

**Design und Synthese neuer flüssigkristalliner Substanzen mit  
zentraler Bicyclo[3.1.0]hexaneinheit**

Dissertation

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

vorgelegt von

Rainer Langer  
aus Püttlingen

Göttingen 2003

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Armin de Meijere in der Zeit vom Mai 2000 bis zum Mai 2003 angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Armin de Meijere für die Überlassung der interessanten Themenstellung, Herrn Prof. Dr. Dietrich Demus für die kreative Zusammenarbeit bei dem Design der hier beschriebenen neuen Substanzklassen, Herrn Dr. Sergei I. Kozhushkov und Herrn Dr. Andrei Leonov für die unermüdliche Diskussion synthetischer Probleme und dem L.C. Research Center der Firma Chisso Petrochemical Corporation unter der Leitung von Dr. Kazutoshi Miyazawa für die Überlassung von Bausteinen zur Flüssigkristallsynthese, die finanzielle Unterstützung beim Kauf von Katalysatoren und Reagenzien und die Patentierung der neuen Bicyclo[3.1.0]hexane.

Ref: Prof. Dr. A. de Meijere

Korr: Prof. Dr. H. Laatsch

*Meinen Eltern.*

## Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung .....	3
Zielsetzung .....	12
B. Hauptteil .....	13
1. Allgemeine Vorüberlegungen .....	13
2. Synthese der Diester .....	15
2.1 Retrosynthese .....	15
2.2 Darstellung der Ausgangsmaterialien .....	17
2.3 Synthese der Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäurediester .....	20
2.4 Diskussion der Eigenschaften von <i>exo,exo</i> -Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4- <i>n</i> -pentylphenyl)ester .....	22
3. Synthesewege für 3,6-disubstituierte Bicyclo[3.1.0]hexanderivate als Mittelstück .....	24
4. Retrosynthetische Überlegungen zu Bicyclo[3.1.0]hexanderivaten .....	27
4.1 Die Synthese von 2-Oxo-6-phenyl-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan .....	28
4.2 Synthese von 6-(4-Bromphenyl)-2-oxo-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan .....	32
4.3 Versuche zur Ringschlussreaktion von 2-Hydroxymethyl-3-phenylcyclopropylmethanol .....	34
5. Synthese 4-substituierter Cyclopentene .....	36
5.1 Retrosynthetische Überlegungen zu 4-substituierten Cyclopentenderivaten .....	36
5.2 Palladium-katalysierte Aryl-Cyclopentenyl-Kreuzkupplung .....	37
5.2 Cuprat-katalysierte Alkyl-Cyclopentenyl-Kreuzkupplung .....	40
5.3 Synthese von 4-Cyclohexylcyclopenten .....	43
5.3.1 Vorüberlegungen und synthetische Ansätze .....	43
5.3.2 Versuche zur Synthese von Cyclohexylcyclopentenylderivaten aus $\delta$ -Valerolacton .....	45
5.3.3 Cyanacetamidkondensation mit nachfolgender Michael-Addition .....	47
5.3.4 Synthese eines 3-Alkyl-1,5-diylbismagnesiumbromids mit nachfolgender Additionsreaktion .....	47
6. Synthese und Addition von Carbenoiden an 4-substituierte Cyclopentenderivate .....	50
6.1 Die Erzeugung von Chlorcarbenen aus Cycloalkylmethanol- oder Benlaldehydderivaten .....	51
6.2 Synthese von Diazomethanderivaten aus <i>N</i> -Nitrosoharnstoffderivaten .....	52
6.3 Synthese von Phenyldiazomethanderivaten aus Tosylhydrazonen .....	54
7. Konvergente Synthese neuer flüssigkristalliner Substanzen mit zentraler Bicyclo[3.1.0]hexan-Einheit .....	55
7.1 Vorüberlegungen .....	55
7.2 Die Erzeugung und Versuche zur Addition von Chlorcarbenen .....	56
7.3 Katalysierte Additionen von Phenyldiazomethanderivaten .....	58
7.3.1 Allgemeine Vorüberlegungen über geeignete Katalysatoren .....	58
7.3.2 Katalysierte Additionen von Aryldiazomethanderivaten an 4-Alkylcyclopentene .....	59
7.4 Photochemische Spaltung von Aryldiazomethanderivaten .....	62
7.5 Addition von <i>tert</i> -Butyldiazoacetat mit nachfolgender Homologisierung .....	63
C. Diskussion der Ergebnisse: Synthetische Resultate und physikalische Eigenschaften der Produkte .....	67
1. Neue Bausteine zur Synthese flüssigkristalliner Substanzen .....	67
2. Eigenschaften der neuen Substanzen mit zentraler Bicyclo[3.1.0]hexan-Einheit .....	69
D. Zusammenfassung .....	72

E. Experimenteller Teil .....	73
1. Allgemeines.....	73
2. Darstellung der Verbindungen .....	74
2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	74
2.2 Beschreibung der Synthesen .....	77
F. Spektrenanhang.....	105
1. <sup>1</sup> H-NMR-Spektren.....	105
2. <sup>13</sup> C-NMR-Spektren.....	119
3. Differential Scanning Calometry (DSC) .....	127
4. Röntgen-Strukturanalysen.....	131
4.1. <i>exo,exo</i> -Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4- <i>n</i> -pentylphenyl)ester (35a).....	131
4.2. 3-{[4-( <i>trans</i> -4- <i>n</i> -Pentyl)cyclohexyl]-phenyl}bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester 162a .....	139
4.3. <i>exo,exo</i> -3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester 162b .....	146
4.4. <i>endo,exo</i> -6-(4-Cyanophenyl)-3- <i>n</i> -pentylbicyclo[3.1.0]hexan 155b .....	153
4.5 <i>exo,exo</i> -6-(4-Cyanophenyl)-3- <i>n</i> -pentylbicyclo[3.1.0]hexan 155a.....	161
G. Literaturverzeichnis.....	169

## A. Einleitung

In unserem informationsbasierten Zeitalter wird die Verbreitung und Anzeige von Informationen zunehmend wichtiger. Man benötigt Geräte zur Darstellung dieser Informationen. An diese Geräte werden einige Anforderungen gestellt: Sie sollen eine möglichst hohe Informationsdichte aufweisen, langlebig sein, einen niedrigen Energieverbrauch haben, und Informationen schnell übermitteln.

Wegen all dieser Anforderungen verdrängen die neuen flüssigkristallbasierte Anzeigetechniken die konventionellen Kathodenstrahlröhren zunehmend. Die wichtigsten Nachteile wie hoher Energieverbrauch und eine Belastung des Betrachters durch Röntgenstrahlung konnten durch diese neuen Techniken behoben werden.

Bekanntermaßen geht die Entdeckung der Flüssigkristalle zurück auf den Prager Botaniker Freidrich Reinitzer<sup>[1]</sup>, der das Phänomen des doppelten Schmelzpunkts von Cholesterinbenzoat beobachtete. Als er das dem deutschen Physiker Lehmann mitteilte, stellte dieser fest, dass bei der Dunkelfeldmikroskopie der Mesophase Brechungsphänomene zu beobachten sind<sup>[2]</sup>. Während der nächsten 80 Jahre war die Entdeckung und Erforschung von ausschließlich akademischem Interesse. Im Jahr 1968 berichtete Heilmeyer et al. über den Dynamic scattering effect (DS) aufgrund der elektrooptischen Eigenschaften der Flüssigkristalle, was eine mögliche technische Anwendung des Phänomens in Aussicht stellte<sup>[3]</sup>. Seit dieser Zeit wurden viele flüssigkristalline Substanzen synthetisiert und in Liquid Crystal Displays (LCDs), der derzeitigen, und vermutlich zukünftigen Hauptanwendung, eingesetzt. Seit einigen Jahren sind Flüssigkristallbildschirme wegen ihrer geringen Bautiefe und ihrer Ökonomie für viele Anwendungen wie etwa für Fernseher, Notebooks und Videobeamer interessant geworden.

Die Mesophase von Flüssigkristallen ist definiert als ein Zustand, in dem der Ordnungsgrad der Moleküle höher ist, als in einer Flüssigkeit, aber niedriger als in einem Kristall. Wenn eine Substanz diese Eigenschaft besitzt, weist sie flüssigkristalline Eigenschaften auf. Dabei existiert keine Fixierung der Moleküle an einem definierten Ort, wie in Kristallen, aber eine Ordnung hinsichtlich der Ausrichtung der Moleküle (Director). Eine bestimmte Mesophase ist über einen stoffspezifischen Temperaturbereich stabil, abhängig vom Ordnungsgrad der Moleküle. Die verschiedenen Phasen flüssigkristalliner Substanzen sind in viele Klassen unterteilt. Die wichtigsten darunter sind die nematische Phase (N) und die smektische Phase

(smC). Der Nachweis des jeweiligen Zustandes gelingt durch Röntgenbeugung. Es hat sich gezeigt, dass langgestreckte, stäbchenförmige Moleküle wünschenswerte Eigenschaften besitzen und die Mehrzahl der bekannten mesogenen Substanzen weisen eine solche Molekülgeometrie auf. Diese Molekülgeometrie ist aber keinesfalls Voraussetzung für die Ausbildung von Mesophasen, wie jüngst durch die Synthese von „Bowl-shaped liquid crystals“<sup>[4]</sup> oder „Banana liquid crystals“<sup>[5]</sup> gezeigt werden konnte. Stäbchenförmige Moleküle (rod-shaped) bestehen im Allgemeinen aus einem festen Mittelstück, und beweglicheren Substituenten am Ende, die mit einem Linker an das Mittelstück gebunden sind. Gewöhnlich besteht das Mittelstück aus einem meist sechsgliedrigen Ring wie Benzol, Cyclohexan, Pyrimidin, Dioxan, oder aus Kombinationen daraus. Die Endgruppen können gesättigte, oder ungesättigte, normale oder verzweigte Alkylketten sein und tragen oft polare Gruppen wie Halogene oder Cyanogruppen.

Die zweifelsohne wichtigste Funktion von Flüssigkristallen ist ihre Verwendung in Bildschirmen. Seit 1968 wurden nicht nur flüssigkristalline Substanzen, sondern auch der technische Aufbau für die Steuerung der Displays erforscht. Im Jahr 1963 berichtete Williams über den „stripped domain effect“ flüssigkristalliner Substanzen im elektrischen Feld, und Wysocki<sup>[6]</sup> et al. fanden 1968 den Phasenübergang von cholesterischen Flüssigkeiten. Heilmeyer et al. schlugen 1968 vor, Displays zu konstruieren, die den dynamic scattering effect und den guest-host-effect ausnutzen. Im Jahr 1971 schlugen Schadt et al.<sup>[7]</sup> vor, den twisted nematic effect (TN) in den Displays zu nutzen, was zu einer sehr wichtigen Anwendung führte und zur einfachsten und heute meist benutzten Bildschirm-konstruktion führte. Die aktuellen Forschungsbemühungen haben sich zum Ziel gesetzt, die Eigenschaften der bekannten Displays hinsichtlich des Energieverbrauchs, der chemischen Stabilität, und der Anzeigegeschwindigkeit weiter zu verbessern. Man wird zwar mit Substanzen, die sich in einem elektrischen Feld ausrichten, wegen ihrer Trägheit und Viskosität niemals eine so hohe Geschwindigkeit erzielen, wie das mit dem Elektronenbeschuss in einer Brownschen Röhre der Fall ist. Sollte es aber erreicht werden können, dass das menschliche Auge die Umschaltzeit nicht mehr wahrnehmen kann, ist das Entwicklungsziel erreicht.

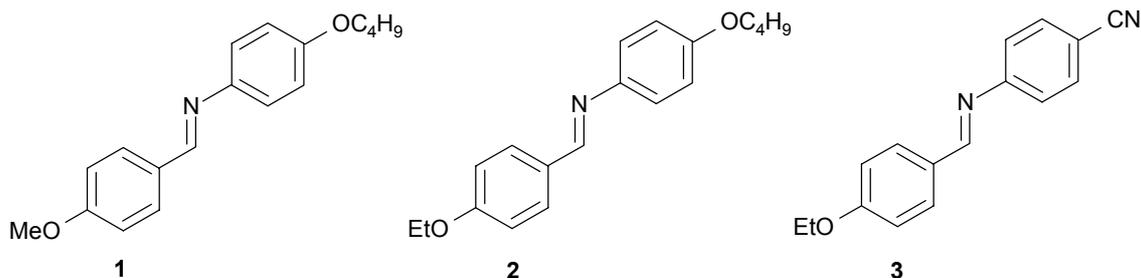


Abb. 1. Beispiele für erste praktisch eingesetzte Flüssigkristalle.

MBBA (*p*-Methoxybenzyliden-*p'*-butyloxyanilin) (**1**), und EBBA (*p*-Ethoxybenzyliden-*p'*-butyloxyanilin) (**2**) wurden von Kelker et al.<sup>[8]</sup> synthetisiert und als erste Substanzen für LCDs verwendet. Die Substanzen zeigen eine nematische Phase bei Zimmertemperatur, MBBA zeigt beispielsweise die nematische Phase in einem Temperaturbereich von 20 – 41 °C. Die Substanzen haben eine negative dielektrische Anisotropie und sind geeignet für DS-Displays. Zur Konstruktion von TN-Displays sind Substanzen mit einer großen positiven dielektrischen Anisotropie nötig<sup>[9]</sup>. PEBAB (*p*-Ethoxybenzyliden-*p'*-aminobenzonitril) **3** und deren Homologe sind im Jahr 1970 vorgeschlagen worden. Diese Substanzen haben eine große positive dielektrische Anisotropie und können erfolgreich in TN-Displays eingesetzt werden. Diese ersten Substanzen waren für das Betreiben der Displays unter technischem Aspekt befriedigend, unter chemischen Aspekt haben sie den Nachteil, dass sie wegen der Iminofunktion als Kupplungsgruppe nicht hydrolysebeständig sind.

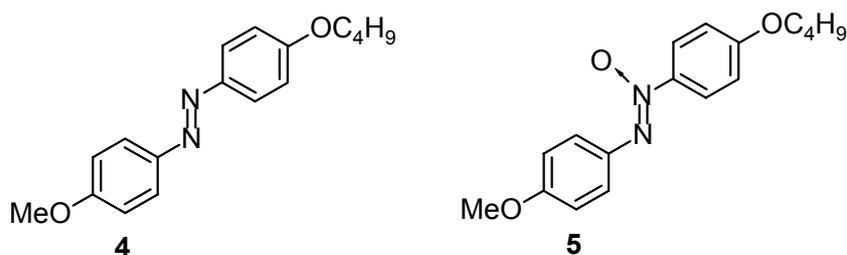


Abb. 2. Beispiele für hydrolysebeständige praktisch angewandte Flüssigkristalle.

Die alternativ vorgeschlagenen *trans*-konfigurierten Azo- und Azoxy-substanzen **4** und **5** sind chemisch stabiler und weisen eine nematische Phase (N) in ähnlichen Temperaturbereichen auf<sup>[10]</sup>. Die Verbindung **5** zeigt beispielsweise eine nematische Phase im Temperaturbereich von 41 – 69 °C. Ein Nachteil dieser Substanzklasse ist ihr Absorptionsmaximum bei 400 – 450 nm, weshalb die Substanzen photolabil sind. Durch Bestrahlung mit der entsprechenden Wellenlänge können die *trans*-konfigurierten Azo- und Azoxylinker teilweise in die

entsprechenden *cis*-konfigurierten Isomere umgewandelt werden, die keine Mesophase aufweisen. Die entsprechenden Displays müssen demnach einen zusätzlichen Film enthalten, der die Substanzen vor Bestrahlung der entsprechenden Wellenlänge schützt.

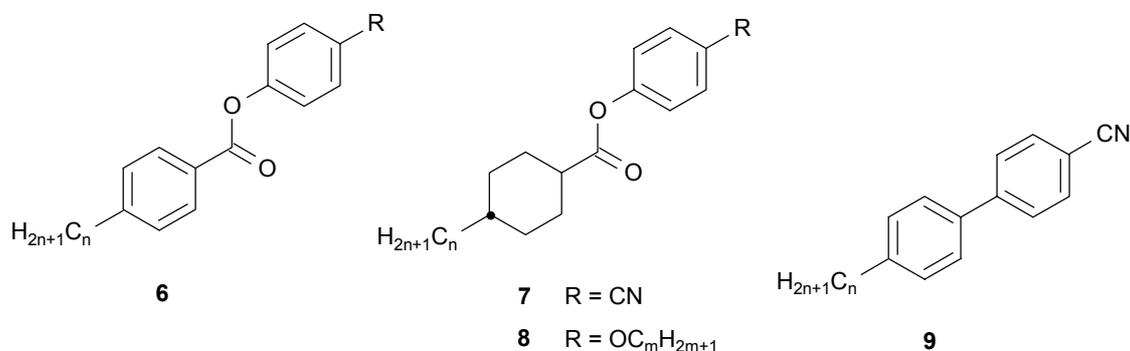


Abb. 3. Erste chemisch und photochemisch stabile Flüssigkristalle.

Als erste chemisch stabile Flüssigkristalle wurden in den frühen siebziger Jahren 4-Cyanophenyl-4'-alkylbenzoate vorgeschlagen. Verbindung **6** zeigt eine extrem große positive dielektrische Anisotropie ( $>20$ ) und eine binäre Mischung aus Butyl- und Heptylderivaten besitzt eine nematische Phase im Temperaturbereich zwischen 25 – 50 °C. Die entsprechenden Displays zeichnen sich durch einen hohen Kontrast und eine niedrige Betriebsspannung aus.

Im Jahr 1974 wurden von der Gruppe von Demus<sup>[11]</sup> flüssigkristalline Substanzen mit 4-Cyanophenyl-4'-alkylcyclohexan-1-carboxylaten **7** und 4-Alkoxyphenyl-4'-alkylcyclohexan-1-carboxylaten **8** beschrieben. Diese Substanzen zeigen eine nematische Phase bei Raumtemperatur und eine wegen der im Vergleich zu den zuvor beschriebenen  $\pi$ -elektronenreichen Aromaten  $\pi$ -elektronenarmen Cyclohexan-Einheit relativ kleine optische Anisotropie. Besonders Verbindung **8** besitzt eine extrem geringe Viskosität und ist sehr nützlich als Basis für flüssigkristalline Mischungen, die auch zur Zeit noch in TN-LCDs benutzt werden.

Fast gleichzeitig beschrieb die Gruppe von Gray<sup>[12]</sup> das 4'-Alkyl-4-cyano-1,1'-biphenyl **9**, das ebenfalls eine nematische Phase bei Raumtemperatur, niedrige Viskosität, hohe optische und dielektrische Anisotropie und eine hohe chemische Stabilität aufweist. Auch diese Substanzen sind von industrieller Bedeutung, und in vielen der LCDs sind diese Substanzen als Basis enthalten.

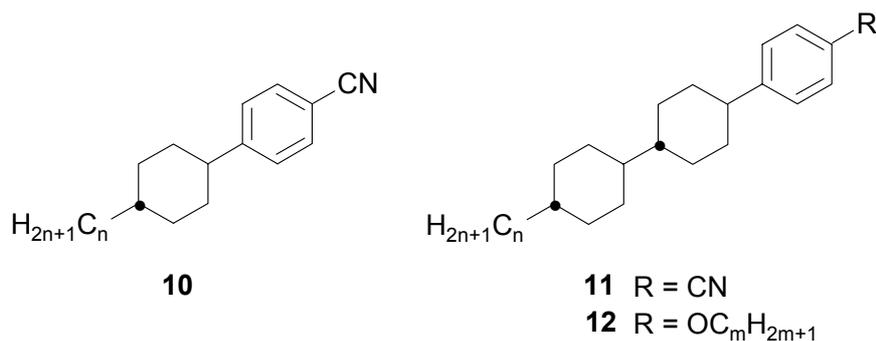


Abb. 4. Weiterentwickelte flüssigkristalline Substanzen.

Mit der zunehmenden Entwicklung der Steuertechnik für die LCDs stiegen die Ansprüche an flüssigkristalline Substanzen. Zu den Anforderungen zählen größere Temperaturbereiche für die nematische Phase einschließlich tiefen Temperaturen bis  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und geringere Viskositäten für schnellere Schaltzeiten<sup>[13]</sup>. Der Meilenstein in der Geschichte der Flüssigkristalle wurde durch die PCHs 4-(4-Alkylcyclohexyl)benzonitrile **10** gesetzt, die 1977 von Eidenschink et al.<sup>[14]</sup> synthetisiert wurden.

Diese Substanzen zeigen eine nematische Phase bei Raumtemperatur und eine extrem niedrige Viskosität, die nur die Hälfte des Wertes von 4'-Alkyl-4-cyano-1,1'-biphenylen **9** beträgt. Die Substanzen vom Typ **10** sind eine der wichtigsten Klassen in der industriellen Fertigung für LCDs geworden. Die 1982 – 1983 von Chisso Corporation<sup>[15]</sup> entwickelten Substanzen mit einer kettenförmigen Verknüpfung von Ringen, wie in 4-[4-(4-Alkylcyclohexyl)cyclohexyl]benzonitrilen **11** und 4-[4-(4-Alkylcyclohexyl)cyclohexyl]-alkoxybenzol **12** besitzen nematische Phasen in höheren Temperaturbereichen, niedrige Viskositäten, und eine sehr gute Kompatibilität mit anderen flüssigkristallinen Substanzen. Durch eine Mischung aus **10**, **11** und **12** kann eine eutektische Mischung mit einer sehr breiten nematischen Phase ( $-30 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erhalten werden, deren weitere Vorteile schnelle Schaltzeiten und niedrige Schaltspannungen sind.

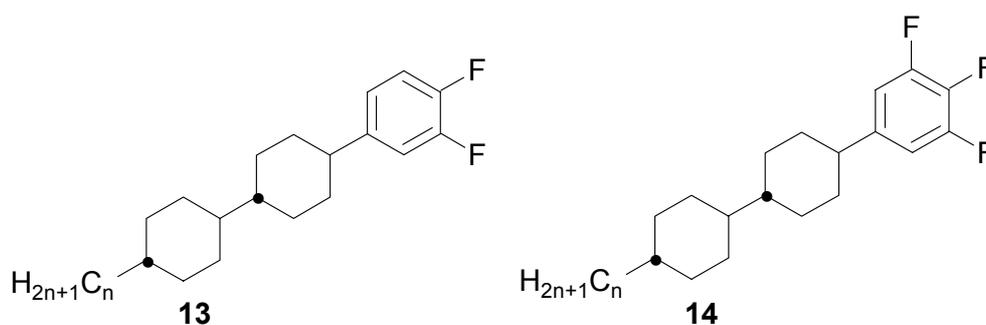
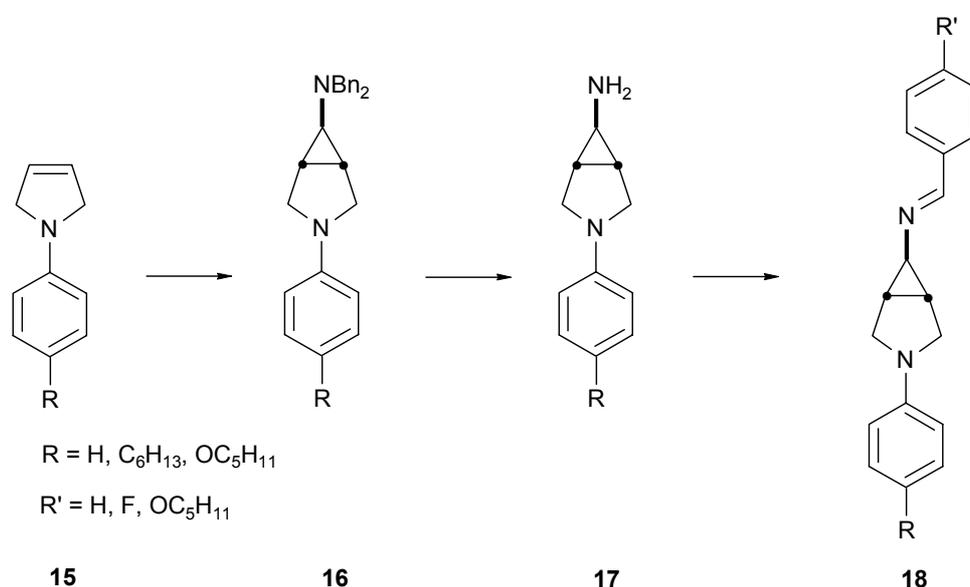


Abb. 5. Für TFT-LCDs entwickelte Flüssigkristalle.

Ein "active matrix LCD" ist gesteuert durch eine Anordnung von Dünnschichttransistoren (TFTs), von denen jeder einen Bildpunkt aktiviert. Diese Betriebsart hat den Vorteil, dass sich ein größerer Farbbereich darstellen lässt. Die Anforderungen an die chemischen Substanzen für TFT-LCDs sind nicht wesentlich verschieden von denen für einfache TN-Displays. Im besonderen benötigen sie eine gute chemische Stabilität. Die Stabilität kann indirekt als VHR (voltage holding ratio) beschrieben werden, die ein Maß für die Stabilität der Substanzen im elektrischen Feld ist. Messtechnisch wird in einer definierten Zelle mit einer flüssigkristallinen Substanzmischung zum Zeitpunkt  $t=0$  ein Spannungsimpuls  $V_1$  (für gewöhnlich  $40 \mu\text{s}$ ) angelegt. Nach einer bestimmten Zeit (gewöhnlich  $20 \text{ ms}$ ) wird gemessen, welche Spannung  $V_2$  zwischen den beiden Elektroden noch herrscht. VHR ist dann definiert als  $\text{VHR} := V_1/V_2 \cdot 100\%$ . Substanzen mit Cyanogruppen sind nicht so geeignet dafür, weil sie im Allgemeinen niedrige VHR-Werte aufweisen, und damit einen "Ghost-effect" in den Displays auslösen. Dieser Ghost-effect bedeutet, dass auf einem LCD dargestellte Figuren nicht unmittelbar verschwinden, sondern noch für eine für das Auge deutlich wahrnehmbare Zeitspanne als Schatten sichtbar bleiben. Fluorinierte Verbindungen, besonders die 3,4-Difluorophenyl-derivate<sup>[16]</sup> **13** und 3,4,5-Trifluorophenyl-derivate **14** werden als sehr geeignete Substanzen für TFT-Displays beschrieben. Diese Substanzen sind im elektrischen Feld äußerst stabil, sie besitzen eine niedrige Viskosität für schnelle Schaltzeiten, und eine hohe dielektrische Anisotropie. Die niedrige optische Anisotropie musste man in Kauf nehmen. Serien der beiden Substanzklassen **13** und **14** finden aktuell breite Anwendung in TFT-LCDs. Es wurden weitere sehr günstige Substanzen gefunden, die Chiralitätszentren in den Flügelgruppen aufweisen. Durch chirale Flügelgruppen kann die Ausbildung einer chiralen smektischen Mesophase erreicht werden. Manche dieser Substanzen weisen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften Ferroelektrizität auf. Mit dieser Eigenschaft kann eine extrem dünne Zelldicke ( $1 \mu\text{m}$ ) erreicht werden. Dieses System wurde von Clark und Lagerwall<sup>[17]</sup> vorgeschlagen und wird SSFLC (surface stabilized ferroelectric liquid crystal display) genannt. Durch die Ferroelektrizität der Flüssigkristalle wird eine sehr schnelle Schaltzeit ermöglicht. Aus offenbar wirtschaftlichen Gründen hat sich im Moment aber die Konstruktion der TFT-Displays gegenüber den SSFLC-Displays durchgesetzt. Es liegt deshalb nahe zu versuchen, durch neue Ideen die Eigenschaften der in TFT-Displays derzeit verwendeten Flüssigkristalle weiter zu verbessern, und durch einige innovative Ideen neue Substanzklassen für das Betreiben von TFTs aufzufinden.

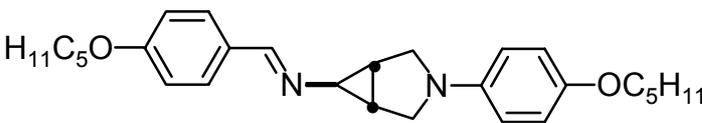
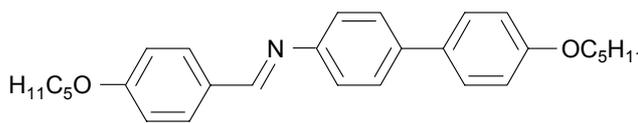
Cyclopropanhaltige Flüssigkristalle<sup>[18][19]</sup> sind keine Seltenheit und es wurde bislang versucht, durch den einfachen Zugang zu chiralen Cyclopropanderivaten neue nützliche Flügelgruppen für möglicherweise ferroelektrische Flüssigkristalle<sup>[18][19]</sup> zu finden. Die neue Idee in der vorliegenden Arbeit ist es, in der zentralen Einheit, dem Mittelstück eine Cyclopropyleinheit einzufügen, was hinsichtlich der hohen Elektronendichte im Cyclopropan eine vielversprechende Idee zu sein scheint. Einen schnellen Zugang zu Testsubstanzen versprach die in unserem Arbeitskreis entwickelte Kulinkovich-deMeijere-Reaktion, mit der es möglich wurde, aus Cycloalkenen diastereoselektiv *trans*-substituierte Cyclopropylamine herzustellen. Parallel zur historischen Entwicklung flüssigkristalliner Substanzen entstand die Idee, als erste Substanzgruppe Schiff'sche Basen zu synthetisieren, um zu testen, ob sich eine weitere Entwicklung von Substanzen mit zentraler Bicyclo[3.1.0]hexan-Einheit lohne.



Schema 1. Synthese der ersten Substanzklasse mit zentraler 3-Aza-bicyclo[3.1.0]hexan-Einheit.

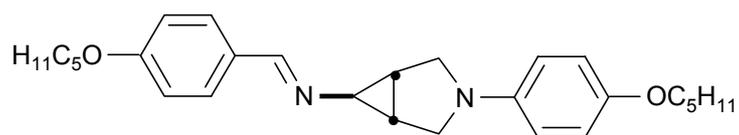
Im Jahr 2000 wurden im Arbeitskreis de Meijere einige Beispielsubstanzen für 3-Phenyl-6-*exo*-(N-benzylidenamino)-3-azabicyclo[3.1.0.]hexanderivate<sup>[20]</sup> **18** mittels Kulinkovich-de Meijere-Reaktion<sup>[21]</sup> hergestellt und auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Die Substanzen zeigten flüssigkristallinen Charakter und hinsichtlich ihrer Dipolmomente, optischen Anisotropie und Übergangstemperaturen vielversprechende Eigenschaften im Vergleich mit ähnlichen bekannten Substanzen.

Tabelle 1. Vergleich der Übergangstemperaturen von **19** und einer ähnlichen Substanz

Substanz	N-I-Übergangstemperatur
 <p style="text-align: center;"><b>19</b></p>	153 °C
 <p style="text-align: center;"><b>20</b></p>	234 °C

In einem Vergleich mit der analogen Verbindung **20** ohne zentrale Azabicyclo[3.1.0]hexan-Einheit stellte sich heraus, dass die gemessene Temperatur für den N-I-Übergang um 80 °C niedriger liegt als die der bekannten Verbindung. Ein Nachteil der neuen Substanz ist neben der bekannten chemischen Labilität die geringe Löslichkeit der Aldimine in bekannten Basismischungen wie z. B. ZLI-1132.

Die Geometrie der neuen Molekülklasse wurde per MOPAC/AM1-Berechnung bestimmt, um dann Struktur-Eigenschafts-Betrachtungen anzustellen. In Abb. 6 ist erkennbar, dass der an die Iminofunktion gebundene Aromat sich um 63° aus der Molekülebene herausdreht. Weiterhin wurde berechnet, dass sich die Bindungen an den beiden Stickstoffatomen um 21° aus der Molekülebene herausheben. Da in dieser Substanzklasse eine Voraussetzung für gute flüssigkristalline Eigenschaften eine möglichst hohe Planarität ist, wurden die nachteiligen Eigenschaften durch weitere Molekül-Modellierungen zu verbessern versucht.



19

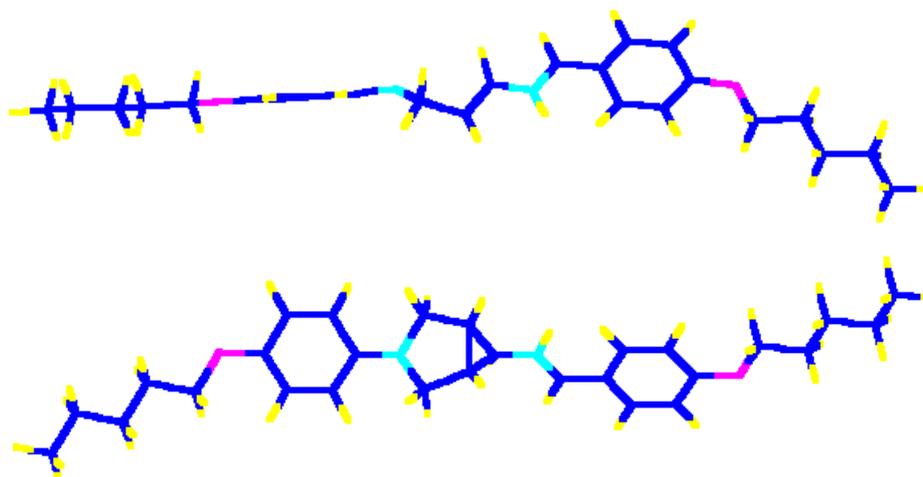


Abb. 6. Berechnete Molekülstruktur des 3-(4-Pentyloxyphenyl)-6-exo-[N-(4-pentyloxybenzylidenamino)-3-azabicyclo[3.1.0]hexans **19**.

Daraus wurde ein Strukturvorschlag erarbeitet, in dem die beiden Substituenten in den 3- und 6- Positionen sich weniger aus der Molekülebene herausdrehen. Dabei bieten sich unter geometrischen Aspekten für die Substituenten an der Bicyclo[3.1.0]hexan-Einheit sowohl Aromaten, als auch *n*-Alkyl und Cycloalkylgruppen an.

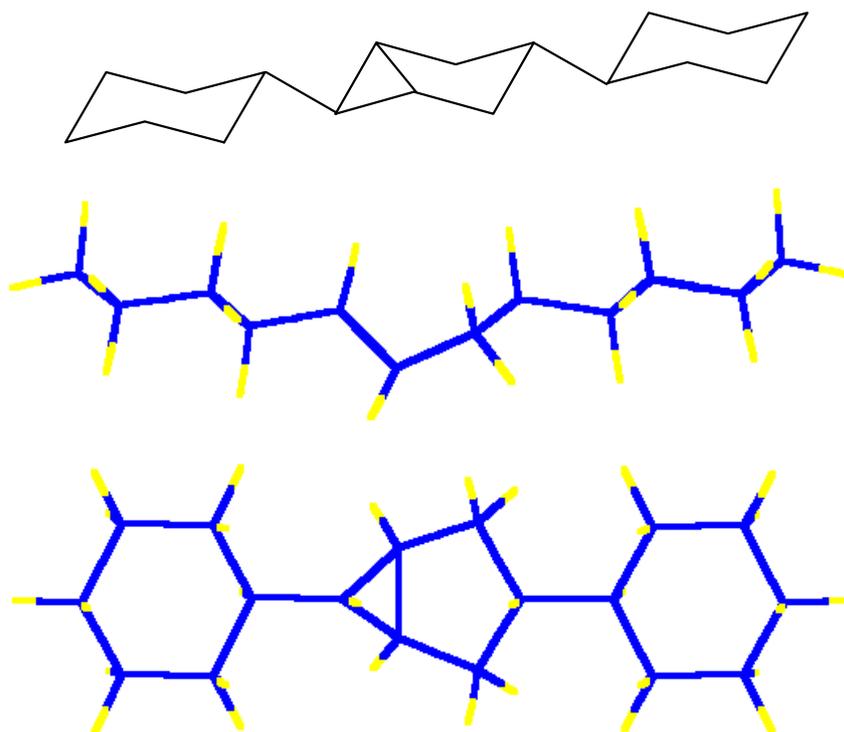


Abb. 7. Durch MOPAC/AM1 berechnete neue Zielverbindungen.

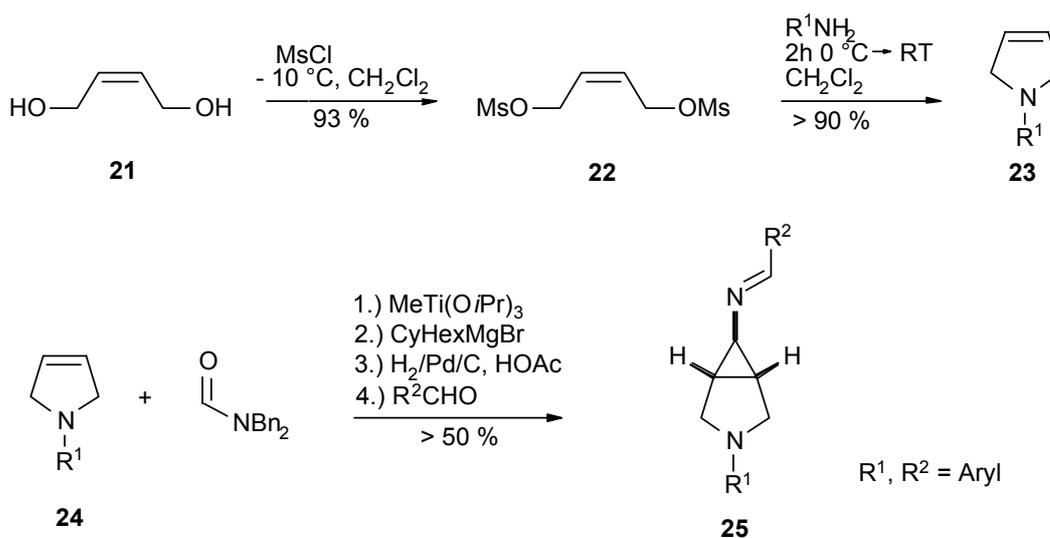
### Zielsetzung

Um mehr über die Eigenschaften der neuen Bicyclo[3.1.0]hexane zu erfahren, ist es nötig, einige isomorphe, mit bekannten Molekülen vergleichbare Substanzen herzustellen. Dazu sollen die Substituenten in den 3- und 6-Positionen variiert werden. Mögliche Substituenten sind Ester, substituierte Aryle, Alkyle oder 4-substituierte Cycloalkyle. Da bislang mesogene Substanzen mit zentraler Bicyclo[3.1.0]hexan-Einheit unbekannt sind, müssen Wege zur Synthese dieser neuen Substanzklasse entwickelt werden.

## B. Hauptteil

### 1. Allgemeine Vorüberlegungen

Die mittels der Kulinkovich-de Meijere-Reaktion synthetisierten Azabicyclo[3.1.0]hexane stellen sich als eine sehr günstige gelungene Synthese dar, weil es mit dieser Reaktion möglich ist, diastereoselektiv die *exo*-konfigurierten Azabicyclo[3.1.0]hexylamine **25** in guten Ausbeuten herzustellen. Dabei wird aus dem 1,4-*cis*-But-2-en-diol **21** in guter Ausbeute das entsprechende Dimesylat **22** hergestellt, das mit einem primären Amin das 3,4-Dehydropyrrolidin **23** bildet. Dieses kann mittels titanvermittelter Cyclopropanierung mit Ligandenaustauschreaktion in ein 6-*exo*-Dibenzylamino-3-azabicyclo[3.1.0]hexan überführt werden<sup>[20]</sup>. Die beiden Benzylgruppen können unter reduzierenden Bedingungen entfernt werden. Das resultierende freie primäre Amin kann mit Aldehyden zu den Aldiminen **25** kondensiert werden, die strukturelle Ähnlichkeit mit bekannten mesogenen Substanzen der Form **20** aufweisen.



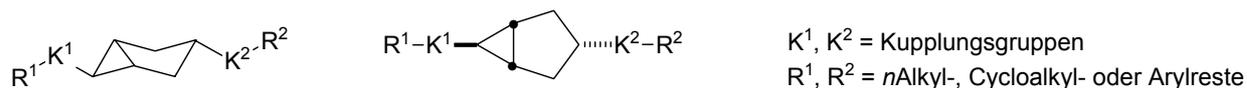
Schema 2. Synthese der 3-Aryl-6-*exo*-benzylidenamino-3-azabicyclo[3.1.0]hexane **25**.

Durch eine andere Variante der Kulinkovich-Reaktion<sup>[22]</sup> sind diastereoselektiv *trans*-Cyclopropanole darstellbar. Diese wären entweder in einer Ether- oder in einer Estersynthese als Kupplungsgruppe nutzbar. Wegen der allgemeinen Instabilität dieser Strukturen muss aber für die Herstellung der Zielstrukturen vom Typ **26** ein anderer Syntheseweg gewählt werden. Die Synthese von zu **25** analogen Substanzen ohne den Stickstoffsubstituenten in 6-Position kann somit mit den bislang zur Verfügung stehenden Reaktionen nur durch Addition eines

Carbens oder Carbenoids ermöglicht werden.

Eine zu der Kulinkovich-de Meijere analoge Reaktion mit vergleichbarer Selektivität konnte nicht aufgefunden werden. Da darüber hinaus der Stickstoff in Position 3 im Ring durch die isoelektronische CH-Gruppierung ersetzt werden soll, muss der Aufbau des Ringsystems von Anfang an modifiziert werden.

Es sind viele verschiedene Kupplungsgruppen bekannt. Eine der einfachsten Methoden zur Kupplung zweier Molekülfragmente ist die Verknüpfung mittels Esterfunktionalität. Da bei der Synthese von mesogenen Substanzen die Vermeidung von Funktionalitäten günstig ist, können bei anspruchsvolleren Synthesen die Kupplungsgruppen  $K^X$  einfach eine  $\sigma$ -Bindungen sein. Für die Wahl der Reste steht prinzipiell das gesamte bei der Synthese von Flüssigkristallen verfügbare Repertoire zur Wahl. Es müssen einige geeignete Substanzen davon ausgewählt werden. Neben der Verfügbarkeit der Edukte wird als Auswahlkriterium zeitweise auch „atom efficiency“ und wegen möglicher HPLC-Trennung mit UV-Detektion die Beinhaltung chromophorer Gruppen in Betracht gezogen.



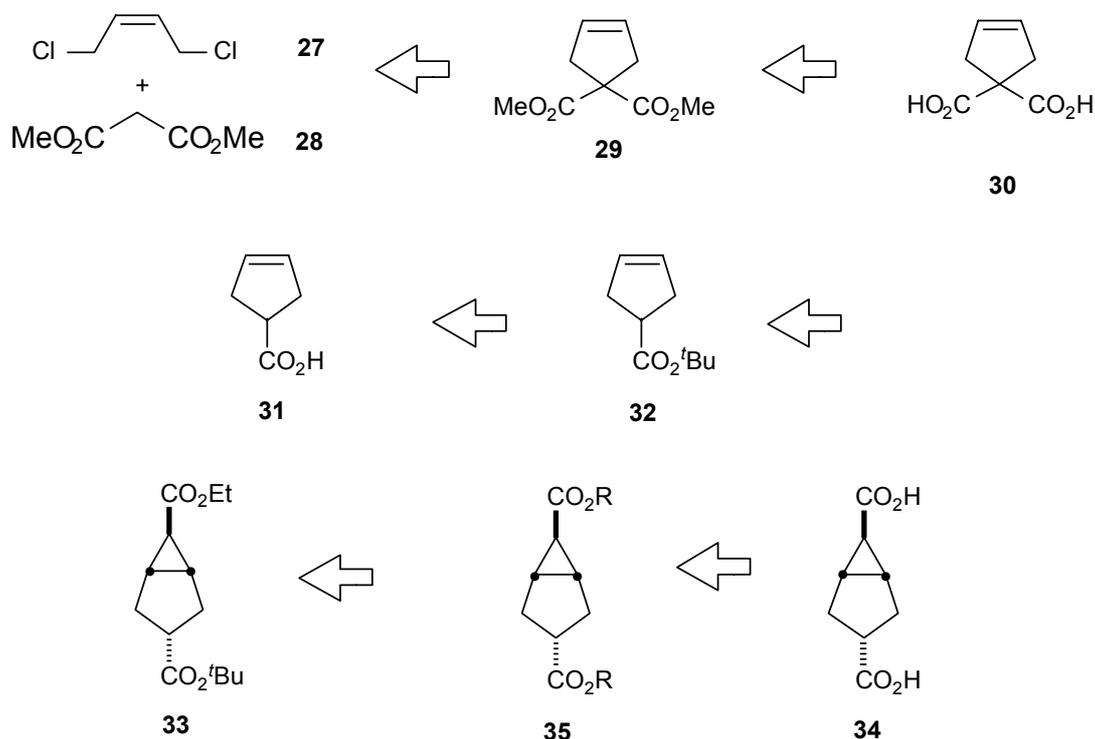
26

Abb. 8. Bicyclo[3.1.0]hexanderivate als Zielstrukturen.

## 2. Synthese der Diester

### 2.1 Retrosynthese

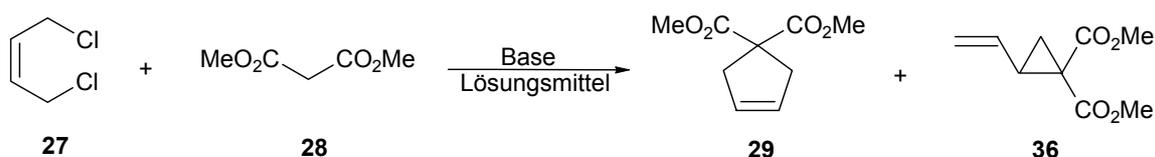
In Analogie zu der historischen Entwicklung der Flüssigkristalle liegt auch hier der Versuch nahe, durch den einfachen Zugang zu Estern zuerst diese Klasse zu synthetisieren um sie hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften untersuchen zu können. Mittels der umfangreichen Datensammlung LiqCryst 4.3<sup>[23]</sup> können die synthetisierten Verbindungen mit bereits bekannten Substanzen verglichen werden. Es werden Carboxylgruppen in den Positionen 3 und 6 des Bicyclo[3.1.0]hexans benötigt, die mit Hydroxyfunktionalitäten eines geeigneten Alkohols zu dem Diester **35** gekuppelt werden können. Der entsprechende Diester **33** sollte zugänglich sein durch Addition von Ethyldiazoacetat an die zu dem 3,4-Dehydropyrrolidin **24** analogen Cyclopenten-4-carbonsäureester **32**. Die *tert*butylgeschützte Säure **32** sollte sich einfach durch säurekatalysierte Addition von Isobuten an die Carbonsäure **31** herstellen lassen.



Schema 3. Retrosynthese der Zielstruktur **35**.

Die Synthesen der Substanzen **27** - **31** sind literaturbekannt<sup>[24]</sup>. Cyclopent-3-encarbonsäure wurde schon um 1960 für die Synthese pharmakophorer Substanzen<sup>[25]</sup> als Edukt benötigt.

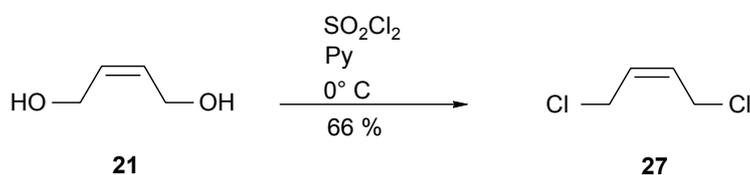
Die Synthese dieser Säure machte aber über mehr als 20 Jahre große Probleme. In den Arbeitskreisen von Deprés und Greene<sup>[24]</sup> konnte durch Modifikation der Lösungsmittel, der Basen und der Reste die Ausbeuten der früheren Vorschrift für die Malonestersynthese nach Murdock und Angier<sup>[26]</sup> von 19 – 33% auf 75% gesteigert werden. Deprés und Angier fanden heraus, dass neben der erwünschten Cyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäuredimethylester das unerwünschte Vinylcyclopropan **36** im Verhältnis von ca. 6:4 gebildet wird. Es wurde weiter herausgefunden, dass harte Kationen und der Übergang zu aprotischen Lösungsmitteln sowie der Einsatz der Malonester kleiner Alkohole die Ausbeute an der erwünschten Säure erhöht. Die letztlich benutzte Synthese des Diesters mit nachfolgender Verseifung liefert in einer „Eintopfreaktion“ die Disäure **30** mit 92% Ausbeute<sup>[24]</sup>. Nachfolgende Decarboxylierung stellt die benötigte Cyclopent-3-encarbonsäure mit 89% (82% über 3 Stufen) Ausbeute<sup>[24]</sup> zur Verfügung. Das als Ausgangssubstanz benötigte *cis*-1,4-But-2-endichlorid **28** ist zwar kommerziell erhältlich lässt sich aber in einer Reaktion des *cis*-1,4-But-2-endiols sehr preisgünstig in akzeptablen Ausbeuten selbst herstellen.



Schema 4. Darstellung des Cyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäuremethylesters **29**.

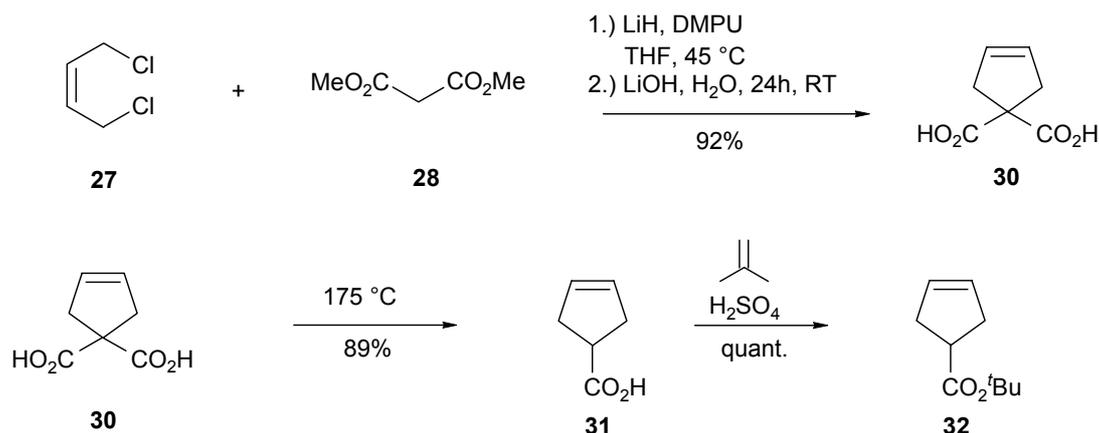
## 2.2 Darstellung der Ausgangsmaterialien

Aus wirtschaftlichen Gründen wurde aus einer Lösung von *cis*-But-2-en-1,4-diol **21** in Pyridin mit Thionylchlorid das entsprechende *cis*-But-2-en-1,4-dichlorid **27** synthetisiert<sup>[27]</sup>. Dabei verläuft die Reaktion sehr heftig, und für die Hydrolyse der Reaktionsmischung muss auf einen sehr gut arbeitenden Abzug zurückgegriffen werden. Es ist hier anzumerken, dass sich die Reaktionsansätze für Labormaßstäbe beliebig vergrößern lassen, allerdings bei Reaktionen mit 3 Mol des Diols als Edukt die Zugabe des Thionylchlorids lange dauert, weil sich die Temperatur der Reaktionsmischung während der Zugabe des Thionylchlorids mit einem Eis-Kochsalz-Kühlbad nicht ausreichend kontrollieren lässt und Trockeneis oder flüssiger Stickstoff als Kühlmittel zu anderen apparativen Problemen führen.



Schema 5. Laborsynthese des 1,4-Dichlor-*cis*-But-2-en **27**.

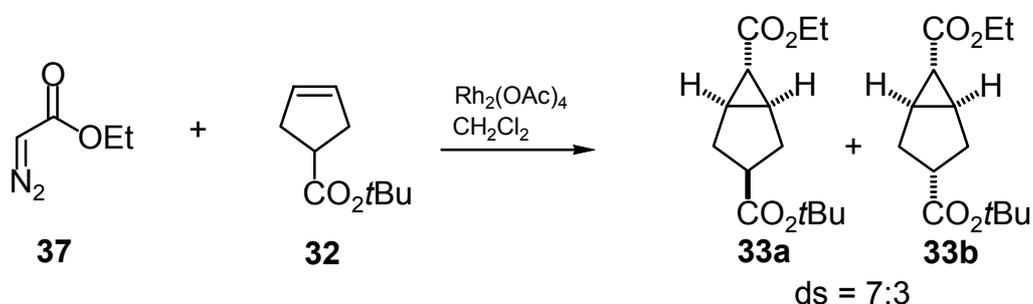
Die nachfolgende Malonestersynthese mit Lithiumhydrid als Base liefert literaturgemäß<sup>[24]</sup> gute Ausbeuten und die Verseifung des Cyclopent-3-endicarbonsäuredimethylesters **29** kann als zweiter Schritt ohne Isolierung des Diesters durchgeführt werden. Die Disäure **30** kann als bei Raumtemperatur stabile Substanz isoliert werden. Thermische Decarboxylierung liefert in guter Ausbeute die Cyclopenten-3-carbonsäure **31**, die in einer Ampulle mit Isobuten und einer katalytischen Menge Schwefelsäure in den *tert*Butylester **32** überführt werden kann. Mit dieser Reaktionssequenz kann das für folgende Synthesen benötigte Edukt **31** in 100 g-Mengen zur Verfügung gestellt werden.



Schema 6. Synthese des Cyclopent-3-encarbonsäure-*tert*butylesters **32**.

Die Addition von dem nach Searle<sup>[28]</sup> synthetisierten Ethyldiazoacetat an olefinische Doppelbindungen ist schon seit langem bekannt<sup>[29]</sup>. Diazoverbindungen zerfallen bei Behandlung mit vielen Übergangsmetallsalzen unter Stickstoffabspaltung in die entsprechenden Carbenoide. Es gibt viele verschiedene Übergangsmetallsalze, die diese Reaktion katalysieren<sup>[30]</sup>, die bekanntesten darunter sind dimeres Rhodiumacetat, Palladiumacetat und Kupferacetylacetonat.

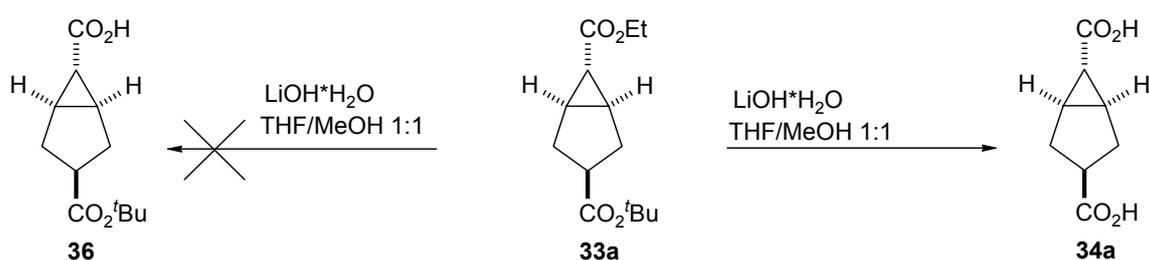
Bei der hier benötigten Reaktion wurden beste Ausbeuten und wenig Dimerisierungsprodukt mit dimerem Rhodiumacetat erhalten<sup>[30]</sup>. Glücklicherweise ist das Additionsprodukt des Carbenoids an ein Cyclopentenderivate ein Gemisch aus nur 2 Diastereomeren von 4 möglichen. Vermutlich wegen sterisch zu großer Nachteile entstehen die beiden denkbaren 3-*endo*-Diastereomere nicht. Die als Nebenprodukte entstandenen Das als Verunreinigung entstandene Diethylfumarat kann durch Kugelrohrdestillation entfernt werden. Die beiden Diastereomere **33a** und **33b** sind chromatographisch trennbar.



Schema 7. Addition von Ethyldiazoacetat **37** an Cyclopent-3-encarbonsäure-*tert*butylester **32**.

Der Versuch aus **33a** selektiv die Monosäure **36** freizusetzen scheiterte, obwohl eine ähnliche Versuchsvorschrift<sup>[31]</sup> bekannt ist, um Methyl ester selektiv in Gegenwart von *tert*Butylestern

zu spalten. Eine Spaltung des *tert*-Butylesters unter Erhalt des Methylrestes mit nachfolgender Veresterung würde nicht zum Ziel führen, weil danach ein Ester eines primären Alkohols selektiv in Anwesenheit eines Esters sekundärer Alkohole zu spalten wäre. Ein Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe ist in der Literatur nicht bekannt. Unter literaturbekannten basischen Bedingungen sollte die Isomerisierung des Diastereomergemisches **33** möglich sein. Trotz Variation der Lösungsmittel (Et<sub>2</sub>O, THF, Benzol, Toluol) und der verwendeten Basen (NEt<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KO<sup>t</sup>Bu) trat die erwartete Isomerisierung zu dem thermodynamisch stabileren **33a** nicht ein. Statt der erwarteten Isomerisierung tritt aber die Verseifung des Diesters in die freie Disäure **34a** ein.

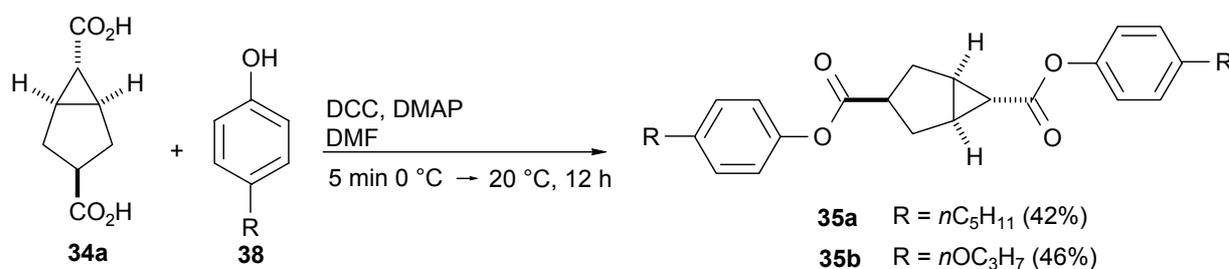


Schema 8. Versuch zur selektiven Entschützung von Ethylester in Gegenwart des *tert*-Butylesters.

### 2.3 Synthese der Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäurediester

Aus der freien Disäure **34a** lassen sich mit der DCC-Methode nach Neisius und Steglich<sup>[32]</sup> in guter Ausbeute mit substituierten Phenolen vom Typ **38** die Diester **35** synthetisieren. Das Produkt lässt sich gut säulenchromatographisch reinigen. Die Struktur von **35a** wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt und das Zielprodukt als erwünschte Testsubstanz auf seine physikalischen Eigenschaften untersucht.

Es wurde weiterhin versucht, 4-substituierte Cyclohexanole mit der Disäure **34a** zu kuppeln. Dieses Experiment stellte sich aber als ungeschickt heraus, da diese Zielprodukte über mehr als 20 aliphatische Kohlenstoffatome verfügen, was eine Analyse mittels NMR-Spektroskopie vereitelt und eine Kristallisation für eine Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung aufgrund des paraffinartigen Charakters der Substanzen nicht gelang.



Schema 9. Synthese der Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäurediester **35**.

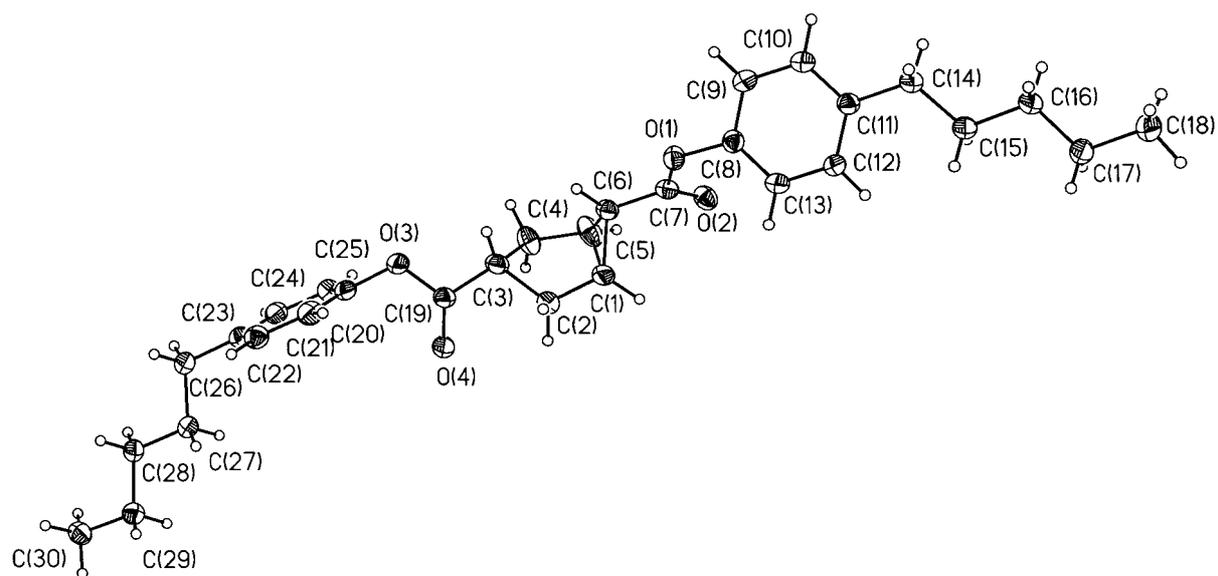


Abb. 9. Struktur der Verbindung **35a** im Kristall.

## 2.4 Diskussion der Eigenschaften von *exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*-pentylphenyl)ester

Mit dem Diester **35a** liegt zum ersten mal eine stickstofffreie Substanz mit flüssigkristallinen Eigenschaften und zentraler Bicyclo[3.1.0]hexan-Einheit vor. Der Vergleich der physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung gibt Aufschluss über die Attraktivität dieser neuen Idee. Da absolute Aussagen über die Güte eines neuen Moleküls schwer möglich sind, ist ein Vergleich mit einer ähnlichen Substanz nötig. Als eine solche Substanz bietet sich **39** an, die zu experimentellen Zwecken in den Laboratorien der Fa. Chisso Petrochemicals Co. literaturgemäß<sup>[33]</sup> synthetisiert wurde.

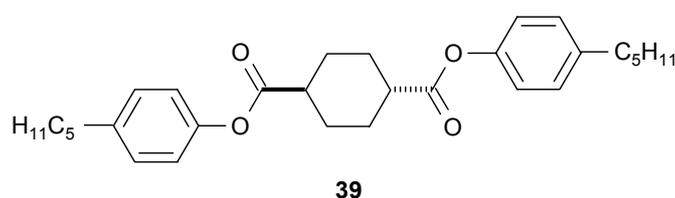


Abb.10. Diphenyl-1,4-cyclohexanedicarboxylate **39** als Vergleichssubstanz.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass **35a** viele Vorteile gegenüber der bekannten Substanz **39** aufweist. Ein wichtiger Vorteil ist die Mischbarkeit mit der flüssigkristallinen Basismischung. Für gewöhnlich wird als solche Mischung die käufliche Basismischung *Merck ZLI-1132* gewählt. **35a** zeigt günstigerweise im Gegensatz zu **39** nur einen einzigen Phasenübergang. Dies ist ein Vorteil für die Beherrschung der Pixelsteuerung in den anfangs genannten Displays. Der Phasenübergang liegt um 70.20 °C niedriger als der der bekannten Vergleichssubstanz. In den verschiedenen Temperaturbereichen erstreckt sich die nematische Phase beider Komponenten über ca. 25 °C, wobei die neue Substanz **35a** einen um 1.40 °C breiteren Temperaturbereich für die nematische Mesophase aufweist.

Tabelle 1. Vergleich physikalischer Eigenschaften der Verbindungen **35a** und **39**.

Substanz	<b>35a</b>	<b>39</b>
Phasenübergänge [°C]	C 60.84 N 86.43 I	C 95.09 (S <sub>B</sub> 93.64) S <sub>A</sub> 131.13 N 155.32 I
Dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$	0.5 <sup>a)</sup>	- 1.1 <sup>b)</sup>
Optische Anisotropie $\Delta n$	0.070 <sup>a)</sup>	0.117 <sup>b)</sup>
Mischbarkeit in Basismischung	> 15%	5%

a) Extrapolierter Wert: 15% in der Basismischung

b) Extrapolierter Wert: 5 % in der Basismischung

### 3. Synthesewege für 3,6-disubstituierte Bicyclo[3.1.0]hexanderivate als Mittelstück

In der historischen Entwicklung flüssigkristalliner Substanzen wurde erkannt, dass die Eigenschaften mesogener Substanzen umso günstiger sind, je weniger Funktionalitäten im Molekül vorhanden sind. Die Bemühungen im Rahmen dieser Synthesen haben die Zielsetzung, das Bicyclo[3.1.0]hexanmittelstück ohne die üblichen Kupplungsgruppen an den Positionen 3 und 6 mit *n*-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylresten zu verbinden. Daraus ergeben sich mehrere mögliche Substanzklassen.

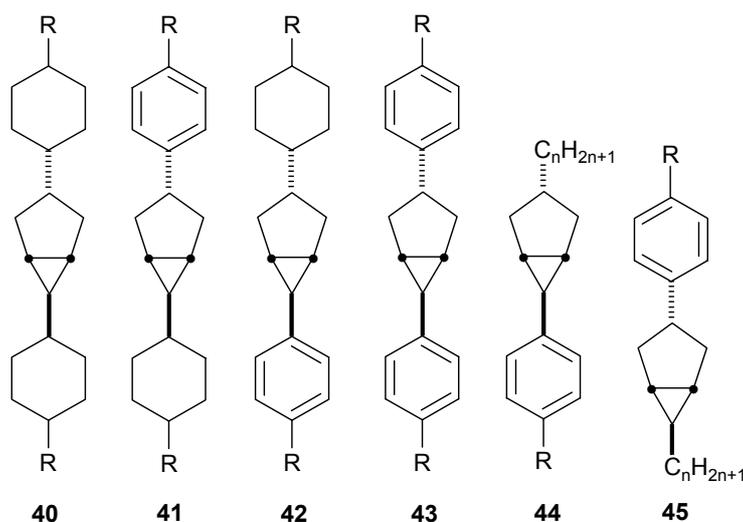


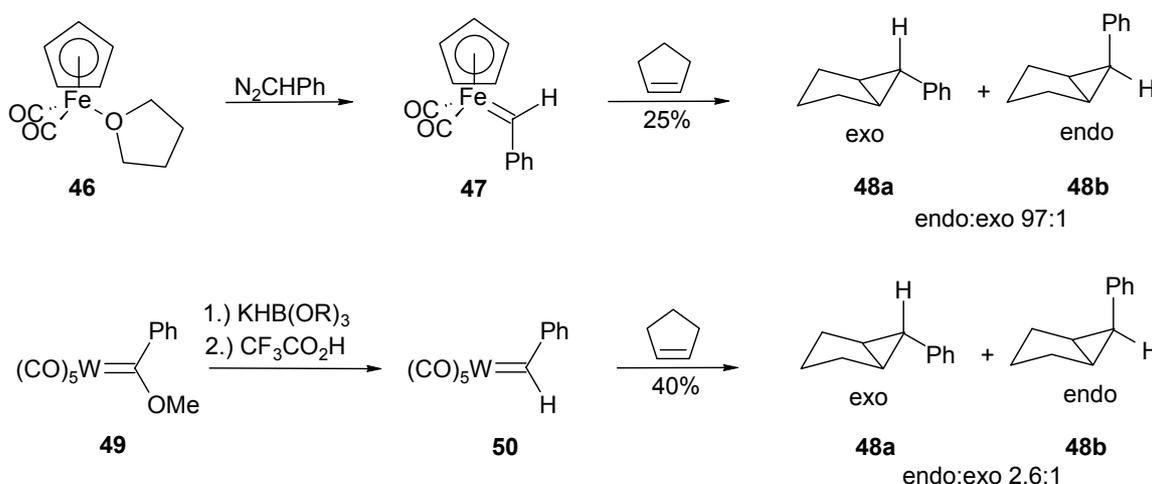
Abb. 11. Mögliche Substanzklassen zur weiteren Synthese.

