

**Synthetisch interessante Transformationen von
Ring-anellierten (E,Z,E) -1,3,5-Hexatrienen**

Dissertation

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

vorgelegt von

Regina von Essen

aus Delmenhorst

Göttingen 2004

D7

Referent: Prof. Dr. A. de Meijere

Korreferent: Prof. Dr. A. Zeeck

Tag der mündlichen Prüfung: 01. Juli 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2001 bis Februar 2004 am Institut für Organische und Biomolekulare Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. de Meijere angefertigt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. de Meijere, danke ich herzlich für die Überlassung des Themas, die hilfreichen Diskussionen und die Unterstützung für diese Arbeit.

Meiner Familie.

A.	Einleitung	1
B.	Hauptteil	11
1.	Synthese von 1,2-Dibromcycloalkenen	11
2.	Darstellung von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen durch zweifache Heck-Kupplung von Acrylaten an 1,2-Dibromcycloalkene	13
2.1.	Mechanismus der Heck-Reaktion	13
2.2.	Kupplungen an 1,2-Dibromcyclopenten und -hexen	15
2.3.	Kupplungen an 1,2-Dibromcyclohepten	16
2.4.	Kupplungen an (<i>E</i>)-1,2-Dibromcycloocten.....	19
2.5.	Versuche zum Palladium-katalysierten Brom-Chlor-Austausch	21
3.	Reduktion von 1,6-Dialkoxycarbonyl-substituierten Hexatrienen zu den entsprechenden Diol-Verbindungen	22
4.	Thermische 6π -Elektrocyclisierungen von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen	24
4.1.	Vorüberlegungen und bisherige Ergebnisse	24
4.2.	Elektrocyclisierungen von 1,6-Dialkoxycarbonyl-substituierten Hexatrienen	27
4.3.	Elektrocyclisierungen von 1,6-Dihydroxymethyl-substituierten Hexatrienen	29
5.	Phototransformationen von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen und Folgereaktionen der Produkte	31
5.1.	Vorüberlegungen und Konformationsanalyse von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen	31
5.2.	Bisherige Ergebnisse der Phototransformation von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen.....	35
5.3.	Phototransformationen von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen	38
5.4.	Folgereaktionen der Photoreaktionsprodukte	44
5.4.1.	Transformation der Esterfunktion	44
5.4.2.	Spaltung der Acetaleinheit mittels Lewis-Säuren	45
5.5.	Darstellung und Phototransformation eines benzanellierten (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5- Hexatriens	48
6.	Diels-Alder-Reaktionen	51
6.1.	Diels-Alder-Reaktionen an Ring-anellierte Cyclohexadiene.....	51

6.1.1.	Thermische Diels-Alder-Reaktionen	52
6.1.2.	Diels-Alder-Reaktionen unter hohem Druck	56
6.1.3.	6 π -Elektrocyclisierung von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen und anschließende Diels-Alder-Reaktion als Eintopfreaktion	60
6.2.	Diels-Alder-Reaktionen an (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen	67
7.	Epoxidierung von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen	69
8.	Epoxid-Öffnungen	72
8.1.	Palladium-katalysierte, reduktive Öffnungen der Epoxide zu Alkoholen	72
8.1.1.	Mechanismus und bisherige Ergebnisse	72
8.1.2.	Palladium-katalysierte Öffnungen von Siebenring-anellierten Epoxiden.....	76
8.1.3.	Palladium-katalysierte Öffnung eines unsymmetrisch substituierten Epoxids.....	79
8.2.	Methylierende Epoxid-Öffnungen	81
8.2.1.	Methylierende Öffnungen von Dialkoxycarbonyl-substituierten Epoxiden	81
8.2.2.	Methylierende Epoxid-Öffnungen von (<i>E,E</i>)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo- [3.1.0]hexan	83
8.2.2.1.	Weiterreaktion des umgelagerten Produktes.....	85
9.	Oxy-Cope-Umlagerungen	87
9.1.	Anionische Oxy-Cope-Umlagerungen.....	87
9.1.1.	Zusammenfassung und mechanistische Überlegungen vorheriger Arbeiten.....	87
9.1.2.	Neue Umlagerungen von Alkoxycarbonyl-substituierten Dialkenylcyclo- alkanolen	92
9.2.	Thermische Oxy-Cope-Umlagerungen	97
C.	Experimenteller Teil	101
1.	Allgemeines	101
2.	Darstellung der Verbindungen	104
2.1.	Versuch der Darstellung von (<i>Z</i>)-1,2-Dibromcycloocten	104
2.2.	Darstellung von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen durch zweifache Heck-Kupplung von Acrylaten an 1,2-Dibromcycloalkene	105
2.2.1.	Versuche zum Palladium-katalysierten Brom-Chlor-Austausch	113

2.3.	Reduktion von 1,6-Dialkoxycarbonyl-substituierten (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen zu den entsprechenden Diol-Verbindungen	114
2.4.	Thermische 6π -Elektrocyclisierungen von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen	117
2.4.1.	Elektrocyclisierungen von 1,6-Dialkoxycarbonyl-substituierten Hexatrienen	117
2.4.2.	6π -Elektrocyclisierung der Diol-Verbindungen.....	122
2.5.	Photoreaktionen von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen und Folgereaktionen der Produkte	124
2.5.1.	Phototransformationen von Hexatrienen	124
2.5.1.1.	Transformation der Esterfunktion.....	129
2.5.2.	Versuche zur Spaltung der Acetaleinheit mittels Lewis-Säuren.....	131
2.5.3.	Darstellung und Phototransformation eines benzannelierten (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatriens	135
2.6.	Diels-Alder-Reaktionen	138
2.6.1.	Diels-Alder-Reaktionen an Ring-anellierte Cyclohexadiene.....	138
2.6.1.1.	Thermische Diels-Alder-Reaktionen	139
2.6.1.2.	Diels-Alder-Reaktionen unter hohem Druck	142
2.6.1.3.	6π -Elektrocyclisierung und anschließende Diels-Alder-Reaktion als Eintopfreaktion von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen.....	147
2.6.2.	Diels-Alder-Reaktionen an (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatriene	154
2.7.	Epoxidierung von (<i>E,Z,E</i>)-1,3,5-Hexatrienen.....	156
2.8.	Epoxid-Öffnungen	158
2.8.1.	Palladium-katalysierte reduktive Epoxid-Öffnungen der Epoxide zu Alkoholen ...	158
2.8.2.	Methylierende Epoxid-Öffnungen	162
2.8.2.1.	Methylierende Öffnung von Di(alkoxycarbonylphenyl)-substituierten Epoxiden	162
2.8.2.2.	Methylierende Epoxid-Öffnung von (<i>E,E</i>)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan.....	165
2.9.	Oxy-Cope-Umlagerungen.....	170
2.9.1.	Anionische Oxy-Cope-Umlagerungen.....	170

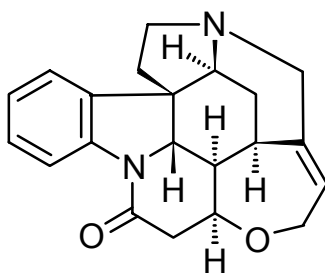
2.9.2.	Thermische Oxy-Cope-Umlagerungen	176
D.	Zusammenfassung	179
E.	Literatur und Anmerkungen	186
F.	Spektrenanhang	196
G.	Röntgenographische Daten	228
1.	Röntgenographische Daten für (1 <i>R</i> *,8 <i>R</i> *,9 <i>R</i> *)-9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0 ^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonitril (19j)	228
2.	Röntgenographische Daten für (1 <i>S</i> *,9 <i>R</i> *,10 <i>R</i> *,11 <i>R</i> *)-Benzotricyclo-[5.4.0.0 ^{1,10}]undeca-2,7-dien-9,11-dicarbon säuredimethylester (97)	232
3.	Röntgenographische Daten für 10,12-Dioxo-11-phenyl-11-azatetracyclo-[6.5.2.0 ^{2,7.0^{9,13}}]pentadec-2(7)-en-14,15-dicarbon säuredimethylester (111a)	237
4.	Röntgenographische Daten für (2 <i>R</i> *,9 <i>S</i> *)-9-[(<i>E</i>)-2'-Methoxycarbonylethenyl]-11,13-dioxo-12-phenyl-1,10,12-triaza[8.3.0.0 ^{4,9}]tricyclotridec-3-en-2-carbonsäuremethylester (121a)	242
5.	Röntgenographische Daten für 4-Methyl-9-oxocyclodec-(<i>E</i>)-3-en-trans-1,2-dicarbon säuredimethylester [(<i>E</i>)-trans-151a]	247

A. Einleitung

Schon seit alters her spielte die Naturstoffchemie im Leben der Menschen eine wichtige Rolle. Bereits in der Steinzeit wurden Tropane aus Tollkirschen zur Herstellung von Pfeilgiften verwendet und um 2700 v. Chr. wurde von den Chinesen die Wirkung von gepulverten Krötenhautextrakten geschätzt. Auf das letzte Viertel des 16. Jahrhunderts v. Chr. wurde der „Papyrus Ebers“ datiert, der das älteste bekannte „Buch“ darstellt. Hierbei handelt es sich um eine Art Rezeptsammlung aus dem Alten Ägypten, in der Heilmittel gegen die unterschiedlichsten Arten von Beschwerden aufgeführt sind. Unter anderem lieferte schon dieses Werk einen Beitrag über Herzgiftglycoside.

Es dauerte jedoch sehr lange bis die ersten Naturstoffe aus pflanzlichem oder tierischem Material rein isoliert werden konnten. Vor allem ihre hohe biologische Potenz regte Wissenschaftler immer wieder dazu an, sie zu isolieren und auf ihre Wirkmechanismen hin zu untersuchen. Nicht zuletzt durch ihre große chemische Diversität und Komplexität stellen die Naturstoffe heute viele synthetisch arbeitende Organische Chemiker vor die Herausforderung, immer neue Wege zu finden, um schon lange bekannte oder neu isolierte Naturstoffe auf „künstlichem“ Wege darzustellen.

Als Beispiel für den mühsamen Weg von der Isolierung über die Strukturaufklärung bis hin zur ersten erfolgreichen Totalsynthese sei hier das Strychnos-Alkaloid Strychnin (**1**) vorgestellt, dessen erste Totalsynthese sich nunmehr zum fünfzigsten Mal jährt. Strychnin (**1**) wurde 1818 von PELLETIER und CAVENTOU als einer der ersten Naturstoffe überhaupt in Reinform isoliert.^[1] Die Strukturaufklärung des mit 24 Gerüstatomen zwar recht kleinen, doch mit sechs benachbarten Stereozentren ausgestatteten Heptacyclus zog sich dann über mehr als ein Jahrhundert hin bis ROBINSON et al. und WOODWARD et al. 1946 bzw. 1947 unabhängig voneinander die richtige Konstitutionsformel präsentieren konnten.^[2] Der Abschluss der Strukturaufklärung des Strychnins war schließlich WOODWARD vorbehalten, der 1954 die erste Totalsynthese des Alkaloids veröffentlichte.^[3] Diese Pionierleistung umfasste 28 Syntheseschritte. Es dauerte danach allerdings fast 40 Jahre, bis die nächsten Totalsynthesen für dieses anspruchsvolle Molekül veröffentlicht wurden.^[4] Darunter war auch die erste enantioselektive Synthese von OVERMAN et al.^[5a,b] Schließlich sei noch die kürzlich von MORI vorgestellte Synthese erwähnt, bei der eindrucksvoll gezeigt wurde, wie wichtig Palladium-katalysierte und -medierte Transformationen in der Organischen Synthese geworden sind. Nicht weniger als ein Drittel der Syntheseschritte sind hier Palladium-katalysierte Reaktionen.^[5c]

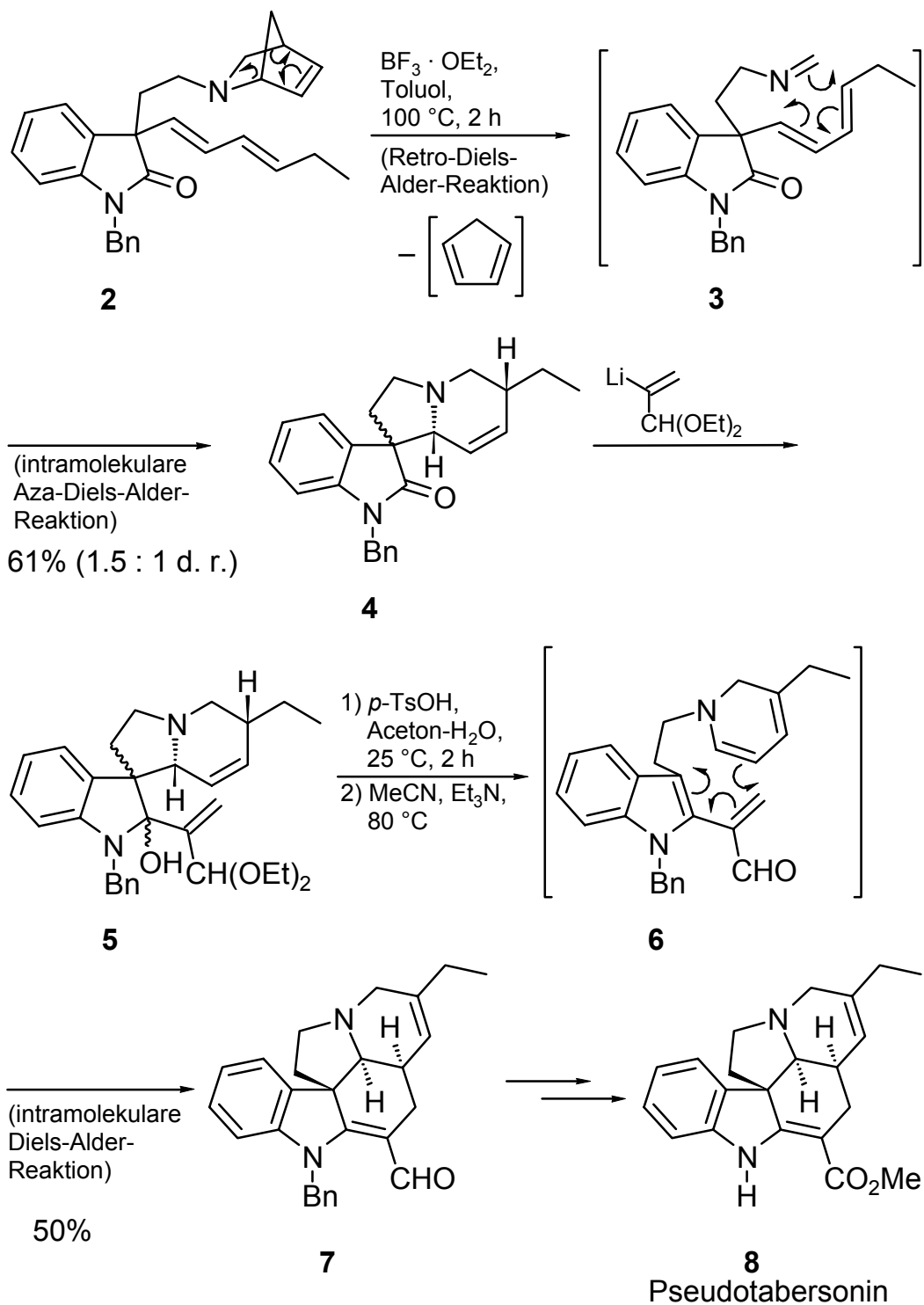


1
(-)-Strychnin

Die Kunst der an Totalsynthesen von Naturstoffen arbeitenden Chemiker liegt also nicht nur darin, überhaupt eine solche durchzuführen, sondern auch aufzuzeigen, dass man auf den verschiedensten Wegen zum Ziel gelangen kann. So werden immer wieder neu entwickelte Methoden in der Synthese von Naturstoffen angewandt, um ihre Effizienz gegenüber bewährten Verfahren unter Beweis zu stellen.

ROBERT BURNS WOODWARD, der soeben als „Vater“ des synthetischen Strychnins vorgestellt wurde und der noch vielen anderen Naturstoffen zu dieser Art „künstlicher Geburt“ verholfen hat, beschäftigte sich jedoch nicht nur mit der praktischen Chemie, er legte auch zusammen mit seinem Schüler ROALD HOFFMANN entscheidende theoretische Grundsteine zum Verständnis des Ablaufes von Reaktionen. Ein 1969 von ihnen publizierter Aufsatz über die „Erhaltung der Orbitalsymmetrie“ fasst die Grundlagen für die theoretische Behandlung aller Synchronreaktionen zusammen.^[6] Die daraus abgeleiteten Woodward-Hoffmann-Regeln sind auf praktisch alle konzertiert ablaufenden Reaktionen anwendbar und lassen eine Vorhersage für den stereochemischen Verlauf dieser Reaktionen zu. Als Anwendungsbeispiele seien mit der 6π -Elektrocyclisierung, der Cope- und Oxy-Cope-Umlagerung, der En-Reaktion und der Diels-Alder-Reaktion nur die Reaktionen genannt, die im Hauptteil dieser Arbeit wieder zu finden sind.

Vor allem die Diels-Alder-Reaktion hat sich zu einem wichtigen Werkzeug in der Organischen Synthese entwickelt. Seit ihrer Entdeckung im Jahre 1928^[7] wurde sie sehr gut erforscht, so dass es mittlerweile viele Varianten gibt. Als Beispiel für die vielseitige Einsetzbarkeit der Diels-Alder-Reaktion soll hier GRIECOS Totalsynthese von Pseudotabersonin (**8**) vorgestellt werden, in der die Diels-Alder-Reaktion dreimal in unterschiedlichen Varianten zum Einsatz kommt (Schema 1).^[8]

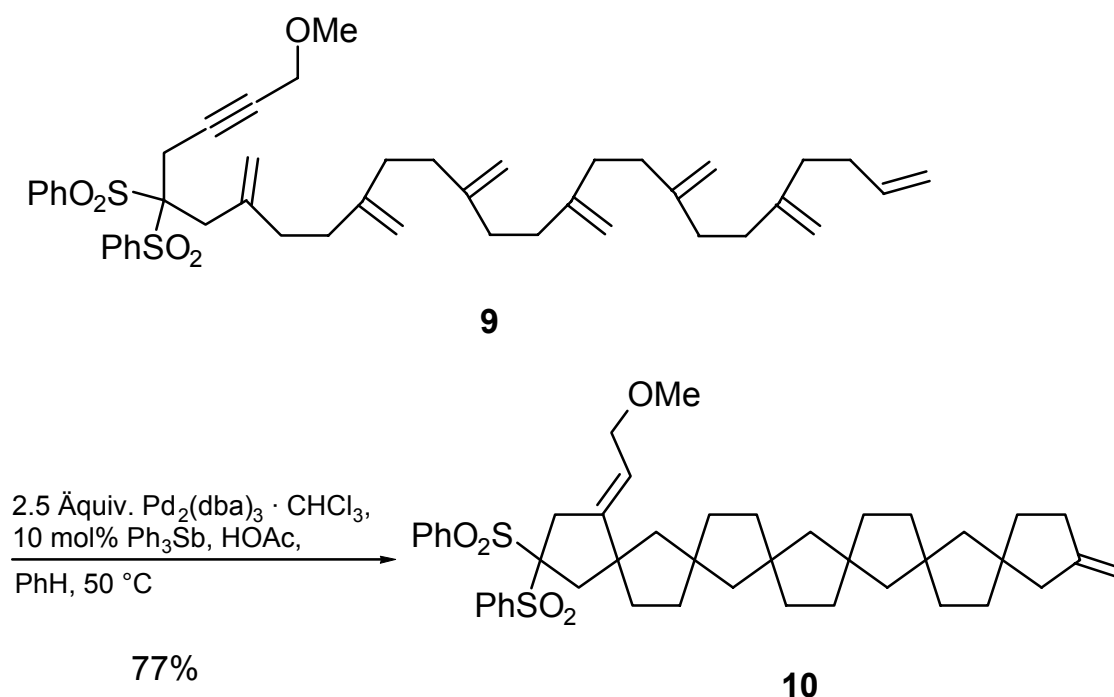


Schema 1. Totalsynthese von Pseudotabersonin (**8**) nach GRIECO.[8]

Dabei handelt es sich zunächst um eine Retro-Diels-Alder-Reaktion der Zwischenstufe **2**, durch die *in situ* ein Imino-Dienophil in Nachbarschaft eines 1,3-Diens freigesetzt wird, so dass sich sogleich eine intramolekulare Aza-Diels-Alder-Reaktion zu der Verbindung **4** anschließt. In einem folgenden Syntheseschritt wird das wiederum *in situ* erhaltene Derivat **6**

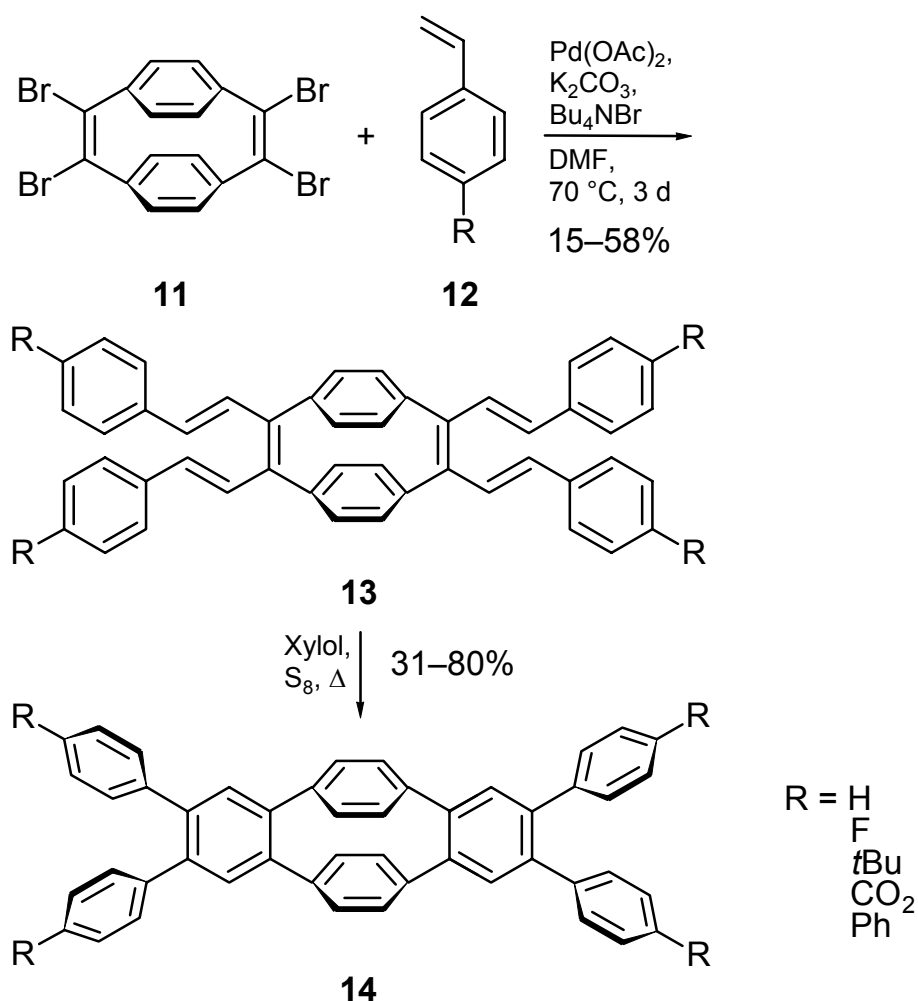
durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion in die Verbindung **7** überführt, die in wenigen Transformationen in das Zielmolekül **8** umgewandelt werden konnte.

Bei der im eben genannten Beispiel vorgestellten Retro-Diels-Alder-Reaktion und der sich anschließenden intramolekularen Aza-Diels-Alder-Reaktion handelt es sich um eine sequenzielle Transformation, bei der das Intermediat nicht isoliert werden kann. Solche, auch als Domino-Reaktionen^[9] bezeichneten Prozesse, werden in der heutigen Zeit immer wichtiger, da sie die Effizienz einer Synthese bedeutend erhöhen können. Auch und gerade in der Organometall-Chemie sind solche Eintopf-Prozesse von hoher Wichtigkeit. Man kann hier eine große Anzahl von einfachen Reaktionsschritten unter gleichzeitiger Minimierung der anfallenden Abfallmengen durchführen. TROST prägte dafür den Begriff der Atomökonomie^[10] und lieferte gleichzeitig mit der in Schema 2 vorgestellten so genannten „Zipper-Reaktion“, einer Palladium-katalysierten Oligoenin-Cycloisomerisierung, ein beeindruckendes Beispiel. In dieser Sequenz werden aus dem acyclischen Vorläufer **9** in einem Schritt sieben spiroverknüpfte Ringe aufgebaut.^[11]



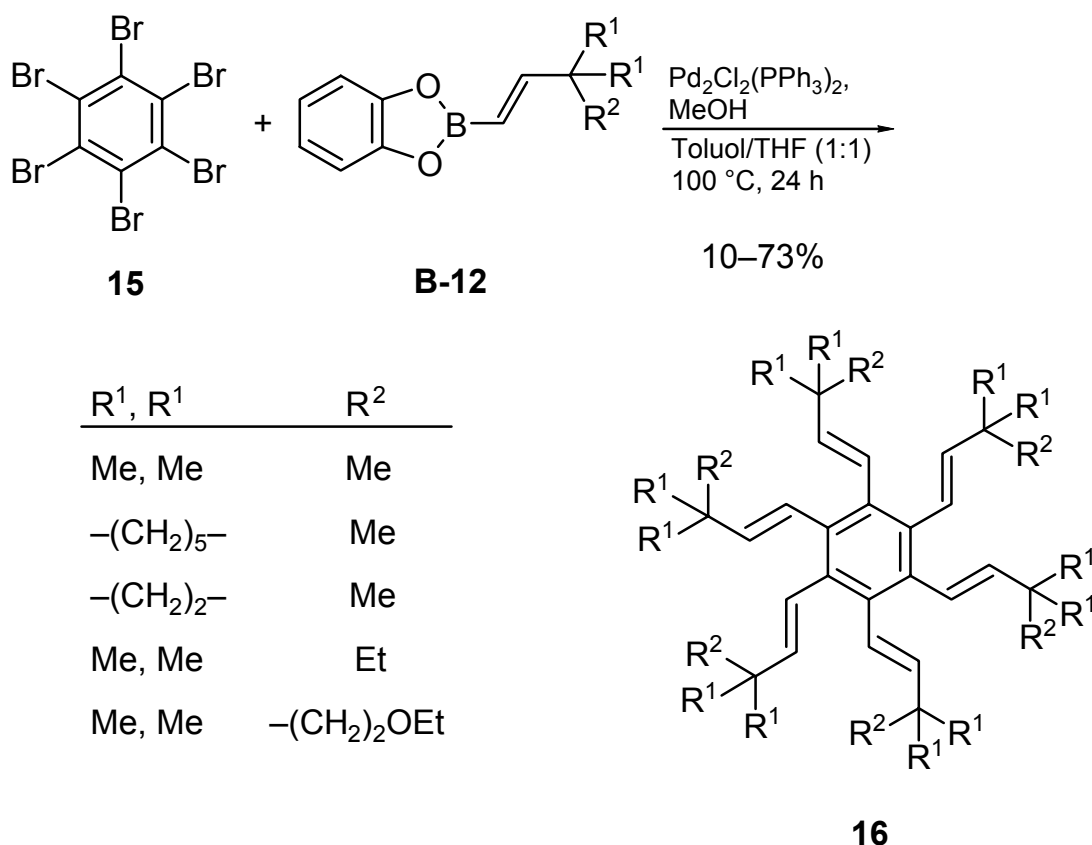
Schema 2. Palladium-katalysierte „Zipper-Reaktion“.^[11]

Die Arbeitsgruppe um DE MEIJERE beschäftigt sich seit Jahren mit der Anwendung der Heck-Reaktion und anderen Kreuzkupplungsmethoden auf Oligohalogenalkenen und -aromaten. Dabei gelangen faszinierende Mehrfachkupplungen zu Molekülen mit interessanten physikalischen Eigenschaften. Beispielsweise konnte das Tetrabrom[2.2]paracyclophandien **11** in einer vierfachen Heck-Kupplung mit Styrol bzw. substituierten Styrolen **12** zum [2.2]Paracyclophandien-Derivat **13** umgesetzt werden. Durch eine nachfolgende 6π -Elektrocyclisierung und anschließende Aromatisierung gelangte man zu den symmetrisch substituierten Dibenzo-anellierten [2.2]Paracyclophandien **14** (Schema 3).^[12]



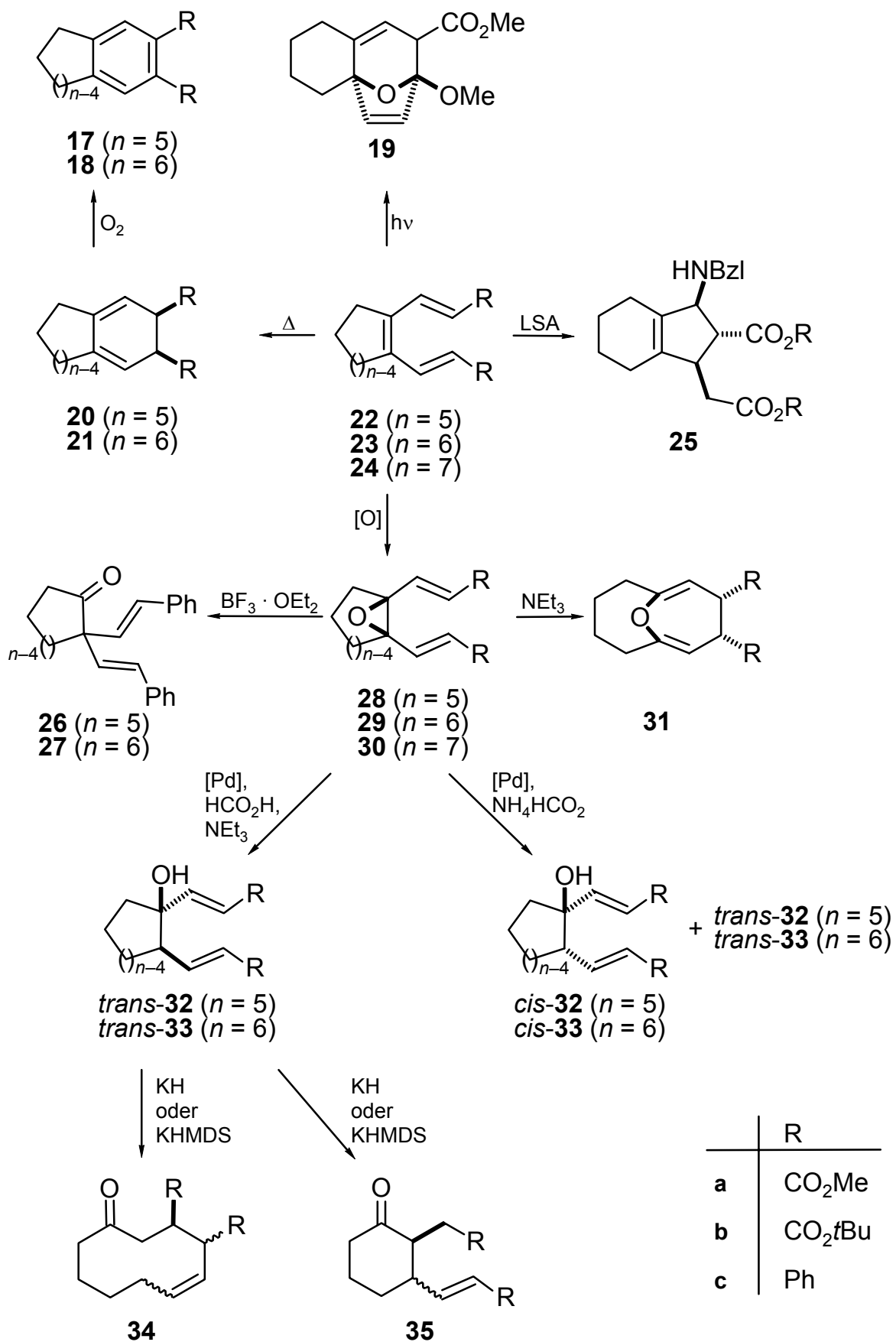
Schema 3. Darstellung von 1,2,9,10-Dibenzo[2.2]paracyclophandien **14** durch eine Sequenz aus vierfacher Heck-Kupplung und 6π -Elektrocyclisierung.^[12]

Später gelangen sogar sechsfache Suzuki-Kupplungen von voluminös substituierten Vinylboronaten **B-12** an Hexabrombenzol (**15**). Die bis dahin unbekannten Hexaalkenylbenzole **16** konnten in bemerkenswerten Ausbeuten erhalten werden (Schema 4).^[13]



Schema 4. Sechsfache Suzuki-Kupplungen an Hexabrombenzol.^[13]

Interessante Möglichkeiten für weitere Transformationen bieten die durch zweifache Heck-Kupplungen von Styrol oder Acrylaten an Dibromcycloalkene zugänglichen Ring-anellierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **22–24**. In den vergangenen Jahren wurden in der Arbeitsgruppe um DE MEIJERE zahlreiche Reaktionsmöglichkeiten dieser Substrate untersucht (Schema 5).^[14] Zum einen sind die Hexatriensysteme dazu prädestiniert, thermische 6π -Elektrocyclisierungsreaktionen einzugehen. Schon LANSKY untersuchte diese Reaktionen an einigen Fünf- und Sechsring-anellierten Hexatrienen **22** und **23** und beobachtete, dass die entstandenen Cycloalkan-anellierten Cyclohexadiene **20** und **21** zumeist oxidationsempfindlich waren und bei Kontakt mit Luftsauerstoff zu den Verbindungen **17** und **18** aromatisierten.^[14a,d,j] Erste Versuche von VON ZEJSCHWITZ, durch photochemisch induzierte 6π -Elektrocyclisierungen die diastereomeren Cyclohexadiene zu erhalten, gelangen nicht.^[14n] Er stellte jedoch fest, dass das Methoxycarbonyl-substituierten Sechsring-anellierte (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrien **23a** unter diesen Bedingungen zunächst eine (*E,Z*)-Isomerisierungsreaktion an einer der beiden Doppelbindungen eingeht und sich dann in einer neuartigen Reaktion in das Sechsring-anellierte 8-Oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien **19a** umwandelte.


 Schema 5. Reaktionsmöglichkeiten von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen **22–24**.^[14]

VOIGT konnte zeigen, dass sich die Alkoxy-carbonyl-substituierten Sechsring-anellierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **23a** und **23b** auch in interessante bicyclische β -Aminosäuren **25a** und **25b** umwandeln lassen.^[14c,l]

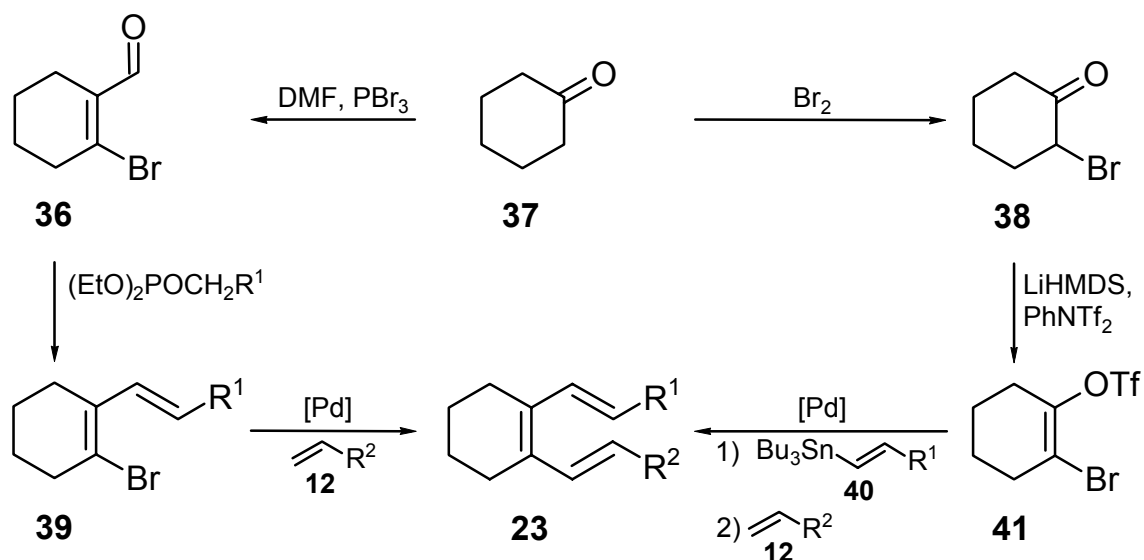
Weiterhin konnte schon LANSKY zeigen, dass sich die mittlere Doppelbindung des Hexatriensystems selektiv epoxidieren lässt, so dass die Epoxide **28–30** erhalten werden konnten.^[14e,j,m,n] Die Sechsring-anellierten Epoxide **29** können basenkatalysiert eine Cope-Umlagerung zu gespannten 1,6-Sauerstoff-verbrückten Cyclodeca-1,5-dienen **31** eingehen.^[14e,j,m] Bei den Phenyl-substituierten Epoxiden **28c** und **29c** konnte bei tropfenweiser Zugabe von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ eine 1,2-Alkenylwanderung zu den Cycloalkanonen **26c** und **27c** beobachtet werden.^[14e,j]

Die wohl interessanteste weitere Reaktionsmöglichkeit der Epoxide **28** und **29** bietet sich in einer Palladium-katalysierten, reduktiven Öffnung, die unter von TSUJI und SHIMIZU adaptierten Bedingungen^[15] erstmals von VOIGT durchgeführt wurde und selektiv zu den Cyclopentanolen **32** und Cyclohexanolene **33** mit *trans*-konfigurierten Alkenylgruppen führte.^[14f,l-n,p] In eigenen früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von Ammoniumformiat als Hydridüberträger und nicht, wie in der Originalvorschrift, einer Mischung aus Ameisensäure und Triethylamin, mit relativ hoher Diastereoselektivität die *cis*-konfigurierten Cycloalkane **32** und **33** erhalten wurden.^[14p] Auch ein *trans*-Cycloheptanol konnte von VON ZEJSCHWITZ unter wiederum modifizierten Bedingungen erhalten werden.^[14n]

Die so gewonnenen *trans*-Allylhomoallylalkohole **33** konnten nun in einer anionisch getriebenen Oxy-Cope-Umlagerung in entsprechende substituierte Cyclodecenone **34** überführt werden, wobei je nach Versuchsbedingungen bis zu drei Isomere isoliert wurden.^[14f,l,m,n] Diese Reaktionen wurden von VON ZEJSCHWITZ eingehend untersucht. Auch das nicht im Schema aufgeführte *trans*-1,2-Dialkenylcycloheptanol ging eine solche Oxy-Cope-Umlagerung zu einem entsprechenden Cycloundecenon ein. Entgegen früheren Annahmen gehen die analogen *trans*-1,2-Dialkenylcyclopentane **32** keine Anionen-getriebenen Oxy-Cope-Umlagerungen zu entsprechenden Cyclononenonen ein. Wie in eigenen früheren Arbeiten gezeigt wurde, findet hier eine basenkatalysierte Ringerweiterungsreaktion zu den Cyclohexanonene **35** statt.^[14p]

Durch eine zweifache Heck-Kupplung an Dibromcycloalkene können nur symmetrisch substituierte Hexatriene **22–24** dargestellt werden. Die Synthese unsymmetrisch substituierter

Hexatriene gelingt auf diesem Wege nicht, da der zweite Kupplungsschritt, wie in Konkurrenzexperimenten bewiesen wurde, etwa 50 mal schneller verläuft als der erste.^[14a] Schon LANSKY fand mit der Sequenz aus Wittig-Horner-Emmons- und anschließender Heck-Kupplung ausgehend von 2-Bromcyclohexen-1-carbaldehyd (**36**) einen Zugang zu unsymmetrisch substituierten Sechsring-anellierten Hexatrienen **23**.^[14d,j] Später entwickelte VON ZEJSCHWITZ mit der Sequenz aus Stille- und Heck-Kupplung an 2-Bromcyclohexenyl-1-triflat (**41**) eine neue Methode, um zu den terminal unsymmetrisch disubstituierten Hexatrienen **23** zu gelangen.^[14n] Diese konnten von PETRY und SÜNNEMANN zu einer leistungsfähigen Eintopfreaktion ausgebaut werden (Schema 6).^[14g,h,o,q]



Schema 6. Darstellung von terminal unsymmetrisch disubstituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen **23**.^[14]

Wie in Schema 5 gezeigt wurde, gibt es eine Fülle von Transformationsmöglichkeiten für die symmetrischen (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **22–24**, die teilweise auch schon auf unsymmetrische Systeme übertragen wurden. Auf diesen Ergebnissen basierend sollten im Rahmen dieser Arbeit weitere neuartige Transformationen erschlossen und die Einsatzbreite der symmetrischen 1,3,5-Hexatriene erweitert werden.

