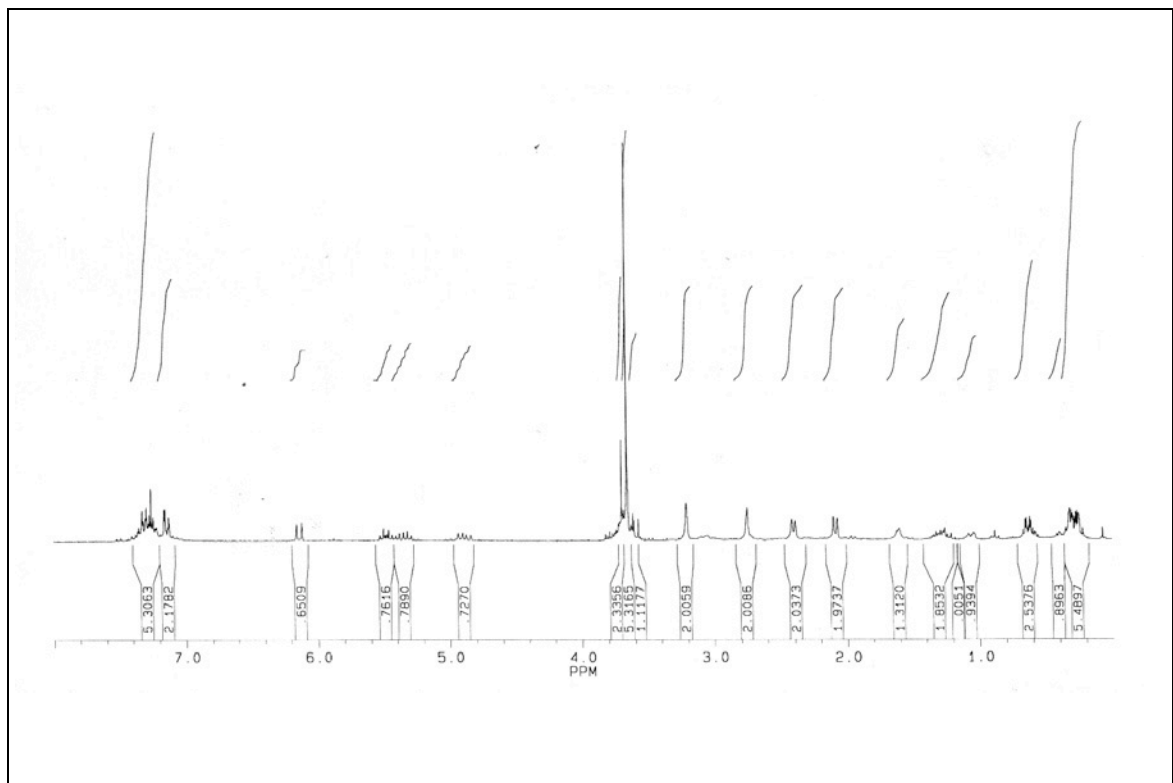
- [72] [72a] T. R. Gadek, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 801–802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 802–802. – [72b] M. Malacria, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5010–5012. – [72c] E. Dunach, R. L. Haltermann, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1664–1671.
- [73] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539–556.
- [74] F. Slowinski, C. Aubert, M. Malacria, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 378–386. Vgl. auch Ref. [77].
- [75] O. Buisine, C. Aubert, M. Malacria, *Synthesis* **2000**, 985–989.
- [76] D. Llerena, O. Buisine, C. Aubert, M. Malacria, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 9373–9392.
- [77] T. Heiner, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1998**.
- [78] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, New York, **1988**.
- [79] G. Fournet, G. Balme, J. J. Barieux, J. Gore, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 18, 5821–5832.
- [80] E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1564–1573.
- [81] E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4839–4831. Vgl. auch Ref. [80].
- [82] [82a] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 169–177. – [82b] Y. Wakatsuki, T. Kuramitsu, H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4549–4552.
- [83] E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1574–1583.
- [84] Dieser Effekt läßt sich vermutlich auf die schwache Acidität des Kieselgels zurückführen. Vgl. Ref. [72b].
- [85] S. Löhr, *Dissertation*, Universität Göttingen, **2000**.

F. Spektrenanhang

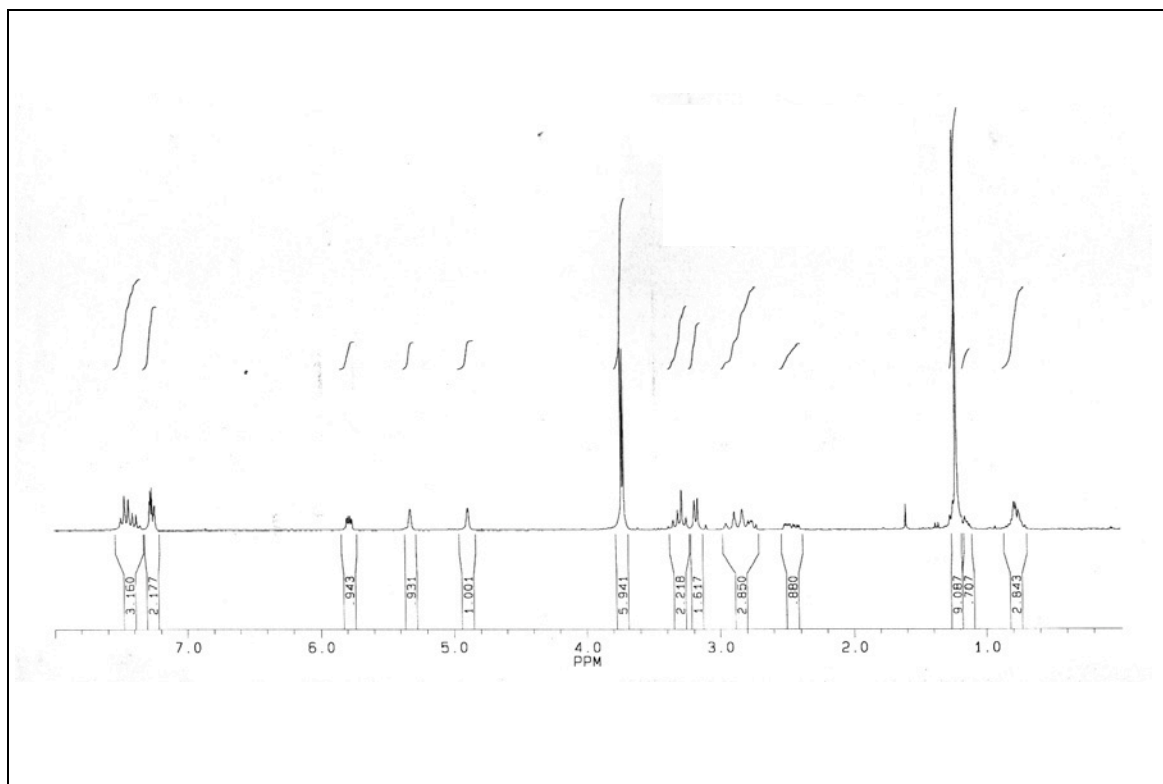
1. ^1H NMR-Spektren	194
2. ^{13}C NMR-Spektren	200

1. ^1H NMR-Spektren

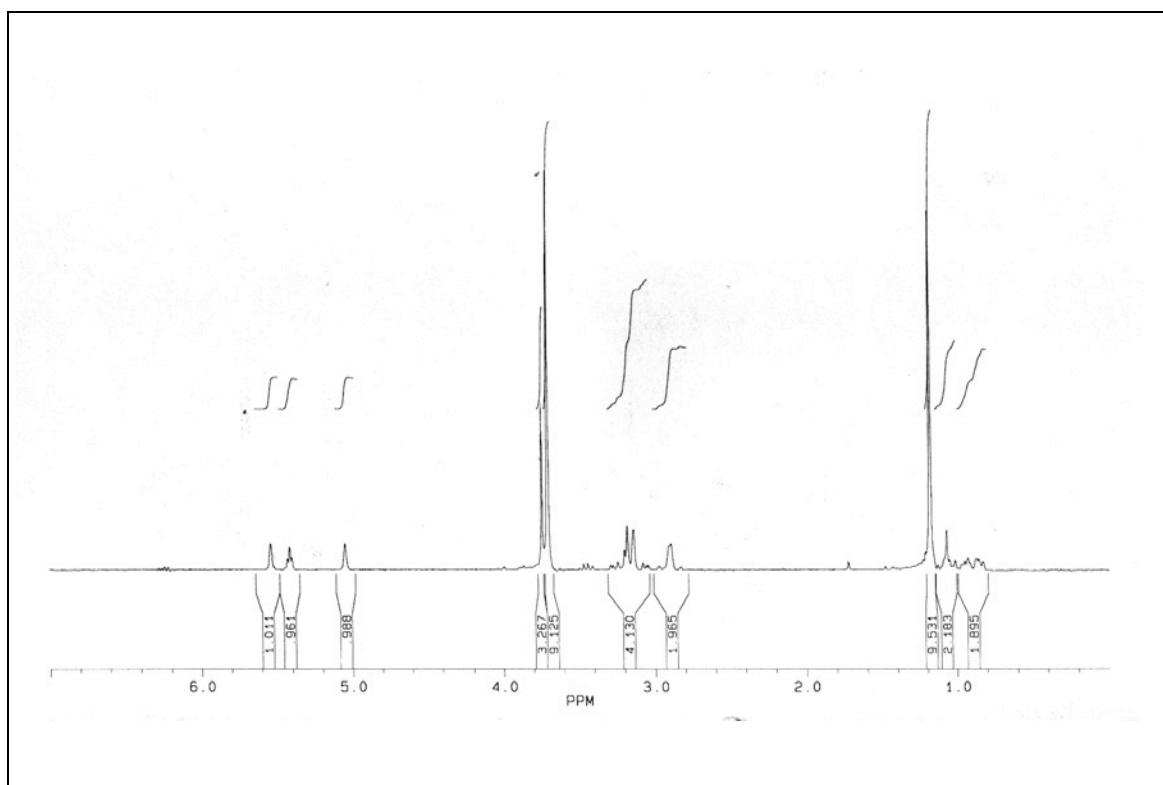
Dimethyl-3-{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenylden}-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat (35-TDBMS).



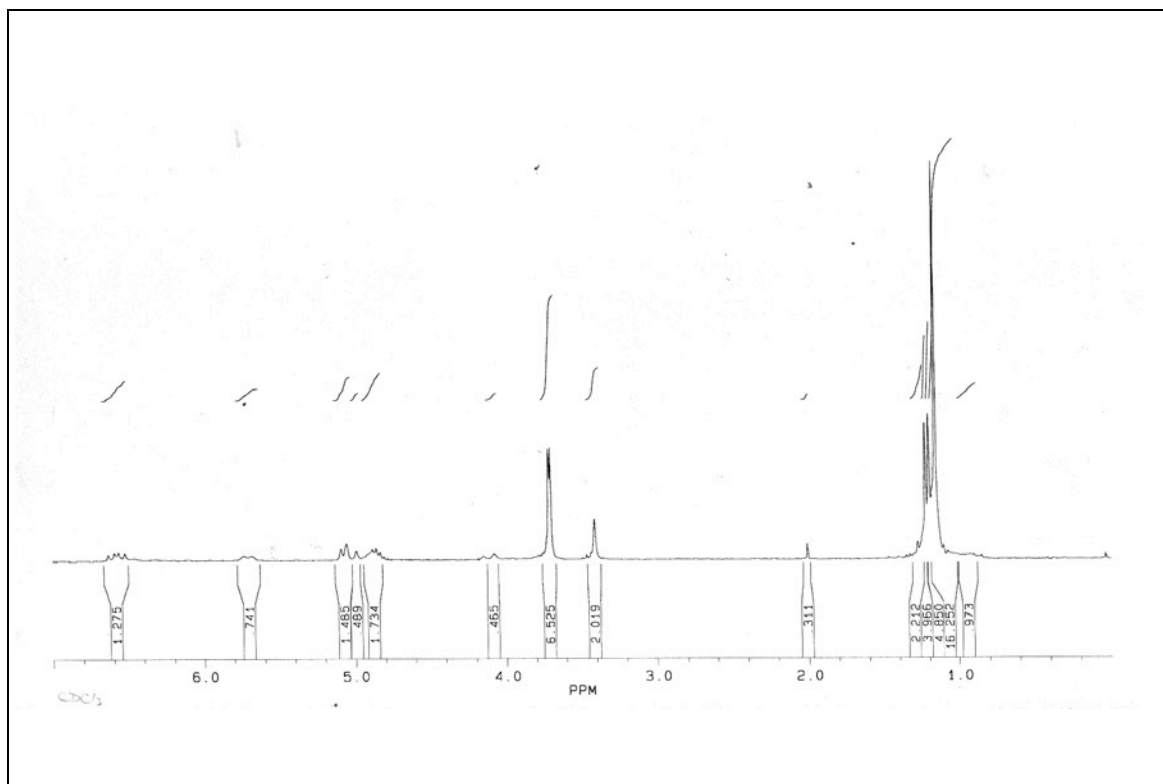
4-(E),8-(Z)-Spiro[cyclopropan-1,7'-(3'-cyclopropyl-2'-phenylbicyclo[9.3.0]tetradeca-1'(11'),2',4',8'-tetraen-13',13'-dicarbonsäuredimethylester)] (72).