Aus den bei der Synthese der Diester gesammelten Erfahrungen bezüglich der Analyse reiner gesättigter Kohlenwasserstoffe wurde beschlossen, die Synthese der Substanzklasse **40** zu vernachlässigen. Die Charakterisierung der Zielmoleküle wäre äußerst aufwendig, da diese Substanzen mit paraffinartigem Charakter vermutlich keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle bilden. Auch die Analyse der Substanzen mittels  $^1H$ - oder  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie könnte keine Aufschlüsse über die Konfiguration der sechs Stereozentren geben. Die Isomerentrennung mittels HPLC würde wegen fehlender chromophorer Gruppen nicht möglich sein. Selbst bei erfolgreicher Synthese einer reinen Substanz fiel es schwer, zu bestimmen um welches Isomere es sich handelt.

Für die Synthese der Substanzklassen **41** – **45** müssen Synthesewege entwickelt werden, um Kupplungen an den Positionen 3 und 6 am Bicyclo[3.1.0]hexan zu ermöglichen. Da *n*Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylsubstituenten in diesen Positionen ermöglicht werden sollten, nimmt die synthetische Aufgabenstellung sowohl den Charakter konvergenter Synthesen, als auch den

kombinatorischer Chemie an. Es ist deshalb von Anfang an klar, dass bei erfolgreichem Auffinden von einigen Kupplungsreaktionen nur exemplarisch einige Molekülstrukturen synthetisiert werden können, um die Leistungsfähigkeit der Moleküle hinsichtlich ihrer technischen Anwendung zu analysieren.

Chemisch bieten sich nur wenige Möglichkeiten, ein Bicyclo[3.1.0]hexangerüst aufzubauen. In dem vorliegenden Fall erscheinen einige sinnvolle Methoden zu einer erfolgreichen Synthese von 3,6-disubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexanen: Als erstes muss die Synthese des Bicyclo[3.1.0]hexangerüsts mittels intramolekularer Variante via Acetoacetatsynthese<sup>[34]</sup> an Zimtalkoholenderivate mit nachfolgender Diazotransferreaktion<sup>[35]</sup> ausprobiert werden. Eine ebenfalls denkbare Methode, die eine gewisse Analogie zur titanvermittelten Synthese von Cyclopropylaminen darstellt, ist die Verwendung von Fischer-Carbenkomplexen. Literaturbekannt ist die Synthese von Arylcyclopropanen mittels Eisen-<sup>[36]</sup> und Wolframcarbenkomplexen<sup>[37]</sup> **46** und **49**. Wegen des großen sterischen Anspruchs der Liganden wird mit diesen Fischer-Carbenen das unerwünschte thermodynamisch instabilere *endo*-Produkt in großem Überschuss und mit mäßiger Ausbeute gebildet.



Schema 10. Synthese von 6-Arylbicyclo[3.1.0]hexanen über Fischer-Carbene.

Eine weitere Variante ist eine Addition eines aus Aryldichlormethan durch Einwirkung von Kalium-*tert*butanolat<sup>[38][39][40]</sup> oder Methyllithium synthetisierten Chlorcarbens an 4-substituierte Cyclopentenderivate mit nachfolgender Dehalogenierung.

Schließlich ist als letzte Methode eine Addition von aus Diazoverbindungen mittels Übergangsmetallkatalyse oder photolytisch erzeugten Carbenen an die Cyclopentenderivate in Betracht zu ziehen.

Die intramolekulare Variante ist wegen der thermodynamisch begünstigten Bildung nur eines

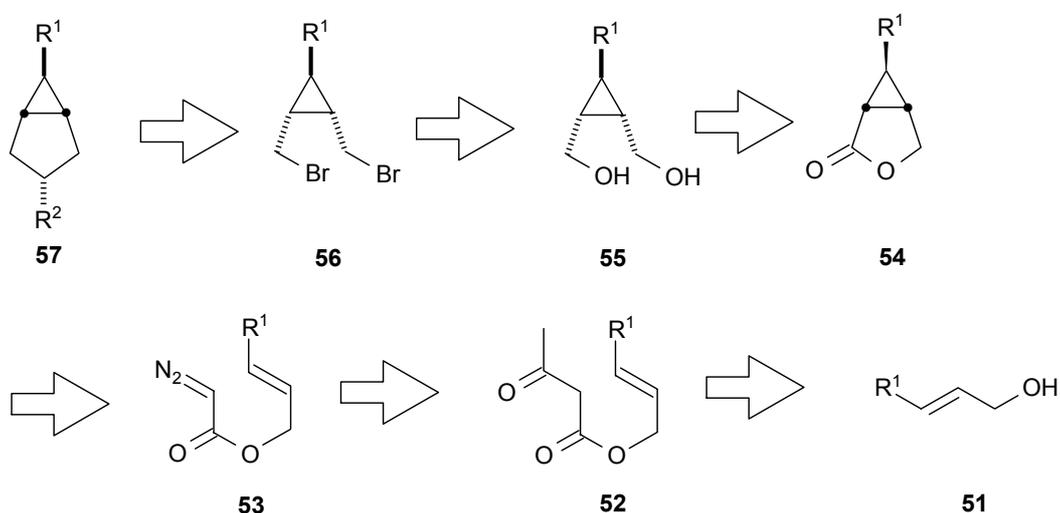
von vier denkbaren Produkten, die Chlorcarben- und Übergangsmetallkatalysierte oder photolytische Variante wegen der vermutlich leichten Variierbarkeit der Edukte interessant.

Die synthetischen Bemühungen müssen sich deshalb zum einen auf die Auffindung geeigneter Edukte für die intramolekulare Variante sowie die Synthese von 4-substituierten Cyclopentenderivaten konzentrieren.

Die Synthese geeigneter 4-substituierter Cyclopentenderivate, die nach einer erfolgreichen Carbenaddition gewünschte Moleküle mit flüssigkristallinen Eigenschaften liefern könnten, ist wegen der schon erwähnten leichten Modifizierbarkeit der Edukte sehr interessant. Als Edukte für solche Reaktionen bieten sich Cyclopent-4-encarbonsäure **31** und 4-Cyclopentenol **80** an.

#### 4. Retrosynthetische Überlegungen zu Bicyclo[3.1.0]hexanderivaten

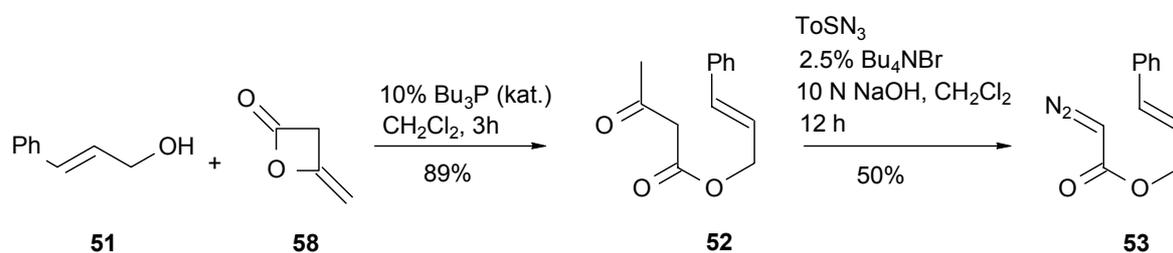
Gemäss üblicher Retrosynthesen ergeben sich für die Synthese von substituierten Bicyclo[3.1.0]hexanen mehrere Schnittmöglichkeiten. Daraus resultieren verschiedene Edukte mit einigen synthetischen Besonderheiten. Gemäß Schema 11 muss zu Anfang ein Arylacetacetat **52** synthetisiert werden. Ist die Herstellung des Acetoacetats gelungen, sollte eine Retro-Claisen-Reaktion mit nachfolgender Diazotransferreaktion mittels Tosylazid gute Resultate bringen. Die entstandene Diazoverbindung **53** sollte in guter Ausbeute zur intramolekularen Addition<sup>[41]</sup> eines Carbenoids fähig sein. Ringöffnung des Lactons **54** sollte ein Diol liefern, dessen Folgeprodukte mögliche Reaktionsvorläufer für eine Ringschlußreaktion bieten sollten.



Schema 11. Retrosynthese eines 3,6-disubstituierten bicyclo[3.1.0]hexans **57**.

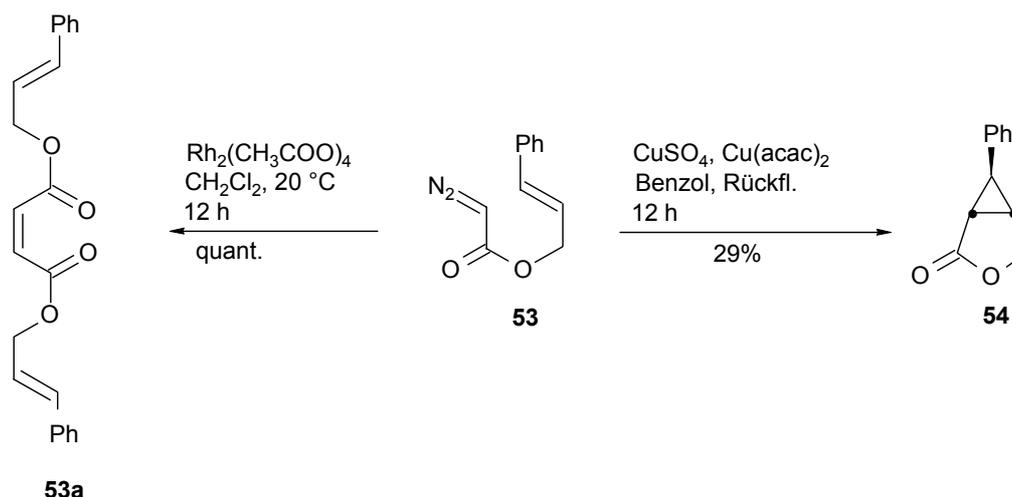
#### 4.1 Die Synthese von 2-Oxo-6-phenyl-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan

M. P. Doyle<sup>[42]</sup> et al. haben ohne weitere experimentelle Details die Synthese von 2-Oxo-6-phenyl-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**54**) veröffentlicht. Deshalb wurden andere Wege zur Synthese des Lactons **54** gefunden werden. Das Cinnamylacetoacetat **52** lässt sich aus Zimtalkohol und Diketen gewinnen. Die Tributylphosphin-katalysierte Reaktion liefert nach chromatographischer Aufarbeitung in guter Ausbeute das gewünschte Acetoacetat **52**. Die weitere Transformation des Acetoacetats mittels Retro-Claisen-Reaktion und nachfolgendem Diazogruppentransfer liefert nach Chromatographie in ebenfalls akzeptabler Ausbeute den Diazokoester **53**.



Schema 12. Synthese des Cinnamyl diazoacetats **53**.

Für die Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazoacetaten sind in der Literatur<sup>[43]</sup> viele Übergangsmetallkatalysatoren beschrieben. Gute Erfolge bei derartigen Carbenadditionen wurden durch homogene Katalysatoren erzielt. Im vorliegenden Fall wurden die Katalysator/Lösungsmittelgemische Rhodiumacetat/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Kupferacetylacetonat/Kupfersulfat/Benzol getestet. Der Einsatz von Kupferacetylacetonat in siedendem Benzol gab im vorliegenden Fall die besten Ergebnisse. Mit Rhodiumacetat als Katalysator entstand ausschließlich das Dimer **53a** aus dem Cinnamyl diazoacetat **53**.



Schema 13. Intramolekulare Cyclopropanierung des Diazoessigsäureallylesters **53**.

Bei der Substanzklasse der Diester **35** hatte sich bei Isomerisierungsversuchen gezeigt, dass unter verschiedenen basischen Bedingungen keine Isomerisierung erzielt werden kann. Die Konfiguration des Lactons **54** ist deshalb besonders wichtig, weil im späteren Reaktionsverlauf auch nach Ringöffnung mit Lithiumaluminiumhydrid eine Isomerisierung nicht erwartet wird.

Die unzweifelhaft beste Methode zur Konfigurationszuordnung ist die Kristallstrukturanalyse per Röntgenbeugung. Da es nicht gelang, von **54** geeignete Kristalle zu züchten, wurde die relative Konfiguration mittels NMR-Spektroskopie ermittelt.

Bei verschiedenen Serien von aufgenommenen NMR-Spektren fällt auf, dass die drei Signale der Cyclopropylprotonen in Deuterobenzol einwandfrei aufgelöst werden, während in Deuteriochloroform nur zwei Signalgruppen für die Cyclopropaneinheit auszumachen sind.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **54** in Benzol zeigt kleine Kopplungskonstanten von  $^3J = 3$  Hz zwischen den Protonen  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$ , wie sie für das *exo*-Diastereomere **54a** erwartet wird. *Cis*-ständige Protonen am Cyclopropan weisen im allgemeinen eine größere  $^3J$ -Kopplungskonstante (ca. 6 Hz) auf. Man würde deshalb für **54a** ein Spektrum erwarten, das eine große Kopplungskonstante zwischen  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$  und zwei kleinere der Protonen  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$  mit  $\text{H}^3$  aufweist. Die *exo*-Konfiguration lässt sich allerdings anhand des einfachen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums nicht eindeutig nachweisen.

Bei Betrachtung der beiden in Erwägung gezogenen Epimere ist in Struktur **54a** die räumliche Nähe der Protonen  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$  mit den Arylprotonen  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^5$  auffällig, und es liegt die Vermutung nahe, dass zwischen diesen ein Nuclear-Overhauser-Effekt auftritt, der in Struktur

**54b** nicht möglich ist.

Das NOESY-Experiment ergibt tatsächlich den erwarteten NOE-Effekt. Die Konnektivität durch den Raum ist in diesem Falle eine hilfreiche Methode, da die Konstitutionsaufklärung mittels 1-dimensionalem Spektrum nicht gelungen ist. Das Spektrum enthält intensive Kreuzpeaks für die Protonen H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup> einerseits, und den orthoständigen Protonen H<sup>4</sup> und H<sup>5</sup> des Phenylrings andererseits, was auf eine räumliche Nachbarschaft dieser Kerne hinweist.

Unter Annahme eines frei rotierenden Phenylrings können die Wechselwirkungen der Cyclopropylprotonen mit den Aromatenprotonen H<sup>4</sup> und H<sup>5</sup> leicht erklärt werden. Als Nebeneffekt dieses Experiments kann festgestellt werden, dass das mit H<sup>1</sup> bezeichnete Proton tatsächlich das der Carbonylgruppe benachbarte Cyclopropylproton sein muß, da es im Gegensatz zu H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup> keinen NOE-Effekt zu den Methylenprotonen ( $\delta = 3.5$  ppm) aufweisen darf. Mit diesem Ergebnis kann die *endo*-Konfiguration des Lactons **54b** ausgeschlossen werden.

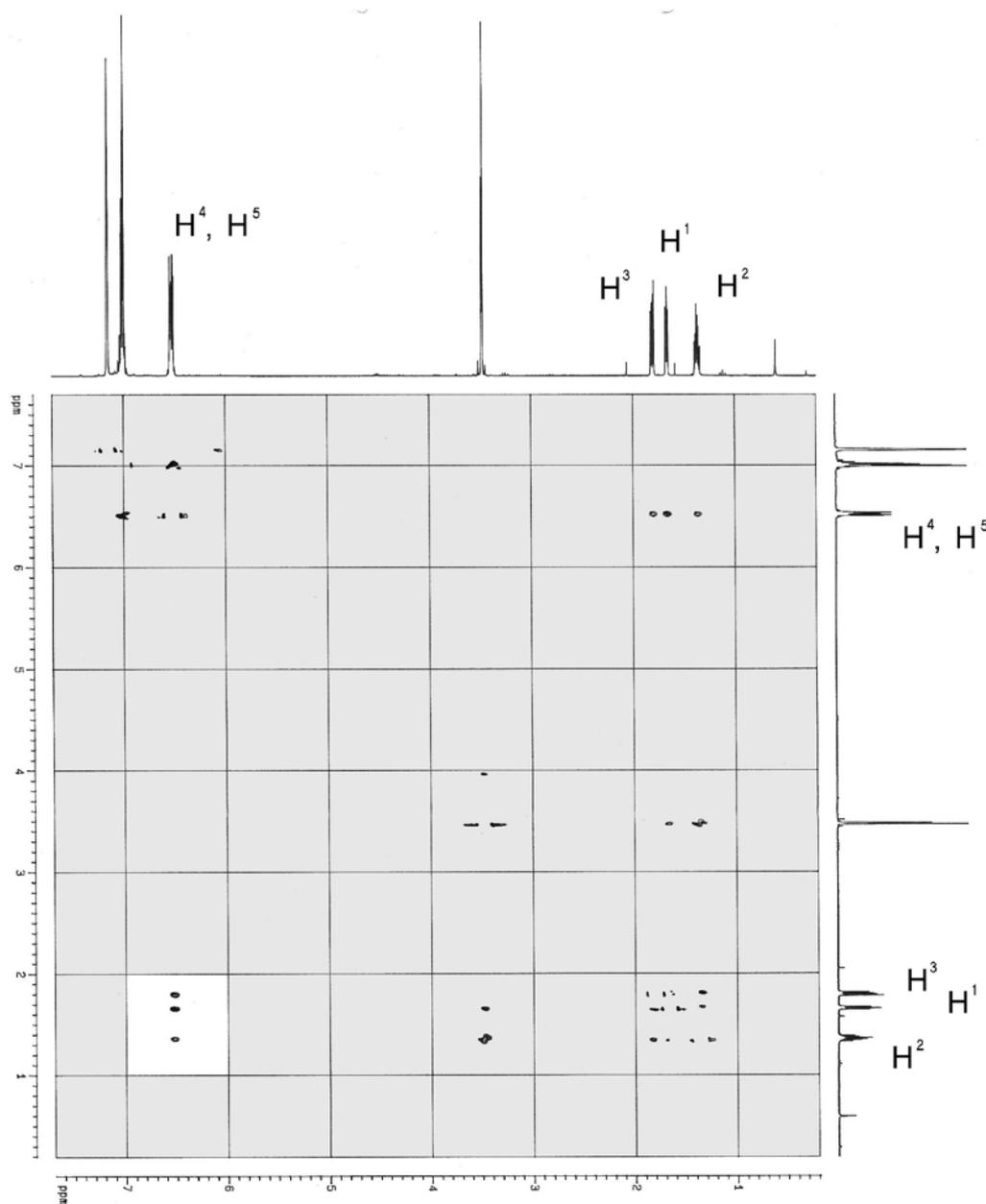


Abb. 12. Zuordnung der relativen Konfiguration des Lactons **54** mittels NOESY-Spektrum.

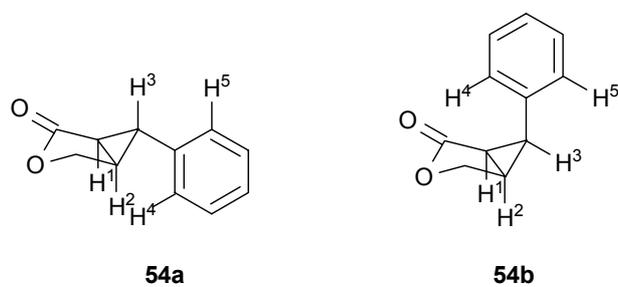
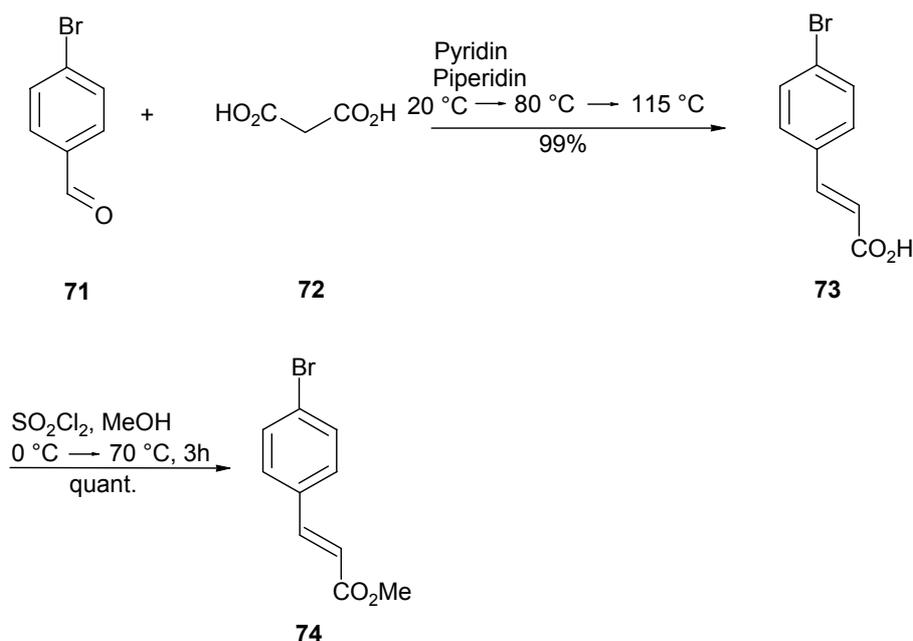


Abb. 13. *Exo*- und *endo*-Diastereomere des Lactons **54**.

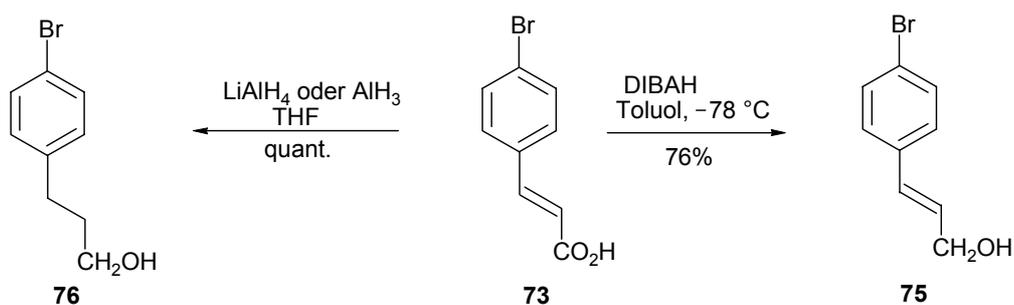
## 4.2 Synthese von 6-(4-Bromphenyl)-2-oxo-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan

Zur Synthese von Substanzen mit möglicherweise flüssigkristallinen Eigenschaften ist die Funktionalisierung des Phenylrestes unerlässlich. Um in einem fertigen Produkt später in 4-Position einen Rest der Wahl einführen zu können, wurde die Synthese eines Lactons vom Typ **54** gemäß Schema 11 wiederholt. Zur Verwirklichung dieser Synthese musste der kommerziell nicht erhältliche 4-Bromzimtalkohol durch eine Zimtsäuresynthese mit nachfolgender Reduktion der Säure hergestellt werden. Dazu wurde in der literaturbekannten Synthese<sup>[44]</sup> der Benzaldehyd ohne weitere Modifikation der Bedingungen durch 4-Brombenzaldehyd ersetzt. Gemäß der synthetischen Idee muss das aus der Ringöffnung des Lactons resultierende Diol **55** in das entsprechende Dibromid **56** überführt werden und dann mittels Malonestersynthese den nach den Schemata 17 und 20 fehlgeschlagenen Ringschluss zu realisieren.



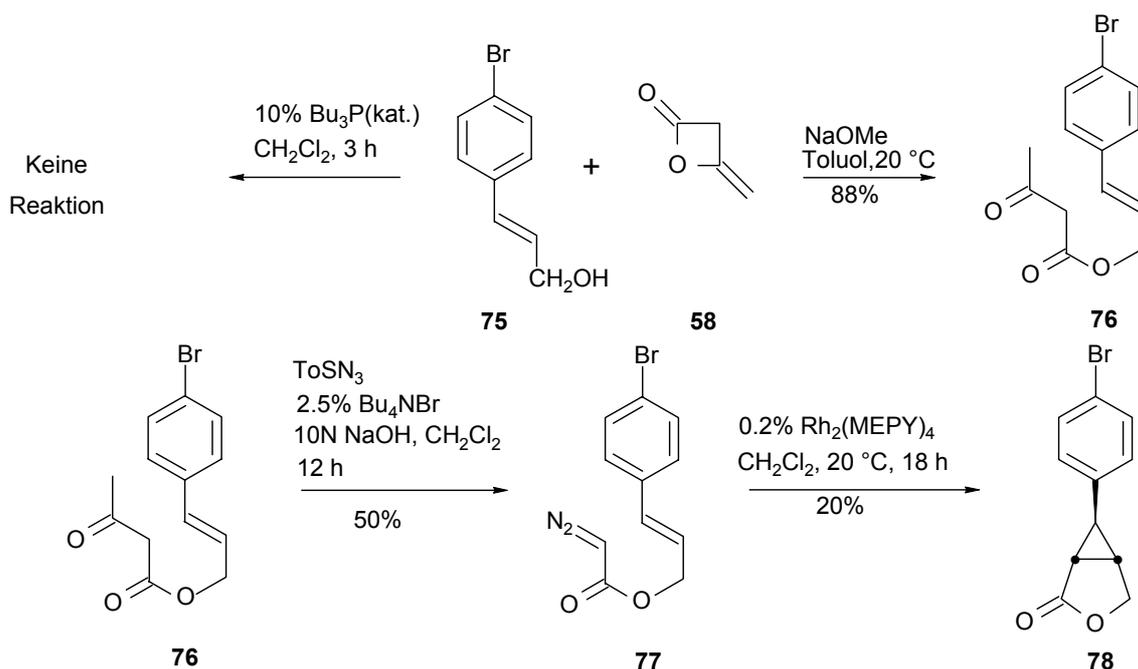
Schema 14. Zimtsäuresynthese nach J. Koo.

Dabei ergibt sich das Problem, dass die 4-Bromzimtsäure **73** zwar in sehr guter Ausbeute synthetisierbar ist, aber die nachfolgende Reduktion mit Reduktionsmitteln wie LiAlH<sub>4</sub> oder AlH<sub>3</sub> auch die olefinische Doppelbindung reduzieren. Die einzige im Rahmen dieser Arbeit realisierte Lösung des Problems setzt das teure DIBAH in stöchiometrischer Menge ein. Mit dem teureren Reagenz sind die Ausbeuten an **75** dann aber sehr gut und das NMR-Spektrum des isolierten 4-Bromzimtalkohols **75** weist keine fremden Signale auf.



Schema 15. Reduktion von 4-Bromzimtsäure zum 4-Bromzimtalkohol.

Die nachfolgende Synthese des Lactons nach Schema 16 verläuft mit ähnlichen Ausbeuten. Nach Doyle<sup>[45]</sup> wurde bei dieser teureren Versuchsserie als Katalysator  $\text{Rh}_2(\text{MEPY})_4$  verwendet, der im Fall des Phenylsubstituenten angeblich 75% Ausbeute an isomerenreinem **54a** liefern soll. Im Fall von 4-Bromcinnamyl diazoacetat wurde die Ausbeute an **78** NMR-spektroskopisch jedoch mit nur 20% abgeschätzt. Die chromatographische Reinigung des Zielproduktes an Kieselgel gelingt nicht, da das Zielprodukt sich nicht mehr vom Adsorptionsmittel entfernen lässt.



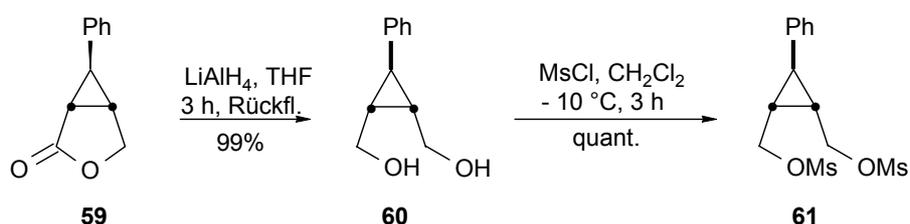
Schema 16. Synthese des 6-(4-Bromphenyl)-2-oxo-3-oxabicyclo[3.1.0]hexans **78**.

Die Versuche, über die intramolekulare Variante Moleküle vom Typ **78** herzustellen, wurden wegen der beschriebenen Probleme eingestellt. Möglicherweise können die bei diesen Synthesen gewonnenen Erfahrungen aber bei der Darstellung von Substanzen vom Typ **42** – **44** hilfreich sein.

### 4.3 Versuche zur Ringschlussreaktion von 2-Hydroxymethyl-3-phenylcyclopropylmethanol

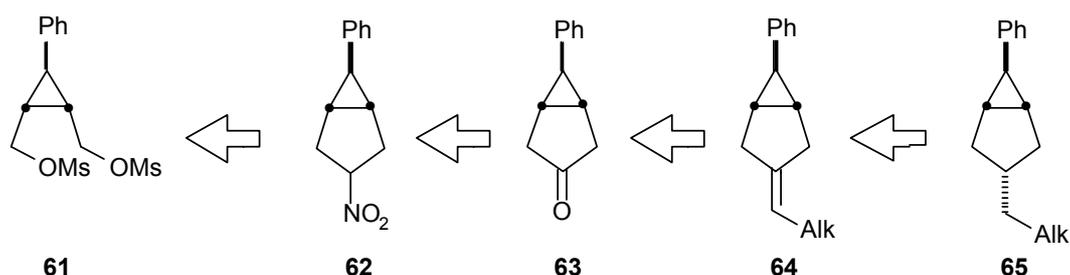
Um aus dem isomerenreinen Lacton **59a** Substanzen mit möglicherweise flüssigkristallinen Eigenschaften synthetisieren zu können, müsste der Lactonring mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol **60** geöffnet werden. Die beiden Hydroxyfunktionen müssen in bessere Abgangsgruppen umgewandelt werden, woraufhin ein Ringschluss über ein deprotoniertes Methylnitrat als Nucleophil erfolgen könnte.

Wie erwartet verläuft die Öffnung des Lactons sowie die Synthese des Dimesylats in nahezu quantitativer Ausbeute.



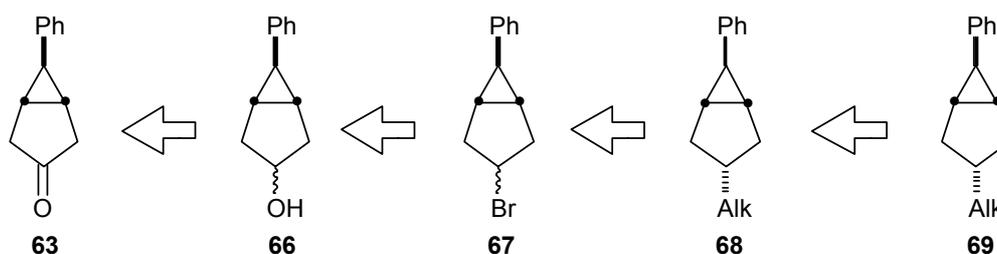
Schema 17. Ringöffnung des Lactons **59** und Synthese des Dimesylats **61**.

Zuerst wurde versucht, das Dimesylat **61** mit Nitromethan zu kondensieren. Das dabei entstehende sekundäre Nitrat **62** ließe sich laut Literatur in ein Keton umwandeln<sup>[46]</sup>. Die dabei entstandene Ketofunktion sollte breite Möglichkeiten für die weitere Transformation eröffnen. Es ist eine Überführung des Ketons **63** mittels Wittig-Reaktion in das Alken **64** denkbar, das bei nachfolgender Hydrierung das erwünschte Zielprodukt **65** liefern könnte.



Schema 18. Retrosynthese von 3-Alkyl-6-phenylbicyclo[3.1.0]hexan via Wittig-Reaktion.

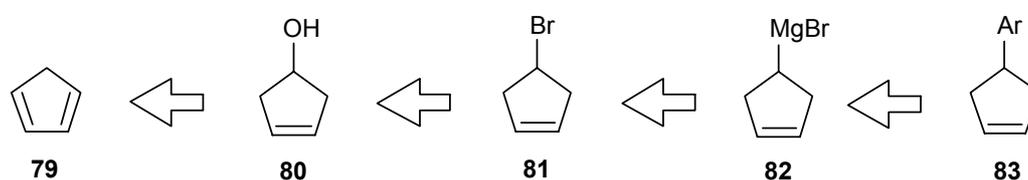
Eine Alternative dazu ist die Reduktion des Ketons **63** zum Alkohol **66**, der nach der bekannten effektiven Methode<sup>[47]</sup> in das entsprechende Bromid **67** überführt werden könnte. Mit diesem Bromid könnte eine Übergangsmetallvermittelte C-C-Bindungsknüpfung mit einem Grignard-Reagenz zu den erwünschten Zielprodukten **69** führen.



## 5. Synthese 4-substituierter Cyclopentene

### 5.1 Retrosynthetische Überlegungen zu 4-substituierten Cyclopentenderivaten

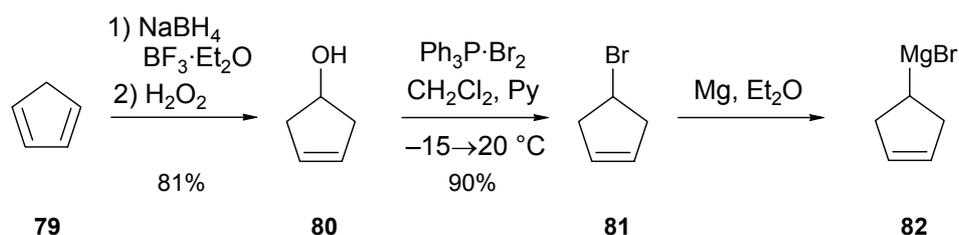
Es ist bekannt, dass sich 4-Cyclopentenol **80** aus Cyclopentadien durch Hydroborierung mit mindestens 2 verschiedenen Methoden<sup>[49, 50]</sup> darstellen lässt. Eine ebenfalls literaturbekannte Bromierung<sup>[47]</sup> ergibt hieraus das 4-Bromcyclopenten **81**, woraus das in guter Ausbeute synthetisierbare entsprechende Grignardreagenz **82** einen geeigneten Kupplungspartner für eine an ähnlichen Beispielen literaturbekannte<sup>[51]</sup> metallkatalysierte Kreuzkupplung an Aromaten bietet. Die Zielprodukte **83** bieten die Grundlage für die Synthese der Substanzklassen **41**, **43** und **45**.



Schema 21. Retrosynthese von 4-Arylcyclopentenderivaten.

## 5.2 Palladium-katalysierte Aryl-Cyclopentenyl-Kreuzkupplung

Für die Synthese von 4-Cyclopentenol **80** stehen mehrere Wege zur Verfügung. Sie unterscheiden sich in der Methode, mit der das für die Hydroborierung erforderliche Diboran in situ gebildet wird. Die Reaktion unter Verwendung von Dimethylsulfat<sup>[49]</sup> zeigt sich als nachteilig gegenüber der Synthese unter Verwendung von Bortrifluoridetherat<sup>[50]</sup>, bei der Verunreinigungen vor der Oxidation im Vakuum entfernt werden können, und die durch die nach der Hydroborierung erfolgende Oxidation und fraktionierter Destillation gute Ausbeuten an reinem 4-Cyclopentenol **80** liefert. Die nachfolgende Synthese des 4-Bromcyclopentens **81** unter Verwendung des Triphenylphosphan-Bromkomplexes ist in der Literatur ausreichend beschrieben als leistungsstarke Methode zur Bromierung von Alkoholen in Anwesenheit von olefinischen Doppelbindungen und ergibt auch bei der Bromierung von 4-Cyclopentenol **80** sehr gute Ausbeuten. Eine weitere Überführung des 4-Bromcyclopentens in das Grignardreagenz **82** ist ebenfalls in sehr guten Ausbeuten möglich.



Schema 22. Synthese von 4-Cyclopentenmagnesiumbromid.

Als Kupplungspartner für die Reaktion mit Cyclopentylmagnesiumbromid stehen die bei der Synthese von Flüssigkristallen üblichen Substanzen **84 – 88** zur Verfügung. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in ihren Substituenten. Fluorinierte Kupplungspartner sind nach dem aktuellen Trend in der Entwicklung flüssigkristalliner Substanzen sehr beliebt, die Verwendung von fluorfreien Kupplungspartnern ist wegen der guten Vergleichsmöglichkeit mit bekannten ähnlichen Molekülen aus Datenbanken ebenfalls interessant.

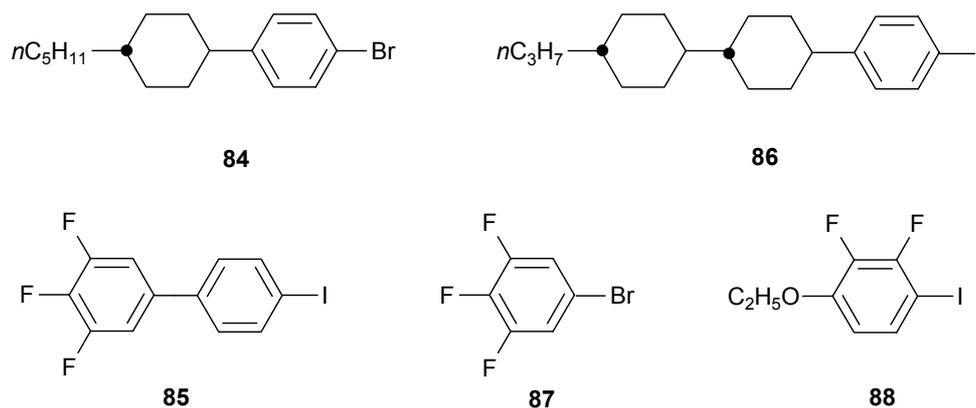
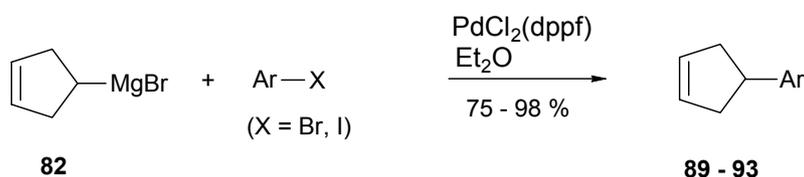


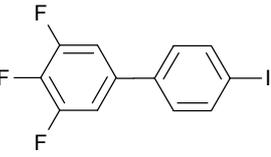
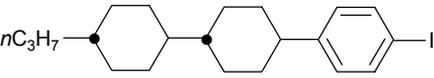
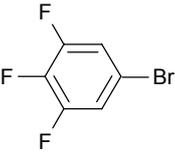
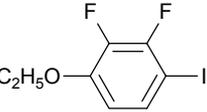
Abb. 14. Reaktionspartner für die Kupplung mit 4-Cyclopentenylmagnesiumbromid.

Die Kupplungsreaktionen mit den Molekülen **84** – **87** verlaufen mit der erwarteten guten Ausbeute, die Synthese des Zielmoleküls **93** durch Kupplung mit **88** misslingt aus nicht näher erklärbaren Gründen. Mit Ausnahme der Darstellung von 4-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)cyclopenten mit **88**, bei der 4-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)jodid unverändert zurückgewonnen wurde, stellt die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von Cyclopentylmagnesiumbromid mit Arylhalogeniden **84** – **87** eine leistungsfähige Methode zur Synthese der Edukte für die nachfolgende Addition von Carbenen oder Carbenoiden dar. Eine Übersicht über die Ausbeuten der jeweiligen Reaktionen findet sich in Tabelle 2.



Schema 23. Pd-katalysierte Kreuzkupplung von 4-Cyclopentenylmagnesiumbromid mit verschiedenen Arylhalogeniden. Details siehe Tabelle 2.

Tabelle 2: Synthesen von 4-Arylcyclopenten

	ArX	Produkt	Ausbeute (%)
<b>84</b>	$n\text{C}_5\text{H}_{11}$ 	<b>89</b>	75
<b>85</b>		<b>90</b>	82
<b>86</b>	$n\text{C}_3\text{H}_7$ 	<b>91</b>	98
<b>87</b>		<b>92</b>	98
<b>88</b>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 	<b>93</b>	0

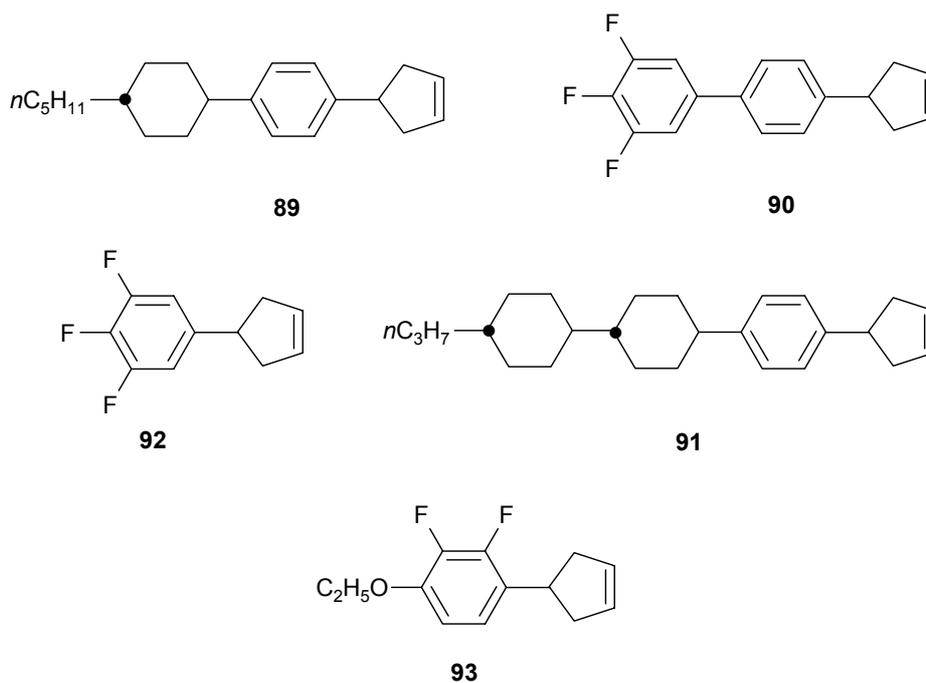
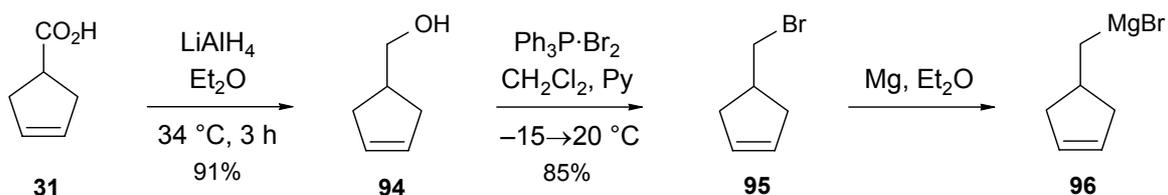


Abb. 15. Zielmoleküle der Pd-katalysierten Kreuzkupplung.

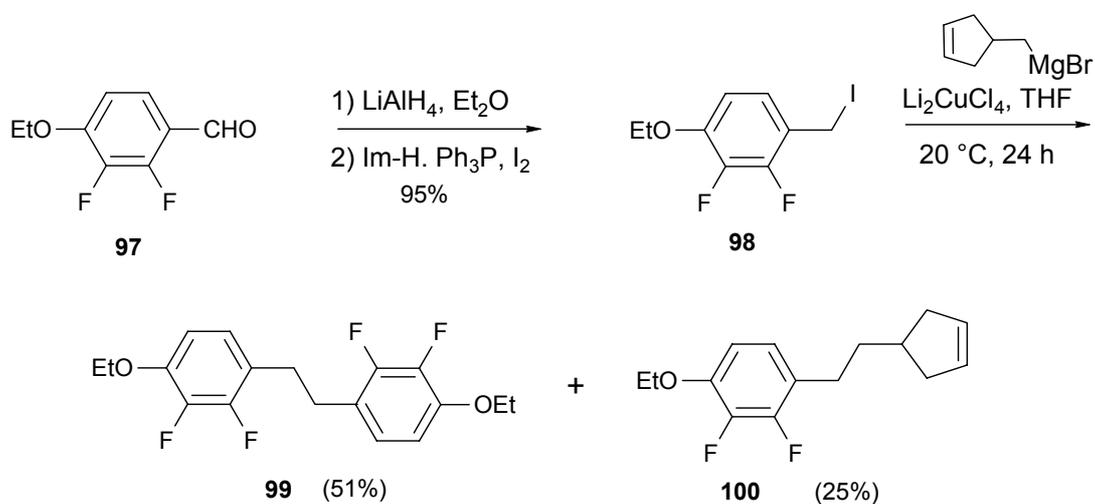
## 5.2 Cuprat-katalysierte Alkyl-Cyclopentenyl-Kreuzkupplung

Aus den in den voranstehenden Kapiteln vorgestellten Vorläufern 4-Cyclopentenol **80** (Schema 22) und 4-Cyclopentencarbonsäure **31** (Schema 6) lassen sich das 4-Bromcyclopent-1-en (**81**) und das 4-(Brommethyl)cyclopent-1-en (**95**) und daraus die Grignard-Reagenzien **82** und **96**, als Substrate für Cuprat-katalysierte Kreuzkupplungen nach Nicolau<sup>[52]</sup> herstellen.



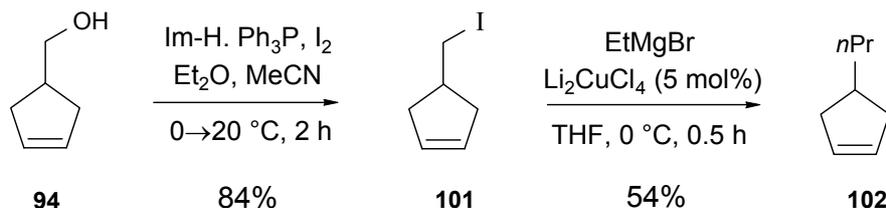
Schema 24. Darstellung von Cyclopent-3-en-1-ylmethylmagnesiumbromid (**96**).

Durch diese Kreuzkupplung können primäre Grignard-Reagenzien mit primären Halogeniden verknüpft werden. Die Kupplung zweier sekundärer Reaktionspartner gelingt nur in einigen Ausnahmefällen. Mit der Cuprat-katalysierten Methode können somit Substanzen des Typs **37** hergestellt werden. Das Cyclopentenderivat **94** kann wahlweise in das Halogenid und nachfolgend in das Grignard-Reagenz überführt werden. Die Kupplungspartner können entweder jeweils in einstufigen Synthesen synthetisiert werden, wenn sie nicht käuflich sind. Bei dem Versuch **98**, mit dem Grignard-Reagenz **96** zu koppeln, entstand als Hauptprodukt das Diarylmethanderivat **99**, das Kupplungsprodukt **100** konnte nur in 25% Ausbeute isoliert werden.

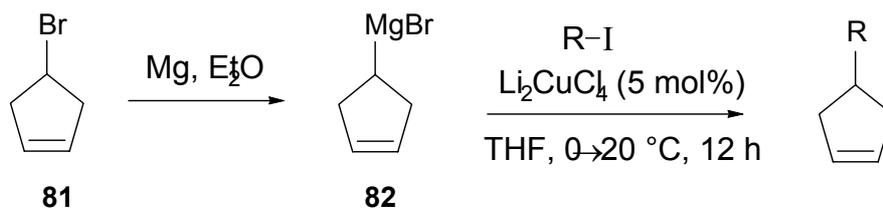


Schema 25. Synthese von 1-Ethoxy-,2,3-difluor-4-[2-(cyclopent-3-en-1-yl)ethyl]benzol **100**.

Die Kupplung des 4-(Iodmethyl)cyclopentens (**101**) zweier mit Ethylmagnesiumbromid verlief in 54% Ausbeute (Schema 26). Erstaunlicherweise lieferte die Kupplung mit dem sekundären Cyclopentenyl-4-magnesiumbromid (**82**) vergleichbare Ausbeuten. Wegen des einfacheren Zugangs zu 4-Bromcyclopenten (**81**) wurden deshalb verschiedene 4-Alkylcyclopentene durch Kupplung von 4-Alkyljodiden mit dem sekundären Grignard-Reagenz dargestellt (Schema 27). Damit standen mehrere 4-Alkylcyclopentenderivate als Edukte für die spätere Addition von Carbenen oder Carbenoiden zur Verfügung.



Schema 26. Synthese von 4-Alkylcyclopentenen aus Cyclopenten-4-ethanol.



Schema 27. Synthese von 4-Alkylcyclopentenen aus 4-Bromcyclopenten.

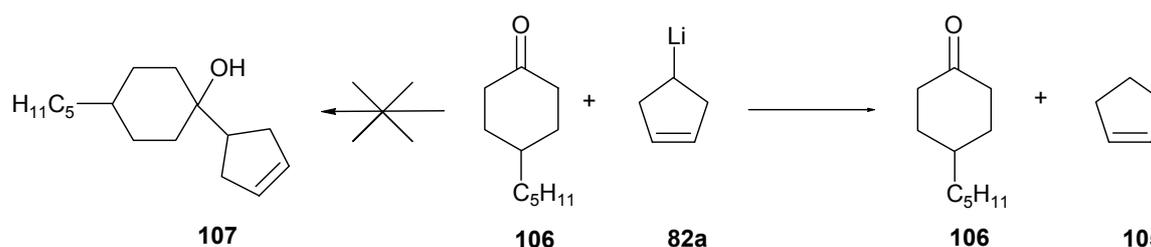
Tabelle 3. Ausbeuten der Synthese von 4-Alkylcyclopentenen aus 4-Bromcyclopenten.

R	Produkt	Ausbeute (%)
<i>n</i> Pr	<b>102</b>	30
<i>n</i> Pent	<b>103</b>	53
<i>n</i> Hept	<b>104</b>	56

## 5.3 Synthese von 4-Cyclohexylcyclopenten

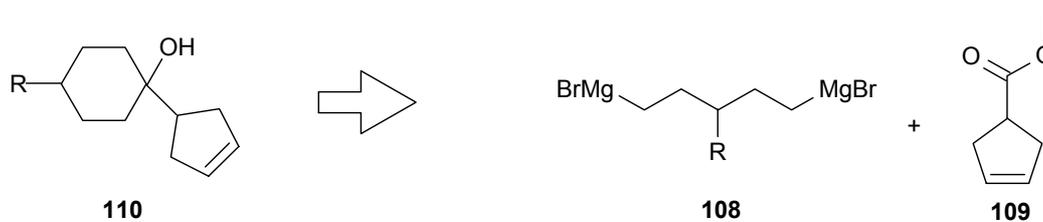
### 5.3.1 Vorüberlegungen und synthetische Ansätze

Zur Darstellung der Substanzklassen **33** und **35** mußte eine Möglichkeit zur Kupplung zweier sekundärer Kohlenstoffatome gefunden werden. Es ist aus Erfahrung bekannt, dass sogar die Kupplung von Cyclohexanon mit Methyllithium Organometallverbindungen schlechte Ausbeuten liefert, da die Organometallkomponente als starke Base mit sterisch anspruchsvollen Ketonen zur Enolatbildung führt. Nachfolgende Hydrolyse führt zur Entstehung eines Alkans aus dem Grignardreagenz sowie zur Rückbildung des Ketons. So führt die Reaktion von 4-*n*-Pentylcyclohexanon **106** mit dem entsprechenden Lithiumorganyl **82a** nur zur Rückgewinnung der gesamten eingesetzten Menge an Keton **106**. Das dabei entstandene Cyclopenten (**105**) wurde offenbar aufgrund des niedrigen Siedepunkts mit dem Lösungsmittel entfernt.



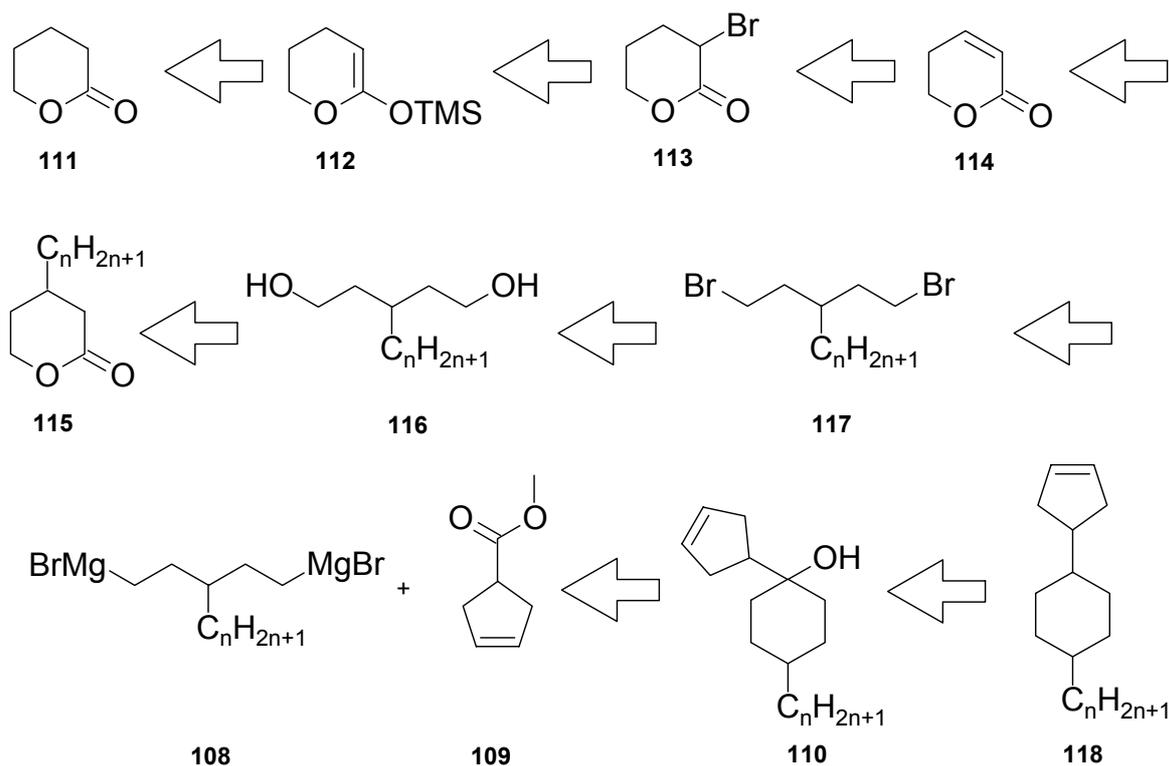
Schema 28. Reaktion von Cyclohexanon mit Cyclopentenylmagnesiumbromid.

Ein weiterer vielversprechender Ansatz ist die Ringschlussreaktion über den Cyclopent-3-encarbonsäuremethylester **109**. Ähnliche Reaktionen mit  $\alpha,\omega$ -Bis-Grignard-Reagenzien sind literaturbekannt<sup>[53]</sup> und liefern in einigen Fällen gute Ausbeuten. So kann Pentan-1,5-diyl-bis-magnesiumbromid in Ausbeuten von 56% mit Buttersäureethylester zum erwünschten Ringschlussprodukt<sup>[53]</sup> abreagieren. In der hier zu versuchenden Variante ist die Substitution in 3-Position des Grignard-Reagenzes von entscheidender Bedeutung für die späteren physikalischen Eigenschaften des Zielproduktes. Grignard-Reagenzien bieten sich auch hier wegen ihrer angepassten Reaktivität und ihrer leichten Darstellbarkeit an.



Schema 29. Retrosynthetische Überlegungen zu 1-(4-Cyclopentenyl)-4-alkyl-1-cyclohexanolen.

Der Zugang zu Metallorganyleen vom Typ **108** erweist sich als unerwartet schwierig. Nicht die Möglichkeit, ein 3-Alkyl-1,5-dibrompentan in die jeweilige Grignardverbindung zu überführen bereitet Probleme, sondern die Einführung eines innerhalb eines kurzen Synthesewegs variablen Substituenten in der 3-Position erfordert gründliche synthetische Überlegungen. Gewöhnlich werden Dibromide vom Typ **70** durch Ringöffnung 4-substituierter Tetrahydropyranderivate hergestellt<sup>[54]</sup>. Dieser Syntheseweg ist aber ungünstig, weil das käuflich erhältliche Edukt teuer ist, und weil sich der Alkylsubstituent später nicht mehr variieren lässt. Aufgrund der beschriebenen Nachteile wurde beschlossen, eine günstigere Synthese zur Herstellung der 3-Alkyl-pentan-1,5-diyl-bismagnesiumbromide **108** zu suchen. Es sind einige in verschiedenen Quellen<sup>[55][56][57][58]</sup> beschriebene Synthesen ausgehend von dem billigen  $\delta$ -Valerolacton **111** mit verschiedenen Erfolgen erprobt worden.

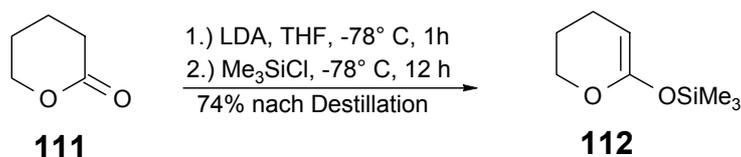


Schema 30. Retrosynthetische Überlegungen zu 1-(3-Cyclopentenyl)-4-alkylcyclohexan-Derivaten.

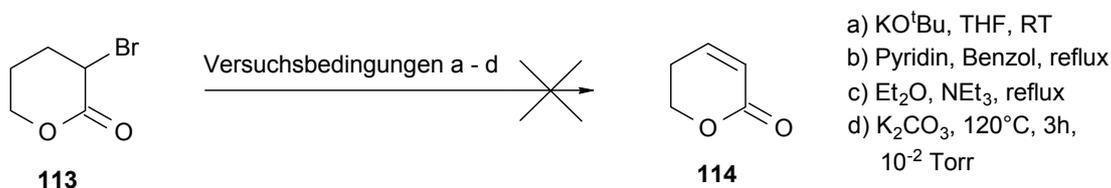
### 5.3.2 Versuche zur Synthese von Cyclohexylcyclopentenylderivaten aus $\delta$ -Valerolacton

Literaturgemäß<sup>[59]</sup> lässt sich die Synthese des 5,6-Dihydropyran-2-yltrimethylsilylethers **112** in guter Ausbeute problemlos nachvollziehen. Nach einer ebenfalls literaturbekannten Vorschrift<sup>[55]</sup> sollte sich dieser in guter Ausbeute in das 3-Bromtetrahydro-2-pyranon **113** überführen lassen. Danach<sup>[60]</sup> sollte das Reaktionsprodukt ein braunes Öl mit einigen Verunreinigungen sein, die bei weiteren synthetischen Schritten angeblich nicht stören sollten.

In dem nachvollzogenen Versuch fiel bei allen Experimenten ein tiefbraunes Öl mit gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mindestens 20% nicht abtrennbaren Verunreinigungen an. Durch Destillation konnte zwar ein gelbliches Öl erhalten werden, dessen NMR-Spektren sich aber von denen des braunen Öls nicht unterschieden. Weiterführende synthetische Versuche zur Dehydrobromierung von **113** mit verschiedenen Basen und Lösungsmitteln schlugen fehl.

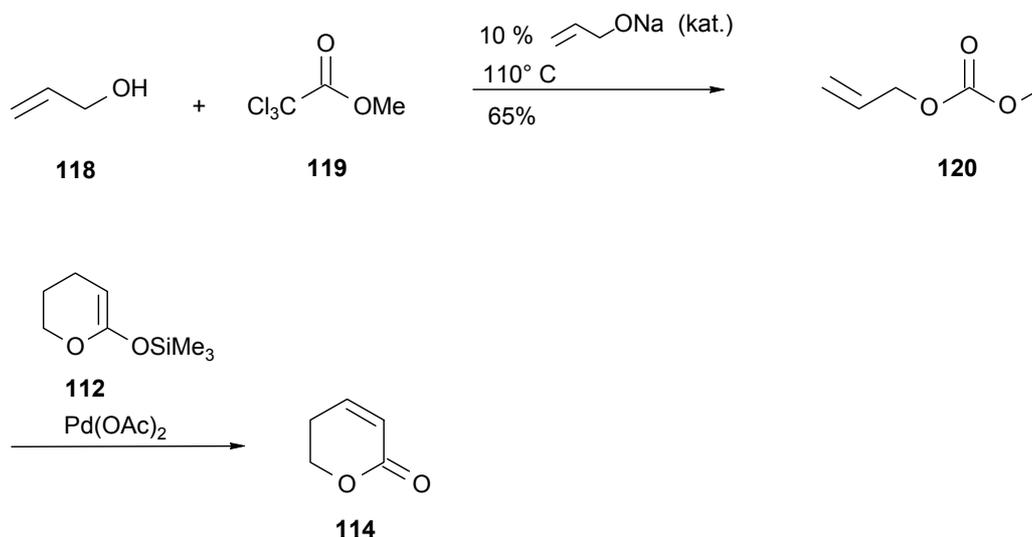


Schema 31. Synthese des 5,6-Dihydropyran-2-yltrimethylsilylethers **112**.



Schema 32. Dehydrobromierung von 3-Bromtetrahydro-2H-2-pyranon **113**.

Eine erweiterte Beilstein-Crossfire Recherche ergab, dass es möglich ist, Palladium-katalysiert mit Hilfe von Allylmethylcarbonat **120** den 5,6-Dihydropyran-2-yl-trimethylsilylether **112** in 70% Ausbeute<sup>[61]</sup> in das 5,6-Dihydro-2H-2-pyranon **114** zu überführen. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass das stöchiometrisch eingesetzte Carbonat **120** zwar käuflich, aber sehr teuer ist. Deshalb wurde das Allylmethylcarbonat nach einem deutschen Patent<sup>[62]</sup> in einer haloformähnlichen Reaktion aus Trichloressigsäure **119** und Allylalkohol **118** synthetisiert.

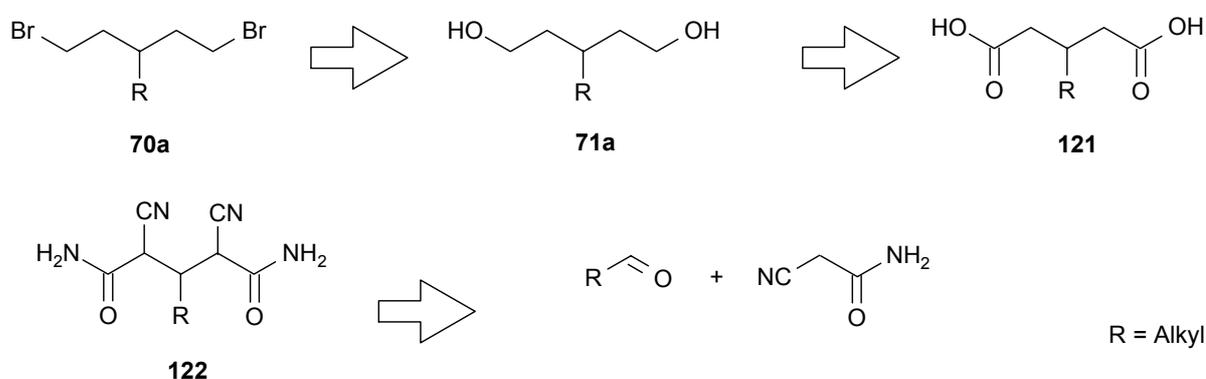


Schema 34. Synthese von 5,6-Dihydro-2H-2-pyranon **114**.

Die Lactonstrategie nach Schema 30 wurde daher zugunsten der besseren und schnelleren Idee einer Cyanacetamidkondensation mit nachfolgender Michael-Addition aufgegeben.

### 5.3.3 Cyanacetamidkondensation mit nachfolgender Michael-Addition

Die Lactonstrategie erwies sich als schwierig und langwierig. Sie ist kaum geeignet, einige hundert Gramm Edukte darzustellen. Mit der literaturbekannten<sup>[63]</sup> Cyanacetamidkondensation mit nachfolgender Michael-Addition eines aliphatischen Aldehyds bietet sich eine Möglichkeit, diese Aufgabe zu lösen. Das entstehende 2,4-Dicyano-3-alkylglutarsäurediamid **122** lässt sich literaturgemäß<sup>[63]</sup> durch Erhitzen in die 3-Alkylpentan-1,5-disäure **121** überführen. Die Reduktion von Säuren zu Alkoholen verläuft erfahrungsgemäß problemlos. Die nachfolgende milde Bromierung mit dem Triphenylphosphan-Bromkomplex liefert auch bei weitaus komplizierteren Molekülen mit mehreren Funktionalitäten gute Ergebnisse.



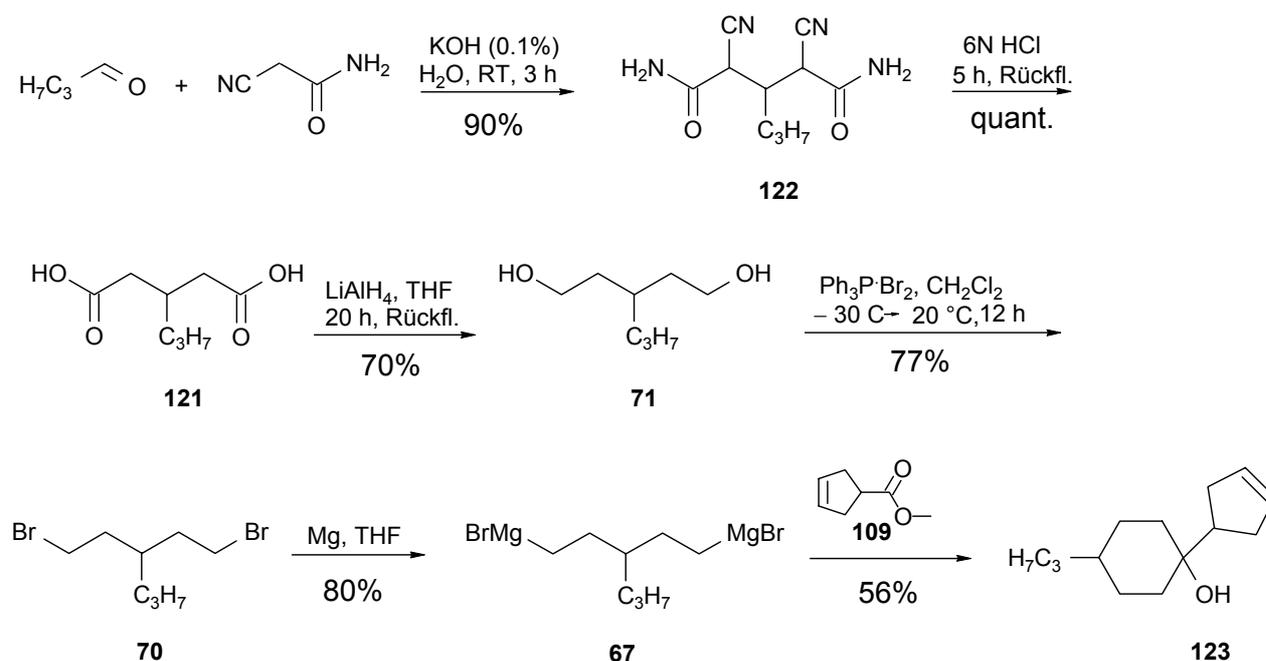
Schema 35. Retrosynthetische Überlegungen zu 3-Alkyl-1,5-Dibrompentan.

### 5.3.4 Synthese eines 3-Alkyl-1,5-diylbismagnesiumbromids mit nachfolgender Additionsreaktion

Die literaturbekannte<sup>[63]</sup> basenkatalysierte Cyanacetamidkondensation mit nachfolgender Michael-Addition von Butanal kann mit mehreren hundert Gramm Ausgangsmaterial in wässrigem Medium als "Eintopfreaktion" durchgeführt werden. Das entstehende 2,4-Dicyano-3-propylglutarsäurediamid **122** ist nicht wasserlöslich und fällt vollständig aus. Das farblose Reaktionsprodukt kann durch Umkristallisieren aus Salzsäure weiter aufgereinigt werden, was sich im Falle dieser synthetischen Verwendung als nicht notwendig erwies, da

die NMR-Spektren keine Signale von Verunreinigungen enthielten. Die nachfolgende Umsetzung in 6 N Salzsäure verläuft ebenso schnell und problemlos, wie die Synthese des 2,4-Dicyano-3-alkylpentandiamids **122** und liefert in guter Ausbeute die 3-*n*-Propyl-1,5-pentandisäure **121**, deren weitere Reinigung für diese synthetische Anwendung nicht erforderlich ist.