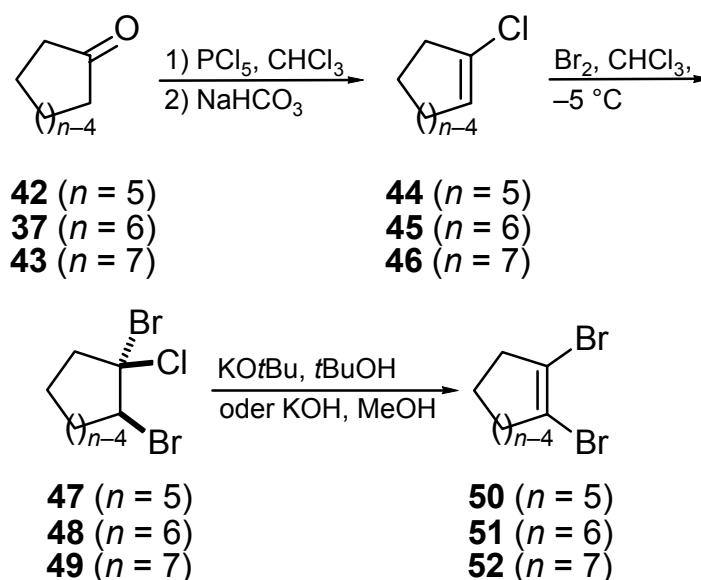
Für diese Arbeit ergaben sich somit folgende Aufgabenstellungen:

- ◆ die Synthese einiger neuer, insbesondere Achtring-anellierter (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene
- ◆ Untersuchungen zu der photochemisch induzierten formalen Hetero-Diels-Alder-Reaktion an weiteren (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen, um einen endgültigen Beweis für die Struktur des Produktes zu liefern und die Bandbreite der Reaktion kennen zu lernen
- ◆ die Reduktion von Alkoxy-carbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen zu den entsprechenden Diol-Derivaten und deren Einsatz in 6π -Elektrocyclisierungsreaktionen
- ◆ die Durchführung weiterer 6π -Elektrocyclisierungsreaktionen an (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen, um die Oxidationsempfindlichkeit der entstehenden Cyclohexadiene zu überprüfen und gegebenenfalls die Durchführung von Diels-Alder-Reaktion an diesen Substraten
- ◆ die Durchführung Palladium-katalysierter reduktiver Epoxid-Öffnungen an unsymmetrischen Substraten, um festzustellen, ob diese regioselektiv verlaufen
- ◆ Alkylierende Öffnungen der Epoxide
- ◆ die Durchführung von Oxyanion-getriebenen Cope-Umlagerungen an neuen, insbesondere alkylierten 1,2-Dialkenylcycloalkanolen
- ◆ erstmalige thermische Oxy-Cope-Umlagerungen an den 1,2-Dialkenylcycloalkanolen

B. Hauptteil

1. Synthese von 1,2-Dibromcycloalkenen

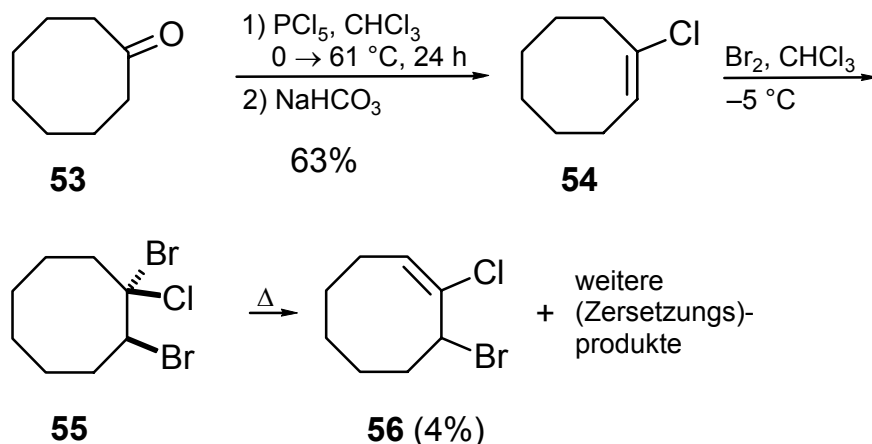
Die symmetrisch 1,6-disubstituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **22–24**, deren Reaktionsmöglichkeiten in dieser Arbeit vorgestellt werden sollen, wurden durch zweifache Heck-Kupplung an 1,2-Dibromcycloalkenen erhalten. Die Darstellungen von 1,2-Dibromcyclopenten (**50**),^[14i;16] 1,2-Dibromcyclohexen (**51**)^[14d,i;17] und 1,2-Dibromcyclohepten (**52**)^[18] sind literaturbekannt und gelangen ausgehend von den entsprechenden Cycloalkanonen **42**, **37** und **43** in einer vierstufigen Reaktionssequenz aus Chlorierung, Eliminierung, Bromierung und erneuter Eliminierung in großem Maßstab (Schema 7). Die Gesamtausbeuten betragen 8, 21 bzw. 16%. Die vergleichsweise geringe Ausbeute beim 1,2-Dibromcyclopenten (**50**) lässt sich auf die thermische Empfindlichkeit von 1-Chlorcyclopenten (**44**) zurückführen.^[19]



Schema 7. Darstellung der 1,2-Dibromcycloalkene **50–52**.^[14d,i;16–18]

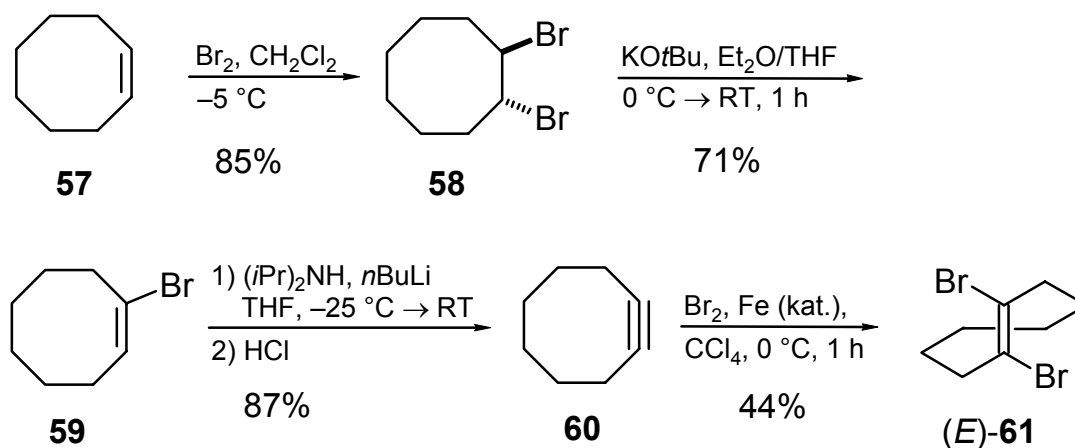
Im Rahmen dieser Arbeit sollte erstmals versucht werden, das bisher unbekannte Achtring-Analogon (*Z*)-Dibromcycloocten auf diesem Wege herzustellen (Schema 8). Die Chlorierung von Cyclooctanon (**53**) mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und anschließende Eliminierung zu 1-Chlorcycloocten (**54**) wurden nach Literaturvorschriften^[20] durchgeführt und verliefen problemlos mit einer Ausbeute von 63%. Auch die Bromierung zu 1,2-Dibrom-1-chlorcycloocten (**55**) schien funktioniert zu haben, allerdings zersetzte sich das Rohprodukt während der fraktionierenden Destillation im Vakuum. Die einzelnen Fraktionen, die teil-

weise stark rauchten, enthielten komplexe Gemische von Zersetzungsprodukten. Als einzige saubere Fraktion konnten 4% 3-Brom-2-cycloocten (**56**) erhalten werden, das offensichtlich durch Eliminierung von Bromwasserstoff entstanden war.



Schema 8. Versuch der Darstellung von (Z)-1,2-Dibromcycloocten.

Da die Synthese des (Z)-1,2-Dibromcyclooctens diese unerwarteten Schwierigkeiten bereitet hatte, wurde alternativ das aus der Literatur bekannte (E)-1,2-Dibromcycloocten [(E)-**61**] synthetisiert. Man ging dabei von Cycloocten (**57**) aus, das nach GASSMANN^[21] in 85% Ausbeute zu *trans*-1,2-Dibromcyclooctan (**58**) bromiert wurde. Anschließend wurde durch Eliminierung in zwei Schritten mittels Kalium-*tert*-butanolat bzw. Lithiumdiisopropylamid (LDA) in 62% Gesamtausbeute Cyclooctin (**60**) erhalten,^[22] das schließlich nach WITTIG und DORSCH^[23] in 44% Ausbeute zum (E)-1,2-Dibromcycloocten [(E)-**61**] bromiert wurde (Schema 9).

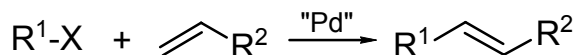


Schema 9. Darstellung von (E)-1,2-Dibromcycloocten [(E)-**61**].^[21–23]

2. Darstellung von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen durch zweifache Heck-Kupplung von Acrylaten an 1,2-Dibromcycloalkene

2.1. Mechanismus der Heck-Reaktion

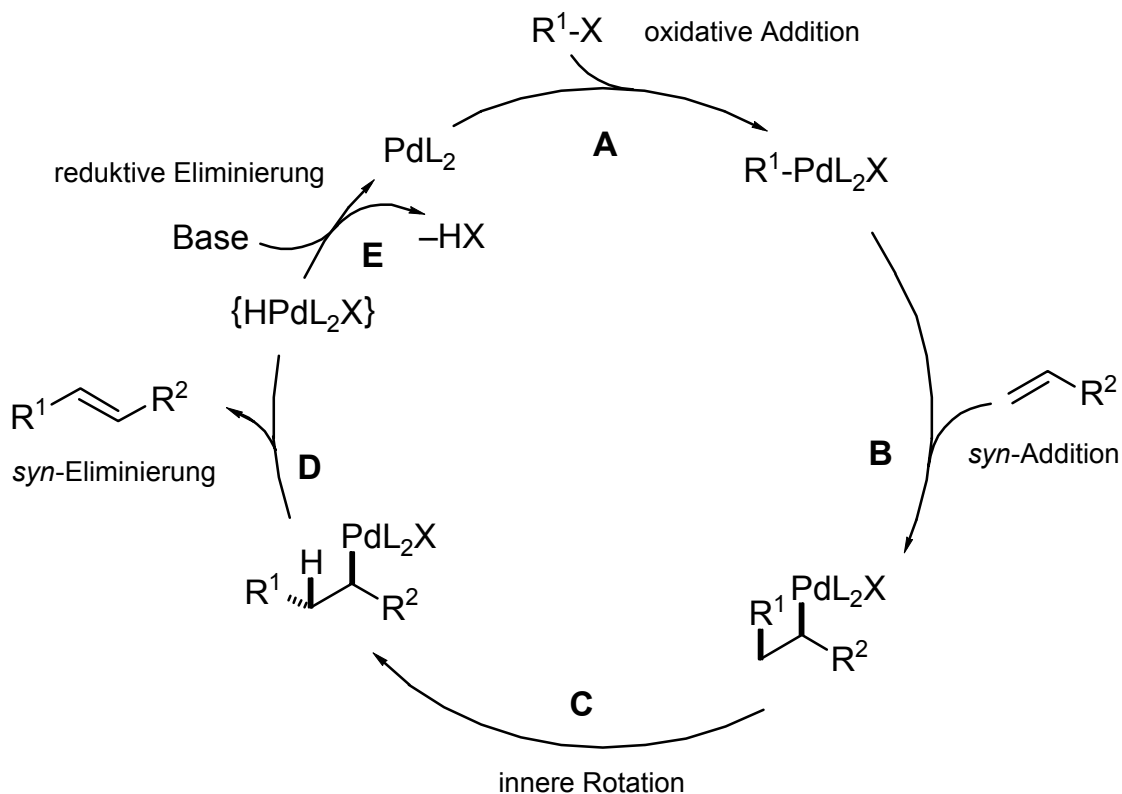
Zu den neueren bedeutenden Reaktionen in der Organischen Chemie gehört zweifelsohne die so genannte Heck-Reaktion, die gegen Ende der 1960er Jahre in den Arbeitsgruppen um MIZOROKI und HECK unabhängig voneinander entdeckt^[24] und dann zunächst von HECK und seinen Mitarbeitern zu einer praktikablen Synthesemethode weiterentwickelt wurde. Diese Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion von Aryl- und Alkylhalogeniden bzw. -triflaten an ungesättigte Verbindungen zählt heute zu den wichtigsten C-C-Verknüpfungsreaktionen.^[25] Bisher konnten noch nicht alle Katalyseschritte vollständig bewiesen werden, doch wird der folgende Mechanismus heute als Arbeitshypothese allgemein akzeptiert (Schema 10).^[26] Das üblicherweise als Palladium(II)-Salz eingesetzte Metall wird in der Reaktionslösung *in situ* zu einer Palladium(0)-Spezies reduziert und bildet nach Koordination mit ebenfalls in der Lösung vorliegenden schwachen Donorliganden – üblicherweise tertiären Phosphanen – den katalytisch aktiven, koordinativ ungesättigten 14 Elektronen-Palladium(0)-Komplex. Wird das Palladium bereits als Palladium(0)-Komplex eingesetzt, bildet sich die aktive Spezies durch Ligandendissoziation. Im ersten Reaktionsschritt erfolgt die oxidative Addition eines Alkenyl- oder Arylhalogenids an den Palladium(0)-Komplex, so dass sich ein σ -Alkenyl- oder σ -Arylpalladium(II)-Komplex bildet (Schritt A). Nach Koordination des Alkens erfolgt eine *syn*-Insertion des Olefins in die neu erzeugte Palladium-Kohlenstoff- σ -Bindung (Schritt B). Dieser Carbopalladierung schließt sich eine innere Rotation um die ehemalige Doppelbindung an (Schritt C). Dann folgt eine *syn*-Eliminierung, die die neue Doppelbindung des Produktes, die üblicherweise (*E*)-konfiguriert ist, unter Abspaltung eines Hydridopalladium-Komplexes generiert (Schritt D). Schließlich wird der katalytisch aktive Palladium(0)-Komplex aus dem Hydridopalladium-Komplex mittels der zugesetzten Base, beispielsweise Triethylamin oder Kaliumcarbonat, durch reduktive Eliminierung unter Halogenwasserstoff-Abspaltung regeneriert (Schritt E). Der Dehydropalladierungsschritt ist reversibel und kann über Readdition und erneute β -Hydrideliminierung zur Doppelbindungsisomerisierung führen. Diese Isomerisierung lässt sich durch Zusatz von Silber- oder Thalliumsalzen unterdrücken.



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

R^2 = Alkyl, Alkenyl, Aryl, CO_2R' , OR' , SiR'_3 etc.

X = I, Br, Cl, OTf etc.



Schema 10. Mechanismus der Heck-Reaktion.[26]

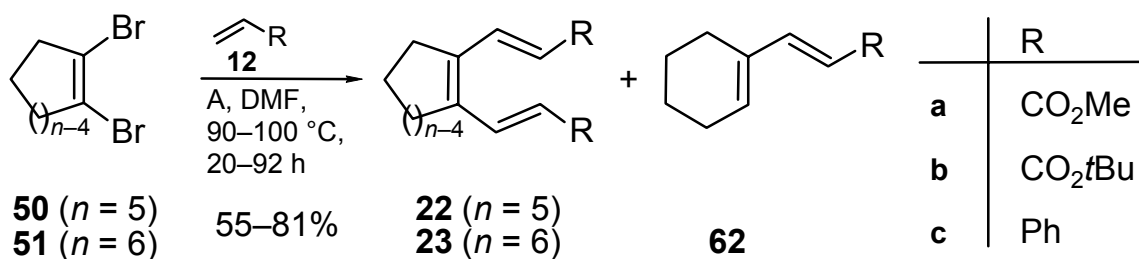
Neuere Untersuchungen von AMATORE und JUTAND ergaben, dass die eigentliche katalytische Spezies in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysatorsystem variieren kann.[27] Sie konnten zeigen, dass bei der Verwendung von Palladium(II)acetat nicht der zuvor beschriebene koordinativ ungesättigte 14-Elektronen-Palladium(0)-Komplex, sondern ein anionischer 16-Elektronen-Palladium(0)-Komplex die aktive Spezies darstellt. Dieser tritt nun in Schritt B in den Katalyse-Kreislauf ein und erfährt die oxidative Addition des Halogenids.

Neben den ursprünglichen „klassischen“ Heck-Bedingungen – der Verwendung von Palladiumdiacetat $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ als Palladiumquelle, Triethylamin als Base und Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel – wurden im Laufe der Jahre zahlreiche Alternativen entwickelt. Hervorzuheben sei dabei besonders die Verwendung von festen Basen wie Natrium- oder Kaliumcarbonat in Gegenwart eines Tetra-*n*-butylammoniumsalzes als Phasentransferkataly-

sator.^[28] Unter diesen nach JEFFERY benannten Bedingungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit oftmals höher, so dass Kupplungen bei niedrigeren Temperaturen ablaufen können.

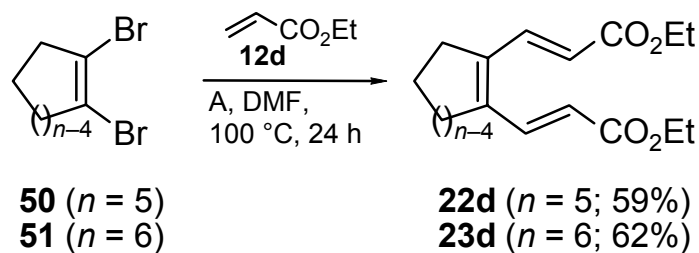
2.2. Kupplungen an 1,2-Dibromcyclopenten und -hexen

Die zweifache Kupplung von 1,2-Dibromcyclopenten (**50**) bzw. 1,2-Dibromcyclohexen (**51**) mit den Acrylsäureestern **12a** und **12b** bzw. Styrol (**12c**) unter klassischen Heck-Bedingungen wurde in den vergangenen Jahren in unserem Arbeitskreis eingehend untersucht (Schema 11).^[14a,c,d] Man erhielt dabei die entsprechenden 1,3,5-Hexatriene **22** und **23** mit (*E,Z,E*)-Konfiguration in Ausbeuten von 55–81%. Bei der Reaktion von 1,2-Dibromcyclohexen (**51**) mit Acrylsäureestern **12a** und **12b** wurden auch die durch einfache Kupplung und anschließende Reduktion entstehenden Diene **62** in schwankenden Anteilen als Nebenprodukte erhalten.



Schema 11. Zweifache Heck-Kupplungen an den 1,2-Dibromcycloalkenen **50** und **51**.^[14a,c,d] – A: 8 mol% Pd(OAc)₂, 20 mol% PPh₃, 4 Äquiv. NEt₃.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals auch die Ethoxycarbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **22d** und **23d** durch Umsetzung von 1,2-Dibromcyclopenten (**50**) bzw. 1,2-Dibromcyclohexen (**51**) mit Ethylacrylat (**12d**) unter klassischen Heck-Bedingungen mit Triphenylphosphan als Ligand am Palladium und Triethylamin als Base in DMF als Lösungsmittel dargestellt. Das Fünfring-anellierte Hexatrien **22d** wurde dabei in 59%, das analoge Sechsring-Hexatrien **23d** in 62% Ausbeute erhalten (Schema 12).



Schema 12. Synthese der Ethoxycarbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **22d** und **23d**. –A: 8 mol% Pd(OAc)₂, 20 mol% PPh₃, 4 Äquiv. NEt₃.

2.3. Kupplungen an 1,2-Dibromcyclohepten

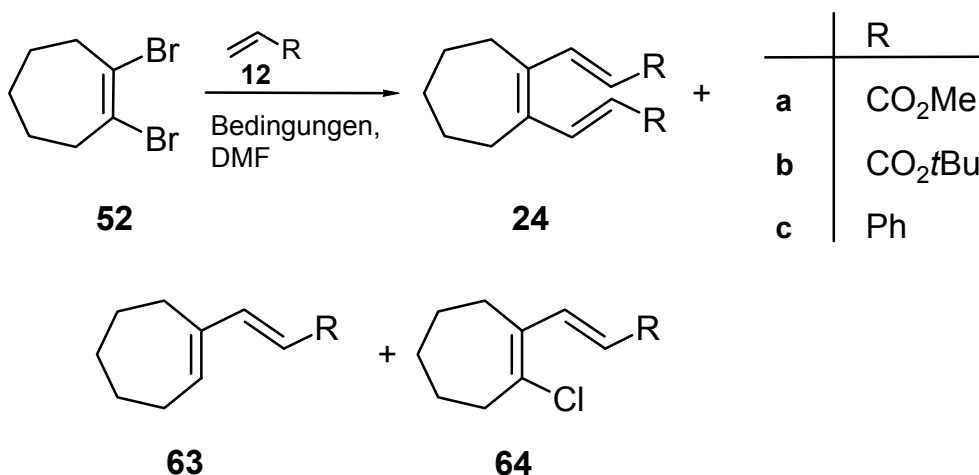
Zweifache Kupplungen von 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) wurden bisher nur mit *tert*-Butylacrylat (**12b**) als Alkenkomponente von VON ZEJSCHWITZ durchgeführt.^[14f,n] Unter den klassischen Heck-Bedingungen, die zu einer erfolgreichen zweifachen Kupplung von Dibromcyclopenten **50** und –hexen **51** führten, konnte er allerdings bei vollständigem Umsatz nur Spuren des Hexatriens **24b** detektieren (Schema 13; Tabelle 1, Eintrag 1). Auch unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium [Pd(PPh₃)₄] als Palladium(0)-Katalysatorvorläufer fand eine zweifache Heck-Kupplung nicht statt (Eintrag 2). Erst der Wechsel zu den von JEFFERY etablierten Phasentransferbedingungen^[28] unter Verwendung von Kaliumcarbonat als unlöslicher Base und Tetra-*n*-butylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator sowie zusätzlichem Lithiumchlorid führte in einer erfolgreichen Kupplung zu dem gewünschten Hexatrien (*E,Z,E*)-**24b** (Eintrag 3). Es wurde in diesem Falle zwar kein vollständiger Umsatz erreicht, doch die Ausbeute von 52% war durchaus zufrieden stellend. Bemerkenswert ist, dass LANSKY bei der Umsetzung von 1,2-Dibromcyclohexen (**51**) mit Methylacrylat (**12a**) unter Phasentransferbedingungen keinerlei Umsatz beobachten konnte.^[14i]

In dieser Arbeit sollten auch die Kupplungen von 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) mit Methylacrylat (**12a**) bzw. Styrol (**12c**) durchgeführt werden. Bei der Kupplung des Dibromids **52** mit Methylacrylat (**12a**) unter klassischen Heck-Bedingungen konnten nach 16 h bei 100 °C lediglich 14% des gewünschten (*E,Z,E*)-Hexatriens **24a** isoliert werden. Hauptprodukt war in diesem Falle das reduzierte Produkt der einfachen Kupplung **63a**, das in 24% Ausbeute erhalten wurde (Eintrag 4). Unter den Phasentransferbedingungen, mit denen VON ZEJSCHWITZ das analoge *tert*-Butoxycarbonyl-substituierte Hexatrien **24b** erhalten hatte, wurde die Bildung des Diens **63a** unterdrückt und das gewünschte Hexatrien **24a** in 30% Ausbeute erhalten (Eintrag 5). Allerdings war der Umsatz nicht vollständig – es wurden 20%

1,2-Dibromcyclohepten (**52**) reisoliert – zudem hatten sich 8% des Chlordien-carboxylats **64a** gebildet. Die Bildung dieses Chlorids könnte auf einen Palladium-katalysierten Brom-Chlor-Austausch^[29] mit dem zugesetzten Lithiumchlorid als Chloridquelle zurückzuführen sein. Um die Bildung des Chlorids **64a** zu vermeiden, wurde der Versuch ohne Lithiumchlorid wiederholt (Eintrag 6). Die Ausbeute an Hexatrien **24a** blieb mit 28% vergleichbar, der Umsatz war jedoch geringer. Obwohl sich der Palladium-Katalysator als schwarzer Feststoff niedergeschlagen hatte, was ein Zeichen für das Ende der Reaktion ist, konnten 38% des Ausgangsmaterials **52** zurückgewonnen werden. Schließlich wurde das in den bisherigen Versuchen verwendete Palladiumdiacetat – ein Palladium(II)-Salz – durch den Tris-(dibenzylidenaceton)dipalladium-Chloroform-Komplex $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$, also einen Palladium(0)-Katalysator, ausgetauscht (Eintrag 7). In diesem Falle wurde das gewünschte Hexatrien **24a** bei vollständigem Umsatz in 66% Ausbeute isoliert.

Um zu überprüfen, ob die Bildung des Chlordien-carboxylats **64** nur bei der Umsetzung mit Methylacrylat (**12a**) auftritt, oder ob es auch schon bei dem von VON ZEJSCHWITZ durchgeführten Versuch mit *tert*-Butylacrylat (**12b**) (Eintrag 3) entstanden, aber nicht isoliert worden war, wurde dieser Versuch wiederholt. Da VON ZEJSCHWITZ beschrieb, dass das Hexatrien **24b** mit leichten, nicht abtrennbaren Verunreinigungen isoliert worden war, wurde der neue Versuch bei einer etwas niedrigeren Temperatur von 80 °C und verlängerter Reaktionszeit von 24 h durchgeführt (Eintrag 8). In der Tat zeigte sich, dass sich neben 31% des Hexatriens **24b** 16% des Chlordien-carboxylats **64b** gebildet hatten. Der Umsatz war wiederum nicht vollständig; es wurden 26% des Dibromids **52** isoliert.

Die Versuche, 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) mit Styrol (**12c**) zu kuppeln, schlugen fehl. Unter den optimierten Phasentransferbedingungen mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, unter denen das Methylacrylat (**12a**) erfolgreich zur Reaktion gebracht werden konnte, wurde bei einer Temperatur von 105 °C nach 6 h keinerlei Umsatz beobachtet (Eintrag 9). Setzte man das Dibromid **52** unter klassischen Heck-Bedingungen für 16.5 h bei 100 °C um, konnten lediglich 18% des reduzierten Monokupplungsproduktes **63c** isoliert werden (Eintrag 10).



Schema 13. Details siehe Tabelle 1.

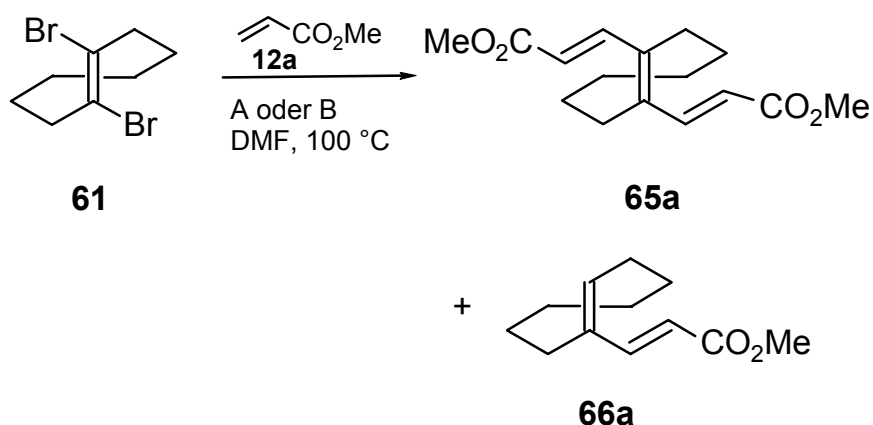
Tabelle 1. Zweifache Heck-Reaktion an 1,2-Dibromcyclohepten (**52**).

Eintrag	Alken	Bedingungen	Temp. [°C]	(E,Z,E)- Hexa- trien	Ausbeute ^[a] (%)	
					Ausgangs- material 52	Hexa- trien 24
1 ^[14n]	12b	A	90	24b	–	Spuren
2 ^[14n]	12b	B	100	24b	Zersetzung	
3 ^[14f,n]	12b	C	90	24b	19	52
4	12a	D	100	24a	–	14 ^[b]
5	12a	C	90	24a	20	30 ^[c]
6	12a	E	90	24a	38	28
7	12a	F	90	24a	–	66
8	12b	C	80	24b	26	31 ^[d]
9	12c	F	105	24c	kein Umsatz	
10	12c	A	100	24c	–	– ^[e]

A: Pd(OAc)₂, PPh₃, LiCl, NEt₃. – B: Pd(PPh₃)₄, LiCl, NEt₃. – C: Pd(OAc)₂, (nBu)₄NBr, LiCl, K₂CO₃. – D: Pd(OAc)₂, PPh₃, NEt₃. – E: Pd(OAc)₂, (nBu)₄NBr, K₂CO₃. – F: Pd₂(dba)₃·CHCl₃, (nBu)₄NBr, K₂CO₃. – ^[a] Isolierte Ausbeuten. – ^[b] Zusätzlich wurden 26% des Diens **63a** isoliert. – ^[c] Zusätzlich wurden 8% des Chlordienearboxylats **64a** isoliert. – ^[d] Zusätzlich wurden 16% des Chlordienearboxylats **64b** isoliert. – ^[e] Es wurden 18% des Diens **63c** isoliert.

2.4. Kupplungen an (*E*)-1,2-Dibromcycloocten

Zweifache Heck-Kupplungen an Dibromcyclooctenen sind bisher unbekannt. Setzte man das (*E*)-1,2-Dibromcycloocten (**61**) mit Methylacrylat (**12a**) unter klassischen Heck-Bedingungen für 17.5 h bei 100 °C in DMF um, so konnten neben 19% des Ausgangsmaterials (*E*)-**61** 20% des reduzierten, einfach gekuppelten Diens **66a** erhalten werden (Schema 14; Tabelle 2, Eintrag 1). Eine weitere isolierte Fraktion bestand aus mindestens zwei nicht identifizierbaren Produkten. Eine zweifache Heck-Kupplung zum gewünschten Hexatrien **65a** fand hingegen nicht statt. Unter den für die Kupplung von 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) mit Methylacrylat (**12a**) optimierten Phasentransferbedingungen nach JEFFERY erhielt man bei der Umsetzung von (*E*)-1,2-Dibromcycloocten (**61**) das gewünschte (*E,E,E*)-Hexatrien **65a** in einer wenig befriedigenden Ausbeute von 14% (Eintrag 2). Der Umsatz und die Bildung des reduzierten, einfach gekuppelten Diens **66a** waren vergleichbar mit den Ergebnissen unter den klassischen Heck-Bedingungen. Man konnte hier 24% des Dibromids **61** zurückgewinnen und erhielt das Dien **66a** in 21% Ausbeute.



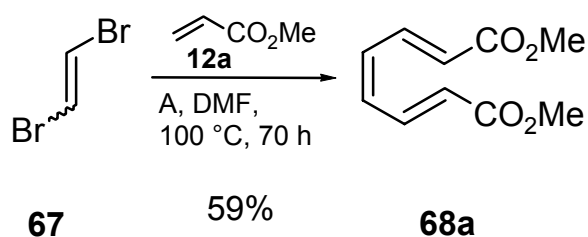
Schema 14. Details siehe Tabelle 2.

Tabelle 2. Zweifache Heck-Reaktion an (*E*)-1,2-Dibromcycloocten (**61**).

Eintrag	Bedingungen	Ausbeute ^[a] (%)		
		Ausgangs- material 61	Hexa- trien 65a	Dien 66a
1	A	19	–	20 ^[b]
2	B	24	14	21

A: 8 mol% Pd(OAc)₂, 20 mol% PPh₃, 4 Äquiv. NEt₃, 17.5 h. – B: 4 mol% Pd₂(dba)₃ · CHCl₃, 1 Äquiv. *n*Bu₄NBr, 5 Äquiv. K₂CO₃, 7.5 h. – ^[a] Isolierte Ausbeuten. – ^[b] Zusätzlich konnte man die Bildung von mindestens zwei weiteren Produkten beobachten.

Die Tatsache, dass die zweifache Heck-Kupplung von (*E*)-1,2-Dibromcycloocten (**61**) mit Methylacrylat (**12a**) sowohl unter klassischen Heck-Bedingungen als auch unter Phasentransferbedingungen nicht bzw. nur sehr schlecht funktionierte, könnte verschiedene Gründe haben. Beispielsweise berichtete LANSKY, dass sie bei dem Versuch, ein Gemisch aus (*E*)- und (*Z*)-1,2-Dibromethen (**67**) in einer zweifachen Heck-Kupplung umzusetzen, nur das Produkt **68a** der Kupplung des (*Z*)-Isomers in 59% Ausbeute bezogen auf das eingesetzte (*Z*)-Dibromethen (*Z*)-**67** erhielt (Schema 15).^[14j]



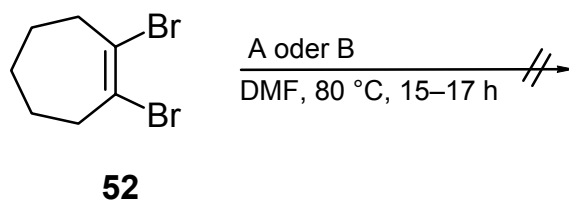
Schema 15. Heck-Reaktion an 1,2-Dibromethen (**67**).^[14j] – A: 10 mol% Pd(OAc)₂, 25 mol% PPh₃, 4 Äquiv. NEt₃.

Sie vermutete allerdings, dass das (*E*)-Isomer durchaus gekuppelt haben könnte, das entstandene (*E,E,E*)-Hexatrien jedoch polymerisationsempfindlich sei. Zum anderen zeigte sich in den Versuchen zu den niedriggliedrigeren 1,2-Dibromcycloalkenen ein deutlicher Reaktivitätsunterschied zwischen 1,2-Dibromcyclopenten (**50**) und –hexen (**51**) einerseits und 1,2-Di-

bromcyclohepten (**52**) andererseits. Dibromcyclopenten und -hexen reagierten nur unter klassischen Heck-Bedingungen und nicht unter Phasentransferbedingungen nach JEFFERY, beim Dibromcyclohepten verhielt es sich genau andersherum. Aussagekräftige Hypothesen über die Ursachen der unbefriedigenden Ergebnisse bei der Kupplung des (*E*)-1,2-Dibromcyclooctens (**61**) können schwer aufgestellt werden, da vor allem die Vergleiche zu der Reaktivität des (*Z*)-1,2-Dibromcyclooctens fehlen.

2.5. Versuche zum Palladium-katalysierten Brom-Chlor-Austausch

Bei den Versuchen, 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) mit den Acrylaten **12a** oder **12b** umzusetzen, hatte man bei den Versuchen unter Jeffery-Bedingungen mit zugesetztem Lithiumchlorid in geringen Anteilen die Bildung der einfach gekuppelten, chlorierten Produkte **64** beobachten können. Der Palladium-katalysierte Brom-Chlor-Austausch an Alkenen ist durchaus in der Literatur bekannt,^[29] wird jedoch selten angewandt, da es kostengünstigere Methoden zur Darstellung von Chloralkenen gibt. Es sollte nun überprüft werden, ob 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) Palladium-katalysiert mit Lithiumchlorid als Chloridquelle in das entsprechende 1,2-Dichlorcyclohepten überführt werden kann. Dazu wurde 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) zunächst mit 10 Äquiv. Lithiumchlorid und katalytischen Mengen Palladium für 17 h bei 80 °C in DMF umgesetzt (Schema 16). ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes zeigten, dass keine Reaktion stattgefunden hatte. Der Versuch wurde wiederholt, wobei zusätzlich Tetra-*n*-butylammoniumbromid und Kaliumcarbonat zugesetzt wurden, um bis auf die Alkenkomponente genau dieselben Bedingungen wie bei der Heck-Reaktion zu schaffen. Auch in diesem Falle konnte kein Brom-Chlor-Austausch beobachtet werden.

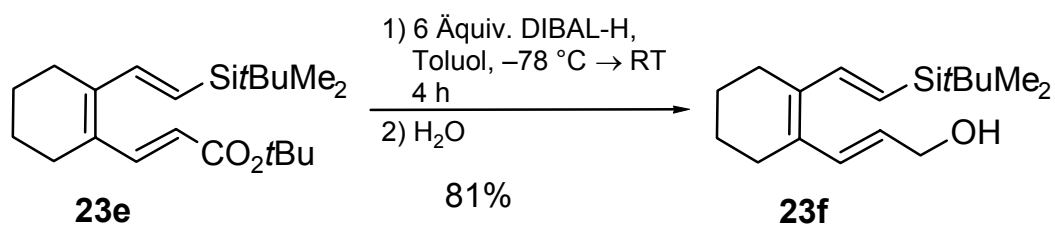


Schema 16. Versuche zum Palladium-katalysierten Brom-Chlor-Austausch. – A: 8 mol% Pd(OAc)₂, 10 Äquiv. LiCl. – B: 8 mol% Pd(OAc)₂, 1 Äquiv. *n*Bu₄NBr, 4 Äquiv. LiCl, 5 Äquiv. K₂CO₃.

Da sich das Dibromcyclohepten **52** nicht Palladium-katalysiert mit Lithiumchlorid unter den Jeffery-Bedingungen der zweifachen Heck-Reaktion zum 1-Brom-2-chlorcyclohepten oder 1,2-Dichlorcyclohepten umwandeln ließ, liegt der Schluss nahe, dass bei der Bildung der Chlordien-carboxylate **64** zunächst eine Heck-Reaktion zum Bromdien-carboxylat stattgefunden hat. An diesem Bromdien-carboxylat könnte dann der Brom-Chlor-Austausch als Konkurrenzreaktion zur zweiten Heck-Reaktion erfolgt sein.

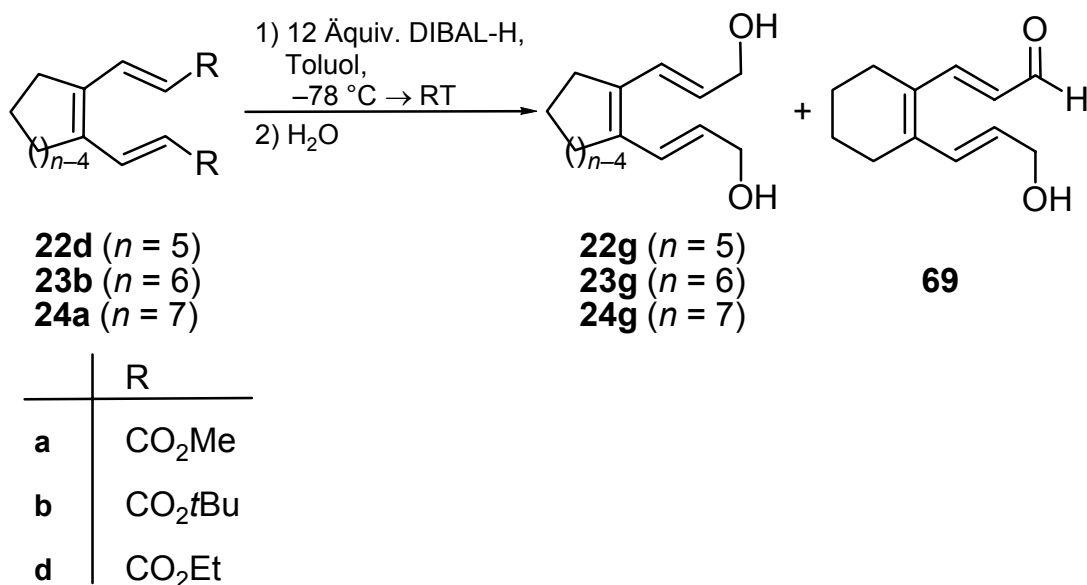
3. Reduktion von 1,6-Dialkoxy-carbonyl-substituierten Hexatrienen zu den entsprechenden Diol-Verbindungen

Die Reduktion von Carbonsäureestern zu primären Alkoholen ist auf verschiedenen Wegen möglich.^[30] Historisch sei hier die Reduktion mit Natrium in Ethanol – die Bouveault-Blanc-Reaktion – genannt.^[31] Vor der Entdeckung der komplexen Metallhydride war sie die einzige Möglichkeit, Ester zu Alkoholen zu reduzieren, während man heute für die Alkohol-yse von Estern hauptsächlich Lithiumaluminiumhydrid benutzt. Bei den Diester-Verbindungen **22**, **23** und **24**, die im Rahmen dieser Arbeit zu Alkoholen reduziert werden sollten, handelt es sich um α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen. Bei diesen kommt es in manchen Fällen bei der Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel zu einer anteiligen Reduktion der Doppelbindung. Um diese Nebenreaktion zu vermeiden, sollte Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) als Reduktionsmittel in Toluol verwendet werden.^[32] Auf diesem Wege konnte bereits SÜNNEMANN erfolgreich unsymmetrische 1,3,5-Hexatriene, wie das 1-*tert*-Butoxycarbonyl-substituierte Substrat **23e**, zu entsprechenden primären Alkoholen reduzieren (Schema 17).^[33]



Schema 17. Reduktion eines Esters zum Alkohol mittels DIBAL-H.^[33]

Das Ethoxycarbonyl-substituierte, Fünfring-annelierte Hexatrien **22d** konnte problemlos mit 6 Äquiv. DIBAL-H pro Estergruppe in Toluol in 64% Ausbeute zu dem entsprechenden Hexatriendiol **22g** reduziert werden (Schema 18; Tabelle 3, Eintrag 1). Analog wurde das Methoxycarbonyl-substituierte, Siebenring-annelierte Hexatrien **24a** in 58% Ausbeute in das Diol **24g** überführt (Eintrag 4). Die dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigte in beiden Fällen, dass die Reaktion bereits nach ein- bis zweistündigem Rühren bei 0 °C vollständig war. Beim Sechsring-annelierten Hexatrien ging man vom Di-*tert*-butylcarboxylat **23b** aus. Hier zeigte sich, dass die Reduktion auch nach zweistündigem Rühren bei Raumtemp. noch nicht zur vollständigen Alkoholyse beider Esterfunktionen geführt hatte. Neben 47% des gewünschten Diols **23g** wurden 21% der Verbindung **69** isoliert, bei der eine der beiden Esterfunktionen zum Alkohol, die andere jedoch erst bis zum Aldehyd reduziert war (Eintrag 2). Bei der Wiederholung dieses Experimentes wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reduktion zum Diol **23g** war in diesem Falle vollständig und dessen Ausbeute mit 53% etwas besser (Eintrag 3). Das Dünnschichtchromatogramm zeigte jedoch einige weitere schwache neue Spots, die auf die teilweise Zersetzung des Produktes hindeuteten.