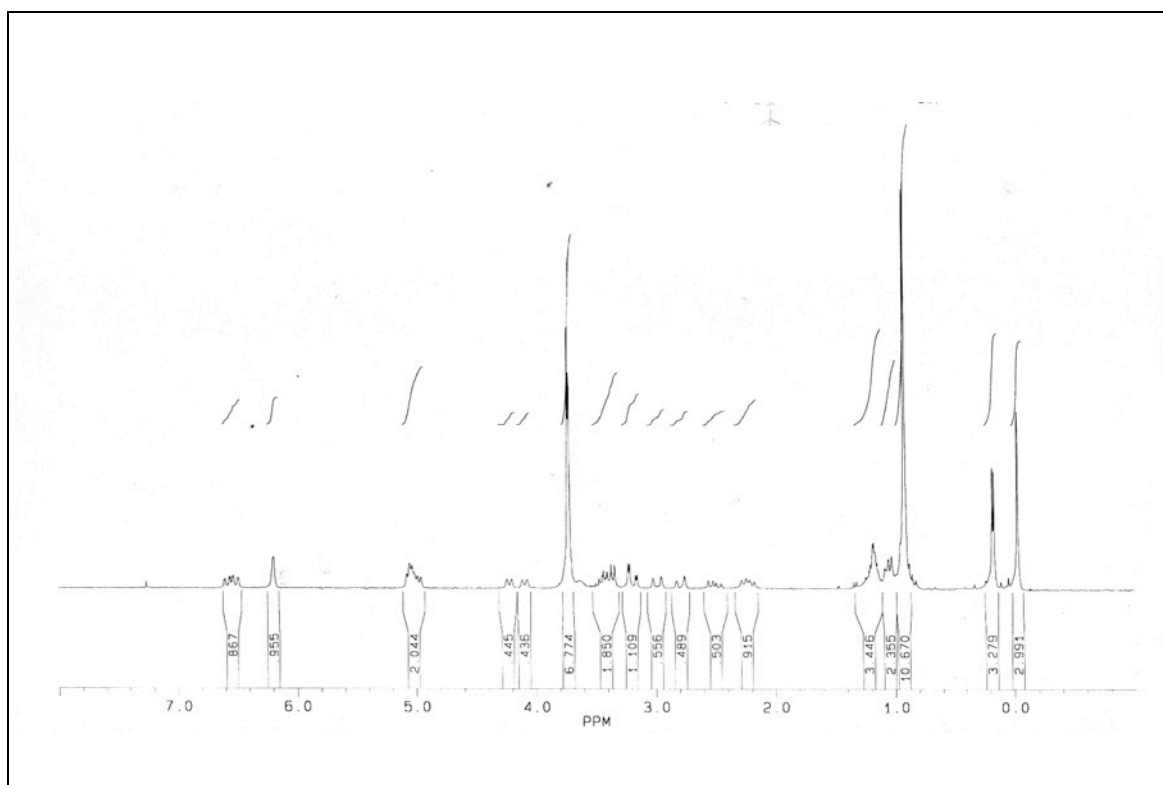
5'-{2'',2''-Dimethyl-1''-[2'''-methylen-4''',4'''-di(methyloxycarbonyl)cyclopentyliden]-propyl}-2'-phenyl-spiro(cyclopropan-1,5'-2',3',3a',4',7',7a'-hexahydro-1H-1',3'-isoindoldion) (**88-tBu**).



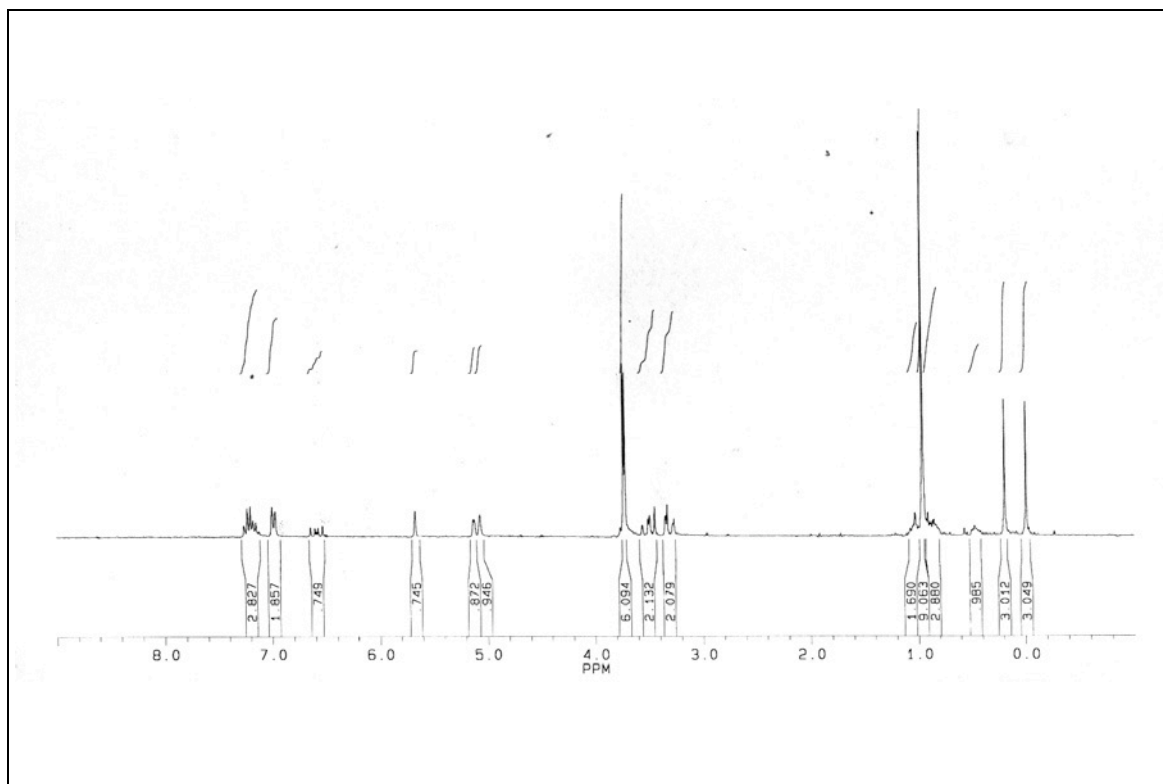
8-{2',2'-Dimethyl-1'-[2''-methylen-4'',4''-di(methyloxycarbonyl)cyclopentyliden]-propyl}spiro[2.5]octa-4,7-dien-4,5-dicarbonsäuredimethylester (**90-tBu**).



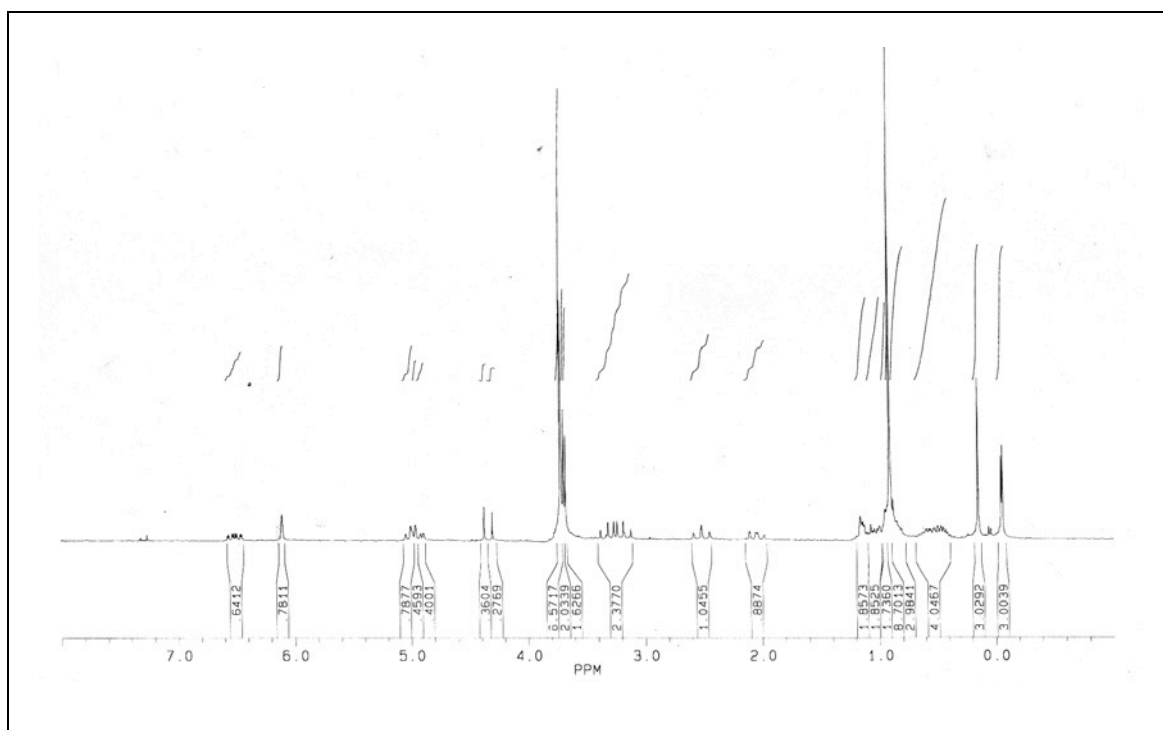
2-{5'-[(E)-1''-tert-Butyl-2''-cyclopropyliden-3''-butenyliden]-3',3'-di(methyloxycarbonyl)-1'-cyclopentenylnmethyl}hydrazindicarbonsäurediisopropylat (**102-tBu**).



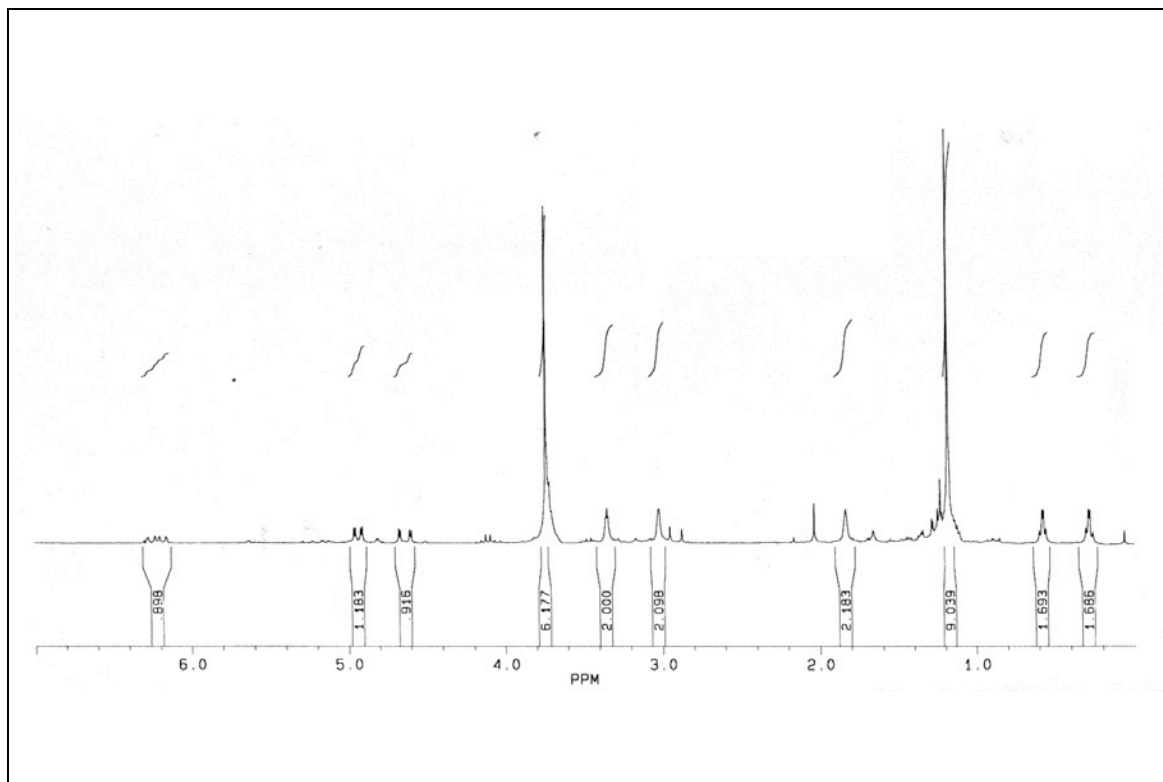
4-{(E)-1'-[tert-Butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-3-(3'',3'',3''-trichlor-2''-hydroxypropyl)-2-cyclopenten-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**114**).