Die Reduktion der 3-*n*-Propylglutarsäure **121** zu 3-*n*-Propyl-1,5-pentandiol **71** mit Lithiumaluminiumhydrid verläuft wie erwartet mit guter Ausbeute. Das einzige Problem dieser Reaktion ergab sich bei der Scalierung zum Molmasstab. Es erweist sich als äußerst schwierig, die Wärme-, Schaum- und Wasserstoffentwicklung bei der Hydrolyse des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids zu kontrollieren. Dieses Problem lies sich aber mit ausreichend Erfahrung und einigem apparativen Aufwand bewerkstelligen. Auch die Transformation des Diols **71** zum Dibromid **70** kann mit Erfolg durchgeführt werden. Das synthetisierte 1,5-Dibrom-3-*n*-propylpentan **70** wird bei längerem Stehen bei Raumtemperatur etwas gelblich, die Reaktivität und Reinheit gemäß NMR-Spektren ändern sich dabei nicht.



Schema 36. Synthese von 1-Cyclopent-3-enyl-4-*n*-propylcyclohexanol **123**.

Bei der Reaktion des 3-*n*-Propyl-1,5-dibrompentans **70** mit Magnesium werden der Literatur<sup>[53]</sup> und eigenen Versuchen zufolge je Bromatom nur 0.8 Äquivalente Magnesium eingesetzt. Der nachfolgende Ringschluss mit Cyclopenten-4-carbonsäuremethylester ergibt nach chromatographischer Reinigung in 56proz. Ausbeute das gewünschte 1-Cyclopent-3-enyl-4-*n*-propylcyclohexanol **123**.

Mit dem 1-Cyclopent-3-enyl-4-*n*-propylcyclohexanol (**123**) steht nun ein Synthesebaustein zur Verfügung, an dessen olefinische Doppelbindung ein Carben oder ein Carbenoid addiert werden kann. Die Alkoholfunktionalität kann dazu entweder in ein für flüssigkristalline Substanzen günstiges Fluorid überführt<sup>[64, 65]</sup> oder später ganz entfernt<sup>[66]</sup> werden. Unter bestimmten Umständen<sup>[67]</sup> ist auch eine Carbenoidaddition in Anwesenheit von Hydroxyfunktionalitäten möglich, deren Realisierbarkeit wird aber hier nicht erwartet. Bei dem Versuch ein Carbenoid an die Doppelbindung zu addieren, sollte die Hydroxyfunktion wegen der hohen Acidität des Hydroxyprotons und dessen Neigung zur Insertion von Carbenoiden zuvor geschützt werden. Nach erfolgreicher Addition des Carbenoids könnte der Alkohol radikalisch nach Barton und McCombie<sup>[66]</sup> defunktionalisiert werden. Eine solche Synthese wäre der Reduktion mit Triethylsilan<sup>[68]</sup> über eine kationische Zwischenstufe vorzuziehen, da letztere leicht eine Ringerweiterung durch Wagner-Meerwein-Umlagerung<sup>[69]</sup> unter Bildung einer Spiroverbindung eingeht.

## 6. Synthese und Addition von Carbenoiden an 4-substituierte Cyclopentenderivate

Im Rahmen der Synthese flüssigkristalliner Substanzen mit zentraler Bicyclo[3.1.0]-hexan-Einheit ist die Darstellung von Carbenen oder Carbenoiden und ihre Addition an 4-substituierte Cyclopentenderivate von entscheidender Bedeutung. Es gibt eine fast unerschöpfliche Menge an Literatur über die Addition<sup>[70]</sup> von Ethyldiazoacetat an Doppelbindungen. Diese Additionsreaktion wurde auch schon zur Synthese der Diester **35a** und **30b** genutzt. Um Moleküle vom Typ **42–45** darstellen zu können, ist es nötig, weitere funktionalisierte Carbenoide zu synthetisieren. Gemäß dem synthetischen Ziel zur Zeit aktueller neuer flüssigkristalliner Substanzen sollten die Carben- oder Carbenoidkomponenten möglichst wenig Funktionalitäten besitzen. Für Teilstrukturen **124–126** müssen verschiedene Synthesewege zur Erzeugung von Carbenen oder Carbenoiden erprobt werden. Bekannte Methoden hierfür sind die Synthese von Arylchlorcarbenen, sowie die Erzeugung von Carben- bzw. Carbenoiden via Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aryldiazomethanderivate. Desweiteren müssen Synthesewege gefunden werden, die Teilstrukturen **124 – 126** durch Addition dieser Carbenoide an 4-substituierte Cyclopentenderivate zu synthetisieren.

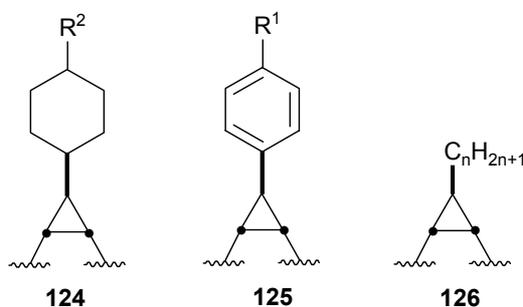
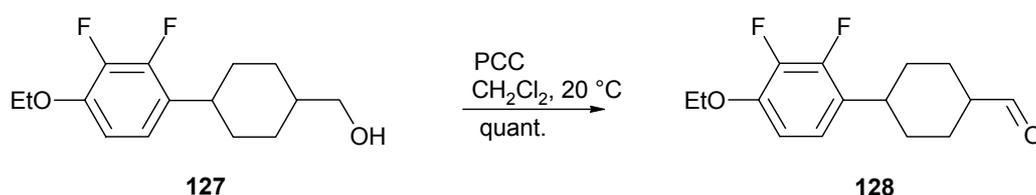


Abb. 16. Zielstrukturen für Carbenoidadditionen an Cyclopentenderivate.

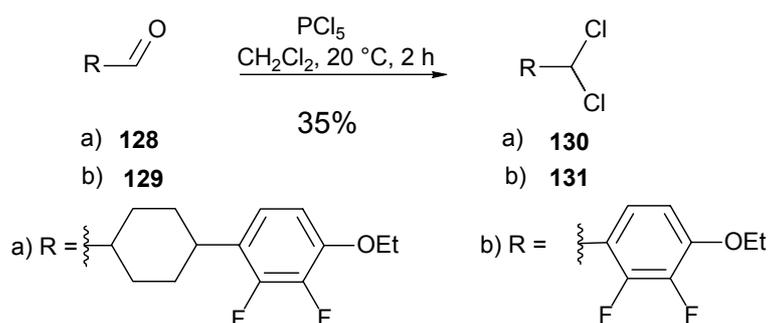
## 6.1 Die Erzeugung von Chlorcarbenen aus Cycloalkylmethanol- oder Benzaldehydderivaten

Es ist bekannt<sup>[71]</sup>, dass aus aromatischen Aldehyden in einer Reaktion mit Phosphorpentachlorid Aryldichlormethanderivate synthetisiert werden können. Die Behandlung dieser Dichlormethanderivate mit starken Basen in Gegenwart von Olefinen ergibt 1-Aryl-1-chlorcyclopropanderivate<sup>[72]</sup>. Es wurde auch versucht, den aus dem verfügbaren 4-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)cyclohexylmethanol (**127**) mittels PCC-Oxidation in quantitativer Ausbeute erhältliche Aldehyd **128** in einer analogen Reaktion einzusetzen.



Schema 37. PCC-Oxidation von 4-(4-Ethoxy-2,3-difluorphenyl)cyclohexylmethanol.

Die nachfolgende Umsetzung der Aldehyde **128** und **129** mit Phosphorpentachlorid lieferte laut NMR-Spektren jeweils Produktgemische, die nur zu 35% die zu erwartenden Dichlormethanderivate **130** und **131** enthielten. Die chromatographische Reinigung der Dichlormethanderivate **130** und **131** schlug wegen ihrer Zersetzung bei Kontakt mit Kieselgel oder Aluminiumoxid fehl.



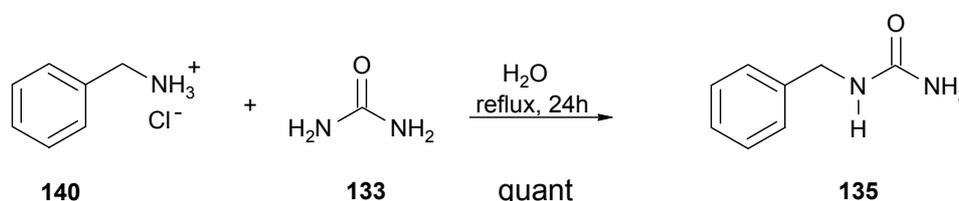
Schema 38. Synthese der Dichlormethanderivate **130** und **131**.

## 6.2 Synthese von Diazomethanderivaten aus *N*-Nitrosoharnstoffderivaten

Für die Synthese von Diazoverbindungen sind zwei Synthesewege besonders gebräuchlich. Der erste ist die Umsetzung eines Benzylammoniumchlorids mit Harnstoff. Der gebildete *N*-Alkylharnstoff<sup>[73]</sup> **135** kann mit salpetriger Säure in das *N*-Nitrosoharnstoffderivat **136** überführt werden. Dieses wird dann für gewöhnlich durch Behandlung mit Alkalihydroxid in das jeweilige Diazomethanderivat **137** überführt<sup>[74]</sup>.

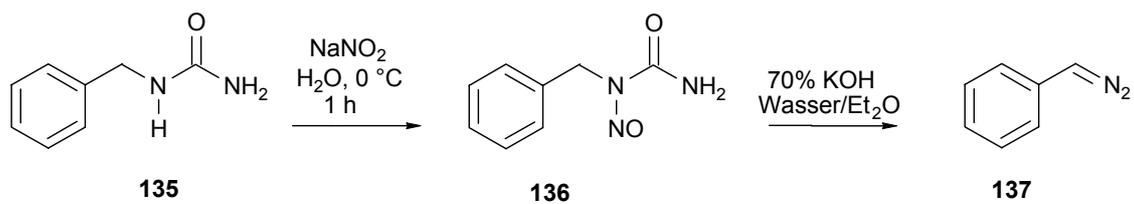
Die zweite bekannte Synthese von Aryldiazomethanderivaten **137** verläuft über die entsprechenden Tosylhydrazone **138**. Auch diese werden alkalisch pyrolysiert<sup>[75]</sup>. Bei dem milden Verfahren wird in einer Phasentransferreaktion die Diazoverbindung aus der alkalischen Glycolphase in die Hexanphase überführt. An der Färbung der Hexanphase kann erkannt werden, wann die Reaktion beendet ist.

Um etwas über die Leistungsfähigkeit der *N*-Aryl-*N*-nitrosoharnstoffvariante zu erfahren, wurde zunächst Benzylammoniumchlorid **140** mit Harnstoff in den *N*-Benzylharnstoff **135** überführt. Die Kondensationsreaktion liefert die erwartete quantitative Ausbeute. Der *N*-Benzylharnstoff **135** kann entweder isoliert, oder in einer 1-Topfreaktion weiter zu dem *N*-Benzyl-*N*-Nitrosoharnstoff **136** umgesetzt werden.



Schema 39. Darstellung von *N*-Benzylharnstoff.

Die Nitrosierung des *N*-Benzylharnstoff **135** ist nicht ganz unproblematisch. Die Reaktion verläuft in einer 70%igen KOH-Lösung. Nachfolgendes Überschichten des Reaktionsgemisches mit Diethylether sollte das gewünschte Phenyl Diazomethan **137** in die organische Phase überführen. Diese 2-Phasenreaktion bringt jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Es lässt sich nur ein Bruchteil der erwarteten Menge an Phenyl Diazomethan **137** in der etherischen Phase nachweisen, und das Entfernen des Lösungsmittels hat die Zersetzung der Diazoverbindung **137** zur Folge. Das NMR-Spektrum des roten Feststoffes weist eine Vielzahl von Signalen auf und die chromatographische Reinigung der Diazoverbindung **137** gelingt in diesem Fall nicht. Diese Methode ist für weitere synthetische Arbeiten ungeeignet.

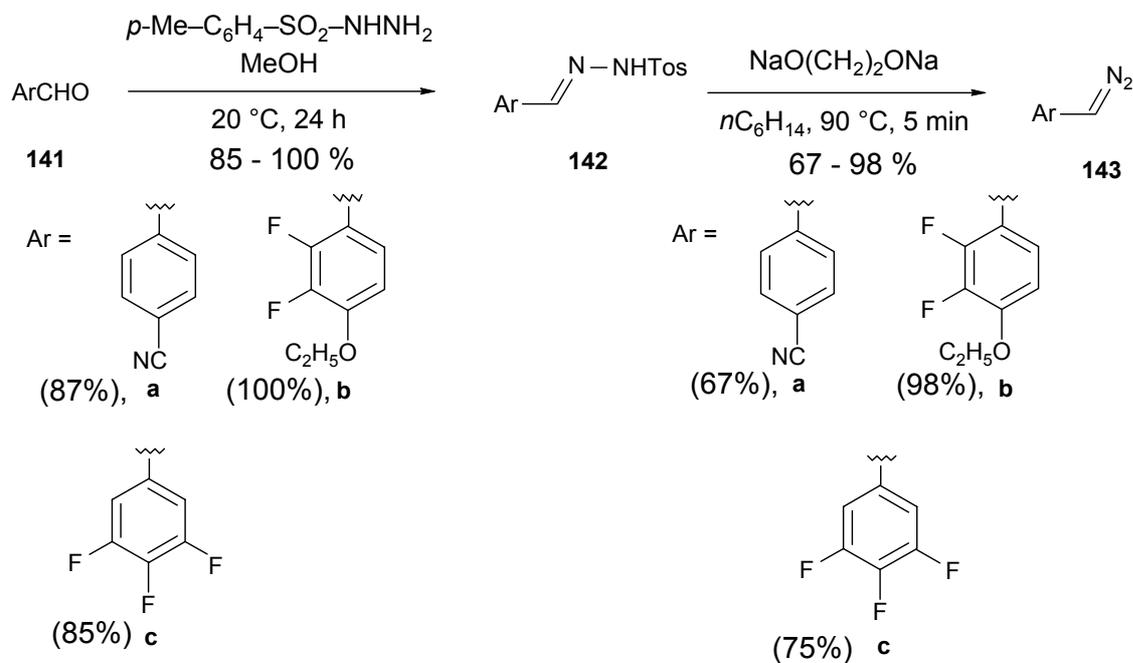


Schema 40. Synthese von Phenyldiazomethan (**137**) via *N*-Nitroso-*N*-phenylharnstoff.

### 6.3 Synthese von Phenyldiazomethanderivaten aus Tosylhydrazonen

Eine weitaus vielversprechendere Methode zur Synthese der Phenyldiazomethanderivate **143** ist die alkalische Pyrolyse von Tosylhydrazonen<sup>[76]</sup>. Die benötigten Tosylhydrazone **142** sind aus den entsprechenden Aldehyden leicht und sehr schnell erhältlich. Auch bei dieser Synthesestrategie wird die unterschiedliche Löslichkeit der Tosylhydrazone **142** in Natriumglycolat/Glycollösung und Hexan ausgenutzt. Während sich die Tosylhydrazone in Hexan nicht nennenswert lösen, sind die Phenyldiazomethanderivate **143** in Hexan sehr gut, in der Glycolphase aber unlöslich.

Die entsprechende Testreaktion mit 4-Cyanobenzaldehyd **141a** verlief so vielversprechend, dass die Herstellung von Aryldiazomethanderivaten mit den Aldehyden **141b** und **141c** erprobt wurde.



Schema 41. Darstellung von Aryldiazomethan **143** über Tosylhydrazone **142**.

Die Kondensation der Aldehyde **141** mit Tosylhydrazin liefert in hohen Ausbeuten die erwünschten Zielprodukte **142**. Die Synthese der fluorierten Phenyldiazomethanderivate **143b** und **143c** versprechen einen Zugang zu den erwünschten fluorierten mesogenen Substanzen der Klassen **42–44**.

## 7. Konvergente Synthese neuer flüssigkristalliner Substanzen mit zentraler Bicyclo[3.1.0]hexan-Einheit

### 7.1 Vorüberlegungen

Nach dem Scheitern der intramolekularen Variante der Synthese von *exo*-6-Arylbicyclo[3.1.0]hexanderivaten **57** bleibt als einzige Methode zur Synthese von *exo,anti*-3,6-disubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivaten die Addition von Carbenen oder Carbenoiden an die olefinische Doppelbindung entsprechender 4-substituierter Cyclopentenderivate.

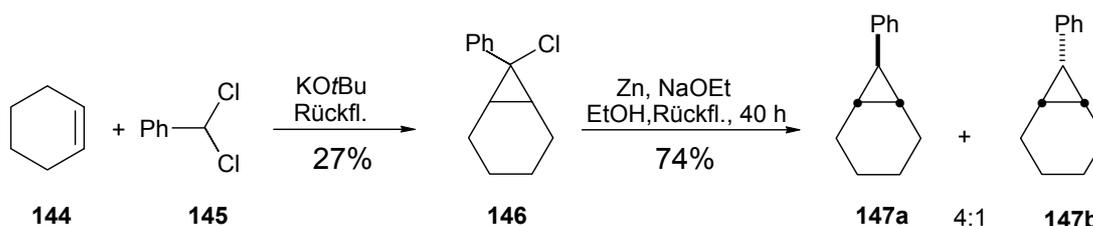
Zur Erzeugung von Carbenen oder Carbenoiden<sup>[77]</sup> existieren verschiedene Varianten. Zur Wahl steht die homogene Übergangsmetall-katalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen, bei der alleine in den letzten 30 Jahren eine nahezu unermessliche Vielfalt an Varianten bezüglich der Metalle<sup>[78]</sup> und Liganden<sup>[79]</sup> in Katalysatoren, der Katalysatormenge, der Reaktionstemperaturen und von Lösungsmitteln veröffentlicht wurde.

Wenn aus berechtigten Überlegungen und aus experimenteller Erfahrung die Carbenoidaddition mittels katalytischer Zersetzung von Diazoverbindungen fehlschlägt, ist die photochemische Erzeugung von Carbenen mit nachfolgender Addition ein alternativer<sup>[80]</sup> Weg. Die Existenz freier Carbene könnte darüber hinaus die Additionsneigung der Carbenkomponente an die Doppelbindung der Cyclopentenderivate erhöhen.

Eine weitere Methode, die einiges an synthetischem Geschick verlangt, ist die Addition von Chlorcarbenen. Die Vorstufen von Chlorcarbenen können aus Aldehyden durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid erzeugt werden. In vielen Fällen ist die Addition von Chlorcarbenen eine bewährte Methode.

## 7.2 Die Erzeugung und Versuche zur Addition von Chlorcarbenen

Die Addition von aus Aryldichlormethanderivaten erzeugten Carbenen an olefinische Doppelbindungen ist seit langem bekannt. Besonders zu nennen sind die Arbeiten von McElvain und Weyna, die zur Erzeugung der Halogencarbenoide Kalium-*tert*butanolat<sup>[81]</sup> eingesetzt haben, sowie Moss<sup>[82]</sup>, der für die Carbenerzeugung Methylithium benutzt hat. Die Stereochemie<sup>[83]</sup> der mit Cyclohexen resultierenden Produkte wurde schon sehr früh untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass bei Carbenoidadditionen der beabsichtigten Art beide Diastereomere in unterschiedlichen Verhältnissen entstehen. Die 1964 von Hodgkins et al.<sup>[84]</sup> durchgeführten stereochemischen Untersuchungen bei der Addition des durch Einwirkung von Kalium-*tert*-butylat auf Phenyldichlormethan erzeugten Phenylchlorcarbens an Cyclohexen ergaben mit mäßiger Ausbeute das 7-Chlor-7-phenylnorcaran (7-Chlor-7-phenylbicyclo[4.1.0]heptan). Nachfolgende Reduktion mit Zink und 5% Natriumethanolat ergab überwiegend das thermodynamisch stabilere *exo*-Diastereomer **147a**.



Schema 42. Synthese der 7-Phenylnorcarane **147**.

1967 berichteten Cope et al.<sup>[85]</sup> erstmals über die Addition des aus Benzalchlorid **145** erzeugten Phenylchlorcarbens an Cyclohepten. Radikalische Dechlorierung mit Triphenylzinnhydrid ergab ein Gemisch von *exo*- und *endo*-8-Phenylbicyclo[5.1.0]octan im Verhältnis 6:1. Erstaunlicherweise ist eine analoge Reaktionfolge an Cyclopenten nicht berichtet worden. Für die vorliegende Problemstellung böte die Addition eines Arylchlorcarbens an ein geeignetes 4-substituiertes Cyclopenten den Zugang zu den Zielmolekülen des Typs **42–44**. Die neuere Methode zur Erzeugung von Chlorcarbenen unter Verwendung von LTMP wurde nicht berücksichtigt.



## 7.3 Katalysierte Additionen von Phenyldiazomethanderivaten

### 7.3.1 Allgemeine Vorüberlegungen über geeignete Katalysatoren

Obwohl für die katalysierte Addition von Diazomethan an olefinische Doppelbindungen seit mehr als 50 Jahren experimentelle Ergebnisse und mechanistische Betrachtungen veröffentlicht sind, ist die Addition von Aryldiazomethanderivaten an olefinische Doppelbindungen sehr wenig untersucht. Eine Beilstein-Crossfire-Recherche nach der Addition von Aryldiazomethanderivaten an 1,2-disubstituierte Olefine ergab 23 Literaturstellen, von denen der überwiegende Teil auf photolytische Addition von Aryldiazomethan und Zinkhalogenid-katalysierte Addition von Arylchlorcarbenen an Olefine durch Closs et al.<sup>[86][87]</sup> zurückzuführen ist.

Dabei sind für die Zersetzung von Diazoverbindungen und anschließende Addition der entstehenden Carbene oder Carbenkomplexe mehrere verschiedene Katalysatoren bekannt.

Die Untersuchungen umfassen sowohl den Zerfall von Diazomethan an Metalloberflächen (Ni, Pd, Cu, Fe, Co, Ru, U)<sup>[88][89]</sup>, sowie die homogen und heterogen katalysierte Bildung von Carbenen. Unter den best untersuchten Katalysatoren sind Kupfer-, Palladium- und Rhodiumderivate zu nennen. Unter den Kupfersalzen sind Kupfer(II)chlorid, Cu(acac)<sub>2</sub>, und Cu(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sowie deren Komplexe mit chiralen Liganden, wie Semicorrine<sup>[90]</sup>, 5-Azasemicorrine<sup>[91]</sup>, und Bipyridine<sup>[92]</sup> untersucht. Da in den hier durchgeführten Versuchen weder die Edukte noch die Zielmoleküle chiral sind, wurde eine Verwendung von chiralen Katalysatoren garnicht in Erwägung gezogen. Je nach verwendetem Olefin werden Ausbeuten zwischen 5 und 90% berichtet. Bei der Cyclopropanierung von Cyclohexen, Cyclohepten und Cycloocten wird eine von 20 auf 80% zunehmende Ausbeute an Cyclopropanierungsprodukt mit zunehmender Ringgröße berichtet<sup>[93]</sup>. Die Kupferderivate bieten den Vorteil, dass sie seit langem bekannt, gut untersucht und entweder günstig zu kaufen oder jedenfalls einfach herzustellen sind. Im Allgemeinen werden Kupferderivate in katalytischen Mengen von 5–10 mol% eingesetzt.

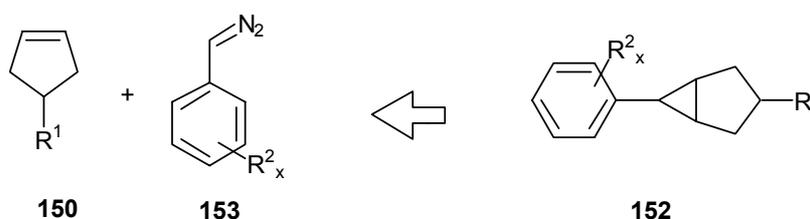
Kirmse et al.<sup>[94]</sup> untersuchten die die Cyclopropanierung von cyclischen Olefinen mit Diazomethan mittels Bis[η-allylpalladiumchlorid] und Kupferhalogeniden und fanden eine von Kupferhalogeniden verschiedene Stereoselektivität bei der Bildung der Cyclopropanerivate. Auch mit anderen Palladiumkatalysatoren sind Cyclopropanierungen an cyclischen Olefinen bekannt<sup>[95]</sup>. Wie bei den analogen Kupfer-katalysierten Reaktionen nehmen Ausbeuten an Bicyclo[n.1.0]alkanderivaten unter Palladiumkatalyse mit

zunehmender Ringgröße von 10% im Falle des Cyclohexens bis 92% im Falle des Cyclooctens<sup>[96]</sup> zu. Die Palladiumliganden scheinen im Fall der Cylopropanierung von *n*-Alkenen keinen größeren Einfluß auf die Ausbeuten zu haben. Palladiumkatalysatoren werden in Mengen von 0.1 – 10 mol% eingesetzt.

Rhodiumkomplexe sind in neuerer Zeit eingehend hinsichtlich ihrer katalytischen Fähigkeiten zur Zersetzung von Diazoverbindungen<sup>[97]</sup> untersucht worden. Im Falle der Ethyldiazoacetataddition an Doppelbindungen sind sie in ihrer Effektivität unerreicht. Der zweikernige Rhodiumkomplex eröffnet hinsichtlich Selektivität und Steuerung der Reaktivität wesentlich größere Möglichkeiten als es für die einkernigen Kupfer- oder Palladiumkomplexe möglich ist. Die Verwendung von dimerem Rhodiumacetat wird hier besonders in Erwägung gezogen, weil mindestens ein Fall bekannt ist, in dem Rhodiumacetat eine zu Palladiumacetat komplementäre Selektivität aufweist.

### 7.3.2 Katalysierte Additionen von Aryldiazomethanderivaten an 4-Alkylcyclopentene

Da die katalysierte Zersetzung von Aryldiazomethanderivaten mit nachfolgender Carbenaddition an olefinische Doppelbindungen erstaunlicherweise nicht intensiv untersucht ist, wurden die bekanntesten Katalysatoren für die Additionsreaktion von Diazomethan in der Reaktion von Aryldiazomethanderivaten mit den 4-substituierten Cyclopenten erprobt.



Schema 45. Retrosynthetische Überlegungen zu 3-*n*-Alkyl-6-arylbicyclo[3.1.0]hexanderivaten **152**.

Um von einer möglichst einfachen und in großem Umfang erhältlichen Substanz auszugehen, wurde zunächst 4-*n*-Pentylcyclopenten unter Rhodiumacetat-katalyse mit Phenyldiazomethan umgesetzt. Unter diesen Bedingungen konnte jedoch nur Stilben als Dimerisierungsprodukt des Phenyldiazomethans isoliert werden. Daraus wurde geschlossen, dass Rhodiumacetat für diese Reaktionen ungeeignet ist.

Da das 4-*n*-Pentylcyclopenten **103** in ausreichender Menge synthetisiert werden konnte,



exo-Diasereomere **155a** weist dagegen vielversprechende Eigenschaften auf.

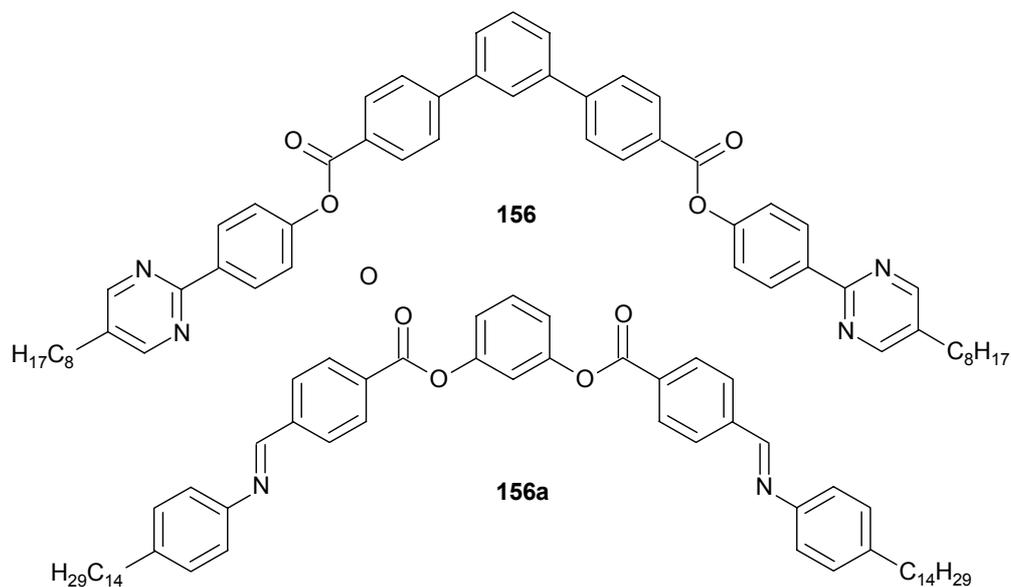


Abb. 18. Beispiele für Bananen Flüssigkristalle.

Nach der erfolgreichen Synthese der Verbindung **155a** wurde versucht, eine analoge Reaktion mit den Aryldiazomethanderivaten **157**, **158** und **159** durchzuführen.

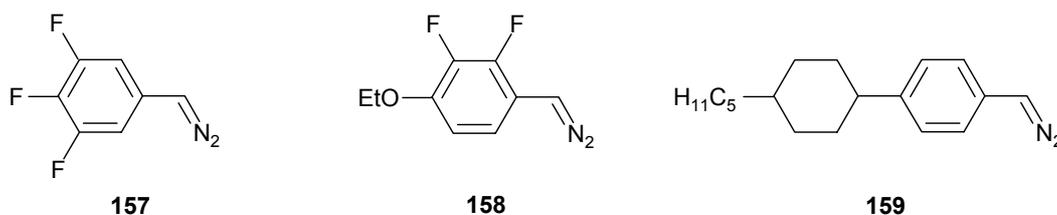


Abb. 19. Fluorierte und Cyclohexylsubstituierte Aryldiazomethanderivate.

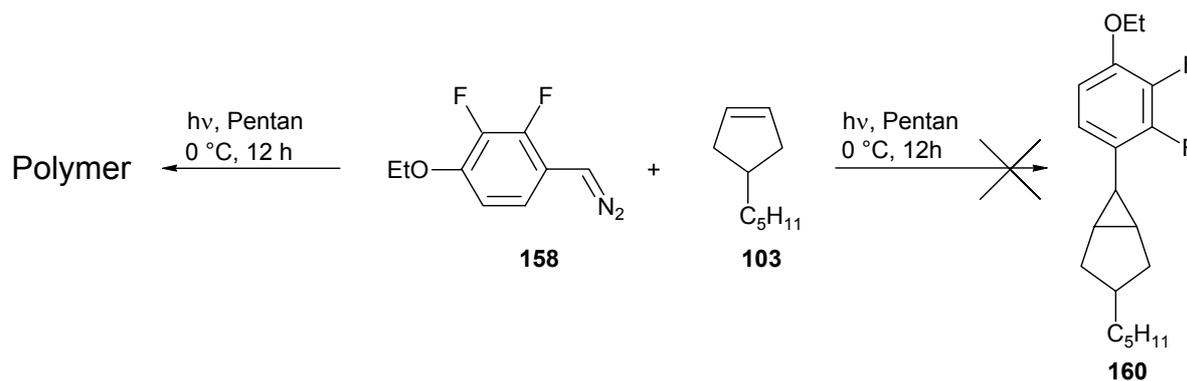
Die in Flüssigkristallen häufig anzutreffenden fluorierten Arylreste wie in **157** und **158** sollten wegen der stark elektronenziehenden Substituenten die aus den Diazoverbindungen gebildeten Carbene besonders elektrophil machen wie dasjenige aus (4-Cyanophenyl)diazomethan (**154**). Doch führten die Reaktionen unter den für **154** benutzten Bedingungen nicht zu den Carbenaddukten an das Cyclopentenderivat, sondern ausschließlich zur Bildung der Stilbene durch Carbendimerisierung.

Bei der Umsetzung von **159** mit dem 4-*n*-Pentylcyclopenten **103** entstand zwar wie anhand der NMR- und Massenspektren geschlossen werden konnte, in geringem das erwünschte Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivat, doch ließ es sich nicht von dem Dimerisierungsprodukt des Carbens **159** abtrennen.

#### 7.4 Photochemische Spaltung von Aryldiazomethanderivaten

Für die photolytische Erzeugung von Phenylcarben aus Phenyl Diazomethan und dessen nachfolgende Addition an Olefine haben Closs et al.<sup>[86]</sup> ebenfalls an *cis*-2-Buten verwendet, um die Stereoselektivität dieser Reaktion zu ermitteln. Für die hier in Betracht gezogene Addition an das Cyclopentenderivat **103** spielt jedoch die *cis-trans*-Isomerisierung keine Rolle.

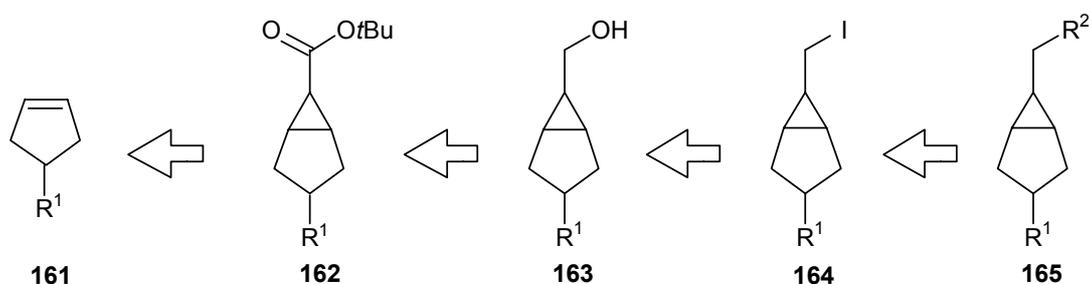
Bei einstündiger Belichtung mit einer 450 W Quecksilberdampfampe in einer gekühlten Photolyseapparatur verschwand die rote Farbe der Diazokomponente **158** nicht. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Olefinkomponente im Vakuum zeigten sich im NMR-Spektrum der Rohsubstanz keine erwarteten Cyclopropylsignale. Verlängern der Bestrahlungszeit auf 12 Stunden führte dagegen zum Verblässen der roten Aryldiazomethanfärbung der Lösung. Als einziges Reaktionsprodukt fiel ein farbloses, in Pentan, Dichlormethan und THF sehr schlecht lösliches Polymer an. Das erwünschte Additionsprodukt **160** konnte trotz mehrfacher Versuche nicht isoliert werden. Möglicherweise wäre die photolytische Addition der Carbene zu realisieren, wenn das Olefin als Lösungsmittel eingesetzt werden könnte. Da die entsprechenden 4-substituierten Cyclopentene **103** zuvor aufwendig in Kupplungsreaktionen dargestellt wurden, stand für einen Versuch, der eine erhebliche Menge der Olefinkomponente benötigte, nicht genug Substanz zur Verfügung.



Schema 47. Versuch der photolytischen Carbenerzeugung mit nachfolgender Addition.

### 7.5 Addition von *tert*-Butyldiazoacetat mit nachfolgender Homologisierung

Bei der Erzeugung der Diester **35a** und **35b** wurde unter Rhodiumacetat-Katalyse mit guter Ausbeute Ethyldiazoacetat an den Cyclopent-4-encarbonsäure-*tert*-butylester **32** addiert. Eine analoge Addition von *tert*-Butyldiazoacetat unter Rhodiumoctanoat-Katalyse an die 4-substituierten Cyclopentenderivate **161** sollte die Bicyclo[3.1.0]hexanderivate mit höherer *exo*-Selektivität ergeben. Durch nachfolgende Reduktion der Estergruppe, Transformation der Hydroxymethylgruppe und anschließende Kreuzkupplung mit einem Organometallderivat sollte man literaturgemäß in guten Ausbeuten zu den Zielmolekülen **165** gelangen.

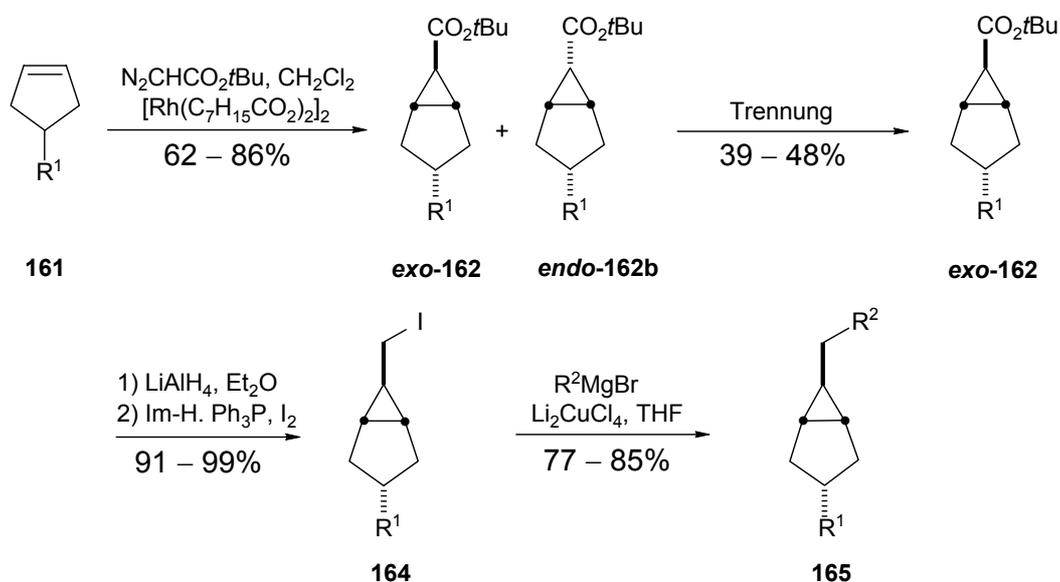


Schema 48. Retrosynthese von 6-*n*-Alkyl-3-alkylbicyclo[3.1.0]hexanderivaten und 6-Aryl-3-alkylbicyclo[3.1.0]hexanderivaten.

Gemäß der seit neuem bekannten und im Vergleich zur Rhodiumacetat-katalysierten Addition von Ethyldiazoacetat selektiveren Rhodiumoctanoat-katalysierten Addition von *tert*-Butyldiazoacetat an Olefine wurden im Falle der hier untersuchten Reaktion mit 4-substituierten Cyclopentenderivaten Ausbeuten zweier Diastereomere zwischen 62 und 86% erzielt. Da in vorherigen Experimenten die Isomerisierung von analogen Cyclopropan-carbonsäureestern nicht gelungen ist, ist die Strukturaufklärung des *tert*-Butylesters **162a** für

die Stereochemie der nachfolgenden Produkte äußerst wichtig. Da die Alkylsubstituenten wie gewöhnlich eine Konformationsanalyse mittels NMR-Spektroskopie erschweren, ergibt die Röntgenstrukturanalyse die gewünschten Informationen.

Die Diastereomere **162a** und **162b** lassen sich entweder chromatographisch oder durch Kristallisation trennen und ergeben die erwünschten *exo,exo*-3,6-disubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexane **162** in 39–48% Ausbeute. Die nachfolgende Reduktion der *tert*-Butylester mit Lithiumaluminiumhydrid verläuft in allen Fällen quantitativ. Nach einem Protokoll von Nicolaou<sup>[52]</sup> kann aus den resultierenden Alkoholen das entsprechende *exo*-6-(Jodmethyl)bicyclo[3.1.0]hexanderivat **164** mit Ausbeuten von 91–99% hergestellt werden. Die danach erfolgte lithiumcupratvermittelte Kreuzkupplung mit Alkylmagnesiumbromiden liefert die gewünschten Zielverbindungen **165** mit Ausbeuten von 77–85%.



Schema 49. Synthese von *exo,exo*-3,6-disubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexanderivaten. Details siehe Tabelle 4.

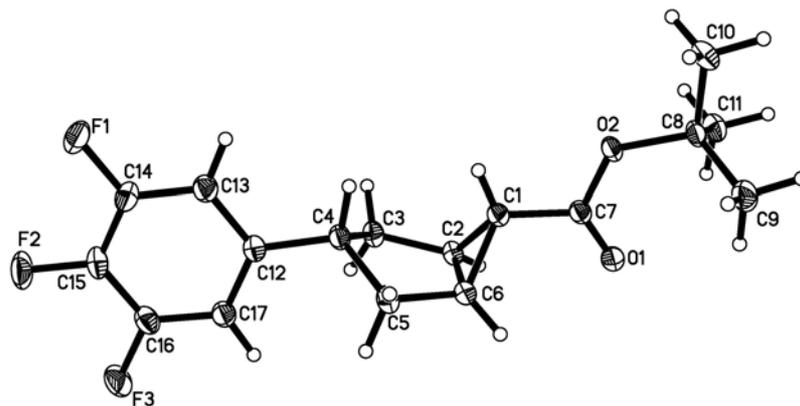
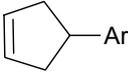
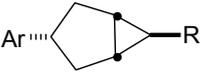
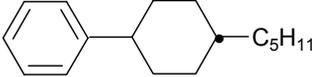
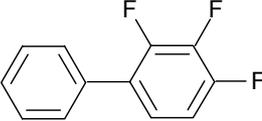
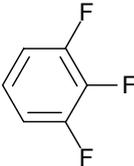


Abb. 20. Struktur des 3-(3,4,5-Trifluorphenyl)bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-*tert*-butylesters im Kristall.

Tabelle 4. Synthesen neuer Substanzen mit zentraler Bicyclo[3.1.0]hexan-Einheit

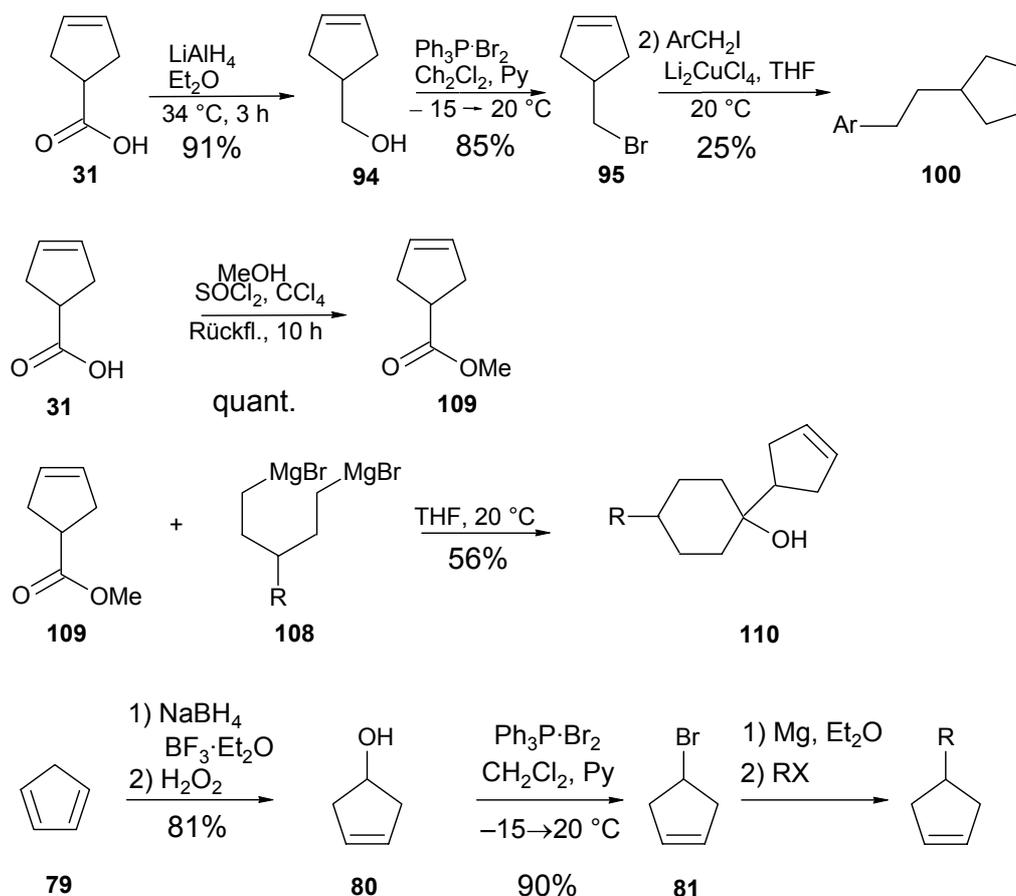
 Ar =	Ausbeute <b>162 (%)</b>	Ausbeute <sup>a)</sup> <b>164 (%)</b>	Ausbeute <sup>b)</sup> <b>165 (%)</b>	 R =	Ausbeute über 3 Stufen (%)
	48	98	77	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	36
	42	91	85	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	32
	47	99	78	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	36
	39	98	85	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	32

Die Strukturen der synthetisierten Substanzen **162a-1** und **162b** im Festkörper konnten mit Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. <sup>a)</sup>: Reduktion und Jodierung; <sup>b)</sup>: Kreuzkupplung.

## C. Diskussion der Ergebnisse: Synthetische Resultate und physikalische Eigenschaften der Produkte

### 1. Neue Bausteine zur Synthese flüssigkristalliner Substanzen

Nach verschiedenen Synthesestrategien konnten die in Schema 50 abgebildeten Olefine in für weitere Synthesen ausreichender Menge dargestellt werden. Die anfänglichen Probleme der begrenzten Verfügbarkeit der Cyclopentencarbonsäure und des Cyclopentenols konnten behoben werden.



R = Aryl (89 – 93) ; nAlkyl (102 – 104)  
X = Br, I

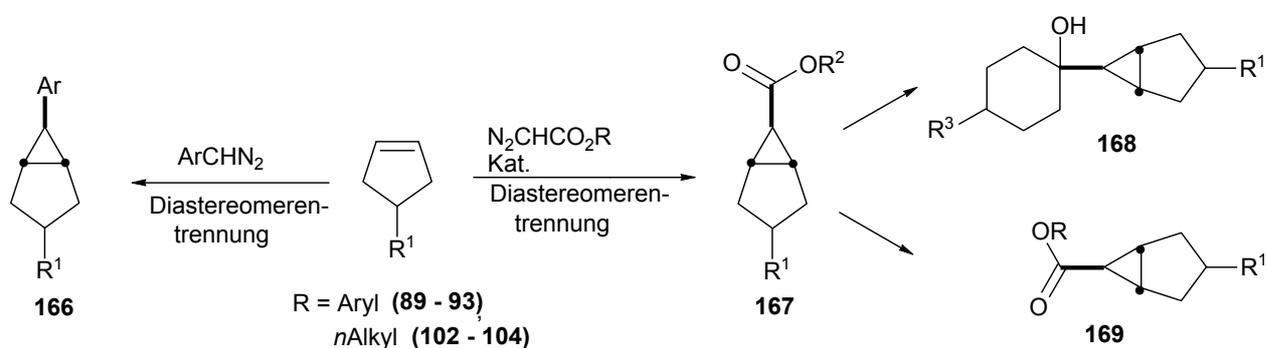
Schema 50. Darstellung der olefinischen Komponenten.

Im Zuge einer konvergenten Synthese sind Wege gefunden worden, Carbenoide an Cyclopentenderivate zu addieren. Die in den meisten Reaktionen entstehenden *exo,exo*- und *endo,exo*-Substanzgemische konnten dabei entweder chromatographisch oder durch Kristallisation getrennt werden.

Durch Addition des (4-Cyanophenyl)diazomethans **154** konnte eine Testsubstanz des Typs

3-*n*-Alkyl-6-Aryl-bicyclo[3.1.0]hexan (**44**) hergestellt werden. Durch Addition von Ethyldiazoacetat bzw. *tert*-Butyldiazoacetat an die Olefine mit nachfolgender Reduktion der Ester, Jodierung der Alkohole und übergangsvermittelter Kreuzkupplung wurden 6-*n*-alkylsubstituierte Substanzen vom Typ **45** synthetisiert.

Es hat sich weiterhin gezeigt, dass Ringschlussreaktionen über ein 3-substituiertes Pentan-1,5-diyl-bis-magnesiumbromidderivat in zufriedenstellender Ausbeute Cyclohexanolderivate vom Typ **168** bilden, deren Überführung in das Fluorid oder Defunktionalisierung der Hydroxyfunktionalität noch nicht näher untersucht wurde. Diese Reaktion könnte aber Synthesen der Substanzklassen **40–42** erlauben.



Schema 51. Darstellungsmöglichkeiten für 3,6-disubstituierte Bicyclo[3.1.0]hexane.

## 2. Eigenschaften der neuen Substanzen mit zentraler Bicyclo[3.1.0]hexan-Einheit

Im Rahmen der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Synthesen konnten exemplarisch sieben Testsubstanzen der Typen **43** - **45** sowie des zunächst nicht in Erwägung gezogenen Typs **172** in den beschriebenen konvergenten Synthesen dargestellt, strukturell abgesichert und hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Weiterhin konnten neue Ausgangsmaterialien für die bislang noch nicht synthetisierten 3,6-Dialkyl-bicyclo[3.1.0]hexane der Typen **40** – **42** dargestellt werden.

Die physikalischen Eigenschaften der neuen Verbindungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

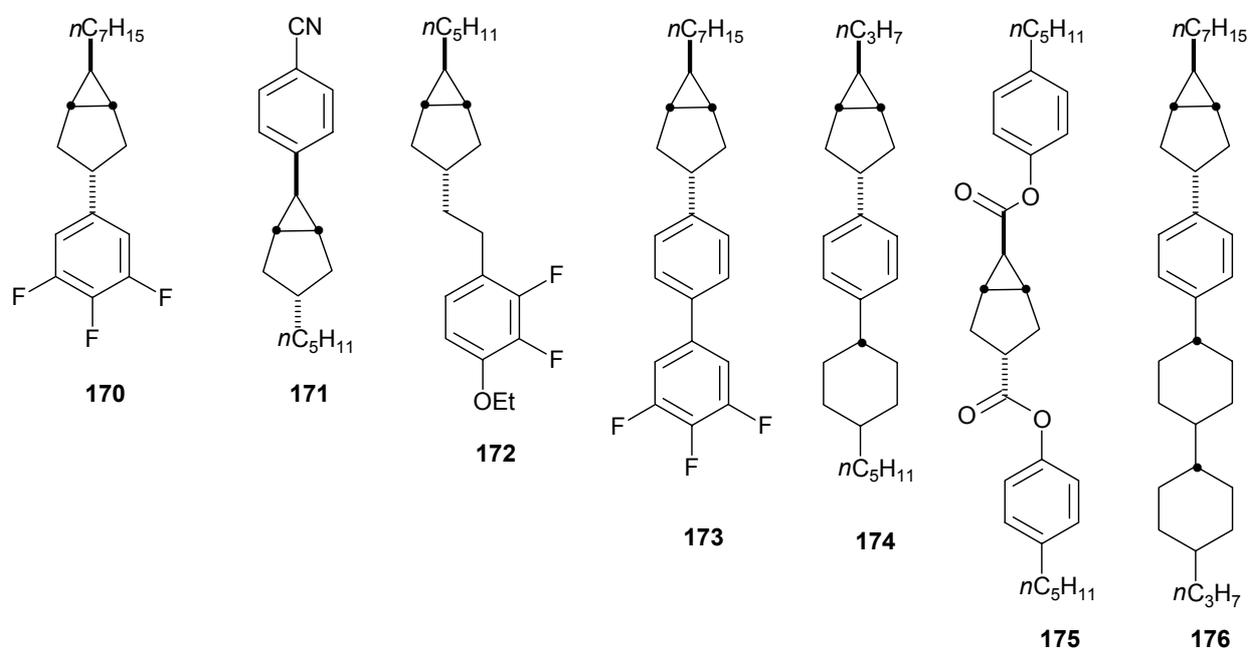


Abb. 21. Neue potentiell flüssigkristalline Bicyclo[3.1.0]hexanderivate.

Tabelle 5: Physikalische Eigenschaften der neuen Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivate

Substanz	Phasenübergänge	$\Delta\epsilon$	$\Delta n$	$\eta$ [mPaS]
169	C 12.8 I	1.4 <sup>a)</sup>	-0.090 <sup>a)</sup>	16.5 <sup>a)</sup>
170	C < 20 °C I	-3.46 <sup>a)</sup>	0.020 <sup>a)</sup>	–
171	C 33.8 N 46.7 I	14.0 <sup>a)</sup>	0.124 <sup>a)</sup>	–
172	C 30.1 I	10.1 <sup>a)</sup>	0.090 <sup>a)</sup>	52.0 <sup>a)</sup>
173	C 18.5 SmB 107.9 I	0.3 <sup>a)</sup>	0.070 <sup>a)</sup>	23.3 <sup>a)</sup>
174	C 60.5 N 86.4 I	0.5 <sup>a)</sup>	0.070 <sup>a)</sup>	–
175	C 36.9 SmX 246.7 I	-0.6 <sup>b)</sup>	0.117 <sup>b)</sup>	61.3 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Extrapoliert: 15% in der Basismischung auf Benzonitrilbasis Merck ZLI-1132®.

<sup>b)</sup> Extrapoliert: 5% in der Basismischung auf Benzonitrilbasis Merck ZLI-1132®.

Wie anfangs besprochen, sind die Eigenschaften von flüssigkristallinen Substanzen unter anderem von der Molekülform abhängig. Da die entsprechenden Vergleichssubstanzen nicht alle kommerziell erhältlich sind, wurde der Diester **39** im Chisso Specialty Chemical Research Center nach einer Literaturvorschrift von Neubert<sup>[100]</sup> synthetisiert.

Ein Vergleich mit den bekannten isomorphen Substanzen mit Cyclohexanmittelstück ergibt, dass die neuen Bicyclo[3.1.0]hexanmittelstücke die Übergangstemperatur erniedrigen. Die dielektrischen und optischen Anisotropien  $\Delta\epsilon$  und  $\Delta n$  der neuen Substanzen sind mit denen der Cyclohexanderivate vergleichbar, zeigen aber tendenziell, wie durch die Gleichungen von Maier und Meier<sup>[101]</sup> zu erwarten, etwas höhere Werte als die isomorphen Vergleichssubstanzen. Für weitere Analysen und Tests hinsichtlich der Mischbarkeit, Viskosität und dem Verhalten der Substanzen in den üblichen flüssigkristallinen Mischungen zur technischen Anwendung müssten einige Gramm der jeweiligen Verbindung synthetisiert werden, was mit den hier beschriebenen Methoden praktikabel ist.

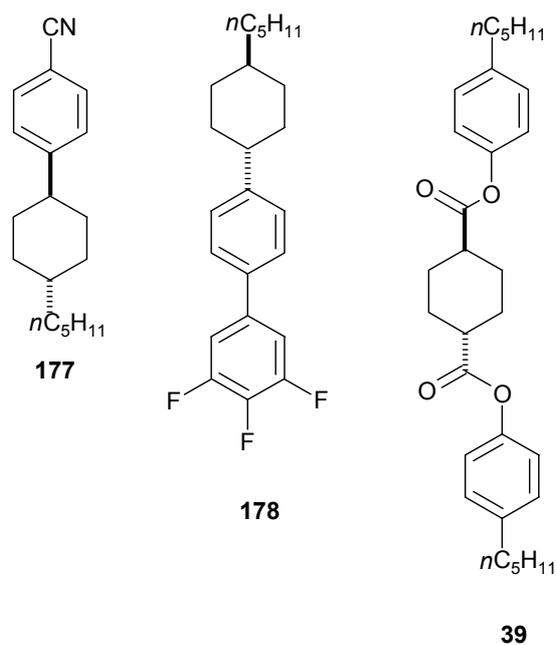


Abb. 22. Vergleichssubstanzen zur Beurteilung der mesogenen Eigenschaften.

Tabelle 6. Physikalische Eigenschaften der bekannten Vergleichssubstanzen

Substanz	Phasenübergänge	$\Delta\epsilon$	$\Delta n$	$\eta$ [mPaS]
177	N 53.0 I	11.0 <sup>a)</sup>	0.118 <sup>a)</sup>	–
178	C 30.4 N 58.0 I	10.3 <sup>a)</sup>	0.124 <sup>a)</sup>	44.3
39	C 95.1 SA 131.1 N 155.3 I	– 1.1 <sup>b)</sup>	0.117 <sup>b)</sup>	–

<sup>a)</sup> Extrapoliert: 15% in der Basismischung auf Benzonitrilbasis Merck ZLI-1132®.

<sup>b)</sup> Extrapoliert: 5% in der Basismischung auf Benzonitrilbasis Merck ZLI-1132®.

## D. Zusammenfassung

In den letzten Jahren wurde durch die Kulinkovich – de Meijere Reaktion<sup>[21][22]</sup> eine Möglichkeit geschaffen und optimiert, in einer einstufigen Synthese aus einem Cycloalkan und Dialkylformamiden (n+3)-Aminobicyclo[n.1.0]alkane herzustellen. Daraus entstand zunächst die Idee, ein 3-Azabicyclo[3.1.0]hex-6-ylamin als zentrale Einheit in mesogenen Substanzen zu erproben. Nachdem es gelungen war, einige Substanzen vom Strukturtyp **18** herzustellen und auf ihr mesogenes Potential zu untersuchen, wurde beschlossen, die Eigenschaften der neuen Substanzklasse dadurch zu verbessern, dass die Heteroatome weitgehend aus der Grundstruktur entfernt werden sollten, um die Löslichkeit der Substanzen in bekannten flüssigkristallinen Basismischungen zu erhöhen sowie die Photolabilität, die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit zu beheben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auf verschiedenen Wegen die 3,6-disubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexanderivate **35a** und **170 – 176** synthetisiert, strukturell abgesichert und auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht. Einige der neuen Substanzen weisen gute flüssigkristalline Eigenschaften auf. Als Trend ist erkennbar, dass erwartungsgemäß die Übergangstemperaturen aus der kristallinen Phase niedriger liegen als die der isomorphen Vergleichssubstanzen. Auch der mesogene Temperaturbereich ist breiter, als die der bekannten Mesogene mit 1,4-disubstituierten Cyclohexaneinheiten. Im Vergleich zu den bekannten gebräuchlichen Substanzen ist feststellbar, dass dielektrische Anisotropie der neuen Substanzklasse häufig niedriger und die optische Anisotropie in ähnlichen Bereichen liegt (vgl. Tabelle 5 und 6).

Um weitere Aussagen über den technischen Nutzen der neuen Bicyclo[3.1.0]hexane machen zu können, müssten noch wesentlich mehr Substanzen hergestellt werden, sodass man eine eutektische Mischung aus Mesogenen herstellen könnte. Die erwarteten Vorteile wären besonders eine wesentlich erniedrigte Temperatur für den Übergang aus der kristallinen Phase sowie ein breiterer Temperaturbereich für die Mesophase. In Anbetracht der vergleichsweise leichten Synthetisierbarkeit der Flüssigkristalle mit zentralen Cyclohexaneinheiten ist jedoch fraglich, ob unter wirtschaftlichen Aspekten diese neue Substanzklasse wegen ihrer physikalischen Eigenschaften die bekannten Eutektika ersetzen kann.

## E. Experimenteller Teil

### 1. Allgemeines

<sup>1</sup>H-NMR: Bruker AM 250 (250 MHz);  $\delta = 0$  für Tetramethylsilan, 7.26 für Chloroform, 7.16 für C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H. Charakterisierung der Signalaufspaltung: s = Singulett, br s = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = doppeltes Dublett, dt = doppeltes Triplett; Spektren wurden unter der Annahme einer Kopplungsaufspaltung 1. Ordnung ausgewertet. Sämtliche Kopplungskonstanten sind als Betrag angegeben. Abkürzungen für Zuordnungen der Signale: Ar-H = arylisch. - <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM 250 (62.9 MHz),  $\delta = 77.0$  für Deuteriochloroform, 128.0 für C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H. Die Multiplizität der Signale wurde durch die DEPT-Aufnahmetechnik (DEPT = Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer; Pulswinkel des letzten Impulses 135°) bestimmt und wie folgt angegeben: DEPT: + = primäre oder tertiäre (positives DEPT-Signal), - = sekundäre (negatives DEPT-Signal), C<sub>quart</sub> = quartäre C-Atome (DEPT-Signalintensität Null). Abkürzung für die Zuordnung der Signale: Ar-C = arylisch. - IR: Bruker IFS 66. - MS: Varian MAT CH 7, MAT 731. - Säulenchromatographie (SC): Chromatographische Trennungen erfolgten an Merck Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm, 70–230 mesh ASTM) oder an basischem Aluminiumoxid der Firma ICN (ICN Alumina Activity I, 50-200  $\mu$ m). Die Säulendimensionen werden als „Säulendurchmesser  $\times$  Höhe der Säule“ angegeben. Alle Laufmittel wurden nur destilliert verwendet. Der Petrolether besaß einen Siedepunkt von 30–50°C. - Dünnschichtchromatographie (DC): Machery-Nagel, Fertigfolien Alugram<sup>®</sup> Sil G/UV<sub>254</sub>. Detektion unter UV-Licht bei 254 nm, Entwicklung mit Molybdätophosphorsäure- (10%-ige Lsg. in Ethanol) Kaliumpermanganat (1 g Kaliumpermanganat, 2 g Essigsäure, 5 g Natriumhydrogencarbonat in 100 ml Wasser) oder Ninhydrin-Tauchreagenz (0.3 g Ninhydrin und 3 g Eisessig in 100 ml *n*-Butanol). - Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparatur nach Dr. Totoli der Fa. Büchi; die gemessenen Werte sind unkorrigiert. - Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Institutes für Organische Chemie der Universität

Göttingen. – Umsetzungen ohne Temperaturangabe wurden bei 20 °C durchgeführt. – Lösungsmittel wurden nach üblichen Laboratoriumsmethoden getrocknet und unter Stickstoff oder Argon destilliert. – Sämtliche nicht-wässrigen Reaktionen wurden unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre in ofengetrockneten, geflammten Kolben durchgeführt. – Nicht gesondert aufgeführte Chemikalien sind kommerziell erhältlich.

## 2. Darstellung der Verbindungen

### 2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

**Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1) für die Herstellung von Tosylhydrazonen aus Aldehyden:** Tosylhydrazin wird in 100 ml Methanol suspendiert und 10 min bei 20 °C gerührt. Zu der Suspension werden 1.15 äq in Methanol gelöster Aldehyd gegeben und weitere 10 min bei 20 °C gerührt. Nach 1 min löst sich das Tosylhydrazin auf und es entsteht eine gelbliche Lösung, aus der nach weiteren 2 min ein weißer Feststoff ausfällt. Es wird 30 min unter Rückfluss erwärmt, das Zielprodukt aus der abgekühlten Lösung abfiltriert und der Filtrierückstand mit 30 ml eiskaltem Methanol gewaschen. Der Feststoff wird 1 d bei 20 °C und  $10^{-2}$  Torr von flüchtigen Substanzen befreit. Das so hergestellte Tosylhydrazon weist keine fremden Signale auf.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2) für die Herstellung von Aryldiazomethanderivaten aus Tosylhydrazonen:** Es werden 2.0 eq. Natrium in 15 ml (16.7 g) Ethylenglycol in einer 100 ml Pyrexflasche aufgelöst und das Tosylhydrazon (1 eq.) eingerührt. Der zähe Brei wird mit 50 ml Hexan überschichtet, die Flasche gut verschlossen und die Reaktionsmischung unter Rühren für 5 min auf 90 °C erwärmt. Das Reaktionsgefäß wird in einem Eisbad schnell abgekühlt, die rote Hexanlösung abpipettiert und in einen mit Aluminiumfolie umwickelten eisgekühlten Kolben überführt. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis sich keine Diazokomponente mehr in der Hexanphase löst (5 ×, Rotfärbung). Das Hexan wird unter vermindertem Druck bei 20 °C entfernt und die

Aryldiazomethanderivate können in für weitere Synthesen ausreichender Reinheit als roter Feststoff isoliert werden.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3) für die Herstellung von Cinnamyl diazoacetatderivaten aus Cinnamylacetoacetat und Tosylazid:** Zu einer Lösung von 50 mmol Tosylazid und 50 mmol Acetoacetat in 200 ml Dichlormethan werden 1.2 mmol Tetrabutylammoniumbromid zugegeben und 30 min gerührt. Es werden 10 ml 10 N NaOH-Lösung zugegeben und 12 h bei 20 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann mit 3×25 ml 10%-iger KOH-Lösung, 3×25 ml Wasser und 3×25 ml gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen und über NaSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Rohprodukt kann unter geringem Ausbeuteverlust chromatographisch (5-fache Menge Silica, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1) gereinigt werden.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4) für Kreuzkupplung unter PdCl<sub>2</sub>(dppf)-Katalyse:**<sup>[5]</sup> Es wird eine Lösung von Cyclopent-3-en-1-ylmagnesiumbromid (**4**) aus Cyclopenten-4-ylbromid (**81**) (45 mmol) und Magnesium (50 mmol) in trockenem Et<sub>2</sub>O (30 ml) hergestellt<sup>[6]</sup> und mit einer Kannüle zu einer Mischung aus Arylhalogenid (18 mmol) und dem Katalysator (3mol%) in wasserfreiem Et<sub>2</sub>O (100 ml) bei Raumtemperatur unter Schutzgas schnell zugegeben. Während der Kupplungsreaktion tritt nach 10 min Rühren eine schnelle Farbänderung von orange über gelb nach grün oder braun auf. Im Falle der Aryljodide ist die Reaktion etwas exotherm und die zu Anfang tiefgrüne Farbe geht über hellgrün oder gelb nach braun über. Die Reaktionsmischung wird für weitere 12 h bei 20 °C gerührt und dann in eine eiskalte gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (100 ml) gegossen. Es werden 100 ml Et<sub>2</sub>O (100 ml) zugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit jeweils 50 ml 10%-iger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift für die rhodiumoctanoatkatalysierte Addition von tertButyldiazoacetat an Alkene (AAV 5):** Zu einer gerührten Lösung des jeweiligen Alkens (25 mmol) und Dirhodiumtetroctanoat (0.5 mol%) in 100 ml trockenem Dichlormethan wurde tertButyl diazoacetat (37.5 mmol) bei 0 – +5 °C während 12 h zugetropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Reaktionsprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

Bei schlechter Löslichkeit im Laufmittel wird das Rohprodukt vor der Chromatographie aus Dichlormethan an 20 g Kieselgel adsorbiert.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von *tert*Butylestern 162 (AAV 6):** Zu einer Lösung des jeweiligen *tert*Butylesters **162** (10 mmol) in wasserfreiem Diethylether (80 ml) wurden unter Rühren 7.5 mmol  $\text{LiAlH}_4$  (6.4 ml einer 1.17 M Lösung in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) während 20 min bei 20 °C zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung bei 34 °C 1 h gerührt, auf 10 °C abgekühlt, mit gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung gequenchet, getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die erhaltenen Alkohole **163** sind für weitere synthetische Anwendungen ausreichend rein.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Jodiden aus Alkoholen (AAV 7):**<sup>[102]</sup> Zu einer Lösung des jeweiligen Alkohols **163** (4 mmol), Imidazol (5.5 mmol) und  $\text{Ph}_3\text{P}$  (5.2 mmol) in einer Mischung aus wasserfreiem MeCN (30 ml) und trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  [50 ml; bei schlechter Löslichkeit der Alkohole **163a,d** wurde wasserfreies THF (20 ml) zugesetzt] wurde unter Rühren unter Lichtschutz und Argon Jod (6.0 mmol) bei -10 °C in einer Portion zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren bei 0 °C wurde der Reaktionsmischung  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 ml) zugesetzt und die Lösung wurde nacheinander mit gesättigter wässriger  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (50 ml) und gesättigter wässriger Kochsalzlösung (100 ml) gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck unter Lichtschutz entfernt. Der Rückstand wurde in möglichst wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5–35 ml) aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt.