Schema 18. Details siehe Tabelle 3.

Tabelle 3. Reduktion von 1,6-Dialkoxycarbonylsubstituierten Hexatrienen zu Diolen.

Eintrag	Hexatrien	Alkohol	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Ausbeute ^[a] (%)
1	22d	22g	-78	1	64
			0	1	
2	23b	23g	-78	1	47 ^[b]
			0	1	
			RT	2	
3	23b	23g	-78	1	53
			0	1	
			RT	16	
4	24b	24g	-78	0.75	58
			0	2	

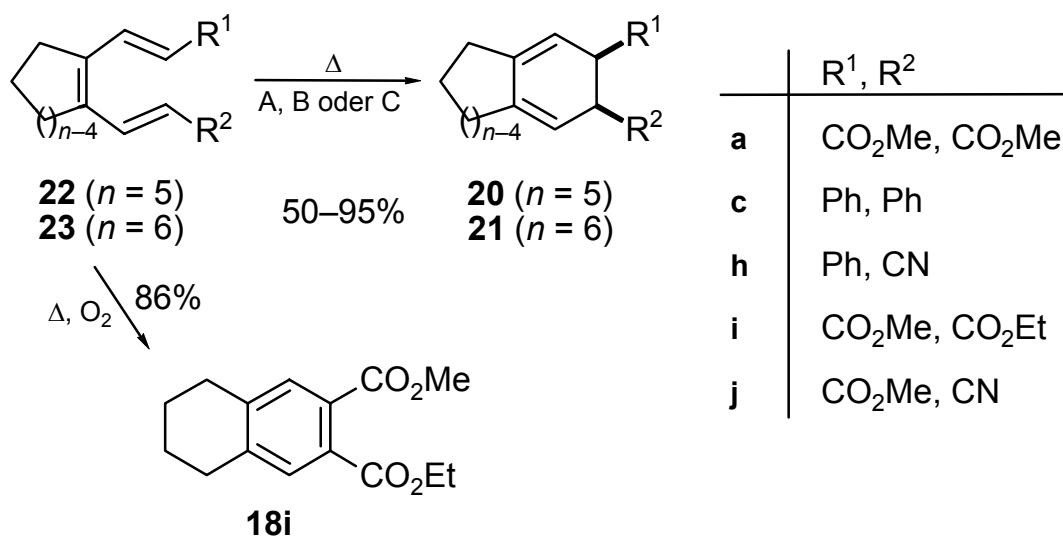
[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Zusätzlich wurden 21% des Aldehyds **69** isoliert.

4. Thermische 6 π -Elektrocyclisierungen von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen

4.1. Vorüberlegungen und bisherige Ergebnisse

Einige durch zweifache Heck-Reaktion an den 1,2-Dibromalkenen **50** und **51** dargestellte symmetrische (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **22** und **23** und einige durch eine Sequenz aus Wittig-Horner-Emmons-Reaktion an 2-Bromcyclohexen-1-carbaldehyd (**36**) und anschließender Heck-Reaktion erhaltene unsymmetrisch substituierte Hexatriene **22** und **23** wurden schon von LANSKY in thermischen Elektrocyclisierungen zu den entsprechenden Ring-anellierten Cyclohexadienen **20** und **21** umgesetzt (Schema 19, Tabelle 4).^[14a,d,j] Dabei wurde das jeweilige Substrat für 2 bis 20 h in sauerstofffreiem Xylol oder Di-*n*-butylether auf 130–150 °C erhitzt. Das Phenyl-substituierte Hexatrien **22c** konnte durch Erhitzen in einer Kugelrohrapparatur cyclisiert werden (Eintrag 1). Diese relativ hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten waren notwendig, da die Hexatriene **22** und **23** in ihrem Grundzustand nicht – wie in den Schemata dieser Arbeit üblicherweise dargestellt – als *s-cis*, *s-cis*-Konformere vorliegen, sondern eine *s-trans*, *s-trans*-Konformation besitzen (vgl. Kap. 5.1.). Gemäß der Regeln über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie kommt es bei der Cyclisierung von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen unter thermischen Bedingungen zu einem disrotatorischen Ringschluss.^[6,34]

Dies bedeutet, dass die Substituenten in den Positionen 1 und 6 der Hexatriene in den Cyclisierungsprodukten *cis*-ständig sind.



Schema 19. Details siehe Tabelle 4.[14a,d,j]

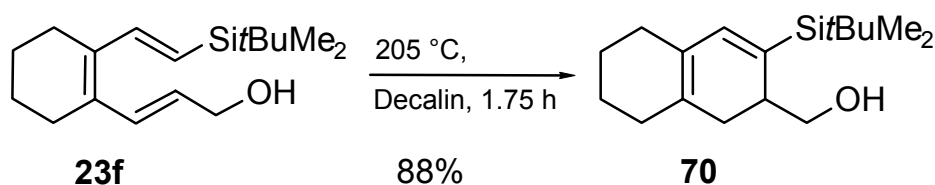
Tabelle 4. Thermische Elektrocyclisierungen der (E,Z,E)-1,3,5-Hexatriene **22** und **23**. [14a,d,j]

(E,Z,E) Bedingungen:				
Eintrag	Hexatrien	Temperatur [°C]/ Zeit[h]	Produkt	Ausbeute ^[a] (%)
1	22c	A	20c	50
2	23c	B: 140/2	21c	95
3	22a	C: 140/7	20a	94
4	23a	B: 140/5	21a	89
5	23h	B: 130/15	21h	81
6	23i	B: 150/12	21i	84
7	23i	B: 150/12	21i	86 ^[b]
8	23j	B: 140/20	21j	74 ^[c]

A: 180 °C, 2 Torr, 8 min, Kugelrohr. – B: Xylol als Lösungsmittel. – C: nBu_2O als Lösungsmittel. – ^[a] Isolierte Ausbeuten. – ^[b] Kieselgel und Lösungsmittel für die Chromatographie nicht deoxygeniert. – ^[c] 20% isomerisiertes Produkt.

Da Cyclohexadiene leicht zu aromatischen Systemen oxidiert werden können, wurde bei der säulenchromatographischen Reinigung der Cyclohexadiene **20** und **21** auf strikten Sauerstoffausschluss geachtet. Nur bei der Umsetzung des Hexatriens **23i** wurden Kieselgel und Lösungsmittel bei der Chromatographie zunächst nicht deoxygeniert (Eintrag 7). Dabei kam es in der Tat zur Oxidation zum aromatisierten Tetrahydronaphthalin-Derivat **18i**.

Auch an komplexer substituierten, unsymmetrischen (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen **23**, die durch eine Sequenz aus Stille- und Heck-Reaktion an 1-Brom-2-trifluormethansulfonyloxycyclohexen (**41**) und gegebenenfalls weiteren Transformationen erhalten wurden, führten PETRY^[14g,o] und SÜNNEMANN^[14h,q] bereits erfolgreich thermische 6π -Elektrocyclisierungen durch. Als Beispiel sei hier die thermische Cyclisierungsreaktion des 1-*tert*-Butyldimethylsilyl-6-hydroxymethyl-1,3,5-hexatriens **23f** gezeigt (Schema 20).^[33]



Schema 20. Thermische 6π -Elektrocyclisierung von **23f**.^[33]

PETRY und SÜNNEMANN berichteten übereinstimmend, dass die Elektrocyclisierungen an unsymmetrisch substituierten Hexatrienen, auch wenn sie einen Alkoxy-carbonyl-Substituenten tragen, höherer Temperaturen von über 200 °C bedürfen, damit sie quantitativ ablaufen können. Die Reaktionszeit verkürzte sich dabei auf eine bis zwei Stunden. Setzten sie solche Hexatriene bei 150–160 °C um, so konnten nach 12 h noch Spuren des Ausgangsmaterials und auch die Bildung unerwünschter Nebenprodukte beobachtet werden. Die Produkte dieser Reaktionen sind nicht die direkten Elektrocyclisierungsprodukte, sondern vielmehr Folgeprodukte einer anschließenden 1,5-Wasserstoffverschiebung zu thermodynamisch stabileren Cyclohexadienen. Auf diese Weise gelang SÜNNEMANN auch die Synthese komplexer substituierter Steroide und Steroidanaloga.^[14h]

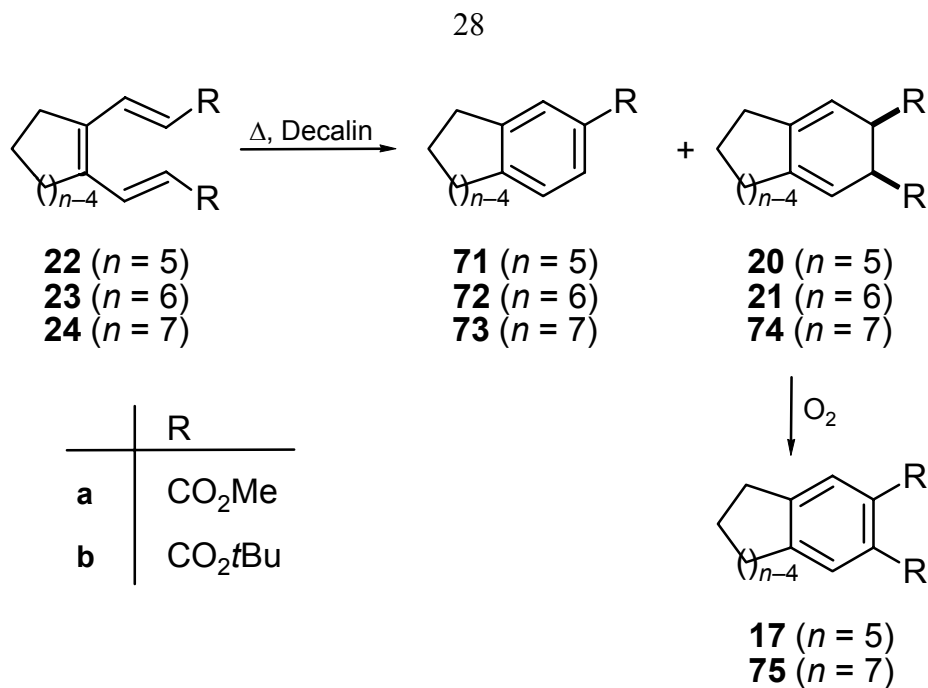
Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun einige neue, symmetrische Ring-anellierte Cyclohexadiene dargestellt werden. Da sie im Weiteren als Dienkomponente in Diels-Alder-Reaktionen dienen sollten, musste ferner überprüft werden, wie stark ihre Oxidationsempfindlichkeit ausgeprägt ist. Die beschriebenen Experimente von LANSKY wurden in relativ niedriger Konzen-

tration bei 130–150 °C in Xylol oder Di-*n*-butylether durchgeführt. Dabei wurden nach relativ langer Reaktionszeit gute bis sehr gute Ausbeuten erzielt. PETRY und SÜNNEMANN setzten in ihren Versuchsreihen die Substrate in Decalin bei höheren Temperaturen von über 200 °C in weniger als zwei Stunden mit ebenfalls guten Ausbeuten um. Es wurde daher beschlossen, in den folgenden Versuchen symmetrische 1,3,5-Hexatriene unter den von PETRY und SÜNNEMANN etablierten Reaktionsbedingungen umzusetzen. Zudem sollte bei der Chromatographie auf die Deoxigenierung des Kieselgels und des Laufmittels verzichtet werden.

4.2. Elektrocyclisierungen von 1,6-Dialkoxycarbonyl-substituierten Hexatrienen

Zunächst wurde das Sechsring-anellierte, *tert*-Butoxycarbonyl-substituierte Hexatrien **23b** für 1 h bei 215 °C in Decalin umgesetzt (Schema 21; Tabelle 5, Eintrag 1). Dabei wurde jedoch nicht das erwartete Cyclohexadien **21b**, sondern stattdessen das einfach substituierte Tetrahydronaphthalin-Derivat **72b** in 47% Ausbeute isoliert. Bei Verkürzung der Reaktionszeit auf 30 min erhielt man das Tetrahydronaphthalin-Derivat **72b** in 19% und das erwartete Cyclohexadien **21b** in 30% Ausbeute (Eintrag 2). Durch eine weitere Verkürzung der Reaktionszeit auf 15 min ließ sich die Ausbeute des erwarteten Cyclisierungsproduktes **21b** auf 55% steigern, der Aromat **72b** wurde in lediglich 14% Ausbeute erhalten, zusätzlich wurde eine Fraktion isoliert, in der unter anderem noch unumgesetztes Hexatrien **23b** vorhanden war (Eintrag 3). Vermutlich bildete sich das Tetrahydronaphthalin-Derivat **72b** als Folgeprodukt nach einer erfolgreichen 6 π -Elektrocyclisierung. Das Elektrocyclisierungsprodukt **21b** erwies sich als überraschend oxidationsunempfindlich. Bei der Säulenchromatographie wurden weder Lösungsmittel noch Kieselgel deoxigeniert und das Cyclohexadien **21b** oxidierte, wenn es als Reinsubstanz bei Raumtemperatur Luftsauerstoff ausgesetzt war, erst innerhalb von Tagen langsam zu dem entsprechenden aromatisierten Produkt **18b**.

Das analoge Fünfring-anellierte Hexatrien **22b** wurde für 15 min bei 210 °C umgesetzt. Hier zeigte sich, dass das Cyclisierungsprodukt bei der Isolierung vollständig zu **17b** oxidiert war, das in 50% Ausbeute erhalten werden konnte. Als Nebenprodukt erhielt man 18% des einfach substituierten Indans **71b** (Eintrag 4). Bei der Wiederholung des Versuches für 75 min bei 180 °C wurden bei der Säulenchromatographie Kieselgel und Laufmittel deoxigeniert. Dabei konnten 30% des Cyclohexadiens **20b** isoliert werden (Eintrag 5).



Schema 21. Details siehe Tabelle 5.

Tabelle 5. Elektrocyclisierungen von symmetrischen 1,6-Dialkoxycarbonyl-substituierten Hexatrienen.

Eintrag	Hexatrien	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Ausbeute (%) ^[a]		
				Aromat 71, 72 oder 73	Dien 20, 21 oder 74	Aromat 17 oder 75
1	23b	215	60	47	–	–
2	23b	215	30	19	30	–
3	23b	215	15	14	55	– ^[b]
4	22b	210	15	18	–	50
5	22b	180	75	–	30 ^[c]	–
6	23a	215	15	– ^[e]	50	–
7	24a	210	30	38	32 (45 : 55) ^[d]	

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Zusätzlich wurde eine Fraktion isoliert, die aus dem Hexatrien **23b**, dem Cyclisierungsprodukt **21b** und mindestens einem weiteren Produkt bestand. – [c] Kieselgel und Lösungsmittel für die Chromatographie wurden deoxigeniert. – [d] Gemisch aus **74a** und **75a** im in Klammern angegebenen Verhältnis. – [e] Nicht isoliert.

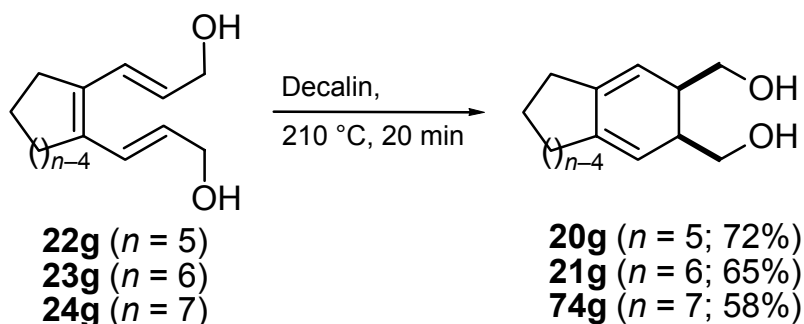
Auch das Sechsring-anellierte Methoxycarbonyl-substituierte Hexatrien **23a** wurde in der Elektrocyclisierungsreaktion eingesetzt. Nach 15 min bei 215 °C erhielt man 50% des Cyclohexadiens **21a**. Gemäß dem Dünnschichtchromatogramm hatte sich auch das einfach substituierte Tetrahydronaphthalin-Derivat **72a** gebildet, es wurde jedoch nicht isoliert (Eintrag 6). Das Methoxycarbonyl-substituierte Cyclohexadien **21a** war wie sein *tert*-Butoxycarbonyl-substituiertes Analogon **21b** kaum oxidationsempfindlich.

Das Siebenring-anellierte Methoxycarbonyl-substituierte Hexatrien **24a** wurde schließlich für 30 min bei 210 °C umgesetzt. Dabei erhielt man 38% des einfach substituierten Tetrahydrobenzocyclohepten-Derivates **73a** sowie 32% eines Gemisches aus dem Cyclisierungsprodukt **74a** und dessen Oxidationsprodukt **75a** im Verhältnis 45 : 55 (Eintrag 7). Rührte man dieses Gemisch für 14 h mit etwas Kieselgel in Diethylether, so beobachtete man die vollständige Aromatisierung des Cyclisierungsproduktes.

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass sich die von PETRY und SÜNNEMANN etablierten Versuchsbedingungen für die thermischen 6π -Elektrocyclisierungen von 1,6-Dialkoxycarbonyl-substituierten Hexatriene weniger gut eignen als die von LANSKY erprobten Konditionen. Bei den sehr hohen Temperaturen von 210–215 °C neigten die Dialkoxycarbonyl-substituierten Cyclisierungsprodukte zu einer aromatisierenden Abspaltung eines der Carbonylsubstituenten, so dass die gewünschten Cyclisierungsprodukte in niedrigeren Ausbeuten als bei den von LANSKY erprobten Versuchsbedingungen erhalten wurden. Außerdem wurde durch die neuen Versuche deutlich, dass die Sechsring-anellierten Cyclisierungsprodukte **21a** und **21b** recht oxidationsunempfindlich sind, was durch die Konjugation der Esterfunktionen mit dem aromatischen Ring in den entsprechenden Oxidationsprodukten **18a** und **18b** nicht unbedingt zu erwarten war. Im Gegensatz dazu waren die Fünf- und Siebenring-anellierten Cyclisierungsprodukte **20a** und **74b** sehr oxidationsanfällig, so dass sie nach Säulenchromatographie ohne Sauerstoffausschluss nicht oder nur teilweise erhalten wurden.

4.3. Elektrocyclisierungen von 1,6-Dihydroxymethyl-substituierten Hexatrienen

Auch die durch Reduktion mit DIBAL-H erhaltenen 1,6-Dihydroxymethyl-substituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **22g**, **23g** und **24g** wurden thermisch elektrocyclisiert. Erhitzte man die jeweiligen Hexatriene für 20 min bei 210 °C, erhielt man die entsprechenden Cycloalkylanellierten Cyclohexadiene **20g**, **21g** und **74g** als alleinige Produkte in guten Ausbeuten von 58–72% (Schema 22).



Schema 22. 6π -Elektrocyclisierung der Diole **22g**, **23g** und **24g**.

Alle drei Produkte waren nicht oxidationsempfindlich; sie wurden isoliert ohne dass bei der Säulenchromatographie sauerstofffrei gearbeitet werden musste. Offenbar war bei den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Fünf- und Siebenring-anellierten Cyclohexadienen **20a** und **74b** die Oxidationsempfindlichkeit deshalb sehr hoch, weil die oxidierten Produkte **17a** und **75b** durch die Konjugation der Esterfunktionen in den Substituenten mit dem aromatischen Ring sehr viel stabiler sind als die Cyclohexadiene **20a** und **74b** selbst. Bei den hier vorliegenden Dihydroxymethyl-substituierten Cyclohexadienen ist die Stabilisierung der Oxidationsprodukte wesentlich geringer, so dass die Cyclohexadiene unabhängig von der Größe des anellierten Ringes stabil sind. Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Experimenten konnte auch keine Bildung entsprechender einfach substituierter Ring-anellierter Cyclohexadiene beobachtet werden.

SÜNNEMANN berichtete, wie in den Vorüberlegungen zu diesem Kapitel beschrieben, dass die Elektrocyclisierungsprodukte von unsymmetrisch 1,6-disubstituierten Sechsring-anellierten 1,3,5-Hexatrienen recht leicht eine 1,5-Wasserstoffverschiebung zu thermodynamisch stabileren Cyclohexadienen eingehen können. Dies geschah beispielsweise nach der Cyclisierung von 1-Hydroxymethyl-substituierten 1,3,5-Hexatrienen wie **23f** (vgl. Schema 20). Es war vermutet worden, dass diese 1,5-Wasserstoffverschiebung auch im Falle der hier erhaltenen Dihydroxymethyl-substituierten Cyclohexadiene eintreten könnte, doch fand auch diese mögliche Transformation nicht statt. In den vorliegenden Cyclohexadienen sind beide Doppelbindungen dreifach substituiert. In den hypothetischen durch 1,5-Wasserstoffverschiebung entstehenden Produkten lägen eine – thermodynamisch äußerst stabile – vierfach substituierte sowie eine dreifach substituierte Hydroxymethyl-tragende Doppelbindung vor. Dieser Hydroxymethyl-Substituent würde allerdings einen leichten +I-Effekt ausüben, so dass die Doppelbindung dadurch destabilisiert würde. Dieser leichte Destabilisierungseffekt reicht offenbar aus, um die 1,5-Wasserstoffverschiebung zu unterdrücken.

5. Phototransformationen von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen und Folgereaktionen der Produkte

5.1. Vorüberlegungen und Konformationsanalyse von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen

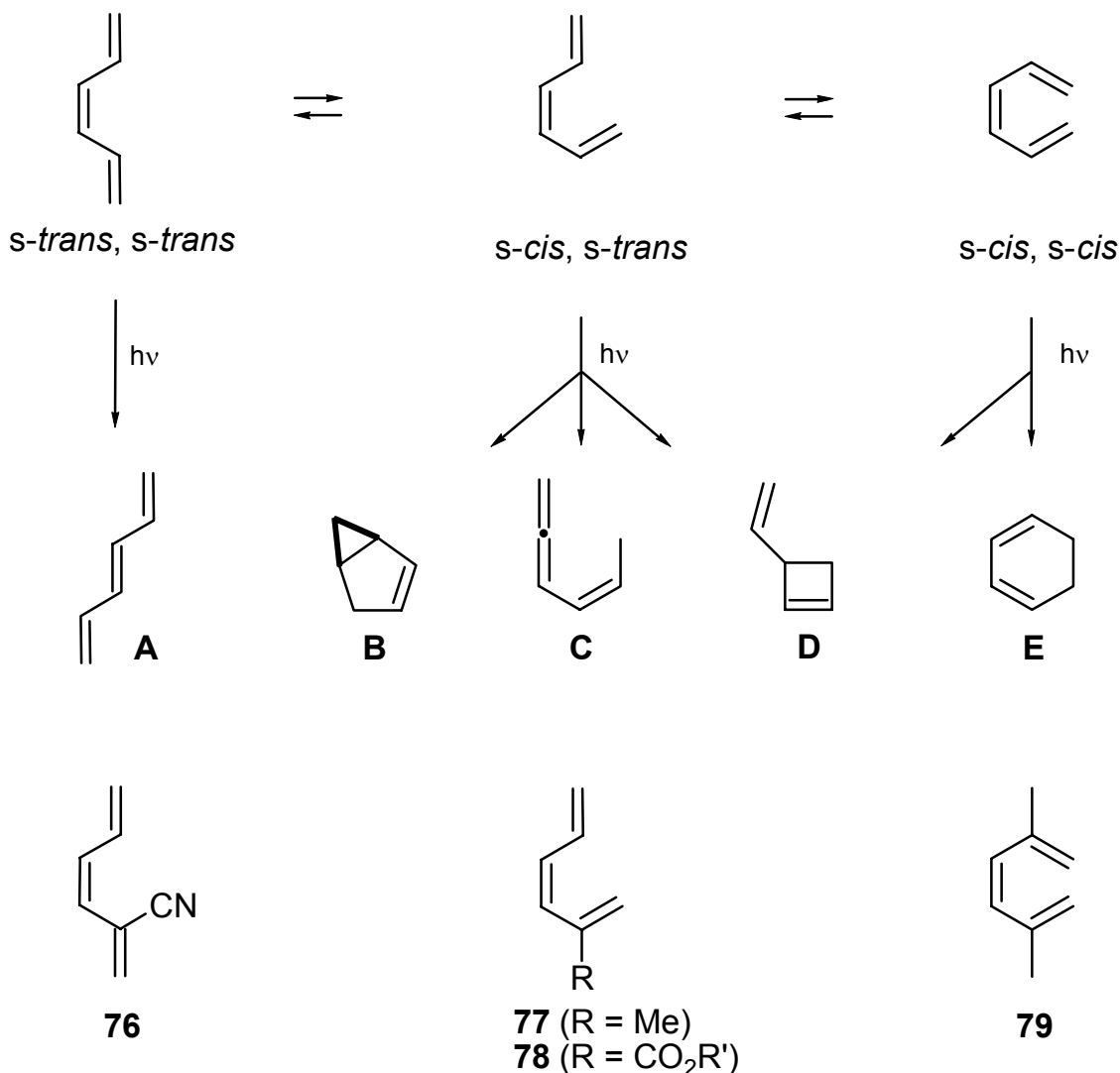
Die thermisch induzierten 6π -Elektrocyclisierungsreaktionen von Ring-anellierten 1,6-disubstituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen zu *cis*-disubstituierten Ring-anellierten Cyclohexadienen wurden in unserem Arbeitskreis – wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben – bereits umfassend untersucht. Gemäß der Woodward-Hoffmann-Regeln für pericyclische Reaktionen sollten die photochemisch induzierte Elektrocyclisierungen im Gegensatz zu thermisch induzierten konrotatorisch verlaufen, so dass die entsprechenden Produkte mit *trans*-ständigen Substituenten erhalten werden sollten.^[6,34]

Das wissenschaftliche Interesse an Photochemischen Transformationen von 1,3,5-Hexatrienen war in der Vergangenheit sehr groß, nicht zuletzt weil die Umkehrung der Elektrocyclisierung – also die photochemische Öffnung eines Cyclohexa-1,3-diens zu einem 1,3,5-Hexatrien – einen Schlüsselschritt in der Biogenese des Vitamin D darstellt, wie WINDAUS in den 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts herausfand.^[35] Bei den Photoreaktionen von 1,3,5-Hexatrienen mit (*Z*)-konfigurierter zentraler Doppelbindung hängt die Produktselektivität entscheidend von der Konformation des Ausgangsmaterials ab (Schema 23).^[36]

Damit eine 6π -Elektrocyclisierung zum 1,3-Cyclohexadiengerüst **E** stattfinden kann, muss das 1,3,5-Hexatrien in einer *s-cis*, *s-cis*-Konformation vorliegen. Als weitere Cyclisierungsprodukte resultieren aus dieser Konformation 3-Vinylcyclobut-1-en-Derivate **D**. 1,3,5-Hexatriene, die in einer *s-cis*, *s-trans*-Konformation vorliegen, reagieren in Photoreaktionen bevorzugt zu 3-Vinylcyclobut-1-enen **D**, Bicyclo[3.1.0]hex-2-enen **B** und 1,2,4-Hexatrienen **C**. Wenn das 1,3,5-Hexatrien eine *s-trans*, *s-trans*-Konformation besitzt, kommt es bevorzugt zu einer (*Z/E*)-Isomerisierung der zentralen Doppelbindung, so dass (*E,E,E*)-Hexatriene **A** entstehen, die bekanntermaßen recht polymerisationsempfindlich sind und offenbar keine weiteren photochemisch induzierten Reaktionen zu monomeren Produkten eingehen.

Die Konformation der (*E,Z,E*)-Hexatriene im Grundzustand hängt entscheidend vom Substitutionsmuster ab. Im unsubstituierten Stammsystem^[36b] oder im 2-Cyano-1,3,5-hexatrien (**76**)^[37a] liegt das (*E,Z,E*)-Hexatrien als *s-trans*, *s-trans*-Konformer vor. Ist der Substituent an der 2-Position größer, z. B. eine Methyl-^[36a] oder Alkoxy-carbonylgruppe,^[37] wie in den Hexatrienen **77** und **78**, so liegt eine *s-cis*, *s-trans*-Konformation vor. Wird ein zweiter

Substituent in Position 5 eingeführt, wie im 2,5-Methyl-1,3,5-hexatrien (**79**),^[36a] wird die *s-cis, s-cis*-Konformation bevorzugt.



Schema 23. Konformationen von 1,3,5-Hexatrienen und deren Phototransformationen.^[36]
 – R' = Me, Et.

Die jeweilige Vorzugskonformation ergibt sich durch den Einfluss der Überlappung der Atomorbitale. In ungesättigten, konjugierten Systemen ist die Stabilität der Verbindung bei planarer Anordnung maximal. Die Größe der Substituenten in den Positionen 2 und 5 bei den oben genannten Verbindungen im Vergleich zu der Methylidengruppen (Positionen 1 und 6) entscheidet über die Vorzugskonformation. Sind die Substituenten kleiner, werden die sterischen Wechselwirkungen in der *s-trans, s-trans*-Konformation minimiert. Im Idealfall des unsubstituierten Stammsystems liegt eine optimale planare Anordnung vor. Bei einem kleinen Substituenten wie der Cyanogruppe in **76** tritt eine geringe Abweichung der Planarität auf. Ist

der Substituent wie in **77** oder **78** größer als die Methylidengruppe, wird die *s-cis*, *s-trans*-Konformation bevorzugt. Hier gibt es, bedingt durch die räumliche Nähe der Wasserstoffatome an den Positionen 1 und 5, eine ausgeprägte Abweichung von der Planarität. Wenn beide Positionen 2 und 5 wie beispielsweise in **79** substituiert sind, findet man im Hexatrien eine *s-cis*, *s-cis*-Konformation. Hier sind die sterischen Wechselwirkungen der Wasserstoffatome an C-1 und C-2 so stark, dass eine große Abweichung von der planaren Anordnung besteht.

Die Form der Signale im UV/Vis-Spektrum der (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene gibt einen Hinweis auf die Vorzugskonformation. *S-cis*, *s-cis*- und *s-cis*, *s-trans*-Konformere zeigen einfache UV-Maxima, *s-trans*, *s-trans*-Konformere erzeugen Maxima mit Tripletstruktur.^[37a]

Das Substitutionsmuster der vorliegenden 1,6-disubstituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **22–24** ließ auf eine *s-trans*, *s-trans*-Konformation schließen, da die Positionen 2 und 5 unsubstituiert sind. Dies wurde durch die UV/Vis-Spektren der Verbindungen bestätigt, deren Absorptionsmaxima eine Tripletstruktur aufwiesen. Die Lagen der Absorptionsmaxima (λ_{max}) des jeweiligen Triplets der im Rahmen dieser Arbeit photochemisch untersuchten Hexatriene (Abbildung 1) sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Die Lage der Triplet-Maxima ist jeweils von der Größe des konjugierten Systems, das in diesem Zusammenhang auch als chromophore Gruppe bezeichnet werden kann, abhängig. LANSKY und VON ZEJSCHWITZ hatten schon einige symmetrisch substituierte Hexatriene UV-spektroskopisch untersucht.^[14j,n] und festgestellt, dass die Lage des Triplet-Maximums von 363 nm für das Diphenyl-substituierte Hexatrien **22c** (Eintrag 1) über 322 nm für das Methoxycarbonyl-substituierte Hexatrien **22a** (Eintrag 2) auf 293.7 bzw. 291.4 nm für die Trimethylsilyl-substituierten Hexatriene **22i** und **23i** (Einträge 3,4) sinkt. Die Maxima der weiteren Fünf- und Sechsring-anellierten Alkoxycarbonyl-substituierten Hexatriene **22b** und **22d** sowie **23a**, **23b** und **23d**, die im Rahmen dieser Arbeit erstmals bestimmt wurden, liegen zwischen 314.0 und 318.5 nm (Einträge 5–9) und somit im Bereich des Maximums von **2a**. Im Siebenring-anellierten Methoxycarbonyl-substituierten Hexatrien **24a** findet man das Maximum bei 327.0 nm (Eintrag 10), das analoge *tert*-Butoxycarbonyl-substituierte Hexatrien **24b** wies überraschenderweise kein Absorptionsmaximum mit Tripletstruktur in diesem Bereich auf (Eintrag 11). Das Maximum des unsymmetrisch substituierten Hexatriens **23j**, das nach LANSKY synthetisiert wurde,^[14d,j] befindet sich bei 310.0 nm

(Eintrag 12). Das Maximum des Diols **23g**, das ein sehr viel kleineres konjugiertes System besitzt, liegt bei 277.0 nm (Eintrag 13).

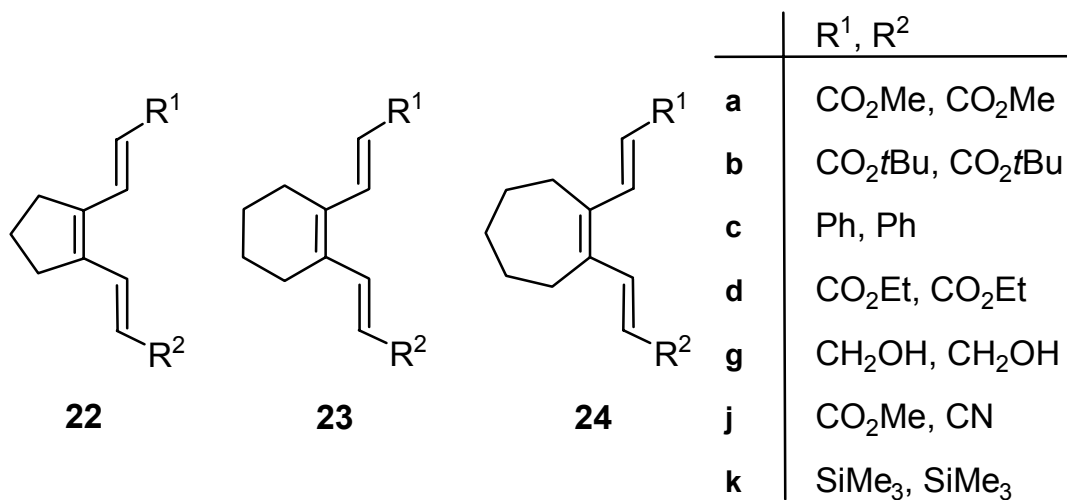


Abbildung 1.

Tabelle 6. UV-Maxima mit Triplett-Struktur von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen **22–24**.

Eintrag	(<i>E,Z,E</i>)- Hexatrien	Lösungsmittel	Absorptionsmaximum (λ_{\max}) [nm]
1[14j]	22c	CH ₂ Cl ₂	363
2[14j]	22a	CH ₂ Cl ₂	322
3[14n]	22k	Isooctan	293.7
4[14n]	23k	Isooctan	291.4
5	23a	CHCl ₃	317.5
6	22b	MeCN	317.1
7	23b	MeCN	314.0
8	22d	MeCN	318.5
9	23d	MeCN	314.0
10	24a	CHCl ₃	327.0
11	24b	MeCN oder MeOH	–[a]
12	23j	MeCN	310.0
13	23g	MeOH	277.0

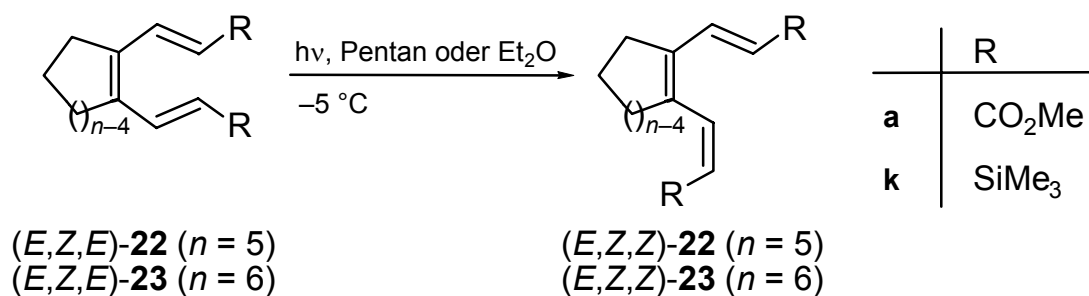
[a] Kein Triplett-Maximum vorhanden.

Wie bereits erwähnt, ist die bevorzugte photochemisch induzierte Reaktion von (E,Z,E) -1,3,5-Hexatrienen mit *s-trans*, *s-trans*-Konformation die (Z/E) -Isomerisierung der zentralen Doppelbindung. In den vorliegenden Systemen ist diese Doppelbindung jedoch in ein cyclisches System eingebunden, so dass diese Isomerisierungsreaktion nicht stattfinden kann. Deshalb bestand Grund zur Hoffnung, dass sich die *s-trans*, *s-trans*-Konformere durch photochemische Anregung zunächst in die entsprechenden *s-cis*, *s-cis*-Konformere umwandeln und dann eine Elektrocyclisierung zu den jeweiligen *trans*-disubstituierten Cyclohexadienen eingehen könnten.

5.2. Bisherige Ergebnisse der Phototransformation von (E,Z,E) -1,3,5-Hexatrienen

Erste Versuche zu photochemischen Reaktionen von (E,Z,E) -1,3,5-Hexatrienen mit Trimethylsilyl- bzw. Methoxycarbonyl-Substituenten **22k**, **23k** und **22a** wurden bereits von VON ZEJSCHWITZ unternommen.^[14n] Er bestrahlte eine Lösung des jeweiligen Hexatriens in Wasser- und sauerstofffreiem Pentan oder Diethylether mit einer 150 W Quecksilbermitteldrucklampe. Die Apparatur bestand aus Pyrex-Glas, das bis zu einer Wellenlänge von 290 nm durchlässig ist. Somit wurde den Hexatrienen Energie im Bereich ihres Absorptionsmaximums zugeführt, kurzwelligeres, energiereicheres Licht wurde dagegen herausgefiltert.

Die Untersuchungen ergaben, dass beim Bestrahlen der (E,Z,E) -Hexatriene eine Isomerisierung zu den (E,Z,Z) -Hexatrienen stattfand (Schema 24, Tabelle 7). Nach längerer Reaktionszeit wurde bei einem bestimmten Isomerenverhältnis jeweils ein stationärer Zustand erreicht; die Isomere lagen offenbar in einem Gleichgewicht vor. Bei sehr langer Reaktionszeit wurde Zersetzung beobachtet. Die erhoffte 6π -Elektrocyclisierung trat jedoch nicht ein.



Schema 24. Details siehe Tabelle 7.^[14n]

Tabelle 7. Photochemisch induzierte (*E/Z*)-Isomerisierung von Trimethylsilyl- und Methoxycarbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen.^[14n]

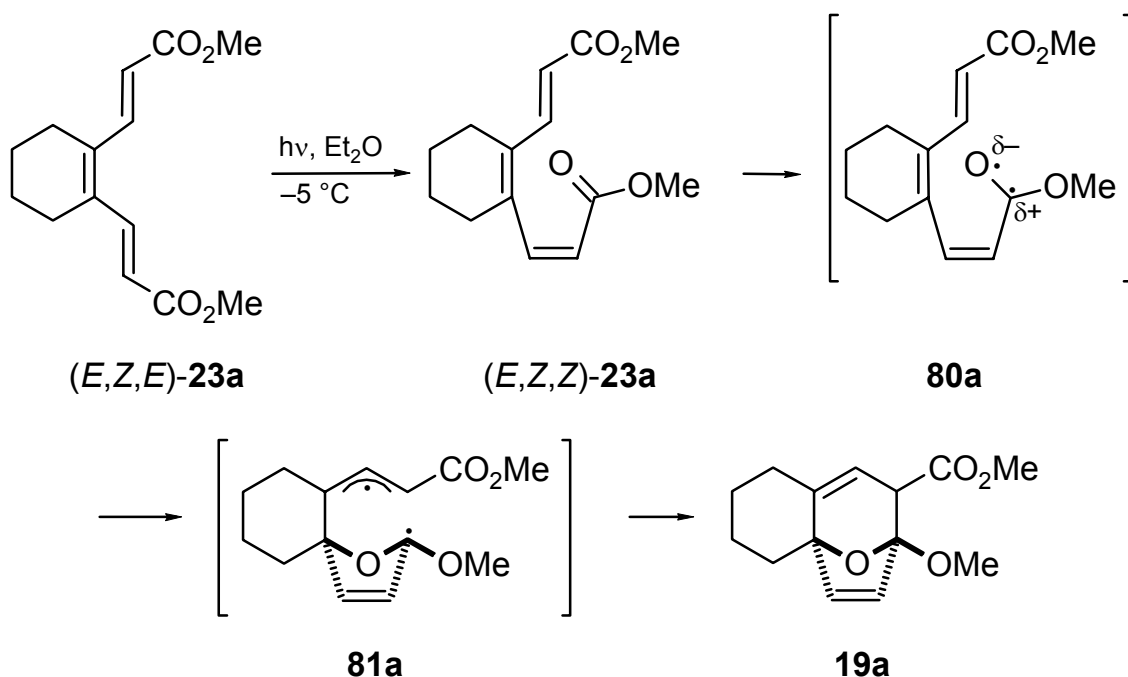
Eintrag	Hexatrien	Maßstab [mmol]	Lösungs- mittel[ml]	Zeit [h]	Verhältnis ^[a] (<i>E,Z,E</i>)/(<i>E,Z,Z</i>)	Ausbeute ^[b] (%)	
1	22k	0.20	Et ₂ O	0.5	55:45	– ^[c]	
				60	44:56	–	
				2.5	43:57	–	
2	22k	0.50	Et ₂ O	3	52:48	–	
				60	72:28 ^[d]	71	
3	23k	1.00	Pentan	1	26:74	–	
				55	8:92	97	
4	23k	1.00	Pentan	3	8:92	–	
				55	19	Zersetzung	
5	22a	0.22	Et ₂ O	0.3	81:19	–	
				60	1.2	68:32	–
				3.2	6.5	66:34	–
6	22a	0.22	Et ₂ O	2		51/24 ^[e]	
				60			

[a] Bestimmt durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen von Proben der Reaktionsmischung. – [b] Isolierte Ausbeuten nach Säulenchromatographie. – [c] Nicht isoliert. – [d] Verhältnis nach Säulenchromatographie. – [e] Isolierte Ausbeuten der (*E,Z,E*)- und (*E,Z,Z*)-Isomere.