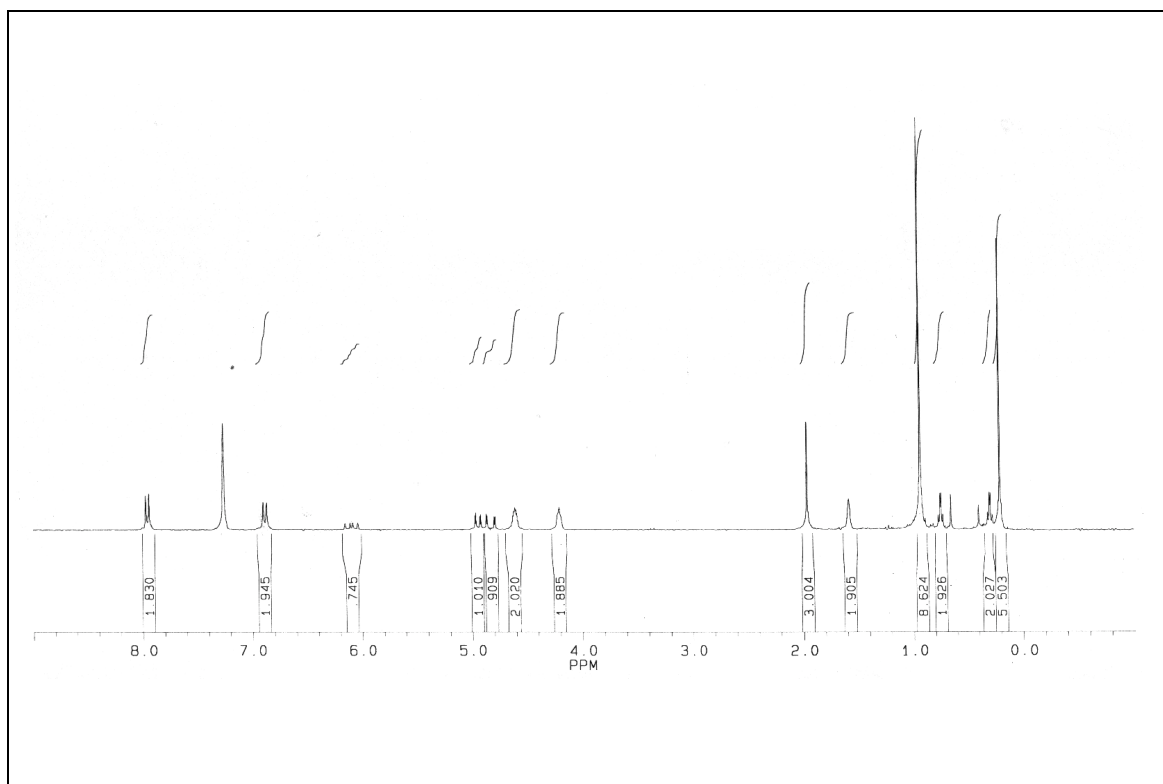
3-Benzyl-4-{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-2-cyclopenten-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**122**).



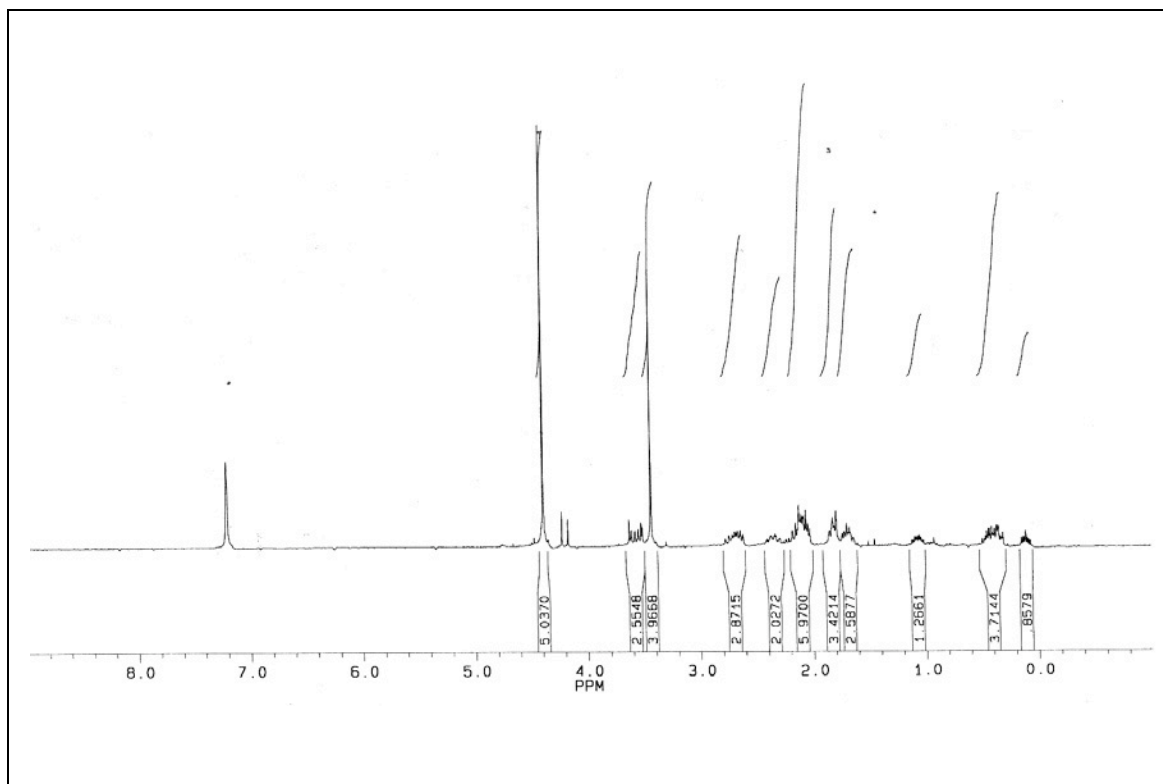
4-{(E)-1'-[tert-Butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-3-[1''-chlor-(methyloxycarbonyl)methylcyclopropylmethyl]-2-cyclopenten-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**127**).



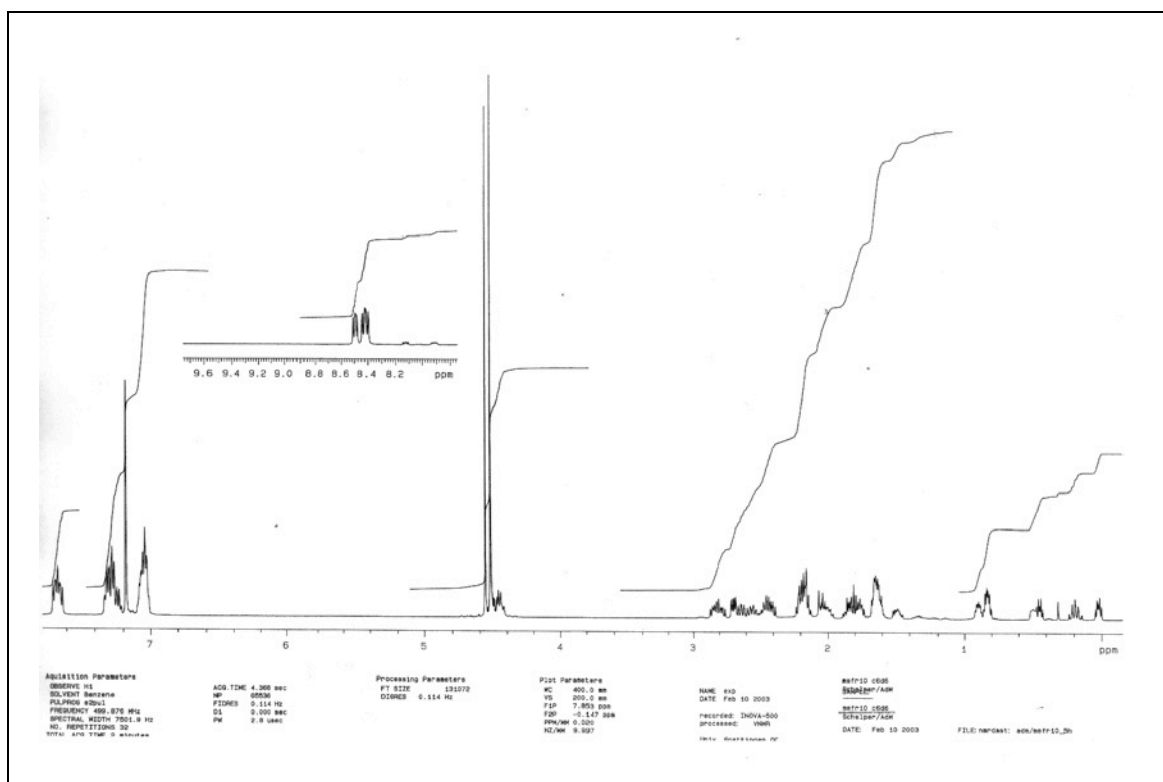
Spiro{cyclopropan-1,4'-[2'-(tert-butyl)-3'-vinylbicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien-8',8'-dicarbonsäuredimethylester]} (36-tBu).



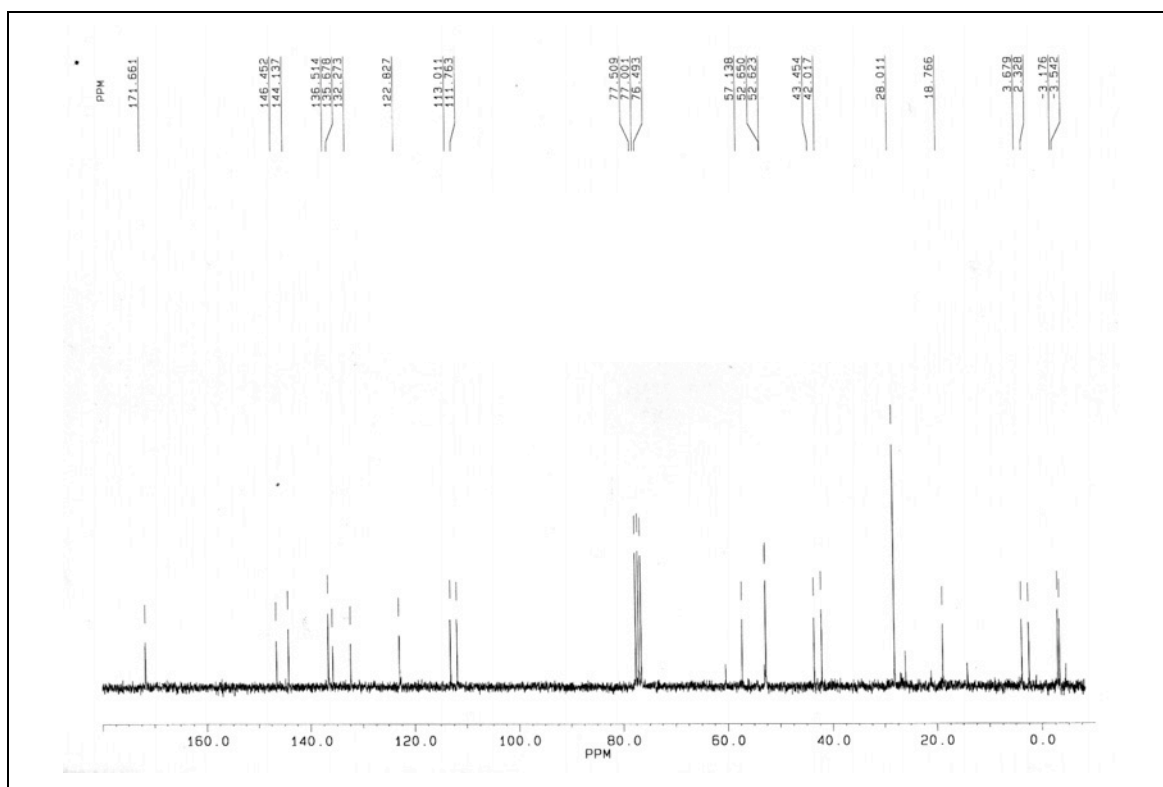
Spiro{cyclopropan-1,5'-[2'-(4''-methylphenylsulfonyl)-7'-(tert-butyl dimethylsilyl)-6'-vinyl-2',3',4',5'-tetrahydro-1H-isoindol]} (135-TBDMS).