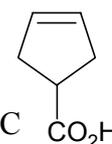
**Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Kreuzkupplung von Jodiden mit Alkylmagnesiumbromiden unter Katalyse von  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  (AAV 8):**<sup>[7]</sup> Zu einer Lösung von Alkylmagnesiumbromid (1.5–2 eq.) in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde das jeweilige Jodid **9** (5 mmol) in wasserfreiem THF (50 ml) bei -5 °C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 min gerührt und dann eine Lösung von aus LiCl (0.5 mmol) und wasserfreiem  $\text{CuCl}_2$  (0.25 mmol) frisch zubereitetem  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  (5 mol%) in THF (3 ml) zugegeben. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wird die Reaktionsmischung 0.5 h bei 0 °C gerührt und dann in eine eiskalte Mischung aus gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (50 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 ml) geschüttet. Die organische Phase wurde mit gesättigter wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (50 ml) und gesättigter wässriger Kochsalzlösung (50 ml) gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgearbeitet.

## 2.2 Beschreibung der Synthesen

*cis-1,4-Dichloro-2-buten* (**27**): Unter Eiskühlung wurden zu einer Lösung von 108 g (1.00 Mol) trockenem *cis-2-Buten-1,4-diol* in 200 ml trockenem Pyridin (204 g, 2.59 Mol, 2.59 äq) 250 ml (408 g, 3.43 Mol, 3.34 äq)  $\text{SOCl}_2$  so zugetropft, dass die Innentemperatur der Reaktionsmischung  $10\text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschritt. Es wurden 2 h gerührt, und das braune Öl weitere 24 h ohne Rühren bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  stehen gelassen. Die Rohsubstanz wurde dann in einen Scheidetrichter mit 1.5 kg Eis gegossen, die Phasen getrennt, die organische Phase mit 500 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und mit 500 ml gesättigter wässriger Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  wurde das braune Öl über eine 30 cm Vigreuxkolonne destilliert. Man erhielt 94.1 g farbloses Zielprodukt (**27**) mit einem Siedepunkt von  $152\text{ }^\circ\text{C}$  (758 Torr). Die physikalischen Eigenschaften der Substanz stimmen mit den Literaturangaben überein.

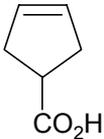
$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.09$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ),  $5.82$  (m, 2 H, CH) –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta = 124.3$  (–) ( $\text{CH}_2$ ),  $41.4$  (+) (CH).

*Cyclopent-3-encarbonsäure* (**31**): In einem 1-l Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 33.0 g (250 mmol) Dimethylmalonat und 50 ml trockenem DMPU in 450 ml trockenem THF bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  5.00 g (629 mmol, 2.5 eq.) Lithiumhydrid in einer Portion zugegeben. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung (2 h) wurden 28.4 ml (269 mmol, 1.1 eq.) *cis-1,4-Dichlor-2-buten* schnell zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h auf  $40 - 45\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Danach wurden 31.50 g (750 mmol, 3.0 eq.) festes Lithiumhydroxid Monohydrat zugegeben. Nach 24 h Rühren wurden 350 ml Wasser zugegeben, 10 min gerührt, und Neutralstoffe durch 3-maliges Ausschütteln mit je 500 ml Ethylacetat entfernt. Die wässrige Lösung wurde mit 160 ml 6 N Salzsäure angesäuert, und mit  $3 \times 500$  ml Ethylacetat ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die 3-Cyclopenten-1,1-Dicarbonsäure wurde ohne weitere Reinigung auf  $170 - 175\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, bis die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beendet



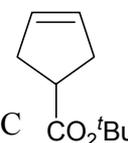
war (ca. 2 h). Die erhaltene Flüssigkeit wurde ohne Fraktionstrennung destilliert. Es wurden 23.0 g (205 mmol, 82 %) der Zielverbindung als farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 88 °C (2 mm) isoliert.

– IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3060, 2859, 2557, 1702, 1618, 1414, 1300, 1223, 1179, 949, 708$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.70$  (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.18 (quin,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, CH), 5.70 (s, 2 H, CH), 11.6-12.1 (bs, 1 H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta = 36.19$  (–) ( $\text{CH}_2$ ), 41.35 (+) (CH), 128.90 (+) (CH), 182.93 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ). Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit den Literaturangaben überein.

*Cyclopent-3-encarbonsäure (31)*: Es wurden in einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer unter Stickstoff 33.0 g (250 mmol) Dimethylmalonat, 50 ml trockenes DMPU (N,N'-Dimethylpropylharnstoff) und 450 ml trockenes THF  vorgelegt und mit einem Eisbad gekühlt. Zu der Lösung wurden 5.00 g (629 mmol) LiH in einer Portion zugegeben. Die Kühlung wurde entfernt und der Schutzgasfluss gestoppt. Es wurde so lange gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet war (2 – 5 h). Dann wurden 28.4 ml (269 mmol) cis-1,4-Dichlorbut-2-en mit einer Spritze schnell zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h auf 45 °C erwärmt, abgekühlt auf 20 °C, und nacheinander vorsichtig 50 ml Wasser und 31.5 g (750 mmol) festes Lithiumhydroxid Monohydrat zugegeben. Nach weiteren 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 350 ml Wasser zugegeben, weitere 10 min gerührt und die Reaktionsmischung in einen 2 l Scheidetrichter überführt. Neutralstoffe wurden durch Ausschütteln mit 5 × 500 ml Ethylacetat entfernt. Jede der 500 ml Ethylacetatfraktionen wurde mit 30 ml gesättigter wässriger Kochsalzlösung zurückextrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 160 ml 6 N HCl angesäuert und mit 3 × 500 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nachfolgend mit 3×100 ml 3 N HCl und 2×50 ml gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Letzte Spuren Lösungsmittel können in 1 h bei 0.1 Torr und 20 °C entfernt werden. Es können 35.8 g Cyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäure isoliert werden, die durch nachfolgendes 2-stündiges Erwärmen auf 175 °C ohne Lösungsmittel zur Cyclopent-3-encarbonsäure decarboxyliert. Es können nach Destillation (Sdp 88 °C, 2 Torr) 23.0 g (89%; Gesamtausbeute 82%) der Titelverbindung isoliert werden. – IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2859$ (b), 1702, 1414, 1300, 1223, 1179, 949, 708. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.60$  (d,  $^3J =$

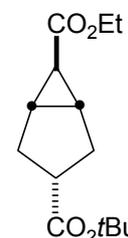
8.0 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.10 (quin, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, CH), 5.70 (s, 2 H, CH), 11.2–11.8 (bs, 1 H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT): δ = 35.1 (–) CH<sub>2</sub>, 43.3 (+) CH, 128.5 (+) CH, 183.5 CO<sub>2</sub>H. Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit den Literaturangaben überein.

*Cyclopenten-4-carbonsäure-tertbutylester* (**32**): Zu 11.8 g Cyclopenten-3encarbonsäure wurden unter Stickstoffkühlung 150 ml Isobuten in eine Ampulle kondensiert und 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 20 °C 3 Tage gerührt, mit 100 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung geschüttelt, die wässrige Phase mit 2×100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt, und die organische Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Natriumsulfat wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und 17.9 g der Zielverbindung isoliert. – IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3422, 3058, 2849, 1742 (C=O), 1618 (HC=CH), 1480, 1392, 1368, 1297, 1136, 849, 680. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.44 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.59(d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.01 (quin, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, CH), 5.63 (s, 2 H, CH). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT): δ = 27.07 (+) CH<sub>3</sub>, 36.28 (–) CH<sub>2</sub>, 42.49 (+) CH, 79.96 C<sub>quart</sub>, 128.96 (+) CH. – MS (70 eV, EI), m/z (%): 168 (5) [M<sup>+</sup>], 112 (35) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 67 (58) [C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 57 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>].

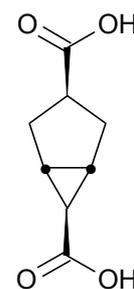


*exo,exo-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3-tbutylester-6-*

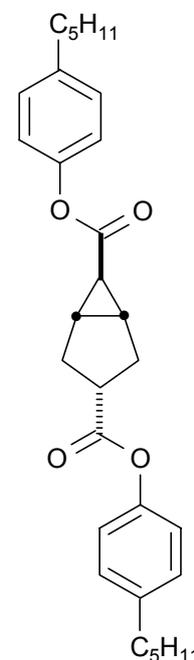
*ethylester* (**33a**): 2.637 g (15.7 mmol) Cyclopenten-4-carbonsäure-<sup>t</sup>butylester und 17.6 mg Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> (3.98 mmol, 0.25 mol%) wurden in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt, und mit einer Spritzenpumpe 1.789 g (15.7 mmol, 1 äq) Ethyldiazoacetat in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> während 12 h bei 20 °C unter Rühren zugetropft. Der Katalysator wurde durch Filtration der Reaktionsmischung über basisches Aluminiumoxid (Säule 5 × 3 cm, Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es entstanden 2 Diastereomere im Verhältnis 7:3. Es konnten nach säulenchromatographischer Reinigung (170 g Silica, Säule 27×4 cm, Laufmittel Petrolether:Diethylether 9:1, R<sub>f</sub> = 0.30) 2.52 g (9.91 mmol, 63%) Zielprodukt isoliert werden. – IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = ???, – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20 (s, 9 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.40 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3 H), 1.80 (d, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz 2 H, (CH)<sub>2</sub>), 2.20 (d, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz, 4 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.83 (quin, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz 1 H, CH), 4.15 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz 2 H, OCH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT): δ = 14.3 (+) CH<sub>3</sub>, 23.6 (+) CH, 25.7 (+) CH<sub>3</sub>, 27.0 (+) CH, 29.7 (–) CH<sub>2</sub>, 44.1 (+) CH, 60.1 (–) CH<sub>2</sub>, 79.9 C<sub>quart</sub>, 171.7 C=O, 175.3 C=O.



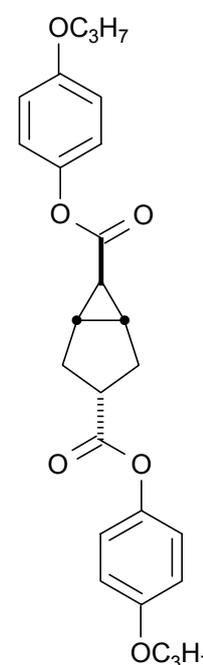
*exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure (**34a**): Es wurden 1.50 g (5.90 mmol) Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3-*tert*butylester-6-ethylester **33a** in 25 ml einer Mischung aus 50 % MeOH und 50 % THF gelöst. Es wurden 1.47 g (35 mmol, äq) Lithiumhydroxyd Monohydrat in 6 ml Wasser hinzugegeben und 24 h bei 20 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf pH 3 gebracht, mit 4×150 ml Ethylacetat ausgeschüttelt, und die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Es wurden 1.00 g (5.90 mmol, 100%) der Zielverbindung isoliert, die ohne weitere Charakterisierung zur Estersynthese verwendet wurde.



*exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*pentylphenyl)ester (**35a**): Es wurden 368 mg (2.16 mmol) *exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure, 710 mg (4.33 mmol, 2 äq) 4-*n*Pentylphenol und 43 mg (0.35 mmol, 8 Mol%) DMAP in 2 ml DMF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann wurden 1.037 g (4.76 mmol, 2.2 äq) DCC zugegeben und bei 20 °C weitere 18 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann in 50 ml THF aufgenommen und säulenchromatographisch (Säule 25×3 cm, Laufmittel PE:Et<sub>2</sub>O 3:1) gereinigt. Es wurden 421 mg (0.911 mmol, 42%) Zielprodukt erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 1.29 – 1.35 (m, 8 H, 4×CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 1 H, 6-H), 1.55 – 1.67 (m, 4 H, 2×CH<sub>2</sub>), 1.69 – 1.72 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 2.25 – 2.45 (m, 4 H, 2-H, 4-H), 2.60 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.68 – 2.79 (m, 1 H, 3-H), 6.95 – 7.05 (m, 4 H, Ar-H), 7.14 – 7.23 (m, 4 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT): δ = 14.0 (+) 2×CH<sub>3</sub>, 22.2 (+) C-3, 22.5 (–) 2×CH<sub>2</sub>, 28.5 (+) C-1, C-5, 31.1 (–) 2×CH<sub>2</sub>, 31.4 2×CH<sub>2</sub>, 35.5 (–) 2×CH<sub>2</sub>, 39.5 (+) C-6, 120.98 (–) Ar-C, 121.15 (–) Ar-C, 129.22 (–) Ar-C, 129.27 (–) Ar-C, 140.38 Ar-C<sub>quart</sub>, 140.55 Ar-C<sub>quart</sub>, 148.49 Ar-C<sub>quart</sub>, 148.54 Ar-C<sub>quart</sub>, 171.96 C=O, 173.30 C=O. – MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 462 (22) [M<sup>+</sup>], 299 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O], 164 (25), 107 (40). C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> (462.63): ber. C 78.89, H 8.28%; gem. C 78.15, H 7.92%.

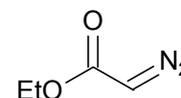


*exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*propyloxyphenyl)ester (**35b**): Es wurden 300 mg (1.76 mmol)

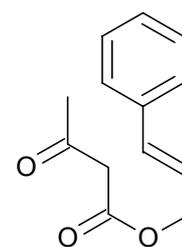


*exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure, 536 mg (3.53 mmol, 2 äq) 4-*n*Propyloxyphenol und 43 mg (0.35 mmol, 10 Mol%) DMAP in 2 ml DMF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann wurden 846 mg (3.88 mmol, 2.2 äq) DCC zugegeben und bei 20 °C weitere 18 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann in 50 ml THF aufgenommen und säulenchromatographisch (180 g Kieselgel, Säule 25×3 cm, Laufmittel PE:Et<sub>2</sub>O 3:1) gereinigt. Es wurden 356 mg (0.812 mmol, 46%) Zielprodukt erhalten. – IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3110, 3067, 3046, 2968, 2940, 2880, 1743 (\text{C}=\text{O}), 1592, 1505, 1310, 1243, 1192, 1144, 1016, 866, 770$ . – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.02 (\text{t}, {}^3J = 7.5 \text{ Hz}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 1.03 (\text{t}, {}^3J = 7.5 \text{ Hz}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 1.69 \text{--} 1.02 (\text{t}, {}^3J = 3.0 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, 6\text{-H}), 1.72 \text{--} 1.86 (\text{m}, 6 \text{ H}, 2 \times \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, 1\text{-H}, 5\text{-H}), 2.16 (\text{m}, 2 \text{ H}, 2\text{-H}, 4\text{-H}), 2.22 \text{--} 2.49 (\text{m}, 2 \text{ H}, 2\text{-H}, 4\text{-H}), 2.62 \text{--} 2.78 (\text{quin}, {}^3J = 6.5 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, 3\text{-H}), 3.82 \text{--} 3.93 (\text{m}, 4 \text{ H}, 2 \times \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3), 6.68 \text{--} 7.05 (\text{m}, 8 \text{ H}, \text{Ar-H})$ . – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT):  $\delta = 10.4 (+) 2 \times \text{CH}_3, 2 \times 22.1 (+) \text{C-3}, 22.5 (-) 2 \times \text{CH}_2, 28.5 (+) \text{C-1}, \text{C-5}, 31.4 (-) \text{C-2}, \text{C-4}, 39.4 (+) \text{C-6}, 69.8 (-) \text{OCH}_2, 70.2 (-) \text{OCH}_2, 115.0 (+) 2 \times \text{Ar-C}, 115.5 (+) 2 \times \text{Ar-C}, 115.9 (+) 2 \times \text{Ar-C}, 122.0 (+) \text{Ar-C}, 122.2 (+) \text{Ar-C}, 143.8 \text{ Ar-C}_{\text{quart}}, 143.9 \text{ Ar-C}_{\text{quart}}, 149.3 \text{ Ar-C}_{\text{quart}}, 153.2 \text{ Ar-C}_{\text{quart}}, 156.8 \text{ Ar-C}_{\text{quart}}, 172.3 \text{ C}=\text{O}, 173.6 \text{ C}=\text{O}$ . – C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> (438.53): ber. C 71.21, H 6.90%; gem. C 71.07, H 6.89%.

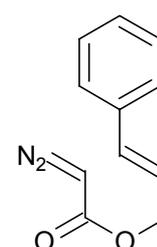
*Ethyl diazoacetat* (**37**): In einem 2-l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer wurden zu einer Lösung von 140 g (1.00 Mol) Glycineäthylester Hydrochlorid in 250 ml Wasser und 600 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Stickstoff bei –5 °C Innentemperatur 83.0 g (1.20 Mol, 1.2 äq) NaNO<sub>2</sub> in 250 ml Wasser unter kräftigem Rühren zugetropft. Es wurden 95.0 g 5%-ige Schwefelsäure während 3 min zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurde die Reaktionsmischung in einen eiskalten 2-l Scheidetrichter überführt, die organische Phase auf 1 l eiskalte 5%-ige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegossen, und die wässrige Phase mit 75 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde mit Indikatorpapier auf Säurefreiheit geprüft. Wenn noch Säure vorhanden war, musste die Lösung so lange mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung geschüttelt werden, bis alle Säurespuren entfernt waren. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 95.0 g (833 mmol, 83 %) der Zielverbindung isoliert, die für weitere Synthesen nicht destilliert werden musste. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.30 (\text{t}, {}^3J = 8.0 \text{ Hz}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 4.20 (\text{q}, {}^3J = 8.0 \text{ Hz}, 2 \text{ H}, \text{CH}_2), 4.75 (\text{s}, 1 \text{ H}, \text{HC}=\text{N}_2)$ . Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit den Literaturangaben überein.



**Cinnamylacetoacetat (52):** Es wurde eine Lösung von 13.87 g (104 mmol) Zimtalkohol und Tributylphosphin (10 mol%, 2.09 g, 10.4 mmol) in 150 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in einem 500 ml Dreihalskolben vorgelegt, und 17.4 g (207 mmol, 1 äq) frisch destilliertes Diketen so schnell zugegeben, dass die Lösung nicht zu stark siedete. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen wurde überschüssiges Diketen mit 50 ml Wasser gequench, 15 min kräftig gerührt, die Phasen getrennt, und das Tributylphosphin durch Ausschütteln mit 2 × 200 ml 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die wässrige Phase überführt. Saure Nebenprodukte wurden durch Extraktion mit 100 ml 5%-iger NaOH-Lösung entfernt. Die wässrigen Phasen wurden mit 100 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (240 g Kieselgel, Säule 25 × 5 cm, Laufmittel Ethylacetat:Hexan 8.5:1.5) gereinigt. Es wurden 20.0 g (88%) der Zielverbindung erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.29 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.50 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.82 (d, <sup>3</sup>J = 1.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.25 (dt, <sup>3</sup>J = 1.5 Hz, 16 Hz, 1 H, CH), 6.68 (d, <sup>3</sup>J = 16 Hz 1 H, CH), 7.32 (m, 5 H, Ar-H) – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT): δ = 30.2 (+) CH<sub>3</sub>, 50.0 (–) CH<sub>2</sub>, 65.9 (+), 122.3 (+) CH, 126.6 (+) Ar-C, 128.2 (+) Ar-C, 128.6 (+) Ar-C, 134.9 (+) CH, 136.0 (+) Ar-C, 166.9 (C=O), 200.7 (C=O).

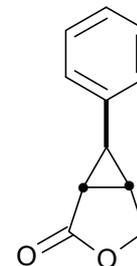


**Cinnamyl diazoacetate (53):** Es wurden 10.9 g (50.0 mmol) Cinnamylacetoacetat **52** und 9.85 g (50.0 mmol, 1.0 eq) Tosylazid und 386 mg Tetrabutyl-ammoniumbromid in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 30 min gerührt. Dann wurden 10 ml 10 N NaOH-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit 3 × 25 ml 10%-iger KOH-Lösung und 3 × 25 ml Wasser gewaschen, mit NaSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Filtration über Kieselgel (Säule 5 × 3 cm, Laufmittel Hexan:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1) wurden 5.00 g (24.7 mmol, 49%) der Zielverbindung isoliert. – IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3115, 3082, 2111 (CN<sub>2</sub>), 1695 (C=O), 1391, 1353, 1239, 1177, 967, 739. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.79 (bs, 1 H, CH=N<sub>2</sub>), 4.82 (dd, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.30 (dt, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 16.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.65 (bd, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1 H, CH), 7.34 (m, 5 H, Ar-H) – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT): δ = 65.4 (–) CH<sub>2</sub>, 123.1 (+) CH, 126.6 (+) Ar-C, 128.1 (+) Ar-C, 128.2 (+) Ar-C,



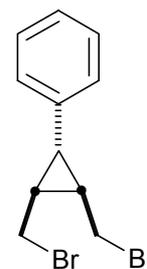
134.3 (+) CH, 136.1 Ar-C<sub>quart</sub>, 166.6 C=O. – MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 202 (15) [M<sup>+</sup>], 173 (10) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>] 129 (75), 117 (100), 91 (40).

*2-Oxo-6-phenyl-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan* (**54**): Es wurden 3.70 g (18.3 mmol) Cinnamyl diazoacetat in 15 ml Benzol während 12 h zu einer refluxierenden Suspension von 7.08 g CuSO<sub>4</sub> und 200 mg Cu(acac)<sub>2</sub> in 500 ml Benzol mittels Spritzenpumpe zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 h unter Rückfluss erwärmt und nach Abkühlen wurde der Niederschlag über Kieselgel



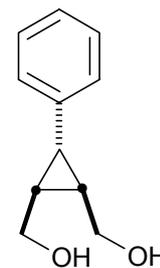
(20 g Kieselgel, Säule 5×3 cm, Laufmittel Benzol) filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in 200 ml Diethylether aufgenommen und der Niederschlag abfiltriert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Säule 25 × 3 cm, Laufmittel Petrolether : Diethylether 3 : 2) wurden 920 mg (5.31 mmol, 29%) des Zielproduktes **54** isoliert. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.40 (tdd, <sup>3</sup>J = 3.0 Hz, 3.5 Hz, 6.0 Hz, 1 H.), 1.71 (t, <sup>3</sup>J = 3.5 Hz, 1H, CH), 1.85 (dd, <sup>3</sup>J = 3.0 Hz 6.0 Hz, 1 H, CH), 3.52 (bd, <sup>3</sup>J = 3.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.57 (m, 2 H, Ar-H), 7.06 (m, 3H, Ar-H) – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT): δ = 26.2 (+) CH, 27.4 (+) CH, 29.4 (+) CH, 69.7 (–) CH<sub>2</sub>, 125.9 (+) Ar-C, 127.2 (+) Ar-C, 128.7 (+) Ar-C, 137.2 Ar-C<sub>quart</sub>, 175.0 C=O. – MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 174 (52) [M<sup>+</sup>], 129 (100), 115 (70).

*1-[2,3-Di(bromomethyl)cyclopropyl]benzol* (**56**): Zu einer im Aceton/Trockeneis-Bad auf –25 °C gekühlten Lösung von 2.94 g Triphenylphosphin (11.2 mmol, 2.0 äq) wurden während 30 min 0.58 ml Brom in 1.12 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft und weitere 30 min bei –25 °C gerührt. Es wurden dann zu dem Komplex 1.00 g (5.61 mmol) 2-Hydroxymethyl-3-phenylcyclopropylmethanol

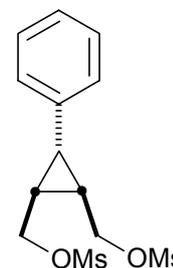


**60** und 0.90 ml Pyridin in 2.25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben, eine weitere Stunde bei –25 °C und 12 h bei 20 °C gerührt. Die Suspension wurde mit 20 ml Pentan versetzt, der Niederschlag abfiltriert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 2.91 g Rohprodukt säulenchromatographisch (100 g Kieselgel, Säule 10 × 2.5 cm, Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt. Es konnten 1.25 g (74%) Zielprodukt isoliert werden, die ohne weitere Charakterisierung verwendet wurden. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CHCl<sub>3</sub>): δ = 2.00 (m, 3 H, CH), 3.60 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.18 (m, 2 H, Ar-H), 7.30 (m, 3 H, Ar-H).

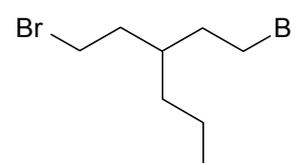
*2-Hydroxymethyl-3-phenylcyclopropylmethanol (60)*: 1.02 g (5.74 mmol) 2-Oxo-6-phenyl-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan **54** wurden in 50 ml THF gelöst und bei 20 °C unter Rühren während 10 min zu einer Suspension von 163 mg (4.29 mmol, 0.75 äq) LiAlH<sub>4</sub> in 30 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden 0.2 ml Wasser, 0.2 ml 15%-ige NaOH-Lösung, und dann 0.6 ml Wasser zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert und 12 h unter Rückfluß mit THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 1.02 g (99.8%) Zielprodukt isoliert werden. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.52 (t, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 1 H, CH), 1.66 (m, 2 H, CH), 3.30 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.05 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.31 (bs, 2 H, OH), 6.95 (m, 2H, Ar-H), 7.13 (m, 3H, Ar-H) – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT): δ = 27.1 (+) CH, 28.9 (+) CH, 61.7 (–) OCH<sub>2</sub>, 125.8 (+) Ar-C, 126.0 (+) Ar-C, 128.4 (+) Ar-C, 141.5 Ar-C<sub>quart</sub>. – MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 178 (20) [M<sup>+</sup>], 147 (22) [M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>OH], 130 (100) [M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], 115 (40), 105 (20), 91 (90), 77 (20).



*2-Methylsulfonyloxymethyl-3-phenylcyclopropylmethanesulfonat (61)*: Zu einer Lösung von 1.00 g (5.61 mmol) 2-Hydroxymethyl-3-phenylcyclopropylmethanol **60** und 1.70 g (16.8 mmol, 3 äq) Triethylamin in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden unter Eiskühlung 1.04 g (12.3 mmol, 2.2äq) Mesylchlorid zugetropft und 15 min bei –10 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 10 ml Eiswasser, mit 10 ml 10%-iger Salzsäure, mit 10 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit 10 ml gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen, mit 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 1.87 g (5.61 mmol, 100%) des Zielproduktes isoliert, die ohne weitere Charakterisierung in der Folgereaktion eingesetzt wurden.

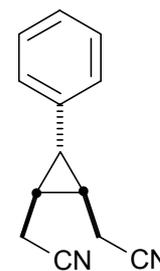


*3-n-Propyl-1,5-dibrompentan (70a)*: Zu 43.1 g (164 mmol, 2.0 äq) Triphenylphosphin in 800 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden bei –25 °C unter Rühren während 30 min 26.2 g (164 mmol, 2.0 äq) Brom zugetropft. Nach weiteren 30 min Rühren wurde 12.0 g (82.1 mmol, 1.0 äq) 3-n-Propyl-1,5-pentadiol in einer Lösung von 6.39 g (82.1 mmol, 1.0 äq) Pyridin in

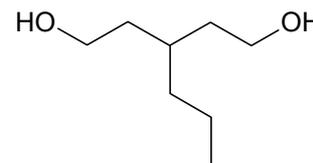


17.0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -30 °C zugetropft. Es wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand zweimal 2 h mit 250 ml Hexan gerührt, die organische Phase nach Filtration über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Hexan unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 17.2 g Rohprodukt, das nach Kugelrohrdestillation (135 °C, 10<sup>-2</sup> Torr) 13.4 (49.3 mmol, 60 %) des Zielproduktes ergab. – IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3013, 2961, 2929, 2869, 1732, 1453, 655$  (C-Br), 567 (C-Br) – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.91$  (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.77 (m, 1 H, CH), 1.85 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.42 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT):  $\delta = 14.3$  (+) CH<sub>3</sub>, 19.3 (-) CH<sub>2</sub>, 31.3 (-) CH<sub>2</sub>, 34.7 (+) CH, 35.3 (-) CH<sub>2</sub>, 36.6 (-) CH<sub>2</sub>. – MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 272 (2) [M<sup>+</sup>], 193 (5) [M<sup>+</sup> – HBr], 150 (15) [M<sup>+</sup> – HBr – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 111 (30) [M<sup>+</sup> – HBr – Br], 83 (60) [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>], 69 (55) [C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>], 55 (99) [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 41 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

*2-(2-Cyanomethyl-3-phenylcyclopropyl)acetonitril (71)*: Es wurden 1.06 g (3.49 mmol) 1-[2,3-Di(bromomethyl)cyclopropyl]benzol **56** 920 mg (13.9 mmol, 4 äq) KCN und 46.0 mg ( 0.17 mmol, 5 Mol%) 18-Krone-6 in 10 ml THF bei 20 °C unter DC-Kontrolle 7 d gerührt und 2 d unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 50 ml Diethylether verdünnt, mit 2 × 50 ml Wasser ausgeschüttelt, die wässrige Phase mit 50 ml Diethylether zurückextrahiert, und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (60 g Kieselgel, Säule 10×2 cm, Laufmittel Petrolether:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1) konnten 250 mg (36%) des Zielproduktes isoliert werden. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.40$  (s, 1 H, CH), 2.00 (dd <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 7.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.35 (dd, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 7.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.80 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.30 (m, 5 H, Ar-H).

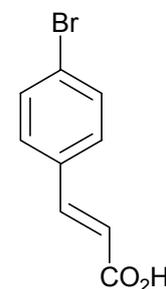


*3-nPropyl-1,5-pentadiol (71a)*: Es wurden 9.57 g LiAlH<sub>4</sub> (252 mmol, 2 äq) in 50 ml THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Während 2 h wurden 21.9 g (126 mmol) *3-nPropyl-1,5-pentandisäure* in 50 ml THF zugetropft. Nach beendeter Zugabe



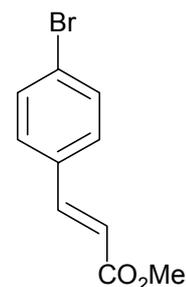
wurde die Reaktionsmischung für 20 h unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen wurden langsam 10 ml Wasser, 15 ml 15%-ige NaOH-Lösung und nachfolgend 10 ml Wasser zugegeben und 30 min gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, 1 h mit 200 ml siedendem THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 14.3 g (97.8 mmol, 78 %) des Zielproduktes **71a**. Das Zielprodukt wies eine für weitere Synthesen ausreichende Reinheit auf. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.875 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (m, 1 H, CH), 3.08 (bs, 2H, OH), 3.64 (m, 4H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT): δ = 14.04 (+) CH<sub>3</sub>, 19.61 (–) CH<sub>2</sub>, 30.75 (–) CH<sub>2</sub>, 36.38 (+) CH, 36.80 (–)CH<sub>2</sub>, 60.57 (COH). . – MS (70 eV, DCI), *m/z* (%): 164 (100) [M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>], 147 (5) [M + H<sup>+</sup>]

*4-Bromzimtsäure (73)*: Es wurden 100 g 4-Bromzimaldehyd (540 mmol) und 112 g (1.08 mol) Malonsäure bei 50 °C in 216 ml Pyridin gelöst und 8.1 ml Piperidin zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 30 min auf 80 °C erwärmt, dann für 1 h auf 85 °C gehalten und weitere 3 h bei einer Temperatur von 109°C – 115 °C unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen wurde die Reakitonsmischung auf 2.16 l kaltes Wasser gegossen und mit



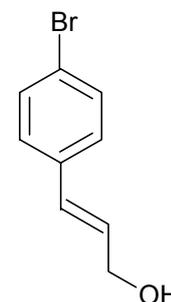
270 ml konz. Salzsäure angesäuert. Die ausgefallenen weißen Kristalle wurden abfiltriert, mit 4 × 80 ml Wasser gewaschen und 3 d im Vakuumtrockenschrank bei 45 °C getrocknet. Es konnten 130 g (100%) 4-Bromzimtsäure isoliert werden. . – IR (KBr): ν [ cm<sup>-1</sup> ] = 2885, 2837, 2599, 1705 (C=O), 1627 (C=C), 1486, 1427, 1334, 1307, 1283, 1228, 1069, 982, 817, 708, 548, 488. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, DMSO): δ = 3.50–5.00 (bs, 1 H, CO<sub>2</sub>H), 6.55 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1 H, CH), 7.55 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1 H, CH), 7.61 (m, 4 H, Ar-H) – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, DMSO, DEPT): δ = 120.3 (+) CH, 123.7 Ar-C<sub>quart</sub>, 130.3 (+) Ar-C, 132.0 Ar-C<sub>quart</sub>, 133.7 (+) Ar-C, 142.8 (+) CH, 167.6 (CO<sub>2</sub>H). – MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 226 (100) [M<sup>+</sup>], 211 (20), 183 (20), 147 (25), 102 (85).

**4-Bromzimtsäuremethylester (74):** 50.0 g 4-Bromzimtsäure **73** (220 mmol) wurden in 468 ml Methanol auf 0 °C gekühlt und es wurden 37.0 g (310 mmol, 1.4 eq) Thionylchlorid langsam zutropft. Die 4-Bromzimtsäure löste sich erst nach Erwärmen auf. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erwärmt. Das Zielprodukt krisallisiert beim Abkühlen als weiße Nadeln aus. Durch Einengen der Mutterlauge kann die Ausbeute verbessert werden. Es konnten 53.1 g (219 mmol, 99.5%) 4-Bromzimtsäuremethylester isoliert werden.



– IR (KBr):  $\nu$  [  $\text{cm}^{-1}$  ] = 3061, 3032, 2995, 1714 (C=O), 1631 (C=C), 1489, 1317, 1169, 1070, 1006, 8836, 816. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.80 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.41 (d,  $^3J$  = 20.0 Hz, 1 H, CH), 7.37 (d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 H, Ar-H), 7.51 (d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 H, Ar-H), 7.61 (d,  $^3J$  = 20.0 Hz, 1 H, CH) –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta$  = 51.8 (+)  $\text{OCH}_3$ , 118.4 (+) CH, 124.5 Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ , 129.4 (+) Ar-C, 132.1 (+) Ar-C, 143.5 Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ , 148.8 (+) CH, 167.1 C=O. – MS (70 eV, EI),  $m/z$  (%): 240 (90) [ $\text{M}^+$ ], 209 (100),  $\text{M}^+ - \text{OMe}$ ], 183(30), 102 (90).

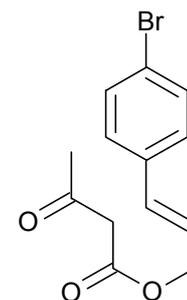
**4-Bromzimtalkohol (75):** 400 ml (480 mmol, 3.5 eq) einer 1.2 M Lösung von DIBAH in Toluol wurden zu einer Lösung von 33.20 g (137 mmol) 4-Bromzimtsäuremethylester in 380 ml THF bei – 78 °C zugegeben. Nach 1 h Rühren bei – 78 °C wurde die Reaktionsmischung mit 100 ml Methanol gequencht, 50 ml Wasser zugegeben und 12 h stehen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde mit 6 N HCl auf pH 2 gebracht um das Aluminiumhydroxid in Lösung zu bringen und mit 3 × 300 ml Diethylether ausgeschüttelt.



Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 25.7 g (88%) 4-Bromzimtalkohol **75** isoliert.

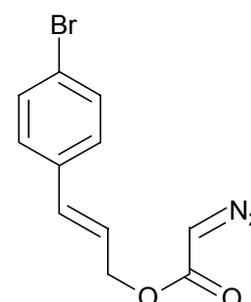
–  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.85 (bs, 1 H, OH), 4.30 (d,  $^3J$  = 5.0 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.44 (dt,  $^3J$  = 16, 5.0 Hz, 1 H, CH), 6.55 (d,  $^3J$  = 16.0 Hz, 1 H, CH), 7.22 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 2 H, Ar-H), 7.43 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 2 H, Ar-H) –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta$  = 63.5 (–)  $\text{CH}_2$ , 121.4 Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ , 128.0 (–) Ar-C, 129.3 (–) CH, 129.7 (–) Ar-C, 131.7 (–) CH, 135.6 Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ .

**4-Bromcinnamylacetoacetat (76):** Zu einer Lösung von 28.0 g (131 mmol) 4-Bromzimtalkohol und 200 mg Natriummethanolat in 400 ml Dichlormethan wurden 22.9 g (263 mmol, 2.0 eq) Diketen so langsam zugetropft, dass die Temperatur 30 °C nicht überstieg. Die Reaktionsmischung wurde weitere 12 h bei 20 °C gerührt. Die braune Reaktionslösung wurde mit 75 ml 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 75 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit 2x75 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde



mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 34.4 g (88%) Zielprodukt isoliert werden. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.26 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.49 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.75 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.24 (dd, <sup>3</sup>J = 6.0, 16.0 Hz, 1 H, CH), 6.57 (d, <sup>3</sup>J = 16 Hz, 1 H, CH), 7.22 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Ar-H), 7.41 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Ar-H) – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT): δ = 30.2 (+). CH<sub>3</sub>, 50.0 (–) CH<sub>2</sub>, 65.6 (–) CH<sub>2</sub>, 122.0 (+) Ar-C<sub>quart</sub>, 123.2 (+) CH, 128.1 (+) Ar-C, 131.6 (+) Ar-C, 133.3 (+) CH, 134.9 Ar-C<sub>quart</sub>, 166.8 C=O, 200.5 C=O.

**4-Bromcinnamyl diazoacetat (77):** Es wurden gemäß **AAV 3** 22.1 g (74.0 mmol) 4-Bromacetoacetat in 380 ml Dichlormethan gelöst, 14.6 g (74.0 mmol, 1 eq) TosN<sub>3</sub> zugegeben und 30 min gerührt. Dann wurden 15 ml 10 N NaOH (150 mmol, 2.0 eq) zugegeben und 12 h bei RT gerührt. Es wurden 13.2 g (49.5 mmol, 67%) der Titelverbindung isoliert, auf deren chromatographische Reinigung verzichtet wurde. –



– <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.80 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.85 (bs, 1 H, HC=N<sub>2</sub>), 6.30 (dt, <sup>3</sup>J = 22.0, 6.5 Hz, 1 H, CH), 6.58 (d, <sup>3</sup>J = 22.0 Hz, 1 H, CH), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Ar-H), 7.44 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Ar-H) – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT): δ = 46.3 (CN<sub>2</sub>), 65.1 (–) CH<sub>2</sub>, 121.9 Ar-C<sub>quart</sub>, 124.0 (+) CH, 127.5 (+) Ar-C, 131.7 (+) Ar-C, 132.9 (+) CH, 135.0 Ar-C<sub>quart</sub>, 168.2 C=O.

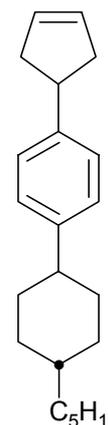
**Cyclopenten-4-ylbromid (81):** Zu einer Lösung von (55.08 g, 210 mmol) in 250 ml trockenem Dichlormethan wurden unter Stickstoff 33.56 g (10.82 ml, 210 mmol) Brom bei einer Temperatur von –30 – –15 °C während 0.5 h zugetropft. Nach



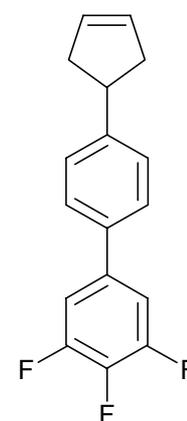
weiteren 15 min Rühren wurde eine Mischung aus 93.2 g (0.95 mol) Cyclopent-3-en-1-ol **94** (16.82 g, 200 mmol) und 15.82 g trockenem Pyridin (16.2 ml, 200 mmol) bei –15 °C während 1 h zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 12 h unter Schutzgas gerührt. Alle

flüchtigen Bestandteile wurden zunächst bei 10 Torr und 30 °C später unter 0.1 Torr bei 100°C in einen mit Trockeneis gekühlten Vorlagekolben umkondensiert. Die farblose umkondensierte Flüssigkeit wurde mit einer 30-cm Vigreuxkolonne feindestilliert und es konnten 26.44 g (90%) des Zielprodukts (Sdp. 61°C@92 mbar). Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren stimmen mit den Literaturangaben überein.

*1-(Cyclopenten-4-yl)-4-[(trans-4-n-pentyl)cyclohexyl]benzol (89)*: Es wurden nach **AAV 4** 5.370 g 4-[(*trans*-4-*n*-pentyl)cyclohexyl]phenylbromid (18,53 mmol) und 6.801 g Cyclopenten-4-ylbromid **81** (46.32 mmol) mit 407 mg PdCl<sub>2</sub>(dppf) (0.56 mmol) zur Reaktion gebracht und es wurden nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (300 g Kieselgel, Säule 40×4.5 cm, Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.53) 4.10 g (75%) der Zielverbindung als farbloses Öl (Smp. 10 – 12°C) isoliert. – <sup>1</sup>H NMR: δ = 0.98 (t, *J* = 6.0 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.14 (t, *J* = 12.0, 2 H, CH<sub>2</sub> cyclohex.), 1.20–1.37 (m, 9 H), 1.54 (td, *J* = 2.8, 12.0, 2 H, CH<sub>2</sub> cyclohex.), 1.95 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub> cyclohex.), 2.40–2.50 (m, 1 H, CH cyclohex.), 2.51 (ddd, *J* = 2.0, 8.8, 14.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub> cyclopent.), 2.87 (dd, *J* = 8.8, 14.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub> cyclopent.), 3.51 (p, *J* = 8.8 Hz, 1 H, CH cyclopent.), 5.85 (br. s, 2 H, 2 C=C), 7.15 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar), 7.26 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR: δ = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 33.6, 34.4, 44.3 (2 CH<sub>2</sub>), 22.7, 26.7, 32.2, 37.4, (CH<sub>2</sub>), 126.7, 126.8, 129.9 (2 CH), 37.3, 42.9, 44.2 (CH), 144.6, 145.3 (C). Als Nebenprodukte konnten Bis(cyclopenten-5-yl) (683 mg, *R<sub>f</sub>* = 0.58, Öl) und 1,1'-Bis(4-[(*trans*-4-*n*-pentyl)cyclohexyl]phenyl) (101 mg, *R<sub>f</sub>* = 0.47, Feststoff) isoliert werden.



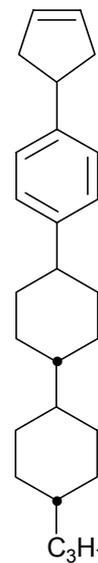
*4-[4-(3,4,5-Trifluorophenyl)phenyl]cyclopenten (90)*: Gemäß **AAV 4** wurden 5.74 g (17.2 mmol) 1-Jod-4-(3,4,5-trifluorophenyl)benzol **XX**, 6.31 g (42.9 mmol) Cyclopenten-4-ylbromid **81** und 377 mg (0.52 mmol) PdCl<sub>2</sub>(dppf) zur Reaktion gebracht. Es konnten nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (250 g Kieselgel, Säule 25 × 6 cm, Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.40) 4.17 g (98%) der Zielverbindung **90** als farbloses Öl (Smp. ca. 10°C) isoliert werden. – <sup>1</sup>H NMR: δ = 2.50 (dd, *J* = 7.0, 14.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.90 (dd, *J* = 9.0, 14.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.54 (tt, *J* = 7.0, 9.0 Hz, 1 H, CH), 5.84 (br. s, 2 H, 2 C=H), 7.19 (ddd, *J* = 4.5, 6.5, 9.0 Hz, 2 H, Ar), 7.36 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar), 7.44 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR: δ = 41.3 (2 CH<sub>2</sub>), 110.7 (ddd, *J* = 7.1, 14.15, 21.2 Hz), 126.7, 126.7, 129.8 (2 CH), 42.7 (CH), 151.5 (ddd, *J* = 4.3, 10.0, 249.1 Hz)



(2 C), 135.7, 137.1 (dt,  $J = 4.8, 7.9$  Hz) 139.0 (dt,  $J = 15.5, 251.2$  Hz), 148.0 (C).

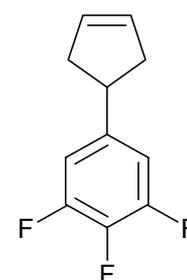
*1-(Cyclopenten-4-yl)-4-{trans-4-[(trans-4-n-*

*propyl)cyclohexyl]cyclohexyl}benzol (91):* Es wurden gemäß **AAV 4** 5.50 g (13.4 mmol) 4-[(*trans-4-n*-Pentyl)cyclohexyl]phenyljodid **5d**, 4.40 g (19.9 mmol) Cyclopent-4-enylbromid **81** und 263 mg (0.36 mmol) PdCl<sub>2</sub>(dppf) zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (250 g Kieselgel, Säule 25×6 cm, Hexan,  $R_f = 0.46$ ) konnten 4.61 g (98%) der Titelverbindung **91** als farbloser Feststoff isoliert werden (Smp. 186–187°C). – IR (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2957, 2850, 1723, 1514, 1445, 1255, 1147, 978, 892, 820, 755, 697. – <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.97$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.05–1.15 (m, 2 H, CH<sub>2</sub> cyclohex.), 1.20–1.30 (m, 6 H), 1.33–1.54 (m, 6 H), 1.85–2.03 (m, 9 H), 2.40–2.50 (m, 1 H, CH cyclohex.), 2.53 (dd,  $J = 7.0, 14.0$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub> cyclopent.), 2.88 (dd,  $J = 9.0, 14.0$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub> cyclopent.), 3.52 (p,  $J = 7.9$  Hz, 1 H, CH cyclopent.), 5.85 (br. s, 2 H, 2 c=H), 7.21 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, Ar), 7.26 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR:  $\delta = 14.5$  (CH<sub>3</sub>), 30.1, 30.4, 33.6, 34.7, 41.3 (2 CH<sub>2</sub>), 20.1, 39.9 (CH<sub>2</sub>), 126.8, 126.9, 129.9 (2 CH), 37.6, 42.9, 43.0, 43.4, 44.2 (CH), 144.7, 145.4 (C). – C<sub>26</sub>H<sub>38</sub> (350.56): calcd C 89.07, H 10.93%; found C 89.02, H 10.80%.

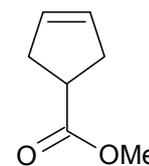


*4-(3,4,5-Trifluorophenyl)cyclopenten (92):* Es wurden gemäß **AAV 4**

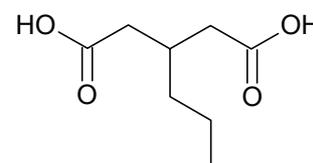
4.22 g (20.0 mmol) 1- Brom-3,4,5-trifluorobenzol, 7.35 g (50.0 mmol) Cyclopent-4-enylbromid **81** und 439 mg (0.6 mmol) PdCl<sub>2</sub>(dppf) zur Reaktion gebracht. Es konnten nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (300 g Kieselgel, Säule 40 × 4.5 cm, Hexan,  $R_f = 0.52$ ) 3.27 g (82%) als farbloses Öl isoliert werden. – <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 2.37$  (ddd,  $J = 2.0, 9.0, 14.5$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.82 (dd,  $J = 6.7, 14.5$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.39 (tt,  $J = 6.3, 9.0$  Hz, 1 H, CH), 5.76 (br. s, 2 H, 2 C=H), 6.84 (ddd,  $J = 4.5, 11.0, 13.5$  Hz, 2 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR:  $\delta = 41.1$  (2 CH<sub>2</sub>), 110.6 (ddd,  $J = 6.4, 13.5, 20.3$  Hz), 129.5 (2 CH), 43.1 (CH), 151.0 (ddd,  $J = 4.2, 9.9, 248.6$  Hz) (2 C), 137.9 (dt,  $J = 15.4, 247.8$  Hz), 143.9 (dt,  $J = 4.5, 9.1$  Hz) (C). Als Nebenprodukte konnten Bis(cyclopenten-5-yl) (145 mg,  $R_f = 0.58$ , Öl) und 1,1'-Bis(3,4,5-trifluorophenyl) (202 mg,  $R_f = 0.35$ , Feststoff) isoliert werden.



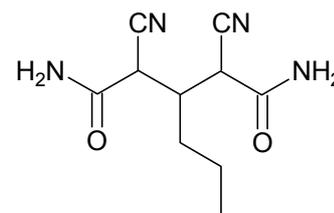
*Cyclopent-3-encarbonsäure-methylester (109)*: 9.22 g (80.8 mmol)  
 Cyclopenten-4-carbonsäure wurden mit 9.80 ml (242 mmol, 4 äq) Methanol, 400 mg Toluonsulfonsäure und 24.2 ml Tetrachlorkohlenstoff 10 h unter Feuchtigkeitsausschluss unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die organische Schicht mit 20 ml Wasser, 30 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 10.2 g (80.8 mmol, 100%) der Zielverbindung isoliert. – IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3059$  (s), 2957 (b), 1758 (C=O), 1433, 1366, 1298, 1221, 1023, 798, 711 – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.63$  (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.11(quin, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, CH), 3.68 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.65 (s, 1 H, CH). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT):  $\delta = 36.2$  (–) 2×CH<sub>2</sub>, 41.3 (+) CH, 51.7 (+) OCH<sub>3</sub>, 128.8 (+) CH, 176.6 C<sub>quart</sub>. – MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 126 (35) [M<sup>+</sup>], 111 (18) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 95 (24) [M<sup>+</sup> – OMe], 67 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>].



*β-Propylglutarsäure (121)*: Es wurden 28.0 g (126 mmol) α,α'-Dicyano-β-propylglutardiamid in 170 ml 15%-iger Salzsäure aufgenommen und 5 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Abkühlen wurde die Disäure mit 3×200 ml Diethylether in die organische Phase überführt, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt kann aus Salzsäure umkristallisiert werden, wies aber eine für die weitere Synthese ausreichende Reinheit auf. Es wurden 21.9 g (126 mmol, 100%) des Zielproduktes erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.90$  (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.50 (m, 1 H, CH), 10.86 (bs, 2 H, COOH). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT):  $\delta = 13.94$  (+) CH<sub>3</sub>, 19.71 (–) CH<sub>2</sub>, 31.57 (–) CH, 36.57 (+) CH, 38.56 (–) CH<sub>2</sub>, 179.43 CO<sub>2</sub>H. . – MS (70 eV, DCI), *m/z* (%): 366 (85) [2M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>], 209 (15) [M + NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>], 192 (100) [M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]. Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit den Literaturangaben überein.

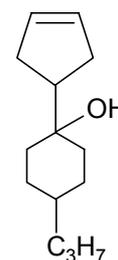


$\alpha,\alpha'$ -Dicyano- $\beta$ -propylglutardiamid (**122**): 25.2 g (300 mmol, 2.00 äq) Cyanoacetamid wurden in 180 ml Wasser aufgelöst, 10.8 g (150 mmol, 1.00 äq) n-Butylaldehyd zugegeben, und mit 0.3 ml 3 N KOH-Lösung versetzt. Nach 3 h hatte sich ein weißer Niederschlag gebildet. Der Niederschlag wurde



abfiltriert und 3 Tage im Vakuumtrockenschrank bei 45 °C getrocknet. Die Substanz kann aus einem Alkohol-Benzolgemisch umkristallisiert werden, war aber für weitere Synthesen ausreichend rein. Es wurden 30.0 g (13.5 mmol, 90 %) der Zielverbindung mit einem Schmelzpunkt von 136 °C isoliert. – IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3418$  (bs,  $\text{NH}_2$ ), 3181 (bs,  $\text{NH}_2$ ), 2963 (s), 2247 (ss, CN), 1718 (bs), 1400 (bs), 586 (bs) –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, DMSO):  $\delta = 0.83$  (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 – 1.51 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.70 – 2.80 (m, 1 H, CH), 3.89 (d,  $^3J = 6.5$  Hz 2 H, CH), 7.65 (s, 2 H, NH), 7.90 (s, 2 H, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  14.1 (+)  $\text{CH}_3$ , 19.4 (–)  $\text{CH}_2$ , 33.0 (–)  $\text{CH}_2$ , 37.4 (+) CH, 40.5 (+) CH, 117.6 CN, 165.4 C=O. Die physikalischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.

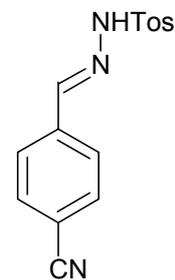
*1-(Cyclopent-3-enyl)-4-propylcyclohexanol* (**123**): Es wurden in einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflüsskühler und Septum unter Stickstoff aus 2.34 g (91.9 mmol, 2.05 äq) Magnesium und 12.2 g (44.8 mmol, 1.0 äq) 3-*n*Propyl-1,5-Dibrompentan in 50 ml THF ein Bisgrignardreagenz hergestellt. Nach 2 h Rühren wurden mit einer Spritzenpumpe 5.75 g (44.8 mmol, 1.0 äq) Cyclopen-3-tencarbonsäuremethylester während 2 h zugegeben und 24 h gerührt. Die



Reaktionsmischung wurde dann mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gequench, die wässrige von der organischen Phase getrennt, die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (240 g Kieselgel, Säule 5×30 cm, Hexan:Et<sub>2</sub>O 4:1,  $R_f = 0.3$ ) 5.23 g (56%) gelbes Öl isoliert werden, aus dem nach 14 d Stehen bei 20 °C ein farbloser Feststoff auskristallisiert. – IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3052$ , 2959, 1622, 1461, 1345, 1293, 1269, 1215, 1191, 1163, 1143, 1107, 1053, 1016, 941, 915, 886, 848, 739, 702. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58 (m, 1 H, CH), 1.60 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.38 (bs, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.42 (m, 1 H, CH), 3.55 (bs, 1 H, OH), 5.68 (s, 2 H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta = 14.2$  (+)  $\text{CH}_3$ , 20.2 (–)  $\text{CH}_2$ , 28.9 (–)  $\text{CH}_2$ , 32.2 (–)  $\text{CH}_2$ , 35.7 (–)  $\text{CH}_2$ , 36.3 (–), 37.7 (+) CH, 42.1 (+) CH, 72.4  $\text{C}_{\text{quart}}$ , 129.9 (+) CH. – MS (70 eV, EI),  $m/z$  (%): 190 (25)

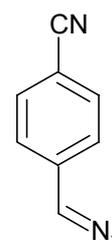
$[M^+ - H_2O]$ , 141 (100)  $[M^+ - C_5H_7]$ , 123 (35)  $[M^+ - H_2O - C_5H_{11}]$ , 67 (60)  $[C_5H_7]$ .

**4-Cyanobenzaldehydotosylhydrazon (142a):** Gemäß **AAV 1** wurden 12.3 g (66.1 mmol) Toluolsulfonylhydrazin in 100 ml Methanol suspendiert und 10 min bei 20 °C gerührt. Zu der Suspension wurden 10.0 g (76.3 mmol, 1.15 äq) 4-Cyanobenzaldehyd gegeben und weitere 10 min bei 20 °C gerührt. Nach 1 min lösen sich beide Substanzen auf, und es entsteht eine gelbliche Lösung, aus der nach weiteren 2 min ein weisser Feststoff ausfällt. Es wurde 30 min



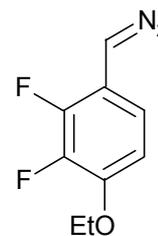
unter Rückfluss erwärmt, das Zielprodukt aus der abgekühlten Lösung abfiltriert und das Filtrat mit 30 ml eiskaltem Methanol gewaschen. Der Feststoff wurde 1 d bei Raumtemperatur und  $10^{-2}$  Torr von flüchtigen Substanzen befreit. Es konnten 17.7 g (87%) Zielprodukt isoliert werden. – IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3580, 3430, 3205, 2226$  (CN), 1595 (N=C), 1493, 1449, 1403, 1369, 1335, 1288, 1220, 1190, 1152, 1091, 922, 846, 817, 740, 676, 539. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.41$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.33 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H, Ar-H), 7.64 (m, 4 H, Ar-H), 7.78 (s, 1 H, CH), 7.87 (d,  $3J = 8.0$  Hz, 2 H, Ar-H), 8.63 (s, 1 H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta = 21.62$  (+)  $\text{CH}_3$ , 113.86 Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ , 118.37 (CN), 127.4 (+) Ar-C, 127.8 (+) Ar-C, 129.8 (+) Ar-C, 132.3 Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ , 134.9 (+) Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ , 137.4 Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ , 144.6 (+, C=N). Die physikalischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.

**4-Diazomethylbenzonitril (143a):** Gemäss **AAV 2** wurden 860 mg (37.4 mmol, 2.0 eq) Natrium in 15 ml Ethylenglycol in einer 100 ml Pyrexflasche aufgelöst und 5.00 g (18.7 mmol) 4-Cyanobenzaldehydotosylhydrazon eingerührt. Der zähe Brei wurde mit 50 ml Hexan überschichtet, die Flasche gut verschlossen, und die Reaktionsmischung unter Rühren für 5 min auf 90 °C erwärmt. Das



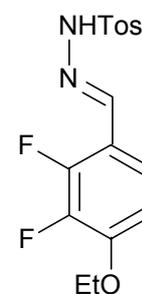
Reaktionsgefäß wurde in einem Eisbad schnell abgekühlt, die rote Hexanlösung abpipettiert und in einen mit Aluminiumfolie umwickelten eisgekühlten Kolben überführt. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis sich keine Diazokomponente mehr in der Hexanphase löste (5 x, Rotfärbung). Das Hexan wurde unter vermindertem Druck bei 20 °C entfernt und es konnten 1.79 g (67%) der Zielverbindung isoliert werden.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.06$  (s, 1 H,  $\text{CHN}_2$ ), 6.95 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H, Ar-H), 7.52 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta = 63.65$  (+)  $\text{CHN}_2$ , 118.5 CN, 119.3 Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ , 121.2 (+) Ar-C, 132.7 (+) Ar-C, 136.4 Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ .

**4-Ethoxy-2,3-difluorphenyldiazomethan (143b):** Nach **AAV 2** wurden 1.83 g (5.17 mmol) 4-Ethoxy-2,3-difluorbenzyltosylhydrazon bei 90 °C in einer Lösung von Natriumglycolat in Glycol zur Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt mit Hexan extrahiert. Es wurden 830 mg (5.09 mmol, 98%) des Zielprodukts isoliert.

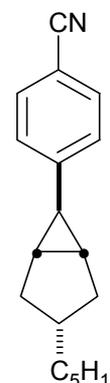


– IR (KBr):  $\nu$  [  $\text{cm}^{-1}$  ] = 2988 (s), 2066 (s), 1617, 1511, 1304, 1082 (s). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.40 (t,  $^3J$  = 6.0 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.13 (q,  $^3J$  = 6.0 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.00 (s, 1 H,  $\text{HC=N}$ ), 6.55 (t,  $^3J$  = 8.5 Hz, 1 H, Ar-H), 7.70 (t,  $^3J$  = 8.5 Hz, 1 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta$  = 14.4 (+)  $\text{CH}_3$ , 65.7 (–)  $\text{CH}_2$ , 110.8 (–) Ar-C, 115.5 (–) Ar-C, 142.4 (dd,  $^1J$  = 265 Hz,  $^2J$  = 21 Hz, Ar-CF), 145.6 (dd,  $^1J$  = 247 Hz,  $^2J$  = 22 Hz, Ar-CF).

**4-Ethoxy-2,3-difluorbenzyltosylhydrazon (142b):** Nach **AAV 1** wurden 1.00 g (5.37 mmol) 4-Ethoxy-2,3-difluorbenzaldehyd mit 1.05 g (5.64 mmol, 1.05 äq) Tosylhydrazin zur Reaktion gebracht und 2.00 g (5.26 mmol, 98%) des Tosylhydrazons isoliert. – IR (KBr):  $\nu$  [  $\text{cm}^{-1}$  ] = 3185 (s), 2982 (d), 2930 (bs), 1623, 1518, 1458, 1334 (s) CF, 1167 (s) CF, 1083 (s)  $\text{SO}_2$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.45 (t,  $^3J$  = 6.0 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.41 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.13 (q,  $^3J$  = 6.0 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.72 (t,  $^3J$  = 8.5 Hz, 1 H, Ar-H), 7.31 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 H, Ar-H), 7.51 (t,  $^3J$  = 8.5 Hz, 1 H, Ar-H), 7.86 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 H, Ar-H), 7.97 (s, 1 H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta$  = 14.6 (+)  $\text{CH}_3$ , 21.5 (+)  $\text{CH}_3$ , 65.4 (–)  $\text{OCH}_2$ , 109.5 (+) Ar-C, 114.9 Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ , 120.8 (+) Ar-C, 127.9 (+) Ar-C, 129.7 (+) Ar-C, 135.1 Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ , 139.9 (+) Ar-C, 144.3 Ar- $\text{C}_{\text{quart}}$ , 158.7 (–)  $\text{C=N}$ .



**exo,exo-6-(4-Cyanophenyl)-3-nPentylbicyclo[3.1.0]hexan (155a):** Zu einer Lösung von 966 mg (6.99 mmol) 4-nPentylcyclopenten **103** wurden 109 mg (7 Mol%) Palladiumacetat gegeben und dann eine Lösung von 1.10 g 4-Cyanophenyldiazomethan **143a** in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei 20 °C während 12 h zugetropft. Trennung von 600 mg Produktgemisches mittels HPLC (LM Methanol/Wasser, 85:15) ergab 30 mg des *endo*-Derivates und 180 mg des erwünschten *exo*-Derivates. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.50 (m, 14 H), 2.08 (dd,  $^3J$  = 12.0, 3.0 Hz, 2 H, CH), 7.04 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 2 H, Ar-H), 7.48 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 2 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta$  = 14.0 (+)  $\text{CH}_3$ ,



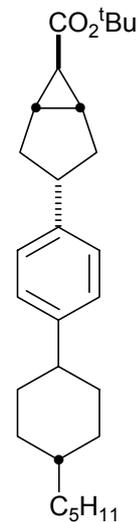
22.5 (+) CH, 22.6 (-) CH<sub>2</sub>, 24.2 (-) CH<sub>2</sub>, 28.2 (-) CH<sub>2</sub>, 31.8 (-) CH<sub>2</sub>, 32.8 (-) CH<sub>2</sub>, 36.2 (+) CH, 36.5 (-) CH<sub>2</sub>, 109.4 Ar-C<sub>quart</sub>, 118.5 CN, 130.2 (+) Ar-C, 132.0 (+) Ar-C, 144.9 Ar-C<sub>quart</sub>. – MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 253 (100) [M<sup>+</sup>], 182 (95) [M<sup>+</sup> – C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 168 (16), 154 (40), 142 (65), 137 (35), 127 (15), 116 (50).

*3-{{4-(trans-4-n-Pentyl)cyclohexyl}phenyl}bicyclo[3.1.0]hexan-6-*

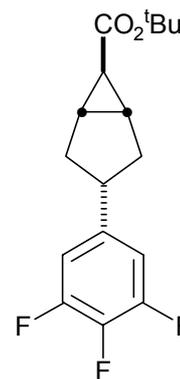
*carbonsäure-tertbutylester (162a)*: Gemäß **AAV 5** wurden 4.10 g (13.3 mmol) Alken **161a** und 2.95 g (2.87 ml, 20.8 mmol) N<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>*t*Bu unter Katalyse von 54.0 mg (0.07 mmol) [Rh(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>COO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> zur Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt säulenchromatographisch (350 g Kieselgel, Säule 45 × 4.5 cm, Hexan/Et<sub>2</sub>O 15:1, *R<sub>f</sub>* = 0.45, 0.43) gereinigt. Dabei wurden die beiden Reaktionsprodukte **162a-1** und **162a-2** isoliert.

**162a-1**: 2.726 g (48%), farblose Kristalle, Smp. 113–115 °C (MeOH). – <sup>1</sup>H NMR: δ = 0.92 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (t, <sup>3</sup>*J* = 12.0, 2 H, CH<sub>2</sub> cyclohex.), 1.10–1.31 (m, 10 H), 1.48 (s, 9 H, 3 CH<sub>3</sub>), 1.62 (br. s, 1 H, CH cyclopr.), 1.95–2.05 (m, 9 H), 2.25 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.3, 12.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub> cyclopent.), 2.45 (tt, <sup>3</sup>*J* = 2.6, 12.3 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub> cyclohex.), 2.70 (tt, <sup>3</sup>*J* = 6.7, 8.9 Hz, 1 H, CH cyclopent.), 7.13 (br. s, 4 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR: δ = 28.1 (3 CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>), 33.6, 34.3, 35.7 (2 CH<sub>2</sub>), 22.7, 26.6, 32.2, 37.4 (CH<sub>2</sub>), 27.8, 126.7, 127.0 (2 CH), 23.0, 37.2, 39.6, 44.1 (CH), 79.9, 141.1, 145.7, 173.1 (C).

**162a-2**: 2.174 g (38%), farblose Kristalle, Smp. 68–70 °C (MeOH). – <sup>1</sup>H NMR: δ = 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.05 (t, *J* = 12.0, 2 H, CH<sub>2</sub> cyclohex.), 1.10–1.31 (m, 9 H), 1.42 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H), 1.49 (s, 9 H, 3 CH<sub>3</sub>), 1.60 (br. s, 1 H, CH cyclopr.), 1.75 (dd, *J* = 2.0, 5.6 Hz, 2 H), 1.85 (dm, = 9.5 Hz, 4 H), 1.95 (tt, *J* = 2.4, 7.2 Hz, 2 H), 2.38 (dd, *J* = 8.0, 13.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub> cyclopent.), 2.40–2.55 (m, 1 H.), 2.89 (tt, *J* = 6.5, 8.0 Hz, 1 H, CH cyclopent.), 7.11 (br. s, 4 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR: δ = 27.9 (3 CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>), 33.6, 34.3, 35.0 (2 CH<sub>2</sub>), 22.6, 26.6, 32.1, 37.4 (CH<sub>2</sub>), 28.1, 126.7, 127.0 (2 CH), 23.5, 37.3, 41.8, 44.1 (CH), 80.2, 143.0, 145.4, 170.7 (C). Es wurden zur Stukturbestimmung von beiden Produkten Kristalle (MeOH/Et<sub>2</sub>O, 0 °C) angefertigt. Es konnte nur von dem Diastereomer **162a-2** eine Röntgenstruktur erhalten werden. Diese belegte *exo,endo*-Konfiguration. Aus diesem Ergebnis wurde geschlossen, dass **162a-1** die erwünschte *exo,exo*-Konfiguration aufweisen muss.



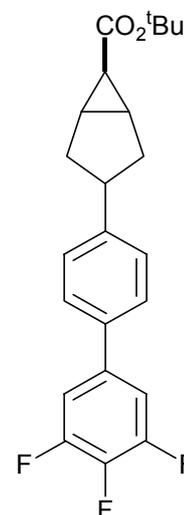
*exo,exo*-3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-*tert*butylester (**162b**): Nach **AAV 5** wurden 4.99 g (25.2 mmol) Alken **161b** mit 5.37 g (5.24 ml, 37.8 mmol)  $\text{N}_2\text{CHCO}_2t\text{Bu}$  unter Katalyse von 98 mg (0.13 mmol)  $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2]_2$  zur Reaktion gebracht und nach säulenchromatographischer (350 g Kieselgel, Säule  $45 \times 4.5$  cm, Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  20:1,  $R_f = 0.31$ .) Reinigung konnten 4.87 g (62%) zweier chromatographisch nicht weiter trennbarer Diastereomere **162b** (3:1) isoliert werden. Das Hauptprodukt ist gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit 47% gebildet worden. Durch Kristallisation aus Methanol konnten 2.46 g (31%) der Hauptkomponente isoliert werden. Durch Einengen der Mutterlauge und erneuter Kristallisation aus Methanol bei  $-20^\circ\text{C}$  konnten weitere 610 mg des Zielprodukts mit einem Schmelzpunkt von Smp.  $88^\circ\text{C}$  isoliert werden. Es konnten insgesamt 3.07 g (39%) der Titelverbindung **162b-1** isoliert werden..