Auch das Sechsring-anellierte Methoxycarbonyl-substituierte (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrien **23a** wurde von VON ZEZSCHWITZ in einer Photoreaktion eingesetzt (Schema 25, Tabelle 8). Auch hier kam es bei kurzer Reaktionszeit zur (*E/Z*)-Isomerisierung einer der Doppelbindungen (Eintrag 1). Bei verlängerter Reaktionszeit bildete sich langsam ein neues Produkt. Nach 4.5stündiger Bestrahlung hatte sich das Hexatrien **23a** vollständig in die Verbindung **19a** umgewandelt (Eintrag 2). Die Strukturzuweisung als Sechsring-anelliertes 8-Oxabicyclo-[3.2.1]octa-2,6-dien **19a** wurde anhand umfangreicher ein- und zweidimensionaler NMR-Experimente vorgenommen. Ein endgültiger Beweis für die Struktur konnte aber noch

nicht erbracht werden, ebenso wie die relative Konfiguration an den Stereozentren unbekannt blieb.

Formal handelt es sich bei dem gebildeten Tricyclus **19a** um das Produkt einer intramolekularen Hetero-Diels-Alder-Reaktion, in der die Carbonylgruppe einer der beiden Acrylatfunktionen als Dienophil mit der entgegengesetzt gelegenen Dieneinheit des Hexatriensystems reagiert. Gemäß der Woodward-Hoffmann-Regeln für pericyclische Reaktionen^[6,34a] kann diese [4+2]-Cycloaddition aber keine konzertiert ablaufende Reaktion sein. VON ZEJSCHWITZ postulierte daher einen mehrstufigen, radikalischen Mechanismus (Schema 16).^[14n] Wahrscheinlich isomerisiert das (*E,Z,E*)-Hexatrien **23a** zunächst zum (*E,Z,Z*)-Trien **23a**. Der angeregte Triplett-Zustand dieses Moleküls reagiert als ein Carbonyl-1,2-diradikal. Aufgrund seiner dipolaren Natur greift es im Sinne einer *5-exo-trig*-Cyclisierung die Akzeptor-substituierte Dieneinheit an, so dass sich das stabilisierte Diradikal **81a** bildet, das schließlich einen diastereoselektiven Ringschluss zu **19a** einght.



Schema 25. Photoreaktion des Hexatriens (*E,Z,E*)-**23a** und postulierter Bildungsmechanismus zum Produkt **19a**. – Details siehe Tabelle 8.^[14n]

Tabelle 8. Photoreaktion des Hexatriens (*E,Z,E*)-**23a**.^[14n]

Eintrag	Maßstab [mmol]	Lösungsmittel/ Menge [ml]	Zeit [min]	Verhältnis ^[a] (<i>E,Z,E</i>)- 23a / <i>(E,Z,Z)</i> - 23a / 19a	Ausbeute ^[b] (%)
1	0.50	Et ₂ O 60	42	33 : 67 : 0	25/51 ^[c]
2	0.25	Et ₂ O 150	35 102	18 : 71 : 11 14 : 56 : 30	– ^[d] –
			272	0 : 0 : 100	69

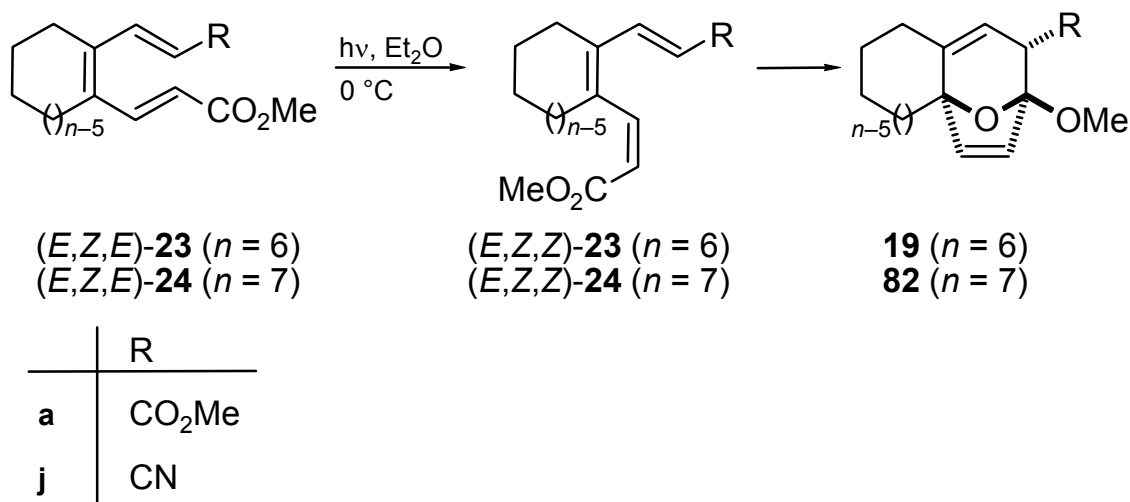
[a] Bestimmt durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen von Proben der Reaktionsmischung. – [b] Isolierte Ausbeuten nach Säulenchromatographie. – [c] Isolierte Ausbeuten der (*E,Z,E*)- und (*E,Z,Z*)-Isomere. – [d] Nicht isoliert.

5.3. Phototransformationen von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen

Im Rahmen dieser Arbeit sollten weitere Untersuchungen zu der neuen von VON ZEZSCHWITZ entdeckten photochemischen Umsetzung des Methoxycarbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-Hexatriens **23a** zum Tricyclus **19a** durchgeführt werden. Zum einen sollte dabei überprüft werden, ob auch ähnliche Systeme wie das Siebenring-anellierte Hexatrien **24a** oder Hexatriene mit größeren Estergruppen wie **23d** und **23b** diese neue Transformation eingehen. Zum anderen sollte die Struktur des Tricyclus möglichst durch eine Röntgenstrukturanalyse verifiziert werden, so dass gleichzeitig die relative Konfiguration aufgeklärt würde. Da sich das 8-Oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien **19a** nicht als Einkristall kristallisieren ließ, sollten Kristallisationsversuche von analogen Verbindungen oder Derivaten unternommen werden. Ferner sollte versucht werden, die Acetaleinheit des Tricyclus zu öffnen, um interessante substituierte Bicyclo[5.4.0]undecane zu erhalten.

Zunächst wurde die von VON ZEZSCHWITZ durchgeführte Photoreaktion des Sechsring-anellierten Methoxycarbonyl-substituierten Hexatriens **23a** in Benzol als Lösungsmittel wiederholt. Bei vergleichbarer Ansatzgröße konnte eine entscheidende Verlängerung der Reaktionszeit beobachtet werden. Hatte sich das (*E,Z,E*)-Hexatrien **23a** bei der Bestrahlung in Diethylether innerhalb 272 min vollständig in das 8-Oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienderivat **19a** umgewandelt (Tabelle 8, Eintrag 2), so beobachtete man in Benzol nach 320 min im Reaktionsgemisch erst 51% des Tricyclus **19a** neben 19% nicht umgesetztem (*E,Z,E*)-Hexatrien **23a** und 30% (*E,Z,Z*)-Hexatrien **23a** (Schema 26; Tabelle 9, Eintrag 1). Durch diese ent-

scheidend verlängerte Reaktionszeit wurde bei den folgenden Versuchen stets in Diethylether als Lösungsmittel gearbeitet. Die Umsetzung des analogen Siebenring-anellierten Hexatriens **24a** ergab schon nach 90 min vollständigen Umsatz und der Tricyclus **82a** konnte in 60% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 2). Auch hier konnte die Bildung des (*E,Z,Z*)-Hexatriens **24a** als Intermediat beobachtet werden. Weiterhin wurde das Sechsring-anellierte unsymmetrisch substituierte (*E,Z,E*)-Hexatrien **23j**, das durch eine Sequenz aus Wittig-Horner-Emmons-Reaktion an 2-Bromcyclohexen-1-carbaldehyd (**36**) und anschließender Heck-Reaktion erhalten wurde,^[14d,j] zur Reaktion gebracht. Nach 4 h war vollständiger Umsatz zum entsprechenden 8-Oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-Derivat **19j** erreicht (Eintrag 3). Die Ausbeute war mit 28% weitaus geringer als bei den Photoreaktionen der symmetrisch Dimethoxycarbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-Hexatriene **23a** und **24a**. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes konnte man allerdings auch verstärkte Zersetzung beobachten. Das Produkt **19j** erwies sich als farbloser kristalliner Feststoff. Durch Umkristallisation aus einem Hexan/Dichlormethan-Gemisch konnten Einkristalle gewonnen werden, die eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichten. Die Analyse zeigte, dass es sich tatsächlich um das erwartete 9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonitril (**19j**) handelte (Abbildung 2). Zudem konnte durch sie die bisher unbekannte relative Konfiguration an C-8 und C-9 aufgeklärt werden.

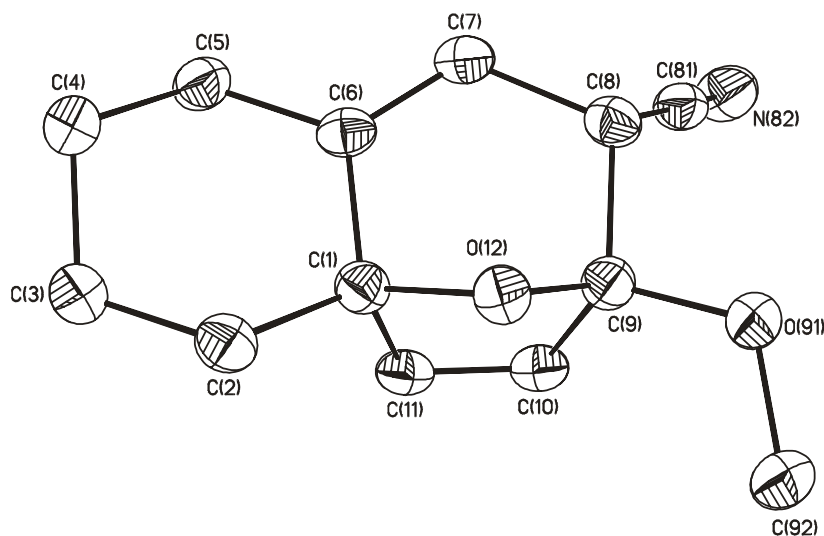


Schema 26. Details siehe Tabelle 9.

Tabelle 9. Phototransformation der Hexatriene **23a**, **24a** und **23j**.

Eintrag	Maßstab [mmol]	Hexatrien	Zeit [min]	Produkt	Verhältnis ^[a] (<i>E,Z,E</i>)/(<i>E,Z,Z</i>)/Produkt	Ausbeute ^[b] (%)
1	0.22 ^[c]	23a	120	19a	34 : 51 : 15	– ^[d]
			320		19 : 30 : 51	–
2	0.19 ^[e]	24a	15	82a	48 : 36 : 16	–
			30		34 : 37 : 30	–
			60		17 : 22 : 61	–
			90		0 : 0 : 100	60
3	0.20 ^[e]	23j	240	19j	0 : 0 : 100	28

[a] Bestimmt durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen von Proben der Reaktionsmischung. – [b] Isolierte Ausbeuten nach Säulenchromatographie. – [c] 0.0036 M Lösung in Benzol. – [d] Nicht isoliert. – [e] 0.0033 M Lösung in Diethylether.

Abbildung 2. Molekülstruktur von **19j** im Kristall.

Die Untersuchung von Ethoxy- und *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten Hexatrienen führte zu überraschenden Ergebnissen. Zunächst wurde das Fünfring-anellierte Ethoxycarbonyl-substituierte (*E,Z,E*)-Hexatrien **22d** zu Reaktion gebracht. Nach zweistündiger Bestrahlung zeigte das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes, dass sich die Substanz vollständig zersetzt hatte (Schema 27; Tabelle 10, Eintrag 1). Es wurden auch keine Spuren des entsprechenden (*E,Z,Z*)-Hexatriens **22d** ausgemacht. Diese Beobachtung kam unerwartet, da das vergleichbare Methoxycarbonyl-substituierte (*E,Z,E*)-Hexatrien **22a** eine Gleichgewichtsisomerisie-

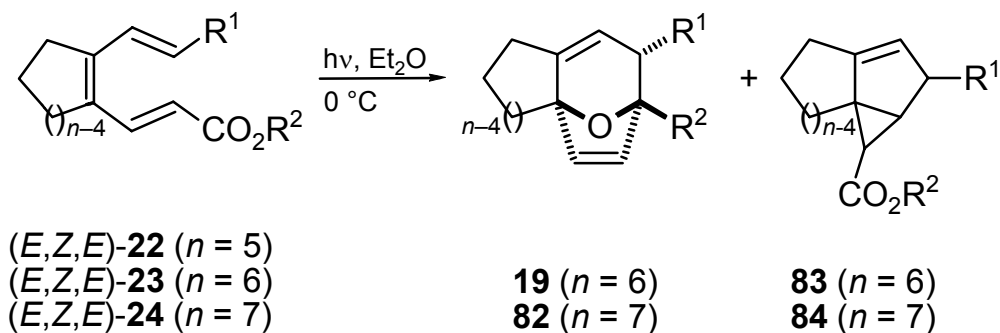
nung zum (*E,Z,Z*)-Hexatriens **22a** eingegangen war (vgl. Tabelle 7, Eintrag 6).^[14n] Auch das *tert*-Butoxycarbonyl-substituierte Analogon **22b** zersetzte sich nach einstündigem Bestrahlen vollständig (Tabelle 10, Eintrag 3).

Bei der Umsetzung des Sechsring-anellierten Ethoxycarbonyl-substituierten Hexatriens **23d** war nach 5 h vollständiger Umsatz erreicht (Eintrag 2). Nach Säulenchromatographie an Kieselgel wurde eine Fraktion in insgesamt 52% Ausbeute isoliert, die aus einem Gemisch aus dem erwarteten 12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien **19d** und dem Tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]dec-5-en **83d** im Verhältnis 87 : 13 bestand. Die Analyse des Gemisches und die Strukturzuweisung von **83d** waren nicht einfach, doch gelang es durch umfangreiche ein- und zweidimensionale NMR-spektroskopische Untersuchungen die Struktur aufzuklären.

Das zunächst verblüffende Ergebnis dieses Experiments ließ sich jedoch einfach erklären. In Kap. 5.1. wurden die Reaktionsmöglichkeiten verschiedener (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrien-Konformere erläutert. Das hier aus der Hexatrieneinheit entstandene Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Gerüst ist durchaus als Photoreaktionsprodukt bekannt. Es kann sich aus der *s-cis*, *s-trans*-Konformation des Hexatriens bilden. Formal gesehen ist es das Produkt einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion innerhalb des Hexatriensystems. Verläuft die Reaktion konzertiert, so kann sie in der Tat als [4 + 2]-Cycloaddition aufgefasst werden. Es handelt sich um einen nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verbotenen ($\pi 4_s + \pi 2_a$)- oder ($\pi 4_a + \pi 2_s$)-Prozess. Alternativ kann die Reaktion auch als [2 + 2 + 2]-Cycloaddition verstanden werden, die photochemisch erlaubt ist, wenn sie antarafacial an nur einer oder allen Verknüpfungsstellen verläuft.^[34a,36a,38] Auch ein zweistufiger Mechanismus wurde vorgeschlagen, der auf dem Konzept der „plötzlichen Polarisation“ und der Bildung eines zwitterionischen angeregten Zustand beruht.^[39]

Das Ergebnis der photochemischen Umsetzung des Ethoxycarbonyl-substituierten Hexatriens **23d** machte neugierig auf die Resultate, die eine Bestrahlung von Substanzen mit größeren Esterresten liefern würde. In der Tat ergab die 3.5stündige Umsetzung des entsprechenden *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten Hexatriens **23d** wieder ein untrennbares Gemisch aus dem 12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien **19b** und dem Tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]dec-5-en **83b** (Eintrag 4). In diesem Falle war das Produkt **83b** das Hauptisomer, was die Vermutung nahe legt, dass sich bei größeren Esterresten immer mehr von dem Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Derivat und weniger von dem 8-Oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-Produkt bildet. Die Ausbeute betrug insgesamt nur 22%, was auf vermehrte Zersetzung hindeutete.

Schließlich wurde die Reaktion des Siebenring-anellierten *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten Hexatriens **24b** untersucht. Nach 4 h war vollständiger Umsatz erreicht und es wurde ein Gemisch aus den Isomeren **82b** und **84b** im Verhältnis 29 : 71 in 30% Gesamtausbeute erhalten (Eintrag 5).



	R ¹ , R ²
b	CO ₂ <i>t</i> Bu, <i>t</i> Bu
d	CO ₂ Et, Et

Schema 27. Details siehe Tabelle 10.

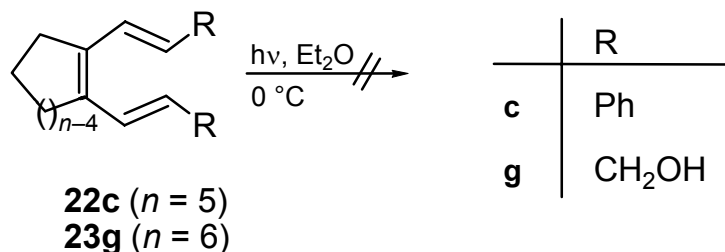
Tabelle 10. Photoreaktionen von Ethoxy- und *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-Hexatrienen.

Eintrag	Maßstab [mmol] ^[a]	(<i>E,Z,E</i>)- Hexatrien	Zeit [h]	Produkte	Verhältnis ^[b]	Ausbeute ^[c] (%)
1	0.20	22d	2		Zersetzung	
2	0.20	23d	5	19d, 83d	87 : 13	52
3	0.17	22b	1		Zersetzung	
4	0.20	23b	3.5	19b, 83b	39 : 61	22
5	0.20	24b	4	82b, 84b	29 : 71	30

[a] Jeweils in 60 ml Diethylether. – [b] Bestimmt durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des isolierten Produktes. – [c] Isolierte Ausbeuten nach Säulenchromatographie.

Die Resultate dieser Experimente zeigen, dass die neue photochemisch induzierte formale Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Cycloalkyl-anellierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrien-1-6-dicarboxylaten zu Ring-anellierten 8-Oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen mit der bekannten Transformation zu Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Systemen konkurriert. Im Falle der Methoxycarbonyl-substituierten Substrate mit anelliertem Cyclohexen- und Cyclohepten-Ring tritt nur die neue Reaktion mit (*E/Z*)-Isomerisierung einer der Doppelbindungen und anschließender intramolekularer formaler Hetero-Diels-Alder-Reaktion ein. Trägt das Molekül größere Alkoxy-carbonyl-Gruppen, verschiebt sich die Selektivität zugunsten der Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Produkte. Gleichzeitig nehmen die Ausbeuten mit größeren Esterresten ab, was auf zunehmende Zersetzungstendenzen zurückzuführen ist.

Um an die eigentliche Intention für die Untersuchung der Photoreaktion von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen, nämlich die photochemisch induzierte 6π -Elektrocyclisierung anzuknüpfen, wurden noch weitere Experimente durchgeführt. Wie erläutert wurde, gehen die bisher untersuchten Bistrimethylsilyl-substituierten wie auch die Bisalkoxycarbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene keine photochemisch induzierten Elektrocyclisierungsreaktionen ein. Bestrahlte man nun 1,2-Distyrylcyclopenten (**22c**) unter den üblichen Bedingungen für 3.5 h in Diethylether, so beobachtete man die komplette Zersetzung des Substrats (Schema 28). Bei Umsetzung der Diol-Verbindung **23g** konnte auch nach mehrstündigem Bestrahlen keine Reaktion beobachtet werden. Dies ist jedoch nicht verwunderlich. Wie bereits in Kap. 5.1. erwähnt, liegt das Absorptionsmaximum des Triplets dieser Verbindung bei 277 nm (vgl. Tabelle 6, Eintrag 13). Durch das Pyrex-Glas der Apparatur, die in den photochemischen Umsetzungen verwendet wurde, wird jedoch Licht von Wellenlängen unter 290 nm herausgefiltert, so dass dieses Molekül unter diesen Bedingungen gar nicht angeregt werden konnte.



Schema 28. Versuch der Phototransformation der Hexatriene **22c** und **23g**.

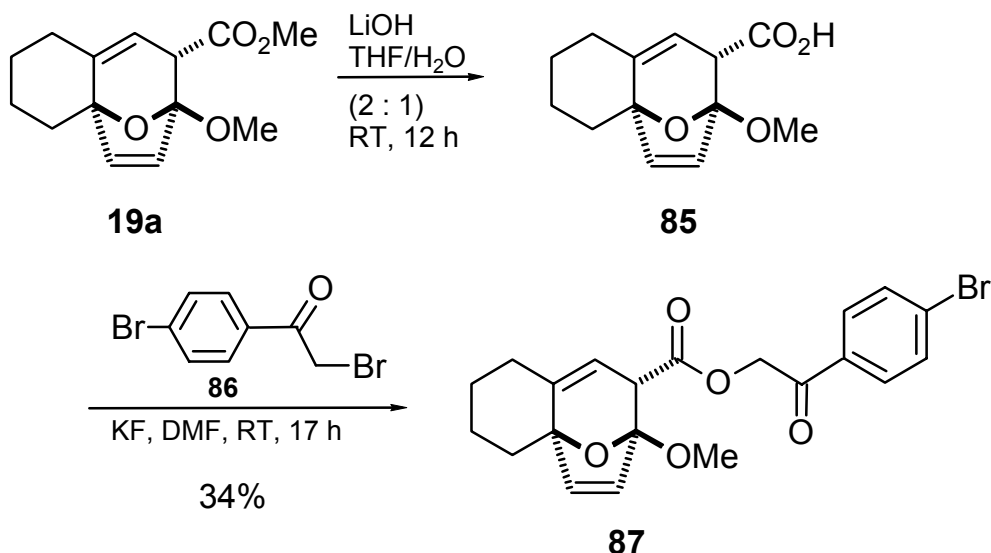
5.4. Folgereaktionen der Photoreaktionsprodukte

5.4.1. Transformation der Esterfunktion

Bevor die Struktur der neuen 8-Oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene durch die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **19j** bewiesen werden konnte (vgl. Abbildung 2), war versucht worden, geeignete Einkristalle durch Umesterung des Substrats **19a** zu erhalten. Es gibt eine Reihe von Esterresten, die dafür bekannt sind, gut kristallisierbare Derivate zu bilden.^[40] Es wurde entschieden, den Methylester **19a** zunächst zur Säure **85** zu verseifen und diese anschließend mit *p*-Bromphenylacylbromid (**86**) zu verestern.

Die Verseifung wurde zunächst erfolglos mit Kaliumhydroxid in Methanol^[41] bzw. Natriumhydroxid in Diethylether/Wasser durchgeführt. Dabei entstanden jeweils nicht identifizierbare Produkte. Erst durch die Verwendung von Lithiumhydroxid in einem 2 : 1-Gemisch aus THF und Wasser^[42] konnte die Säure **85** quantitativ nach 12stündigem Rühren bei Raumtemperatur erhalten werden (Schema 29). Die Veresterung mit *p*-Bromphenylacylbromid (**86**) wurde nach bekannter Vorschrift mit Kaliumfluorid als Base in DMF durchgeführt.^[43] Dabei wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie an Kieselgel wurde der *p*-Bromphenacylester **87** in 34% Ausbeute isoliert. Möglicherweise war die Ausbeute so niedrig, weil noch kein vollständiger Umsatz stattgefunden hatte. Der Reaktionsverlauf der Säure **85** ließ sich jedoch dünnschichtchromatographisch schlecht verfolgen und nach der Säulenchromatographie konnte sie nicht reisoliert werden. Erste Versuche, den als Feststoff erhaltenen Bromphenacylester **87** zu kristallisieren, schlugen fehl, da er sich währenddessen allmählich zersetzte. Daher wurde von einer Optimierung der Veresterungsreaktion abgesehen.

Weitere geplante Derivatisierungsreaktionen wurden ebenfalls nicht durchgeführt, weil die Strukturaufklärung zwischenzeitlich durch die Kristallisation von **19j** gelungen war.

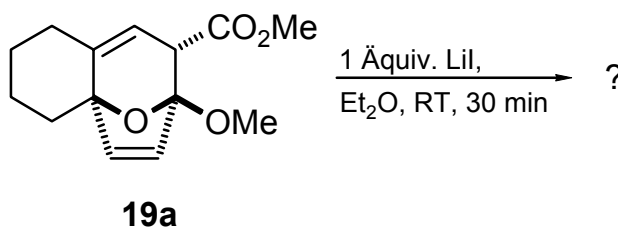


Schema 29. Umesterung des Photoreaktionsproduktes **19a**.

5.4.2. Spaltung der Acetaleinheit mittels Lewis-Säuren

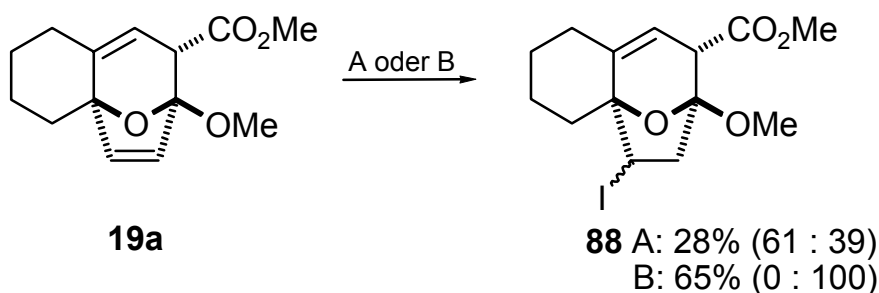
Die durch die neue formale Hetero-Diels-Alder-Reaktion entdeckten 8-Oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-Verbindungen **19a** und **82a** besitzen eine interessante Acetaleinheit, deren Spaltung zu substituierten Bicyclo[5.4.0]undecanen und Bicyclo[5.5.0]dodecanen führen sollte. Erste orientierende Versuche von VON ZEJSCHWITZ,^[44] die Acetalfunktion auf bekanntem Wege mittels Brönsted-Säuren^[45] wie Trifluoressigsäure, Oxalsäure oder verdünnter Salzsäure zu hydrolysieren schlugen fehl. Entweder wurde kein Umsatz erzielt oder sie führten zur kompletten Zersetzung.

Auch die Verwendung von Lewis-Säuren hat sich als schonende Methode vor allem bei säurelabilen Substraten zur Acetalspaltung etabliert.^[45] In einem ersten Versuch wurde der Einsatz von Lithiumiodid in Diethylether zur Spaltung des Acetals **19a** erprobt (Schema 30). Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur hatte vollständiger Umsatz zu einem DC-einheitlichen Produkt stattgefunden. Diese Verbindung wurde säulenchromatographisch isoliert, konnte jedoch nicht identifiziert werden.



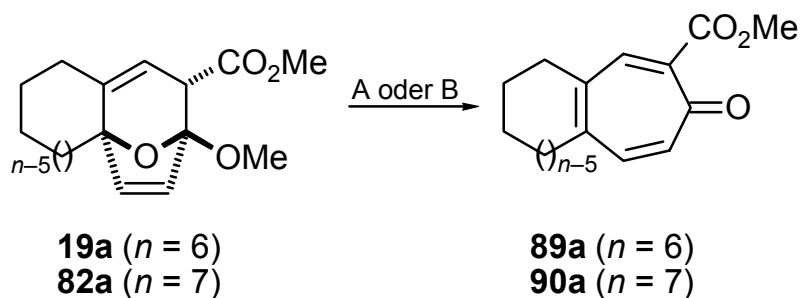
Schema 21. Umsetzung von **19a** mit Lithiumiodid.

Die Verwendung einer Kombination aus $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und Natriumiodid als Lewis-Säuren wurde von MANDAL vorgestellt.^[46] Diese Methode wurde am Tricyclus **19a** erprobt (Schema 31). Dabei wurde eine Lösung des Acetals **19a** mit jeweils 1.5 Äquiv. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und Natriumiodid in Acetonitril für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 28% des Iodids **88** als Gemisch aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 61 : 39. Das Minderisomer zersetzte sich bei der Aufbewahrung bei 5 °C innerhalb weniger Tage. Obwohl bei der Reaktionsführung auf den strikten Ausschluss von Wasser geachtet wurde, war es offenbar durch Spuren von Wasser zu einer Hydroiodierung der Doppelbindung gekommen. Benutzte man zur Acetalspaltung von **19a** das ebenfalls für diesen Zweck bekannte Trimethylsilyliodid (TMSI) in Dichlormethan,^[47] so beobachtete man wieder eine schnelle Produktbildung. Aber auch bei diesem Experiment war es statt zur erhofften Acetalspaltung zur Hydroiodierung der Doppelbindung gekommen. Diesmal verlief die Reaktion diastereoselektiv und nur das Minderisomer des Vorversuches wurde in einer Ausbeute von 65% isoliert. Die Regioselektivität der Hydroiodierungsreaktionen konnte durch ein- und zweidimensionale NMR-spektroskopische Untersuchungen belegt werden.



Schema 31. Hydroiodierung der Doppelbindung in **19a**. – A: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, NaI, MeCN, RT, 45 min. – B: TMSI, CH_2Cl_2 , RT, 15 min.

Auch Titan-tetrachlorid kann als Reagenz zur Spaltung von Acetalen verwendet werden. Untersuchungen von BALME und GORÉ zeigten, dass dabei der Zusatz von Lithiumiodid die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.^[48] Durch die Verwendung dieser Reagenzienkombination in Diethylether konnte das Acetal **19a** gespalten werden (Schema 32; Tabelle 11, Eintrag 1). Man erhielt nach 2.5stündigem Rühren bei Raumtemperatur das Troponcarboxylat **89a** als Produkt der Acetalspaltung und anschließender Dehydratisierung in 30% Ausbeute. Ebenso führte der Einsatz von Trimethylsilyltriflat (TMSOTf) als Lewis-Säure in Dichlormethan zur erfolgreichen Spaltung der Acetalfunktion in **19a** (Eintrag 2). Die Ausbeute des Troponderivats **89a** war mit 33% vergleichbar. Bei der Reaktion des Siebenring-anellierten Analogons **82a** mit TMSOTf konnte man das entsprechende Troponcarboxylat **90a** sogar in 65% Ausbeute erhalten.



Schema 32. Details siehe Tabelle 11.

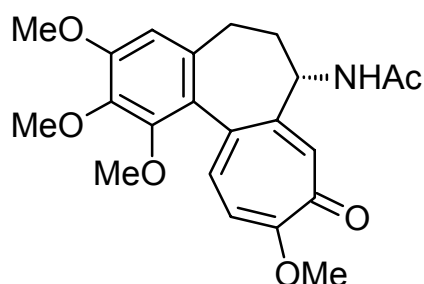
Tabelle 11. Acetalspaltung der Photoreaktionsprodukte **19a** und **82a**.

Eintrag	Acetal	Bedingungen / Zeit	Produkt	Ausbeute ^[a] (%)
1	19a	A / 2.5 h	89a	30
2	19a	B / 10 min	89a	33
3	82a	B / 30 min	90a	65

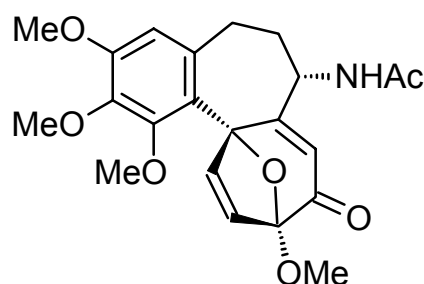
A: TiCl_4 , LiI, Et_2O , $0\text{ }^\circ\text{C}$. – B: Me_3SiOTf , CH_2Cl_2 , Raumtemp. – ^[a] Isolierte Ausbeuten.

5.5. Darstellung und Phototransformation eines benzanellierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriens

Die Struktur der durch die Photoreaktion von 1,6-Dimethoxycarbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen **23a** und **24a** erhaltenen 8-Oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene **19a** und **82a** erscheint sehr ungewöhnlich. Dieses Fragment kommt jedoch als Substruktur im bekannten Oxycolchicin (**92**) vor. Oxycolchicin kann durch Oxidation von Colchicin (**91**) – beispielsweise mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in Wasser – erhalten werden.^[49] Colchicin ist das Hauptalkaloid der für ihre Giftwirkung bekannten Herbstzeitlosen^[50] und wurde schon 1820 erstmals von PELLETIER und CAVENTOU isoliert.^[51] Das pharmazeutische Potenzial dieses antimittotisch wirkenden Naturstoffes ist außerordentlich groß. Aufgrund dieser Popularität wurde Colchicin zu einer Herausforderung für viele Synthesechemiker, so dass in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Totalsynthesen für dieses Alkaloid publiziert wurden.^[52]



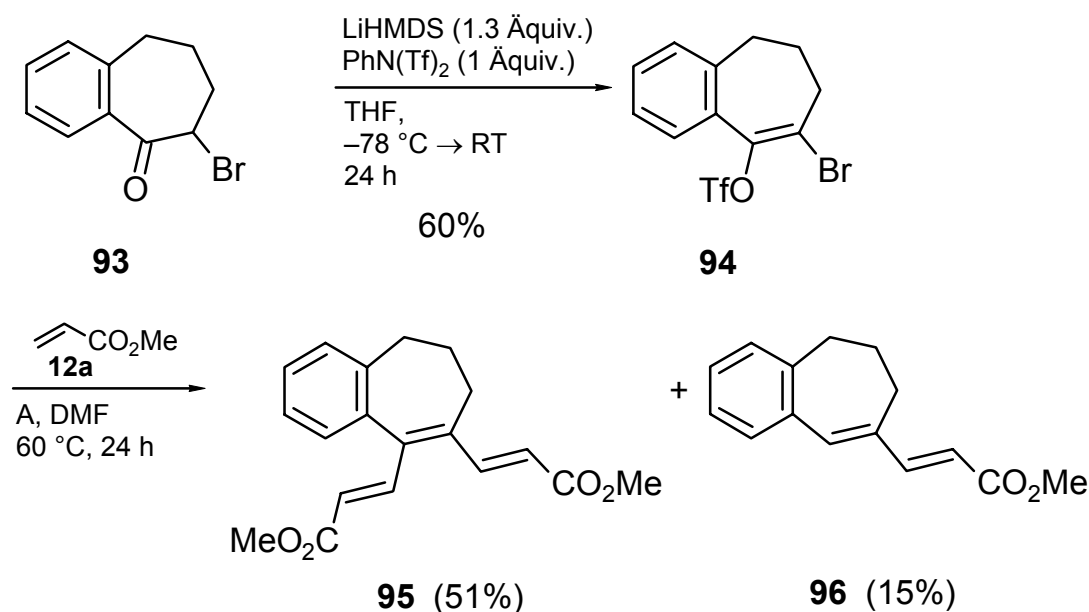
91
Colchicin



92
Oxycolchicin

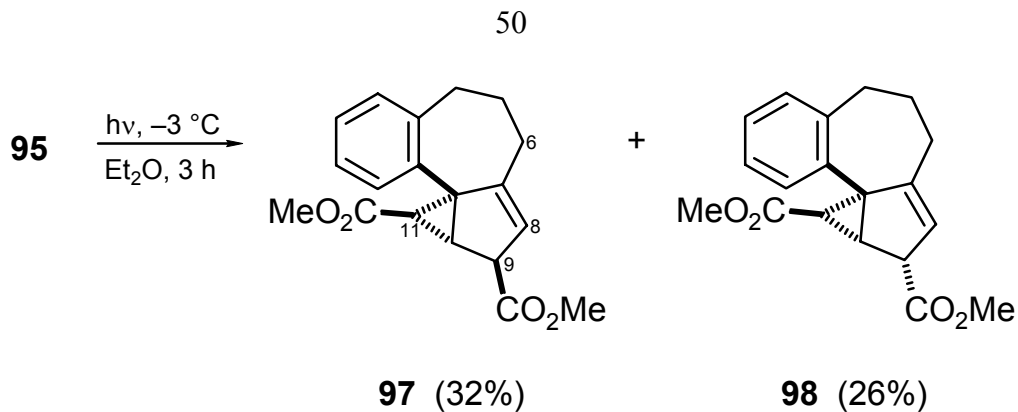
Die neue photochemisch induzierte formale Hetero-Diels-Alder-Reaktion schien nun ein viel versprechender Ansatz für einen neuen Zugang zu Colchicin (**91**) und dessen Derivate zu sein. Als Modell sollte zunächst durch Photolyse des Benzocycloheptadienbisacrylats **95** das unsubstituierte Kohlenstoffgerüst des Oxycolchicins (**92**) dargestellt werden.

Das Triendicarboxylat **95** wurde ausgehend von α -Brombenzosuberon (**93**)^[53] synthetisiert (Schema 24). Zunächst wurde das entsprechende Bromenoltriflat **94** durch Deprotonierung mit Lithiumhexamethyldisilazid (LiHMDS) und anschließender Umsetzung mit *N*-Phenyltriflimid in 60% Ausbeute dargestellt. Durch eine zweifache Heck-Kupplung von **94** mit Methylacrylat (**12a**) unter Standardbedingungen in DMF bei 80 °C erhielt man das gewünschte benzanellierte (*E,Z,E*)-Hexatrien **95** in einer Ausbeute von 51%. Als Nebenprodukt wurde in 15% Ausbeute das einfach gekuppelte, reduzierte Dien **96** erhalten.



Schema 33. Darstellung des benzanellierten (*E,Z,E*)-Hexatriens **95**. – A: 8 mol% Pd(OAc)₂, 20 mol% PPh₃, 4 Äquiv. NEt₃.

Leider führte die photochemische Umsetzung des Hexatriens **95** nicht zu der gewünschten Verbindung mit einem 8-Oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-Gerüst. Stattdessen wurden die diastereomeren Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Derivate **97** und **98** in 32 bzw. 26% Ausbeute isoliert (Schema 34).



Schema 34. Photoreaktion des benzanellierten Hexatriens **95**.

Die relative Konfiguration des Isomers **97** konnte röntgenographisch bewiesen werden (Abbildung 3). Diese Verbindung wurde als Feststoff erhalten und ließ sich im Gegensatz zu seinem Diastereomer, das als Öl isoliert wurde, aus einem Gemisch aus Hexan und Dichlormethan kristallisieren. Die Konfiguration des Produktes **98** wurde durch umfangreiche ein- und zweidimensionale NMR-spektroskopische Untersuchungen und einem Vergleich dieser Spektren mit denen des Diastereomers **97** bestimmt. Insbesondere gaben die NOE-Spektren des Doppelbindungsprotons an C-8 der beiden Verbindungen Aufschluss über die Struktur. In beiden Fällen wurde eine Resonanz mit den Protonen an C-9 und C-11 sowie einem der Protonen an C-6 beobachtet. Daraus konnte geschlossen werden, dass es sich bei den beiden Verbindungen um ein und dasselbe Regioisomer handelt. Außerdem musste die Konfiguration an C-11 bei beiden Substanzen identisch sein.

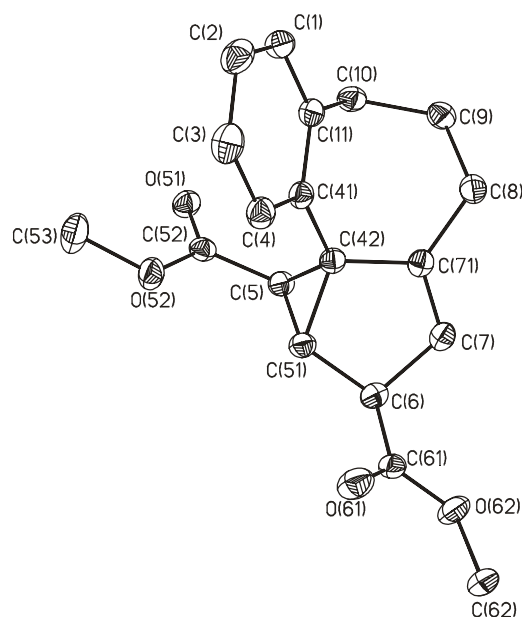


Abbildung 3. Molekülstruktur von **97** im Kristall.

Das Ergebnis dieser Phototransformation war sehr überraschend. Schließlich unterscheidet sich das hier eingesetzte Hexatrien **95** nur durch den anellierte Benzolring von dem vermeintlich vergleichbaren **24a**. Auch ist die Lage des Maximums mit Tripletstruktur im UV/Vis-Spektrum von **95** mit 335.5 nm im Vergleich zu **24a** mit 327.0 nm (vgl. Tabelle 6, Eintrag 10) nur geringfügig weiter in den bathochromen Bereich verschoben. Offenbar ist aber der anellierte Benzolring für eine komplette Umkehr der Selektivität verantwortlich.