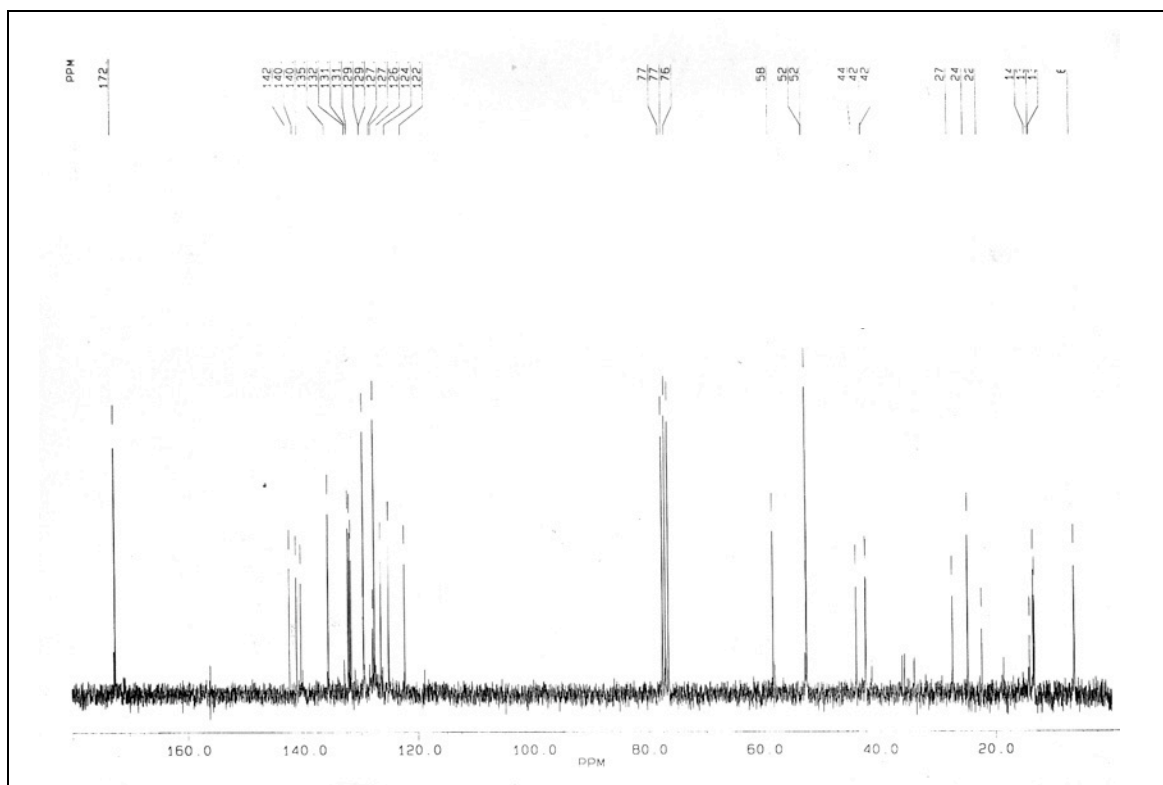
[1,2,6,7- η^4 -Spiro(cyclopropan-1,8'-tricyclo[7.3.0.0^{2,6}])dodeca-1',6'-dien-7'-carbonsäuremethylester)](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**187-CO₂Me**).



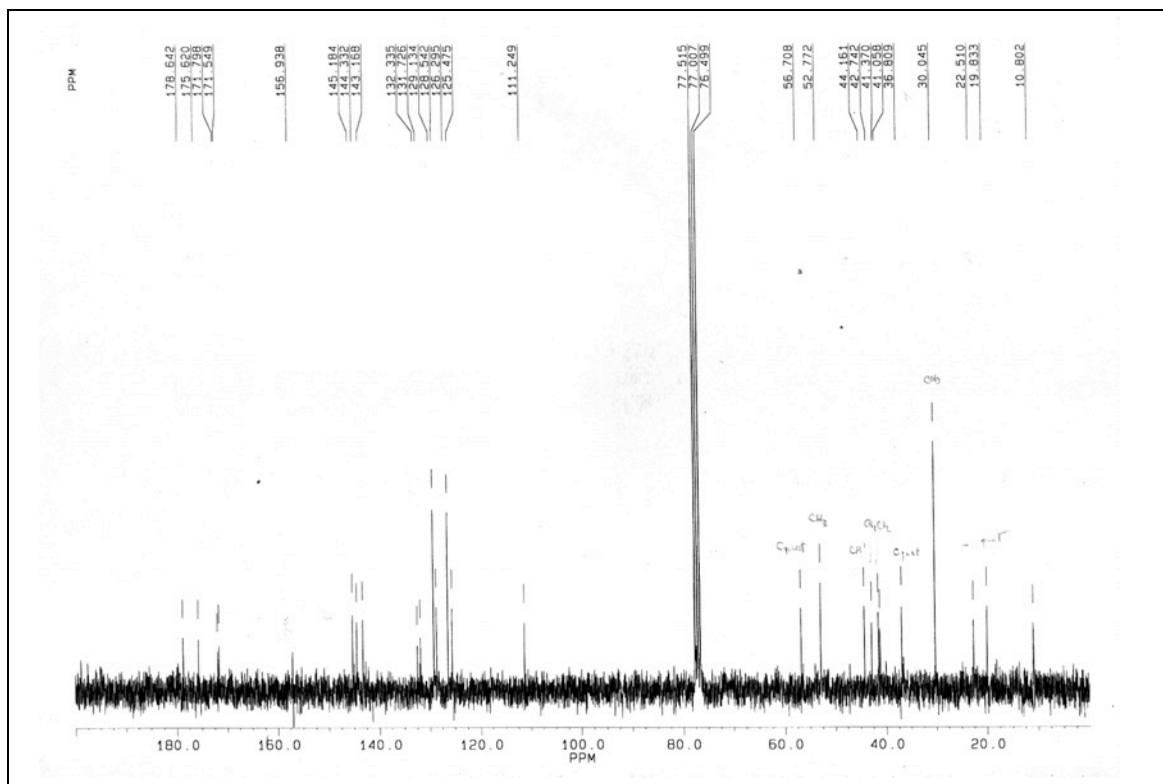
(1,2,6,7- η^4 -Spiro{cyclopropan-1,8'-tricyclo[7.3.0.0^{2,6}]}dodeca-1',6'-dien-7'-yl(diphenyl)phosphanoxid})(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**187-Phos**).

2. ^{13}C NMR-Spektren

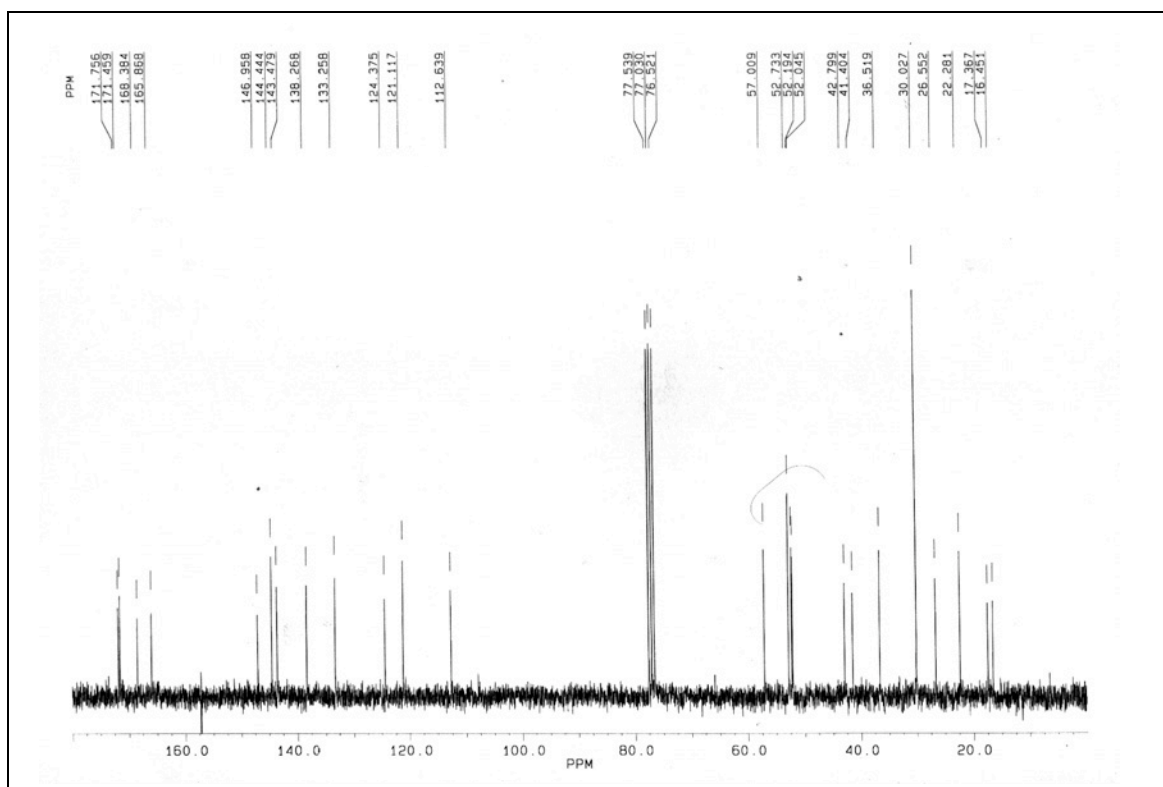
Dimethyl-3-{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-4-methylen-1,1-cyclopentandicarboxylat (35-TDBMS).



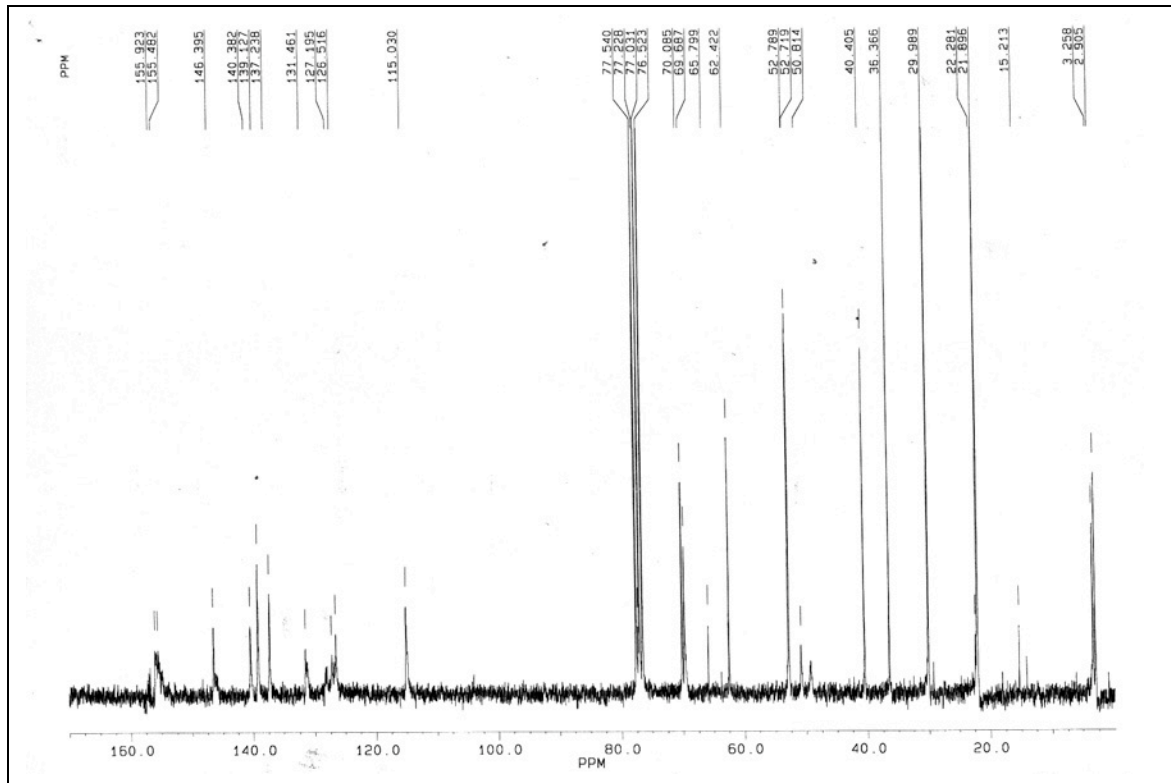
4-(E),8-(Z)-Spiro[cyclopropan-1,7'-(3'-cyclopropyl-2'-phenylbicyclo[9.3.0]tetradeca-1'(11'),2',4',8'-tetraen-13',13'-dicarbonsäuredimethylester)] (72).