**162b-1**: – IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3396, 3051, 2957, 2923, 2861, 1709$  (C=O), 1622, 1533, 1404, 1368, 1321, 1151 (Ar-F), 1036, 832, 692. –  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 1.44$  (s, 9 H, 3  $\text{CH}_3$ ), 1.54 (t,  $J = 2,3$  Hz, 1 H, CH cycloprop.), 1.80 (dd,  $J = 3.0, 12.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.90 (m, 2 H, 2 CH cycloprop.), 2.23 (dd,  $J = 7.3, 12.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.63 (tt,  $J = 7.3, 10.4$  Hz, 1 H, CH), 6.76 (dd,  $J = 6.5, 9.0$  Hz, 2 H, Ar). –  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 28.1$  (3  $\text{CH}_3$ ), 35.5 (2  $\text{CH}_2$ ), 27.3, 111.0 (ddd,  $J = 6.8, 13.6, 20.4$  Hz) (2 CH), 23.0, 39.5 (CH), 151.1 (ddd,  $J = 4.5, 9.6, 250.0$  Hz) (2 C), 80.27, 138.1 (dt,  $J = 15.4, 264.2$  Hz), 140.3 (dt,  $J = 4.6, 6.7$  Hz), 172.7 (C). –  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}_2$  (312.32): ber. C 65.37, H 6.13%; gem. C 65.22, H 6.09.

Die Konfiguration der Substanz im Festkörper wurde durch Röntgenstrukturanalyse (Kristalle aus  $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ) als *exo,exo* festgestellt.

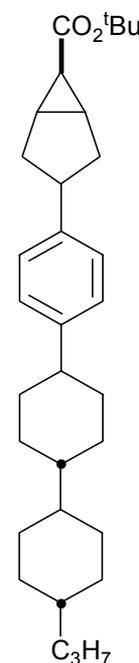
*exo,exo*-3-[4-(3,4,5-Trifluorophenyl)phenyl]bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-*tert*butylester (**162c**): Gemäss **AAV 5** wurden 4.07 g (16.5 mmol) Alken und 3.51 g (3.42 ml, 24.7 mmol)  $\text{N}_2\text{CHCO}_2t\text{Bu}$  unter Katalyse von 64 mg (0.08 mmol)  $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2]_2$  zur Reaktion gebracht und nach säulenchromatographischer (450 g Kieselgel, Säule  $40 \times 5.6$  cm, Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:1,  $R_f = 0.30$ ) Aufarbeitung zwei chromatographisch nicht weiter trennbare Diastereomere isoliert. Feinkristallisation aus  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (15:1) ergab 2.07 g (32%) des Zielprodukts **162c** als farblose Kristalle mit dem Sdp.  $150\text{--}151^\circ\text{C}$ . Einengen der Mutterlauge und erneute



Kristallisation ergaben zusätzliche 606 mg der Titelverbindung **162c**. Gesamtausbeute: 42%.  
 –  $^1\text{H NMR}$ :  $\delta$  = 1.47 (s, 9 H, 3  $\text{CH}_3$ ), 1.62 (t,  $J$  = 2,2 Hz, 1 H, CH cycloprop.), 1.85–2.08 (m, 4 H, 2 CH cycloprop +  $\text{CH}_2$ ), 2.28 (dd,  $J$  = 7.3, 12.5 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.75 (tt,  $J$  = 7.3, 10.3 Hz, 1 H, CH), 7.17 (dd,  $J$  = 6.5, 9.0 Hz, 2 H, Ar), 7.27 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, Ar), 7.41 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, Ar). –  $^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$  = 28.2 (3  $\text{CH}_3$ ), 35.7 (2  $\text{CH}_2$ ), 27.7, 111.7 (ddd,  $J$  = 7.1, 14.3, 21.3 Hz) 126.8, 127.9 (2 CH), 23.1, 39.7 (CH), 151.3 (ddd,  $J$  = 4.5, 10.3, 259.1 Hz) (2 C), 80.27, 136.1, 137.1 (dt,  $J$  = 4.6, 6.7 Hz), 139.1 (dt,  $J$  = 23.8, 251.5 Hz), 144.3, 173.0 (C). –  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{O}_2$  (388.41): ber. C 71.12, H 5.97%; gem. C 70.88, H 6.03%.

*exo,exo*-3- $-\{trans\text{-}4\text{-}[(trans\text{-}4\text{-}n\text{-}Propyl)cyclohexyl]cyclohexyl\}phenyl\}bicyclo[3.1.0]hexan\text{-}6\text{-}carbonsäuretertbutylester$  (**162d**): Gemäss **AAV 5** wurden 4.31 g (12.3 mmol) Alken und 2.61 g (2.55 ml, 18.4 mmol)  $\text{N}_2\text{CHCO}_2t\text{Bu}$  unter Katalyse von 49 mg (0.06 mmol)  $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2]_2$  umgesetzt und nach säulenchromatographischer (350 g Kieselgel, Säule  $45 \times 4.5$  cm, Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  15:1,  $R_f$  = 0.44 und 0.39) Aufarbeitung zwei Diastereomere und 889 mg Alken ( $R_f$  = 0.73) erhalten. Die Diastereomere konnten durch Feinkristallisation aus  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (10:1) weiter gereinigt werden. Es wurden 1.52 g (27%) *exo,endo*-Derivat und 2.68 g (47%) *exo,exo*-Derivat isoliert.

*exo,exo*-**162d**: farblose Kristalle, Smp. 281–283 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3048, 3007, 2927, 2846, 1709 (C=O), 1450, 1410, 1157, 1062, 840, 557. –  $^1\text{H NMR}$ :  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97–1.18 (m, 8 H), 1.27–1.42 (m, 2 H), 1.45 (s, 9 H, 3  $\text{CH}_3$ ), 1.63 (br. s, 1 H, CH cycloprop.), 1.73–1.97 (m, 16 H), 2.23 (dd,  $^3J$  = 7.0, 12.3 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$  cyclopent.), 2.41 (tt,  $^3J$  = 2.6, 12.0 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$  cyclohex.), 2.67 (tt,  $^3J$  = 7.0, 9.4 Hz, 1 H, CH cyclopent.), 7.11 (br. s, 4 H, Ar). –  $^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$  = 28.2 (3  $\text{CH}_3$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ), 30.1, 10.3, 33.6, 34.6, 35.8 (2  $\text{CH}_2$ ), 20.0, 39.8 ( $\text{CH}_2$ ), 27.8, 126.7, 127.1 (2 CH), 23.0, 37.6, 39.6, 42.9, 43.4, 44.2 (CH), 80.0, 141.1, 145.8, 173.3 (C). –  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_2$  (464.7): ber. C 82.70, H 10.41%; gem. C 82.53, H 10.19%.



*exo,exo*-(3-{[4-(*trans*-4-*n*-Pentyl)cyclohexyl]phenyl}bicyclo[3.1.0]hex-6-

yl)methanol (**163a**): Gemäss **AAV6** wurden 2.17 g (5.29 mmol) *tert*-Butylester **162a**, mit LiAlH<sub>4</sub> zur Reaktion gebracht und 1.80 g (quant.) des Alkohols **163a**

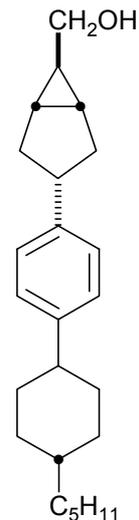
(Smp. 141 °C) als farbloser Feststoff (Hexan) isoliert. – IR (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3325, 3017, 2957, 2931, 2851, 1899, 1514, 1465, 1443, 1415, 1368, 1289, 1264,

1237, 1208, 1117, 1062, 1022, 997, 943, 895, 827, 768, 725, 663, 556. – <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 0.91 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.04 (qd, <sup>3</sup>*J* = 3.0, 12.3 Hz, 2 H),

1.17–1.34 (m, 8 H), 1.40 (pd, = 3.0, 13.5 Hz, 4 H), 1.73 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.8, 13.5 Hz, 1 H), 1.83–1.91 (m, 7 H), 2.19 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 12.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.43 (tq, <sup>3</sup>*J* = 3.3,

12.5 Hz, 2 H), 2.72 (tt, <sup>3</sup>*J* = 7.4, 10.1 Hz, 1 H, CH), 3.46 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 7.13 (br. s, 4 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 33.6, 34.4, 35.8 (2 CH<sub>2</sub>), 22.7, 26.7,

32.2, 37.4, 66.0 (CH<sub>2</sub>), 22.3, 126.7, 127.1 (2 CH), 22.4, 37.3, 40.3, 44.1 (CH), 141.7, 145.6 (C). – C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O (340.53): ber. C 84.64, H 10.66%; gem. C 84.90, H 10.55%.



*exo,exo*-(3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hex-6-yl)methanol (**163b**):

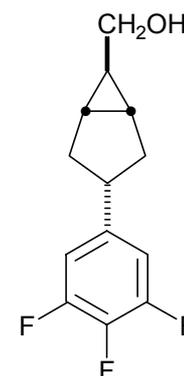
Gemäss **AAV 6** wurden 2.42 g (7.74 mmol) des Esters **162b** mit LiAlH<sub>4</sub> umgesetzt, 1.87 g (quant.) des Alkohols **163b** wurden als farbloser

Feststoff (Smp. 40 °C) isoliert. – <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 1.09 (tt, <sup>3</sup>*J* = 3.3, 7.0 Hz, 1 H, CH cycloprop.), 1.21–1.31 (m, 2 H, 2 CH cycloprop.), 1.73 (ddd, <sup>3</sup>*J* =

3.8, 11.0, 12.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 12.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (s, 1 H, OH), 2.63 (tt, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 11.0 Hz, 1 H, CH), 3.40 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 2 H,

CH<sub>2</sub>O), 6.73 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.8, 9.0 Hz, 2 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 35.4 (2 CH<sub>2</sub>),

65.3 (CH<sub>2</sub>), 21.9, 110.9 (ddd, *J* = 6.7, 13.8, 20.4 Hz) (2 CH), 22.1, 40.0 (CH), 150.8 (ddd, *J* = 4.1, 9.8, 248.7 Hz) (2 C), 137.7 (dt, *J* = 15.4, 250.0 Hz), 140.3 (dt, *J* = 6.9, 11.3 Hz) (C).



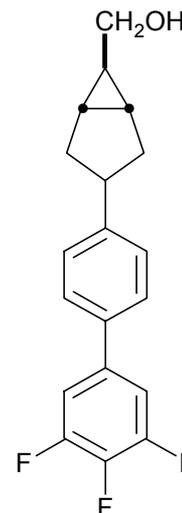
*exo,exo*-{3-[4-(3,4,5-Trifluorophenyl)phenyl]bicyclo[3.1.0]hex-6-

yl}methanol (**163c**): Gemäss AAV 6 wurden 2.45 g, (6.30 mmol) des Esters **162c** mit LiAlH<sub>4</sub> umgesetzt und 2.00 g (quant.) des Alkohols **163c**

als farbloser Feststoff (Smp. 78–80 °C) isoliert. – IR (KBr):  $\nu$ [ cm<sup>-1</sup>] = 3300, 3087, 3025, 2995, 2945, 2930, 2859, 1903, 1793, 1615, 1539, 1510, 1443, 1403, 1363, 1250, 1120, 1048, 946, 866, 828, 767, 702, 539.

– <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 1.22 (tt, <sup>3</sup>J = 3.3, 7.0 Hz, 1 H, CH cycloprop.), 1.35 (m, 2 H, 2 CH cycloprop.), 1.89 (ddd, <sup>3</sup>J = 2.8, 11.0, 12.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.06 (s, 1 H, OH), 2.22 (dd, <sup>3</sup>J = 7.5, 12.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.79 (tt, <sup>3</sup>J = 7.5, 11.0 Hz, 1 H, CH), 3.48 (d, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 7.14 (dd, <sup>3</sup>J = 6.5, 8.8 Hz, 2 H, Ar), 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H, Ar), 7.40 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H, Ar).

– <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 35.7 (2 CH<sub>2</sub>), 65.7 (CH<sub>2</sub>), 22.2, 110.6 (ddd, J = 7.1, 14.1, 21.3 Hz), 126.6, 127.9 (2 CH), 22.3, 40.3 (CH), 151.3 (ddd, J = 4.4, 10.1, 249.2 Hz) (2 C), 135.8, 137.1 (dt, J = 4.6, 7.8 Hz) 138.9 (dt, J = 15.4, 251.4 Hz), 144.9 (C). – C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>F<sub>3</sub>O (318.33): ber. C 71.68, H 5.38%; gem. C 71.51, H 5.11%.



*exo,exo*-(3-[{*trans*-4-[(*trans*-4-*n*-

Propyl)cyclohexyl]cyclohexyl}phenyl]bicyclo-[3.1.0]hex-6-yl)methanol

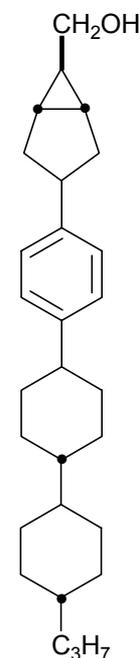
(**163d**): Gemäss AAV 6 wurden 2.68 g (5.76 mmol) des Esters **162d** mit LiAlH<sub>4</sub> umgesetzt und 2.26 g (quant.) des Alkohols **163d** als farbloser Feststoff (Smp.

259–260 °C (Zers.) (Hexan)) isoliert. – IR (KBr):  $\nu$ [ cm<sup>-1</sup>] = 3325, 3018, 2958, 2847, 1515, 1445, 1119, 1062, 1020, 943, 895, 824, 559 – <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 0.78

(m, 1 H, CH cycloprop.), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.03–1.61 (m, 8 H), 1.30–1.57 (m, 6 H), 1.73 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8, 13.5 Hz, 1 H), 1.68 (s, 1 H, OH), 1.73–1.95 (m, 12 H), 2.19 (dd, <sup>3</sup>J = 7.5, 12.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (tq, <sup>3</sup>J = 3.3, 11.9

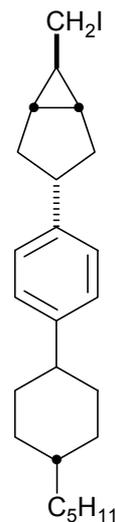
Hz, 2 H), 2.72 (tt, <sup>3</sup>J = 7.5, 11.3 Hz, 1 H, CH), 3.46 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 7.13 (br. s, 4 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 14.4 (CH<sub>3</sub>), 30.0, 30.3, 33.6,

34.6, 35.8 (2 CH<sub>2</sub>), 20.0, 39.8, 66.0 (CH<sub>2</sub>), 22.2, 126.7, 127.1 (2 CH), 22.3, 37.6, 40.3, 42.8, 43.4, 44.1 (CH), 141.7, 145.6 (C). – C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O (394.62): ber C 85.22, H 10.73%; gem. C 85.04, H 10.48%.



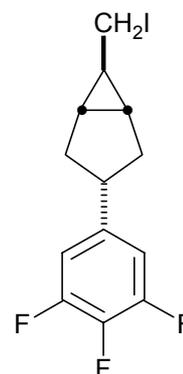
*exo,exo*-6-(Jodomethyl)-3-{[4-(*trans*-4-*n*-

*pentyl)cyclohexyl]phenyl}bicyclo[3.1.0]hexan (**164a**): Gemäss **AAV7** wurden 1.76 g (5.17 mmol) des Alkohols **163a** mit 482 mg (7.08 mmol) Im-H und 1.76 g (6.72 mmol) Ph<sub>3</sub>P und 1.97 g (7.75 mmol) Jod umgesetzt und nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (50 g Kieselgel, Säule 20 × 3 cm, Hexan/Et<sub>2</sub>O 5:1, *R<sub>f</sub>* = 0.54) 2.28 g (98%) des Jodids **164a** als farblose Kristalle (Smp. 96–97 °C (Hexan-MeOH) isoliert. – <sup>1</sup>H NMR: δ = 0.9 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.05 (t, <sup>3</sup>*J* = 11.3 Hz, 2 H), 1.18–1.45 (m, 15 H), 1.71–1.81 (m, 1 H, CH), 1.85 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0, 8.5 Hz, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.17 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 12.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (tt, <sup>3</sup>*J* = 3.1, 10.5 Hz, 1 H, CH), 2.70 (tt, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 11.2 Hz, 1 H, CH), 3.14 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>I), 7.09 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 2 H, Ar), 7.13 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 2 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR: δ = 12.4, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.7, 24.5, 26.6, 30.6, 32.2, 33.6, 34.4, 36.2 (2 CH<sub>2</sub>), 37.3, 37.4 (CH<sub>2</sub>), 40.2, 44.1 (CH), 126.7, 127.1 (2 CH), 141.4, 145.7 (C<sub>quart</sub>). – MS (EI), *m/z* (%): 450 (8) [M]<sup>+</sup>, 323 (100) [M – I]<sup>+</sup>. – MS (HR-EI): 450.1783 (C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>I, ber. 450.17834).*



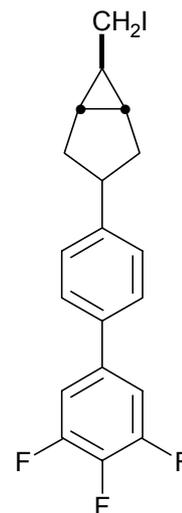
*exo,exo*-6-(Jodomethyl)-3-(3,4,5-trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan

(**164b**): Gemäss **AAV 7** wurden 1.88 g (7.74 mmol) des Alkohols **163b**, 723 mg (10.6 mmol) Im-H, 2.63 g (10.1 mmol) Ph<sub>3</sub>P und 2.95 g Jod (11.6 mmol) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (80 g Kieselgel, Säule 30 × 3 cm, Hexan/Et<sub>2</sub>O 5:1, *R<sub>f</sub>* = 0.60) 2.66 g (98%) der Zielverbindung **164b** als farbloses Öl isoliert. – <sup>1</sup>H NMR: δ = 1.32 (tt, <sup>3</sup>*J* = 3.0, 7.5 Hz, 1 H, CH cycloprop.), 1.33–1.36 (m, 2 H, 2 CH cycloprop.), 1.72 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 3.0, 11.0, 12.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.17 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 12.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.65 (tt, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 11.0 Hz, 1 H, CH), 3.11 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>I), 6.77 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 3.2, 4.0, 8.8 Hz, 2 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR: δ = 35.8 (2 CH<sub>2</sub>), 11.5 (CH<sub>2</sub>), 30.1, 111.0 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 6.6, 13.7, 20.4 Hz) (2 CH), 24.4, 39.9 (CH), 150.9 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 4.3, 9.9, 249.0 Hz) (2 C), 137.9 (dt, *J* = 15.4, 249.1 Hz), 140.4 (dt, *J* = 4.5, 11.3 Hz) (C). – MS (EI), *m/z* (%): 352 (10) [M]<sup>+</sup>, 225 (100) [M – I]<sup>+</sup>. – MS (HR-EI): 351.9936 (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>I, ber. 351.9936). – C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>I (352.13): ber. C 43.50, H 3.44, I 35.94%; gem. C 43.36, H 3.50.



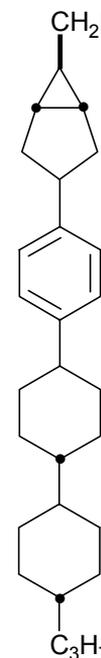
*exo,exo*-6-(Jodomethyl)-3-[4-(3,4,5-

trifluorophenyl)phenyl]bicyclo[3.1.0]hexan (**164c**): Gemäss **AAV 7** wurden 2.00 g (6.29 mmol) des Alkohols **163c**, 508 mg (7.46 mmol) Im-H, 1.86 g (7.08 mmol) Ph<sub>3</sub>P und 2.19 g (8.62 mmol) Jod umgesetzt und nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (100 g Kieselgel, Säule 35 × 3 cm, Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:1, *R<sub>f</sub>* = 0.55) 2.44 g (91%) der Titelverbindung **164c** als farbloses Öl, das beim Stehen bei 0 °C über Nacht erstarrte (Smp. 60–61 °C). – <sup>1</sup>H NMR: δ = 1.29 (tt, <sup>3</sup>*J* = 3.0, 7.5 Hz, 1 H, CH cycloprop.), 1.35–1.47 (m, 2 H, 2 CH cycloprop.), 1.86 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 3.0, 10.8, 12.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.24 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 12.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.79 (tt, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 10.8 Hz, 1 H, CH), 3.17 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>I), 7.17 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 0.5, 7.2, 8.8 Hz, 2 H, Ar), 7.28 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar), 7.37 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR: δ = 36.1 (2 CH<sub>2</sub>), 12.1 (CH<sub>2</sub>), 30.5, 111.7 (dd, *J* = 18.3, 32.0 Hz), 126.6, 127.9 (2 CH), 24.4, 40.1 (CH), 151.2 (ddd, *J* = 4.3, 10.1, 249.3 Hz) (2 C), 135.9, 136.9 (dt, *J* = 4.5, 15.0 Hz), 139.0 (dt, *J* = 15.4, 251.9 Hz), 144.6 (C). – C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>I (428.22): ber. C 53.29, H 3.77, I 29.63%; gem. C 52.69, H 3.80.



*exo,exo*-6-(Jodomethyl)-3-[{*trans*-4-[(*trans*-4-*n*-

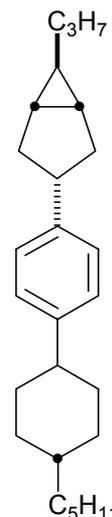
propyl)cyclohexyl]cyclohexyl]phenyl]- bicyclo[3.1.0]hexan (**164d**): Gemäss **AAV 7** wurden 1.87 g (4.37 mmol) des Alkohols **163d**, 442 mg (6.49 mmol) Im-H, 1.61 g (6.15 mmol) Ph<sub>3</sub>P und 1.80 g (7.10 mmol) Jod umgesetzt und nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (100 g Kieselgel, Säule 35×3 cm, Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:1, *R<sub>f</sub>* = 0.64) 2.36 g (99%) der Titelverbindung **164d** als farbloser Feststoff (Smp. 197 °C(Zers.)). – IR (KBr): ν[ cm<sup>-1</sup>] = 3020, 2925, 2846, 1512, 1446, 1223, 1167, 976, 842, 820, 560. – <sup>1</sup>H NMR: δ = 0.81 (m, 1 H, Ch cycloprop.), 0.85 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.05–1.80 (m, 2 H), 1.22–1.31 (m, 6 H), 1.34–1.46 (m, 6 H), 1.67–1.93 (m, 13 H), 2.18 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.4, 12.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (tt, <sup>3</sup>*J* = 3.0, 11.8 Hz, 1 H, CH), 2.70 (tt, <sup>3</sup>*J* = 7.4, 11.3 Hz, 1 H, CH), 3.15 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>I), 7.12 (s, 4 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR: δ = 14.4 (CH<sub>3</sub>), 30.1, 30.3, 33.6, 34.6, 36.2 (2 CH<sub>2</sub>), 12.5, 20.0, 39.8 (CH<sub>2</sub>), 30.6, 126.7, 127.1 (2 CH), 24.4, 37.6, 40.1, 42.9, 43.4, 44.1 (CH), 141.4, 145.6 (C). – C<sub>28</sub>H<sub>41</sub>I (504.51): ber. C 66.65, H 8.19, I 25.15%; gem. C 66.39, H 8.08.



*exo,exo-3-{[4-(trans-4-n-Pentyl)cyclohexyl]phenyl}-6-n-*

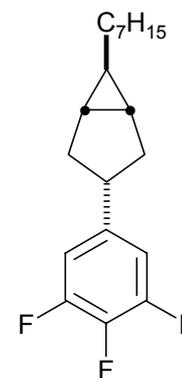
*propylbicyclo[3.1.0]hexan (165a):* Gemäss **AAV 8** wurden 2.28 g (5.05 mmol) des Jodids **164a** und 2.32 ml (3.26 M Lösung, 7.58 mmol) EtMgBr unter Katalyse des aus 21 mg (0.50 mmol) LiCl und 34 mg (0.25 mmol) CuCl<sub>2</sub> hergestellten Katalysators zur Reaktion gebracht und säulenchromatographisch (300 g Kieselgel, Säule 50 × 4.5 cm, Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.55) aufgearbeitet. Es konnten 1.36 g (77%) der Titelverbindung **165a** als farbloser Feststoff (Smp. 100–101 °C (MeOH)) isoliert werden. – IR (KBr):  $\nu$ [ cm<sup>-1</sup>] = 2957, 2850, 1514, 1465, 1444, 1378, 1297, 1263, 1212, 1182, 1144, 1112, 1050, 1018, 973, 896, 825, 730, 585.

– <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 0.72 (tt, <sup>3</sup>*J* = 3.6, 6.8 Hz, 1 H, CH cycloprop.), 0.89 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.05–1.50 (m, 16H), 1.71–1.81 (m, 1 H, CH), 1.84 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0, 8.8 Hz, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 2.11 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.3, 12.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (tt, <sup>3</sup>*J* = 3.1, 12.0 Hz, 1 H, CH), 2.67 (tt, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 11.0 Hz, 1 H, CH), 7.09 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 2 H, Ar), 7.13 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 2 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 14.07, 14.12 (CH<sub>3</sub>), 33.6, 34.4, 36.4 (2 CH<sub>2</sub>), 22.69, 22.71, 26.6, 32.2, 35.1, 37.7 (CH<sub>2</sub>), 24.1, 126.6, 127.1 (2 CH), 19.7, 37.3, 40.6, 44.1 (CH), 142.4, 145.4 (C). – C<sub>26</sub>H<sub>40</sub> (352.58): ber. C 88.56, H 11.44%; gem C 88.85, H 11.25%.



*exo,exo-6-n-Heptyl-3-(3,4,5-trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan (165b):*

Gemäss **AAV 8** wurden 2.55 g (7.24 mmol) des Jodids **164b** und 16.2 ml (0.67 M Lösung, 10.9 mmol) *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>MgBr unter Katalyse des aus 30 mg LiCl und 49 mg CuCl<sub>2</sub> bereiteten Katalysators umgesetzt und nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (100 g Kieselgel, Säule 35 × 3 cm, Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.60) 1.91 g (85%) der Titelverbindung **165b** als farbloses Öl (Smp. ca. 10–12 °C) isoliert. – <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 0.67 (tt, <sup>3</sup>*J* = 3.3, 6.7 Hz, 1 H, CH cycloprop.), 0.89 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, 2 H), 1.17 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 2 H), 1.21–1.41 (m, 10 H), 1.73 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 3.3, 11.0, 12.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.13 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 12.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.64 (tt, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 11.0 Hz, 1 H, CH), 6.80 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 3.3, 7.3, 13.7 Hz, 2 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 36.3 (2 CH<sub>2</sub>), 22.7, 29.4, 29.5, 29.6, 31.9, 32.9 (CH<sub>2</sub>), 24.2, 110.7 (ddd, *J* = 7.0, 13.9, 21.2 Hz), 126.6, 128.0 (2 CH), 20.0, 40.7 (CH), 151.4 (ddd, *J* = 4.4, 10.1, 249.3 Hz) (2 C), 135.7, 137.2 (dt, *J* = 4.7, 12.5 Hz) 139.1 (dt, *J* = 14.9, 241.5 Hz), 145.6 (C).

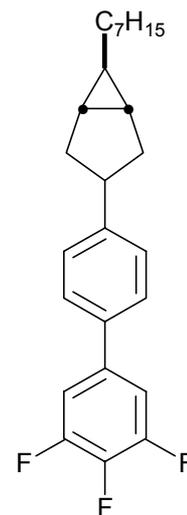


*exo,exo-6-n-Heptyl-3-[4-(3,4,5-*

*trifluorophenyl)phenyl]bicyclo[3.1.0]hexan (165c):* Gemäss **AAV 8**

wurden 2.34 g (5.47 mmol) des Jodids **164c** mit 16.3 ml (0.67 M Lösung, 10.9 mmol) *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>MgBr-Lösung unter Katalyse des aus 30 mg LiCl und 49 mg CuCl<sub>2</sub> frisch bereiteten Katalysators zur Reaktion gebracht und nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (120 g Kieselgel, Säule 40 × 3 cm, Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.51) und 1.67 g (85%) der Titelverbindung **165c**

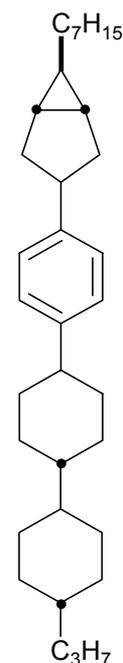
(1.67 g, 85%) als farbloses bei 0 °C erstarrendes Öl (Smp. 34 °C(MeOH)) isoliert. – IR (KBr):  $\nu$ [ cm<sup>-1</sup>] = 2923, 1613, 1536, 1509, 1364, 1250 (CF), 1029, 826, 764, 561, 534. – <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 0.77 (tt, <sup>3</sup>*J* = 3.5, 6.8 Hz, 1 H, CH cycloprop.), 0.93 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (m, 2 H), 1.22 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 2 H), 1.25–1.45 (m, 10 H), 1.87 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 3.3, 11.0, 12.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.20 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 12.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.78 (tt, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 11.0 Hz, 1 H, CH), 7.17 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.5, 8.8 Hz, 2 H, Ar), 7.29 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar), 7.41 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 2 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.7, 24.2, 29.4, 29.5, 29.6, 31.9, 32.9 (CH<sub>2</sub>), 36.3 (2 CH<sub>2</sub>), 110.7 (ddd, *J* = 7.0, 13.9, 21.2 Hz), 126.6, 128.0 (2 CH), 20.0, 40.7 (CH), 151.4 (ddd, *J* = 4.4, 10.1, 249.3 Hz) (2 C), 135.7, 137.2 (dt, *J* = 4.7, 12.5 Hz) 139.1 (dt, *J* = 14.9, 241.5 Hz), 145.6 (C). – C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>F<sub>3</sub> (386.48): ber. C 77.69, H 7.56%; gem. C 77.37, H 7.60%.



*exo,exo-6-n-Heptyl-3-[(trans-4-(trans-4-n-*

*propyl)cyclohexyl]cyclohexyl}phenyl]bicyclo-[3.1.0]hexan (165d):* Gemäss **AAV 8**

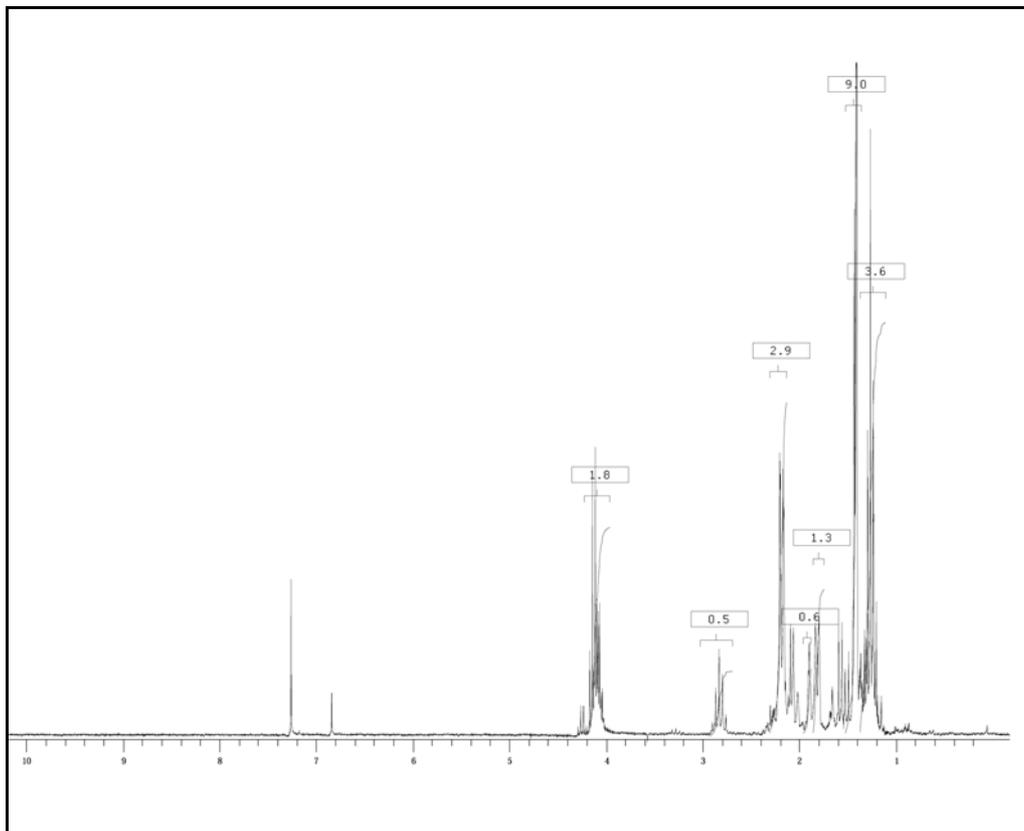
wurden 2.31 g (4.58 mmol) des Jodids **164d** mit 13.7 ml (0.67 M Lösung, 9.16) *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>MgBr unter Katalyse des aus 30 mg LiCl und 49 mg CuCl<sub>2</sub> frisch zubereiteten Katalysators zur Reaktion gebracht und nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (300 g Kieselgel, Säule 50 × 4.5 cm, Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.57.) 1.65 g (78%) der Titelverbindung **165d** als farbloser Feststoff (Smp. 237–239 °C (MeOH/CHCl<sub>3</sub> 10:1)) isoliert. – IR (KBr):  $\nu$ [ cm<sup>-1</sup>] = 3019, 2957, 2850, 1513, 1466, 1441, 1050, 997, 892, 818, 722, 549. – <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 0.71 (tt, <sup>3</sup>*J* = 2.9, 6.5 Hz, 1 H, CH cycloprop.), 0.87 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.98–1.12 (m, 12H), 1.12–1.52 (m, 13 H), 1.61 (br. s, 2 H), 1.67–2.00 (m, 12 H), 2.11 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.3, 12.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (tt, <sup>3</sup>*J* = 3.3, 11.8 Hz, 1 H, CH), 2.68 (tt, <sup>3</sup>*J* = 7.3, 11.0 Hz, 1 H, CH), 7.11 (br. s, 4 H, Ar). – <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 14.1, 14.4 (CH<sub>3</sub>), 30.1, 30.4, 33.6, 34.6, 36.4 (2 CH<sub>2</sub>), 20.0, 22.7,



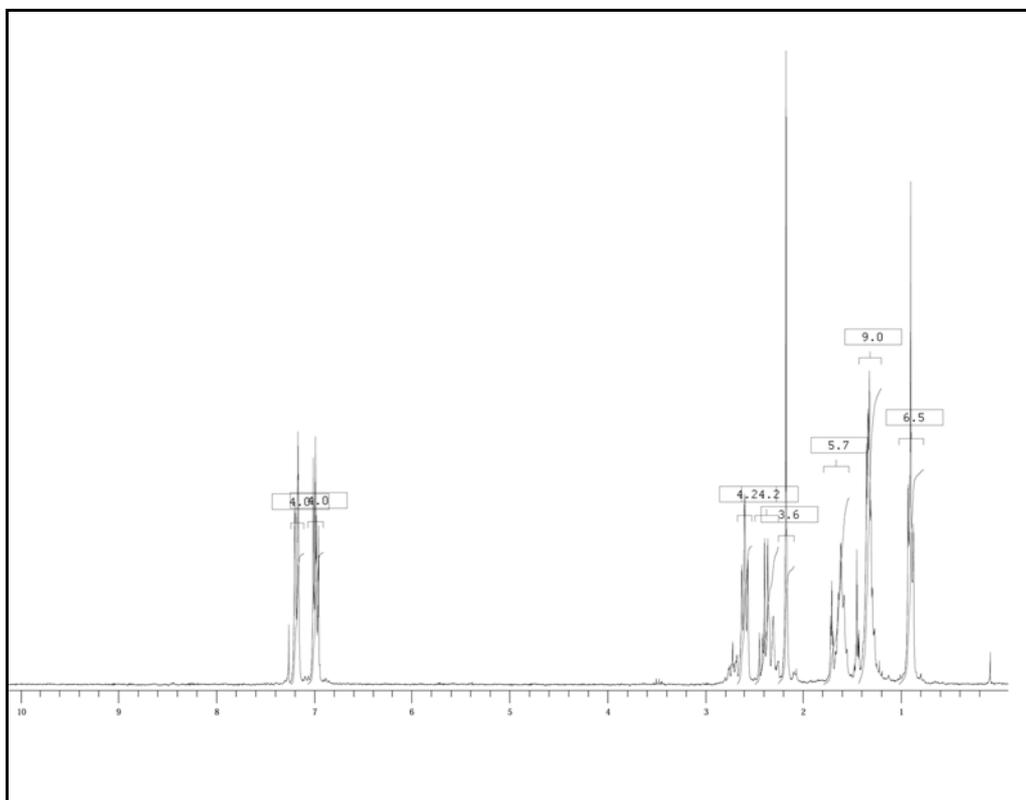
29.4, 29.5, 29.6, 31.9, 32.9, 39.8 (CH<sub>2</sub>), 24.2, 126.6, 127.1 (2 CH), 19.9, 37.6, 40.6, 42.9, 43.4, 44.2 (CH), 142.4, 145.4 (C).

## F. Spektrenanhang

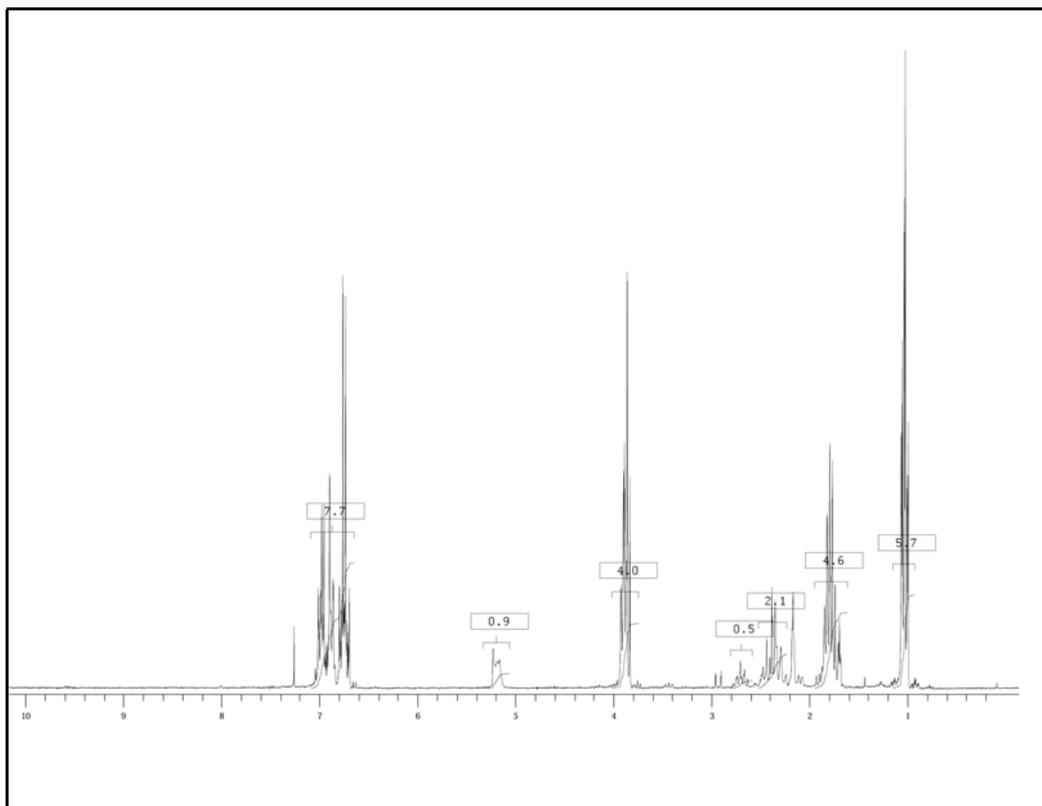
### 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren



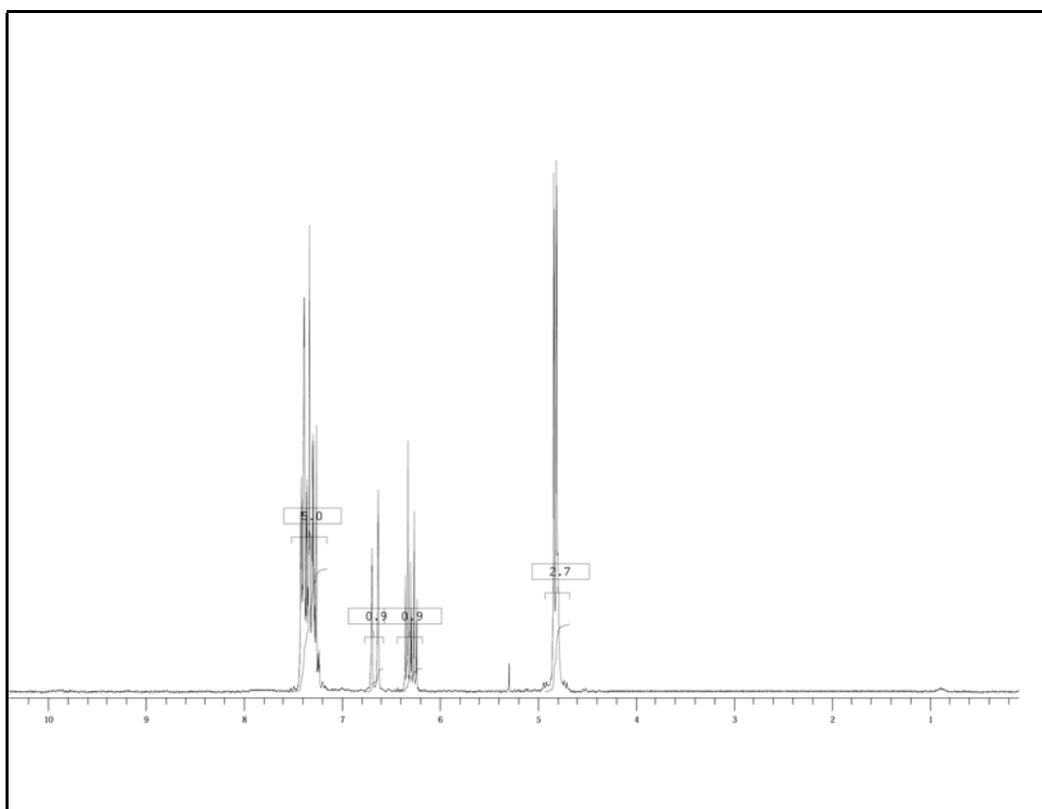
*exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3-*t*-butylester-6-ethylester **33a**



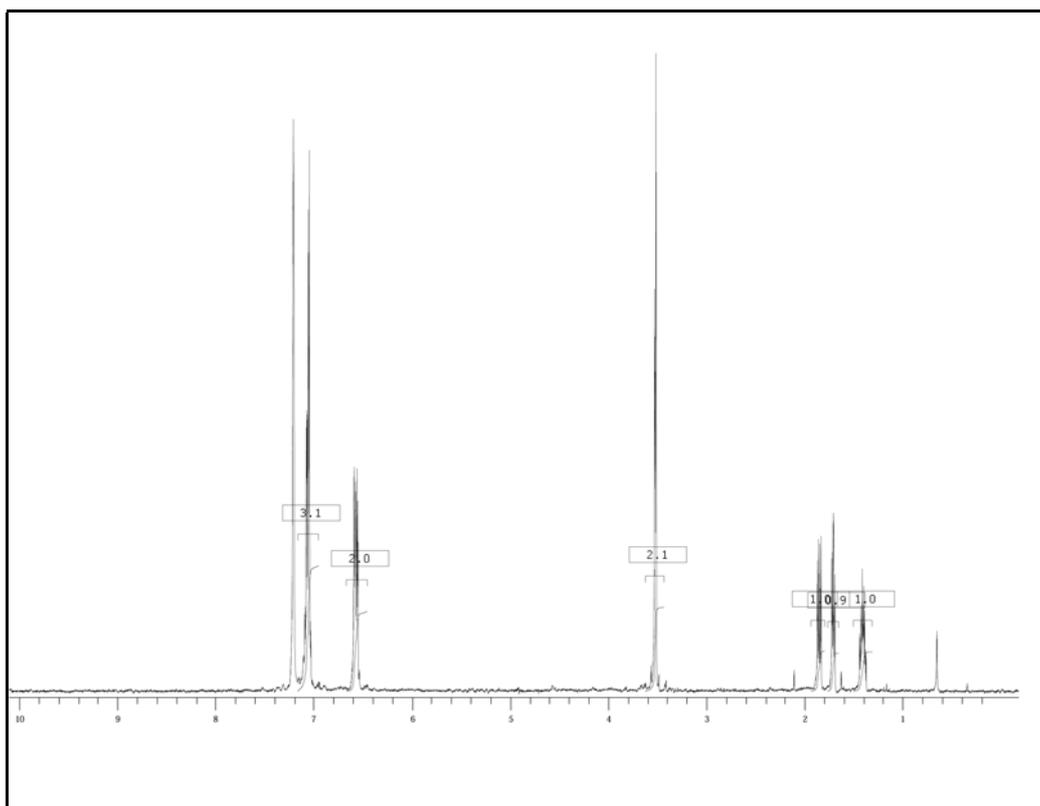
*exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*-pentylphenyl)ester **35a**



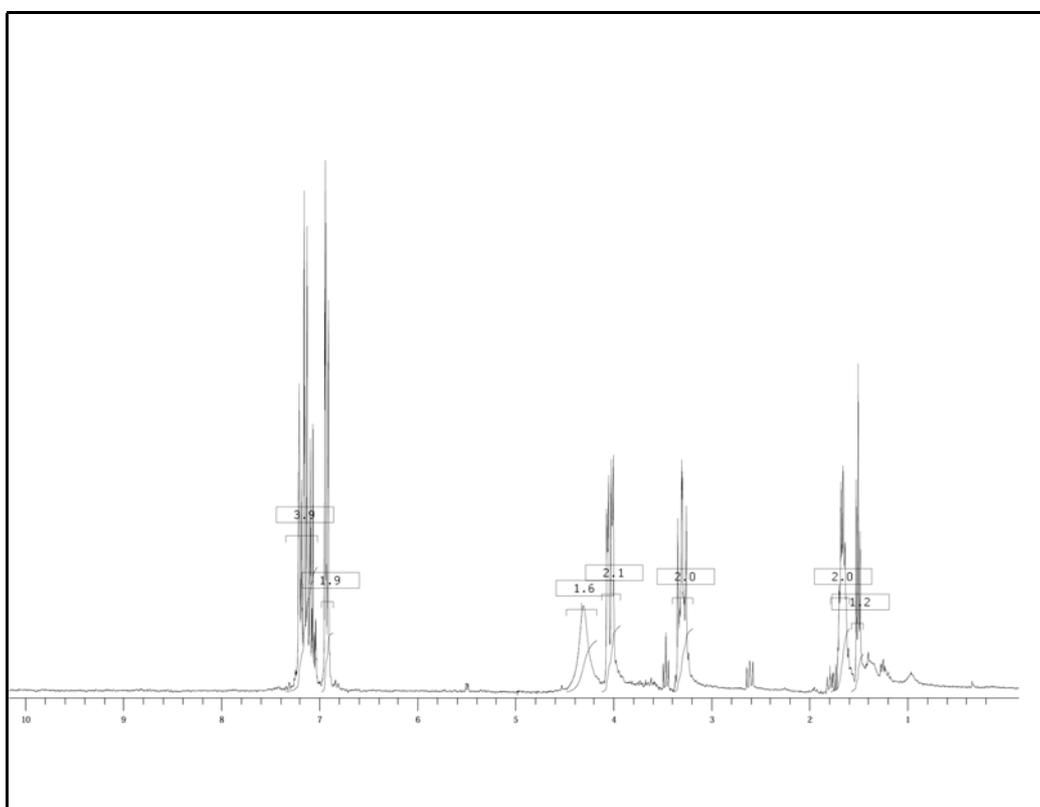
*exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*propyloxyphenyl)ester **35b**



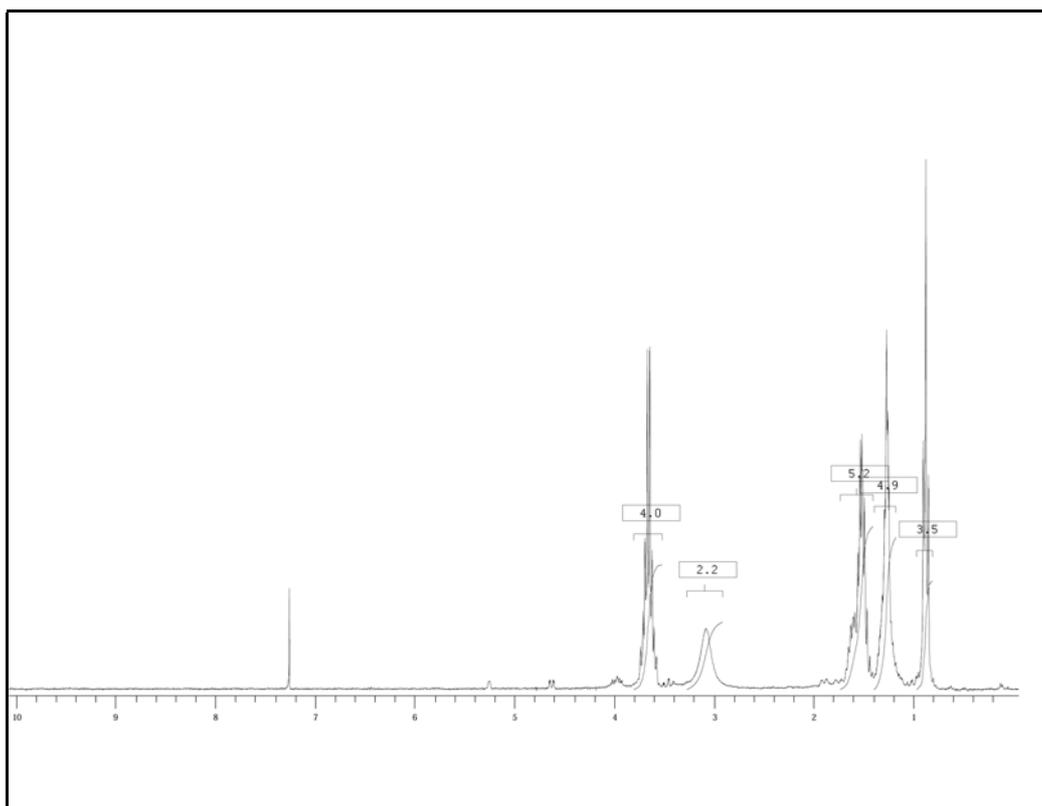
Cinnamyl diazoacetat **53**



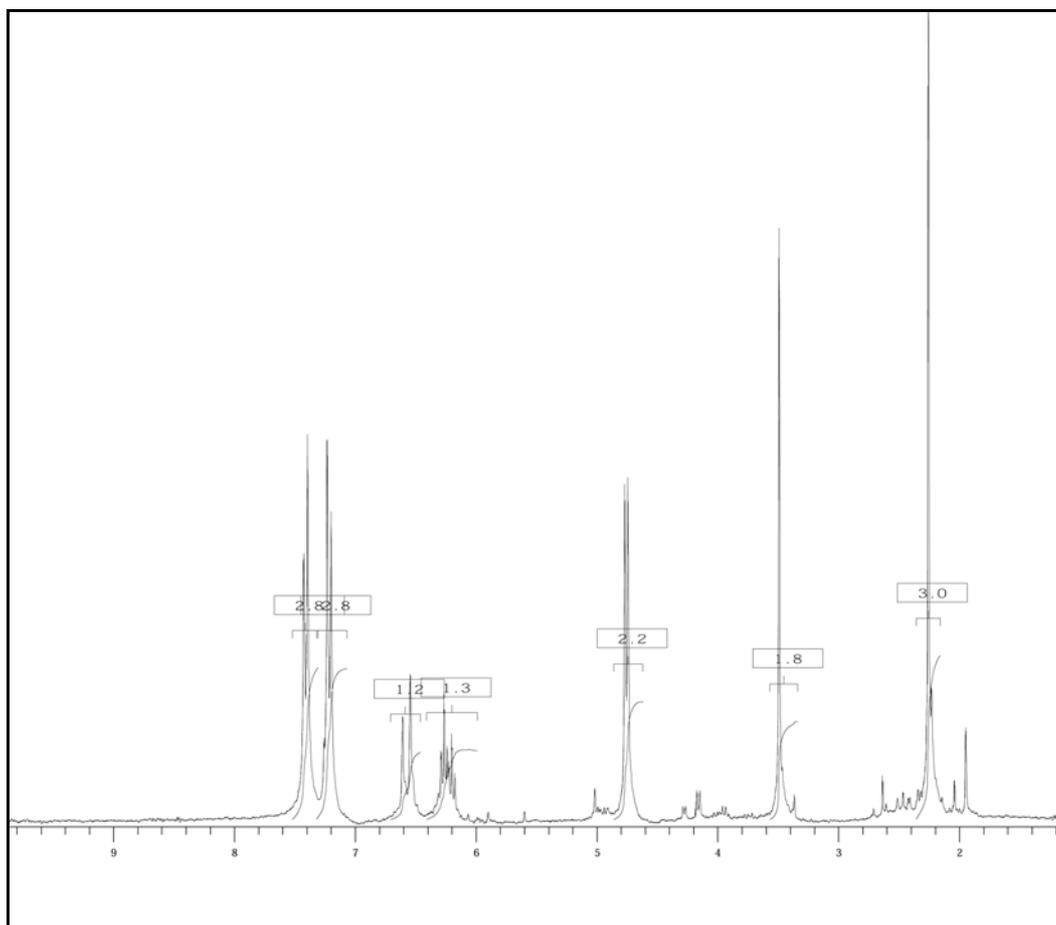
2-Oxo-6-phenyl-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan **54**



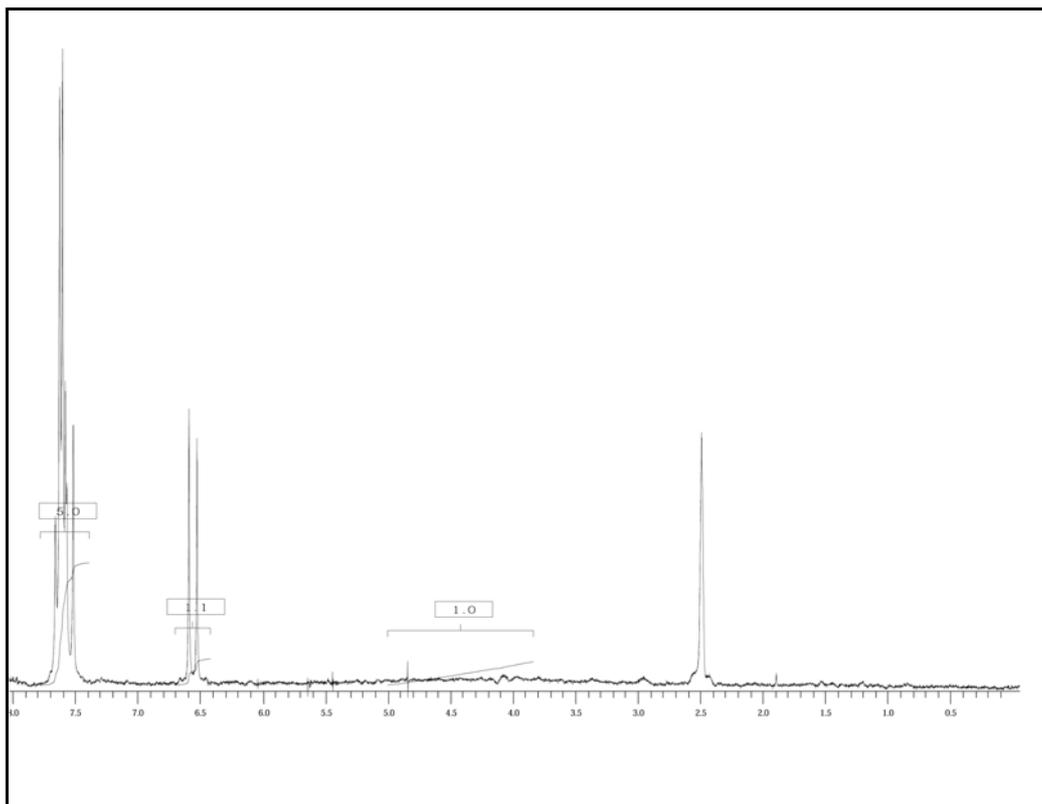
2-Hydroxymethyl-3-phenylcyclopropylmethanol **60**



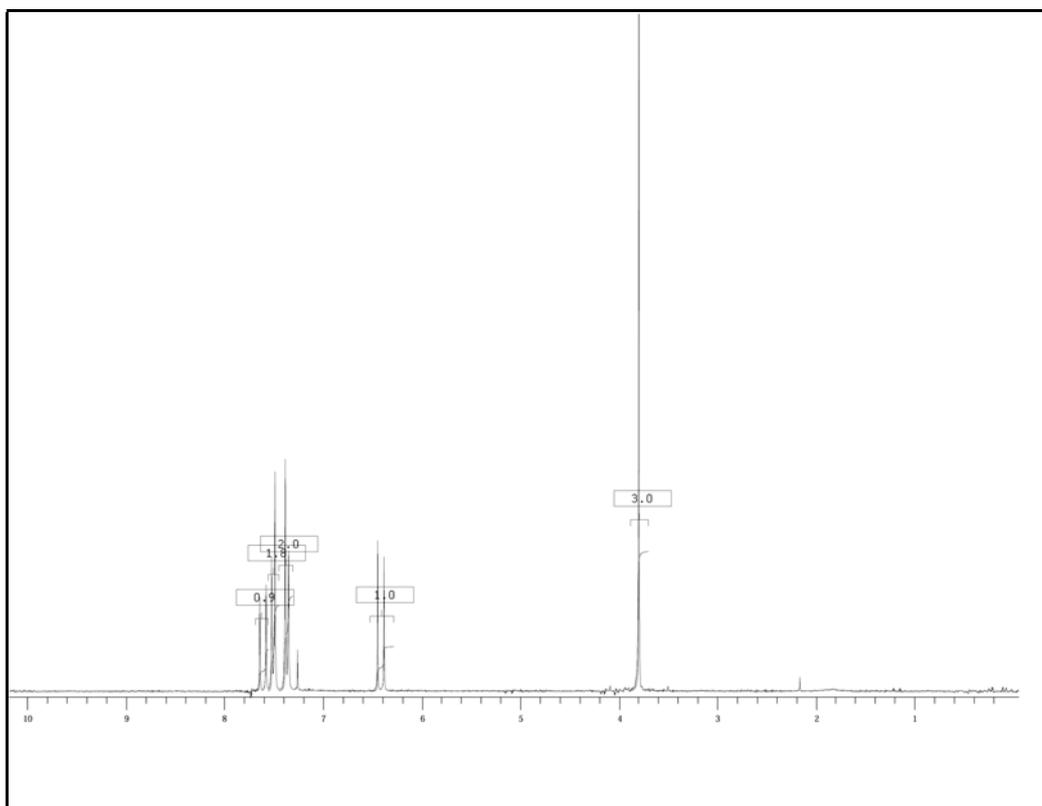
3-*n*Propyl-1,5-pentadiol **71**



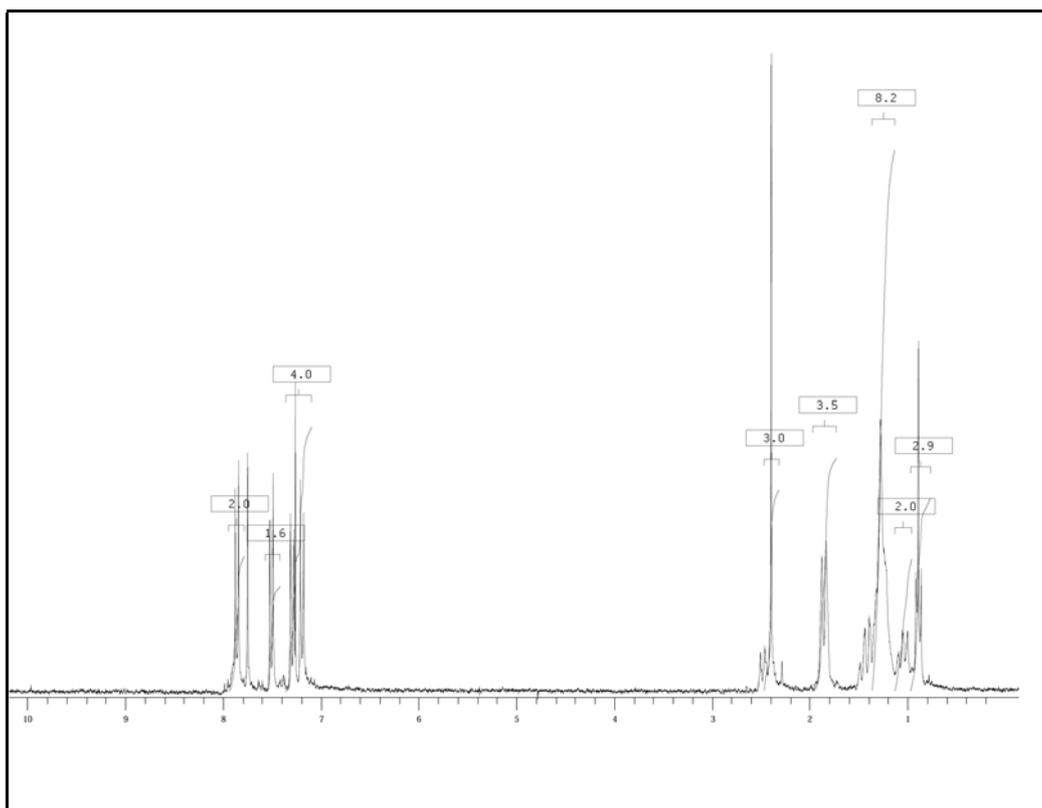
3-*n*Propyl-1,5-pentadiol **71a**



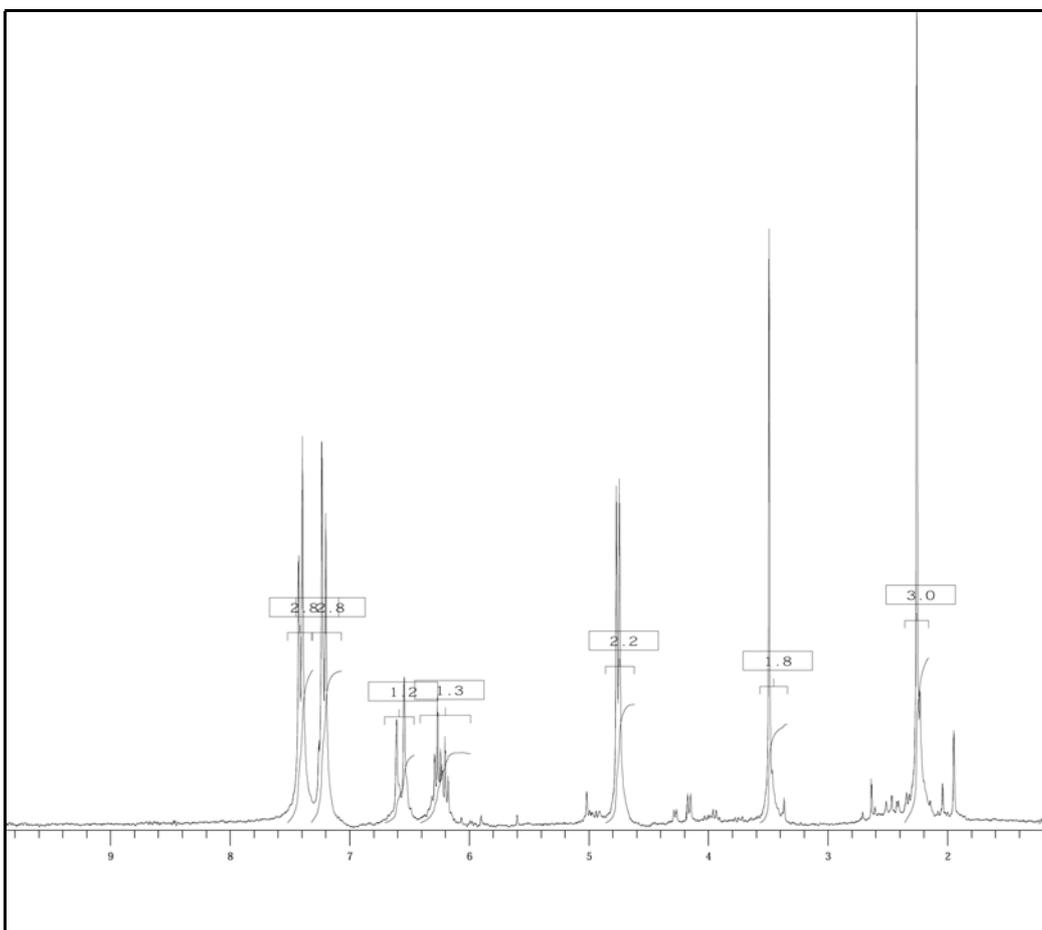
4-Bromzimtsäure 73



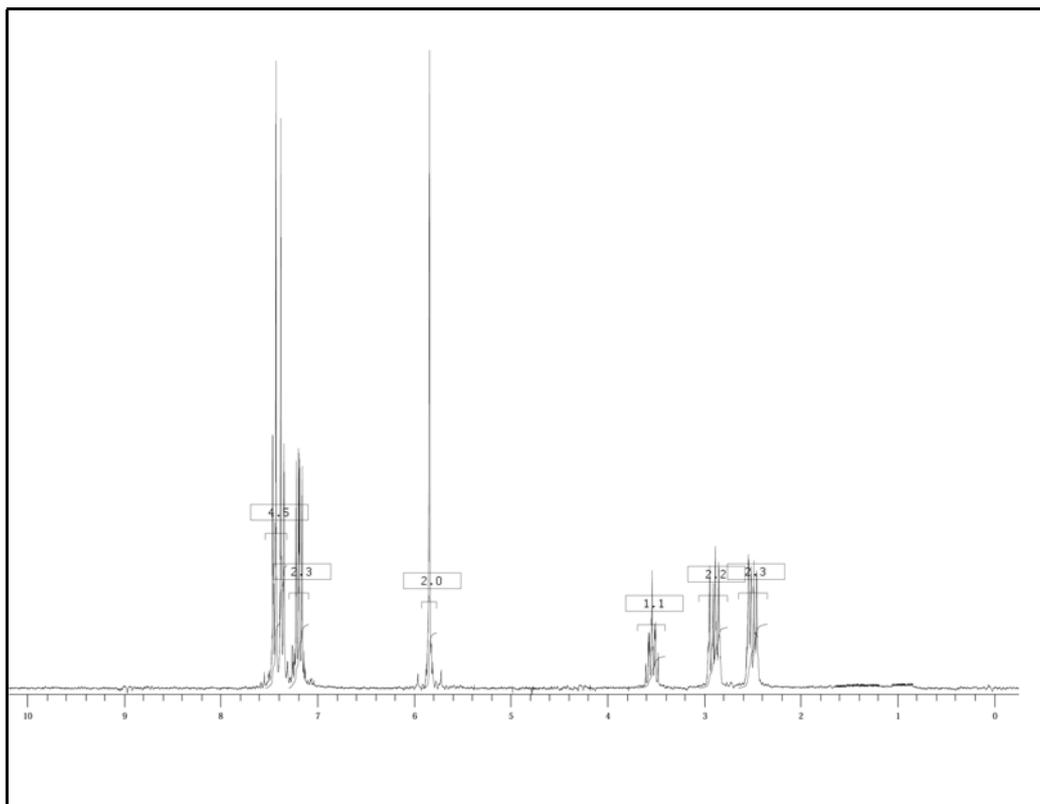
4-Bromzimtsäuremethylester 74



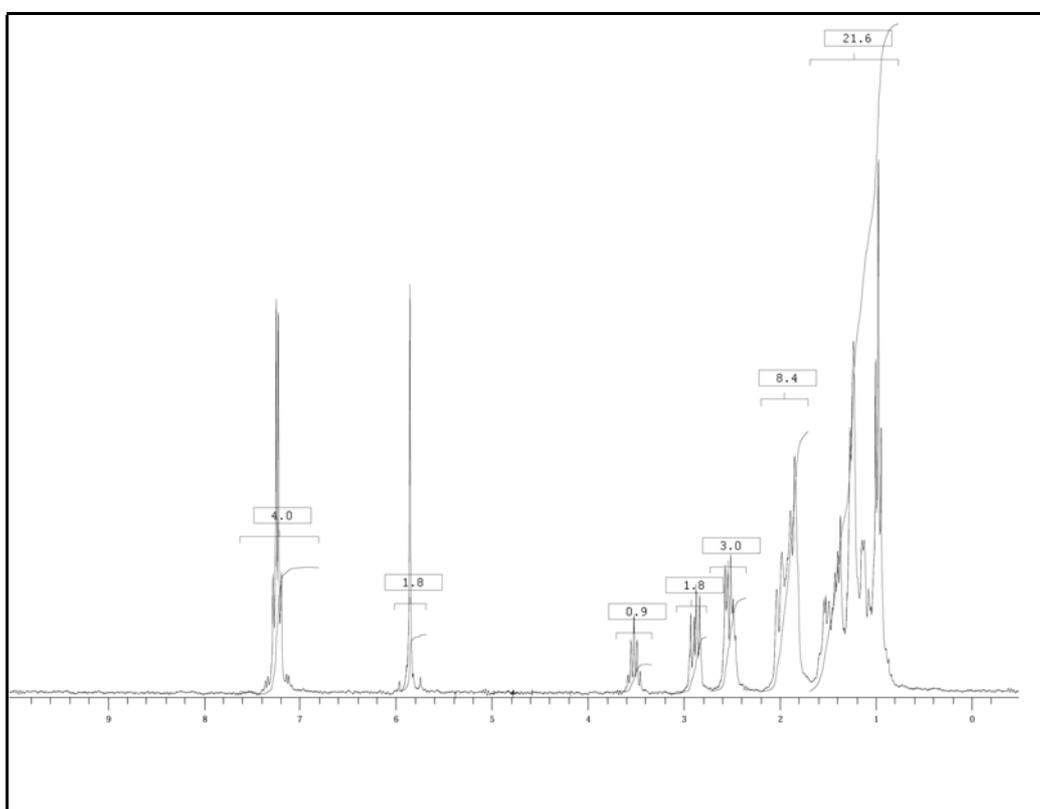
1-(Cyclopenten-4-yl)-4-[(trans-4-n-pentyl)cyclohexyl]benzol **89**