6. Diels-Alder-Reaktionen

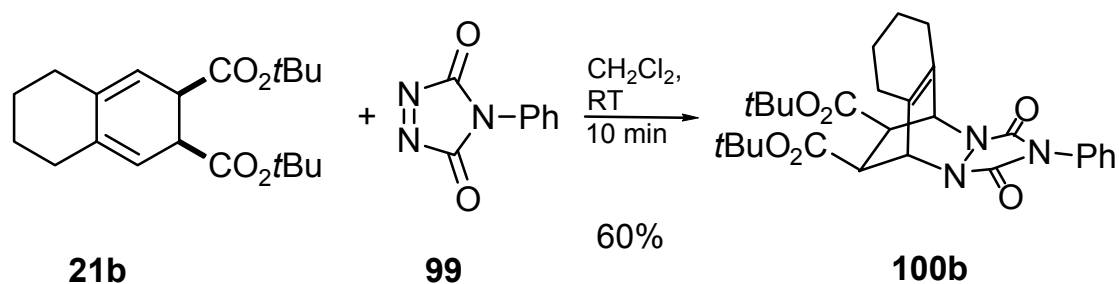
Seit ihrer Entdeckung im Jahre 1928 durch OTTO DIELS und KURT ALDER,^[7] die 1950 durch den Nobelpreis gewürdigt wurde, entwickelte sich die Diels-Alder-Reaktion zu einer der wichtigsten und bestuntersuchten Transformationen in der Organischen Synthese.^[54] Wie die in den vorhergehenden Kapiteln behandelte 6π -Elektrocyclisierung zählt diese $[4 + 2]$ -Cycloaddition zu den pericyclischen Reaktionen, deren Regio- und Stereoselektivitäten sich aufgrund der von WOODWARD und HOFFMANN verfassten Regeln zur Erhaltung der Orbital-symmetrie vorhersagen lassen.^[6,34a,55] Durch die Grenzorbital-Theorie von FUKUI wird die Planbarkeit der Diels-Alder-Reaktion durch Aussagen über Reaktivität und Selektivität möglich.^[56] Die Anwendungsbreite der Reaktion wurden in den vergangenen Jahrzehnten immer wieder erweitert, beispielsweise wird die Hetero-Diels-Alder-Reaktion zur Synthese von Heterocyclen genutzt.^[57] Durch die Verwendung von chiralen Lewis-Säuren als Katalysatoren kann die Diels-Alder-Reaktion auch enantioselektiv durchgeführt werden.^[58] Heute dient die Diels-Alder-Reaktion als wichtiges Werkzeug auf dem Gebiet der Totalsynthese von Naturstoffen.^[59]

Vom synthetischen Standpunkt aus noch erwähnenswert sind die weitestgehende Unabhängigkeit von Lösungsmiteleinflüssen,^[60] die für die meisten pericyclischen Reaktionen gilt, und die Beschleunigung der Reaktion durch hohen Druck.^[61]

6.1. Diels-Alder-Reaktionen an Ring-anellierte Cyclohexadiene

Die bicyclischen Verbindungen **21a** und **21b**, die durch thermische 6π -Elektrocyclisierung aus den entsprechenden Hexatrienen **23a** und **23b** erhalten wurden, besitzen eine sich für die Diels-Alder-Reaktion anbietende Dien-Einheit. Es sollte daher untersucht werden, ob die Substrate **21a** und **21b** geeignet sind, Diels-Alder-Reaktionen einzugehen. Diese sollten zu komplexen funktionalisierten Verbindungen mit tricyclischem Grundgerüst führen.

Die Dieneinheit ist in diesen Molekülen als Cyclohexadien konformativ fixiert, so dass die für die Diels-Alder-Reaktion notwendige *s-cis*-Konformation automatisch vorliegt. Andererseits könnte die [4 + 2]-Cycloaddition aber sterisch behindert werden, da die Dieneinheit vierfach substituiert ist. Um zu überprüfen, ob eine Diels-Alder-Reaktion an den Hexahydronaphthalinen **21a** und **21b** grundsätzlich möglich ist, wurde eine erste Diels-Alder-Reaktion mit dem Heterodienophil Phenyltriazolindion (PTAD) **99** durchgeführt, das als eines der reaktivsten Dienophile bekannt ist.^[57a,62] Dabei wurden zu einer Lösung des Hexahydronaphthalins **21b** in Dichlormethan bei Raumtemperatur eine Lösung von einem Äquiv. des PTAD **99** getropft. Die augenblickliche Entfärbung der tiefroten PTAD-Lösung während des Zutropfens ließ auf eine erfolgreiche Reaktion schließen. So erhielt man nach der Aufarbeitung das erwünschte Diels-Alder-Produkt **100b** in 60% Ausbeute (Schema 35).

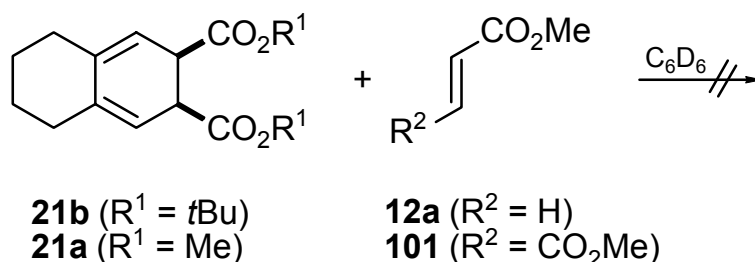


Schema 35. Diels-Alder-Reaktion des Hexahydronaphthalins **21b** mit dem PTAD **99**.

6.1.1. Thermische Diels-Alder-Reaktionen

Nach dem erfolgreichen Versuch, das PTAD **99** als Dienophil in der Diels-Alder-Reaktion mit dem Hexahydronaphthalin **21b** einzusetzen, sollten nun weitere als gute Dienophile bekannte Verbindungen zur Reaktion gebracht werden. Als klassisches, vergleichsweise jedoch recht unreaktives, Dienophil gilt Methylacrylat (**12a**). Um gegebenenfalls schnell eine entsprechende Diels-Alder-Reaktion beobachten zu können, wurde das Hexahydronaphthalin **21b** zusammen mit Methylacrylat (**12a**) in einem NMR-Röhrchen in $[D_6]$ Benzol erhitzt (Schema 36, Tabelle 12, Eintrag 1). 1H NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischung nach längerem Erwärmen auf 60 bzw. 80 °C zeigten keine Reaktion. Auch nach 15stündigem Erhitzen auf 90 °C hatte keinerlei Umsatz stattgefunden.

Als nächstes wurde die Reaktion des Hexahydronaphthalins **21a** mit dem beidseitig mit Methoxycarbonylgruppen aktivierten Fumarsäuredimethylester (**101**) untersucht. Auch hier wurde die Reaktion im NMR-Röhrchen in $[D_6]$ Benzol durchgeführt. Wiederum zeigten 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen nach mehrstündigem Erhitzen auf 50 bzw. 90 °C keinen Umsatz. Nach 15stündigem Rühren bei 110 °C hatte sich das Dien schließlich vollständig zersetzt (Eintrag 2).

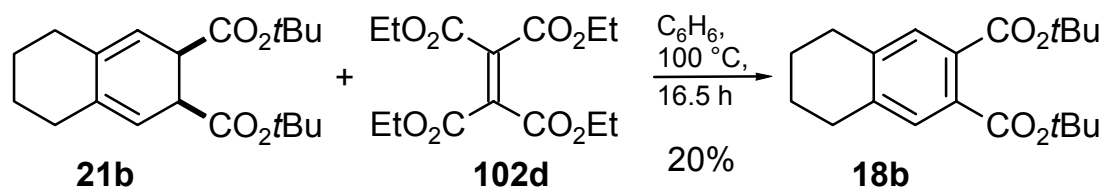


Schema 36. Details siehe Tabelle 12.

Tabelle 12. Versuch der Diels-Alder-Reaktion mit Methylacrylat (**12a**) oder Fumarsäuredimethylester (**101**).

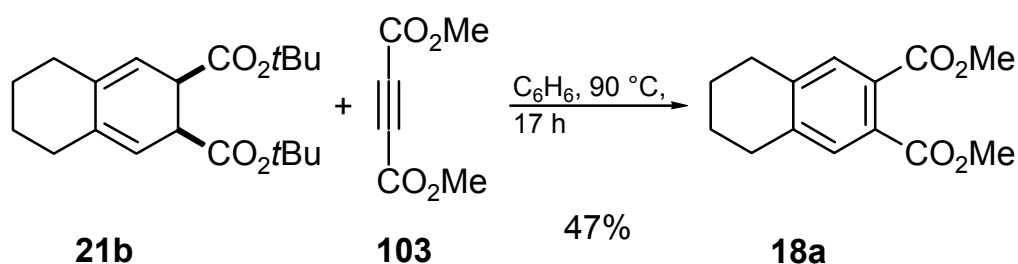
Eintrag	Dien	Dienophil	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Beobachtung
1	21b	12a	90	15	keine Reaktion
2	21a	101	110	15	Zersetzung

Ein noch reaktiveres – da mit vier Carbonylgruppen substituiertes – Dien ist der Ethentetracarbonsäuretetraethylester (**102d**). Dieser wurde zusammen mit dem Hexahydronaphthalin **21b** in Benzol für 16.5 h auf 100 °C erhitzt. Auch in diesem Fall hatte keine Diels-Alder-Reaktion stattgefunden. Es konnten lediglich 20% des durch Oxidation aromatisierten Diens **18b** isoliert werden (Schema 28).



Schema 37. Versuch einer thermischen Diels-Alder-Reaktion mit Ethentetracarbonsäuretetraethylester (**102d**).

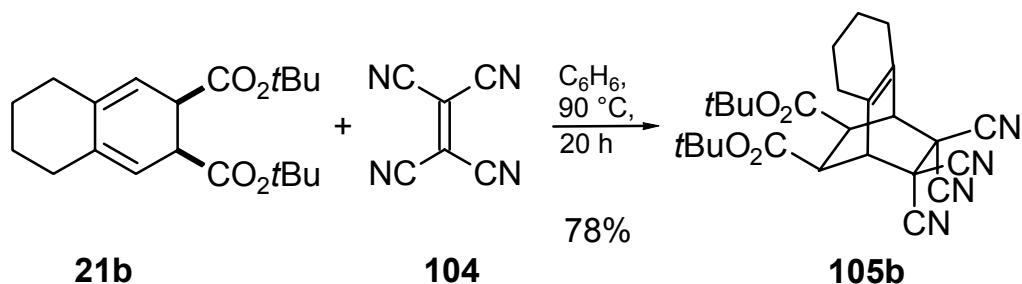
Es wurde vermutet, dass der eigentlich als Dienophil recht reaktive Ethentetracarbonsäure-tetraethylester (**102d**) nicht mit dem Hexahydronaphthalin **21b** zur Reaktion gebracht werden konnte, da beide Verbindungen sterisch sehr anspruchsvoll sind. Als entsprechend kleineres, ebenfalls aber sehr reaktives Dien wurde für einen neuen Versuch Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**103**) gewählt. Der Ester wurde für 17 h in Benzol mit dem Hexahydronaphthalin **21b** bei 90 °C umgesetzt. In diesem Fall erhielt man in 47% Ausbeute das Tetrahydronaphthalin **18a** (Schema 38).



Schema 38. Versuch einer thermischen Diels-Alder-Reaktion mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**103**).

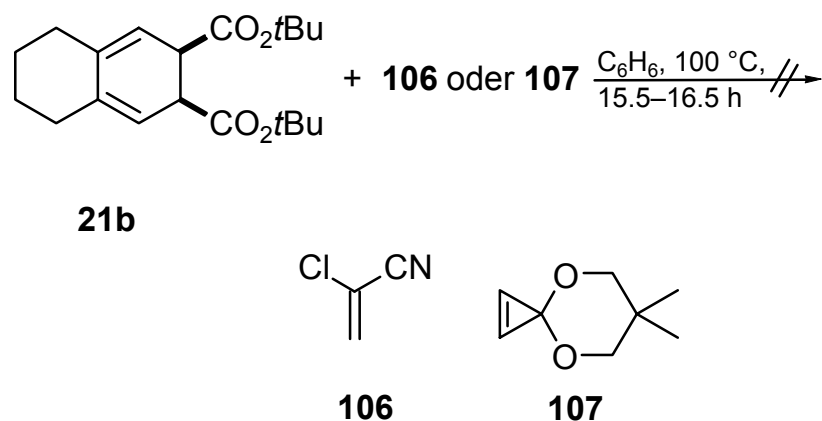
Dieses Ergebnis ließ sich leicht dadurch erklären, dass zunächst eine Reaktion zum entsprechenden Diels-Alder-Produkt stattgefunden hatte, der sich dann eine Retro-Diels-Alder-Reaktion anschloss.^[63] In dieser Retro-Diels-Alder-Reaktion entstanden das isolierte Produkt **18a** und Maleinsäuredi-*tert*-butylester. Sie wurde begünstigt, weil mit dem entstandenen Tetrahydronaphthalin **18a** ein aromatisches System gebildet wurde, das thermodynamisch stabiler ist als das Zwischenprodukt.

Als weiteres sehr reaktives Dienophil gilt Tetracyanethylen (TCNE) (**104**), das sterisch weniger anspruchsvoll ist als der ebenfalls vierfach substituierten Ethentetracarbonsäureester **102d** und zudem noch reaktiver. Allerdings stellt **104** auch ein außerordentlich gutes Oxidationsmittel dar, so dass zunächst Bedenken bestanden, dieses Dienophil zusammen mit dem leicht oxidationsempfindlichen Hexahydronaphthalin **21b** umzusetzen. Erhitzte man die beiden Substanzen für 20 h bei 90 °C in Benzol, fand jedoch die gewünschte Diels-Alder-Reaktion statt und das entsprechende Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodec-2(7)-en **105b** konnte in einer guten Ausbeute von 78% erhalten werden (Schema 39).



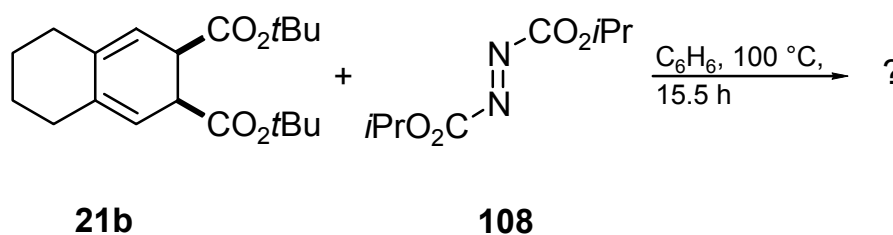
Schema 39. Thermische Diels-Alder-Reaktion mit TCNE (**104**).

Auch das von KNOKE erfolgreich in einer Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktion eingesetzte 2-Choracrylnitril (**106**), das durch sein unsymmetrisches Substitutionsmuster zu zwei diastereomeren Diels-Alder-Produkten führen kann,^[64] sowie das von SCHELPER in Diels-Alder-Reaktionen verwendete Cycloproponacetal **107**^[65] sollten als Dienophile verwendet werden. Das jeweilige Dienophil wurde mit dem Hexahydronaphthalin **21b** für 15.5 bzw. 16.5 h in Benzol auf 100 °C erhitzt. In beiden Fällen beobachtete man gemäß der ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte keine Bildung von Diels-Alder-Produkten sondern lediglich eine teilweise Oxidierung des Hexahydronaphthalins **21b** zu dem Aromaten **18b** (Schema 40).



Schema 40. Versuche von thermischen Diels-Alder-Reaktionen mit 2-Choracrylnitril (**106**) und dem Cycloproponacetal **107**.

Schließlich wurde die Diels-Alder-Reaktion noch mit dem Heterodienophil Azodicarbonsäurediisopropylester (DIAD) (**108**) durchgeführt. DIAD findet wie sein mittlerweile nicht mehr kommerziell erhältliches Ethylanalogon DEAD seit langem als hochreaktives Dienophil Verwendung. Die Reaktion mit dem Hexahydronaphthalin **21b** wurde bei 100 °C in Benzol durchgeführt (Schema 41). Nach 15.5stündiger Umsetzung wurde in 80% der eingesetzten Masse eine DC-einheitliche Fraktion als glasartiges, zähes Öl isoliert, das nach NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen nicht eindeutig charakterisiert werden konnte. Denkbar sind neben einer Diels-Alder-Reaktion eine eventuelle En- oder Polymerisationsreaktion.

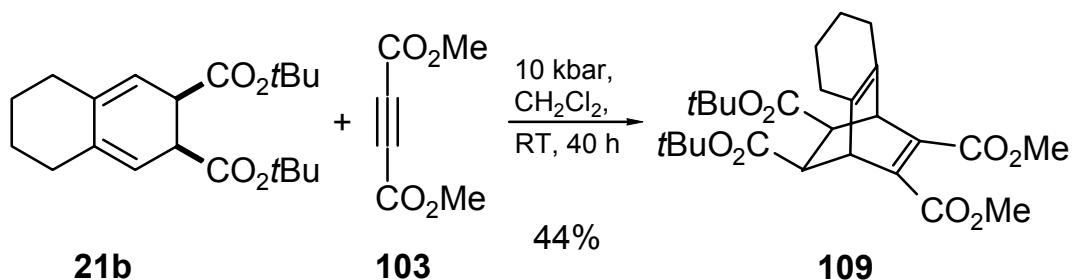


Schema 41. Versuch der thermischen Diels-Alder-Reaktion mit DIAD (**108**).

6.1.2. Diels-Alder-Reaktionen unter hohem Druck

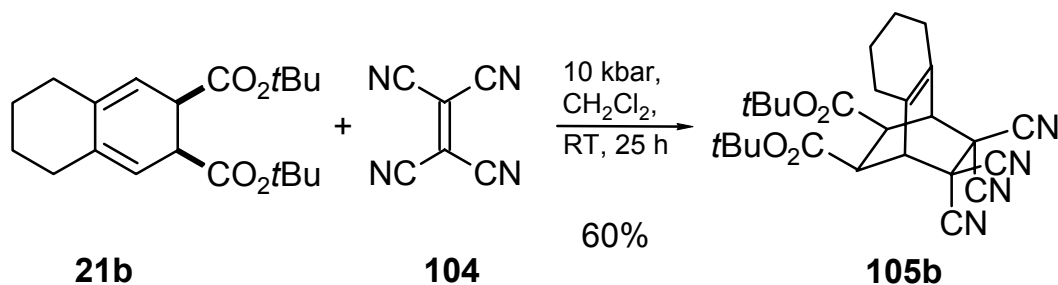
Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, können Diels-Alder-Reaktionen durch Ausübung von hohem Druck beschleunigt werden. Es sollten nun einige Experimente zur Diels-Alder-Reaktion am Hexahydronaphthalin **21b** unter einem Druck von 10 kbar durchgeführt werden, um auszuloten, ob sich die Reaktionsträgheit gegenüber den schon in thermischen Diels-Alder-Reaktionen bei 90–100 °C eingesetzten Dienophilen auch unter hohem Druck zeigt.

Zunächst wurde Acetylendicarbonsäuredimethylester (**103**) als Dienophil verwendet. In diesem Fall war es bei der thermisch induzierten Diels-Alder-Reaktion anschließend zu einer Retro-Diels-Alder-Reaktion gekommen (vgl. Schema 38). Diese Retro-Reaktion müsste sich bei der Ausübung von hohem Druck vermeiden lassen, da die Rückreaktion aus Entropie-Gründen benachteiligt ist. Führt man die Reaktion außerdem bei Raumtemperatur durch, sollte zusätzlich die Aktivierungsenergie für eine Retro-Diels-Alder-Reaktion nicht ausreichen. In der Tat erhielt man bei der Umsetzung des Hexahydronaphthalins **21b** mit dem Acetylendicarbonsäureester **103** in Dichlormethan bei einem Druck von 10 kbar nach 40 h das erwartete Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-2(7),9-dien **109** in 44% Ausbeute (Schema 42).



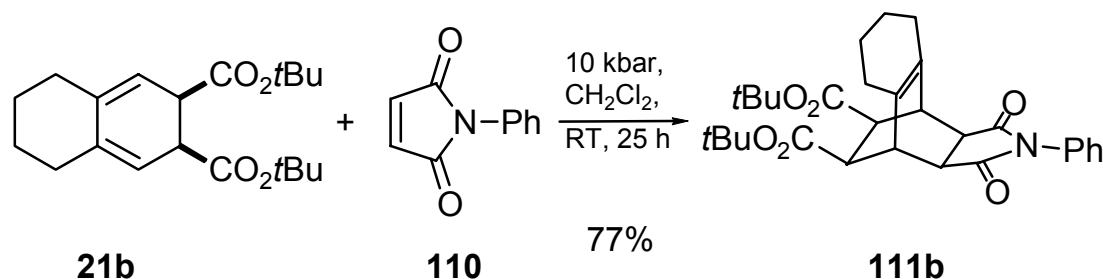
Schema 42. Diels-Alder-Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**103**) unter hohem Druck.

Auch die Umsetzung des Hexahydronaphthalins **21b** mit TCNE (**104**) wurde in Dichlormethan bei Raumtemperatur und einem Druck von 10 kbar wiederholt (Schema 43). Nach 25 h wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet und man erhielt das Tricyclo-[6.2.2.0^{2,7}]dodec-2(7)-en **105b**. Auch diese Reaktion verlief problemlos, die isolierte Ausbeute war mit 60% im Vergleich mit der aus der thermischen Umsetzung (78%, Schema 39) jedoch geringer.



Schema 43. Diels-Alder-Reaktion mit TCNE (**104**) unter hohem Druck.

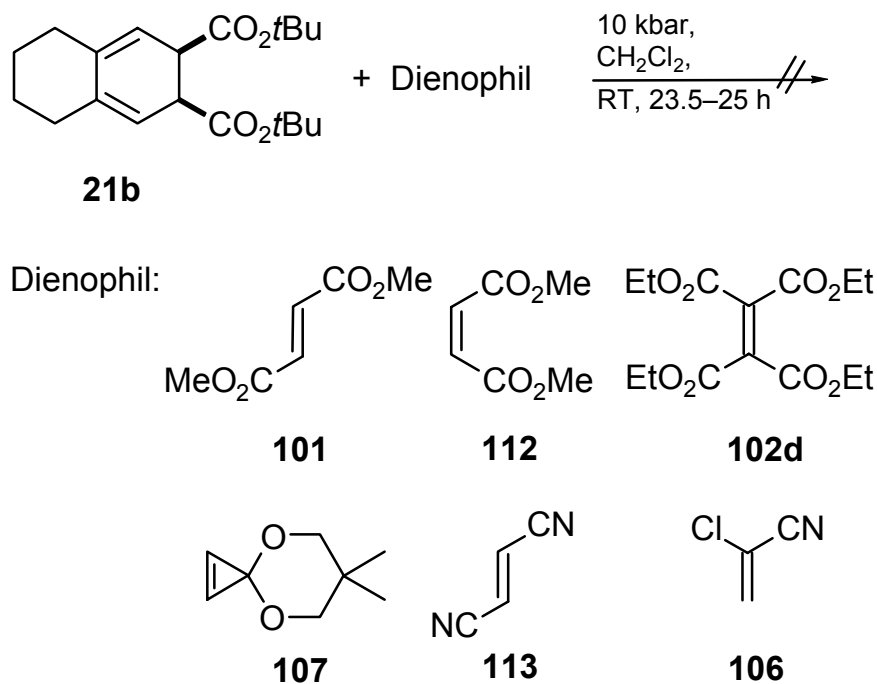
Unter hohem Druck wurde auch erstmals der Einsatz von *N*-Phenylmaleinimid (**110**), dem Kohlenstoffanalogon zu PTAD (**99**), erprobt. Man setzt ebenfalls das Hexahydronaphthalin **21b** als Dienophil in Dichlormethan als Lösungsmittel ein. Nachdem die Reaktionsmischung für 25 h einem Druck von 10 kbar ausgesetzt war, konnte man das erwartete Produkt **105b** mit einem 10,12-Dioxo-11-azatetracyclo[6.5.2.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadec-2(7)-en-Grundgerüst diastereomerenrein in einer Ausbeute von 77% erhalten (Schema 44).



Schema 44. Diels-Alder-Reaktion mit *N*-Phenylmaleinimid (**110**) unter hohem Druck.

Durch diese Erfolge bestärkt wurden auch als weniger reaktiv bekannte Dienophile zusammen mit dem Hexahydronaphthalin **21b** in Dichlormethan bei Raumtemperatur einem Druck von 10 kbar ausgesetzt (Schema 45, Tabelle 13).

Zunächst setzte man den Fumarsäuredimethylester **101**, der unter thermischen Bedingungen keine Reaktion gezeigt hatte (vgl. Schema 36), mit dem Dien **21b** für 23.5 h um. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zeigte aber nur teilweise Aromatisierung des Hexahydronaphthalins **21b** zum Tetrahydronaphthalin **18b** (Eintrag 1). Beim Einsatz des ähnlich reaktiven, allerdings sterisch günstigeren Maleinsäuredimethylesters (**112**) erhielt man unter denselben Bedingungen das gleiche Resultat (Eintrag 2). Bei der Verwendung von Ethen-tetracarbonsäuretetraethylester (**102d**), das zusammen mit dem Hexahydronaphthalin **21b** für 25 h einem Druck von 10 kbar ausgesetzt wurde, konnte wie bei dem Versuch unter thermischen Bedingungen keine Reaktion festgestellt werden (Eintrag 3). Auch das sterisch anspruchslose Cyclopropenonacetal **107**, das von SCHELPER zwar nicht unter thermischen Bedingungen, aber unter hohem Druck zur Reaktion gebracht werden konnte,^[65] zeigte nach 25 h keine Reaktion (Eintrag 4). Benutzte man Fumarsäuredinitril (**113**) als Dienophil, konnte man nach ebenfalls 25stündiger Reaktionszeit nur die Zersetzung des Diens **21b** feststellen (Eintrag 5). Schließlich wurde auch das 2-Chloracrylnitril (**106**) mit dem Hexahydronaphthalin **21b** für 25 h in Dichlormethan umgesetzt. Nach dieser Zeit erhielt man eine hochviskose Reaktionsmischung, die vermutlich polymerisierte Produkte enthielt (Eintrag 6).



Schema 45. Details siehe Tabelle 13.

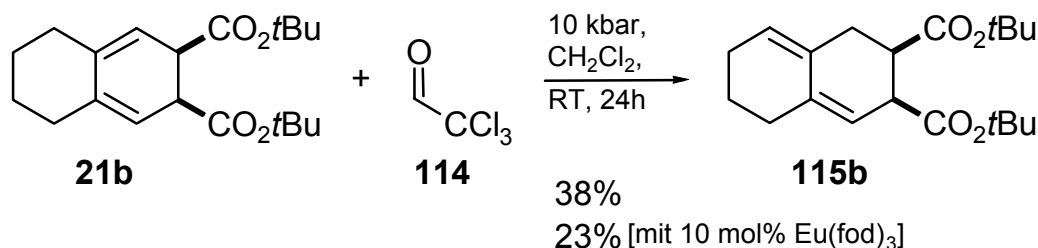
Tabelle 13. Versuche zur Diels-Alder-Reaktion des Hexahydronaphthalins **21b** unter hohem Druck.

Eintrag	Dienophil	Zeit [h]	Beobachtung ^[a]
1	101	23.5	teilweise Aromatisierung zu 18b
2	112	23.5	teilweise Aromatisierung zu 18b
3	102d	25	keine Reaktion
4	107	25	keine Reaktion
5	113	25	Zersetzung des Diens 21b
6	106	25	Polymerisation

[a] Laut ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen der Rohprodukte.

Auch Trichloracetaldehyd (Chloral) (**114**) findet als Heterodienophil in Diels-Alder-Reaktionen Verwendung. Beispielsweise gelang SCHEURICH die Umsetzung von 2-(1-Cyclopropylidenallyl)toluol mit Chloral (**114**) zu einem spirocyclopropanierten 5,6-Dihydropyran unter Europiumkatalyse^[66] und hohem Druck.^[67] Auch SCHELPER setzte Chloral (**114**) erfolgreich unter Europiumkatalyse in einer Hochdruck-Reaktion ein, er erhielt jedoch anstatt eines Diels-Alder-Produktes das Produkt einer alternativ ablaufenden En-Reaktion.^[65]

Setzte man nun das Hexahydronaphthalin **21b** mit Chloral (**114**) in Dichlormethan mit oder ohne Zusatz von 10 mol% $\text{Eu}(\text{fod})_3$ für 24 h einem Druck von 10 kbar aus, so konnte man nach der Aufarbeitung lediglich 23 bzw. 38% des isomerisierten Hexahydronaphthalins **115b** isolieren (Schema 46). Da sich diese Verbindung als sehr zersetzungsempfindlich erwies, ist nicht auszuschließen, dass sich schon bei der Aufarbeitung ein Teil dieser Substanz zersetzt hatte.



Schema 46. Versuche der Diels-Alder-Reaktion mit Chloral (**114**) unter hohem Druck.

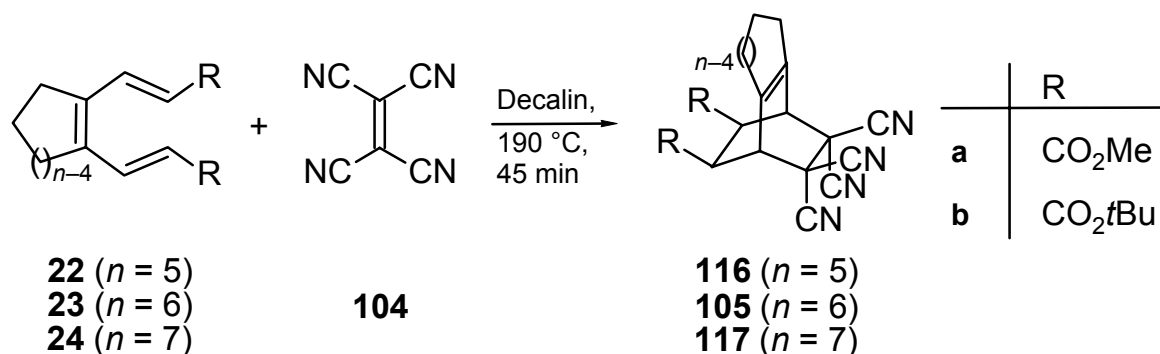
6.1.3. 6π -Elektrocyclisierung von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen und anschließende Diels-Alder-Reaktion als Eintopfreaktion

Wie in den beiden vorhergehenden Abschnitten beschrieben, konnte gezeigt werden, dass die isolierbaren Produkte **21a** und **21b** der 6π -Elektrocyclisierung der (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **23a** und **23b** unter thermischen oder Hochdruck-Bedingungen Diels-Alder-Reaktionen eingehen können. Die Anwendungsbreite der Reaktionen ist dabei, vermutlich durch sterische bzw. energetische Gründe, auf einige wenige Dienophile beschränkt. Die Tatsache, dass durch die Oxidationsempfindlichkeit der 6π -Elektrocyclisierungsprodukte nur die Hexahydronaphthaline **21a** und **21b** als Diene zur Verfügung standen, war ebenfalls recht unbefriedigend. Da sich die Fünf- und Siebenring-anellierte Cyclohexadiene **20** und **74** grundsätzlich in einer Elektrocyclisierungsreaktion bilden, aber wegen ihrer Tendenz zur Oxidation nur unter großem Aufwand isolieren lassen, kam man zu der Überlegung, die thermische 6π -Elektrocyclisierung und eine anschließende Diels-Alder-Reaktion als Eintopfreaktion durchzuführen. Dabei sollte ein (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrien zusammen mit einem entsprechenden Dienophil in Decalin auf etwa 200 °C erhitzt werden.

Zunächst bestanden Bedenken, ob die Diels-Alder-Reaktion nach erfolgter Elektrocyclisierung stattfindet, da in den vorhergehenden Experimenten die Konzentration in der Lösung bei den Diels-Alder-Reaktionen weitaus höher war als bei den Elektrocyclisierungsexperimenten. Zudem war eine direkte Diels-Alder-Reaktion an einem Teil des Hexatriensystems in

den Ausgangshexatrienen denkbar. Zunächst wurde die Eintopfreaktion an dem System aus dem Sechsring-anellierten, *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten Hexatrien **23b** und dem Dienophil TCNE (**104**) getestet.

Das entsprechende Hexahydronaphthalin **21b** konnte wie in den Schemata 39 und 43 dargestellt mit TCNE (**104**) sowohl unter thermischen als auch unter Hochdruck-Bedingungen eine Diels-Alder-Reaktion eingehen. Bei der Umsetzung des Sechsring-anellierten, *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten Hexatriens **23b** mit TCNE (**104**) in Decalin bei 190 °C konnte nach 45 min das gewünschte Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodec-2(7)-en **105b** isoliert werden (Schema 47; Tabelle 14, Eintrag 2) d.h., dass die Eintopfreaktion erfolgreich verlaufen war. Die Ausbeute war mit 55% zwar geringer als bei den reinen Diels-Alder-Reaktionen unter thermischen bzw. Hochdruck-Bedingungen (78 bzw. 60%), allerdings lag die isolierte Ausbeute bei der Elektrocyclisierung des Hexatriens nur bei 55% (vgl. Tabelle 5, Eintrag 3), so dass durch das Eintopfverfahren auf jeden Fall eine Verbesserung der Gesamtausbeute erzielt werden konnte.



Schema 47. Details siehe Tabelle 14.

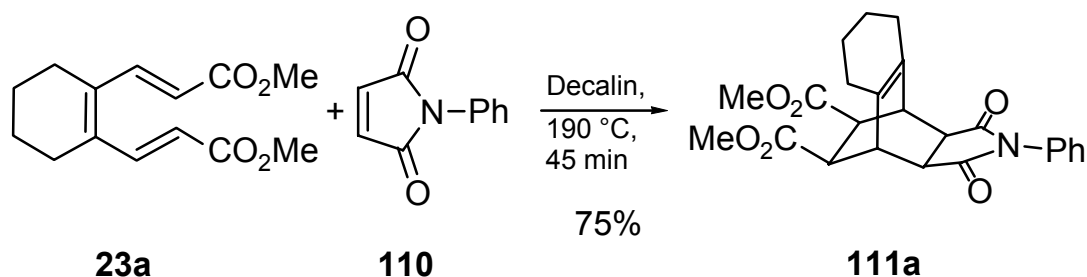
Tabelle 14. 6π -Elektrocyclisierung und Diels-Alder-Reaktion als Eintopfreaktion an (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen mit TCNE (**104**) als Dienophil.

Eintrag	Hexatrien	Produkt	Ausbeute ^[a] (%)
1	22b	116b	27
2	23b	105b	55
3	22a	116a	69
4	23a	105a	75
5	24a	117a	80

[a] Isolierte Ausbeuten.

Um zu überprüfen, ob die Eintopfreaktion auch mit dem Fünfring-anellierten Hexatrien **22b** möglich ist, dessen Elektrocyclisierungsprodukt nur unter großem Aufwand und in einer recht bescheidenen Ausbeute isoliert werden konnte (vgl. Tabelle 5, Einträge 4 und 5), wurde auch **22b** mit TCNE (**104**) für 45 min bei 190 °C in Decalin umgesetzt (Tabelle 14, Eintrag 1). Auch hier bildete sich mit dem Tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-2(6)-en **116b** das gewünschte Produkt. Die isolierte Ausbeute war mit 27% jedoch geringer als bei der Reaktion des Sechsring-Analogons **23b**. Weiterhin wurden die Methoxycarbonyl-substituierten Hexatriene **22a–24a** zusammen mit TCNE (**104**) in einer Eintopf-Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Reaktion zur Reaktion gebracht. Die Ausbeuten waren mit 69–80% (Einträge 3–5) deutlich besser als bei den Umsetzungen der *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten Hexatriene **22b** und **23b**. Vermutlich waren die *tert*-Butoxycarbonylgruppen durch den Einfluss der hohen Temperatur zersetzungsanfälliger als die Methoxycarbonylgruppen. Mit dem Einsatz des Hexatriens **24a** wurde außerdem gezeigt, dass auch Siebenring-anellierte Substrate keine Probleme in der Eintopf-Reaktion bereiten (Eintrag 5).

Wie in Schema 48 vorgestellt, gelang auch die Eintopf-Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Kaskade des Sechsring-anellierten Methoxycarbonyl-substituierten Hexatriens **23a** mit *N*-Phenylmaleinimid (**110**) zu dem 10,12-Dioxo-11-azatetracyclo[6.5.2.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadec-2(7)-en **111a** in einer guten Ausbeute von 75%.



Schema 48. Eintopf-Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Kaskade von **23a** mit *N*-Phenylmaleinimid (**110**).

Das Produkt kristallisierte hervorragend aus einem Gemisch aus Hexan und Dichlormethan, so dass eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse möglich wurde (Abbildung 4).

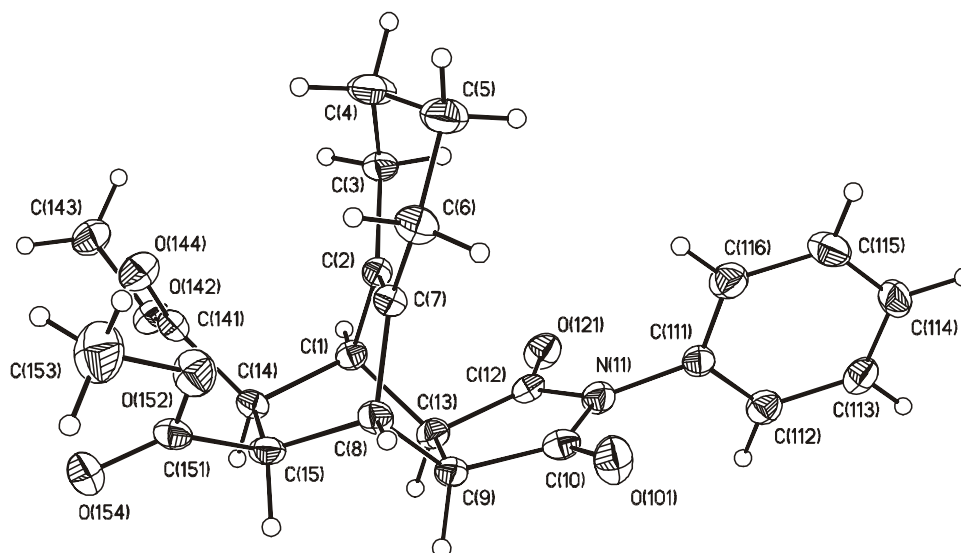
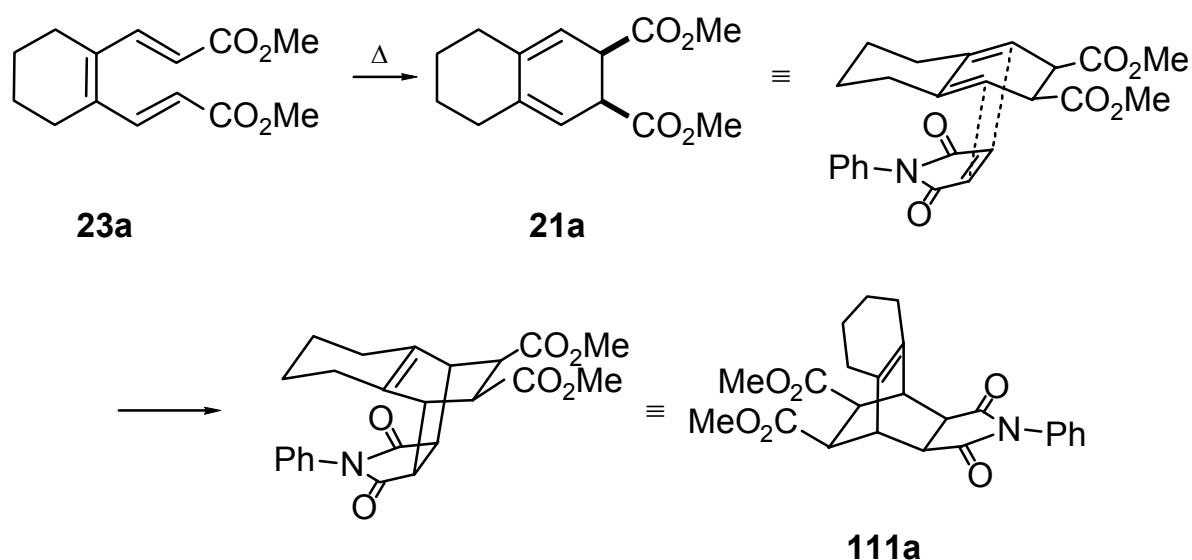


Abbildung 4. Molekülstruktur von **111a** im Kristall.