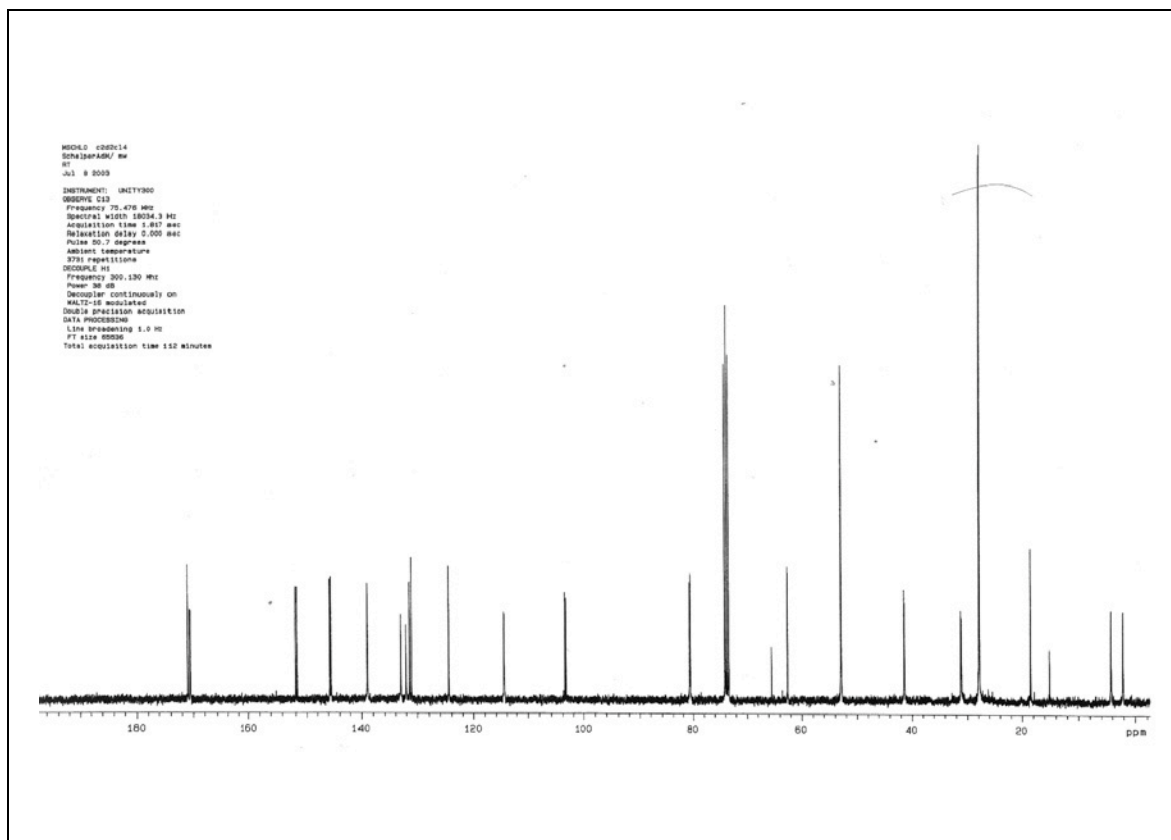
5'-{2'',2''-Dimethyl-1''-[2'''-methylen-4'',4''-di(methyloxycarbonyl)cyclopentyliden]-propyl}-2'-phenyl-spiro(cyclopropan-1,5'-2',3',3a',4',7',7a'-hexahydro-1H-1',3'-isoindoldion) (**88-tBu**).



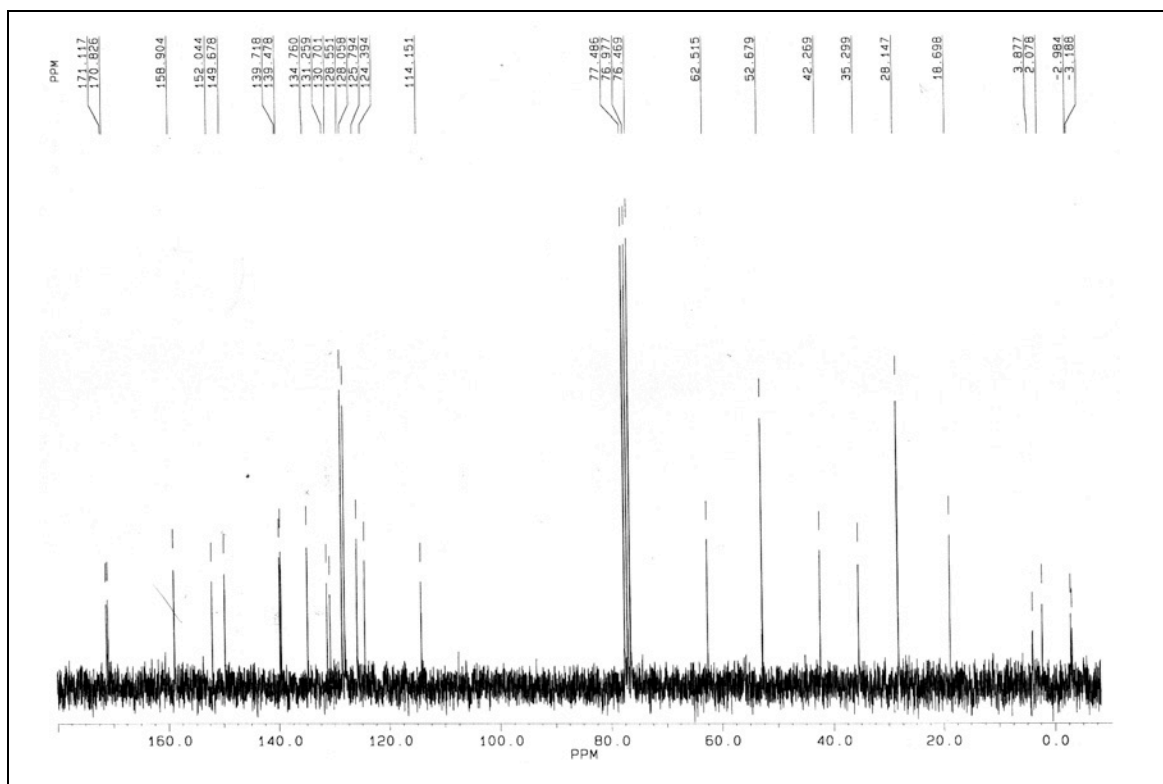
8-{2',2'-Dimethyl-1'-[2''-methylen-4'',4''-di(methyloxycarbonyl)cyclopentyliden]-propyl}spiro[2.5]octa-4,7-dien-4,5-dicarbonsäuredimethylester (**90-tBu**).



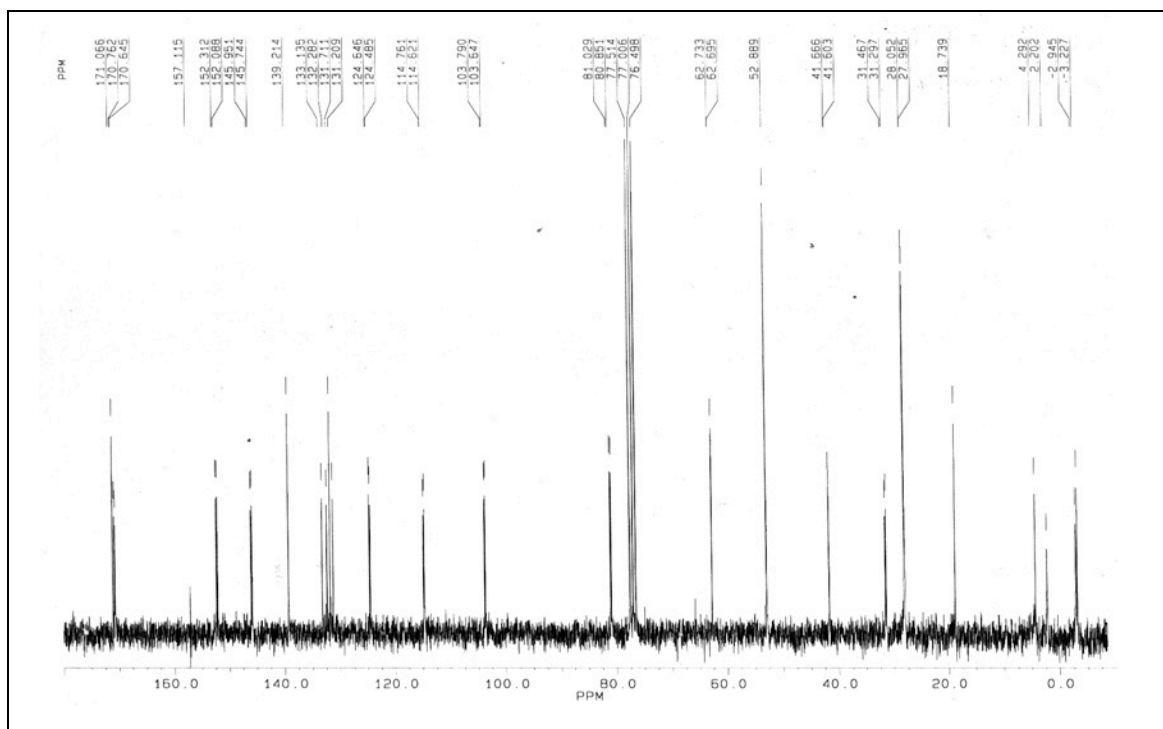
2-{5'-[(E)-1''-tert-Butyl-2''-cyclopropyliden-3''-butenyliden]-3',3'-di(methyloxycarbonyl)-1'-cyclopentenylmethyl}hydrazindicarbonsäurediisopropylat (**102-tBu**).



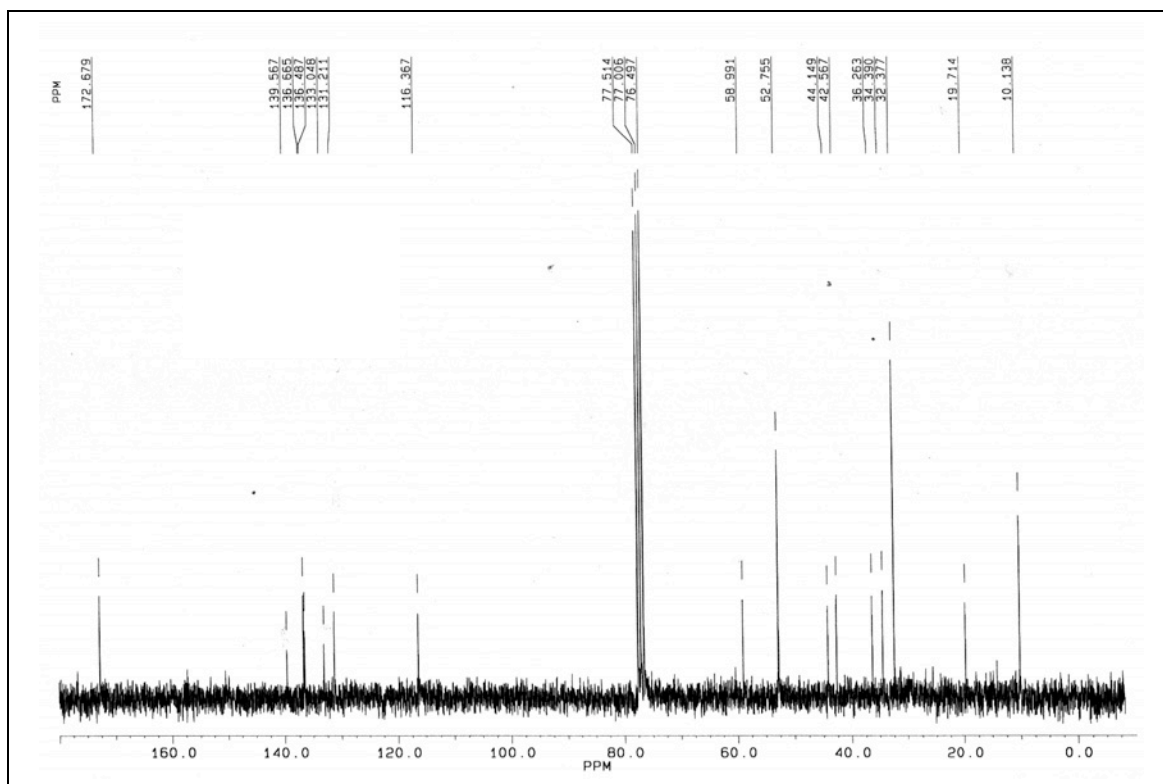
4-{(E)-1'-[tert-Butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-3-(3'',3'',3''-trichlor-2''-hydroxypropyl)-2-cyclopenten-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**114**).