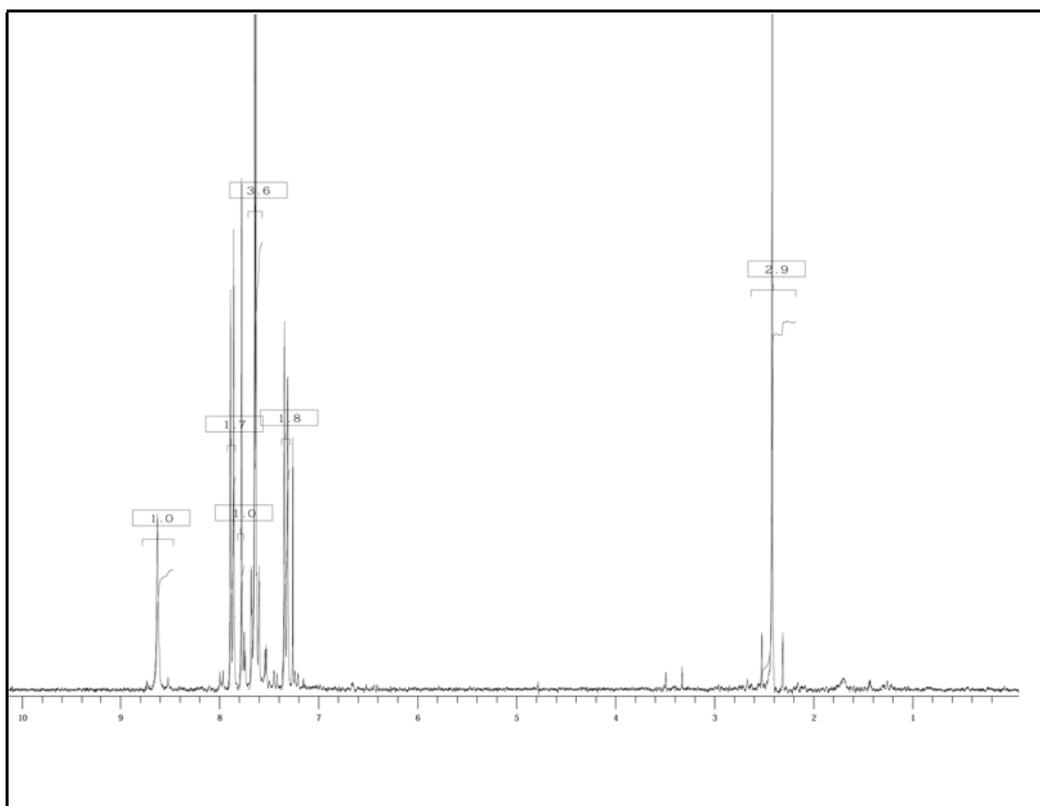
4-Bromcinnamylacetoacetat **76**



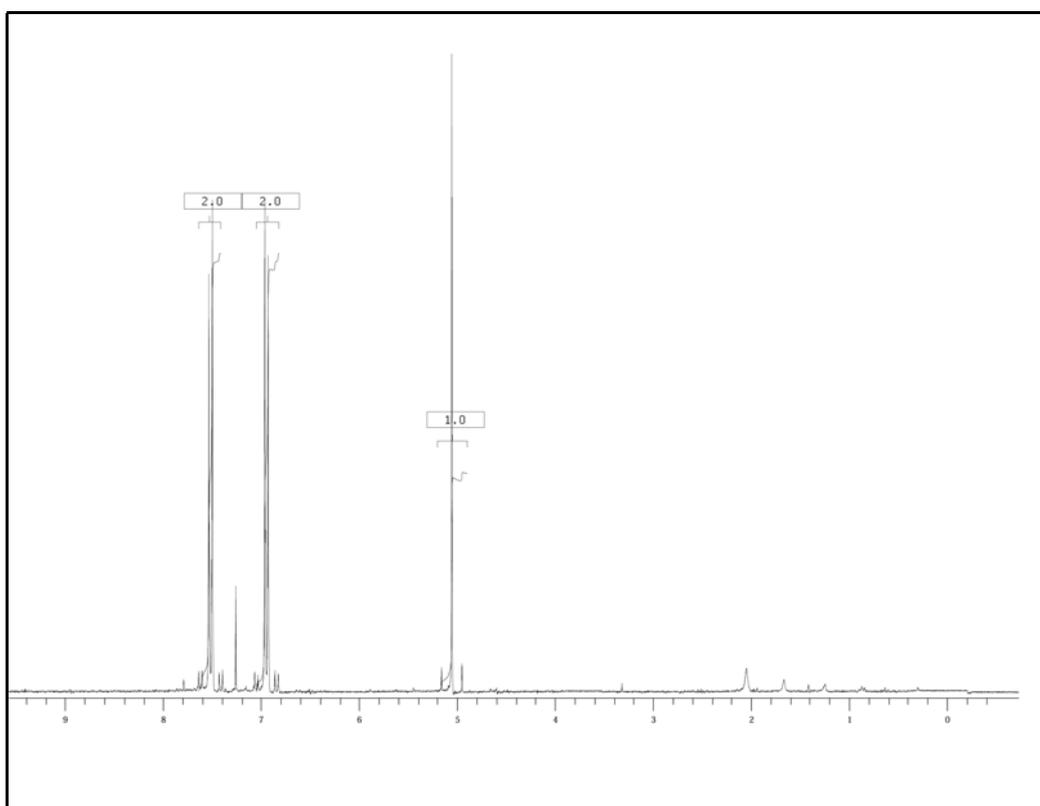
4-[4-(3,4,5-Trifluorophenyl)phenyl]cyclopenten **90**



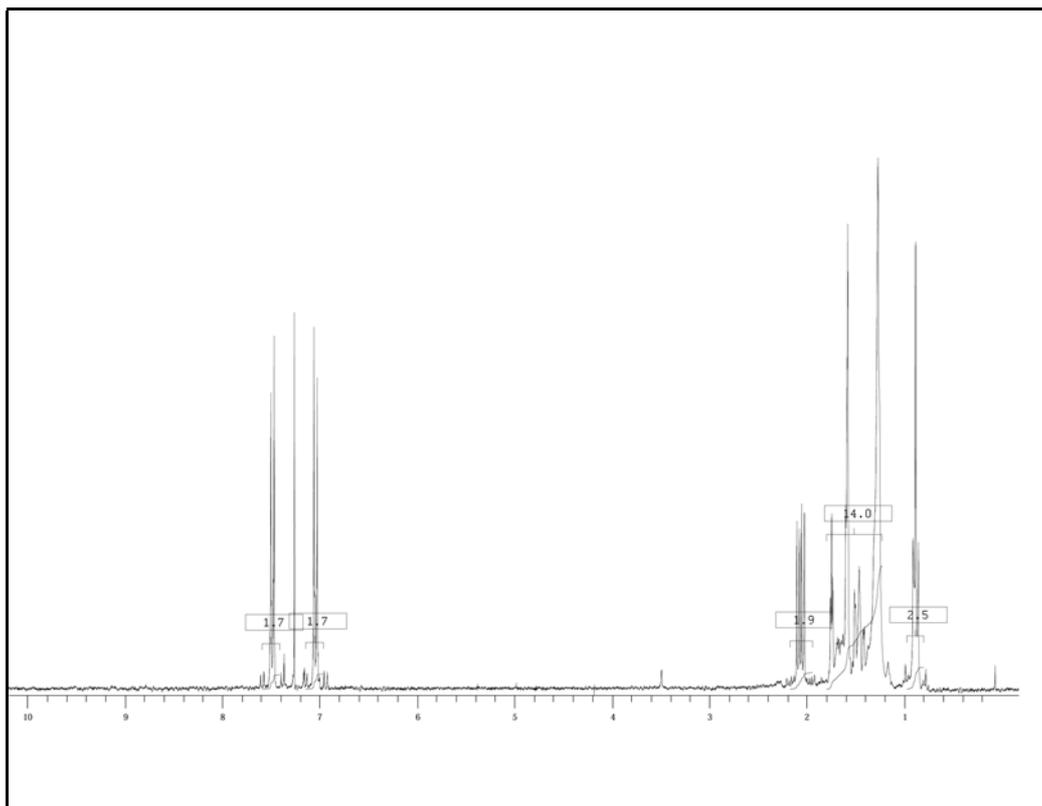
1-(Cyclopenten-4-yl)-4-{trans-4-[(trans-4-*n*-propyl)cyclohexyl]cyclohexyl}benzol **91**



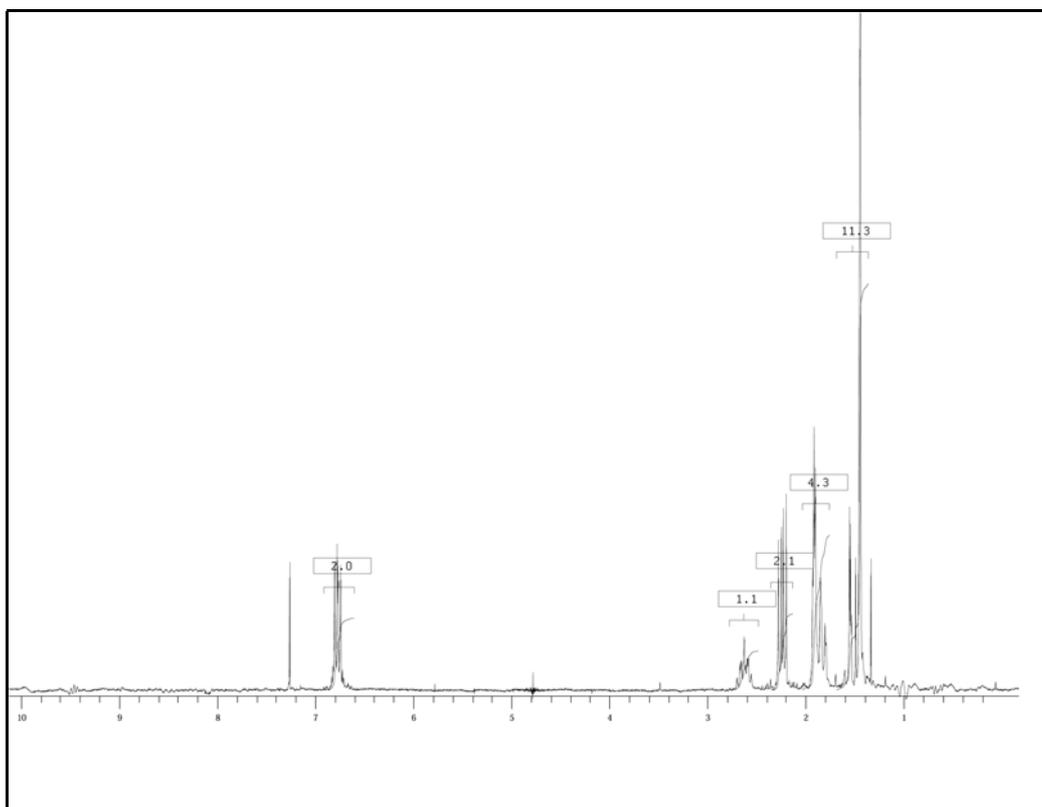
4-Cyanobenzaldehydtosylhydrazon **142a**



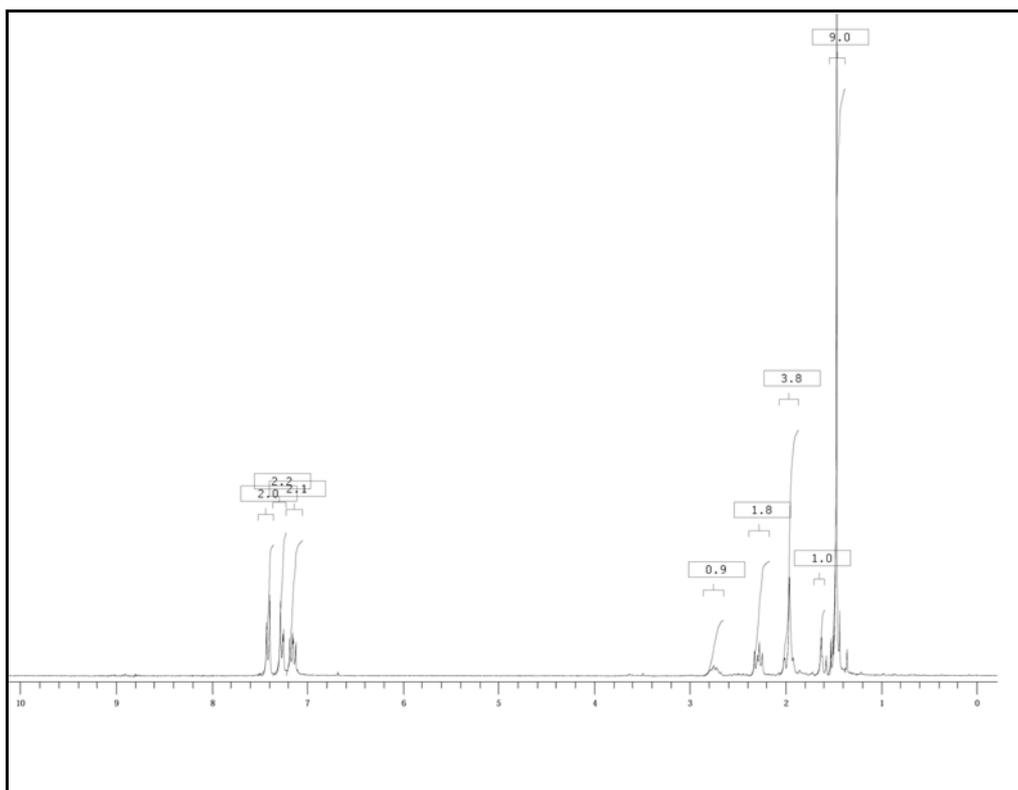
4-Diazomethylbenzonitril **143a**



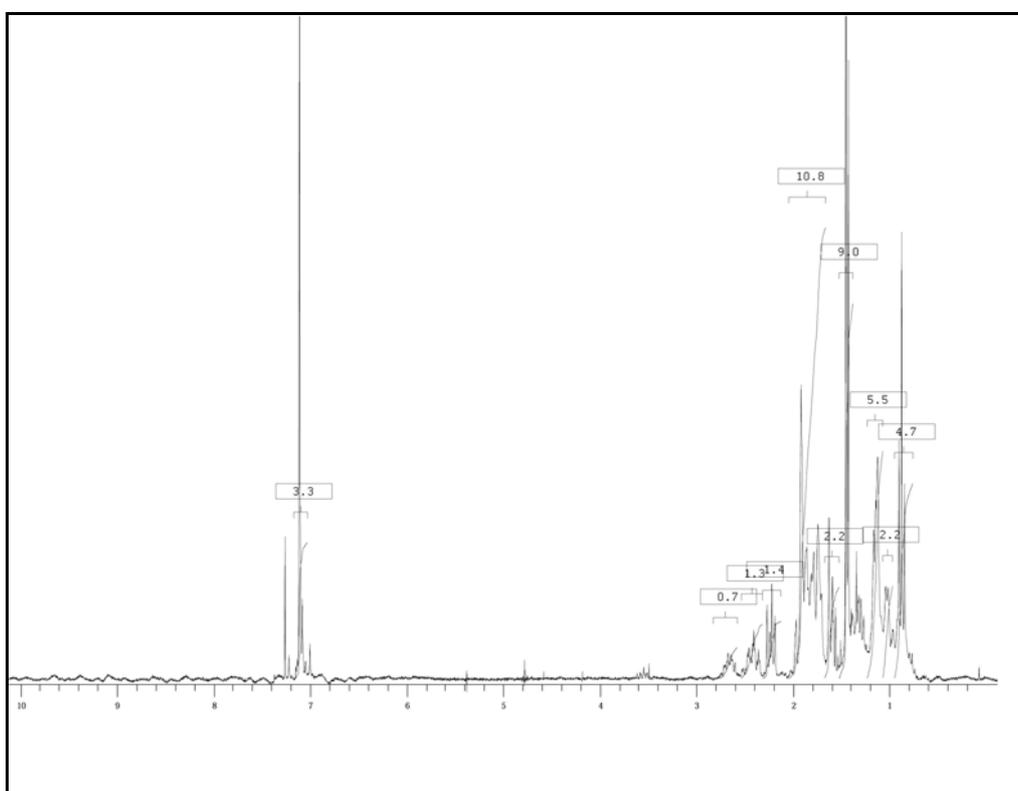
*exo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-npentylbicyclo[3.1.0]hexan **155a**



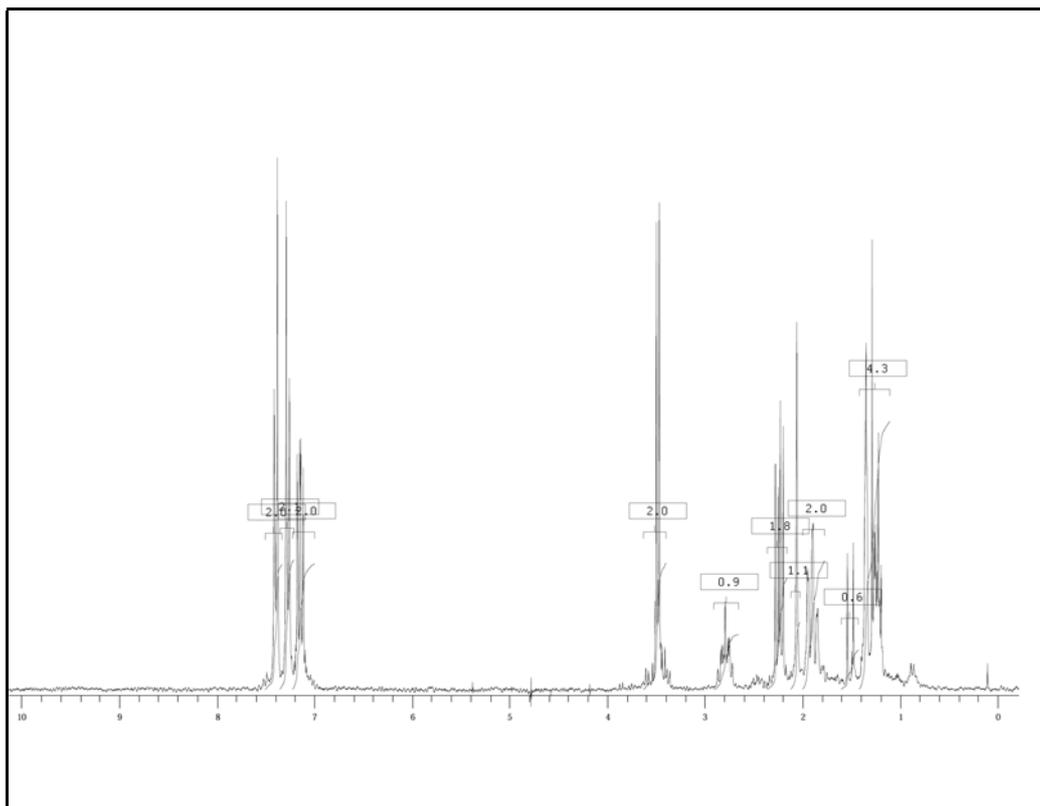
*exo,exo*-3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-*tert*butylester **162b-1**



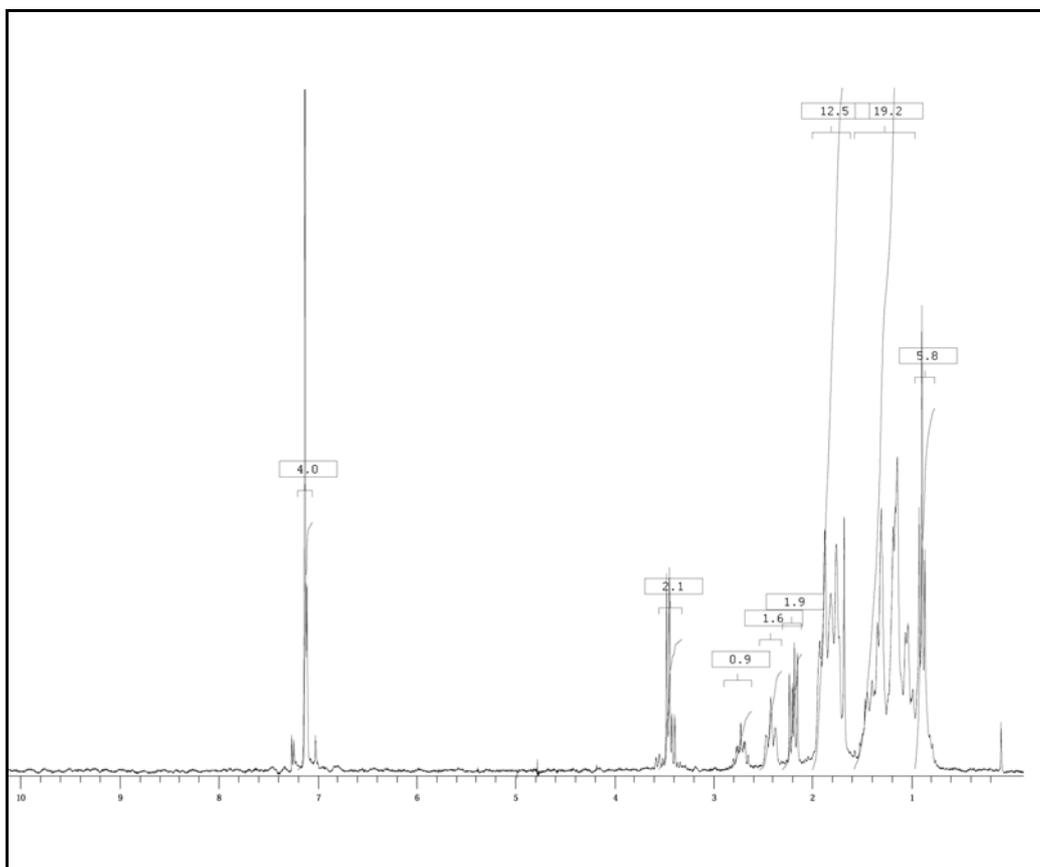
*exo,exo*-3-[4-(3,4,5-Trifluorophenyl)phenyl]bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure*tert*-butylester **162c**



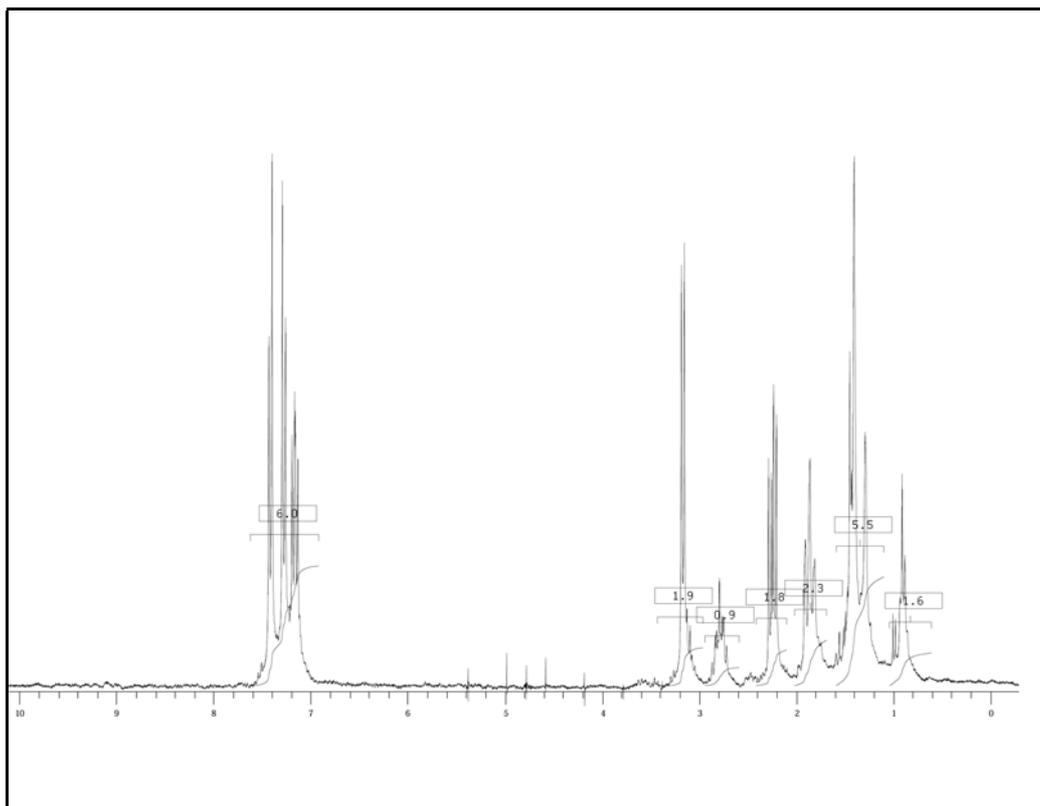
*exo,exo*-3-[{*trans*-4-[(*trans*-4-*n*-Propyl)cyclohexyl]cyclohexyl}phenyl]bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure*tert*-butylester **162d**



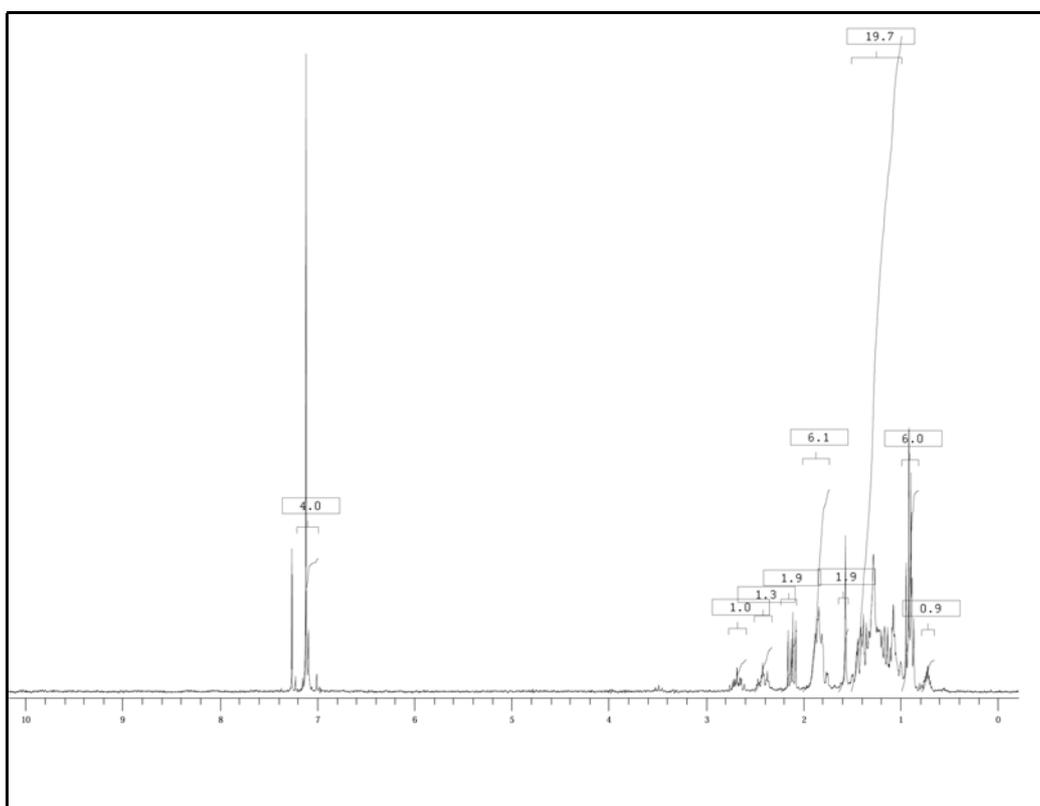
*exo,exo*-{3-[4-(3,4,5-Trifluorophenyl)phenyl]bicyclo[3.1.0]hex-6-yl}methanol **163c**



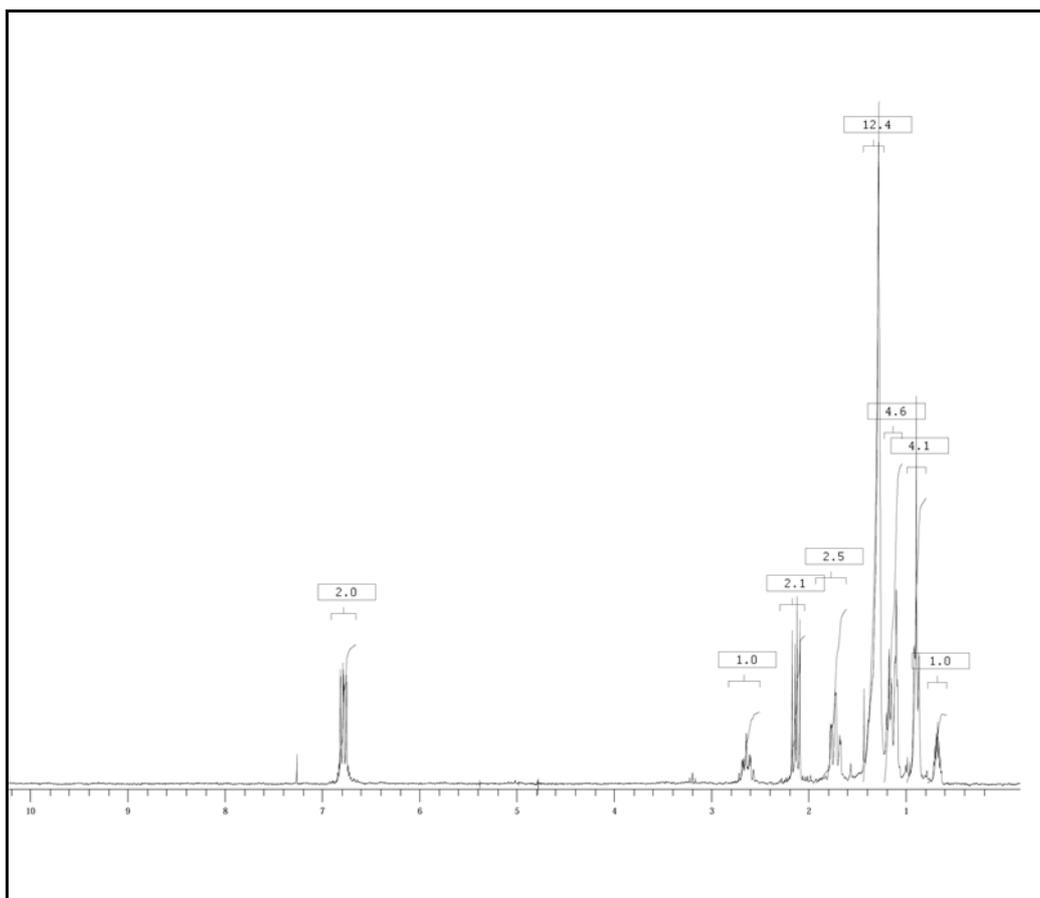
*exo,exo*-(3-[{trans-4-[(trans-4-n-Propyl)cyclohexyl]cyclohexyl}phenyl]bicyclo[3.1.0]hex-6-yl)methanol **163d**



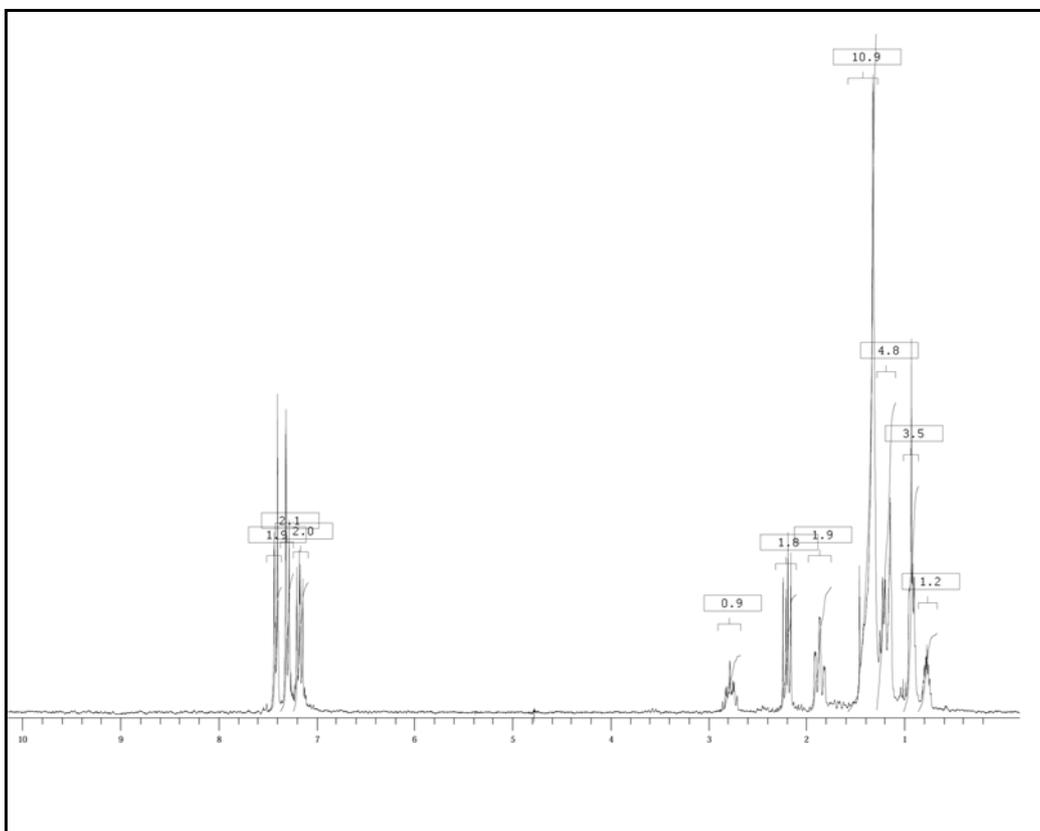
*exo,exo*-6-(Jodomethyl)-3-[4-(3,4,5-trifluorophenyl)phenyl]bicyclo[3.1.0]hexan **164c**



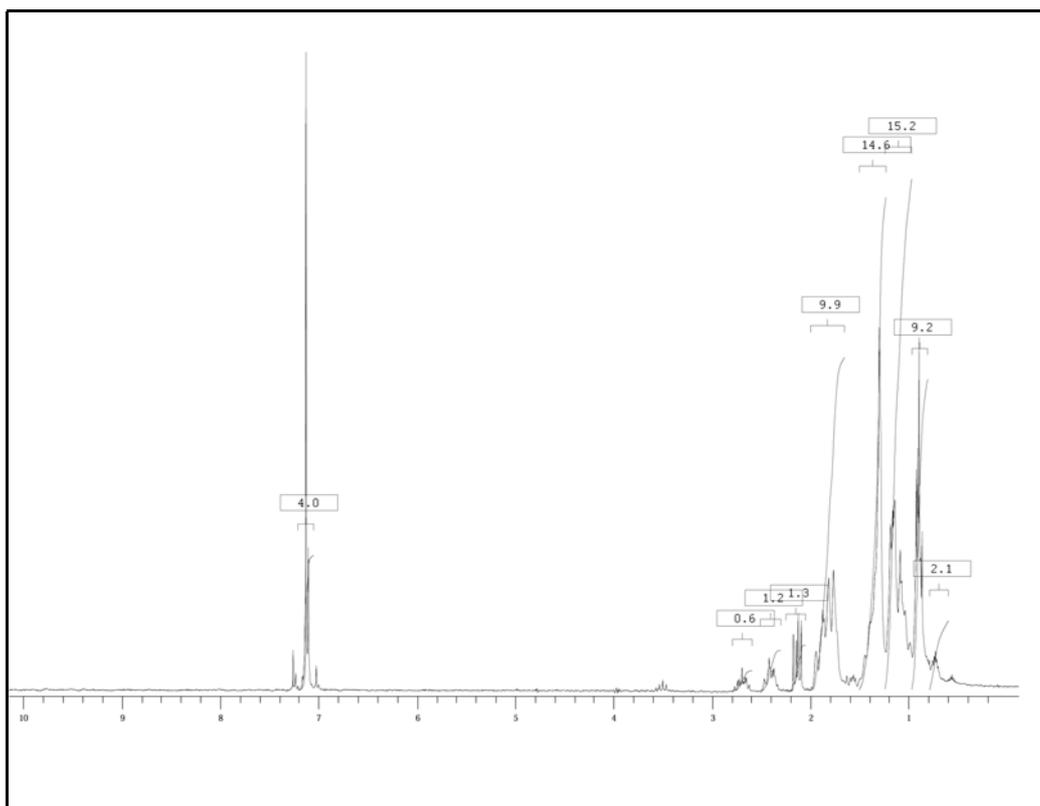
*exo,exo*-3-{[4-(*trans*-4-*n*-Pentyl)cyclohexyl]phenyl}-6-*n*-propylbicyclo[3.1.0]hexan **165a**



*exo,exo*-6-*n*-Heptyl-3-(3,4,5-trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan **165b**

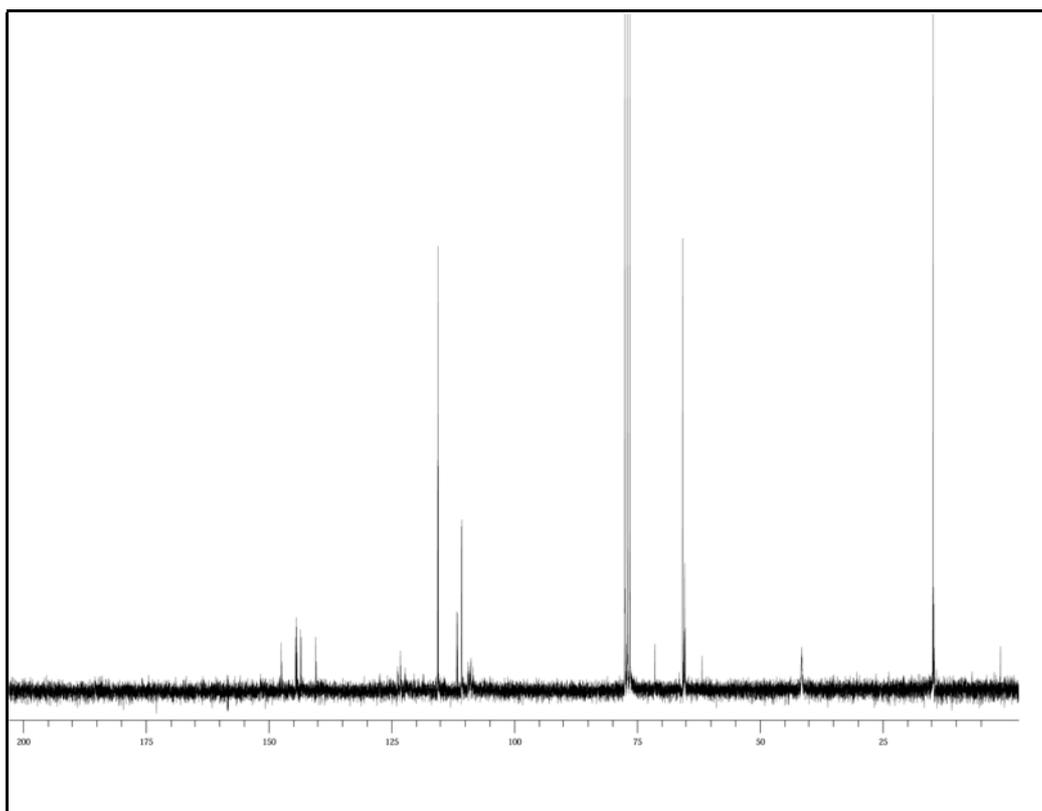


*exo,exo*-6-*n*-Heptyl-3-[4-(3,4,5-trifluorophenyl)phenyl]bicyclo[3.1.0]hexan **165c**

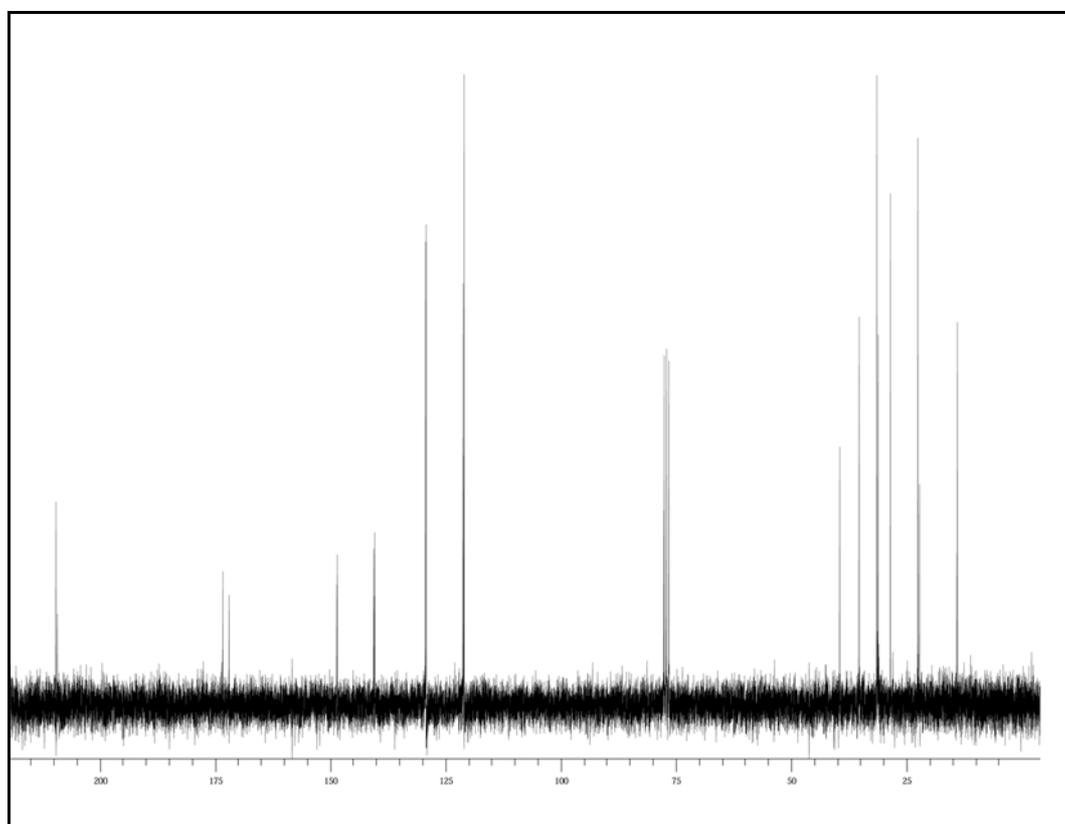


*exo,exo*-6-*n*-Heptyl-3-[{*trans*-4-[(*trans*-4-*n*-propyl)cyclohexyl]cyclohexyl}phenyl]bicyclo-[3.1.0]hexan **165d**

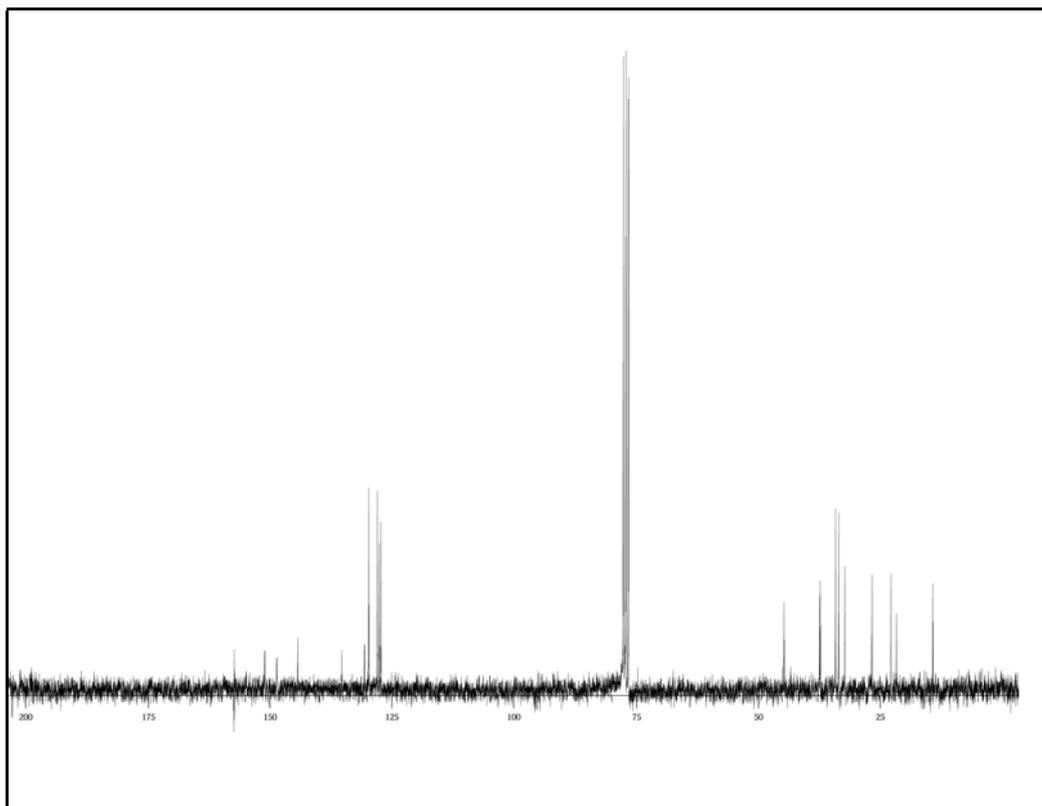
## 2. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren



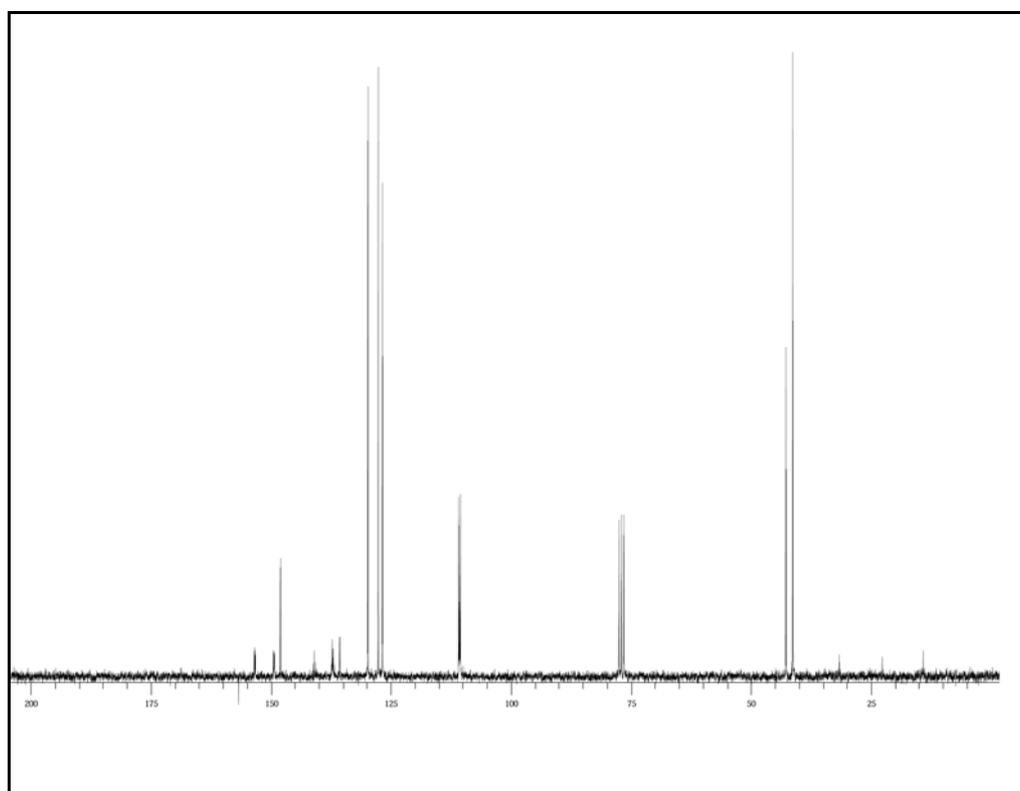
*exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3-*t*-butylester-6-ethylester **33a**



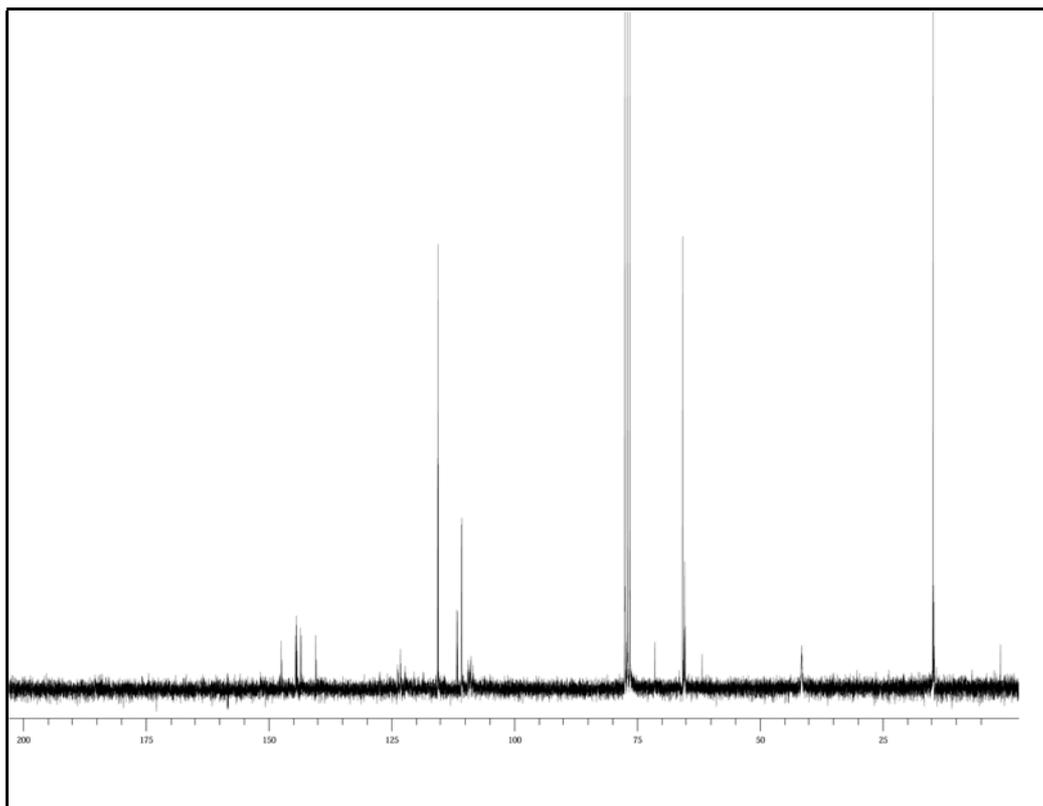
*exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*-pentylphenyl)ester **35a**



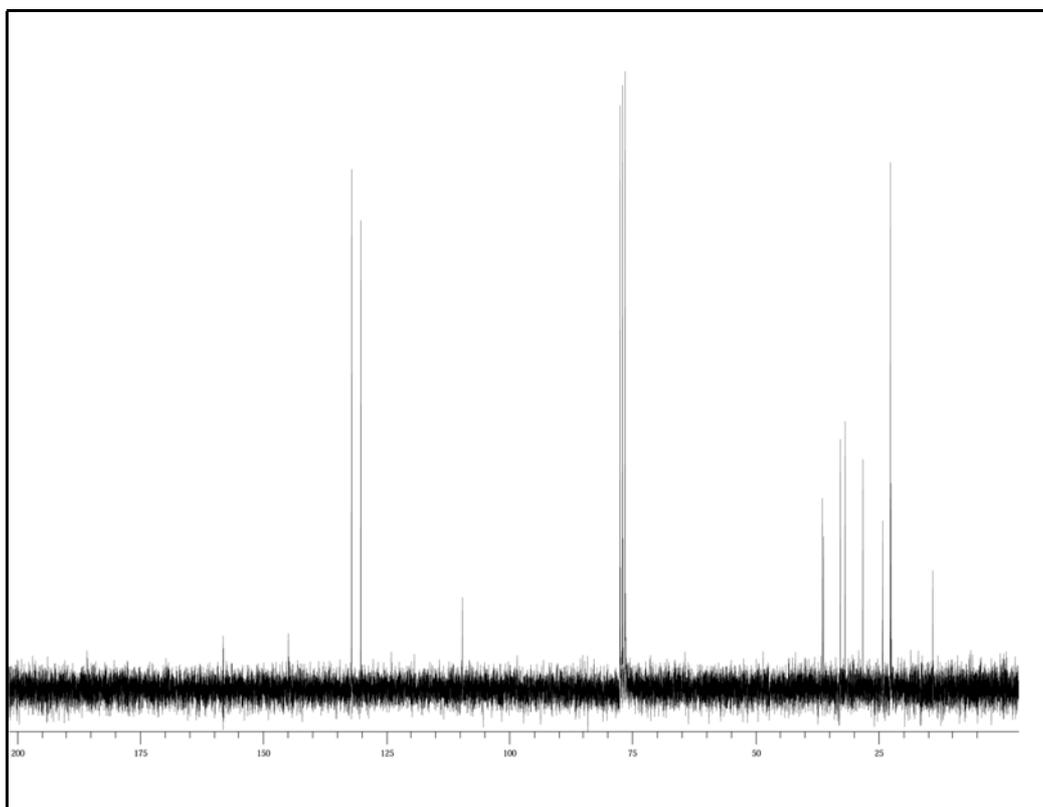
1-(Cyclopenten-4-yl)-4-[(trans-4-*n*-pentyl)cyclohexyl]benzol **89**



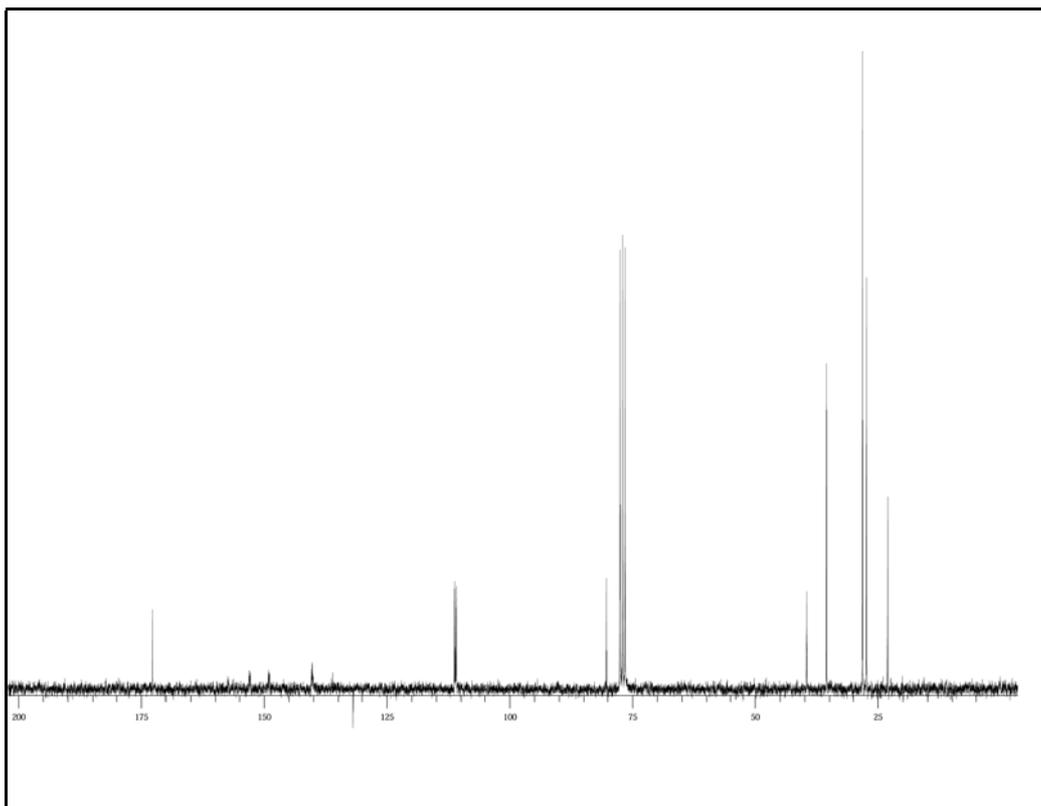
4-[4-(3,4,5-Trifluorophenyl)phenyl]cyclopenten **90**



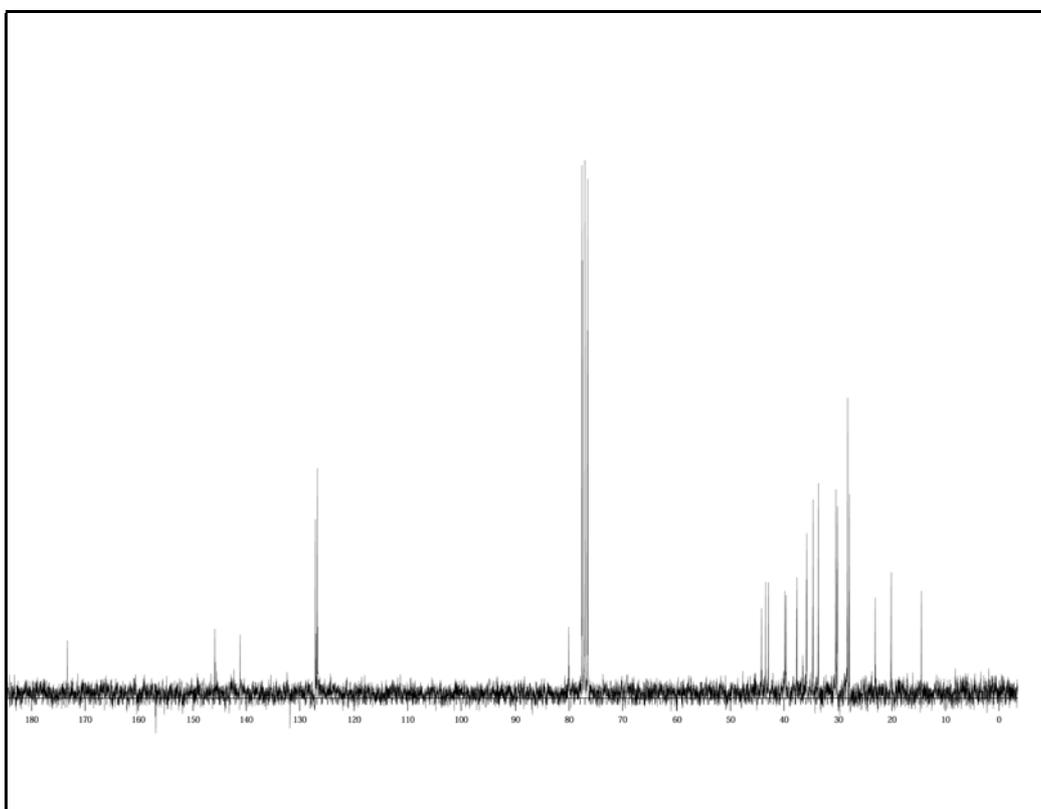
4-Ethoxy-2,3-difluorophenyldiazomethan **143b**



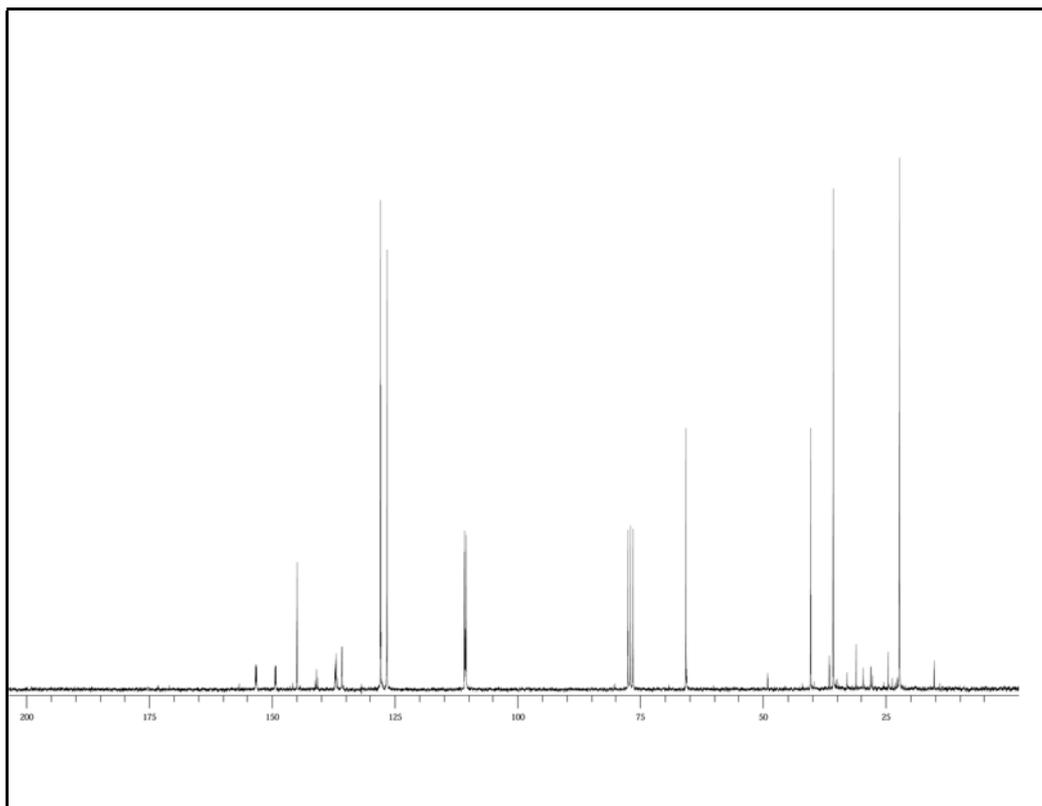
*exo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexan **155a**



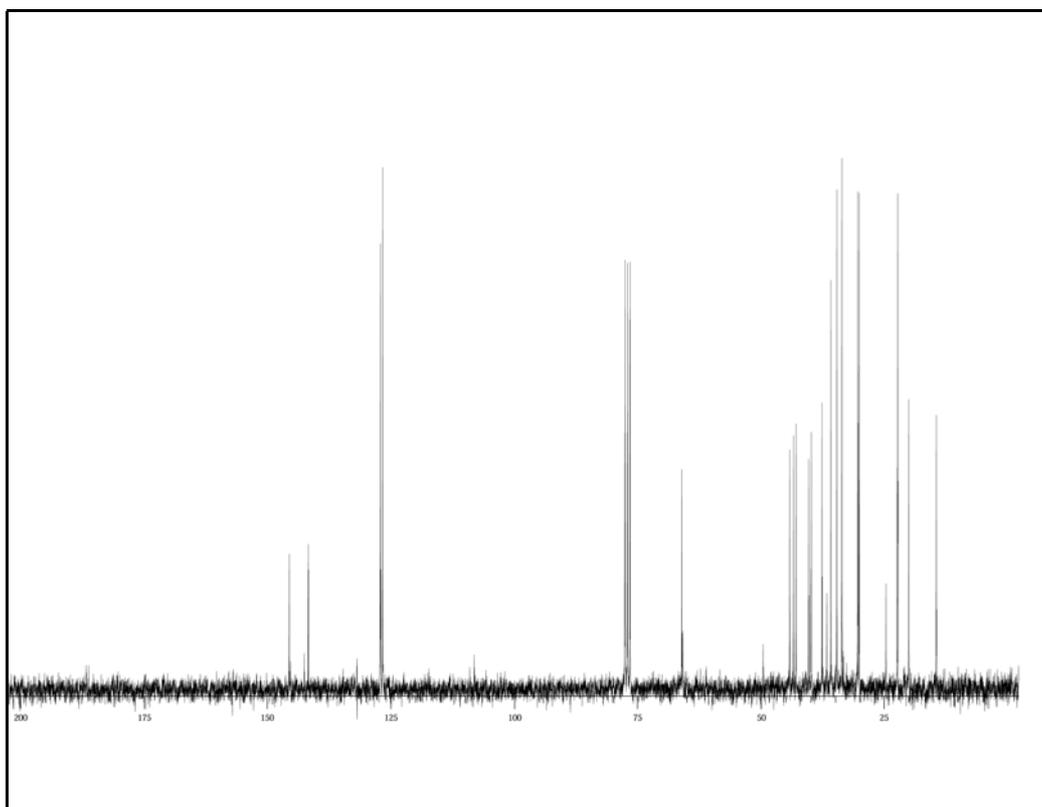
*exo,exo*-3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-tert-butylester **162b**



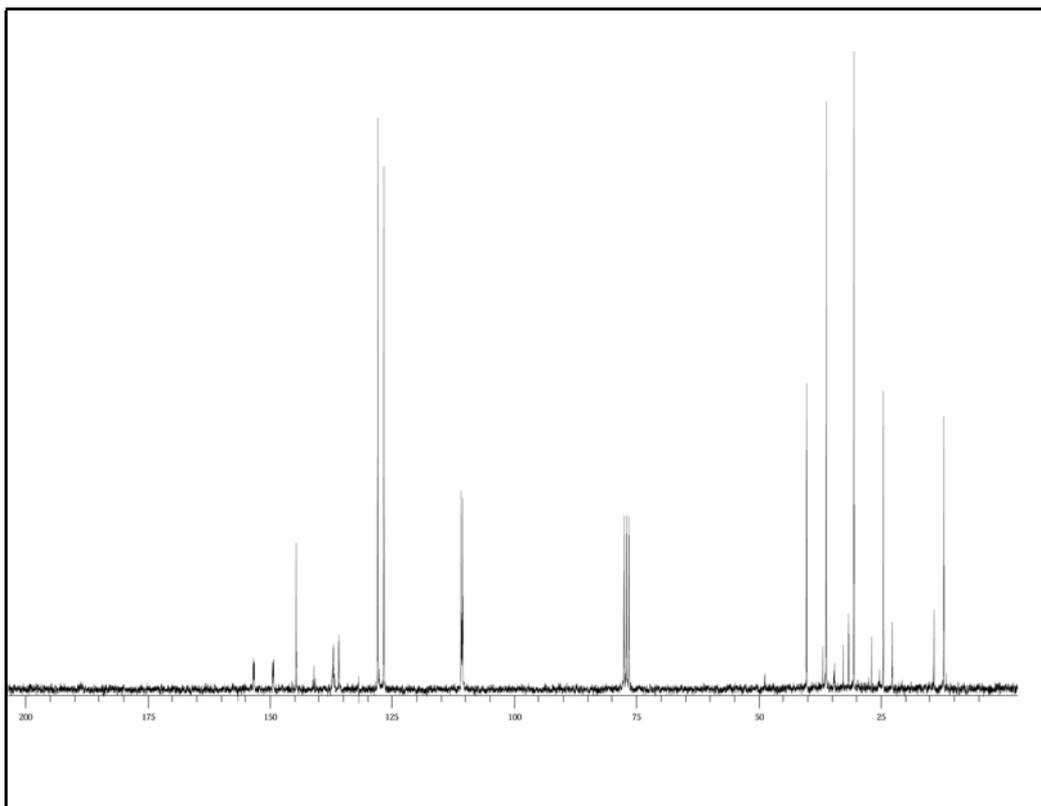
*exo,exo*-3-[{trans-4-[(trans-4-n-Propyl)cyclohexyl]cyclohexyl}phenyl]bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäuretertbutylester **162d**