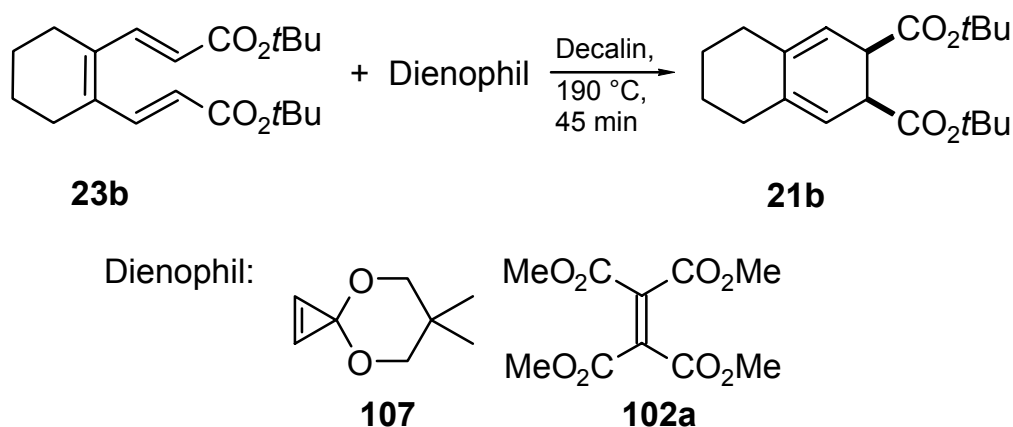
Die Analyse bestätigte die vorhergesagte Konfiguration an den Kohlenstoffatomen C-9, C-13 und C-14, C-15. Gemäß der Alder-Regel sollte das Dienophil bei der Addition an ein cyclisches Dien aufgrund sekundärer Orbitalwechselwirkungen mit dem Diensystem kinetisch kontrolliert das *endo*-Addukt bilden. Außerdem sollte der Angriff des Dienophils aus sterischen Gründen auf der den beiden *cis*-ständigen Methoxycarbonyl-Substituenten gegenüberliegenden Seite erfolgen (Schema 49). Genau diese Vorhersagen wurden durch die Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestätigt.



Schema 49. Stereochemischer Ablauf der in Schema 48 vorgestellten Eintopf-Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Reaktion.

Einige der in den bisherigen Abschnitten vorgestellten Dienophile waren bei Temperaturen von 90–110 °C keine Diels-Alder-Reaktion mit den Cyclohexen-Derivaten **21** eingegangen (vgl. Kap. 6.1.1.). Die Ursache dafür war vor allem darin zu sehen, dass die Aktivierungsenergie, die für die Diels-Alder-Reaktion nötig war, bei diesen Temperaturen noch nicht erreicht werden konnte. Bei den Eintopf-Reaktionen war hingegen bei einer höheren Temperatur von 190 °C gearbeitet worden. Es wäre denkbar, dass die sich als reaktionsträger erwiesenen Dienophile unter diesen Bedingungen zu Reaktion gebracht werden könnten.

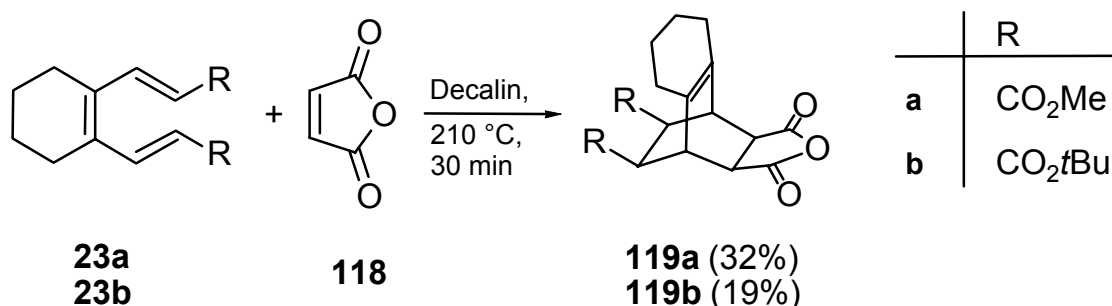
Deshalb wurden sowohl das Cyclopropenonacetal **107** als auch Ethentetracarbonsäuretetramethylester (**102a**) mit dem (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrien **23b** in Decalin bei 190 °C für 45 min zur Reaktion gebracht. In beiden Fällen ergaben die dünnschichtchromatographische und ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Rohprodukte, dass lediglich die 6π-Elektrocyclisierungsreaktion zum Hexahydronaphthalin **21b** stattgefunden, sich aber keine Diels-Alder-Reaktion mit dem jeweiligen Dienophil angeschlossen hatte (Schema 50).



Schema 50. Versuche von Eintopf-Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Reaktionen mit dem Cyclopropenonacetal **107** und Ethentetracarbonsäuretetramethylester (**102a**).

Ein gutes, bisher in dieser Arbeit noch nicht erprobtes Dienophil stellt Maleinsäureanhydrid (**118**) dar. Der Nachteil bei der Verwendung von Maleinsäureanhydrid ist die Tatsache, dass sich die Produkte kaum säulenchromatographisch aufreinigen lassen. Die zumeist als Feststoff erhaltenen Produkte lassen sich zwar durch Umkristallisation sauber isolieren, dieses Verfahren ist bei kleineren Produktmengen jedoch häufig schwierig.

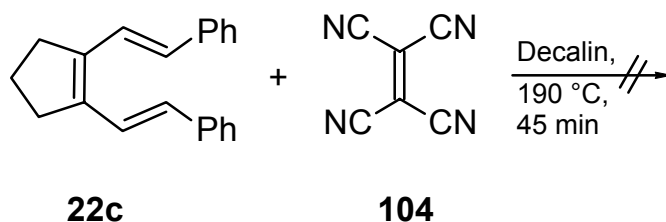
Nach der Umsetzung des Methoxycarbonyl-substituierten Hexatriens **23a** mit Maleinsäureanhydrid (**118**) für 30 min bei 210 °C stellte sich heraus, dass das Produkt **119a** im verwendeten Lösungsmittel Decalin und auch in Diethylether völlig unlöslich war und ausfiel. So konnte das 10,12-Dioxo-11-oxa-tetracyclo[6.5.2.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadec-2(7)-en **119a** in einer Ausbeute von 32% isoliert werden (Schema 51). Von der Reaktionsmischung wurde dazu zunächst das Decalin vorsichtig abpipettiert, dann wurde mit etwas Diethylether versetzt, in dem sich weitere Verunreinigungen lösten. Der Diethylether wurde wiederum abpipettiert und der Rückstand als sauberes Produkt **119a** identifiziert. Nach der Umsetzung des *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten Hexatriens **23b** mit Maleinsäureanhydrid (**118**) konnte das entsprechende Produkt **119b** mittels einer ähnlichen Aufarbeitung in 19% Ausbeute isoliert werden.



Schema 51. Eintopf-Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Kaskaden mit Maleinsäureanhydrid (**118**).

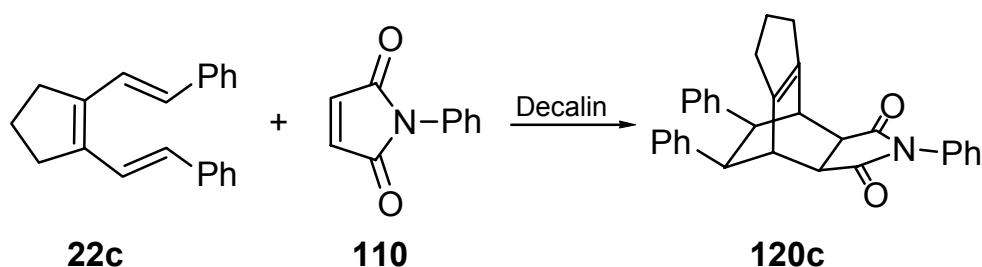
Weiterhin sollte 1,2-Distyrylcyclopenten (**22c**) in Eintopf-Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt werden. Wie in Kap. 4.1. berichtet, ist eine 6 π -Elektrocyclisierung an diesem Substrat möglich, sie konnte bisher aber nur bei einer Cyclisierungstemperatur von 180 °C in einer Kugelrohrapparatur durchgeführt werden (vgl. Tabelle 4, Eintrag 1).^[14a,d,j] Da bei den bisher vorgestellten Experimenten im Eintopfverfahren durchaus bei dieser und höheren Temperaturen gearbeitet wurde, wurde vermutet, dass Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Kaskaden an 1,2-Distyrylcyclopenten (**22c**) durchaus möglich sind.

Zunächst wurde 1,2-Distyrylcyclopenten (**22c**) zusammen mit TCNE (**104**) in Decalin für 45 min auf 190 °C erhitzt. Laut $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen des Rohproduktes hatte unter diesen Bedingungen das Distyrylcyclopenten **22c** vollständig zersetzt (Schema 52).



Schema 52. Versuch einer Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Kaskade an 1,2-Distyrylcyclopenten (**22c**).

Bei der Verwendung von *N*-Phenylmaleinimid (**110**) als Dienophil verlief die 6π -Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Reaktion am Distyrylcyclopenten **22c** erfreulicherweise erfolgreich (Schema 53, Tabelle 15). Setzte man die Komponenten in Decalin für 45 min bei 190 °C um, so konnte das 9,11-Dioxo-10-azatetracyclo[5.5.2.0^{2,6}.0^{8,12}]tetradec-2(6)-en **120c** in 21% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 1). Daneben wurde in 51% Ausbeute eine Mischfraktion isoliert, die aus dem Ausgangsmaterial **22c** und dem 6π -Elektrocyclisierungsprodukt **20c** im Verhältnis 6 : 1 bestand. Offenbar verliefen die beiden Reaktionen der Kaskade im Falle dieses Phenyl-substituierten Hexatriens deutlich langsamer als bei den Alkoxy-carbonyl-substituierten Analoga. Daraufhin wurde der Versuch bei einer höheren Temperatur von 210 °C bei einer längeren Reaktionszeit von 4 h wiederholt (Eintrag 2). In diesem Fall verbesserte sich die Ausbeute an Produkt **120c** auf gute 61%.



Schema 53. Details siehe Tabelle 15.

Tabelle 15. 6π -Elektrocyclisierung und Diels-Alder-Reaktion als Eintopfreaktion an 1,2-Distyrylcyclopenten (**22c**) mit *N*-Phenylmaleinimid (**110**) als Dienophil.

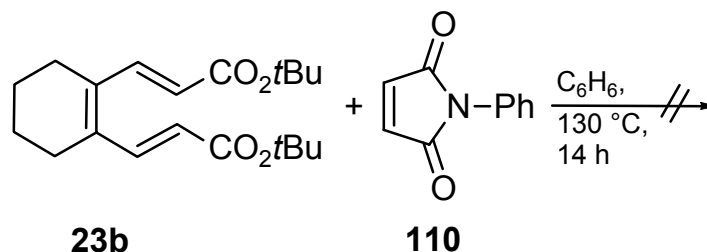
Eintrag	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Ausbeute ^[a] (%)
1	190	0.75	21 ^[b]
2	210	4	61

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Zusätzlich wurden 51% eines Gemisches aus dem Hexatrien **22c** und dem Produkt der Elektrocyclisierung **20c** im Verhältnis 6 : 1 isoliert.

6.2. Diels-Alder-Reaktionen an (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen

Wie in der Einleitung des vorhergehenden Abschnittes bereits erwähnt, ist eine direkte Diels-Alder-Reaktion an einem Teil des Hexatriensystem der (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **22–24** zumindest theoretisch möglich. Das im Grundzustand als *s-trans*, *s-trans*-Konformer vorliegende Hexatrien (vgl. Kap 5.1.) müsste dafür allerdings mindestens eine *s-cis*-Konformation annehmen. Für die 6π -Elektrocyclisierungsreaktion ist eine *s-cis*, *s-cis*-Konformation notwendig. Es sollte nun untersucht werden, ob die denkbare Diels-Alder-Reaktion an (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen tatsächlich stattfinden kann. Die Reaktionstemperatur muss dabei allerdings so niedrig gewählt werden, dass eine 6π -Elektrocyclisierungsreaktion vermieden wird.

Zunächst wurde daher das *tert*-Butoxycarbonyl-substituierte Hexatrien **23b** zusammen mit *N*-Phenylmaleinimid (**110**) in Benzol für 14 h auf 130 °C erhitzt (Schema 54). Dabei konnte keinerlei Umsatz beobachtet werden.



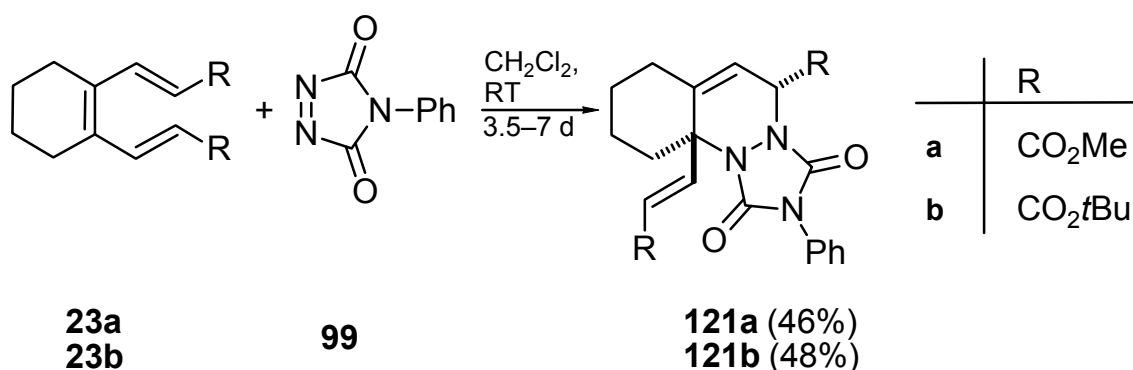
Schema 54. Versuch einer Diels-Alder-Reaktion des (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriens **23b** mit *N*-Phenylmaleinimid (**110**).

Das in Kap. 6.1. vorgestellte PTAD **99** gilt wie bereits erwähnt als eines der potentesten Dienophile schlechthin. Man beschloss nun, auch diese Verbindung als Dienophil in einer

Diels-Alder-Reaktion an 1,3,5-Hexatrienen zu testen. Es ist bekannt, dass das PTAD **99** bei höheren Temperaturen zersetzungsanfällig ist. Man führte die Umsetzung mit dem Hexatrien **23a** deshalb bei Raumtemperatur durch, wohlwissend, dass das (*E,Z,E*)-Hexatrien **23a** bei dieser Temperatur im Grundzustand nicht die geeignete Konformation für eine Diels-Alder-Reaktion aufweist.

Beim Zutropfen der PTAD-Lösung zur Lösung des Hexatriens in Dichlormethan trat nicht die für eine sofortige Reaktion typische Entfärbung der Lösung ein. Man ließ die Reaktionsmischung daraufhin für 7 d bei Raumtemperatur rühren, wobei zwischenzeitlich ein zweites Äquiv. PTAD zugesetzt wurde (Schema 55). Schließlich konnte das 11,13-Dioxo-1,10,12-triaza[8.3.0.0^{4,9}]tricyclotridec-3-en **121a** als Produkt der Diels-Alder-Reaktion des PTAD mit einem Fragment der Hexatrieneinheit von **23a** in 46% Ausbeute isoliert werden. Zunächst war unklar, ob tatsächlich eine Diels-Alder-Reaktion stattgefunden hatte, oder ob eine En-Reaktion erfolgt war, die das PTAD **99** als Alternative zur Diels-Alder-Reaktion eingehen kann. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls, der durch Umkristallisation aus Hexan/Dichlormethan erhalten wurde, konnte die Struktur der Verbindung **23a** zweifelsfrei als Diels-Alder-Addukt bewiesen werden (Abbildung 5). Auch die relative Konfiguration an den Stereozentren C-2 und C-9 wurde durch die Analyse aufgeklärt; sie entspricht den theoretischen Vorhersagen.

Auch das *tert*-Butoxycarbonyl-substituierte Hexatrien **23b** wurde mit dem PTAD **99** bei Raumtemperatur in Dichlormethan umgesetzt. In diesem Falle wurde die Reaktionsmischung nach 3.5 d aufgearbeitet, nachdem erneut zwischendurch ein zweites Äquiv. PTAD zugesetzt worden war. Die Ausbeute an 11,13-Dioxo-1,10,12-triaza[8.3.0.0^{4,9}]tricyclotridec-3-en **121b** betrug 48%.



Schema 55. Diels-Alder-Reaktionen von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen **23** mit dem PTAD **99**.

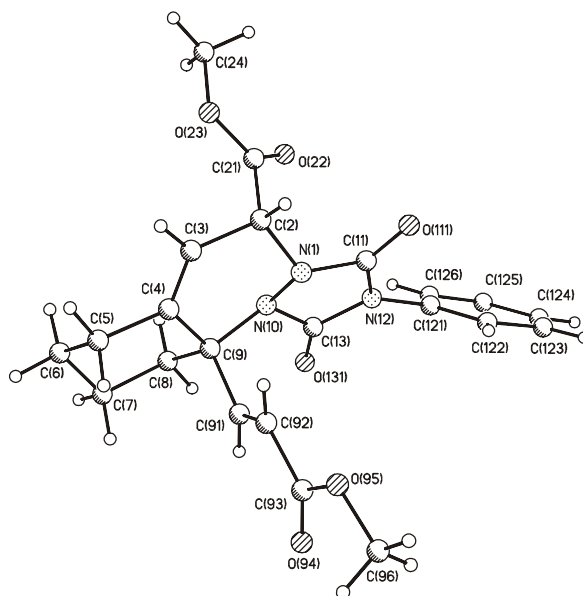


Abbildung 5. Molekülstruktur von **121a** im Kristall.

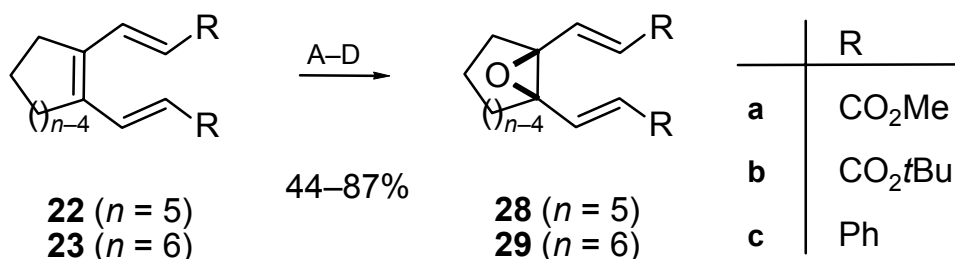
Aus den Ergebnissen der Diels-Alder-Experimente an den (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen **23a** und **23b** lässt sich schließen, dass Diels-Alder-Reaktionen grundsätzlich möglich sind, sich aber vor allem durch die für Diels-Alder-Reaktionen ungünstige *s-trans*, *s-trans*-Konformation im Grundzustand der Hexatriene nur schwer realisieren lassen. Zudem könnten auch sterische Faktoren eine Rolle spielen, da die Dieneinheit hoch substituiert ist.

7. Epoxidierung von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen

Die zentrale Doppelbindung der vorgestellten Diphenyl- und Dialkoxycarbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-Hexatriene **22** und **23** lässt sich selektiv epoxidieren, da sie im Hexatriensystem die elektronenreichste Doppelbindung darstellt. Entsprechende Experimente wurden erstmals von LANSKY durchgeführt und später durch VON ZEJSCHWITZ optimiert (Schema 56).^[14e,j,m,n] Als Oxidationsmittel fanden zum einen 3-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) und Dimethyldioxiran (DMDO) und zum anderen die *in situ* aus Trifluoressigsäureanhydrid und Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex erzeugte Peroxytrifluoressigsäure^[68] Verwendung.

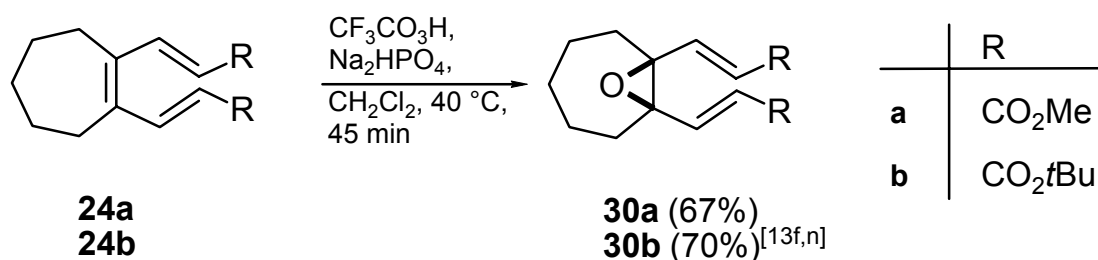
Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Für die Epoxidierung der Phenyl-substituierten Hexatriene **22c** und **23c** eignete sich am besten die Verwendung von 2 Äquiv. *m*-CPBA. Für die Darstellung der Methoxycarbonyl-substituierten Epoxide **28a** und **29a** erwies sich die Verwendung von Peroxytrifluoressigsäure als vorteilhafter. Bei der Epoxidierung der *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten Hexatriene **22b** und **23b** waren diese beiden Oxidationsmittel etwa gleich gut geeignet. Die optimierten Ausbeuten der Monoepoxidierungs-

produkte lagen zwischen 64 und 87%. Der Einsatz von DMDO als Epoxidierungsmittel führte in allen untersuchten Fällen zu schlechteren Ausbeuten. Verwendete man große Überschüsse an Oxidationsmittel, wurde auch die Bildung zweifach und dreifach epoxidierter Produkte beobachtet.



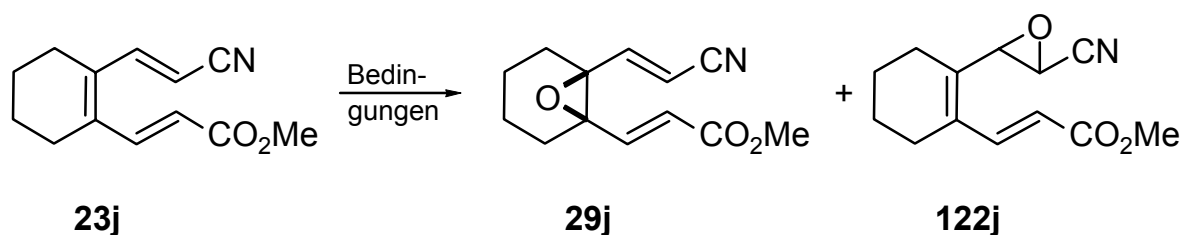
Schema 56. Epoxidierung der (*E,Z,E*)-Hexatriene **22** und **23**.^[14e,j,m,n] – A: *m*-CPBA, Et₂O, 25 °C. – B: *m*-CPBA, CH₂Cl₂, Na₂HPO₄, 25 °C. – C: DMDO, Aceton, –20 → 25 °C. – D: CF₃CO₃H, Na₂HPO₄, CH₂Cl₂, 40 °C.

VON ZEJSCHWITZ gelang auch erstmals die Epoxidierung des Siebenring-anellierten *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten Hexatriens **24b** (Schema 57).^[14f,n] Bei der Verwendung von sieben Äquiv. Peroxytrifluoressigsäure in Dichlormethan mit Natriumhydrogenphosphat als Puffer konnte er das entsprechende Epoxid **30b** in 70% Ausbeute erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das analoge Methoxycarbonyl-substituierte Hexatrien **24a** unter denselben Bedingungen erstmals zu **30a** epoxidiert. Die Ausbeute betrug 67%.



Schema 57. Epoxidierung an Siebenring-anellierten Hexatrienen **24a** und **24b**.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte auch das unsymmetrisch substituierte Hexatrien **23j** epoxidiert werden. Schon LANSKY hatte Epoxidierungsversuche an diesem Substrat durchgeführt (Schema 58, Tabelle 16).^[14j] Sie hatte beobachtet, dass sich das (*E,Z,E*)-Hexatrien **23j** mit *m*-CPBA gar nicht (Eintrag 1) und mit DMDO nur nach einer sehr langen Reaktionszeit von 50 h epoxidieren ließ. Sie erhielt das gewünschte Epoxid **29j** in 44% Ausbeute. Außerdem wurden 10% Ausgangsmaterial **23j** zurückgewonnen und 15% des unsymmetrischen Epoxids **122j** isoliert (Eintrag 2). Eigene Untersuchungen, das Hexatrien **23j** mittels Peroxytrifluoressigsäure zu epoxidieren, zeigten ähnliche Ergebnisse. Die Verwendung von sieben Äquiv. Peroxytrifluoressigsäure in Dichlormethan und Natriumhydrogenphosphat als Puffer ergab nach 60minütiger Reaktionszeit bei 40 °C neben 29% des Ausgangsmaterials **23j** 43% des gewünschten Epoxids **29j** (Eintrag 3). Weitere Produkte wurden nicht gefunden.



Schema 58. Details siehe Tabelle 16.

Tabelle 16. Epoxidierung des Hexatriens **23j**.

Eintrag	Bedingungen	Ausbeute ^[a] (%)
1 ^[14j]	2 Äquiv. <i>m</i> -CPBA, Et ₂ O, 20 °C, 30 h	–
2 ^[14j]	4 Äquiv. DMDO, Aceton, –20 °C → 20 °C, 50 h	44 ^[b]
3	7 Äquiv. CF ₃ CO ₃ H, Na ₂ HPO ₄ , CH ₂ Cl ₂ , 40 °C, 1 h	43 ^[c]

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Zusätzlich wurden 10% des Ausgangsmaterials **23j** und 15% des unsymmetrischen Hexatriens **122j** isoliert. – [c] Zusätzlich wurden 19% des Ausgangsmaterials **23j** isoliert.

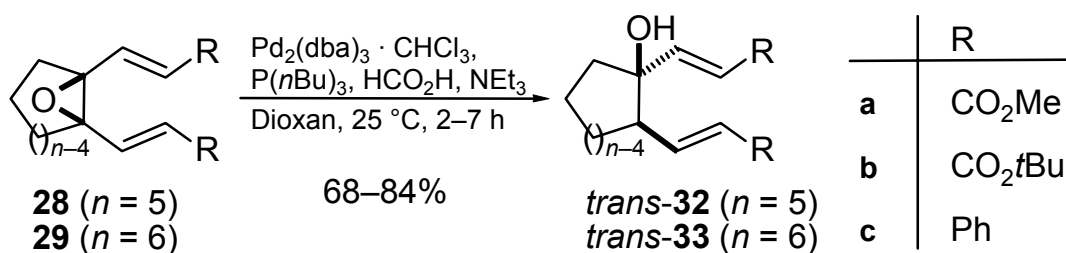
8. Epoxid-Öffnungen

8.1. Palladium-katalysierte, reduktive Öffnungen der Epoxide zu Alkoholen

8.1.1. Mechanismus und bisherige Ergebnisse

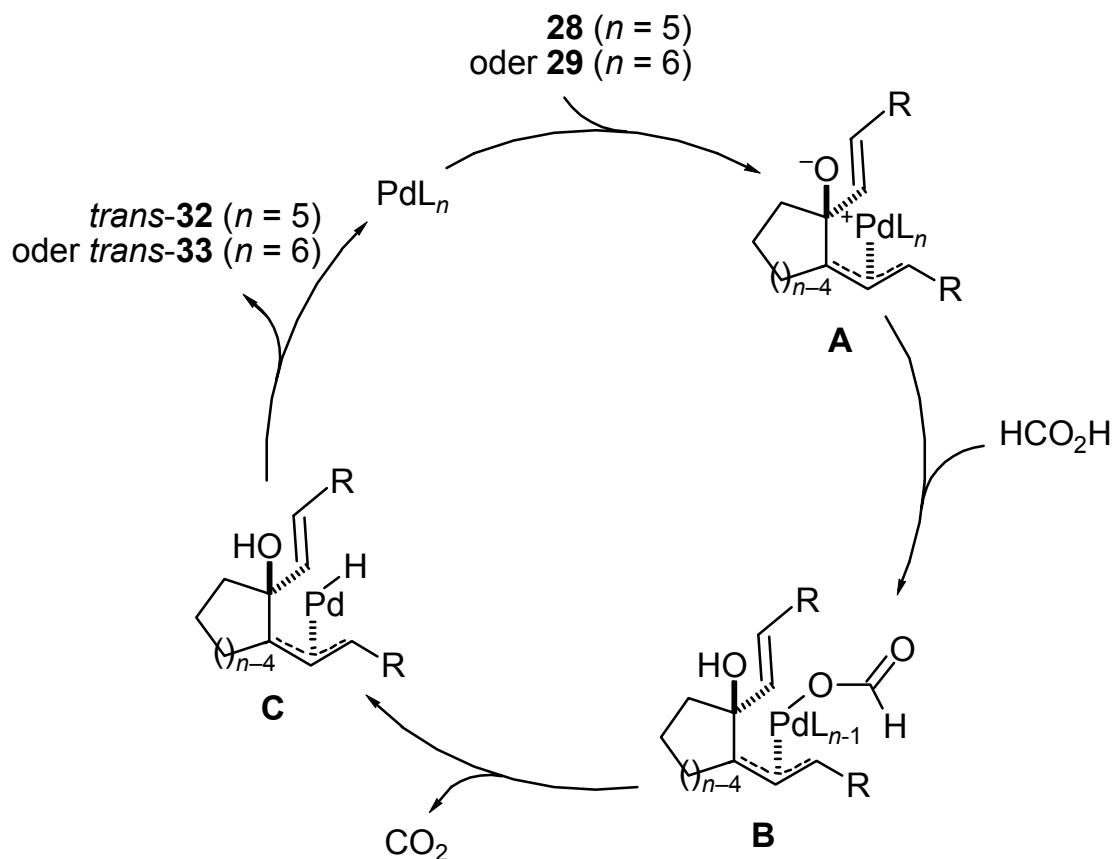
Palladium-Komplexe finden in der Organischen Chemie nicht nur in den nach HECK,^[24,25] STILLE^[69] und SUZUKI^[70] benannten klassischen C-C-Verknüpfungsreaktionen, sondern beispielsweise auch in nucleophilen Substitutionsreaktionen an allylischen Substraten Verwendung.^[71] Eine Variante dieser Reaktion stellt die Palladium-katalysierte Hydrogenolyse von Alkenylepoxiden zu entsprechenden Homoallylalkoholen dar, die von TSUJI, SHIMIZU et al. entwickelt wurde.^[15] Hier fungiert Ameisensäure als Hydridüberträger.

VOIGT und VON ZEJSCHWITZ gelang die Adaption dieser Reaktion auf die Dialkenylepoxide **28** und **29**.^[14f,l-n,p] Dabei wurden die entsprechenden Cycloalkanole **32** und **33** mit *trans*-konfigurierten Alkenylgruppen diastereoselektiv in 68–84% Ausbeute erhalten (Schema 50).



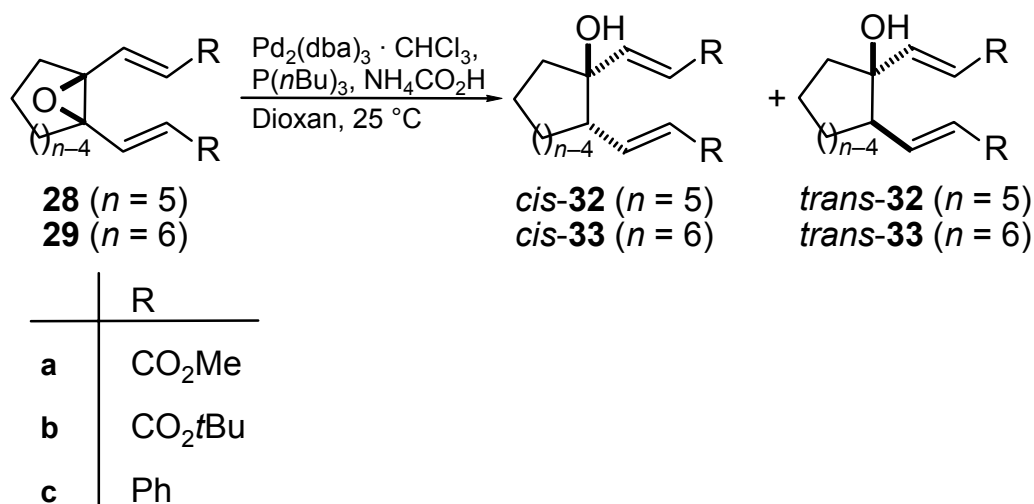
Schema 59. Palladium-katalysierte Öffnung der Dialkenylepoxide **28** und **29**.^[14f,l-n,p]

Der von TSUJI, SHIMIZU et al. postulierte Mechanismus dieser Reaktion verläuft auf die vorliegenden Substrate übertragen wie in Schema 60 dargestellt. Zunächst wird das Epoxid **28** oder **29** durch den Palladium-Komplex geöffnet und es entsteht der π -Allyl-Palladiumalkoxid-Komplex **A**. Dieser wird durch die Ameisensäure protoniert, so dass der π -Allyl-Palladiumformiat-Komplex **B** entsteht. Anschließend findet eine Decarboxylierung zum π -Allyl-Palladiumhydrid-Komplex **C** statt. Schließlich kann das Hydrid direkt auf das Substrat übertragen werden, so dass unter Regeneration des Palladium(0)-Komplexes der Homoallylalkohol *trans*-**32** oder *trans*-**33** erhalten wird.



Schema 60. Mechanismus der Palladium-katalysierten, reduktiven Epoxid-Öffnung.

In eigenen früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung von Ammoniumformiat anstelle von Triethylamin und Ameisensäure bei der Umsetzung der Alkoxy-carbonyl-ethenyl-substituierten Epoxide **28a**, **28b**, **29a** und **29b** Gemische der Diastereomeren *cis*-**32** und *trans*-**32** bzw. *cis*-**33** und *trans*-**33** entstehen, wobei die *cis*-Isomere mit Diastereomerenüberschüssen von bis zu 80% die Hauptprodukte darstellten (Schema 61; Tabelle 17, Einträge 1–4).^[14p] Das Distyryl-substituierte Fünfring-anellierte Epoxid **28c** reagierte unter diesen Bedingungen sehr viel träger und ergab das *cis*-substituierte Cycloalkanol *cis*-**32c** (Eintrag 5) als alleiniges Diastereomer. Bei der Umsetzung des Sechsring-Analogons wurde kein Umsatz beobachtet. (Eintrag 6).



Schema 61. Details siehe Tabelle 17.[14p]

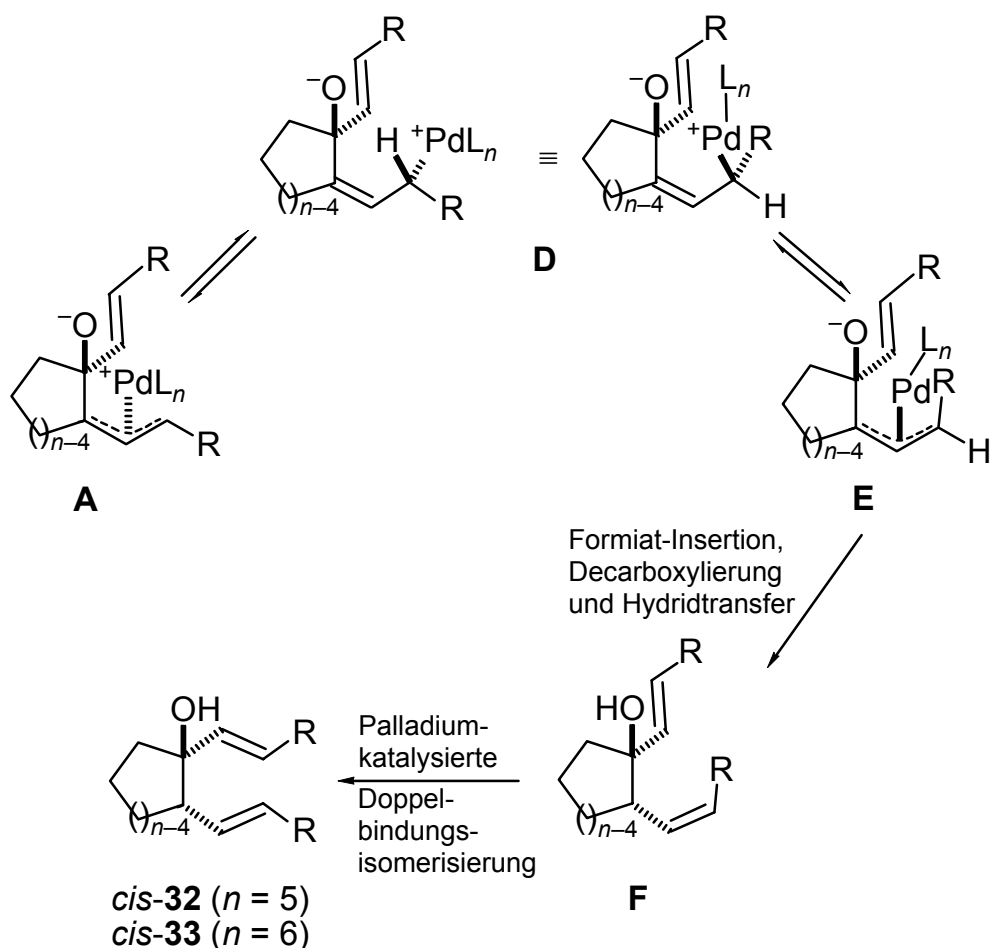
Tabelle 17. Epoxid-Öffnungen von **28** und **29** unter Verwendung von Ammoniumformiat.[14p]

Eintrag	Epoxid	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute ^[a] (%)		<i>de</i> (%)
				<i>trans</i> -Alkohol	<i>cis</i> -Alkohol	<i>cis</i> -Alkohol
1[14p]	28a	5	32a	9	61	74
2	29a	24	33a	13	40	51
3[14p]	28b	28	32b	6	52	79
4	29b	7	33b	6	55	80
5[14p]	28c	48	32c	–	22 ^[b]	–
6[14p]	29c	48	33c ^[c]	–	–	–

[a] Isolierte Ausbeute. – [b] Zusätzlich wurden 38% des Ausgangsmaterials **28c** zurückgewonnen. – [c] Kein Umsatz.

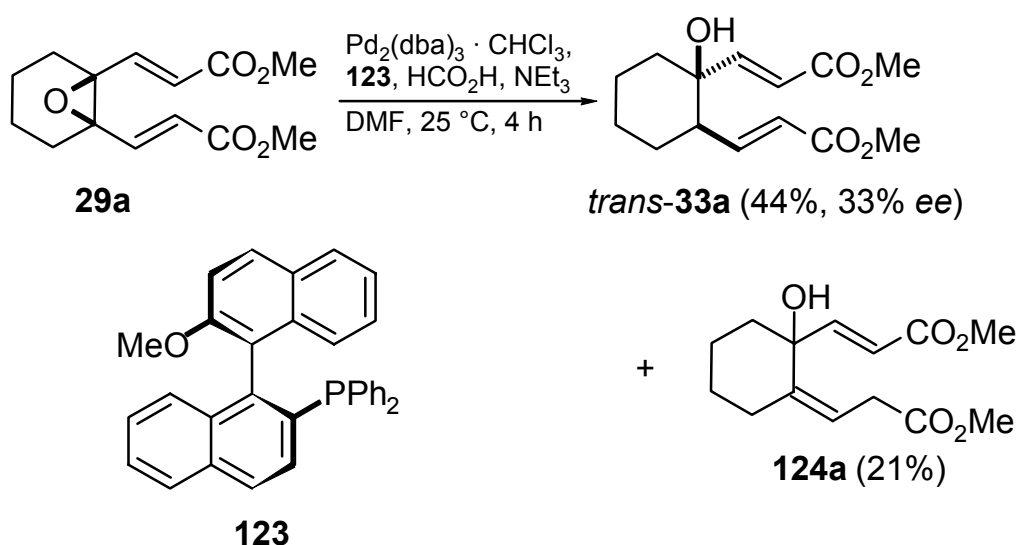
Dieses überraschende Ergebnis konnte zunächst nicht mit dem in Schema 60 vorgestellten Mechanismus zur Palladium-katalysierten reduktiven Öffnung von Alkenylepoxiden in Einklang gebracht werden. Es wurden daher erneut mechanistische Überlegungen angestellt (Schema 62).

Es wird vermutet, dass die Formiat-Insertion bei der Verwendung des Ammoniumsalzes langsamer verläuft als beim Einsatz von Triethylamin und Ameisensäure, da die Konzentration des Formiats aufgrund der geringen Löslichkeit des Salzes in Dioxan sehr klein ist. Unter diesen Umständen könnte der zunächst gebildete π -Allyl-Palladiumalkoxid-Komplex **A** eine π - σ - π -Isomerisierung zum Komplex **E** eingehen bevor die Formiat-Insertion erfolgt. Der σ -Komplex **D** sollte durch die benachbarten Carbonylgruppen stabilisiert werden (bei $R = \text{CO}_2\text{Alk}$). Zudem müsste in diesem Gleichgewicht der π -Komplex **E** durch eine mögliche Koordination mit dem negativ geladenen Sauerstoffatom gegenüber Komplex **A** bevorzugt werden. Nach der üblichen Formiat-Insertion, der Decarboxylierung und dem β -Hydrid-Transfer sollte dann das (*E,Z*)-Dialkenylcycloalkanol **F** gebildet werden, das durch eine Palladium-katalysierte (*Z,E*)-Doppelbindungs-isomerisierung in das erhaltene Produkt *cis*-**32** oder *cis*-**33** übergeht.



Schema 62. Mechanismus der Palladium-katalysierten Epoxid-Öffnung zu den *cis*-Diastereomeren *cis*-**32** und *cis*-**33**.