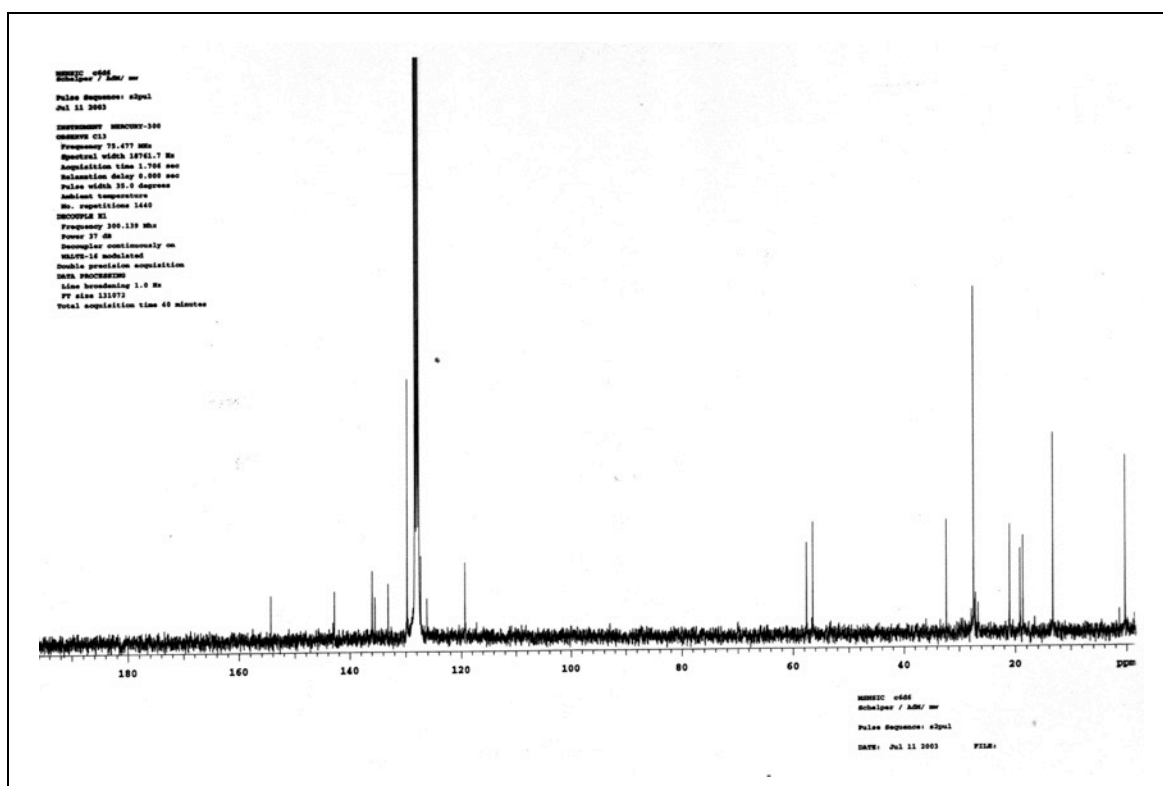
3-Benzyl-4-{(E)-1'-[tert-butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-2-cyclopenten-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**122**).



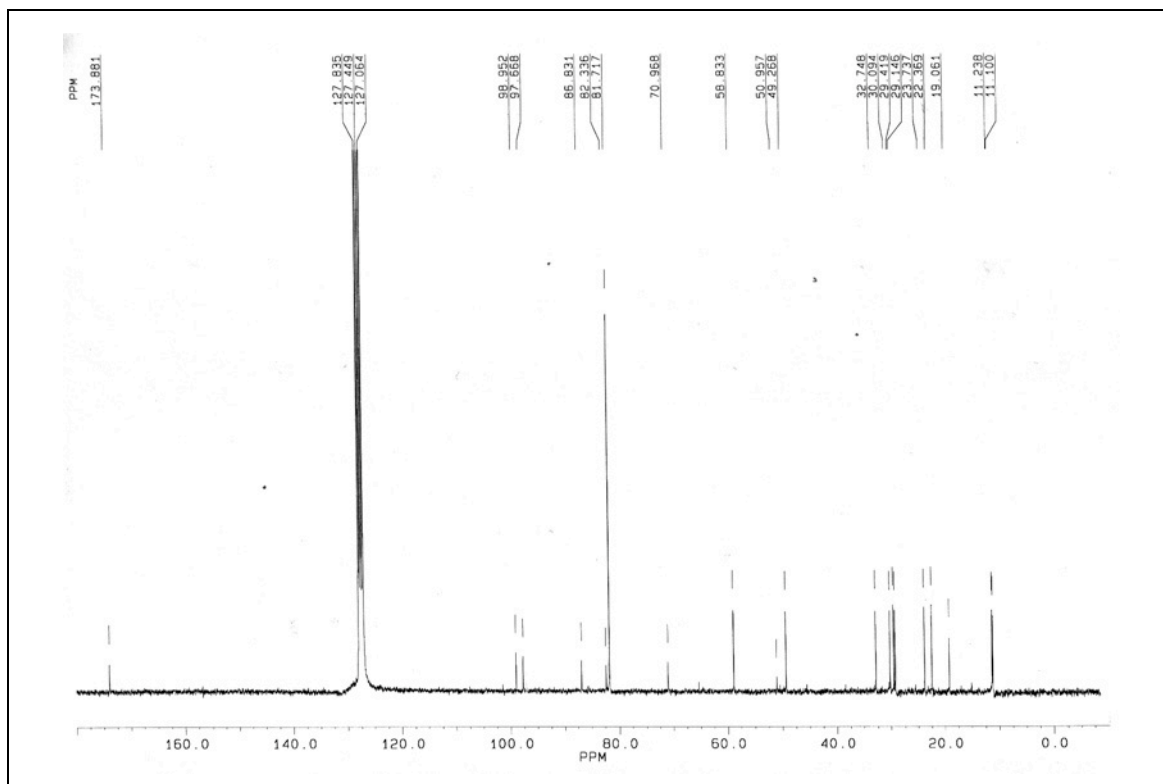
4-{(E)-1'-[tert-Butyl(dimethyl)silyl]-2'-cyclopropyliden-3'-butenyliden}-3-[1'-chlor-(methoxycarbonyl)methylcyclopropylmethyl]-2-cyclopenten-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**127**).



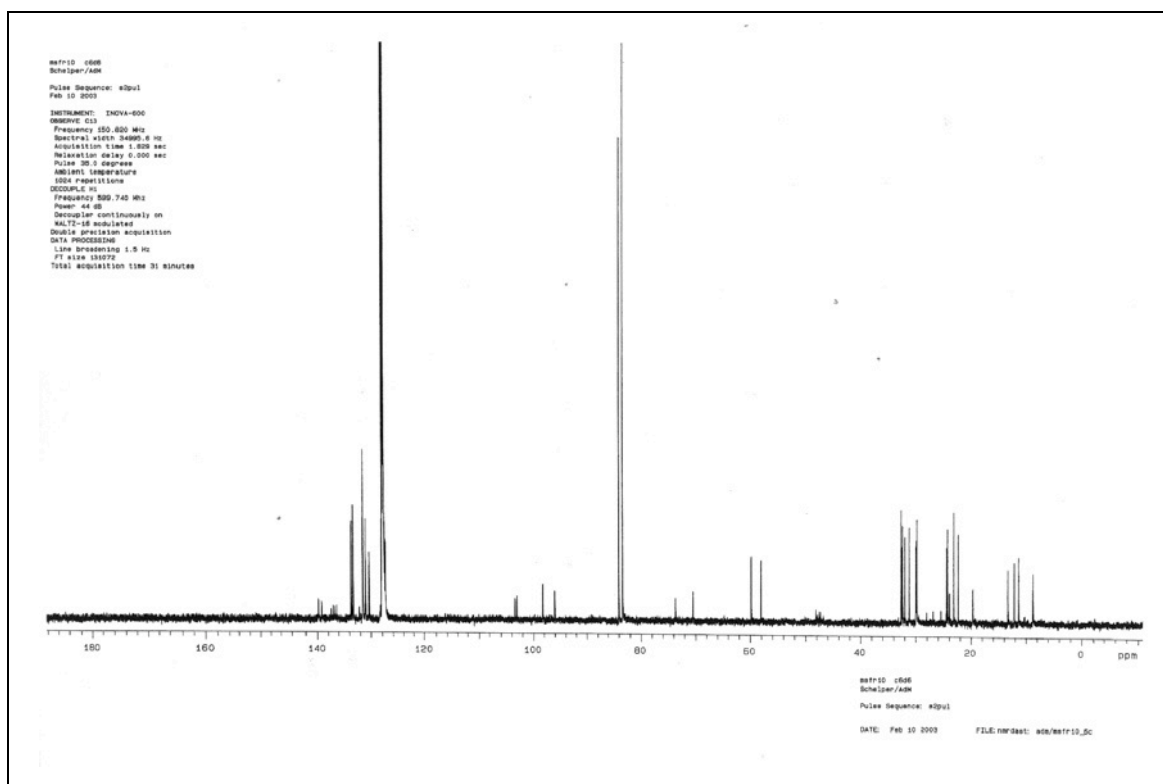
Spiro{cyclopropan-1,4'-[2'-(tert-butyl)-3'-vinylbicyclo[4.3.0]nona-1(6),2-dien-8',8'-dicarbonsäuredimethylester]} (**36-tBu**).



Spiro{cyclopropan-1,5'-[2'-(4''-methylphenylsulfonyl)-7'-(tert-butyl dimethylsilyl)-6'-vinyl-2',3',4',5'-tetrahydro-1H-isoindol]} (**135-TBDMS**).



*[1,2,6,7- η^4 -Spiro(cyclopropan-1,8'-tricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodeca-1',6'-dien-7'-carbonsäuremethylester)](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**187**-CO₂Me).*



*(1,2,6,7- η^4 -Spiro{cyclopropan-1,8'-tricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodeca-1',6'-dien-7'-yl}(diphenyl)phosphanoxid})(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**187**-Phos).*

G. Röntgenographische Daten

Table 1. Crystal data and structure refinement for Schelper1.