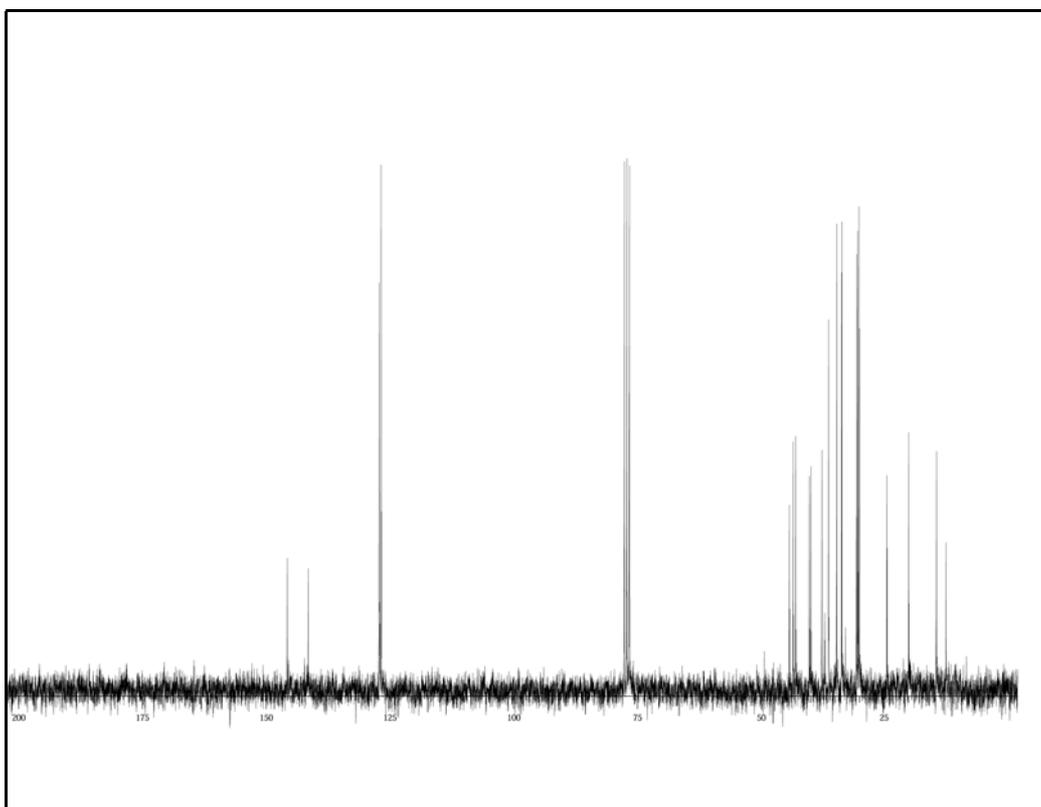
*exo,exo*-{3-[4-(3,4,5-Trifluorophenyl)phenyl]bicyclo[3.1.0]hex-6-yl}methanol **163c**



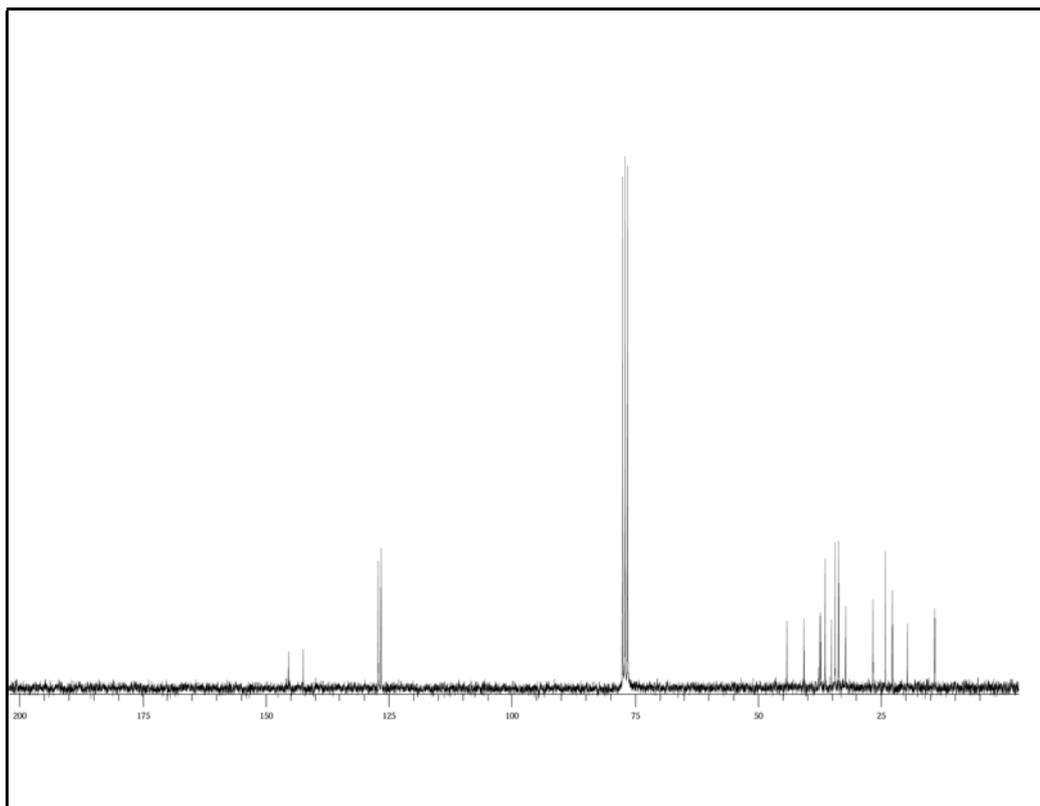
*exo,exo*-(3-[{trans-4-[(trans-4-*n*-Propyl)cyclohexyl]cyclohexyl}phenyl]bicyclo[3.1.0]hex-6-yl)methanol **163d**



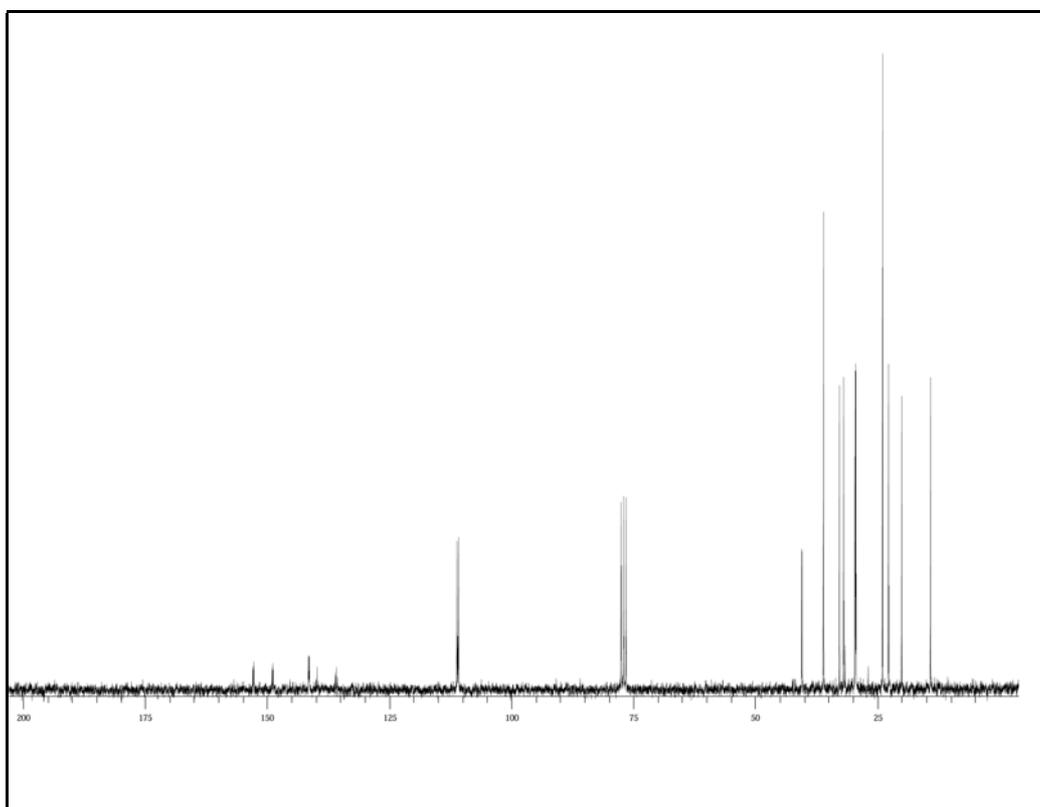
*exo,exo*-6-(Jodomethyl)-3-[4-(3,4,5-trifluorophenyl)phenyl]bicyclo[3.1.0]hexan **164c**



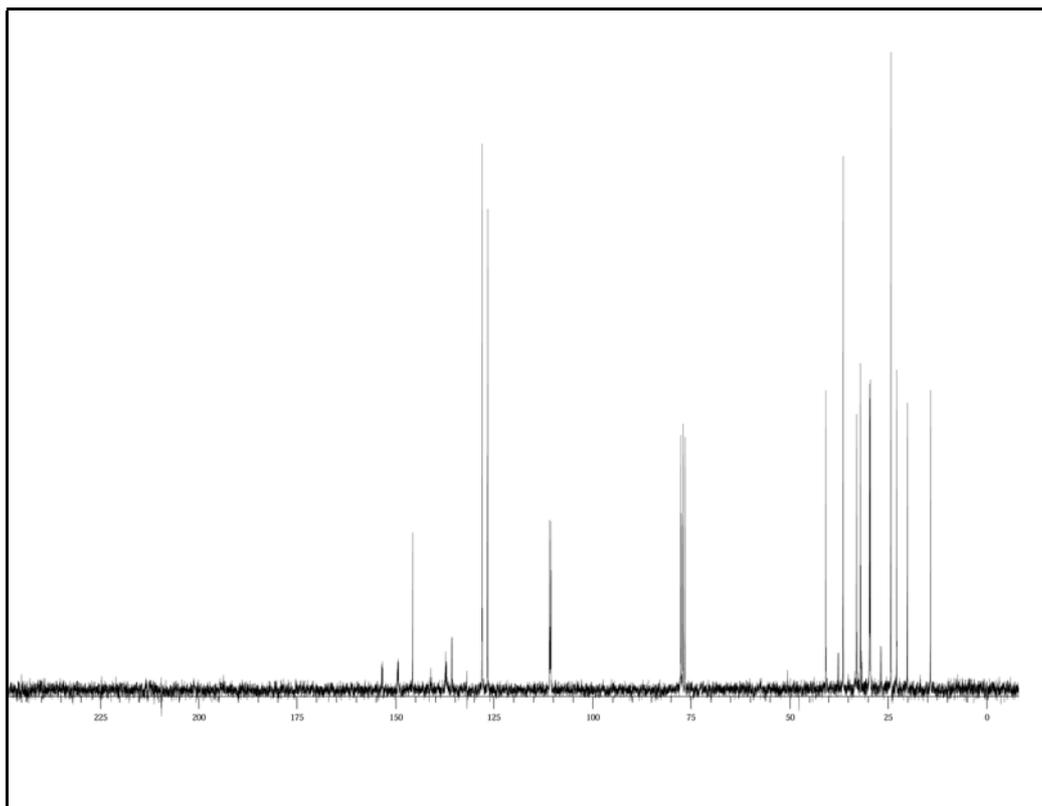
*exo,exo*-6-(Jodomethyl)-3-[{trans-4-[(trans-4-*n*-propyl)cyclohexyl]cyclohexyl}phenyl]- bicyclo[3.1.0]hexan **164d**



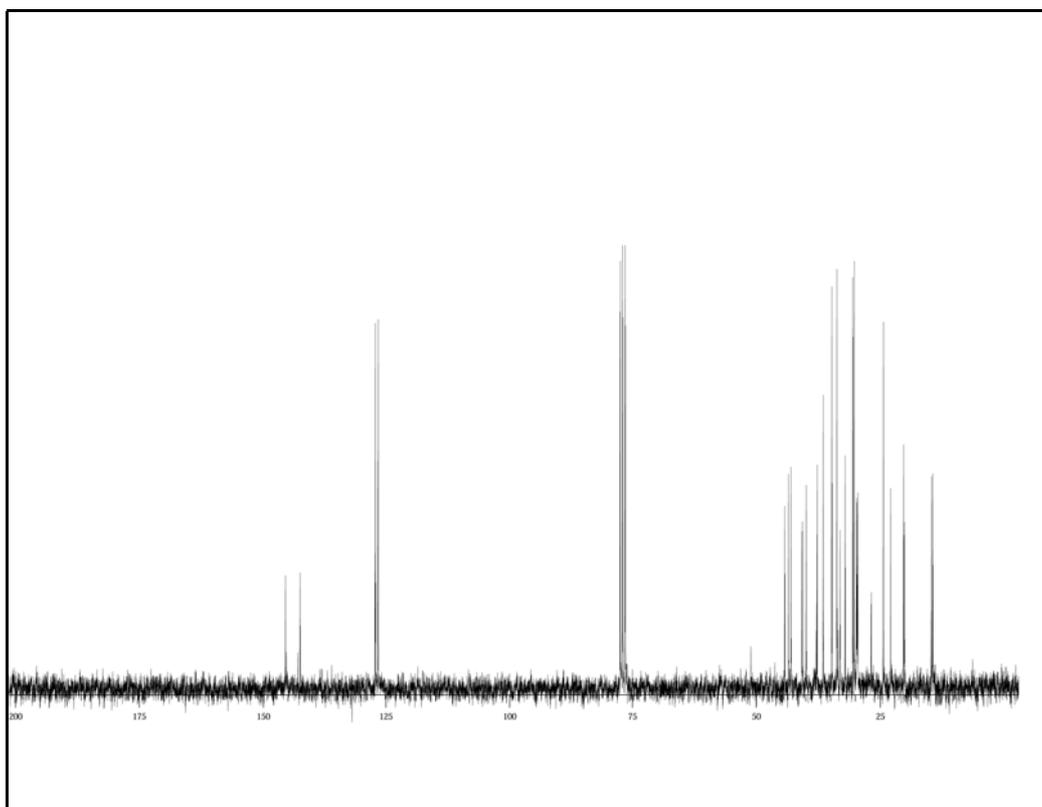
*exo,exo*-3- $\{[4-(trans-4-n$ -Pentyl)cyclohexyl]phenyl $\}$ -6-*n*-propylbicyclo[3.1.0]hexan **165a**



*exo,exo*-6-*n*-Heptyl-3-(3,4,5-trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan **165b**

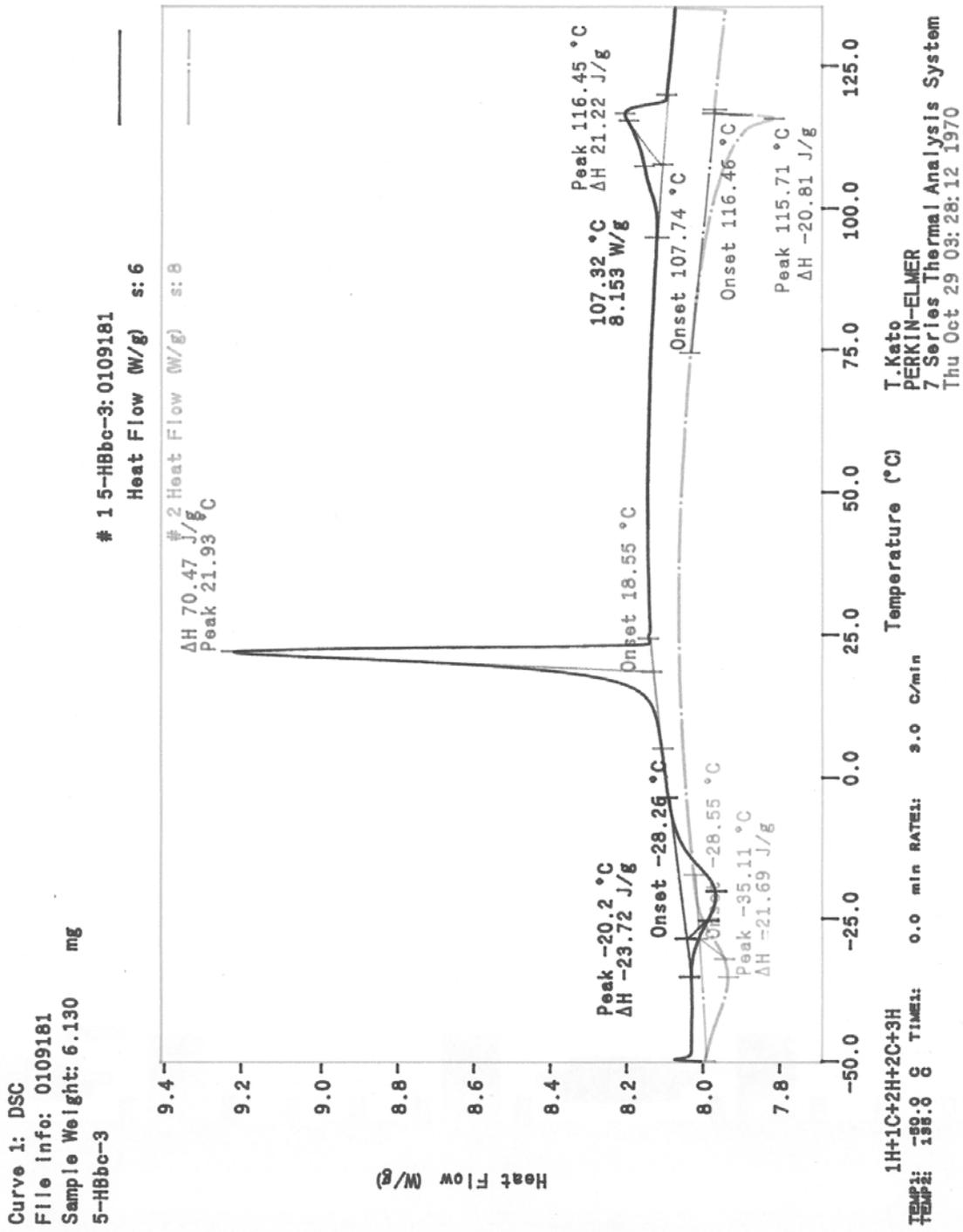


*exo,exo*-6-*n*-Heptyl-3-[4-(3,4,5-trifluorophenyl)phenyl]bicyclo[3.1.0]hexan **165c**



*exo,exo*-6-*n*-Heptyl-3-[{trans-4-[(trans-4-*n*-propyl)cyclohexyl]cyclohexyl}-phenyl]bicyclo-[3.1.0]hexan **165d**

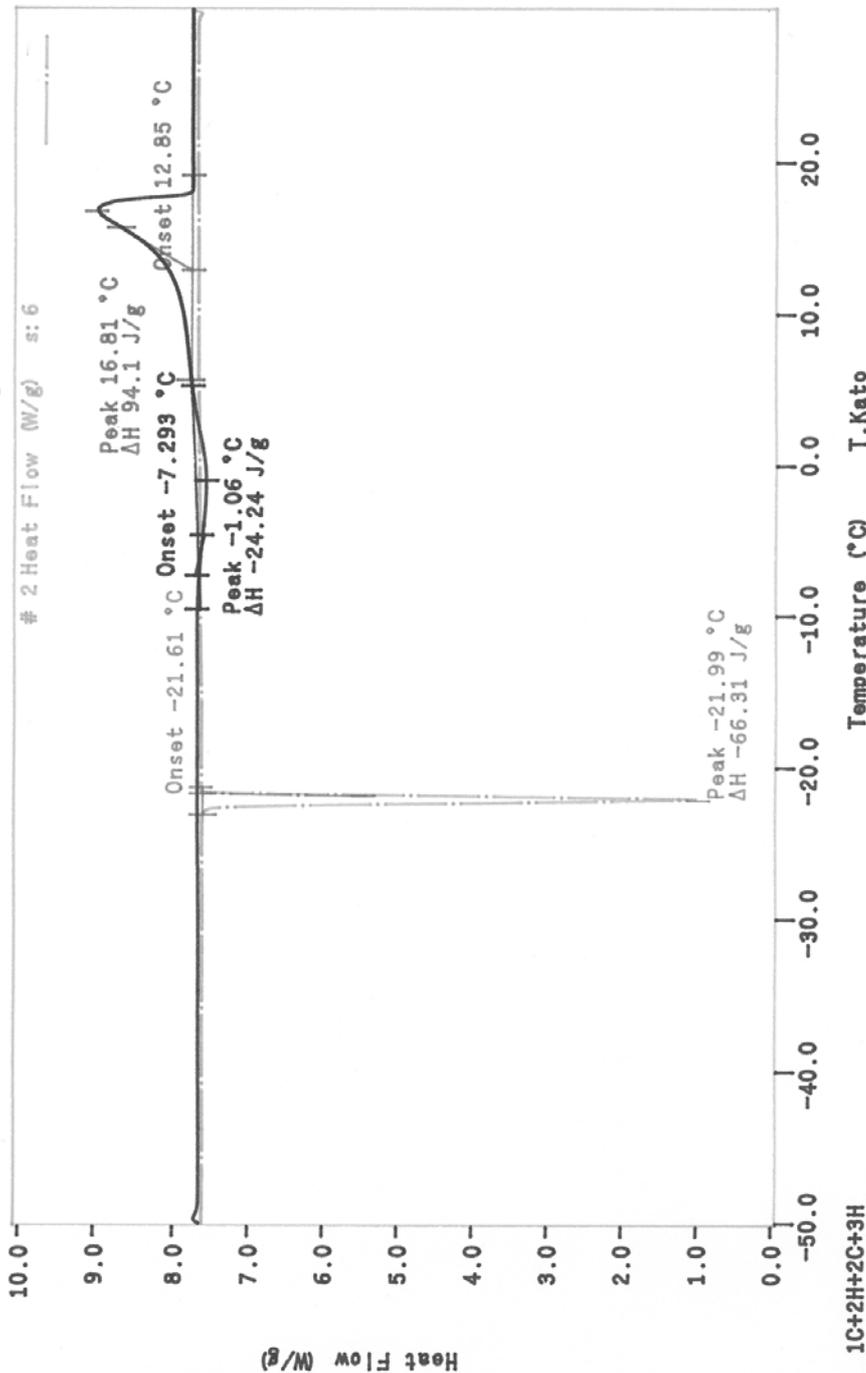
3. Differential Scanning Calometry (DSC)



*exo,exo-3-[[4-(trans-4-n-Pentyl)cyclohexyl]phenyl]-6-n-propylbicyclo[3.1.0]hexan (165a)*

Curve 1: DSC  
 File Info: 0109211  
 Sample Weight: 6.290 mg  
 7-bc8 (3F, 5F) -F

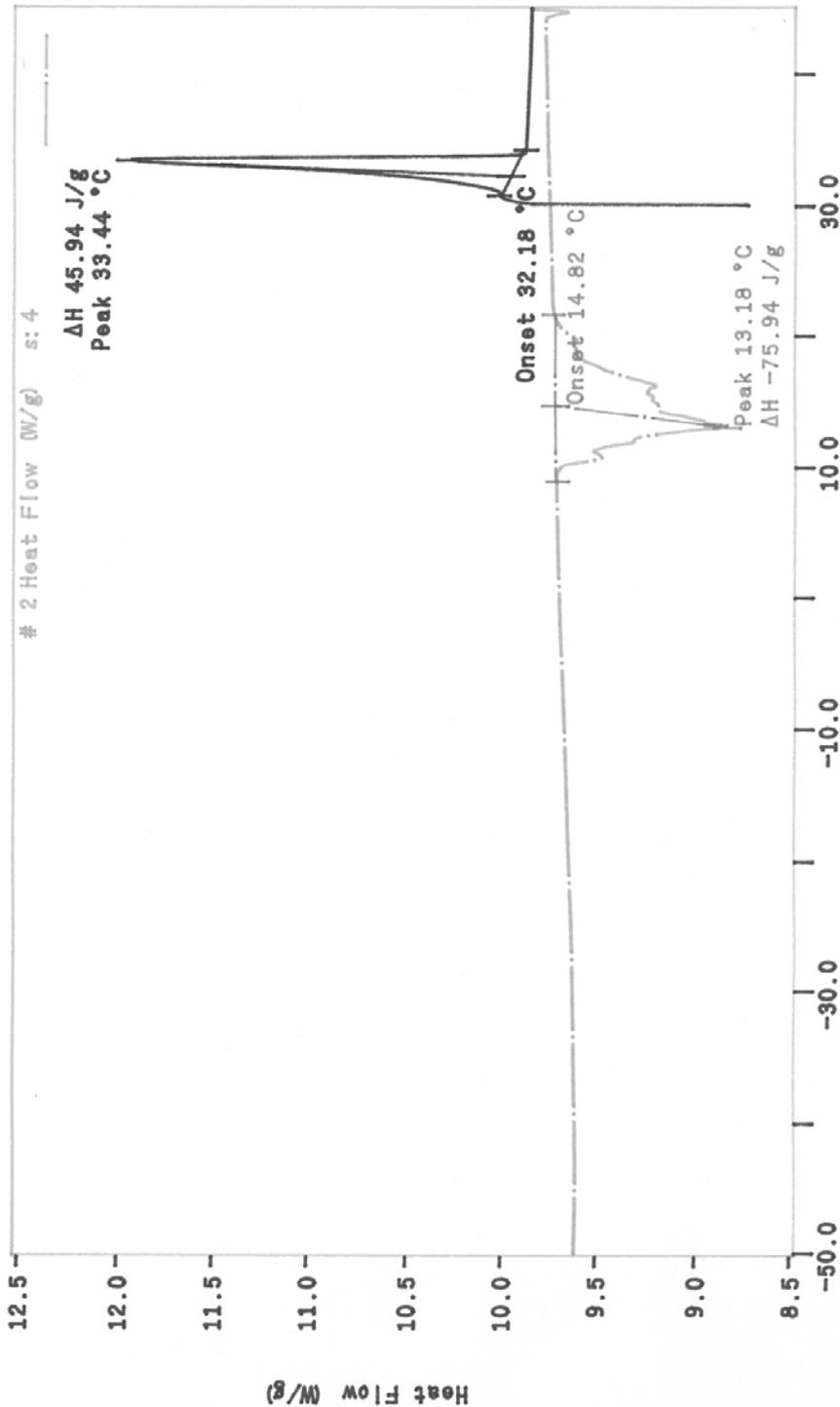
# 1 7-bc8 (3F, 5F) -F: 0109211  
 Heat Flow (W/g) s: 4



1C+2H+2C+3H  
 TEMP1: -50.0 C  
 TEMP2: 30.0 C  
 TIME1: 0.0 min  
 RATE1: 3.0 C/min  
 T. Kato  
 PERKIN-ELMER  
 7 Series Thermal Analysis System  
 Thu Oct 29 03:46:10 1970

*exo,exo-6-n-Heptyl-3-(3,4,5-trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan (165b)*

Curve 1: DSC  
File info: 0110161  
Sample Weight: 5.100 mg  
7-bc8B (3F, 5F) -F  
# 1 7-bc8B (3F, 5F) -F: 0110161  
Heat Flow (W/g) s: 2



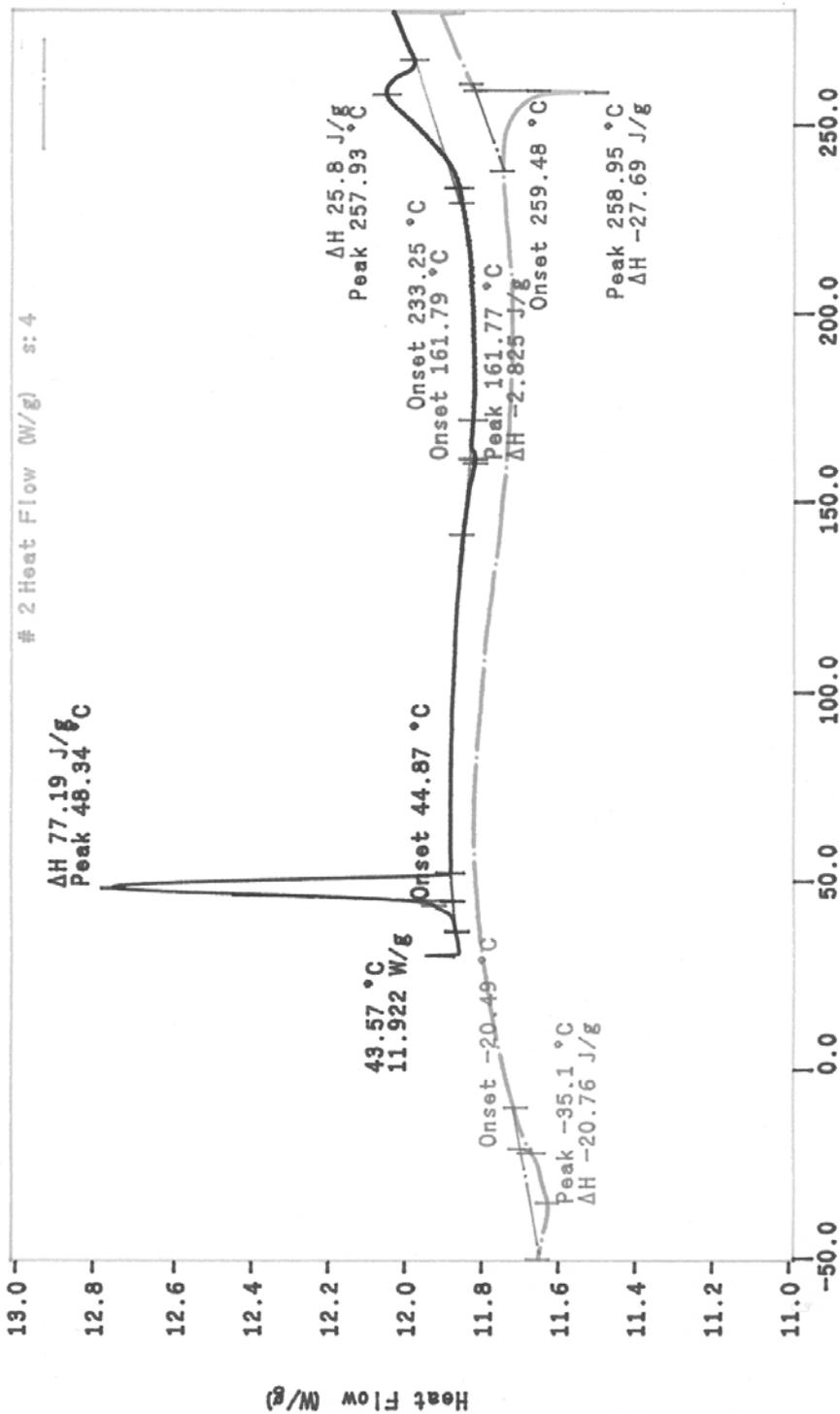
# 2 Heat Flow (W/g) s: 4  
ΔH 45.94 J/g  
Peak 33.44 °C  
Onset 32.18 °C  
Onset 14.82 °C  
Peak 13.18 °C  
ΔH -75.94 J/g  
Temperature (°C)  
1H+1C+2H+2C+3H  
TEMP1: 30.0 C TIME1: 0.0 min RATE1: 3.0 C/min  
TEMP2: 45.0 C  
T. Kato  
PERKIN-ELMER  
7 Series Thermal Analysis System  
Thu Oct 29 04: 00: 34 1970

*exo,exo-6-n-Heptyl-3-[4-(3,4,5-trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan (165c)*

Curve 1: DSC  
 File Info: 0110181  
 Sample Weight: 4.220 mg  
 3-HHBbc-7

# 1 3-HHBbc-7: 0110181

Heat Flow (W/g) s: 2

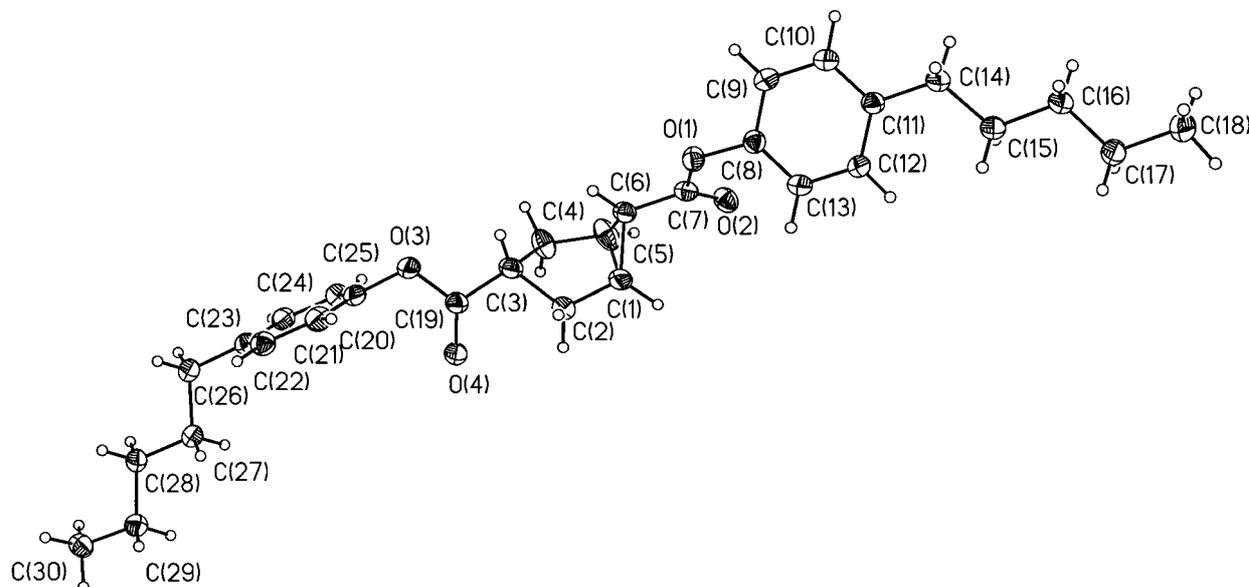


1H+1C  
 TEMP1: 30.0 °C  
 TEMP2: 280.0 °C  
 TIME1: 0.0 min  
 RATE1: 3.0 °C/min  
 T.Kato  
 PERKIN-ELMER  
 7 Series Thermal Analysis System  
 Thu Oct 29 04:24:14 1970

exo,exo-6-n-Heptyl-3-[(trans-4-[(trans-4-n-propyl)cyclohexyl]cyclohexyl]phenyl]bicyclo-[3.1.0]hexan (165d)

## 4. Röntgen-Strukturanalysen

### 4.1. *exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*-pentylphenyl)ester (**35a**)



Die Nummerierung der Atome in der Röntgenstruktur stimmt nicht mit der IUPAC-Nomenklatur überein.

Table 1. Crystal data and structure refinement for *exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*-pentylphenyl)ester (**35a**).

Identification code	<i>exo,exo</i> -Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4- <i>n</i> -pentylphenyl)ester 35a	
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub>	
Formula weight	494.60	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	monoclinic, C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 28.7930(13) Å	alpha = 90 deg.
deg.	b = 5.9710(5) Å	beta = 111.767(7)
	c = 32.423(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	5176.8(5) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	8, 1.269 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.087 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2128	
Theta range for data collection	1.35 to 24.06 deg.	
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -6 ≤ k ≤ 6, -37 ≤ l ≤ 37	

Reflections collected / unique	28013 / 4058 [R(int) = 0.0696]
Observed reflections [I>2sigma(I)]	3028
Completeness to theta = 24.06	99.5%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4058 / 0 / 309
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.053
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1342
R indices (all data)	R1 = 0.0690, wR2 = 0.1421
Largest diff. peak and hole	0.587 and -0.373 e.A <sup>-3</sup>

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

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	0.0983(1)	0.4241(3)	0.0868(1)	0.0459(4)
O(2)	0.0241(1)	0.3003(3)	0.0381(1)	0.0516(4)
O(3)	0.2093(1)	-0.1815(3)	-0.0413(1)	0.0610(5)
O(4)	0.1575(1)	0.0143(4)	-0.0979(1)	0.0804(7)
C(1)	0.0869(1)	0.2953(4)	-0.0195(1)	0.0585(7)
C(2)	0.1228(1)	0.2742(6)	-0.0403(1)	0.0707(9)
C(3)	0.1514(1)	0.0495(4)	-0.0264(1)	0.0458(6)
C(4)	0.1085(1)	-0.0916(5)	-0.0237(1)	0.0585(7)
C(5)	0.0766(1)	0.0410(5)	-0.0073(1)	0.0668(8)
C(6)	0.1003(1)	0.2116(4)	0.0276(1)	0.0431(5)
C(7)	0.0687(1)	0.3089(4)	0.0500(1)	0.0420(5)
C(8)	0.0756(1)	0.5628(4)	0.1090(1)	0.0417(5)
C(9)	0.0871(1)	0.5240(4)	0.1537(1)	0.0503(6)
C(10)	0.0692(1)	0.6696(4)	0.1774(1)	0.0502(6)
C(11)	0.0401(1)	0.8535(4)	0.1577(1)	0.0424(5)
C(12)	0.0293(1)	0.8882(4)	0.1126(1)	0.0497(6)
C(13)	0.0471(1)	0.7433(4)	0.0883(1)	0.0510(6)
C(14)	0.0220(1)	1.0129(4)	0.1849(1)	0.0465(6)
C(15)	-0.0208(1)	1.1657(4)	0.1590(1)	0.0475(6)
C(16)	-0.0372(1)	1.3195(4)	0.1884(1)	0.0479(6)
C(17)	-0.0769(1)	1.4855(5)	0.1625(1)	0.0615(7)
C(18)	-0.0944(1)	1.6388(5)	0.1912(1)	0.0638(7)
C(19)	0.1719(1)	-0.0356(4)	-0.0598(1)	0.0461(6)
C(24)	0.2447(1)	-0.5622(4)	-0.1139(1)	0.0480(6)
C(20)	0.2334(1)	-0.2684(4)	-0.0688(1)	0.0480(6)
C(21)	0.2726(1)	-0.1531(4)	-0.0728(1)	0.0542(6)
C(22)	0.2980(1)	-0.2428(4)	-0.0980(1)	0.0518(6)
C(23)	0.2845(1)	-0.4494(4)	-0.1189(1)	0.0454(6)
C(25)	0.2191(1)	-0.4726(4)	-0.0889(1)	0.0500(6)
C(26)	0.3115(1)	-0.5457(4)	-0.1469(1)	0.0510(6)
C(27)	0.2935(1)	-0.4514(4)	-0.1942(1)	0.0463(6)
C(28)	0.3187(1)	-0.5644(4)	-0.2224(1)	0.0449(5)
C(29)	0.3038(1)	-0.4732(4)	-0.2693(1)	0.0486(6)
C(30)	0.3271(1)	-0.6047(5)	-0.2968(1)	0.0542(6)

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

---

O(1)-C(7)	136.8(3)
O(1)-C(8)	140.8(3)
O(2)-C(7)	119.8(3)
O(3)-C(19)	134.2(3)
O(3)-C(20)	141.5(3)
O(4)-C(19)	118.5(3)
C(1)-C(2)	143.6(3)
C(1)-C(6)	151.4(3)
C(1)-C(5)	162.3(4)
C(2)-C(3)	155.1(4)
C(3)-C(19)	150.3(3)
C(3)-C(4)	152.3(3)
C(4)-C(5)	145.5(4)
C(5)-C(6)	148.6(3)
C(6)-C(7)	147.5(3)
C(8)-C(13)	137.0(3)
C(8)-C(9)	138.0(3)
C(9)-C(10)	138.1(3)
C(10)-C(11)	138.5(3)
C(11)-C(12)	139.1(3)
C(11)-C(14)	151.6(3)
C(12)-C(13)	138.9(3)
C(14)-C(15)	151.2(3)
C(15)-C(16)	152.2(3)
C(16)-C(17)	151.0(3)
C(17)-C(18)	151.9(3)
C(24)-C(25)	138.9(3)
C(24)-C(23)	139.0(3)
C(20)-C(21)	136.8(4)
C(20)-C(25)	137.3(4)
C(21)-C(22)	139.0(3)
C(22)-C(23)	139.2(3)
C(23)-C(26)	150.9(3)
C(26)-C(27)	153.4(3)
C(27)-C(28)	151.9(3)
C(28)-C(29)	152.0(3)
C(29)-C(30)	151.9(3)
C(7)-O(1)-C(8)	119.06(17)
C(19)-O(3)-C(20)	117.18(16)
C(2)-C(1)-C(6)	119.1(2)
C(2)-C(1)-C(5)	105.1(2)
C(6)-C(1)-C(5)	56.42(15)
C(1)-C(2)-C(3)	109.6(2)
C(19)-C(3)-C(4)	113.4(2)
C(19)-C(3)-C(2)	112.96(19)
C(4)-C(3)-C(2)	98.2(2)
C(5)-C(4)-C(3)	110.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)	118.6(2)
C(4)-C(5)-C(1)	102.9(2)
C(6)-C(5)-C(1)	58.08(17)
C(7)-C(6)-C(5)	116.8(2)
C(7)-C(6)-C(1)	113.0(2)
C(5)-C(6)-C(1)	65.50(18)
O(2)-C(7)-O(1)	123.2(2)
O(2)-C(7)-C(6)	127.5(2)
O(1)-C(7)-C(6)	109.23(18)
C(13)-C(8)-C(9)	120.8(2)
C(13)-C(8)-O(1)	121.31(19)
C(9)-C(8)-O(1)	117.6(2)
C(10)-C(9)-C(8)	119.0(2)
C(9)-C(10)-C(11)	121.9(2)

C(10)-C(11)-C(12)	117.7(2)
C(10)-C(11)-C(14)	120.55(19)
C(12)-C(11)-C(14)	121.8(2)
C(13)-C(12)-C(11)	121.1(2)
C(8)-C(13)-C(12)	119.5(2)
C(15)-C(14)-C(11)	116.12(18)
C(14)-C(15)-C(16)	113.24(18)
C(17)-C(16)-C(15)	113.22(18)
C(16)-C(17)-C(18)	114.1(2)
O(4)-C(19)-O(3)	122.8(2)
O(4)-C(19)-C(3)	126.0(2)
O(3)-C(19)-C(3)	111.20(18)
C(25)-C(24)-C(23)	121.4(2)
C(21)-C(20)-C(25)	121.0(2)
C(21)-C(20)-O(3)	119.3(2)
C(25)-C(20)-O(3)	119.5(2)
C(20)-C(21)-C(22)	119.6(2)
C(21)-C(22)-C(23)	121.1(2)
C(24)-C(23)-C(22)	117.7(2)
C(24)-C(23)-C(26)	121.1(2)
C(22)-C(23)-C(26)	121.2(2)
C(20)-C(25)-C(24)	119.2(2)
C(23)-C(26)-C(27)	113.74(19)
C(28)-C(27)-C(26)	112.27(19)
C(27)-C(28)-C(29)	115.0(2)
C(30)-C(29)-C(28)	112.5(2)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for test.  
 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)	0.0414(9)	0.0493(9)	0.0456(8)	-0.0066(7)	0.0143(7)	
0.0028(7)						
O(2)	0.0434(10)	0.0650(11)	0.0492(9)	-0.0063(8)	0.0206(7)	-
0.0080(8)						
O(3)	0.0733(12)	0.0724(12)	0.0385(8)	0.0077(8)	0.0220(8)	
0.0310(10)						
O(4)	0.0772(13)	0.1290(19)	0.0386(10)	0.0193(11)	0.0256(9)	
0.0506(13)						
C(1)	0.087(2)	0.0479(14)	0.0525(14)	0.0159(11)	0.0401(14)	
0.0241(14)						
C(2)	0.0745(19)	0.096(2)	0.0512(14)	0.0186(15)	0.0349(14)	
0.0366(17)						
C(3)	0.0435(13)	0.0585(15)	0.0349(11)	0.0032(10)	0.0141(10)	-
0.0013(11)						
C(4)	0.0631(16)	0.0530(15)	0.0721(17)	-0.0175(13)	0.0398(14)	-
0.0106(13)						
C(5)	0.0521(15)	0.093(2)	0.0623(16)	-0.0339(15)	0.0289(13)	-
0.0211(15)						
C(6)	0.0401(12)	0.0521(14)	0.0364(11)	0.0018(10)	0.0135(9)	-
0.0025(11)						
C(7)	0.0422(14)	0.0478(13)	0.0352(11)	0.0044(10)	0.0134(10)	-
0.0043(11)						
C(8)	0.0367(12)	0.0455(13)	0.0424(11)	-0.0021(10)	0.0143(10)	
0.0008(10)						
C(9)	0.0536(15)	0.0505(14)	0.0445(13)	0.0088(11)	0.0155(11)	
0.0112(12)						
C(10)	0.0572(15)	0.0558(15)	0.0374(11)	0.0066(11)	0.0174(11)	
0.0094(13)						
C(11)	0.0389(12)	0.0504(13)	0.0366(11)	0.0028(10)	0.0126(9)	
0.0012(11)						
C(12)	0.0565(15)	0.0525(14)	0.0393(12)	0.0060(11)	0.0167(11)	
0.0160(12)						
C(13)	0.0603(16)	0.0576(15)	0.0363(11)	0.0070(11)	0.0194(11)	
0.0117(13)						
C(14)	0.0455(13)	0.0569(15)	0.0352(11)	0.0021(10)	0.0129(10)	
0.0065(11)						
C(15)	0.0472(13)	0.0557(15)	0.0360(11)	-0.0005(10)	0.0113(10)	
0.0058(12)						
C(16)	0.0501(14)	0.0569(15)	0.0355(11)	-0.0009(10)	0.0144(10)	
0.0051(12)						
C(17)	0.0677(17)	0.0696(18)	0.0410(13)	-0.0040(12)	0.0129(12)	
0.0220(14)						
C(18)	0.0735(18)	0.0603(17)	0.0565(15)	-0.0042(13)	0.0227(13)	
0.0165(15)						
C(19)	0.0422(13)	0.0581(15)	0.0369(12)	0.0034(11)	0.0135(10)	
0.0011(12)						
C(24)	0.0499(14)	0.0469(13)	0.0438(12)	-0.0002(10)	0.0136(11)	
0.0059(12)						
C(20)	0.0518(14)	0.0547(15)	0.0350(11)	0.0043(10)	0.0130(10)	
0.0157(12)						
C(21)	0.0618(16)	0.0518(15)	0.0423(12)	-0.0081(11)	0.0115(11)	
0.0050(13)						
C(22)	0.0479(14)	0.0554(15)	0.0481(13)	0.0006(11)	0.0132(11)	-
0.0012(12)						
C(23)	0.0428(13)	0.0516(14)	0.0378(11)	0.0029(10)	0.0103(10)	
0.0079(11)						

C(25)	0.0482(14)	0.0547(15)	0.0475(13)	0.0032(11)	0.0184(11)
	0.0044(12)				
C(26)	0.0465(14)	0.0581(15)	0.0478(13)	0.0044(11)	0.0168(11)
	0.0118(12)				
C(27)	0.0439(13)	0.0472(14)	0.0467(12)	0.0034(10)	0.0156(10)
	0.0072(11)				
C(28)	0.0404(12)	0.0455(13)	0.0495(13)	-0.0001(10)	0.0173(10)
	0.0013(11)				
C(29)	0.0481(14)	0.0488(14)	0.0494(13)	0.0033(11)	0.0185(11)
	0.0003(11)				
C(30)	0.0538(15)	0.0595(16)	0.0534(14)	0.0014(12)	0.0247(12) -
	0.0039(13)				

---

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for test.

	x	y	z	U (eq)
H(1A)	0.0580	0.4002	-0.0324	0.070
H(2A)	0.1467	0.4006	-0.0313	0.085
H(2B)	0.1055	0.2788	-0.0730	0.085
H(3A)	0.1786	0.0635	0.0035	0.055
H(4A)	0.0885	-0.1510	-0.0535	0.070
H(4B)	0.1222	-0.2204	-0.0036	0.070
H(5A)	0.0416	-0.0092	-0.0131	0.080
H(6A)	0.1366	0.1922	0.0459	0.052
H(9A)	0.1070	0.3991	0.1679	0.060
H(10A)	0.0770	0.6428	0.2081	0.060
H(12A)	0.0095	1.0132	0.0983	0.060
H(13A)	0.0395	0.7690	0.0576	0.061
H(14A)	0.0115	0.9234	0.2056	0.056
H(14B)	0.0506	1.1071	0.2030	0.056
H(15A)	-0.0496	1.0731	0.1407	0.057
H(15B)	-0.0104	1.2582	0.1385	0.057
H(16A)	-0.0503	1.2272	0.2071	0.058
H(16B)	-0.0078	1.4026	0.2085	0.058
H(17A)	-0.1061	1.4020	0.1421	0.074
H(17B)	-0.0636	1.5785	0.1441	0.074
H(18A)	-0.1185	1.7471	0.1724	0.096
H(18B)	-0.0656	1.7188	0.2122	0.096
H(18C)	-0.1103	1.5494	0.2077	0.096
H(24A)	0.2348	-0.7036	-0.1278	0.058
H(21A)	0.2824	-0.0126	-0.0585	0.065
H(22A)	0.3249	-0.1618	-0.1010	0.062
H(25A)	0.1919	-0.5516	-0.0858	0.060
H(26A)	0.3069	-0.7103	-0.1485	0.061
H(26B)	0.3477	-0.5151	-0.1320	0.061
H(27A)	0.2568	-0.4721	-0.2085	0.056
H(27B)	0.3004	-0.2887	-0.1928	0.056
H(28A)	0.3107	-0.7263	-0.2242	0.054
H(28B)	0.3553	-0.5489	-0.2071	0.054
H(29A)	0.2670	-0.4779	-0.2840	0.058
H(29B)	0.3144	-0.3147	-0.2678	0.058
H(30A)	0.3156	-0.5430	-0.3270	0.081
H(30B)	0.3170	-0.7622	-0.2981	0.081
H(30C)	0.3636	-0.5938	-0.2832	0.081

4.2. 3- $\{[4-(trans\text{-}4\text{-}n\text{-}Pentyl)cyclohexyl]\text{-}phenyl\}$ bicyclo $[3.1.0]$ hexan-6-carbonsäure-*tert*-butylester **162a**

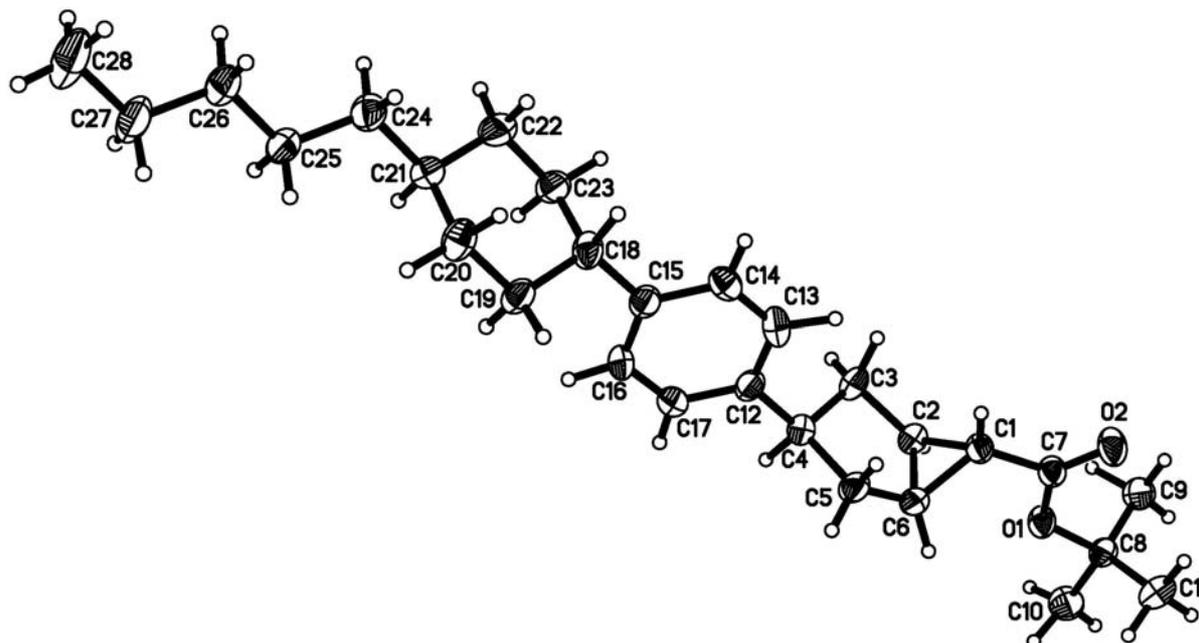


Table 1. Crystal data and structure refinement for 3- $\{[4-(trans\text{-}4\text{-}n\text{-}Pentyl)cyclohexyl]\text{-}phenyl\}$ bicyclo $[3.1.0]$ hexan-6-carbonsäure-*tert*butylester **162a**

Identification code	3- $\{[4-(trans\text{-}4\text{-}n\text{-}Pentyl)cyclohexyl]\text{-}phenyl\}$ bicyclo $[3.1.0]$ hexan-6-carbonsäure- <i>tert</i> butylester <b>162a</b>	
Empirical formula	$C_{28}H_{42}O_2$	
Formula weight	410.62	
Temperature	120.0(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	$a = 20.0752(12)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 9.9072(6)$ Å	$\beta = 101.097(2)^\circ$ .
	$c = 12.7752(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$2493.3(3)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.094 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.066 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	904	
Crystal size	0.28 x 0.20 x 0.03 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.07 to 30.64°.	
Index ranges	$-27 \leq h \leq 28$ , $-14 \leq k \leq 13$ , $-17 \leq l \leq 18$	

Reflections collected	26230
Independent reflections	6150 [R(int) = 0.1550]
Completeness to theta = 30.64°	79.8 %
Max. and min. transmission	0.9980 and 0.9817
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6150 / 0 / 439
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.928
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0841, wR2 = 0.1832
R indices (all data)	R1 = 0.1934, wR2 = 0.2190
Largest diff. peak and hole	0.395 and -0.278 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 3- $\{[4-(\text{trans-4-n-Pentyl})\text{cyclohexyl}]\text{-phenyl}\}$ bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-tertbutylester 162a.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	4476(1)	7403(2)	11764(2)	31(1)
O(2)	4236(1)	9385(2)	10902(2)	43(1)
C(1)	5213(1)	8156(3)	10669(2)	29(1)
C(2)	5838(1)	7568(3)	11376(2)	30(1)
C(3)	6516(2)	7926(3)	11058(3)	33(1)
C(4)	6607(2)	6838(3)	10243(3)	36(1)
C(5)	5871(2)	6538(4)	9648(3)	36(1)
C(6)	5441(2)	6730(3)	10495(2)	32(1)
C(7)	4591(1)	8399(3)	11115(2)	32(1)
C(8)	3885(1)	7428(3)	12294(2)	29(1)
C(9)	3936(2)	8630(4)	13047(3)	39(1)
C(10)	3958(2)	6113(4)	12910(3)	43(1)
C(11)	3234(2)	7435(4)	11463(3)	43(1)
C(12)	7099(1)	7169(3)	9523(2)	32(1)
C(13)	7095(2)	8388(3)	8991(3)	38(1)
C(14)	7560(2)	8668(3)	8342(3)	35(1)
C(15)	8044(1)	7705(3)	8179(2)	31(1)
C(16)	8041(2)	6482(3)	8701(3)	33(1)
C(17)	7584(2)	6233(3)	9359(3)	34(1)
C(18)	8560(2)	8065(3)	7496(3)	34(1)
C(19)	8731(2)	6916(3)	6797(3)	37(1)
C(20)	9253(2)	7333(4)	6135(3)	39(1)
C(21)	9907(2)	7912(3)	6812(3)	34(1)
C(22)	9727(2)	9045(4)	7518(3)	43(1)
C(23)	9215(2)	8603(3)	8190(3)	37(1)
C(24)	10415(2)	8388(3)	6131(3)	41(1)
C(25)	10759(2)	7264(3)	5632(3)	35(1)
C(26)	11238(2)	7738(4)	4917(3)	41(1)
C(27)	11586(2)	6623(4)	4443(4)	52(1)
C(28)	12030(2)	7087(6)	3674(4)	70(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for 3-{[4-(trans-4-n-Pentyl)cyclohexyl]-phenyl}bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-tertbutylester 162a.

O(1)-C(7)	1.338(3)	C(5)-C(6)	1.521(4)	C(18)-C(19)	1.526(4)
O(1)-C(8)	1.475(3)	C(8)-C(10)	1.514(4)	C(18)-C(23)	1.533(4)
O(2)-C(7)	1.208(3)	C(8)-C(11)	1.516(4)	C(19)-C(20)	1.525(4)
C(1)-C(7)	1.489(4)	C(8)-C(9)	1.523(4)	C(20)-C(21)	1.537(4)
C(1)-C(2)	1.513(4)	C(12)-C(13)	1.385(4)	C(21)-C(22)	1.526(5)
C(1)-C(6)	1.515(4)	C(12)-C(17)	1.389(4)	C(21)-C(24)	1.537(4)
C(2)-C(6)	1.498(4)	C(13)-C(14)	1.391(5)	C(22)-C(23)	1.523(4)
C(2)-C(3)	1.536(4)	C(14)-C(15)	1.406(4)	C(24)-C(25)	1.514(4)
C(3)-C(4)	1.534(4)	C(15)-C(16)	1.384(4)	C(25)-C(26)	1.523(4)
C(4)-C(12)	1.508(4)	C(15)-C(18)	1.519(4)	C(26)-C(27)	1.496(5)
C(4)-C(5)	1.556(4)	C(16)-C(17)	1.381(4)	C(27)-C(28)	1.519(6)

C(7)-O(1)-C(8)	121.5(2)	C(13)-C(12)-C(17)	116.5(3)
C(7)-C(1)-C(2)	119.6(2)	C(13)-C(12)-C(4)	123.1(3)
C(7)-C(1)-C(6)	120.4(2)	C(17)-C(12)-C(4)	120.4(3)
C(2)-C(1)-C(6)	59.3(2)	C(12)-C(13)-C(14)	121.7(3)
C(6)-C(2)-C(1)	60.39(19)	C(13)-C(14)-C(15)	121.1(3)
C(6)-C(2)-C(3)	107.4(2)	C(16)-C(15)-C(14)	117.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)	115.4(3)	C(16)-C(15)-C(18)	123.4(3)
C(4)-C(3)-C(2)	104.2(2)	C(14)-C(15)-C(18)	119.5(3)
C(12)-C(4)-C(3)	116.0(3)	C(17)-C(16)-C(15)	121.1(3)
C(12)-C(4)-C(5)	114.5(3)	C(16)-C(17)-C(12)	122.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)	103.8(2)	C(15)-C(18)-C(19)	114.6(3)
C(6)-C(5)-C(4)	104.2(3)	C(15)-C(18)-C(23)	110.7(2)
C(2)-C(6)-C(1)	60.29(19)	C(19)-C(18)-C(23)	109.4(2)
C(2)-C(6)-C(5)	108.1(2)	C(20)-C(19)-C(18)	112.3(3)
C(1)-C(6)-C(5)	116.7(3)	C(19)-C(20)-C(21)	113.1(3)
O(2)-C(7)-O(1)	124.8(3)	C(22)-C(21)-C(24)	111.6(3)
O(2)-C(7)-C(1)	123.1(3)	C(22)-C(21)-C(20)	109.5(3)
O(1)-C(7)-C(1)	112.0(2)	C(24)-C(21)-C(20)	112.5(3)
O(1)-C(8)-C(10)	102.5(2)	C(23)-C(22)-C(21)	112.5(3)
O(1)-C(8)-C(11)	109.8(2)	C(22)-C(23)-C(18)	111.8(3)
C(10)-C(8)-C(11)	110.6(3)	C(25)-C(24)-C(21)	114.8(3)
O(1)-C(8)-C(9)	109.9(2)	C(24)-C(25)-C(26)	114.7(3)
C(10)-C(8)-C(9)	110.9(3)	C(27)-C(26)-C(25)	114.4(3)
C(11)-C(8)-C(9)	112.6(3)	C(26)-C(27)-C(28)	114.5(4)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 3- $\{[4-(\text{trans-4-n-Pentyl})\text{cyclohexyl}]-\text{phenyl}\}$ bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-tertbutylester 162a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	29(1)	32(1)	35(1)	6(1)	15(1)	3(1)
O(2)	38(1)	38(1)	59(2)	19(1)	21(1)	15(1)
C(1)	28(2)	27(2)	34(2)	6(1)	11(1)	3(1)
C(2)	27(1)	34(2)	29(2)	3(1)	8(1)	2(1)
C(3)	22(2)	46(2)	29(2)	-6(2)	2(1)	-1(1)
C(4)	31(2)	33(2)	45(2)	-3(2)	12(2)	1(1)
C(5)	28(2)	39(2)	45(2)	-12(2)	15(2)	-6(1)
C(6)	27(2)	27(2)	41(2)	-4(2)	9(1)	-3(1)
C(7)	29(2)	31(2)	36(2)	5(2)	10(1)	4(1)
C(8)	26(1)	32(2)	30(2)	2(1)	10(1)	-2(1)
C(9)	37(2)	40(2)	40(2)	-3(2)	13(2)	-2(2)
C(10)	46(2)	38(2)	49(2)	6(2)	18(2)	-3(2)
C(11)	31(2)	50(2)	46(2)	2(2)	7(2)	-7(2)
C(12)	22(1)	38(2)	38(2)	-7(2)	6(1)	-3(1)
C(13)	32(2)	41(2)	41(2)	-5(2)	8(2)	13(1)
C(14)	38(2)	27(2)	38(2)	3(2)	4(2)	4(1)
C(15)	25(1)	37(2)	30(2)	-4(1)	5(1)	-2(1)
C(16)	29(2)	32(2)	42(2)	-3(2)	14(1)	8(1)
C(17)	32(2)	25(2)	46(2)	0(2)	10(2)	1(1)
C(18)	31(2)	38(2)	34(2)	2(2)	11(1)	5(1)
C(19)	28(2)	48(2)	36(2)	-11(2)	11(2)	-8(1)
C(20)	35(2)	50(2)	32(2)	-5(2)	10(1)	2(2)
C(21)	31(2)	32(2)	41(2)	1(2)	10(1)	-3(1)
C(22)	44(2)	39(2)	51(2)	-5(2)	21(2)	-12(2)
C(23)	37(2)	37(2)	40(2)	-14(2)	14(2)	-8(1)
C(24)	42(2)	37(2)	50(2)	5(2)	23(2)	0(2)
C(25)	27(2)	41(2)	39(2)	-2(2)	9(1)	-1(1)
C(26)	35(2)	49(2)	42(2)	1(2)	16(2)	2(2)
C(27)	32(2)	68(3)	59(3)	-13(2)	18(2)	-6(2)
C(28)	42(2)	112(4)	60(3)	-22(3)	25(2)	-7(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 3- $\{[4-(\text{trans-4-n-Pentyl})\text{cyclohexyl}]\text{-phenyl}\}$ bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-tertbutylester 162a.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	5350(15)	8860(30)	10160(30)	45(9)
H(2)	5776(13)	7370(30)	12120(20)	24(7)
H(31)	6852(18)	7980(30)	11640(30)	56(11)
H(32)	6529(18)	8920(40)	10750(30)	72(12)
H(4)	6779(15)	5920(30)	10690(30)	46(9)
H(51)	5705(18)	7190(40)	9080(30)	65(12)
H(52)	5807(15)	5690(30)	9330(30)	46(10)
H(6)	5143(13)	5990(30)	10660(20)	26(7)
H(91)	3909(14)	9470(30)	12650(20)	33(8)
H(92)	4400(20)	8640(40)	13580(40)	93(15)
H(93)	3600(20)	8600(40)	13470(30)	71(12)
H(101)	4380(19)	6020(40)	13360(30)	62(12)
H(102)	3639(18)	6020(30)	13370(30)	57(11)
H(103)	3976(17)	5330(40)	12420(30)	64(11)
H(111)	2877(16)	7320(30)	11870(20)	40(9)
H(112)	3233(17)	6660(40)	10940(30)	56(10)
H(113)	3160(20)	8280(40)	11020(40)	84(14)
H(13)	6728(16)	9050(30)	9030(30)	46(9)
H(14)	7559(14)	9520(30)	7960(20)	41(9)
H(16)	8341(16)	5840(30)	8600(20)	42(9)
H(17)	7554(14)	5410(30)	9670(20)	30(8)
H(18)	8389(15)	8890(30)	7010(20)	41(9)
H(191)	8333(18)	6570(30)	6310(30)	51(10)
H(192)	8936(16)	6130(30)	7290(30)	42(9)
H(201)	9004(17)	8120(30)	5580(30)	59(11)
H(202)	9362(16)	6520(30)	5740(30)	50(10)
H(21)	10090(16)	7210(30)	7340(20)	42(9)
H(221)	9570(18)	9770(40)	7010(30)	70(12)
H(222)	10115(17)	9440(40)	7960(30)	57(11)
H(231)	9426(17)	7760(30)	8680(30)	58(11)
H(232)	9107(15)	9340(30)	8640(30)	50(10)
H(241)	10158(17)	8920(30)	5540(30)	53(10)
H(242)	10764(18)	9000(40)	6510(30)	65(12)
H(251)	10429(16)	6650(30)	5180(30)	38(8)
H(252)	11041(18)	6680(40)	6240(30)	64(11)
H(261)	11576(14)	8370(30)	5390(20)	25(7)
H(262)	10980(20)	8260(50)	4310(40)	104(17)
H(271)	11270(20)	6000(40)	4090(30)	81(14)
H(272)	11860(20)	6090(40)	5080(30)	76(13)
H(281)	12213(18)	6410(40)	3370(30)	58(12)
H(282)	12330(30)	7590(50)	4040(40)	120(20)
H(283)	11730(30)	7910(60)	3060(50)	150(20)

Table 6. Torsion angles [°] for 3-{[4-(*trans*-4-*n*-Pentyl)cyclohexyl]-phenyl}bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-tertbutylester 162a.