Ebenfalls in eigenen Arbeiten wurde die enantioselective Öffnung der Dialkenylepoxide untersucht. Dabei wurde unter anderem der Effekt verschiedener chiraler Phosphan-Liganden am Palladium erforscht. Unter Verwendung des von HAYASHI entwickelten und von ihm und seinen Mitarbeitern in einigen verwandten Palladium-katalysierten Reaktionen erprobten monodentaten (*R*)-MeO-MOP-Liganden **123**^[72] konnte bei der Öffnung des Sechsring-anellierten Methoxycarbonyl-substituierten Epoxids **29a** ein Enantiomerenüberschuß von 33% erzielt werden (Schema 63).^[14p] Die Ausbeute des Cyclohexanols *trans*-**33a** fiel mit 44% geringer aus als im racemischen Fall. Als Nebenprodukt wurden außerdem 21% des Alkohols **124a** isoliert. Die 1,4-Addition zu diesem Produkt beobachtete man häufig, wenn sterisch anspruchsvolle Phosphan-Liganden zum Einsatz kamen.^[14p;15]



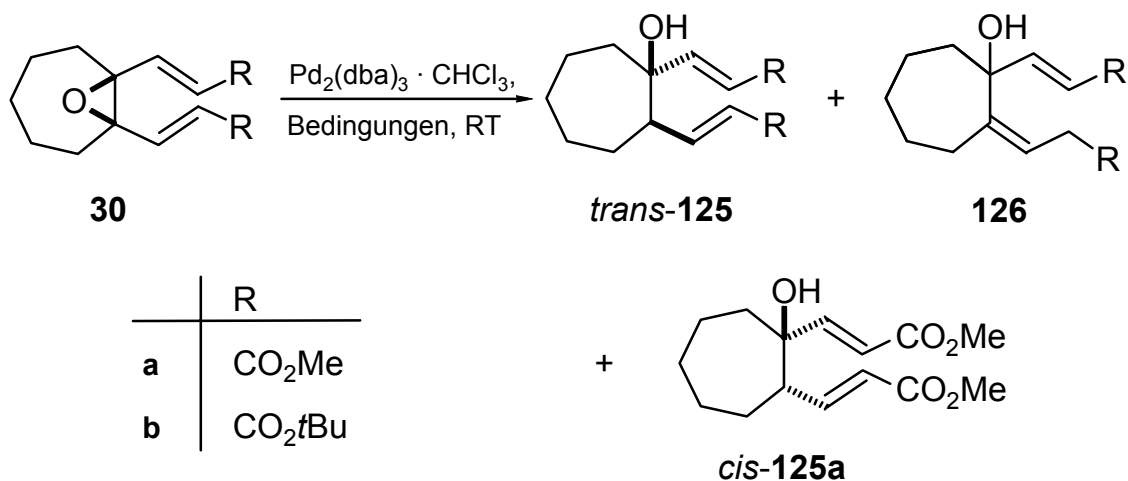
Schema 63. Enantioselective Epoxid-Öffnung.^[14p]

8.1.2. Palladium-katalysierte Öffnungen von Siebenring-anellierten Epoxiden

Palladium-katalysierte reduktive Öffnungen eines Siebenring-anellierten Epoxids wurden erstmals von VON ZEZSCHWITZ am Beispiel des *tert*-Butoxycarbonylethenyl-substituierten Substrats **30b** durchgeführt (Schema 64, Tabelle 18).^[14f,n] Überraschenderweise beobachtete er bei der Epoxid-Öffnung unter den bewährten Bedingungen, die bei den niedergliedrigeren Homologa ausschließlich zu den *trans*-Öffnungsprodukten geführt hatten (vgl. Schema 59), keine absolute Regioselektivität (Schema 64; Tabelle 18, Eintrag 1). Neben 54% des erwarteten 1,2-Additionsproduktes *trans*-**125b** wurden nach sechsständiger Reaktionszeit 26% des 1,4-Additionsproduktes **126b** isoliert. Unter modifizierten Bedingungen mit Ammonium-

formiat als Reduktionsmittel und Triphenylphosphan als Liganden am Palladium sowie dem Wechsel des Lösungsmittels zu DMF gelang schließlich die regioselektive Hydridübertragung und der gewünschte *trans*-Alkohol **125b** wurde nach 3.5 h in 87% Ausbeute als alleiniges Produkt erhalten (Eintrag 2).

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun die Öffnung des Methoxycarbonyl-ethenyl-substituierten Epoxids **30a** untersucht werden. Zunächst wurden wieder die Standardbedingungen mit Ameisensäure als Hydridüberträger, Tri-*n*-butylphosphan als Ligand und Dioxan als Lösungsmittel gewählt. Nach 4.5 h wurde der Versuch abgebrochen, da sich das Palladium als schwarze Flocken in der Reaktionsmischung abgesetzt hatte (Eintrag 3). Laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle war jedoch noch kein vollständiger Umsatz erreicht. Man gewann 21% des Ausgangsmaterials **30a** zurück und erhielt 38% des 1,2-Additionsproduktes *trans*-**125a** sowie 14% des 1,4-Additionsproduktes **126a**, die jedoch säulenchromatographisch nicht vollständig voneinander getrennt werden konnten. Dieses Ergebnis steht in Analogie zu dem von VON ZEZSCHWITZ durchgeführten Versuch am *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten Substrat **30b** (vgl. Eintrag 1). Ebenfalls vergleichbar war das Experiment, bei dem die von VON ZEZSCHWITZ für das *tert*-Butoxycarbonyl-substituierte Epoxid **30b** optimierten Versuchsbedingungen (Eintrag 2) auf das Methoxycarbonyl-substituierte Substrat **30a** übertragen wurden (Eintrag 4). Hier erhielt man bei Verwendung von Ammoniumformiat und Tri-*n*-butylphosphan in DMF 86% des *trans*-Alkohols **125a**. Auch die Bedingungen, unter denen es bei den Fünf- und Sechsring-Analoga **28** und **29** zu einer Umkehr der Diastereoselektivität zugunsten der *cis*-Alkohole **32** und **33** gekommen war, wurden auf das Methoxycarbonyl-substituierte Siebenring-Derivat **30a** angewendet (Eintrag 5). Beim Einsatz von Tri-*n*-butylphosphan als Ligand und Ammoniumformiat als Hydridüberträger in Dioxan wurde das Reaktionsgemisch für 1 d gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich das Palladium als dunkler Feststoff abgesetzt. Laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle war aber noch kein vollständiger Umsatz erreicht. Neben 34% des Ausgangsmaterials **30a** wurden nach diesem Experiment 29% eines Gemisches aus dem 1,4-Additionsprodukt **126** und dem *cis*-Alkohol **125a** im Verhältnis 18 : 82 erhalten. Schließlich wurden die Reaktionsbedingungen dahingehend abgewandelt, dass Tri-*n*-butylphosphan und Ammoniumformiat in DMF verwendet wurden (Eintrag 5). Hier konnte man schon nach 2.5stündiger Reaktionszeit 79% des Alkohols *trans*-**125a** isolieren.



Schema 64. Details siehe Tabelle 18.

Tabelle 18. Öffnungen der Siebenring-anellierten Epoxide **30a** und **30b**.

Eintrag	Epoxid	Bedingungen	Ausbeute ^[a] (%)		
			<i>trans</i> -125	126	<i>cis</i> -125
1 ^[14f,n]	30b	P(<i>n</i> Bu) ₃ , HCO ₂ H, NEt ₃ , Dioxan, 6 h	54	26	–
2 ^[14f,n]	30b	PPh ₃ , NH ₄ HCO ₂ , DMF, 3.5 h	87	–	–
3	30a	P(<i>n</i> Bu) ₃ , HCO ₂ H, NEt ₃ , Dioxan, 4.5 h	38 ^[b]	14	–
4	30a	PPh ₃ , NH ₄ HCO ₂ , DMF, 4 h	86	–	–
5	30a	P(<i>n</i> Bu) ₃ , NH ₄ HCO ₂ , Dioxan, 1 d	–	24	5 ^[c]
6	30a	P(<i>n</i> Bu) ₃ , NH ₄ HCO ₂ , DMF, 2.5 h	79	–	–

[a] Die Ausbeuten bei Gemischen wurden anhand der Intensitäten im ¹H-NMR-Spektrum ermittelt. – [b] Zusätzlich wurden 21% des Ausgangsmaterials **30a** zurückgewonnen. – [c] Zusätzlich wurden 34% des Ausgangsmaterials **30a** zurückgewonnen.

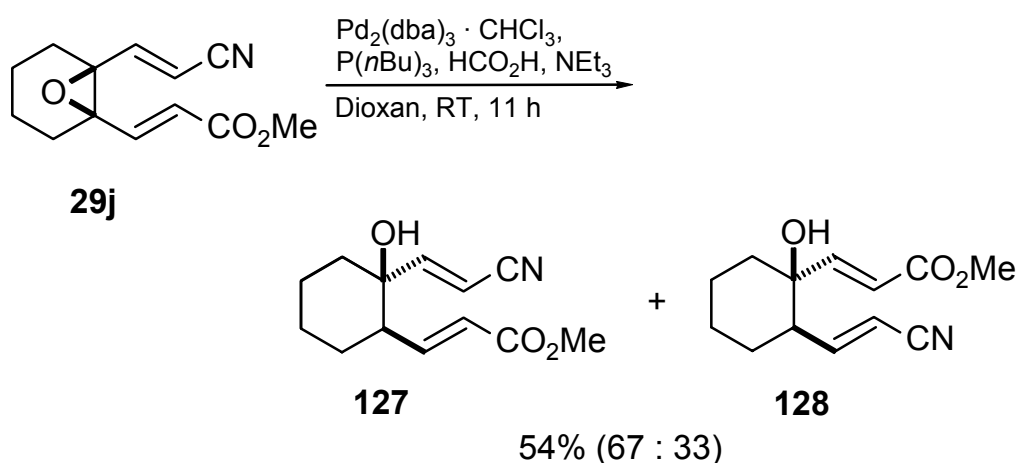
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die für die Öffnung der Fünf- und Sechsring-anellierten Epoxide **28a–c** und **29a–c** optimalen Bedingungen – mit Tri-*n*-butylphosphan als Ligand und Ameisensäure als Hydridüberträger – für die Öffnung der Siebenring-anellierten Epoxide **30a** und **30b** weniger eignen, da es neben der 1,2-Wasserstoffübertragung auch zu einer 1,4-Addition kam. Durch Anwendung der Bedingungen, die bei der Öffnung der kleineren Homologa zu einer Diastereoselektivität zugunsten der *cis*-Alkohole führte – also mit Tri-*n*-butylphosphan und Ammoniumformiat – erhielt man bei der Öffnung des Siebenring-anellierten Epoxids **30a** neben dem 1,4-Additionsprodukt **126** nur einen geringen Anteil an

cis-Alkohol **125a**. Wechselte man das Lösungsmittel von Dioxan zu DMF und benutzte man Ammoniumformiat als Hydridüberträger, wurde der gewünschte *trans*-Alkohol unabhängig vom verwendeten Phosphan in guten Ausbeuten erhalten.

8.1.3. Palladium-katalysierte Öffnung eines unsymmetrisch substituierten Epoxids

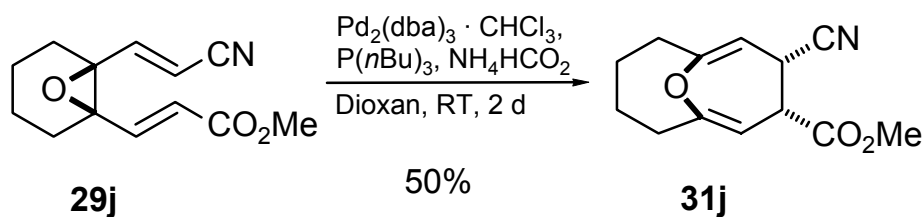
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte erstmals die Hydrogenolyse von unsymmetrisch substituierten Dialkenylepoxiden untersucht werden, um zu erfahren, ob die Öffnung bei diesen Substraten aufgrund unterschiedlich hoher elektronenziehender Effekte der Substituenten an den Doppelbindungen regioselektiv verläuft. Als erstes Testsubstrat wurde die Verbindung **29j** gewählt, die eine Cyano- und eine Methoxycarbonylgruppe trägt. Der –I-Effekt dieser beiden Gruppen könnte so unterschiedlich sein, dass es zu einer regioselektiven Öffnung des Epoxids kommen könnte.

Unter den Standardbedingungen, unter denen im Falle der symmetrisch substituierten Epoxide selektiv *trans*-Dialkenyl-substituierte Cyclohexanole **33** erhalten wurden – also mit *n*-butylphosphan als Ligand und Ameisensäure als Hydridüberträger in Dioxan – isolierte man ein säulenchromatographisch nicht trennbares Gemisch der beiden regioisomeren Öffnungsprodukte **127** und **128** im Verhältnis 67 : 33 in einer Gesamtausbeute von 54% (Schema 65).



Schema 65. Palladium-katalysierte Öffnung des unsymmetrisch substituierten Epoxids **29j**.

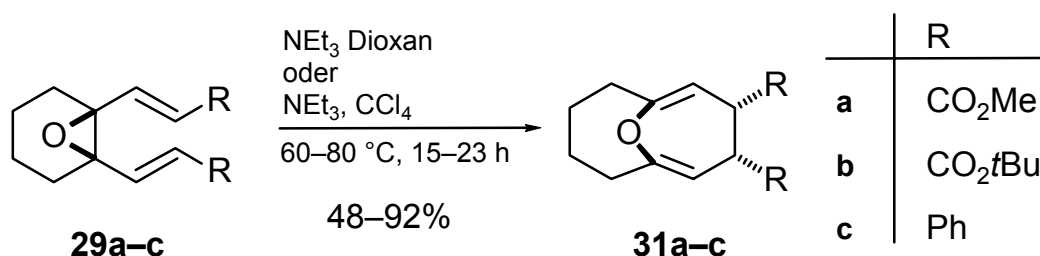
In einem zweiten Versuch wurde dasselbe Substrat unter den Bedingungen der *cis*-selektiven Öffnung eingesetzt. Ein zweitätiges Rühren des Epoxids **29j** mit Tri-*n*-butylphosphan als Ligand und Ammoniumformiat als Hydridüberträger in Dioxan führte jedoch zu keiner Öffnungsreaktion. Stattdessen war das Substrat eine Cope-Umlagerung zu dem 11-Oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien **31j** eingegangen, das in 50% Ausbeute isoliert wurde (Schema 66).



Schema 66. Versuch der Palladium-katalysierte Öffnung des unsymmetrisch substituierten Epoxids **29j**.

Die Struktur der hier eingesetzten Epoxide ist prädestiniert für eine Cope-Umlagerung.^[73] Es ist bekannt, dass einfache *cis*-1,2-Alkenyloxirane schon bei leichtem Erwärmen solche [3,3]-sigmatropen Umlagerungen eingehen, während es bei den *trans*-Isomeren drastischeren Bedingungen bedarf.^[74]

Von LANSKY und VON ZEJSCHWITZ ist bekannt, dass die symmetrisch substituierten Epoxide **29a–c** auch diese Art von Cope-Umlagerungen eingehen können. Unter Zusatz von zwei Äquiv. Triethylamin in Dioxan oder Tetrachlorkohlenstoff konnten sie innerhalb von 15–23 h bei 60–80 °C die Epoxide in guten bis sehr guten Ausbeuten in die entsprechenden Oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-diene **31a–c** überführen (Schema 67).^[14e,j,m]



Schema 67. Cope-Umlagerung der Sechsring-anellierten Epoxide **29a–c**.^[14e,j,m]

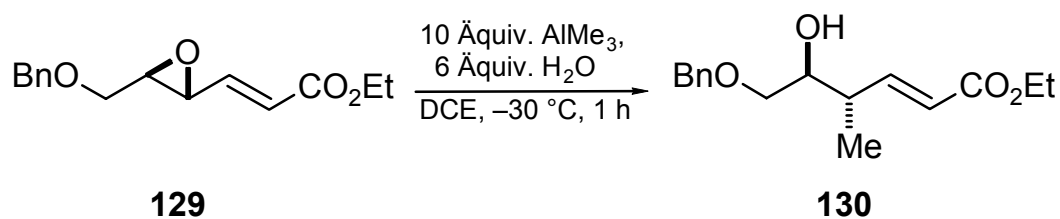
Das hier vorliegende Substrat scheint eine solche Cope-Umlagerung schon bei weitaus milderem Bedingungen einzugehen. Es wurde nämlich auch beobachtet, dass sich das Epoxid **29j** nach zweitägigem Stehen lassen in CDCl_3 bei Raumtemperatur teilweise in das Cope-Umlagerungsprodukt **31j** umgewandelt hatte.

8.2. Methylierende Epoxid-Öffnungen

Im Rahmen dieser Arbeit sollte erstmals versucht werden, die vorliegenden Dialkenyl-substituierten Epoxide durch Einführen eines Alkylsubstituenten zu öffnen. Es gibt zahlreiche Reagenzien, die sich eignen, als Kohlenstoffnucleophile regio- und diastereoselektiv an Epoxiden anzugreifen und die entsprechenden alkylierten Alkohole zu bilden.^[75] Am häufigsten werden zu diesem Zweck Organomagnesium-, Organolithium-, Organokupfer- oder Organoluminiumverbindungen eingesetzt. In zahlreichen Publikationen finden sich hierzu auch Vergleichsexperimente der einzelnen Organometallverbindungen.^[76]

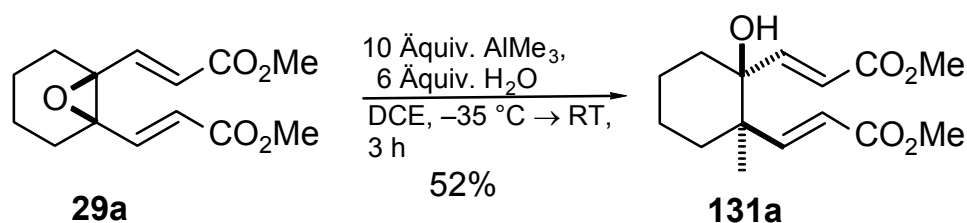
8.2.1. Methylierende Öffnungen von Dialkoxycarbonyl-substituierten Epoxiden

Bei den vorgestellten Dialkoxycarbonyl-substituierten Epoxiden könnte bei der Verwendung von herkömmlichen Alkylierungsreagenzien nicht nur hauptsächlich die Epoxid-Funktion angegriffen wird sondern es könnten auch die Estergruppen zu tertiären Alkoholen reduziert werden. MIYASHITA et al. haben eine Methode entwickelt, mit der sich dieses Chemoselektivitätsproblem lösen lässt. Sie waren in der Lage, einfache γ,δ -Epoxyacrylate wie **129** selektiv zu alkylieren (Schema 68).^[77] Dabei blieben die Esterfunktionen intakt und es fand auch keine 1,4-Addition am ungesättigten System statt. Dabei wurde als Alkylierungsreagenz Trimethylaluminium in Gegenwart von Wasser verwendet. Die aktiven alkylierenden Spezies dabei sind Methylaluminiumoligomeren, so genannte MAO-Komplexe.



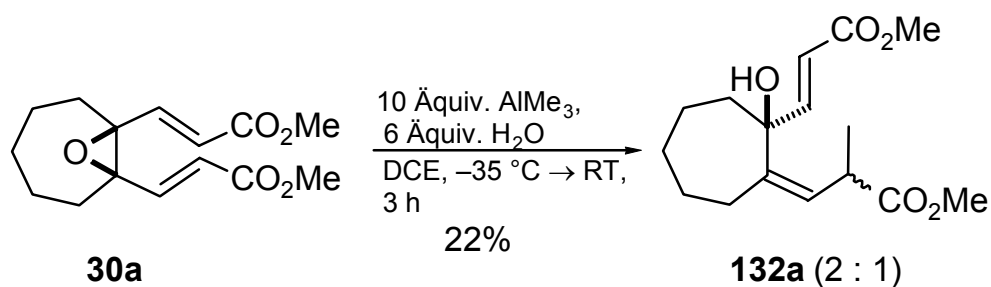
Schema 59. Methylierende Öffnung des γ,δ -Epoxyacrylates **129**.^[77]

Diese von MIYASHITA et al. etablierten Bedingungen wurden zunächst an dem Sechsring-anellierten Methoxycarbonyl-ethenyl-substituierten Epoxid **29a** erprobt (Schema 69). Unter Verwendung von 10 Äquiv. Trimethylaluminium und 6 Äquiv. Wasser in 1,2-Dichlorethan wurden nach Auftauen von $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur innerhalb von drei Stunden 52% des methylierten Cyclohexanols **131a** erhalten. Daneben wurden 16% des Ausgangsmaterials **29a** zurückgewonnen. Die Aufarbeitung der Reaktion wurde ausgehend von der Originalvorschrift abgewandelt. In der ursprünglichen Anleitung nach MIYASHITA et al. wurde das nach der Hydrolyse ausgefallene Methylaluminiumoligomer durch Zugabe von verdünnter Salzsäure wieder aufgelöst. Es erwies sich jedoch als vorteilhafter, die festen Bestandteile der Emulsion nach YAMAMOTO et al. durch Zugabe von Natriumfluorid zu binden und abzufiltrieren.^[78]



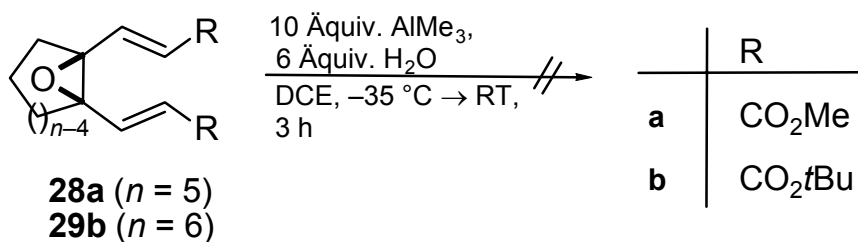
Schema 69. Methylierende Öffnung des Epoxids **29a**.

Unter denselben Bedingungen wurde versucht, das Siebenring-Analogon **30a** zu methylieren (Schema 70). Auch in diesem Falle war der Umsatz nicht vollständig und man gewann 11% des Epoxids **30a** zurück. Das Hauptprodukt war hier aber nicht das zu **131a** analoge 1,2-Additionsprodukt, sondern ein Gemisch zweier Diastereomeren des 1,4-Additionsproduktes **132a** im Verhältnis 2 : 1 in einer Gesamtausbeute von 22%. Genau wie bei der in Kap. 8.1.2. beschriebenen Hydrogenolyse der Siebenring-anellierten Epoxide **30a** und **30b** wird offenbar auch bei der methylierenden Epoxid-Öffnung eine 1,4-Addition gegenüber der 1,2-Addition bevorzugt.



Schema 70. Versuch der methylierenden Epoxid-Öffnung von **30a**.

Auch das Methoxycarbonylethenyl-substituierte Fünfring-anellierte Epoxid **28a** versuchte man unter diesen Bedingungen zu methylieren (Schema 71). $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes ergaben, dass sich ein komplexes Produktgemisch gebildet hatte. Dieselbe Beobachtung machte man nach der Reaktion des *tert*-Butoxycarbonylethenyl-substituierten Epoxids **29b**.



Schema 71.

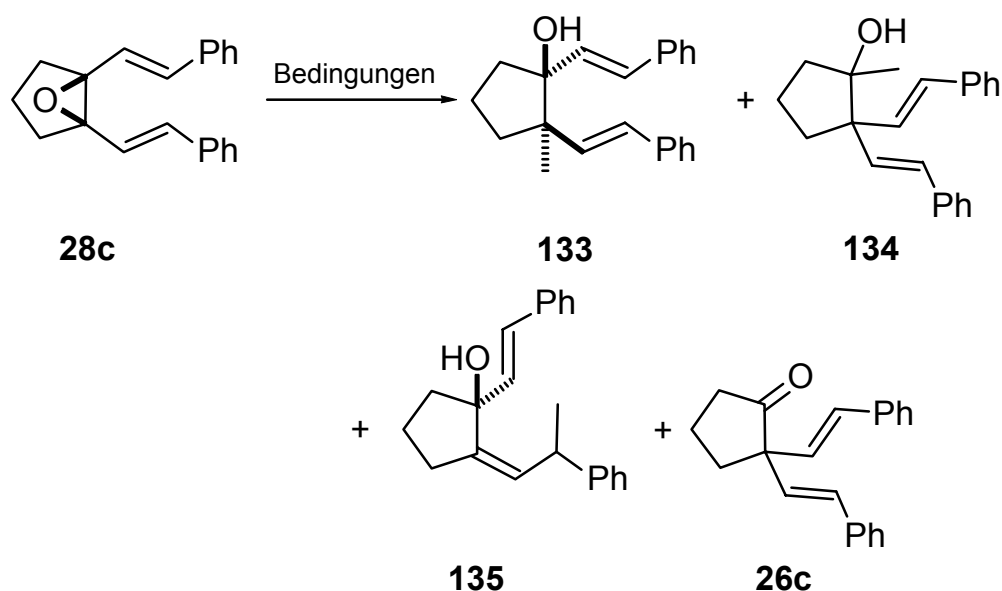
8.2.2. Methylierende Epoxid-Öffnungen von (*E,E*)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan

Es sollte nun überprüft werden, ob sich ein Distyryl-substituiertes Ring-anelliertes Epoxid selektiv methylierend öffnen lässt. Als Substrat wurde das (*E,E*)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**28c**) gewählt (Schema 72, Tabelle 19).

Zunächst verwendete man als Methylierungsmittel fünf Äquiv. Trimethylaluminium in 1,2-Dichlorethan und erhitzte für 2 h unter Rückfluss. Als alleiniges Produkt wurde das nach einer 1,2-Styrylmigration und anschließender Methylierung entstandene 1-Methyl-2,2-distyrylcyclopentanol (**134**) in 94% Ausbeute erhalten (Eintrag 1). Diese Art der 1,2-Wanderrung bei der Behandlung von Diphenylepoxiden mit Trimethylaluminium ist durchaus bekannt.^[79] SCHNEIDER berichtete, dass sich die Umlagerungsreaktion bei der Methylierung von *trans*-Stilbenoxid durch Zusatz von katalytischen Mengen Triphenylarsan vermeiden ließ.^[80] Also wurde die Reaktion unter Zusatz von 5 mol% Triphenylarsan in Toluol bei Raumtemperatur wiederholt (Eintrag 2). Hier erhielt man jedoch 20% des zum Keton **26c** umgelagerten Epoxids und 54% des Methylierungsproduktes dieses Ketons **34**.

Benutzte man einen Überschuss an Methyllithium als Methylierungsreagenz, so erhielt man nach 20stündigem Erhitzen unter Rückfluss in Diethylether 25% des 1,4-Additionsproduktes **135** sowie 32% des Hexatriens **22c** (Eintrag 3). Die Umsetzung des Epoxids **28c** mit 3 Äquiv. Methylmagnesiumbromid war laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle schon nach 10minütigem Rühren bei Raumtemperatur in Diethylether vollständig. Hier erhielt

man nach der Aufarbeitung 18% des *trans*-Alkohols **133** sowie 38% des umgelagerten methylierten Produktes **134**. Der Wechsel zu Methylmagnesiumchlorid ergab 22% des *trans*-Alkohols **133** und 43% eines Gemisches aus dem Umlagerungsprodukt **134** und dem 1,4-Additionsprodukt **135** im Verhältnis 1 : 4.



Schema 72. Details siehe Tabelle 19.

Tabelle 19. Methylierende Epoxid-Öffnungen von (*E,E*)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]-hexan (**28c**).

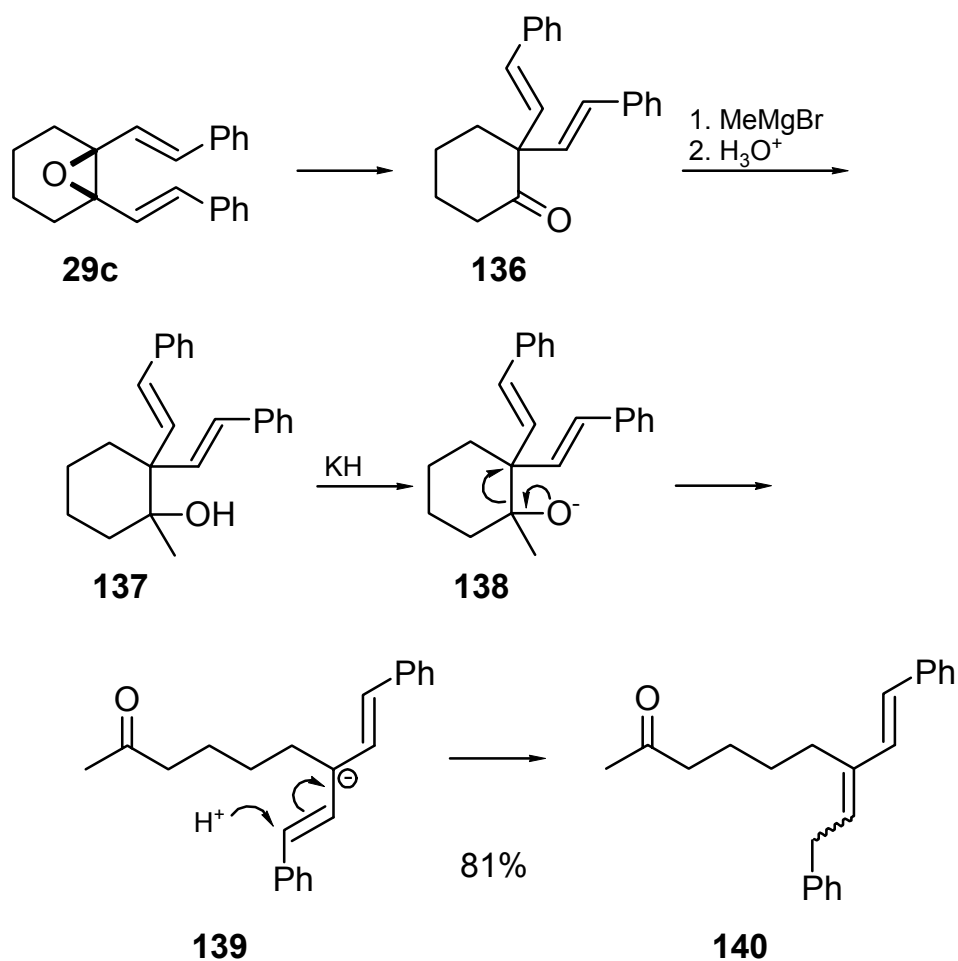
Eintrag	Bedingungen	Ausbeute ^[a] (%)		
		133	134	135
1	5 Äquiv. AlMe ₃ , DCE, Rückfluss, 2 h	–	94	–
2	2 Äquiv. AlMe ₃ , 5 mol% AsPh ₃ , Toluol, RT, 23 h	–	54 ^[b]	–
3	8.6 Äquiv. MeLi, Et ₂ O, Rückfluss, 20 h	–	–	25 ^[c]
4	3 Äquiv. MeMgBr, Et ₂ O, RT, 10 min	18	38	–
5	3 Äquiv. MeMgCl, Et ₂ O, Rückfluss, 30 min	22	43 (1 : 4) ^[d]	–

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Zusätzlich wurden 20% des umgelagerten Ausgangsmaterials **26c** isoliert. – [c] Zusätzlich isolierte man 32% des Hexatriens **22c**. – [d] Gemisch aus **134** und **135** im in Klammern angegebenen Verhältnis.

Es gelang in diesen orientierenden Versuchen nicht, eine selektive Öffnung des Epoxids zum *trans*-konfigurierten Alkohol **28c** zu erreichen.

8.2.2.1. Weiterreaktion des umgelagerten Produktes

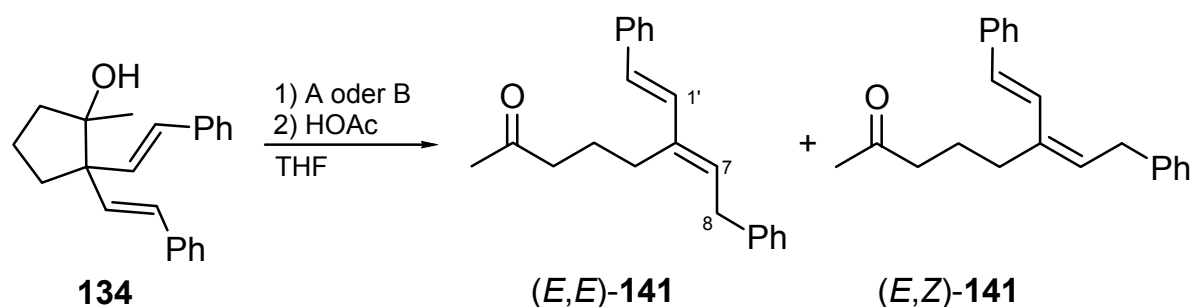
Schon VOIGT hatte versucht, das Sechsring-analoge Epoxid **29c** zu methylieren.^[14k] Bei der Umsetzung mit Methylolithium hatte sie eine vollständige Zersetzung des Substrates beobachtet. Bei der Verwendung von drei Äquiv. Methylmagnesiumbromid war quantitativ das umgelagerte Methylierungsprodukt **137** entstanden, das sie ohne Charakterisierung in einer vermeintlichen Oxy-Cope-Umlagerung einsetzte (Schema 73). Sie verwendetet hierfür Kaliumhydrid als Base und isolierte in 81% Ausbeute das Produkt **140** als Gemisch zweier (*E/Z*)-Isomere im Verhältnis 2 : 1, die sich über das anionische Intermediat **139** gebildet hatten.



Schema 73. Methylierende Umlagerung und anschließende basenkatalysierte Umlagerung des Epoxids **29c**.^[14k]

Diese Weiterreaktion unter den Bedingungen einer Anionischen Oxy-Cope-Umlagerung sollte nun auch an dem Fünfring-Analogen **134** durchgeführt werden (Schema 73, Tabelle 20). Benutzte man 2.0 Äquiv. Kaliumhydrid als Base und ließ die Reaktionsmischung für 20 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ rühren, so isolierte man – analog zu VOIGT bei dem Sechsring-Derivat – 61% eines Gemisches zweier Doppelbindungsisomere des Ketons **141** im Verhältnis 74 : 26 (Eintrag 2). Auffallend während der Reaktion war die violette Färbung, die während der Reaktion auftrat und bei der Hydrolyse wieder verschwand. Diese intensive Farbe rührte von der Bildung des zu **139** analogen anionischen Intermediats her, das durch das große konjugierte Doppelbindungssystem eine chromophore Gruppe besitzt.

Verwendete man 1.5 Äquiv. der noch stärkeren Base Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS) und setzte den Alkohol **134** für 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ um, so wurde nur eines der beiden im Vorversuch erhaltenen Isomere des Ketons **141** in einer Ausbeute von 84% isoliert (Eintrag 1). In diesem Falle färbte sich die Mischung während der Reaktion tiefblau.



Schema 74. Details siehe Tabelle 20.

Tabelle 20. Umsetzung von **134** unter den Bedingungen der Anionischen Oxy-Cope-Umlagerung.

Eintrag	Bedingungen	Ausbeute (%) ^[a]	
		(<i>E,E</i>)- 141	(<i>E,Z</i>)- 141
1	A	84	–
2	B	61 (74 : 26) ^[b]	

A: 1.5 Äquiv. KHMDS, 1.5 Äquiv. 18-Krone-6, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 min. – B: 2.0 Äquiv. KH, 2.0 Äquiv. 18-Krone-6, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 min. – ^[a] Isolierte Ausbeute. – ^[b] Gemisch von (*E,E*)-**141** und (*E,Z*)-**141** im in Klammern angegebenen Verhältnis.

Mit Hilfe von umfangreichen ein- und zweidimensionalen NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte das einzeln erhaltene Isomer eindeutig als das Isomer (*E,E*)-**141** charakterisiert werden. Vor allem das NOESY-Spektrum lieferte wichtige Hinweise auf die Struktur. Man fand in diesem Spektrum eine Resonanz des Protons an C-7 mit den Protonen an C-8, die in beiden Isomeren auftauchen sollte. Zudem gab es aber auch eine Kopplung des 7-H mit dem 1'-H, die nur im (*E,E*)-Isomer möglich ist.

9. Oxy-Cope-Umlagerungen

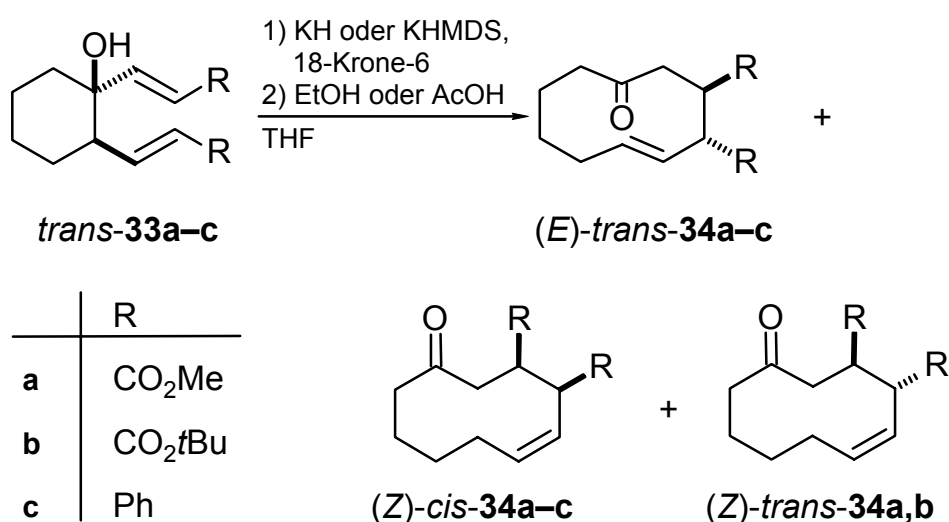
Die Synthese von mittelgroßen Kohlenstoffringen stellt für Chemiker immer wieder eine Herausforderung dar. Bei der Bildung aus acyclischen Vorläufern ist der Ringschluss energetisch ungünstig.^[81] Andererseits sind diese Grundgerüste oft von praktischer Bedeutung, da sie in einer Vielzahl von interessanten Naturprodukten wie z.B. in den zur Gruppe der ringförmigen Sesquiterpene zählenden Germacrenen^[82] vorkommen. Eine der wenigen sehr guten Methoden, um zu mittelgroßen Kohlenstoffringen zu kommen, stellt die Oxy-Cope-Umlagerung^[83] von Ring-anellierten 3-Hydroxyhexa-1,5-dienenen dar.^[84] Diese [3,3]-sigmatrope Umlagerung führt zu einer Ringerweiterung um vier Kohlenstoff-Atome und man erhält entsprechende Cycloalkenone. Vorteilhaft bei dieser Reaktion ist, dass sie mit absoluter Regioselektivität und hoher Diastereoselektivität verläuft, so dass ein hohes Maß an Chiralitätstransfer gewährleistet ist. Außerdem bietet die gebildete Carbonylfunktion eine Möglichkeit für weitere Transformationen.

9.1. Anionische Oxy-Cope-Umlagerungen

9.1.1. Zusammenfassung und mechanistische Überlegungen vorheriger Arbeiten

Oxy-Cope-Umlagerungen können thermisch durch Erhitzen des Substrats ablaufen, dabei entsteht das thermodynamisch stabilste Produkt. Als wichtiger stellte sich in den letzten Jahren jedoch die anionische Variante heraus,^[85] bei der durch Zusatz einer starken Base wie Kaliumhydrid oder Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs), die Reaktion bei tiefen Temperaturen abläuft, so dass eine größere Toleranz gegenüber thermisch empfindlichen funktionellen Gruppen besteht. Hier wird die Stereochemie der Produkte durch die energetisch günstigsten Übergangszustände bestimmt. Zusätzlich beschleunigt werden kann die Reaktion durch Zusatz von 18-Krone-6, das durch Komplexbildung des Metallkations die Basizität der Base und somit die Reaktionsgeschwindigkeit um ein Vielfaches erhöht.

Von VOIGT und VON ZEJSCHWITZ wurde in den vergangenen Jahren die Anionische Oxy-Cope-Umlagerung der Cyclohexanole *trans*-**33a–c** eingehend untersucht.^[14f,l,m,n] Sie stellten fest, dass sich dabei Gemische der drei Isomere (*E*)-*trans*-**34**, (*Z*)-*cis*-**34** und (*Z*)-*trans*-**34** bildeten (Schema 75). Die Zusammensetzung dieser drei Isomere im Produktgemisch hing von mehreren Faktoren ab. Zum einen war die Menge und Art der verwendeten Base entscheidend, zum anderen konnte eine Abhängigkeit von der Art des Reaktionsabbruches festgestellt werden.



Schema 75. Anionische Oxy-Cope-Umlagerungen der *trans*-Cyclohexanole **33**.^[14f,l,m,n]

Die Bildung dieser verschiedenen Isomere wurde dadurch erklärt, dass unterschiedliche Übergangszustände durchlaufen werden können (Abbildung 6). Der sesselförmige Übergangszustand **142** führt zu dem (*E*)-*trans*-Isomer von **34**. Die bootförmige Struktur **143** führt zum (*Z*)-*cis*-**34**. Ein weiterer bootförmiger Übergangszustand **144** würde zum (*E*)-*cis*-Isomer von **34** führen, dieses Isomer wurde jedoch nicht gefunden. Die Bildung des (*Z*)-*trans*-Isomers von **34** kann man durch bloße Betrachtung der Übergangszustände nicht erklären. Es ist aber denkbar, dass ein zunächst gebildetes einheitliches Cyclodecenon **34** in der allylischen Position, die gleichzeitig α -ständig zur Carbonylfunktion ist, zu **145** deprotoniert und anschließend wieder protoniert wird.