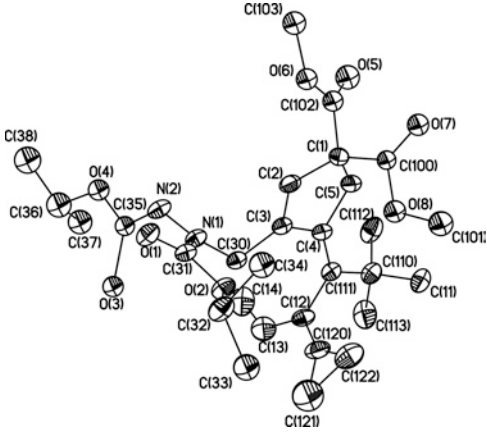
Identification code	Schelper1	
Empirical formula	$C_{30}H_{48}Cl_2N_2O_8$	
Formula weight	635.60	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	triclinic, P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.6450(17) Å	
	b = 12.605(3) Å	beta = 76.43(3) deg.
	c = 16.941(3) Å	gamma = 80.45(3) deg.
Volume	1733.5(6) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.218 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.234 mm ⁻¹	
F(000)	680	
Theta range for data collection	1.88 to 24.83 deg.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected / unique	10977 / 5603 [R(int) = 0.0372]	
Observed reflections	4026	
[I > 2σ(I)]		
Completeness to theta = 24.83	93.5%	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5603 / 0 / 361	
Goodness-of-fit on F ²	2.052	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1183, wR2 = 0.3068	
R indices (all data)	R1 = 0.1467, wR2 = 0.3191	
Extinction coefficient	0.080(15)	
Largest diff. peak and hole	0.703 and -0.550 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for Schelper1. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	0.2065 (4)	0.5451 (3)	0.0331 (2)	0.0509 (9)
O(2)	0.2456 (3)	0.4476 (3)	0.1579 (2)	0.0469 (8)
N(1)	-0.0009 (4)	0.4841 (3)	0.1354 (2)	0.0410 (9)
N(2)	-0.1132 (4)	0.5425 (4)	0.0901 (2)	0.0513 (10)
C(1)	-0.0849 (8)	0.1463 (4)	0.1866 (3)	0.0617 (15)
C(2)	-0.0416 (6)	0.2615 (4)	0.1641 (3)	0.0490 (12)
C(3)	-0.0931 (5)	0.3142 (4)	0.2273 (2)	0.0394 (10)
C(4)	-0.1808 (5)	0.2437 (4)	0.3008 (3)	0.0430 (11)
C(5)	-0.2076 (7)	0.1458 (5)	0.2695 (3)	0.0615 (15)
C(10')	0.0908 (13)	0.0698 (8)	0.1973 (6)	0.042 (2)
C(111)	-0.2238 (5)	0.2601 (4)	0.3800 (3)	0.0437 (11)
C(11)	-0.1959 (7)	0.0803 (5)	0.4780 (3)	0.0649 (14)
C(11')	0.3069 (16)	0.0327 (12)	0.2645 (8)	0.065 (3)
C(12)	-0.1686 (6)	0.3542 (4)	0.4007 (3)	0.0509 (12)
C(12')	-0.1879 (15)	0.1201 (9)	0.1260 (6)	0.042 (2)
C(13)	-0.2720 (8)	0.4553 (6)	0.4078 (3)	0.0717 (16)
C(13')	-0.1641 (13)	0.1314 (8)	-0.0168 (6)	0.045 (2)
C(14)	-0.4159 (8)	0.4884 (6)	0.3880 (4)	0.085 (2)
C(30)	-0.0633 (5)	0.4302 (4)	0.2209 (2)	0.0401 (10)
C(31)	0.1563 (5)	0.4975 (4)	0.1028 (3)	0.0401 (10)
C(32)	0.4190 (5)	0.4488 (5)	0.1315 (3)	0.0525 (12)
C(33)	0.4868 (13)	0.4425 (10)	0.2043 (7)	0.061 (3)
C(33A)	0.4410 (15)	0.5577 (11)	0.1505 (8)	0.074 (3)
C(34)	0.4772 (12)	0.3404 (9)	0.0966 (7)	0.057 (2)
C(34A)	0.4970 (15)	0.3543 (11)	0.1858 (8)	0.071 (3)
C(35)	-0.1809 (14)	0.6334 (10)	0.0956 (6)	0.045 (3)
C(35A)	-0.1434 (12)	0.6605 (9)	0.0976 (6)	0.038 (2)
C(36)	-0.3765 (16)	0.7758 (12)	0.0465 (8)	0.077 (3)
C(36A)	-0.2958 (13)	0.8299 (10)	0.0519 (7)	0.062 (3)
C(37)	-0.5127 (15)	0.7707 (12)	0.1229 (8)	0.078 (3)
C(37A)	-0.4249 (16)	0.8384 (12)	0.1267 (8)	0.077 (3)
C(38)	-0.4331 (18)	0.8057 (13)	-0.0343 (9)	0.090 (4)
C(38A)	-0.3499 (17)	0.8831 (12)	-0.0277 (8)	0.081 (3)
C(100)	0.0294 (13)	0.0549 (8)	0.2051 (5)	0.038 (2)
C(101)	0.2544 (15)	-0.0002 (11)	0.2717 (7)	0.060 (3)
C(102)	-0.1210 (15)	0.1156 (9)	0.1161 (7)	0.047 (3)
C(103)	-0.0779 (15)	0.1304 (9)	-0.0306 (7)	0.056 (3)
C(110)	-0.3141 (6)	0.1803 (5)	0.4532 (3)	0.0541 (13)
C(112)	-0.4594 (7)	0.1460 (6)	0.4328 (4)	0.0786 (19)
C(113)	-0.3770 (9)	0.2324 (6)	0.5296 (4)	0.086 (2)
C(120)	-0.0168 (7)	0.3420 (5)	0.4125 (3)	0.0638 (15)
C(121)	0.1192 (10)	0.3886 (8)	0.4217 (6)	0.112 (3)
C(122)	0.1327 (8)	0.2751 (7)	0.4026 (5)	0.0847 (19)

	x	y	z	U (eq)
O (6)	-0.0317 (9)	0.1479 (6)	0.0411 (4)	0.0476 (17)
O (5)	-0.2368 (12)	0.0688 (8)	0.1273 (5)	0.068 (2)
O (7)	0.0541 (9)	-0.0311 (6)	0.1817 (4)	0.0492 (16)
O (8)	0.1163 (10)	0.0767 (7)	0.2555 (5)	0.051 (2)
O (3)	-0.0888 (9)	0.6976 (6)	0.1425 (4)	0.0493 (18)
O (4)	-0.2860 (8)	0.6674 (6)	0.0457 (4)	0.0531 (16)
O (6A)	-0.1032 (9)	0.1490 (5)	0.0504 (4)	0.0428 (16)
O (5A)	-0.3092 (10)	0.0827 (6)	0.1402 (5)	0.0531 (18)
O (3A)	-0.1539 (11)	0.6847 (7)	0.1433 (5)	0.059 (2)
O (4A)	-0.2425 (7)	0.7145 (6)	0.0471 (4)	0.0431 (14)
O (7A)	0.1331 (11)	-0.0145 (7)	0.1694 (5)	0.064 (2)
O (8A)	0.1650 (9)	0.1009 (6)	0.2433 (4)	0.0476 (19)
C (1L)	0.0488 (13)	0.2517 (9)	0.7101 (7)	0.128 (3)
C1 (1)	0.1610 (9)	0.1832 (5)	0.6292 (4)	0.0795 (14)
C1 (2)	-0.1320 (14)	0.3444 (12)	0.6720 (9)	0.155 (4)
C1 (1A)	0.2193 (13)	0.2036 (9)	0.6470 (7)	0.148 (3)
C1 (2A)	-0.1327 (13)	0.2840 (11)	0.6605 (7)	0.156 (4)
C1 (1B)	-0.1153 (16)	0.3132 (13)	0.7154 (10)	0.177 (5)
C1 (2B)	0.0839 (13)	0.1757 (7)	0.6322 (5)	0.126 (3)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for Schelper1.

O (1) - C (31)	120.8 (5)
O (2) - C (31)	133.0 (5)
O (2) - C (32)	146.1 (5)
N (1) - C (31)	136.4 (5)
N (1) - N (2)	138.7 (5)
N (1) - C (30)	146.7 (5)
N (2) - C (35)	121.0 (12)
N (2) - C (35A)	149.6 (12)
C (1) - C (100)	141.6 (11)
C (1) - C (102)	145.0 (11)
C (1) - C (2)	150.0 (8)
C (1) - C (5)	154.8 (8)
C (1) - C (12')	162.4 (12)
C (1) - C (10')	168.3 (12)
C (2) - C (3)	133.9 (6)
C (3) - C (4)	147.6 (6)
C (3) - C (30)	150.2 (6)
C (4) - C (111)	136.1 (6)
C (4) - C (5)	152.2 (6)
C (10') - O (7A)	122.9 (12)
C (10') - O (8A)	127.8 (13)
C (111) - C (12)	148.8 (7)
C (111) - C (110)	154.5 (7)

C (11) -C (110)	152.9 (8)
C (11') -O (8A)	144.4 (14)
C (12) -C (120)	135.2 (7)
C (12) -C (13)	144.3 (8)
C (12') -O (5A)	117.2 (15)
C (12') -O (6A)	131.9 (13)
C (13) -C (14)	133.9 (9)
C (13') -O (6A)	143.6 (11)
C (32) -C (33)	146.6 (11)
C (32) -C (34A)	149.7 (14)
C (32) -C (33A)	153.1 (13)
C (32) -C (34)	157.4 (12)
C (35) -O (4)	133.6 (13)
C (35) -O (3)	165.2 (14)
C (35A) -O (3A)	87.7 (10)
C (35A) -O (4A)	134.6 (12)
C (36) -O (4)	145.8 (15)
C (36) -C (38)	150.6 (19)
C (36) -C (37)	152.9 (17)
C (36A) -O (4A)	146.5 (13)
C (36A) -C (37A)	149.1 (17)
C (36A) -C (38A)	150.4 (17)
C (100) -O (7)	120.8 (11)
C (100) -O (8)	135.9 (12)
C (101) -O (8)	144.5 (14)
C (102) -O (5)	120.0 (15)
C (102) -O (6)	133.4 (13)
C (103) -O (6)	143.7 (12)
C (110) -C (112)	152.9 (7)
C (110) -C (113)	153.1 (8)
C (120) -C (122)	141.8 (9)
C (120) -C (121)	145.2 (10)
C (121) -C (122)	151.8 (12)
C (1L) -Cl (1B)	149.3 (16)
C (1L) -Cl (1A)	171.7 (15)
C (1L) -Cl (2B)	174.8 (14)
C (1L) -Cl (1)	179.3 (12)
C (1L) -Cl (2A)	189.3 (16)
C (1L) -Cl (2)	193.4 (17)
C (31) -O (2) -C (32)	117.3 (3)
C (31) -N (1) -N (2)	117.5 (4)
C (31) -N (1) -C (30)	124.8 (3)
N (2) -N (1) -C (30)	116.6 (3)
C (35) -N (2) -N (1)	125.8 (6)
C (35) -N (2) -C (35A)	18.6 (6)
N (1) -N (2) -C (35A)	111.3 (5)
C (100) -C (1) -C (102)	97.0 (7)
C (100) -C (1) -C (2)	121.5 (6)
C (102) -C (1) -C (2)	110.7 (6)
C (100) -C (1) -C (5)	103.8 (5)
C (102) -C (1) -C (5)	122.5 (7)
C (2) -C (1) -C (5)	102.6 (4)
C (100) -C (1) -C (12')	109.3 (6)
C (102) -C (1) -C (12')	20.0 (5)
C (2) -C (1) -C (12')	113.8 (5)
C (5) -C (1) -C (12')	103.3 (6)
C (100) -C (1) -C (10')	18.7 (5)
C (102) -C (1) -C (10')	103.1 (7)
C (2) -C (1) -C (10')	103.0 (5)
C (5) -C (1) -C (10')	113.5 (5)
C (12') -C (1) -C (10')	119.6 (6)

C (3) -C (2) -C (1)	112.2 (4)
C (2) -C (3) -C (4)	111.1 (4)
C (2) -C (3) -C (30)	122.6 (4)
C (4) -C (3) -C (30)	126.3 (3)
C (111) -C (4) -C (3)	127.9 (4)
C (111) -C (4) -C (5)	127.1 (4)
C (3) -C (4) -C (5)	105.0 (4)
C (4) -C (5) -C (1)	105.2 (4)
O (7A) -C (10') -O (8A)	124.0 (10)
O (7A) -C (10') -C (1)	121.4 (9)
O (8A) -C (10') -C (1)	114.2 (7)
C (4) -C (111) -C (12)	119.1 (4)
C (4) -C (111) -C (110)	124.0 (4)
C (12) -C (111) -C (110)	116.6 (4)
C (120) -C (12) -C (13)	120.6 (5)
C (120) -C (12) -C (111)	117.7 (5)
C (13) -C (12) -C (111)	121.7 (5)
O (5A) -C (12') -O (6A)	123.4 (9)
O (5A) -C (12') -C (1)	131.6 (9)
O (6A) -C (12') -C (1)	104.9 (9)
C (14) -C (13) -C (12)	129.4 (6)
N (1) -C (30) -C (3)	112.4 (3)
O (1) -C (31) -O (2)	125.3 (4)
O (1) -C (31) -N (1)	124.6 (4)
O (2) -C (31) -N (1)	110.1 (4)
O (2) -C (32) -C (33)	108.8 (5)
O (2) -C (32) -C (34A)	107.7 (6)
C (33) -C (32) -C (34A)	48.1 (6)
O (2) -C (32) -C (33A)	101.8 (6)
C (33) -C (32) -C (33A)	63.1 (7)
C (34A) -C (32) -C (33A)	110.3 (8)
O (2) -C (32) -C (34)	103.5 (5)
C (33) -C (32) -C (34)	109.7 (7)
C (34A) -C (32) -C (34)	63.3 (7)
C (33A) -C (32) -C (34)	154.6 (7)
N (2) -C (35) -O (4)	112.2 (10)
N (2) -C (35) -O (3)	111.9 (8)
O (4) -C (35) -O (3)	133.5 (10)
O (3A) -C (35A) -O (4A)	115.4 (11)
O (3A) -C (35A) -N (2)	125.7 (11)
O (4A) -C (35A) -N (2)	108.5 (9)
O (4) -C (36) -C (38)	104.2 (11)
O (4) -C (36) -C (37)	109.9 (10)
C (38) -C (36) -C (37)	113.7 (11)
O (4A) -C (36A) -C (37A)	110.5 (9)
O (4A) -C (36A) -C (38A)	106.1 (9)
C (37A) -C (36A) -C (38A)	112.8 (10)
O (7) -C (100) -O (8)	122.0 (9)
O (7) -C (100) -C (1)	128.6 (9)
O (8) -C (100) -C (1)	109.4 (7)
O (5) -C (102) -O (6)	123.1 (10)
O (5) -C (102) -C (1)	118.1 (10)
O (6) -C (102) -C (1)	118.6 (9)
C (112) -C (110) -C (11)	111.1 (5)
C (112) -C (110) -C (113)	106.6 (5)
C (11) -C (110) -C (113)	106.7 (5)
C (112) -C (110) -C (111)	112.5 (4)
C (11) -C (110) -C (111)	108.3 (4)
C (113) -C (110) -C (111)	111.5 (5)
C (12) -C (120) -C (122)	144.0 (6)
C (12) -C (120) -C (121)	150.4 (7)