C(7)-C(1)-C(2)-C(6)	109.9(3)	C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.1(5)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-153.7(3)	C(4)-C(12)-C(13)-C(14)	179.2(3)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	96.4(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.6(5)
C(6)-C(2)-C(3)-C(4)	-22.1(3)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-87.0(3)	C(13)-C(14)-C(15)-C(18)	-177.9(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(12)	160.5(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.6(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	33.9(3)	C(18)-C(15)-C(16)-C(17)	176.4(3)
C(12)-C(4)-C(5)-C(6)	-160.7(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	1.2(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-33.2(3)	C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	-0.3(5)
C(3)-C(2)-C(6)-C(1)	-109.8(3)	C(4)-C(12)-C(17)-C(16)	179.4(3)
C(1)-C(2)-C(6)-C(5)	111.0(3)	C(16)-C(15)-C(18)-C(19)	40.5(4)
C(3)-C(2)-C(6)-C(5)	1.2(3)	C(14)-C(15)-C(18)-C(19)	-142.5(3)
C(7)-C(1)-C(6)-C(2)	-108.5(3)	C(16)-C(15)-C(18)-C(23)	-83.8(4)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	154.9(3)	C(14)-C(15)-C(18)-C(23)	93.2(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-96.5(3)	C(15)-C(18)-C(19)-C(20)	-179.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(2)	19.8(3)	C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	-54.7(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	85.1(3)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	54.6(4)
C(8)-O(1)-C(7)-O(2)	-0.1(4)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-52.7(4)
C(8)-O(1)-C(7)-C(1)	-179.8(2)	C(19)-C(20)-C(21)-C(24)	-177.4(3)
C(2)-C(1)-C(7)-O(2)	140.3(3)	C(24)-C(21)-C(22)-C(23)	179.1(3)
C(6)-C(1)-C(7)-O(2)	-150.0(3)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	53.9(4)
C(2)-C(1)-C(7)-O(1)	-40.0(4)	C(21)-C(22)-C(23)-C(18)	-57.2(4)
C(6)-C(1)-C(7)-O(1)	29.7(4)	C(15)-C(18)-C(23)-C(22)	-176.9(3)
C(7)-O(1)-C(8)-C(10)	178.9(3)	C(19)-C(18)-C(23)-C(22)	55.9(4)
C(7)-O(1)-C(8)-C(11)	61.2(3)	C(22)-C(21)-C(24)-C(25)	164.7(3)
C(7)-O(1)-C(8)-C(9)	-63.2(3)	C(20)-C(21)-C(24)-C(25)	-71.7(4)
C(3)-C(4)-C(12)-C(13)	-47.4(4)	C(21)-C(24)-C(25)-C(26)	177.4(3)
C(5)-C(4)-C(12)-C(13)	73.6(4)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	178.9(3)
C(3)-C(4)-C(12)-C(17)	132.9(3)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	176.2(4)
C(5)-C(4)-C(12)-C(17)	-106.1(3)		

4.3. *exo,exo*-3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-*tert*-butylester **162b**Table 1. Crystal data and structure refinement for *exo,exo*-3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexane-6-carboxylic acid-*tert*-butylester **162b**.Identification code: *exo,exo*-3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-*tert*-butylester **162b**

Empirical formula	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	312.32	
Temperature	120.0(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 5.7364(3) Å	α = 76.584(2)°.
	b = 11.0353(6) Å	β = 87.759(2)°.
	c = 12.8208(7) Å	γ = 87.674(2)°.
Volume	788.43(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.316 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.108 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	328	
Crystal size	0.36 x 0.21 x 0.16 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.90 to 30.17°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	8036	

Independent reflections	4178 [R(int) = 0.0295]
Completeness to $\theta = 30.17^\circ$	89.6 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9829 and 0.9621
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	4178 / 0 / 275
Goodness-of-fit on $F^2$	1.039
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.1096
R indices (all data)	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1191
Largest diff. peak and hole	0.347 and -0.207 e. $\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *exo,exo*-3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-*tert*-butylester 162b.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	2333(2)	2361(1)	6565(1)	23(1)
O(2)	-398(2)	1489(1)	5751(1)	20(1)
F(1)	1707(2)	6651(1)	-1049(1)	36(1)
F(2)	5487(2)	8088(1)	-1184(1)	38(1)
F(3)	8194(2)	7860(1)	535(1)	37(1)
C(1)	1812(2)	3045(1)	4675(1)	18(1)
C(2)	2693(2)	4342(1)	4618(1)	18(1)
C(3)	2372(2)	5300(1)	3570(1)	20(1)
C(4)	3218(2)	4623(1)	2683(1)	19(1)
C(5)	5132(2)	3683(1)	3226(1)	21(1)
C(6)	4380(2)	3347(1)	4406(1)	19(1)
C(7)	1310(2)	2277(1)	5774(1)	18(1)
C(8)	-1162(2)	547(1)	6723(1)	20(1)
C(9)	871(3)	-343(1)	7134(1)	31(1)
C(10)	-3014(2)	-118(1)	6270(1)	25(1)
C(11)	-2211(3)	1184(1)	7576(1)	25(1)
C(12)	3917(2)	5519(1)	1643(1)	19(1)
C(13)	2520(2)	5650(1)	752(1)	22(1)
C(14)	3063(2)	6514(1)	-185(1)	24(1)
C(15)	4965(3)	7254(1)	-265(1)	25(1)
C(16)	6347(2)	7120(1)	622(1)	24(1)
C(17)	5852(2)	6269(1)	1572(1)	22(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for *exo,exo*-3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexane-6-carboxylic acid *tert*-butylester **162b**.

O(1)-C(7)	1.215(2)	C(1)-C(6)	1.532(2)	C(8)-C(9)	1.522(2)
O(2)-C(7)	1.341(2)	C(2)-C(6)	1.499(2)	C(8)-C(11)	1.524(2)
O(2)-C(8)	1.490(1)	C(2)-C(3)	1.517(2)	C(12)-C(13)	1.397(2)
F(1)-C(14)	1.355(2)	C(3)-C(4)	1.552(2)	C(12)-C(17)	1.399(2)
F(2)-C(15)	1.347(1)	C(4)-C(12)	1.515(2)	C(13)-C(14)	1.384(2)
F(3)-C(16)	1.349(2)	C(4)-C(5)	1.549(2)	C(14)-C(15)	1.376(2)
C(1)-C(7)	1.490(2)	C(5)-C(6)	1.521(2)	C(15)-C(16)	1.388(2)
C(1)-C(2)	1.522(2)	C(8)-C(10)	1.521(2)	C(16)-C(17)	1.382(2)

C(7)-O(2)-C(8)	122.09(9)	O(2)-C(8)-C(9)	109.9(1)
C(7)-C(1)-C(2)	115.8(1)	C(10)-C(8)-C(9)	110.8(1)
C(7)-C(1)-C(6)	115.6(1)	O(2)-C(8)-C(11)	110.6(1)
C(2)-C(1)-C(6)	58.80(8)	C(10)-C(8)-C(11)	111.2(1)
C(6)-C(2)-C(3)	107.8(1)	C(9)-C(8)-C(11)	112.5(1)
C(6)-C(2)-C(1)	60.94(8)	C(13)-C(12)-C(17)	119.3(1)
C(3)-C(2)-C(1)	116.7(1)	C(13)-C(12)-C(4)	119.2(1)
C(2)-C(3)-C(4)	105.1(1)	C(17)-C(12)-C(4)	121.5(1)
C(12)-C(4)-C(5)	116.6(1)	C(14)-C(13)-C(12)	119.8(1)
C(12)-C(4)-C(3)	112.7(1)	F(1)-C(14)-C(15)	118.5(1)
C(5)-C(4)-C(3)	104.0(1)	F(1)-C(14)-C(13)	120.1(1)
C(6)-C(5)-C(4)	104.6(1)	C(15)-C(14)-C(13)	121.4(1)
C(2)-C(6)-C(5)	108.4(1)	F(2)-C(15)-C(14)	120.9(1)
C(2)-C(6)-C(1)	60.26(8)	F(2)-C(15)-C(16)	120.6(1)
C(5)-C(6)-C(1)	117.4(1)	C(14)-C(15)-C(16)	118.5(1)
O(1)-C(7)-O(2)	125.8(1)	F(3)-C(16)-C(17)	120.5(1)
O(1)-C(7)-C(1)	124.0(1)	F(3)-C(16)-C(15)	117.9(1)
O(2)-C(7)-C(1)	110.2(1)	C(17)-C(16)-C(15)	121.6(1)
O(2)-C(8)-C(10)	101.4(1)	C(16)-C(17)-C(12)	119.4(1)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *exo,exo*-3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexane-6-carboxylic acid *tert*-butylester **162b**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	23(1)	25(1)	20(1)	-1(1)	-2(1)	-5(1)
O(2)	21(1)	19(1)	18(1)	0(1)	1(1)	-6(1)
F(1)	43(1)	41(1)	20(1)	3(1)	-11(1)	-9(1)
F(2)	51(1)	34(1)	21(1)	7(1)	2(1)	-14(1)
F(3)	37(1)	38(1)	32(1)	0(1)	2(1)	-22(1)
C(1)	19(1)	17(1)	18(1)	-2(1)	0(1)	-4(1)
C(2)	21(1)	16(1)	16(1)	-3(1)	2(1)	-4(1)
C(3)	23(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(4)	22(1)	18(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	-5(1)
C(5)	23(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(6)	18(1)	19(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C(7)	17(1)	16(1)	20(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
C(8)	20(1)	17(1)	20(1)	2(1)	4(1)	-3(1)
C(9)	24(1)	24(1)	39(1)	6(1)	3(1)	2(1)
C(10)	25(1)	22(1)	28(1)	-5(1)	5(1)	-8(1)
C(11)	27(1)	25(1)	21(1)	-3(1)	4(1)	-5(1)
C(12)	22(1)	17(1)	17(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
C(13)	24(1)	21(1)	20(1)	-4(1)	0(1)	-4(1)
C(14)	30(1)	25(1)	16(1)	-2(1)	-3(1)	0(1)
C(15)	33(1)	20(1)	18(1)	0(1)	4(1)	-4(1)
C(16)	26(1)	22(1)	23(1)	-5(1)	4(1)	-8(1)
C(17)	23(1)	23(1)	19(1)	-4(1)	0(1)	-5(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *exo,exo*-3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexane-6-carboxylic acid *tert*-butylester **162b**.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	800(30)	2906(13)	4141(12)	16(3)
H(2)	2640(30)	4612(15)	5289(13)	23(4)
H(31)	3360(30)	6016(15)	3558(13)	24(4)
H(32)	710(30)	5613(16)	3477(13)	28(4)
H(4)	1890(30)	4140(15)	2517(13)	24(4)
H(51)	5330(30)	2961(15)	2900(13)	22(4)
H(52)	6670(30)	4118(16)	3167(14)	27(4)
H(6)	5500(30)	2953(15)	4919(13)	27(4)
H(91)	210(30)	-1012(18)	7715(15)	38(5)
H(92)	2040(30)	65(17)	7442(14)	31(4)
H(93)	1600(40)	-688(19)	6540(17)	48(6)
H(101)	-4310(30)	455(17)	5956(14)	31(4)
H(102)	-2340(30)	-486(16)	5696(15)	32(4)
H(103)	-3650(30)	-802(17)	6872(15)	37(5)
H(111)	-1040(30)	1660(17)	7852(15)	36(5)
H(112)	-3510(30)	1736(17)	7269(15)	36(5)
H(113)	-2820(30)	527(16)	8188(14)	29(4)
H(13)	1140(30)	5149(16)	781(14)	29(4)
H(17)	6860(30)	6246(16)	2163(14)	32(4)

Table 6. Torsion angles [°] for *exo,exo*-3-(3,4,5-Trifluorophenyl)bicyclo[3.1.0]hexane-6-carboxylic acid *tert*-butylester **162b**.

C(7)-C(1)-C(2)-C(6)	105.58(12)	C(7)-O(2)-C(8)-C(10)	-177.93(11)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-157.97(11)	C(7)-O(2)-C(8)-C(9)	-60.70(15)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	96.45(12)	C(7)-O(2)-C(8)-C(11)	64.07(14)
C(6)-C(2)-C(3)-C(4)	18.98(13)	C(5)-C(4)-C(12)-C(13)	129.95(13)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-46.85(14)	C(3)-C(4)-C(12)-C(13)	-109.90(13)
C(2)-C(3)-C(4)-C(12)	-157.80(10)	C(5)-C(4)-C(12)-C(17)	-53.81(16)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-30.58(12)	C(3)-C(4)-C(12)-C(17)	66.34(15)
C(12)-C(4)-C(5)-C(6)	155.35(11)	C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	0.09(19)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	30.63(12)	C(4)-C(12)-C(13)-C(14)	176.41(12)
C(3)-C(2)-C(6)-C(5)	0.36(14)	C(12)-C(13)-C(14)-F(1)	-179.57(12)
C(1)-C(2)-C(6)-C(5)	111.58(11)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.1(2)
C(3)-C(2)-C(6)-C(1)	-111.22(11)	F(1)-C(14)-C(15)-F(2)	-0.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(2)	-19.55(13)	C(13)-C(14)-C(15)-F(2)	179.57(12)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	45.82(14)	F(1)-C(14)-C(15)-C(16)	179.59(12)
C(7)-C(1)-C(6)-C(2)	-105.88(12)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.1(2)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	157.63(11)	F(2)-C(15)-C(16)-F(3)	0.9(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-96.49(12)	C(14)-C(15)-C(16)-F(3)	-179.42(12)
C(8)-O(2)-C(7)-O(1)	-3.62(19)	F(2)-C(15)-C(16)-C(17)	-179.80(12)
C(8)-O(2)-C(7)-C(1)	175.94(10)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.1(2)
C(2)-C(1)-C(7)-O(1)	-30.21(17)	F(3)-C(16)-C(17)-C(12)	179.61(12)
C(6)-C(1)-C(7)-O(1)	35.81(17)	C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	0.3(2)
C(2)-C(1)-C(7)-O(2)	150.22(11)	C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	-0.31(19)
C(6)-C(1)-C(7)-O(2)	-143.76(11)	C(4)-C(12)-C(17)-C(16)	-176.55(12)

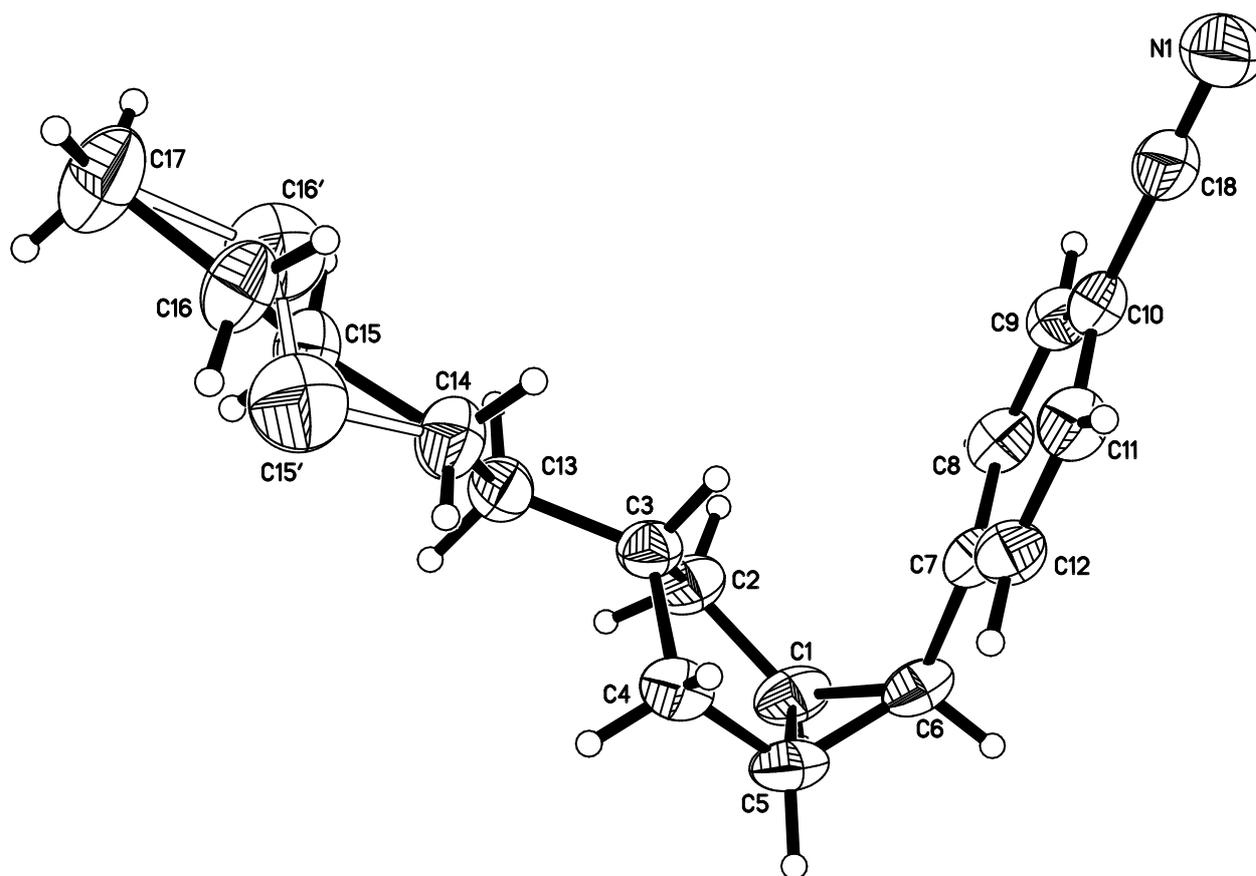
4.4. *endo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexan **155b**

Table 1. Crystal data and structure refinement for *endo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexan **155b**.

Identification code: *endo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexan **155b**

Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N	
Formula weight	253.37	
Temperature	100.0(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 6.0817(5) Å	α = 81.97(3)°.
	b = 8.5321(7) Å	β = 85.25(3)°.
	c = 15.048(3) Å	γ = 87.91(3)°.
Volume	770.29(18) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.092 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.063 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	276	
Crystal size	0.40 x 0.25 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.41 to 30.55°.	

Index ranges	-8<=h<=8, -12<=k<=11, -21<=l<=19
Reflections collected	6797
Independent reflections	4553 [R(int) = 0.0303]
Completeness to theta = 30.55°	96.1 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9876 and 0.9754
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4553 / 0 / 272
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.948
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0487, wR2 = 0.1249
R indices (all data)	R1 = 0.0893, wR2 = 0.1401
Largest diff. peak and hole	0.236 and -0.149 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *endo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexan **155b**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	13865(2)	6990(2)	4227(1)	68(1)
C(1)	7982(2)	-508(2)	3151(1)	56(1)
C(2)	10105(2)	-549(2)	2566(1)	54(1)
C(3)	10174(2)	1010(2)	1932(1)	47(1)
C(4)	7736(2)	1511(2)	1850(1)	55(1)
C(5)	6499(2)	754(2)	2703(1)	56(1)
C(6)	7341(2)	933(2)	3591(1)	51(1)
C(7)	8834(2)	2208(1)	3718(1)	43(1)
C(8)	10773(2)	1890(2)	4144(1)	48(1)
C(9)	12097(2)	3096(2)	4284(1)	50(1)
C(10)	11487(2)	4654(2)	3995(1)	45(1)
C(11)	9548(2)	4994(2)	3571(1)	50(1)
C(12)	8239(2)	3779(2)	3444(1)	48(1)
C(13)	11527(2)	899(2)	1049(1)	55(1)
C(14)	11733(3)	2443(2)	430(1)	64(1)
C(15)	13450(3)	2362(2)	-357(1)	57(1)
C(16)	13677(3)	3892(2)	-997(1)	68(1)
C(15')	12220(40)	3110(30)	-584(16)	97(6)
C(16')	14660(50)	2980(40)	-610(20)	106(7)
C(17)	15565(4)	3821(3)	-1702(2)	94(1)
C(18)	12825(2)	5943(2)	4132(1)	53(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for *endo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexan **155b**.

N(1)-C(18)	1.1446(17)	C(5)-C(6)	1.499(2)	C(11)-C(12)	1.3736(18)
C(1)-C(6)	1.501(2)	C(6)-C(7)	1.4845(17)	C(13)-C(14)	1.506(2)
C(1)-C(5)	1.502(2)	C(7)-C(8)	1.3889(17)	C(14)-C(15)	1.519(2)
C(1)-C(2)	1.5032(19)	C(7)-C(12)	1.3900(17)	C(14)-C(15')	1.56(2)
C(2)-C(3)	1.5250(18)	C(8)-C(9)	1.3783(18)	C(15)-C(16)	1.513(3)
C(3)-C(13)	1.5173(19)	C(9)-C(10)	1.3863(18)	C(16)-C(17)	1.503(3)
C(3)-C(4)	1.5380(18)	C(10)-C(11)	1.3898(18)	C(15')-C(16')	1.48(4)
C(4)-C(5)	1.508(2)	C(10)-C(18)	1.4387(18)	C(16')-C(17)	1.75(3)

C(6)-C(1)-C(5)	59.92(9)	C(9)-C(8)-C(7)	121.11(12)
C(6)-C(1)-C(2)	119.94(11)	C(8)-C(9)-C(10)	119.61(12)
C(5)-C(1)-C(2)	107.89(12)	C(9)-C(10)-C(11)	120.08(12)
C(1)-C(2)-C(3)	106.35(11)	C(9)-C(10)-C(18)	121.11(11)
C(13)-C(3)-C(2)	113.23(11)	C(11)-C(10)-C(18)	118.81(12)
C(13)-C(3)-C(4)	115.42(12)	C(12)-C(11)-C(10)	119.53(12)
C(2)-C(3)-C(4)	104.57(10)	C(11)-C(12)-C(7)	121.30(11)
C(5)-C(4)-C(3)	106.08(11)	C(14)-C(13)-C(3)	114.46(12)
C(6)-C(5)-C(1)	60.00(10)	C(13)-C(14)-C(15)	112.92(14)
C(6)-C(5)-C(4)	118.92(11)	C(13)-C(14)-C(15')	141.1(9)
C(1)-C(5)-C(4)	107.74(11)	C(15)-C(14)-C(15')	38.3(9)
C(7)-C(6)-C(5)	123.48(11)	C(16)-C(15)-C(14)	114.14(15)
C(7)-C(6)-C(1)	126.11(10)	C(17)-C(16)-C(15)	112.38(18)
C(5)-C(6)-C(1)	60.08(10)	C(16')-C(15')-C(14)	97.6(19)
C(8)-C(7)-C(12)	118.36(12)	C(15')-C(16')-C(17)	105(2)
C(8)-C(7)-C(6)	122.03(11)	C(16)-C(17)-C(16')	38.3(10)
C(12)-C(7)-C(6)	119.54(11)	N(1)-C(18)-C(10)	178.42(14)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *endo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexan **155b**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
N(1)	68(1)	77(1)	61(1)	-8(1)	-4(1)	-21(1)
C(1)	46(1)	41(1)	78(1)	1(1)	8(1)	-8(1)
C(2)	46(1)	44(1)	70(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
C(3)	43(1)	45(1)	53(1)	-7(1)	-2(1)	-7(1)
C(4)	49(1)	54(1)	62(1)	-9(1)	-12(1)	-4(1)
C(5)	33(1)	55(1)	79(1)	-8(1)	-1(1)	-10(1)
C(6)	38(1)	48(1)	63(1)	1(1)	10(1)	-4(1)
C(7)	39(1)	46(1)	42(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(8)	46(1)	48(1)	47(1)	4(1)	1(1)	6(1)
C(9)	43(1)	61(1)	44(1)	-2(1)	-3(1)	2(1)
C(10)	45(1)	54(1)	37(1)	-7(1)	6(1)	-5(1)
C(11)	53(1)	43(1)	52(1)	-4(1)	-2(1)	4(1)
C(12)	41(1)	49(1)	53(1)	-3(1)	-5(1)	4(1)
C(13)	57(1)	54(1)	54(1)	-13(1)	0(1)	-9(1)
C(14)	76(1)	61(1)	53(1)	-6(1)	5(1)	-3(1)
C(15)	66(1)	55(1)	47(1)	-4(1)	0(1)	2(1)
C(16)	75(1)	69(1)	53(1)	5(1)	8(1)	5(1)
C(17)	92(1)	112(2)	66(1)	11(1)	16(1)	12(1)
C(18)	52(1)	64(1)	41(1)	-7(1)	2(1)	-6(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *endo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexan **155b**.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	7420(20)	-1529(17)	3442(10)	69(4)
H(21)	11410(20)	-726(16)	2901(9)	58(4)
H(22)	10030(20)	-1431(18)	2182(10)	67(4)
H(3)	10810(20)	1831(15)	2223(8)	48(3)
H(41)	7480(20)	2651(19)	1760(10)	62(4)
H(42)	7240(20)	1142(17)	1338(10)	65(4)
H(5)	4990(20)	588(16)	2681(9)	57(4)
H(6)	6270(20)	731(15)	4090(9)	53(3)
H(8)	11220(20)	832(16)	4327(8)	49(3)
H(9)	13430(20)	2848(16)	4574(9)	61(4)
H(11)	9080(20)	6076(17)	3380(9)	62(4)
H(12)	6900(20)	3972(15)	3150(9)	52(3)
H(131)	10880(20)	87(17)	717(9)	64(4)
H(132)	13110(30)	509(18)	1171(10)	74(4)
H(141)	10310(20)	2936(16)	233(9)	57(4)
H(142)	12010(30)	3360(20)	773(11)	79(5)
H(151)	14970(30)	2050(20)	-134(12)	83(5)
H(152)	13080(30)	1500(20)	-691(13)	100(6)
H(161)	13740(30)	4760(30)	-646(15)	114(7)
H(162)	12180(40)	4150(30)	-1256(15)	121(7)
H(171)	16950(30)	3450(20)	-1418(13)	100(6)
H(172)	15210(40)	2880(30)	-2040(16)	130(9)
H(173)	15680(30)	4870(30)	-2090(15)	117(7)

Table 6. Torsion angles [°] for *endo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexan **155b**.

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-47.57(18)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.01(18)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	17.47(16)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.23(18)
C(1)-C(2)-C(3)-C(13)	-153.06(12)	C(8)-C(9)-C(10)-C(18)	179.82(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-26.60(15)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.33(18)
C(13)-C(3)-C(4)-C(5)	150.95(12)	C(18)-C(10)-C(11)-C(12)	-179.27(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	25.87(15)	C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-1.14(18)
C(2)-C(1)-C(5)-C(6)	-114.78(12)	C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	1.34(18)
C(6)-C(1)-C(5)-C(4)	113.67(12)	C(6)-C(7)-C(12)-C(11)	178.32(12)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	-1.10(15)	C(2)-C(3)-C(13)-C(14)	-176.68(13)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	49.45(16)	C(4)-C(3)-C(13)-C(14)	62.86(16)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	-15.53(15)	C(3)-C(13)-C(14)-C(15)	168.61(13)
C(1)-C(5)-C(6)-C(7)	115.77(13)	C(3)-C(13)-C(14)-C(15')	-157.7(14)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	21.00(19)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	179.36(16)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-94.76(14)	C(15')-C(14)-C(15)- C(16)	33.5(13)
C(5)-C(1)-C(6)-C(7)	-111.58(15)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	173.37(19)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-17.2(2)	C(13)-C(14)-C(15')- C(16')	-82.4(18)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	94.36(14)	C(15)-C(14)-C(15')- C(16')	-27.0(12)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-129.32(14)	C(14)-C(15')-C(16')- C(17)	-175.9(13)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-54.26(18)	C(15)-C(16)-C(17)- C(16')	-25.4(14)
C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	53.81(17)	C(15')-C(16')-C(17)- C(16)	27.7(12)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12)	128.87(14)	C(9)-C(10)-C(18)-N(1)	163(5)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.76(17)	C(11)-C(10)-C(18)-N(1)	-18(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-177.66(11)		

Table 7. Hydrogen bonds for *endo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexan **155b** [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(9)-H(9)...N(1)#1	0.953(14)	2.563(14)	3.451(2)	155.2(11)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-x+3,-y+1,-z+1$

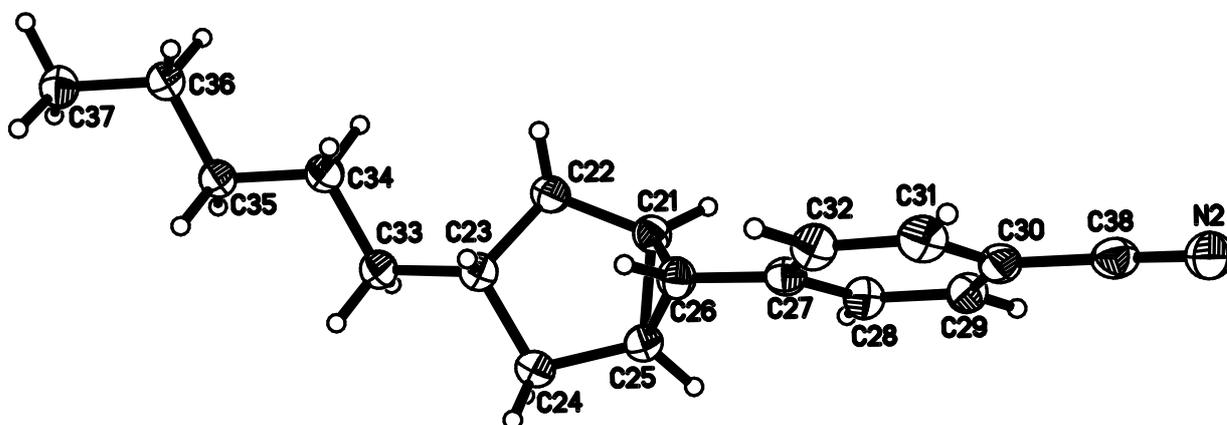
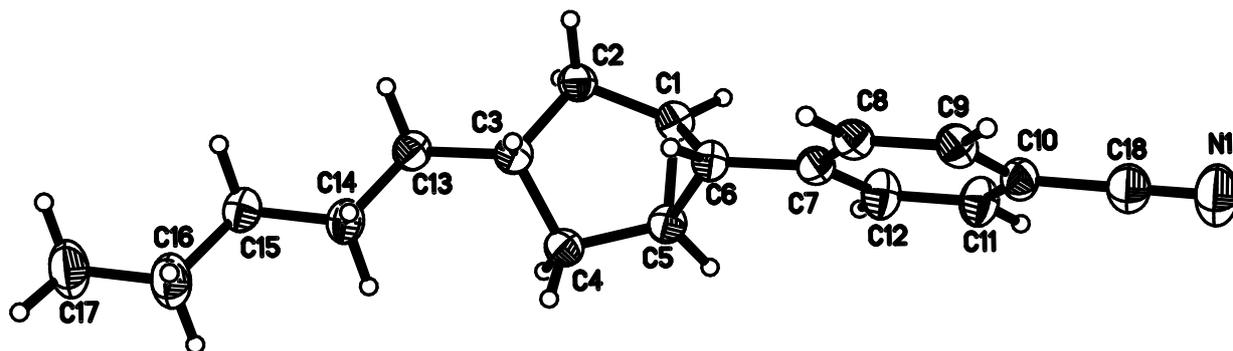
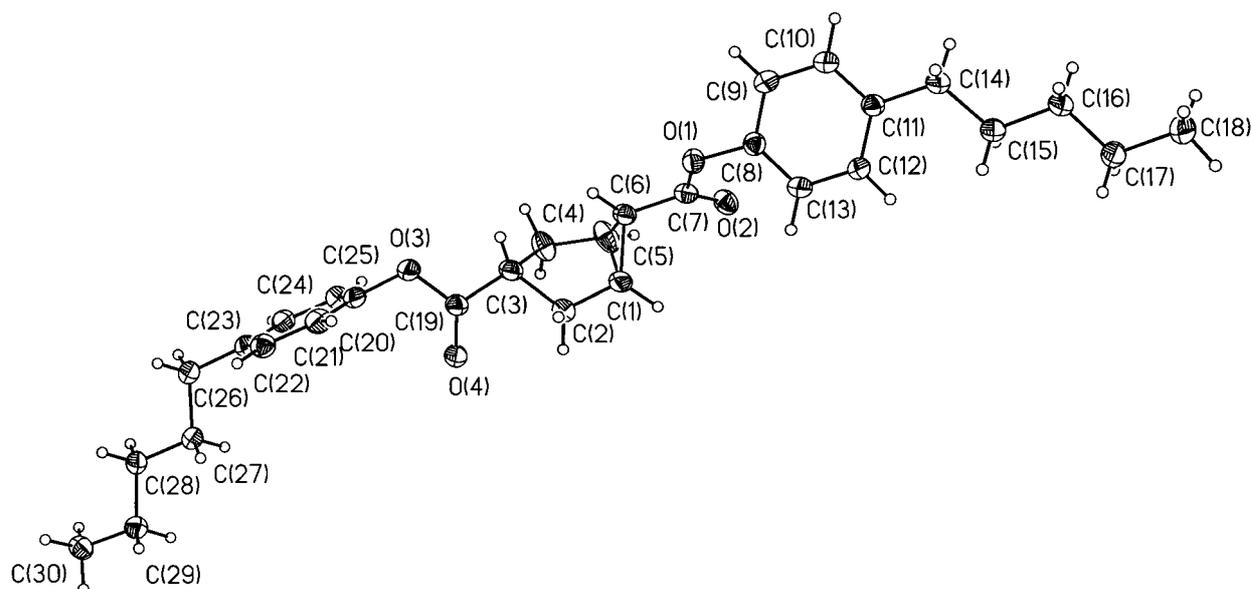
4.5 *exo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexan **155a**

Table 1. Crystal data and structure refinement for *exo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexane **155a**.

Identification code: *exo,exo*-6-(4-Cyanophenyl)-3-*n*-pentylbicyclo[3.1.0]hexane **155a**

Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N	
Formula weight	253.37	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.7909(4) Å	α = 104.734(1)°.
	b = 11.8250(5) Å	β = 103.126(1)°.
	c = 14.2577(6) Å	γ = 97.423(1)°.
Volume	1523.8(1) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.104 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.063 mm <sup>-1</sup>	

F(000)	552
Crystal size	0.40 x 0.24 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.53 to 30.00°.
Index ranges	-13<=h<=13, -13<=k<=16, -20<=l<=18
Reflections collected	13531
Independent reflections	8684 [R(int) = 0.0309]
Completeness to theta = 30.00°	97.7 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9937 and 0.9751
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8684 / 0 / 527
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.935
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1171
R indices (all data)	R1 = 0.0783, wR2 = 0.1300
Largest diff. peak and hole	0.313 and -0.190 e.Å <sup>-3</sup>

6. *exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*-pentylphenyl)ester **35a**

Identification code *exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*-pentylphenyl)ester **35a**

Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub>
Formula weight	494.60
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 28.7930(13) Å    alpha = 90 deg. b = 5.9710(5) Å    beta = 111.767(7) deg. c = 32.423(3) Å    gamma = 90 deg.
Volume	5176.8(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.269 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.087 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2128

Theta range for data collection 1.35 to 24.06 deg.  
 Index ranges -32 ≤ h ≤ 32, -6 ≤ k ≤ 6, -37 ≤ l ≤ 37  
 Reflections collected / unique 28013 / 4058 [R(int) = 0.0696]

Observed reflections 3028  
 [I > 2σ(I)]

Completeness to theta = 24.06 99.5%

Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4058 / 0 / 309
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.053
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1342
R indices (all data)	R1 = 0.0690, wR2 = 0.1421
Largest diff. peak and hole	0.587 and -0.373 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*-pentylphenyl)ester **35a**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^j$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
N(1)	7656(1)	-3652(1)	3409(1)	54(1)
C(1)	4547(1)	1162(1)	1159(1)	29(1)
C(2)	4114(1)	2357(1)	1222(1)	31(1)
C(3)	2538(1)	2162(1)	1247(1)	28(1)
C(4)	1938(1)	847(1)	627(1)	30(1)
C(5)	3194(1)	225(1)	788(1)	30(1)
C(6)	4113(1)	496(1)	1864(1)	28(1)
C(7)	4926(1)	-386(1)	2171(1)	28(1)
C(8)	5236(1)	-388(1)	3176(1)	29(1)
C(9)	5949(1)	-1220(1)	3496(1)	32(1)
C(10)	6367(1)	-2072(1)	2806(1)	33(1)
C(11)	6104(2)	-2067(1)	1805(1)	39(1)
C(12)	5395(2)	-1227(1)	1498(1)	37(1)
C(13)	1707(1)	3054(1)	898(1)	31(1)
C(14)	167(1)	2878(1)	964(1)	33(1)
C(15)	-614(1)	3849(1)	734(1)	34(1)
C(16)	-2138(2)	3691(2)	818(2)	53(1)
C(17)	-2912(2)	4652(2)	577(2)	59(1)
C(18)	7084(1)	-2957(1)	3137(1)	39(1)
N(2)	4049(1)	2154(1)	4442(1)	39(1)
C(21)	2349(1)	8074(1)	3612(1)	27(1)
C(22)	1628(1)	9134(1)	3788(1)	29(1)
C(23)	408(1)	8892(1)	2824(1)	30(1)
C(24)	957(2)	8141(1)	1986(1)	34(1)
C(25)	1946(1)	7460(1)	2498(1)	30(1)
C(26)	1391(1)	6835(1)	3187(1)	28(1)
C(27)	1987(1)	5825(1)	3431(1)	27(1)
C(28)	3388(1)	5691(1)	3428(1)	29(1)
C(29)	3939(1)	4763(1)	3693(1)	29(1)
C(30)	3086(1)	3944(1)	3979(1)	29(1)
C(31)	1693(1)	4064(1)	3993(1)	33(1)
C(32)	1150(1)	4989(1)	3713(1)	32(1)
C(33)	-81(1)	9998(1)	2623(1)	31(1)
C(34)	-610(1)	10727(1)	3464(1)	30(1)
C(35)	-1445(1)	11641(1)	3166(1)	28(1)
C(36)	-1919(1)	12388(1)	4029(1)	30(1)
C(37)	-2814(1)	13257(1)	3724(1)	35(1)
C(38)	3633(1)	2958(1)	4246(1)	32(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for *exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*-pentylphenyl)ester **35a**.

N(1)-C(18)	1.150(2)	C(10)-C(11)	1.394(2)	C(24)-C(25)	1.517(2)
C(1)-C(5)	1.505(2)	C(10)-C(18)	1.450(2)	C(25)-C(26)	1.522(2)
C(1)-C(2)	1.513(2)	C(11)-C(12)	1.386(2)	C(26)-C(27)	1.478(2)
C(1)-C(6)	1.524(2)	C(13)-C(14)	1.524(2)	C(27)-C(32)	1.398(2)
C(2)-C(3)	1.540(2)	C(14)-C(15)	1.522(2)	C(27)-C(28)	1.402(2)
C(3)-C(13)	1.525(2)	C(15)-C(16)	1.516(2)	C(28)-C(29)	1.382(2)
C(3)-C(4)	1.540(2)	C(16)-C(17)	1.512(2)	C(29)-C(30)	1.396(2)
C(4)-C(5)	1.515(2)	N(2)-C(38)	1.154(2)	C(30)-C(31)	1.393(2)
C(5)-C(6)	1.521(2)	C(21)-C(25)	1.504(2)	C(30)-C(38)	1.444(2)
C(6)-C(7)	1.484(2)	C(21)-C(22)	1.510(2)	C(31)-C(32)	1.384(2)
C(7)-C(12)	1.396(2)	C(21)-C(26)	1.527(2)	C(33)-C(34)	1.523(2)
C(7)-C(8)	1.397(2)	C(22)-C(23)	1.537(2)	C(34)-C(35)	1.523(2)
C(8)-C(9)	1.387(2)	C(23)-C(33)	1.521(2)	C(35)-C(36)	1.523(2)
C(9)-C(10)	1.391(2)	C(23)-C(24)	1.544(2)	C(36)-C(37)	1.517(2)

C(5)-C(1)-C(2)	107.33(10)	C(25)-C(21)-C(22)	108.29(10)
C(5)-C(1)-C(6)	60.30(8)	C(25)-C(21)-C(26)	60.31(8)
C(2)-C(1)-C(6)	116.96(10)	C(22)-C(21)-C(26)	117.54(10)
C(1)-C(2)-C(3)	105.63(10)	C(21)-C(22)-C(23)	105.28(10)
C(13)-C(3)-C(2)	114.49(10)	C(33)-C(23)-C(22)	114.93(10)
C(13)-C(3)-C(4)	115.09(9)	C(33)-C(23)-C(24)	114.77(10)
C(2)-C(3)-C(4)	103.74(10)	C(22)-C(23)-C(24)	104.22(10)
C(5)-C(4)-C(3)	105.21(9)	C(25)-C(24)-C(23)	105.46(10)
C(1)-C(5)-C(4)	107.97(10)	C(21)-C(25)-C(24)	107.40(10)
C(1)-C(5)-C(6)	60.45(8)	C(21)-C(25)-C(26)	60.58(8)
C(4)-C(5)-C(6)	117.09(10)	C(24)-C(25)-C(26)	116.63(10)
C(7)-C(6)-C(5)	120.55(10)	C(27)-C(26)-C(25)	120.85(10)
C(7)-C(6)-C(1)	120.92(10)	C(27)-C(26)-C(21)	117.95(9)
C(5)-C(6)-C(1)	59.25(8)	C(25)-C(26)-C(21)	59.10(8)
C(12)-C(7)-C(8)	117.99(11)	C(32)-C(27)-C(28)	118.03(11)
C(12)-C(7)-C(6)	123.09(11)	C(32)-C(27)-C(26)	119.28(10)
C(8)-C(7)-C(6)	118.92(11)	C(28)-C(27)-C(26)	122.64(10)
C(9)-C(8)-C(7)	121.29(12)	C(29)-C(28)-C(27)	121.61(11)
C(8)-C(9)-C(10)	119.67(12)	C(28)-C(29)-C(30)	119.30(11)
C(9)-C(10)-C(11)	120.01(11)	C(31)-C(30)-C(29)	120.06(11)
C(9)-C(10)-C(18)	119.63(12)	C(31)-C(30)-C(38)	119.72(11)
C(11)-C(10)-C(18)	120.36(12)	C(29)-C(30)-C(38)	120.21(11)
C(12)-C(11)-C(10)	119.56(12)	C(32)-C(31)-C(30)	119.98(11)
C(11)-C(12)-C(7)	121.42(12)	C(31)-C(32)-C(27)	121.01(11)
C(14)-C(13)-C(3)	113.85(10)	C(23)-C(33)-C(34)	113.71(10)
C(15)-C(14)-C(13)	114.07(11)	C(35)-C(34)-C(33)	114.00(10)
C(16)-C(15)-C(14)	114.27(11)	C(34)-C(35)-C(36)	113.10(10)
C(17)-C(16)-C(15)	113.93(13)	C(37)-C(36)-C(35)	113.40(10)
N(1)-C(18)-C(10)	179.35(16)	N(2)-C(38)-C(30)	178.52(13)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*-pentylphenyl)ester **35a**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
N(1)	51(1)	57(1)	74(1)	39(1)	25(1)	25(1)
C(1)	30(1)	34(1)	27(1)	12(1)	9(1)	8(1)
C(2)	31(1)	30(1)	30(1)	11(1)	5(1)	4(1)
C(3)	33(1)	30(1)	21(1)	7(1)	5(1)	7(1)
C(4)	30(1)	31(1)	25(1)	8(1)	4(1)	5(1)
C(5)	35(1)	30(1)	24(1)	6(1)	6(1)	8(1)
C(6)	32(1)	29(1)	23(1)	8(1)	8(1)	10(1)
C(7)	28(1)	29(1)	29(1)	10(1)	8(1)	5(1)
C(8)	27(1)	31(1)	29(1)	11(1)	9(1)	5(1)
C(9)	28(1)	38(1)	34(1)	18(1)	9(1)	6(1)
C(10)	28(1)	33(1)	43(1)	19(1)	12(1)	8(1)
C(11)	47(1)	38(1)	37(1)	11(1)	15(1)	18(1)
C(12)	47(1)	41(1)	29(1)	13(1)	13(1)	19(1)
C(13)	35(1)	30(1)	26(1)	10(1)	5(1)	8(1)
C(14)	38(1)	34(1)	33(1)	14(1)	11(1)	13(1)
C(15)	40(1)	33(1)	33(1)	11(1)	10(1)	13(1)
C(16)	47(1)	49(1)	81(1)	35(1)	27(1)	23(1)
C(17)	49(1)	55(1)	92(2)	37(1)	30(1)	28(1)
C(18)	35(1)	42(1)	51(1)	23(1)	18(1)	11(1)
N(2)	53(1)	31(1)	36(1)	11(1)	14(1)	9(1)
C(21)	26(1)	28(1)	26(1)	8(1)	5(1)	5(1)
C(22)	33(1)	29(1)	26(1)	8(1)	7(1)	7(1)
C(23)	31(1)	33(1)	27(1)	10(1)	9(1)	10(1)
C(24)	41(1)	38(1)	25(1)	10(1)	8(1)	15(1)
C(25)	33(1)	34(1)	26(1)	10(1)	11(1)	12(1)
C(26)	23(1)	28(1)	31(1)	9(1)	6(1)	5(1)
C(27)	27(1)	26(1)	24(1)	4(1)	4(1)	3(1)
C(28)	29(1)	28(1)	32(1)	10(1)	9(1)	4(1)
C(29)	30(1)	29(1)	29(1)	6(1)	7(1)	7(1)
C(30)	36(1)	23(1)	25(1)	4(1)	4(1)	4(1)
C(31)	34(1)	26(1)	34(1)	7(1)	7(1)	-3(1)
C(32)	27(1)	29(1)	35(1)	6(1)	5(1)	2(1)
C(33)	35(1)	35(1)	28(1)	13(1)	10(1)	14(1)
C(34)	33(1)	32(1)	28(1)	12(1)	10(1)	10(1)
C(35)	27(1)	30(1)	27(1)	9(1)	7(1)	7(1)
C(36)	29(1)	33(1)	28(1)	10(1)	7(1)	8(1)
C(37)	35(1)	36(1)	35(1)	8(1)	6(1)	12(1)
C(38)	39(1)	27(1)	27(1)	5(1)	9(1)	3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*-pentylphenyl)ester **35a**.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	5411(15)	995(11)	954(10)	35(4)
H(21)	4196(14)	2589(11)	592(10)	35(3)
H(22)	4720(14)	3016(12)	1804(10)	37(4)
H(31)	2510(13)	2255(11)	1966(10)	30(3)
H(41)	1589(14)	782(12)	-110(10)	38(4)
H(42)	1103(15)	480(12)	818(10)	37(4)
H(5)	3140(14)	-570(12)	336(10)	34(3)
H(6)	3761(13)	943(11)	2381(10)	26(3)
H(8)	4937(13)	201(11)	3654(10)	30(3)
H(9)	6135(15)	-1226(12)	4198(11)	39(4)
H(11)	6401(16)	-2675(14)	1299(12)	51(4)
H(12)	5241(15)	-1245(13)	782(12)	45(4)
H(131)	1732(14)	2988(12)	167(11)	40(4)
H(132)	2210(15)	3879(13)	1312(11)	40(4)
H(141)	-366(15)	2071(13)	494(11)	41(4)
H(142)	195(15)	2878(13)	1683(12)	47(4)
H(151)	-74(15)	4649(13)	1206(11)	46(4)
H(152)	-600(14)	3902(12)	64(11)	37(4)
H(161)	-2650(20)	2903(17)	357(14)	75(6)
H(162)	-2100(20)	3701(18)	1537(16)	89(7)
H(171)	-3870(20)	4589(15)	684(13)	70(5)
H(172)	-2990(20)	4642(17)	-119(15)	80(6)
H(173)	-2360(20)	5468(18)	1040(14)	77(6)
H(211)	3307(13)	8113(11)	4042(9)	28(3)
H(221)	2330(15)	9890(12)	3870(10)	39(4)
H(222)	1304(15)	9280(12)	4381(11)	41(4)
H(23)	-437(15)	8381(12)	2902(10)	38(4)
H(241)	164(16)	7624(13)	1437(11)	47(4)
H(242)	1532(15)	8655(12)	1693(11)	41(4)
H(25)	2652(14)	7112(11)	2181(10)	35(4)
H(26)	379(14)	6816(11)	3180(9)	32(3)
H(28)	3988(13)	6253(11)	3246(9)	28(3)
H(29)	4911(14)	4686(11)	3682(9)	30(3)
H(31)	1144(15)	3507(13)	4217(10)	40(4)
H(32)	172(15)	5098(12)	3729(10)	36(4)
H(331)	759(15)	10492(12)	2513(10)	40(4)
H(332)	-858(15)	9750(12)	1983(10)	39(4)
H(341)	230(14)	11129(11)	4065(10)	33(3)
H(342)	-1232(15)	10154(12)	3696(10)	40(4)
H(351)	-829(15)	12157(12)	2903(10)	37(4)
H(352)	-2297(14)	11220(12)	2589(10)	35(3)
H(361)	-1020(14)	12854(11)	4598(10)	35(3)
H(362)	-2468(15)	11831(12)	4307(10)	37(4)
H(371)	-3115(16)	13750(13)	4303(12)	51(4)
H(372)	-3715(16)	12814(13)	3186(12)	49(4)
H(373)	-2292(18)	13840(15)	3456(13)	63(5)

Table 6. Torsion angles [°] for *exo,exo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-3,6-dicarbonsäure-3,6-di(4-*n*-pentylphenyl)ester **35a**.

C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	19.39(12)	C(25)-C(21)-C(22)-C(23)	19.00(13)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-45.54(13)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-46.42(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(13)	-156.95(10)	C(21)-C(22)-C(23)-C(33)	-156.06(10)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-30.71(12)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-29.58(13)
C(13)-C(3)-C(4)-C(5)	156.33(10)	C(33)-C(23)-C(24)-C(25)	155.87(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	30.47(12)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	29.30(13)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	-0.14(13)	C(22)-C(21)-C(25)-C(24)	-0.59(13)
C(6)-C(1)-C(5)-C(4)	111.50(11)	C(26)-C(21)-C(25)-C(24)	111.25(11)
C(2)-C(1)-C(5)-C(6)	-111.64(11)	C(22)-C(21)-C(25)-C(26)	-111.85(11)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	-19.12(13)	C(23)-C(24)-C(25)-C(21)	-17.98(14)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	46.27(14)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	47.27(14)
C(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-110.07(12)	C(21)-C(25)-C(26)-C(27)	-106.19(12)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	153.72(11)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	157.99(11)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-96.22(12)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-95.82(12)
C(5)-C(1)-C(6)-C(7)	109.45(12)	C(25)-C(21)-C(26)-C(27)	111.04(12)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-155.12(11)	C(22)-C(21)-C(26)-C(27)	-152.64(11)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	95.42(11)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	96.32(12)
C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	26.95(18)	C(25)-C(26)-C(27)-C(32)	-155.18(11)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12)	-43.26(17)	C(21)-C(26)-C(27)-C(32)	135.93(11)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-152.60(11)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	27.27(17)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	137.18(12)	C(21)-C(26)-C(27)-C(28)	-41.62(16)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.87(17)	C(32)-C(27)-C(28)-C(29)	0.03(18)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	177.71(10)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	177.60(11)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.04(17)	C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.47(17)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	1.78(18)	C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	0.10(17)
C(8)-C(9)-C(10)-C(18)	-178.64(11)	C(28)-C(29)-C(30)-C(38)	179.12(11)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.5(2)	C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	0.71(18)
C(18)-C(10)-C(11)-C(12)	178.88(12)	C(38)-C(30)-C(31)-C(32)	-178.31(11)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-0.4(2)	C(30)-C(31)-C(32)-C(27)	-1.17(18)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	2.11(19)	C(28)-C(27)-C(32)-C(31)	0.79(18)
C(6)-C(7)-C(12)-C(11)	-177.45(12)	C(26)-C(27)-C(32)-C(31)	-176.87(11)
C(2)-C(3)-C(13)-C(14)	-177.84(11)	C(22)-C(23)-C(33)-C(34)	-58.84(15)
C(4)-C(3)-C(13)-C(14)	62.06(14)	C(24)-C(23)-C(33)-C(34)	-179.69(11)
C(3)-C(13)-C(14)-C(15)	173.26(10)	C(23)-C(33)-C(34)-C(35)	-165.23(10)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-178.86(13)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-178.02(11)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-179.32(16)	C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	-177.09(11)
C(9)-C(10)-C(18)-N(1)	-21(13)	C(31)-C(30)-C(38)-N(2)	63(5)
C(11)-C(10)-C(18)-N(1)	159(13)	C(29)-C(30)-C(38)-N(2)	-116(5)

## G. Literaturverzeichnis

---

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421-441.
- [2] O. Lehmann, *Z. Physik. Chem.*, **1889**, *4*, 462.
- [3] G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni and L. A. Barton, *Proc. IEEE.*, **1968**, *56*, 1162.
- [4] H. Budig, R. Paschke, S. Diele S, I. Letko, G. Pelzl , Bowl-shaped liquid crystals - new derivatives of cyclotrimeratrylene and calix[4]arene. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1355–1357.
- [5] G. Heppke, *On Banana Liquid Crystals Chirality by Achiral Molecules*, Workshop des SFB 335, TU Berlin, **1997**.
- [6] J. J. Wysocke, J. Adams W. Haas, *Phys. Rev. Lett.*, **1968**, *20*, 1024.
- [7] M. Schadt, W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *18*, 127–128.
- [8] H. Kelker, B. Scheuerle, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 903–904.
- [9] G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni, J. E. Goldmacher, *Liquid Crystals and Ordered Fluids* (Ed. J. F. Johnson, R. S. Porter), Plenum, New York, **1970**.
- [10] H. Kelker, B. Scheuerle, R. Hatz, W. Bartsch., *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 984–985; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1970**, *9*, 962–963.
- [11] H. J. Deutscher, F. Kuschel, H. Schubert, D. Demus, Patent DD105701, **1974**. D. Demus, H. J. Deutscher, F. Kuschel, H. Schubert, Patent DE2429093, **1975**.
- [12] G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, *Electon Lett.* **1973**, *9*, 130–131; G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1974**, 431– 432; G. W. Gray, *J. Phys. Paris* **1975**, *36*, C1 336–337; G. W. Gray, A. Mosley, *J. Chem. Soc. Perkin 2*, **1976**, 97–102 .
- [13] Cf. E. Jakeman, E. P. Raynes, *Phys. Lett.* **1972**, *39A*, 69.
- [14] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 103–103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 100–100; L. Pohl, R. Eidenschink, G. Krause, D. Erdmann, *Phys. Lett.* **1977**, *60A*, 421–423.
- [15] S. Sugimori, T. Kojima, T. Tsuji, Patent JP Sho 62-39136 T. Kojima, T. Tsuji, S. Sugimori, Patent JP Sho 63-46738.
- [16] Y. Goto, T. Ogawa, S. Sawada, S. Sugimori, *Mol. Liq. Cryst.* **1991**, *209*, 1.
- [17] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899–901.
- [18] K. Miyazawa, *Novel Liquid Crystalline Compounds With Cyclopropane Rings*, Dissertation, Universität Göttingen, **2000**.

- 
- [19] H. Michaelsen, *Auf dem Weg zu [n]Cyclotriangulanan: Neue spiroanellierte Cyclopropanderivate – Die Spiropentaneinheit als Flügelgruppe in flüssigkristallinen Verbindungen*, Dissertation, Universität Göttingen **1994**.
- [20] R. Langer, *Synthese flüssigkristalliner Substanzen mit zentraler Azabicyclo[3.1.0]hexaneinheit*, Diplomarbeit, Universität Göttingen, **2000**.
- [21] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, A. I. Savchenko in *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, Hrsg. I. Marek, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- [22] O. G. Kulinkovich, A. de Meijere, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2789–2834.
- [23] LiqCryst 4.3, LCI-PUBLISHER **1995 - 2003**, <http://www.lci-publisher.com>.
- [24] Jean-Rierre Deprés, Andrew E. Green, *Org. Synth.* **1998**, 195–200.
- [25] E. J. Grubbs, D. J. Lee, A. G. Bellettine, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4069–4071.
- [26] K. C. Murdock, R. B. Angier *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2395–2398.
- [27] L. H. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2118–2121.
- [28] N. E. Searle, *Org. Synth. Coll. Vol IV*, **1963**, 424–426.
- [29] A. J. Heuser, A. F. Noels, A. J. Anciaux, P. Teyssié, *Synth. Commun.* **1976**, 600–602.
- [30] Y. S. Hon, R. C. Chang, *Heterocycles*, **1991**, *32*, 1089–1099.
- [31] M. J. de Vos, A. Krief, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4282–4283.
- [32] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 556–557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522–523.
- [33] N. E. Neubert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *89*, 93–117.
- [34] D. Vedejs, N. S. Bennett, L. M. Conn, S. T. Diver, M. Gingras, S. Lin, P. A. Oliver, M. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7286–7288.
- [35] X. Creary, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1611–1618.
- [36] W. J. Seitz, M. M. Hossain, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7561–7764.
- [37] C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 7282–7292.
- [38] R. A. Moss, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2683.
- [39] G. L. Closs, J. J. Coyle, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3837.
- [40] R. A. Moss, J. R. Whittle, P. J. Friedenreich, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2220.
- [41] T. Hudlicky, D. B. Reddy, S. V. Govindan, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 3422–3428.
- [42] M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919–939.

- 
- [43] M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalysts for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley, New York, **1997**.
- [44] J. Koo, M. S. Fish, G. N. Walker, J. Blake, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, **1963**, 327–330.
- [45] M. P. Doyle et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5763–5775.
- [46] G. A. Olah, M. Arvanaghi, D. Vankar, G. K. Surya Prakash, *Synthesis* **1980**, 662–663.
- [47] L. Horner, H. Oediger, H. Hoffmann, *Liebigs Ann.* **1959**, 626, 26–34.
- [48] E. C. Taylor, A. McKillop, *Adv. Org. Chem.* **1970**, *7*, 1.
- [49] L. F. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, 2. Aufl, Thieme, Stuttgart **1991**, 60, C-6.
- [50] S. Winstein et al., *Tetrahedron Suppl.* **1966**, *8*, 621–645.
- [51] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4066–4068; A. C. Frisch, N. Shaika, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4218–4221.
- [52] K. Nicolaou, J. Li, G. Zenke, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 1977–2006.
- [53] Nenitzescu, Necsoiu, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3483.
- [54] J. Thomas, D. Clough, *J. Pharm. Pharmacol.* **1963**, *15*, 167–177.
- [55] J. J. Wolff, G. Frenkling, K. Harms, *Chem. Ber.* **1991**, 55–561.
- [56] I. Paterson, I. Fleming, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 993–994.
- [57] A. Alberola, B. Calvo, A. G. Ortega, M. Vincetne, S. G. Granda, J. F. Van de Maelen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 203–209.
- [58] C. C. Price, J. M. Judge, *Org. Synth. Coll. Vol. V*, **1973**, 255–258.
- [59] G. M. Rubottom, J. M. Gruber, R. Marrero, H. D. Juve jr., C. W. Kim, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 4940–4944; *Tetrahedron Lett.* **1978**, 993–994.
- [60] A. Alberola, B. Calvo, A. G. Ortega, M. Vincente, S. G. Granda, J. F. van der Maelen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, **1991**, 203–210.
- [61] J. Tsuji, T. Kazuhiro, I. Minami, I. Shimizu, *T. L.* **1984**, 4782–4786.
- [62] H. Praetorius, A. Vogts, Patent DE2036026, **1972**.
- [63] J. Nelson, E. Day, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **1920**, *117*, 1465–1474.
- [64] W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 574–578.
- [65] K. Burgess, W. A. van der Donk, M. B. Jarstfer, M. J. Ohlmeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6139–6144; T. Jaime, F. Camps, J. Coll, E. Enric, N. Pascual, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9809–9818; D. F. Shellhamer, A. A. Briggs, B. M. Miller, J. M. Prince, D. H. Scott, V. L. Heasley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* **1996**, *5*, 973–978.
- [66] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1975**, 1574–1585.

- 
- [67] T. W. Hanks, R. A. Ekeland, K. Emerson, R. D. Larsen, *Organometal.* **1987**, *6*, 28–32 ; F. F. Stewart, W. D. Neilson, R. E. Ekeland, R. D. Larsen, *Organometal.* **1993**, *12*, 4585–4589.
- [68] D. N. Kursanov, G. I. Bolestova, U. G. Ibatullin, E. A. Kuramshina, Z. N. Parnes, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Trans.)* **1985**, *21*, 2078–2085.
- [69] G. Wagner, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **1899**, *31*, 690; T. Kobayashi, Y. Uchiyama, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **2000**, 2731; B. M. Trost, T. Yasukata, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7162.
- [70] M. P. Doyle, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon Press, New York, **1995**, Vol. 12, Kap. 5.2.
- [71] E. Christopher, N. Sheppard, D. B. Powell, J. R. Norton, W. Fischer et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *7*, 3058–3062.
- [72] S. Arora, P. Binger, *Synth. Commun.* **1974**, 801–803; A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, N. S. Zafirov, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 502–505.
- [73] T. J. Hall, J. H. Hargis, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4185–4189.
- [74] E. A. Werner, *Chem. Ber.* **1919**, *115*, 1093–1102.
- [75] R. Moschel, W. Hudgins, A. Dipple, C. Robert, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4180–4185.
- [76] X. Creary, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *45*, 1611–1618.
- [77] P. Helquist in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4, (Hrsg: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon Press, Oxford, **1991**, pp. 951–995.
- [78] M. P. Doyle, C. S. Seterson, D. L. Parker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1334–1336.
- [79] H. M. L. Davies, B. D. Doan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3967; P. Bulugahapitiya, Y. Landais, L. Parra-Rapado, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1630; R. Buck, M. Doyle, M. Drysdale, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 731; H. M. L. Davies, T. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9075.
- [80] T. Tsuji, S. Nishida, *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Ed: Z. Pappoport), Wiley, New York, **1987**, Part 1, 307; D. S. Wulfman, G. Linstrumelle, C. F. Cooper, *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups* (Ed. S. Patai), Wiley, Chichester, **1978**, Part 2, p. 82.
- [81] S. M. McElvain, P. L. Weyna, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *83*, 2579–2588.
- [82] R. A. Moss, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2683–2685 .
- [83] G. L. Closs, J. J. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *31*, 2759–2765.

- 
- [84] J. E. Hodgkins, J. D. Woodyard, D. L. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4080–4085.
- [85] S. S. Hecht, A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6920–6925.
- [86] G. L. Closs, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4042–4053.
- [87] G. L. Closs, S. H. Goh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, **1972**, 2103–2108.
- [88] G. P. Sharnin, V. V. Nurgatin, V. M. Ginzberg, *Zh. Org. Khim.* **1979**, *15*, 1635.
- [89] H. Yanagawa, T. Kato, Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 2137–2140.
- [90] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339–345; H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1553–1565.
- [91] M. P. Doyle, L. C. Wang, K. L. Loh, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4087–4090.
- [92] K. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2661–2664; K. Ito, T. Katsuki, *Synlett* **1993**, 638–640; K. Ito, M. Yoshitake, T. Katsuki, *Chem. Lett.* **1995**, 1027–1028; K. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2661–2664; K. Ito, M. Yoshitake, T. Katsuki, *Heterocycles* **1996**, *42*, 305–317; K. Ito, M. Yoshitake, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 3905–3920.
- [93] M. G. Voronkov, E. N. Deryagina, G. M. Ivanova, *Zh. Prikl. Khim.* **1979**, *55*, 2625.
- [94] W. Kirmse, M. Kapps, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 994–1003.
- [95] A. J. Anciaux, A. J. Hubert, A. F. Noels, N. Petiniot, P. Teyssié, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 695–702.
- [96] M. K. Gadziev, *Prepr. Akad. Nauk. Gruz. SSR*, **1991**.
- [97] G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *137*, 76–253.
- [98] S. Dong, C. Tschierske, S. Diele, I. Wirth, *Chem. Commun.* **1998**, *23*, 2573–2574; S. Dong, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Mat. Chem.* **1999**, 661–672.
- [99] A. Rastegar, I. Musevic, M. Copic, T. Rasing, *Proc. Soc. Opt. Eng.* **1998**, *3318*, 118–121; A. Rastegar, T. Rasing, I. Musevic, G. Heppke, *Phys. Rev. E* **1999**, *60(6-A)*, 6788–6792.
- [100] M. E. Neubert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *89*, 93–117.
- [101] W. Maier, G. Meier, *Z. Naturforsch.* **1961**, *16a*, 262.
- [102] K. Nicolaou, J. Li, G. Zenke, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 1977–2006.

## Danksagungen

Für den wissenschaftlichen Unterricht an den Universitäten Saarbrücken und Göttingen danke ich den Herren Professoren und Privatdozenten U. Beifuß, R. Berger, E. Blasius, R. Brückner, Th. Eicher, W. Hack, L. Heck, G. F. Kahl, U. Klingebiel, H. Laatsch, K. Luther, J. Magull, A. de Meijere, A. Meller, H. W. Roesky, P. Schreiner, J. Schröder, M. Suhm, G. M. Sheldrick, L. F. Tietze, J. Troe, M. Veith, T. Wichert.

Herrn Dr. Remberg, Herrn Dr. H. Frauendorf und Frau G. Udvarnoki danke ich für die Aufnahmen der Massenspektren und ihr freundliches Interesse an diesbezüglichen Problemen. F. Hambloch danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn O. Senge danke ich für die Hilfe bei HPLC-Trennungen.

Herrn Prof. Dr. J. Magull und Herrn Dr. D. S. Yufit danke ich für die Durchführung der Röntgen-Strukturanalysen.

Ich bedanke mich bei meinen Laborkollegen Dr. Christian Funke, Dr. Markus Kordes, M. Maywald, Dr. A. Savchenko, H. W. Sünemann, T. Voigt und Dr. Craig Williams für das nette Miteinander im Labor 302.

Für viele Diskussionen über chemische Probleme und das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Dr. S. I. Kozhushkov, Dr. A. Leonov, M. Schelper und G. D. Tebben.

Der Firma ICN Biomedicals GmbH danke ich für meine vierjährige Anstellung, die Einräumung freier Arbeitszeiten sowie die Ermöglichung vieler Fortbildungen.

S. Beußhausen, C. Rauch und G. Keil-Knepel sei für ihre stete Hilfsbereitschaft herzlich gedankt.

Ich bedanke mich besonders bei meinen Eltern für ihr Verständnis und ihre Unterstützung, ohne die dieses Studium nicht möglich gewesen wäre und bei Nadine Lippert für viele schöne Stunden in den vergangenen drei Jahren.

## Lebenslauf

Am 23. Januar 1971 wurde ich als zweites Kind des Schreiners Ludwig Langer und seiner Ehefrau Elfriede Langer, geb. Funschler in Püttlingen/Saar geboren.

Im Herbst 1977 erfolgte die Einschulung in die Grundschule Altenkessel. Ich besuchte von 1981 bis 1983 das staatliche Marie-Luise-Kaschnitz-Gymnasium und bestand das Abitur 1991 am staatlichen humanistischen Ludwigsgymnasium in Saarbrücken.

Ich absolvierte meinen Zivildienst von 1991 bis 1992 bei der Arbeiterwohlfahrt in Saarbrücken.

Im Wintersemester 1992 nahm ich in Saarbrücken das Studium der Chemie auf, setzte es 1994 in Göttingen fort, wo ich von September 1999 bis Mai 2000 unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. A. de Meijere mit dem Thema „Synthese flüssigkristalliner Substanzen mit zentraler Azabicyclo[3.1.0]hexaneinheit“ meine Diplomarbeit anfertigte, und den akademischen Grad „Dipl.-Chem“ erhielt.


Ich begann im Mai 2000 im Arbeitskreis von A. de Meijere in Kooperation mit Chisso Petrochemicals Co. die Arbeit an der Entwicklung der Bicyclo[3.1.0]hexane, deren Erfolge unter der japanischen Patentnummer 2002-59289 veröffentlicht wurden.

In der Zeit von Oktober 2000 bis Januar 2003 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Göttingen beschäftigt, wo ich Studenten der Chemie und der Biologie betreute, zuletzt als leitender Assistent.


Seit Mai 1999 bin ich bei der Firma ICN Biomedicals GmbH für die Erstellung von Produktinformationen entsprechend dem Chemikaliengesetz, dem Arzneimittelgesetz, dem Grundstoffüberwachungsgesetz, und der Transportinformationen gemäß ADR/RID in einer Teilzeitbeschäftigung angestellt.

Von April bis Juni 2002 nahm ich mit Erfolg an dem Kurs zur allgemeinen Pharmakologie und Toxikologie der Medizinischen Fakultät der Universität Göttingen teil.

## Substanzklassen



## wichtige Intermediate



## Zielprodukte