C (122) -C (120) -C (121)	63.9 (5)
C (120) -C (121) -C (122)	57.0 (5)
C (120) -C (122) -C (121)	59.2 (5)
C (102) -O (6) -C (103)	119.3 (9)
C (100) -O (8) -C (101)	117.6 (8)
C (35) -O (4) -C (36)	117.9 (9)
C (12') -O (6A) -C (13')	117.2 (8)
C (35A) -O (4A) -C (36A)	115.8 (8)
C (10') -O (8A) -C (11')	118.3 (9)
Cl (1B) -C (1L) -Cl (1A)	146.7 (10)
Cl (1B) -C (1L) -Cl (2B)	108.7 (9)
Cl (1A) -C (1L) -Cl (2B)	46.5 (5)
Cl (1B) -C (1L) -Cl (1)	127.5 (9)
Cl (1A) -C (1L) -Cl (1)	24.5 (4)
Cl (2B) -C (1L) -Cl (1)	22.0 (3)
Cl (1B) -C (1L) -Cl (2A)	36.5 (7)
Cl (1A) -C (1L) -Cl (2A)	113.3 (8)
Cl (2B) -C (1L) -Cl (2A)	72.4 (7)
Cl (1) -C (1L) -Cl (2A)	91.3 (7)
Cl (1B) -C (1L) -Cl (2)	21.9 (7)
Cl (1A) -C (1L) -Cl (2)	125.1 (8)
Cl (2B) -C (1L) -Cl (2)	93.5 (7)
Cl (1) -C (1L) -Cl (2)	108.7 (7)
Cl (2A) -C (1L) -Cl (2)	25.0 (5)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for Schelper1. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O (1)	0.0472 (18)	0.066 (2)	0.0381 (17)	-0.0005 (15)	-0.0121 (14)	-0.0112 (15)
O (2)	0.0361 (15)	0.067 (2)	0.0378 (16)	-0.0058 (14)	-0.0107 (12)	-0.0074 (14)
N (1)	0.0345 (18)	0.054 (3)	0.0358 (18)	-0.0100 (16)	-0.0121 (14)	-0.0007 (16)
N (2)	0.048 (2)	0.070 (3)	0.039 (2)	-0.0128 (19)	-0.0185 (16)	0.0005 (19)
C (1)	0.106 (4)	0.042 (3)	0.044 (3)	-0.016 (2)	-0.029 (3)	0.001 (3)
C (2)	0.056 (3)	0.054 (3)	0.042 (2)	-0.018 (2)	-0.023 (2)	0.009 (2)
C (3)	0.036 (2)	0.049 (3)	0.035 (2)	-0.0145 (19)	-0.0107 (17)	0.0035 (18)
C (4)	0.044 (2)	0.052 (3)	0.037 (2)	-0.014 (2)	-0.0135 (18)	-0.005 (2)
C (5)	0.099 (4)	0.052 (3)	0.044 (3)	-0.008 (2)	-0.028 (3)	-0.020 (3)
C (111)	0.038 (2)	0.053 (3)	0.038 (2)	-0.010 (2)	-0.0079 (18)	-0.0011 (19)
C (11)	0.070 (3)	0.065 (4)	0.053 (3)	0.001 (3)	-0.018 (3)	0.001 (3)
C (12)	0.056 (3)	0.069 (4)	0.031 (2)	-0.021 (2)	-0.0071 (19)	-0.004 (2)
C (13)	0.077 (4)	0.079 (4)	0.053 (3)	-0.025 (3)	0.005 (3)	-0.003 (3)
C (14)	0.092 (5)	0.082 (5)	0.059 (3)	-0.016 (3)	0.018 (3)	0.010 (4)
C (30)	0.039 (2)	0.049 (3)	0.034 (2)	-0.0118 (19)	-0.0087 (17)	-0.0014 (18)
C (31)	0.040 (2)	0.049 (3)	0.036 (2)	-0.012 (2)	-0.0130 (18)	-0.0036 (19)
C (32)	0.031 (2)	0.073 (4)	0.051 (3)	-0.004 (2)	-0.0128 (19)	-0.004 (2)
C (110)	0.047 (3)	0.065 (4)	0.045 (3)	-0.006 (2)	-0.007 (2)	-0.002 (2)
C (112)	0.058 (3)	0.092 (5)	0.080 (4)	0.018 (3)	-0.025 (3)	-0.024 (3)
C (113)	0.104 (5)	0.078 (5)	0.053 (3)	-0.009 (3)	0.019 (3)	-0.005 (4)
C (120)	0.073 (4)	0.086 (4)	0.042 (3)	-0.009 (3)	-0.020 (2)	-0.029 (3)
C (122)	0.070 (4)	0.105 (6)	0.085 (4)	-0.015 (4)	-0.036 (3)	-0.002 (4)

Danksagungen

Für den wissenschaftlichen Unterricht an den Universitäten Göttingen, UCD Dublin, Paris VI und NTU Taipei danke ich u. a. den Herren Professoren und Dozenten, C. Aubert (Paris), R. Brückner, P. Guiry (Dublin), G. F. Kahl, H. Laatsch, T.-Y. Luh (Taipei), A. de Meijere, M. Malacria (Paris), E. Puschmann, H. W. Roesky, C. Schneider, G. M. Sheldrick, L.-F. Tietze, J. Troe und A. Zeeck.

Herrn Dr. H. Frauendorf und Frau G. Udvarnoki danke ich für die Aufnahme der Massenspektren und ihrem freundlichen Interesse an diesbezüglichen Problemen. Herrn F. Hambloch danke ich für die zügige Durchführung der Elementaranalysen und Herrn R. Machinek und C. Zolke für die schnelle Messung von NMR-Spektren und für ihr stets offenes Ohr für spektroskopische Probleme. Herrn D. Vidovic danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse.

Für das sorgfältige Korrekturlesen und die Unterstützung während der „heißen Phase“ dieser Arbeit möchte ich Regina von Essen und besonders Stefan Redlich danken.

Meinen Praktikanten danke ich für die Zusammenarbeit in den vergangenen Jahren und für die Herstellung so mancher Chemikalie. Den Gaststudenten Abbey, Alberto, Bahaa, und besonders Mariona, die ich während meiner Dissertation betreuen durfte, danke ich ebenfalls für ihre Arbeit, aber auch für viele schöne Stunden jenseits der Chemie.

Für die freundliche Aufnahme und die Unterstützung während meines Forschungsaufenthaltes in Paris möchte ich mich bei Prof. Dr. Max Malacria und Dr. Corinne Aubert herzlich bedanken. Dem Arbeitskreis und besonders dem „Freitag-Abend-Dart-Team“ mit Claude, Gaëlle, Fred und Marc sei für die nette Zeit gedankt. Für die Zeit außerhalb der Laborzeiten und die Freundschaft während meiner Parisbesuche danke ich Sandrine und Maxime.

Prof. Dr. Tien-Yau Luh möchte ich für die Möglichkeit danken, in seinem Labor an der NTU Taiwan zu forschen und dem DAAD sowie dem NSC Taiwan für die finanzielle Unterstützung. Für die Zeit innerhalb und außerhalb des Labors und den vielen Spaß während an der „Völkerverständigung“ danke ich Abbey, Klein-Chen, Murty, Swen, Zhang und besonders Sudhakar und Liu alias „Otto“.

Der Besetzung des Labors P112, Regina von Essen und Stefan Redlich, möchte ich für die wirklich schöne Zeit der letzten dreieinhalb Jahre danken. Ohne Euch wäre es nie so weit gekommen !!! Dank auch an die assoziierten Mitglieder aus Labor 308, Björn, Mario, Michael und Stefan und dem Rest der Abteilung für das unkomplizierte Miteinander. Herrn Dr. Sergei Kozhushkov danke ich für ein immer offenes Ohr in chemischen Fragen und die Bereitstellung so mancher Chemikalie. Dem „technical staff“ Karsten R., Stefan B. und Daniel F. danke ich für die meistens umgehend gewährte Unterstützung in vielen Bereichen, ebenso Frau Keil-Knepel. Meinem Vertrauensdozenten, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Spieckermann, danke ich ebenfalls für seine Unterstützung während meiner Promotion.

Den mittlerweile in der Diaspora lebenden Mitgliedern des Kochzirkels der Abteilung, Sandra, Baldur, Jörch, Steffi und Melanie, danke ich für so manches anregende Mahl und die Erkenntnis, das der Nachtisch manchmal nicht Bestandteil des Menüs sein sollte.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die mich immer und in jeder Hinsicht unterstützt haben und ohne die dieses Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Lebenslauf

Ich wurde am 28. August 1975 als erstes Kind des Beamten Karl-Otto Schelper und Monika Schelper, geb. Kleinkauf, in Göttingen geboren.

Von Oktober 1982 bis Juli 1986 besuchte ich die Heinrich-Gruppe-Grundschule in Rosdorf und von September 1986 bis Juli 1988 die Anne-Frank-Orientierungsstufe in Rosdorf. Im September 1988 wechselte ich auf das Felix-Klein-Gymnasium in Göttingen, an dem ich am 8. Mai 1995 die allgemeine Hochschulreife erlangte.

Von Januar 1993 bis Juli 2000 verpflichtete ich mich als freiwilliger Helfer im Katastrophenschutz, zunächst bei der ABC-Melde- und Auswertestelle (AMASt) und nach deren Auflösung bei der Fernmeldezentrale des Stabes (FmZt Stab HVB).

Zum Wintersemester 1995/1996 begann ich das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen und legte dort im Oktober 1997 das Vordiplom ab. Zum 1. Januar 1996 wurde ich in die Studierendenförderung der Studienstiftung des deutschen Volkes aufgenommen.

Von Januar 1999 bis April 1999 absolvierte ich einen Teil des Hauptstudiums am University College Dublin (Irland) im Arbeitskreis von Dr. P. Guiry. Dies wurde mir durch ein Teilstipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (SOKRATES-Programm) ermöglicht.

In Anschluss daran fertigte ich im Arbeitskreis von Prof. Dr. Armin de Meijere meine Diplomarbeit mit dem Titel „Palladium-katalysierte Oligocyclisierungen“ an. Am 5. Mai 2000 wurde mir der akademische Titel „Diplom-Chemiker“ zuerkannt. Seitdem arbeite ich an meiner Dissertation mit dem Titel „Neue Übergangsmetall-vermittelte Reaktionen zum effizienten Aufbau cyclopropanhaltiger Oligocyclen“ im selben Arbeitskreis.

Von März 2000 bis Juni 2001 führte mich ein Forschungsaufenthalt an die Universität Paris VI (Frankreich), wo ich unter der Anleitung von Prof. Dr. Max Malacria einen Teil meiner Dissertation anfertigte. Vom Oktober 2000 bis Januar 2001 arbeitete ich im Rahmen eines projektbezogenen Personenaustausch-Programmes mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Tien-Yau Luh an der National Taiwan University in Taipei (Taiwan). Dies wurde mir durch Forschungsgelder des DAAD/NSC (Taiwan) ermöglicht.

Von Juni 2000 bis April 2001 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft beim Sonderforschungsbereich 416 der Universität Göttingen angestellt. Im Anschluss daran erhielt ich von April 2001 bis September 2003 ein Promotionsstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes. Seitdem bin ich im wieder im Sonderforschungsbereich 416 beschäftigt. Während meiner Promotion war ich für die Ausbildung von Studenten im Organisch-Chemischen Fortgeschrittenpraktikum sowie für die Betreuung von Gaststudenten verantwortlich.

Von November bis Dezember 2002 nahm ich erfolgreich an einem Kurs zur allgemeinen Pharmakologie und Toxikologie teil.