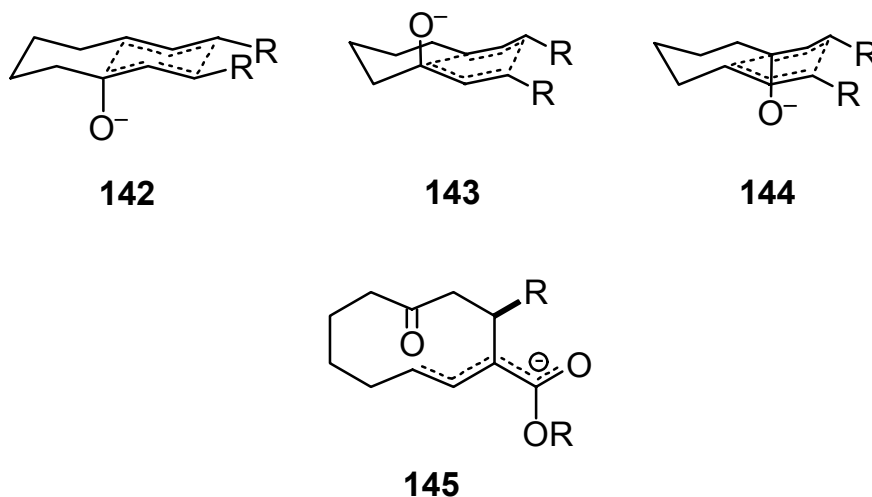


Abbildung 6. Mögliche Übergangszustände bei der Anionischen Oxy-Cope-Umlagerung der *trans*-Alkohole *trans*-**33**.^[14f,n]

In Kap. 8.1.1. wurde demonstriert, dass es in eigenen Arbeiten gelungen war, die Cyclohexanole **33a** und **33b** mit *cis*-ständigen Alkenylgruppen darzustellen. Der *cis*-Alkohol *cis*-**33b** sollen im Rahmen dieser Arbeit erstmal einer Oxy-Cope-Umlagerung eingesetzt werden, um zu überprüfen, ob und wie sich die Produktselektivität von der des *trans*-Alkohols *trans*-**33b** unterscheidet.

Auch für die Oxy-Cope-Umlagerung der *cis*-substituierten Cyclohexanole *cis*-**33** sind verschiedene Übergangszustände denkbar, die zu verschiedenen Isomeren als Produkte führen sollten (Abbildung 7). Die sesselförmigen Übergangszustände **146** und **147** sollten zu den Isomeren (*E*)-*trans*-**34** und (*Z*)-*trans*-**34** führen, die bootförmige Struktur **148** zu dem Cyclo-decenon (*Z*)-*cis*-**34**.

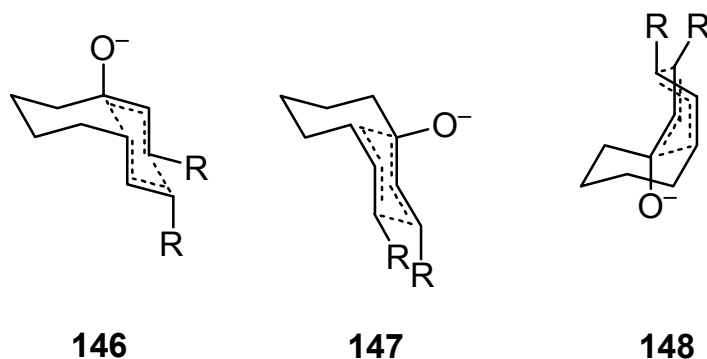
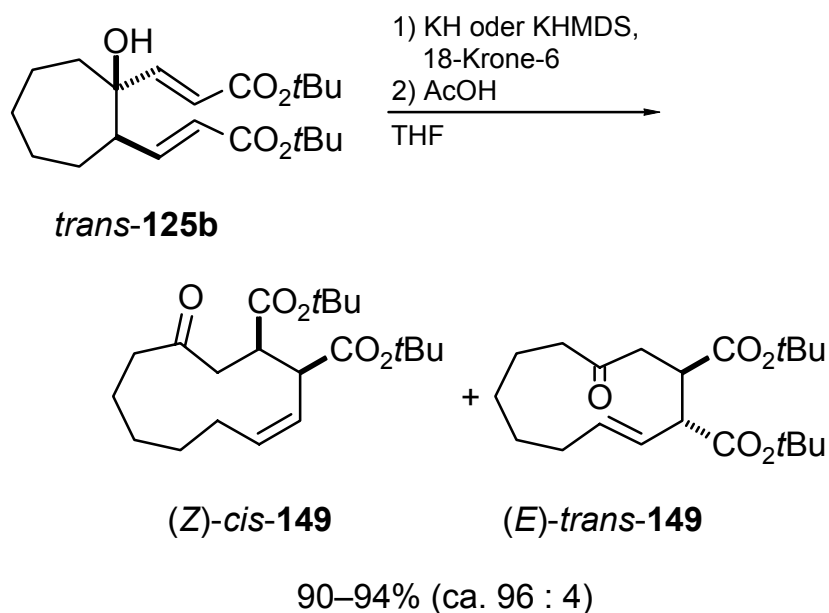


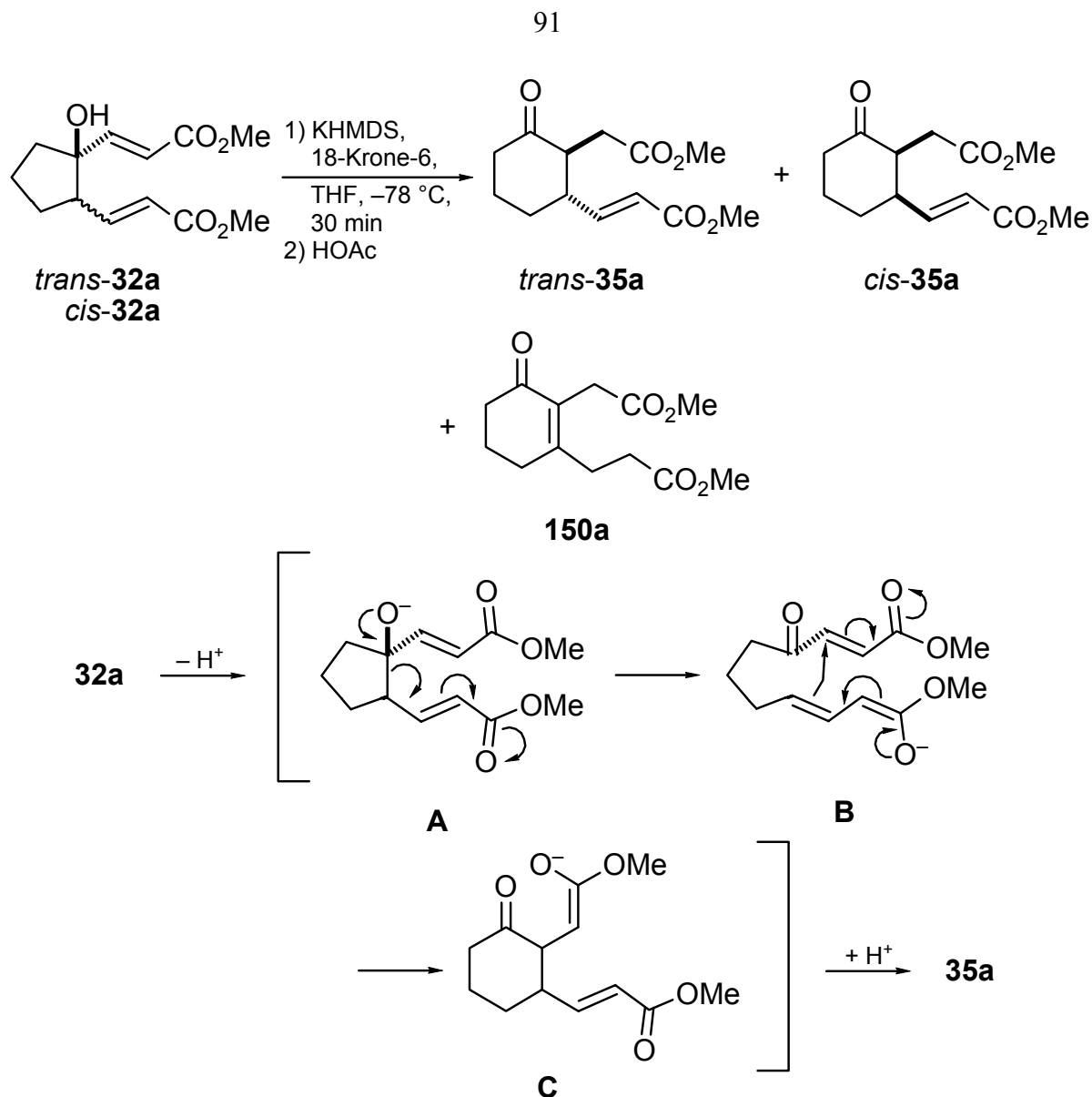
Abbildung 7. Mögliche Übergangszustände bei der Anionischen Oxy-Cope-Umlagerung der *cis*-Alkohole *cis*-**33**.

VON ZEZSCHWITZ gelang mit der Oxy-Cope-Umlagerung des *tert*-Butoxycarbonylethenyl-substituierten Cycloheptanols *trans*-**125b** die Synthese eines entsprechenden Cycloundecens. Im Gegensatz zur den Reaktionen der entsprechenden Cyclohexanole *trans*-**33b**, in denen wie gezeigt bis zu drei Isomere entstehen, wurde in diesem Falle nur das Cycloundecen (*Z*)-*cis*-**149** zusammen mit Spuren des (*E*)-*trans*-Isomers **149** gefunden (Schema 76).^[14f,n]



Schema 76. Anionische Oxy-Cope-Umlagerung des Cycloheptanols *trans*-**125b**.^[14f,n]

Wie in eigenen früheren Arbeiten^[14p] eindeutig gezeigt wurde, gehen die analogen Fünfring-Alkohole **32a–c** entgegen vorheriger Berichte VOIGTS^[14f,] keine Anionischen Oxy-Cope-Umlagerungen, sondern – wie am Beispiel des Cyclopentanols **32a** bewiesen werden konnte – nach der Deprotonierung eine Retro-Aldol-Reaktion ein. Dieser schließt sich eine Michael-Addition an, so dass Gemische der ringerweiterten Cyclohexanone *cis*-**35a** und *trans*-**35a** zusammen mit dem Isomerisierungsprodukt **150a** erhalten wurden (Schema 77, Tabelle 21).^[14p] Die Struktur des Cyclohexanons *trans*-**35a** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei belegt werden. Durch Vergleiche der erhaltenen Spektren mit den Analysen der vermeintlichen Cyclononenone, die VOIGT durch Umsetzung der Cyclopentanole *trans*-**32b** und *trans*-**32c** erhalten hatte, konnte gezeigt werden, dass auch in den früheren Versuchen eine Ringerweiterung zu den entsprechenden Cyclohexanonen und keine Oxy-Cope-Umlagerung zu den Cyclononenonen stattgefunden hatte.



Schema 77. Details siehe Tabelle 21.[14p]

Tabelle 21. Umsetzung der Cyclopentanole *cis-32a* und *trans-32a* unter den Bedingungen der Anionischen Oxy-Cope-Umlagerung.[14p]

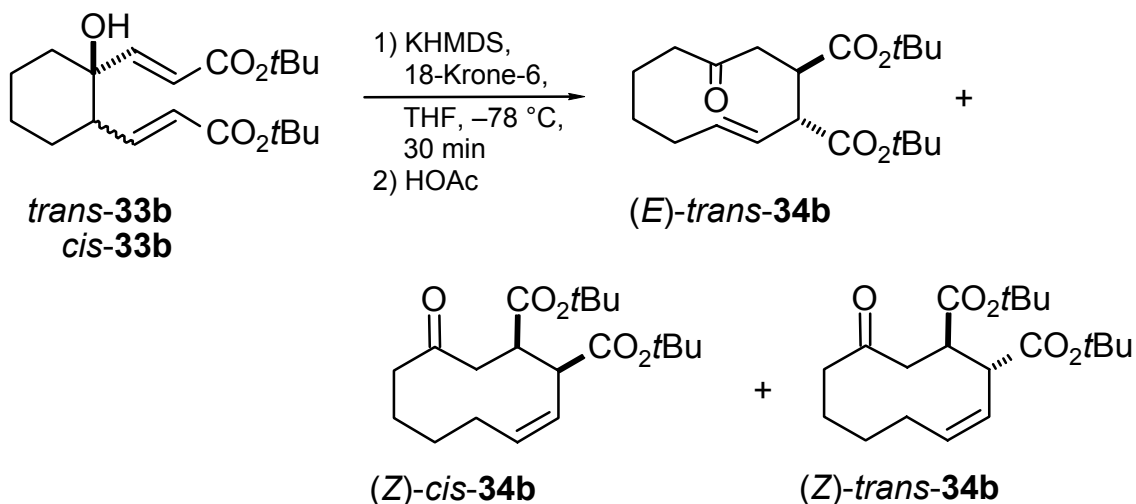
Eintrag	Alkohol	KHMDS (Äquiv.)	Ausbeute (%) [a]		
			<i>trans-35a</i>	<i>cis-35a</i>	150a
1	<i>trans-32a</i>	0.8	83 (29:71) ^[b]		–
2	<i>trans-32a</i>	1.5	52	–	12
3	<i>cis-32a</i>	0.8	58	–	–
4	<i>cis-32a</i>	1.5	49 (78:22) ^[b]		4

[a] Isolierte Ausbeute. – [b] Gemisch von *trans-35a* und *cis-35a* im in Klammern angegebenen Verhältnis.

9.1.2. Neue Umlagerungen von Alkoxy-carbonyl-substituierten Dialkenylcycloalkanen

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, sollte die Produktselektivität bei Anionischen Oxy-Cope-Umlagerungen des *cis*-substituierten Cyclohexanons **33b** mit der des *trans*-substituierten Diastereomeren **33b** verglichen werden (Schema 78). Beide Substrate wurden jeweils in THF mit einem Über- und mit einem Unterschuss an KHMDS als Base versetzt, immer für exakt 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt und die Reaktion dann durch rasche Zugabe von 10% Essigsäurelösung in Diethylether abgebrochen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Zunächst wurde der Versuch, den Alkohol *trans*-**33b** mit einem Überschuss an Base umzusetzen, den auch VON ZEJSCHWITZ schon einmal durchgeführt hatte,^[14f,n] wiederholt (Eintrag 1). Die Anteile der Isomere von **34b** im Produkt sowie die Ausbeute von 51% sind mit denen des früheren Versuches vergleichbar. Setzte man nun einen Unterschuss an Base ein, so war ein signifikanter Anstieg der Ausbeute auf 67% zu beobachten (Eintrag 2). Die Anteile der verschiedenen Cyclodecenone **34b** im Produkt unterschieden sich aber nicht wesentlich von denen im vorherigen Versuch mit einem Überschuss an Base. Das Isomer (*Z*)-*cis*-**34b** wurde jeweils als Hauptprodukt gefunden, das Isomer (*Z*)-*trans*-**34b** war das Isomer mit dem geringsten Anteil.



Schema 78. Details siehe Tabelle 22.

Tabelle 22. Anionische Oxy-Cope-Umlagerungen der *cis*- und *trans*-Cyclohexanone **33b** im Vergleich.

Eintrag	Alkohol	KHMDS (Äquiv.)	Anteil der Cyclodecenone 34b (%) ^[a]			Ausbeute ^[b]
			(<i>E</i>)- <i>trans</i> - 34b	(<i>Z</i>)- <i>cis</i> - 34b	(<i>Z</i>)- <i>trans</i> - 34b	34b (%)
1	<i>trans</i> - 33b	1.5	28	60	12	51
2	<i>trans</i> - 33b	0.8	30	54	15	67
3	<i>cis</i> - 33b	1.5	15	45	40	65
4	<i>cis</i> - 33b	0.8	37	20	43	61 ^[c]

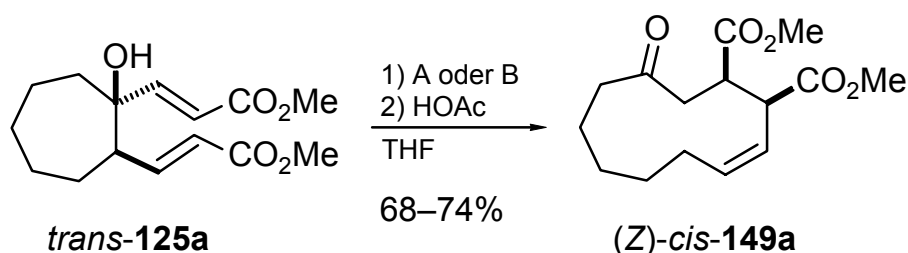
[a] Die Verhältnisse wurden anhand der Intensitäten im ¹H-NMR-Spektrum ermittelt.

– [b] Isolierte Ausbeuten. – [c] Zusätzlich wurden 14% des Ausgangsmaterials *cis*-**33b** wiedergewonnen.

Bei der Umsetzung des *cis*-Alkohols **33b** mit einem Überschuss an Base lagen die Isomere (*Z*)-*cis*-**34b** und (*Z*)-*trans*-**34b** in etwa gleichen Anteilen im Produktgemisch vor, die Bildung des (*E*)-*trans*-konfigurierten **34b** wurde nur in einem geringen Anteil beobachtet (Eintrag 3). Benutzte man bei der Umsetzung des *cis*-Alkohols **33b** einen Unterschuss an Base, so verschoben sich – im Gegensatz zu den Versuchen mit dem *trans*-Alkohol **33b** – die Verhältnisse der einzelnen Isomere im Produktgemisch. (*E*)-*trans*-**34b** und (*Z*)-*trans*-**34b** waren die Hauptprodukte, (*Z*)-*cis*-**34b** wurde zu einem geringeren Anteil gebildet (Eintrag 4).

Die Experimente zeigen, dass sich die Anteile der einzelnen Isomere in den Produktgemischen nach den Anionischen Oxy-Cope-Umlagerungen der diastereomeren Alkohole *trans*-**33b** und *cis*-**33b** unterscheiden, was schlüssig ist, da sich die Übergangszustände, wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, bei den Reaktionen beider Alkohole energetisch unterscheiden sollten.

Auch der neue Methoxycarbonyl-ethenyl-substituierte Siebenring-Alkohol *trans*-**125a** wurde in Anionischen Oxy-Cope-Umlagerungen eingesetzt (Schema 79). Unter der Verwendung von 1.5 Äquiv. KHMDS als Base wurde die Reaktion in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Nach 30 min wurde die Reaktionsmischung mit Essigsäurelösung versetzt und man erhielt ausschließlich das (*Z*)-*cis*-Isomer des Cycloundecenons **149a** in 68% Ausbeute. Der Versuch wurde unter der Verwendung von 2.0 Äquiv. Kaliumhydrid als Base wiederholt, hier wurde für 30 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Man isolierte erneut nur das (*Z*)-*cis*-Cycloundecenon **149a**. Die Ausbeute betrug 74%.



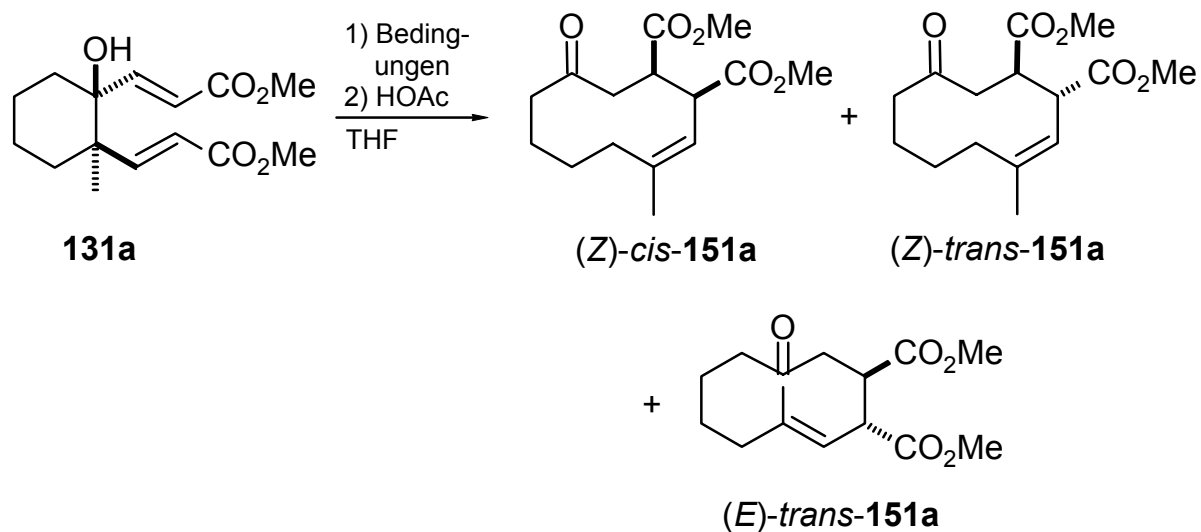
Schema 79. Oxy-Cope-Umlagerung des Cycloheptanols *trans*-**125a**. –A: 1.5 Äquiv. KHMDS, 1.5 Äquiv. 18-Krone-6, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min. – B: 2.0 Äquiv. KH, 2.0 Äquiv. 18-Krone-6, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min.

Die Ergebnisse dieser Experimente stehen im Einklang mit den Beobachtungen, die VON ZEJSCHWITZ bei der Umsetzung des *tert*-Butoxycarbonyl-Analogons *trans*-**125b** gemacht hat (vgl. Schema 76). Auch konnte das (*Z*)-*cis*-Isomer **149b** als Hauptkomponente isolieren.

Das methylierte Cyclohexanol **131a** wurde ebenfalls in Anionischen Oxy-Cope-Umlagerungen eingesetzt (Schema 80, Tabelle 23). Zunächst wurde es mit 1.5 Äquiv. KHMDS unter Zusatz von 18-Krone-6 bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 30 min zur Reaktion gebracht. Man konnte nur das (*Z*)-*cis*-Isomer des entsprechenden Cyclodecenons **151a** in 18% Ausbeute isolieren (Eintrag 1). Dieses Experiment war insofern überraschend, als dass die nicht-methylierten Cyclohexanole **33** unter diesen Bedingungen bisher problemlos umgesetzt werden konnten und zu guten Ausbeuten führten. Man ging daher dazu über, Kaliumhydrid als Base zu verwenden. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ schien unter diesen Bedingungen laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle kein Umsatz stattzufinden. Deshalb ließ man die Reaktionsmischung innerhalb 30 min auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftauen (Eintrag 2). Nach Zusatz von etherischer Essigsäurelösung fand man neben Spuren des Isomers (*Z*)-*cis*-**151a** 19% stark verunreinigtes (*E*)-*trans*-konfiguriertes **151a**. Der Versuch wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Reaktionszeit 30 min wiederholt, da der Verdacht be-

stand, dass eines der entstehenden Isomere des Produktes **151a** denselben R_f -Wert besitzt wie das Ausgangsmaterial **131a** und die dünnschichtchromatographische Kontrolle nur keinen Umsatz suggeriert hatte (Eintrag 3). In der Tat fand man bei diesem Experiment neben 16% des Isomers (*Z*)-*cis*-**151a** 56% des bisher nicht isolierten (*E*)-*trans*-**151a**. Verkürzte man die Reaktionszeit auf 10 min, so isolierte man 9% des Isomers (*Z*)-*cis*-**151a** und 68% des (*E*)-*trans*-konfigurierten **151a**.

Je kürzer man also die Reaktionszeit wählte desto mehr wurde von dem Isomer (*E*)-*trans*-**151a** gebildet.



Schema 80. Details siehe Tabelle 23.

Tabelle 23. Anionische Oxy-Cope-Umlagerungen des methylierten Cyclohexanons **131a**.

Eintrag	Bedingungen	Tempe- ratur [°C]	Zeit [min]	Ausbeuten ^[a] der Cyclodecenone 151a (%)		
				(<i>Z</i>)- <i>cis</i> - 151a	(<i>Z</i>)- <i>trans</i> - 151a	(<i>E</i>)- <i>trans</i> - 151a
1	A	-78	30	18	–	–
2	B	-30 → RT	30	Spuren	19 ^[b]	–
3	B	-30	30	16	–	56
4	B	-30	10	9	–	68

A. 1.5 Äquiv. KHMDS, 1.5 Äquiv. 18-Krone-6. – B: 2.0 Äquiv. KH, 2.0 Äquiv. 18-Krone-6. – ^[a] Isolierte Ausbeuten. – ^[b] Relativ stark durch eine nicht identifizierbare Komponente verunreinigt.

Die Zuordnungen der Strukturen der entstandenen Isomere wurden durch sorgfältigen Vergleich der NMR-Spektren mit den nicht-methylierten Verbindungen **34a** getroffen. Außerdem gelang eine Röntgenstrukturanalyse des (*E*)-*trans*-konfigurierten Cyclodecenons **151a**, die die Struktur dieser Verbindung zweifelsfrei belegt (Abbildung 8).

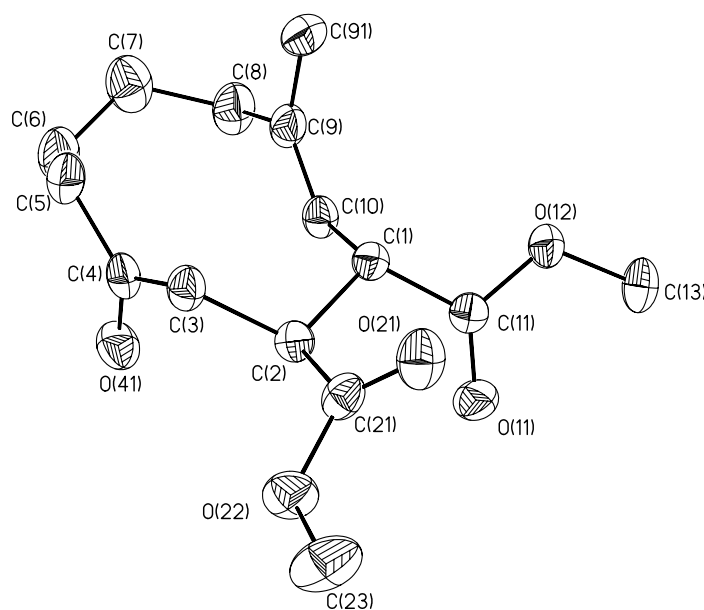


Abbildung 8. Molekülstruktur von (*E*)-*trans*-**151a** im Kristall.

Mechanistisch kann die Bildung der einzelnen Produkte wieder wie in Abbildung 9 gezeigt durch die verschiedenen Übergangszustände erklärt werden. Der wannenförmige Übergangszustand **152** sollte danach zu dem (*E*)-*trans*-konfigurierten Cyclodecenon **151a** führen, das nach sehr kurzer Reaktionszeit als Hauptprodukt beobachtet wurde. Der bootförmige Übergangszustand **153** führt zu dem Isomer (*Z*)-*cis*-**151a**, das stets als Nebenprodukt isoliert werden konnte. Der ebenfalls bootförmige Übergangszustand **154** sollte wiederum zu dem nicht beobachteten (*E*)-*cis*-Isomer führen. Das Experiment, das bei höherer Temperatur ausschließlich zu dem Isomer (*Z*)-*trans*-**151a** führte (Tabelle 23, Eintrag 2), unterstützt die in Kap. 9.1.1. aufgestellte These, die besagte, dass sich das (*Z*)-*trans*-**151a** aus vorher entstandenen anderen Cyclodecenon-Isomeren nach einer Protonierungs-Deprotonierungs-Sequenz über das Intermediat **155** bildet.

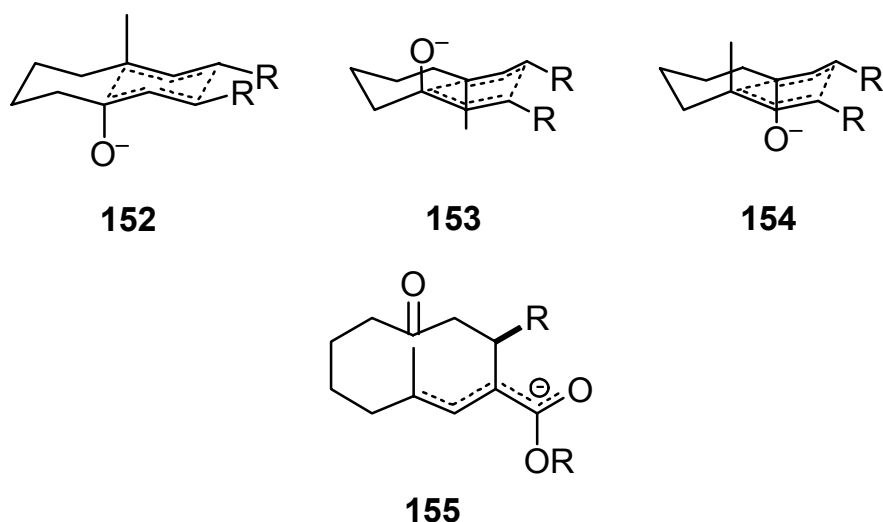


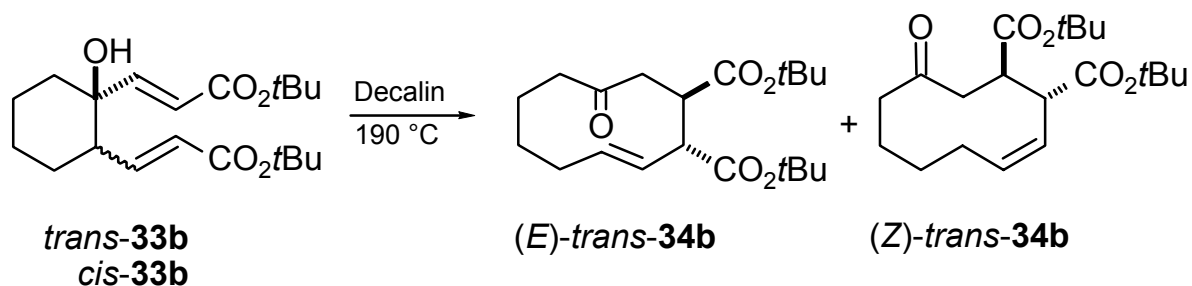
Abbildung 9. Mögliche Übergangszustände bei der anionischen Oxy-Cope-Umlagerung von **131a**.

9.2. Thermische Oxy-Cope-Umlagerungen

Wie bereits erwähnt, laufen Oxy-Cope-Umlagerungen nicht nur durch Zusatz von starken Basen in der anionische Variante ab, sie können auch durch Erhitzen des Substrates thermisch durchgeführt werden.^[86]

Die Möglichkeit der Thermischen Oxy-Cope-Umlagerung wurde nun an einigen schon in der anionischen Variante eingesetzten Substraten beispielhaft gezeigt. Zunächst wurden die *tert*-Butoxycarbonylethenyl-substituierten Cyclohexanole *trans*-**33b** und *cis*-**33b** in einer solchen Reaktion eingesetzt (Schema 81, Tabelle 24).

Bei der Umsetzung des *trans*-konfigurierten **33b** konnte man nach 45minütigem Erhitzen auf 190 °C in Decalin das (*E*)-*trans*-Isomer des Cyclodecenons **34b** als alleiniges Produkt in einer Ausbeute von 61% isolieren (Eintrag 1). Bei der Reaktion des *cis*-konfigurierten Diastereomers **33b** wurde dieses für 2 h in Decalin auf 190 °C erhitzt. Selbst nach dieser langen Reaktionszeit war noch kein vollständiger Umsatz erreicht, neben 35% des Ausgangsmaterials *cis*-**33b** erhielt man 43% der Cyclodecenone (*E*)-*trans*-**34b** und (*Z*)-*trans*-**34b** im Verhältnis 65 : 35 (Eintrag 2).



Schema 81. Details siehe Tabelle 24.

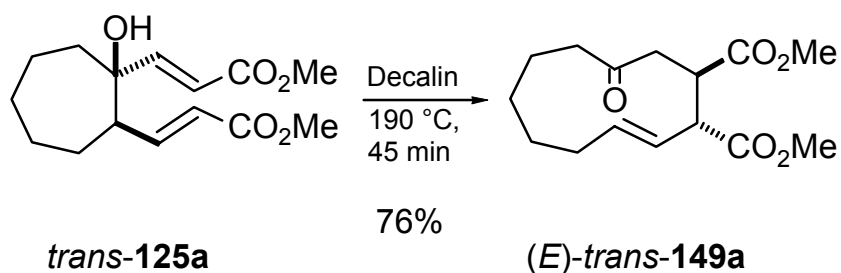
Tabelle 22. Thermische Oxy-Cope-Umlagerung von *trans-33b* und *cis-33b*.

Eintrag	Alkohol	Zeit [min]	Verhältnis <i>(E)-trans-34b</i> : <i>(Z)-trans-34b</i>	Ausbeute ^[a] (%)
1	<i>trans-33b</i>	45	100 : 0	61
2	<i>cis-33b</i>	120	65 : 35	43 ^[b]

[a] Isolierte Ausbeute. – [b] Zusätzlich wurden 35% des Ausgangsmaterials *cis-33b* zurückgewonnen.

Offenbar ist die Konfiguration im *trans*-Alkohol **33b** weitaus günstiger für die Thermische Oxy-Cope-Umlagerung als die des *cis*-Isomers **33b**. Betrachtet man noch einmal die für die Anionische Oxy-Cope-Umlagerung aufgezeigten Übergangszustände, so sieht man, dass es für die Umlagerung des *trans-33* einen sesselförmigen Übergangszustand gibt, der zu dem Isomer *(E)-trans-34* führen sollte (vgl. Abbildung 6, Struktur **142**). Bei den Überlegungen zu den Übergangszuständen bei der Umlagerung der *cis*-konfigurierten Alkohole **33** fand man zwei sesselförmige Strukturen, die zu den Cyclodecenonen *(E)-trans-34* und *(Z)-trans-34* führen sollten (vgl. Abbildung 7, Strukturen **146** und **147**). Bei dem sesselförmigen Übergangszustand **142** des *trans*-Alkohols liegen alle Kohlenstoffatome des späteren Cyclodecens in einer Ebene, auch die Esterreste sind äquatorial angeordnet. Diese Struktur ist konformativ günstiger als die sesselförmigen Übergangszustände **146** und **147** des *cis*-Isomers. Hier ist ein Teil des Cyclodecengerüsts axial zum Rest des Ringes angeordnet. Diese Überlegungen werden durch die in den Versuchen gemachten Beobachtungen bestärkt.

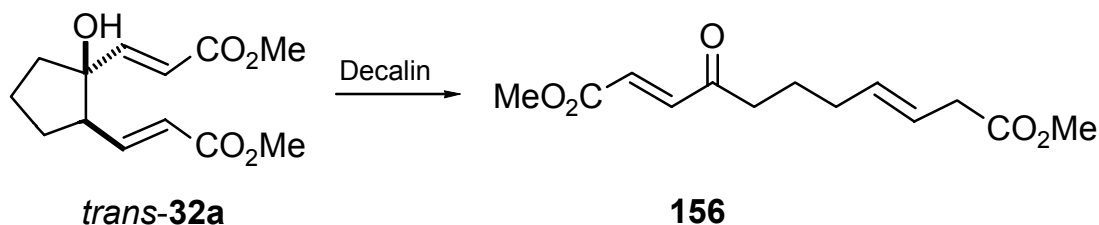
Auch das Methoxycarbonyl-substituierte Cycloheptanol *trans*-**125a** wurde in einer Thermischen Oxy-Cope-Umlagerung eingesetzt. Nach 45minütigem Erhitzen auf 190 °C wurden 76% des Isomers (*E*)-*trans*-**149a** isoliert (Schema 82). Hier hatte sich die Diastereoselektivität im Vergleich zu der Anionischen Oxy-Cope-Umlagerung, bei der nur das Isomer (*Z*)-*cis*-**149** entstanden war (Schema 79), völlig umgekehrt.



Schema 82. Thermische Oxy-Cope-Umlagerung von *trans*-**125a**.

Schließlich wurde auch das Cyclopentanol *trans*-**32a** unter den Bedingungen der Thermischen Oxy-Cope-Umlagerung umgesetzt. Wie in Schema 77 gezeigt wurde, ging dieses Substrat unter basenkatalysierten Bedingungen keine Anionische Oxy-Cope-Umlagerung zum dem entsprechenden Cyclononenonen ein. Stattdessen wurde es in einer Ringerweiterungsreaktion zu den Cyclohexanononon ein. Diese Transformation konnte bei dem anstehenden Experiment unter thermischen Bedingungen mangels Base ausgeschlossen werden.

Zunächst wurde der *trans*-Alkohol **32a** für 45 min bei 185 °C in Decalin umgesetzt (Schema 83; Tabelle 25, Eintrag 1). Neben 62% des Ausgangsmaterials fand man 28% des Oxoundecadiendisäureesters **156**. Bei der Wiederholung des Versuches für 1 h bei 210 °C fand man 41% dieses Produktes, wobei noch vorhandenes Ausgangsmaterial nicht isoliert wurde (Eintrag 2).



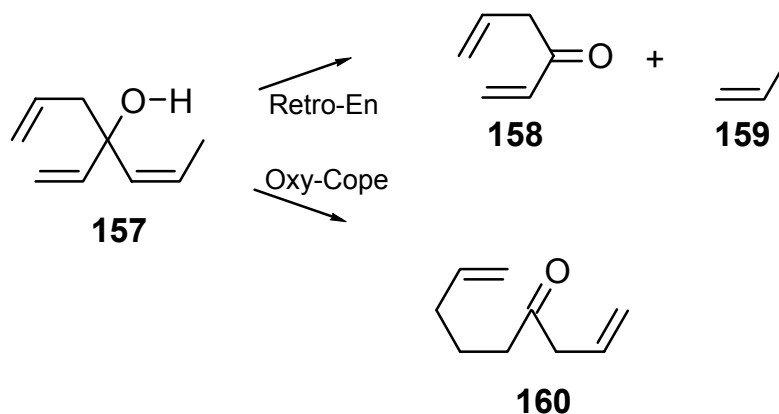
Schema 83. Details siehe Tabelle 25.

Tabelle 25. En-Reaktion des Cyclopentanol *trans*-**32a**.

Eintrag	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Ausbeute ^[a] (%)
1	185	45	28 ^[b]
2	210	60	41 ^[c]

[a] Isolierte Ausbeuten. – [b] Es wurden zusätzlich 62% des Ausgangsmaterials *trans*-**32a** zurückgewonnen. – [c] Eventuell noch vorhandenes Ausgangsmaterial wurde nicht isoliert.

Der Diester **156** kann als Produkt einer Oxy-Retro-En-Reaktion^[87] des *trans*-Alkohols **32a** aufgefasst werden. Es ist bekannt, dass bei der Reaktion von 4-Vinylhepta-1,6-dien-4-ol (**157**), das strukturell dem Alkohol *trans*-**32a** ähnelt, eine Konkurrenz zwischen der Oxy-Cope-Umlagerung zum Nonadienon **160** und einer Retro-En-Reaktion zum Hexadienon **158** und Propen (**159**) besteht (Schema 84).^[88] Je nach Versuchsbedingung läuft die eine oder andere Reaktion bevorzugt ab. Eben diese Retro-En-Reaktion hat nun bei dem Alkohol *trans*-**32a** stattgefunden.

Schema 84. Beispiel für eine konkurrierende Oxy-Cope und Oxy-Retro-En-Reaktion.^[88]

C. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparatur nach Dr. Trottoli der Fa. Büchi; die gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektroskopie: Bruker IFS 66 (FT-IR). – ^1H -NMR-Spektroskopie: Bruker AM 250 (250 MHz); Referenzen: $\delta = 7.26$ ppm für Chloroform, 7.16 für $[\text{D}_5]$ Benzol und 3.35 für $[\text{D}_4]$ Methanol. Charakterisierung der Signalaufspaltung: s = Singulett, br. s = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multipllett, m_c = zentriertes Multipllett, dd = doppeltes Dublett, dt = Dublett eines Triplets, td = Triplett eines Dubletts, ddd = doppeltes Dublett eines Dubletts. Die Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet; die entsprechenden Kopplungskonstanten sind als Betrag angegeben. Abkürzung für Zuordnung der Signale: Ar-H = aromatisch. Vertauschbare Zuordnungen werden durch "*" gekennzeichnet. – ^{13}C -NMR-Spektroskopie: Varian Mercury 200 (50.3 MHz) oder Bruker AM 250 (62.9 MHz); Referenzen: $\delta = 77.0$ ppm für Deuteriochloroform, 128.0 für $[\text{D}_6]$ Benzol und 49.3 für $[\text{D}_4]$ Methanol. Die Multiplizität der Signale wurde durch die DEPT-Aufnahmetechnik (DEPT = distortionless enhancement by polarisation transfer; Pulswinkel des letzten Impulses 135°) oder APT-Aufnahmetechnik (APT = attached proton test) bestimmt und ist wie folgt angegeben; DEPT: + = primäre oder tertiäre (positives DEPT-Signal), – = sekundäre (negatives DEPT-Signal), C_{quart} = quartäre (DEPT-Signalintensität Null) C-Atome; APT: + = primäre oder tertiäre (positives APT-Signal), – = sekundäre oder quartäre (negatives APT-Signal) C-Atome. Abkürzung für Zuordnung der Signale: Ar-C = aromatisch. Vertauschbare Zuordnungen werden durch "*" gekennzeichnet. – MS: Finnigan MAT 95. – HRMS (High Resolution MS): Finnigan MAT 95; korrekte HRMS = vorgewählter Ionen-Peak stimmt bei $R \sim 10000$ mit einer Fehlerbreite von ± 2 ppm mit der exakten Masse überein. – UV-Vis: Perkin Elmer Lambda 2. – Säulenchromatographie (SC): Chromatographische Trennungen erfolgten an Merck Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm, 70–230 mesh ASTM) als Normal-Chromatographie. Die Säulendimensionen werden als "Säulendurchmesser \times Höhe der Säule" angegeben. Alle Laufmittel wurden destilliert verwendet. – Dünnschichtchromatographie (DC): Macherey-Nagel Fertigfolien Alugram® Sil G/UV₂₅₄. Detektion unter UV-Licht bei 254 nm, Entwicklung mit Kaliumpermanganat-Lsg. oder Molybdätdiphosphorsäure^[89] (5proz. Lsg. in Ethanol, Tauchlösung). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Universität Göttingen. – Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden am Institut für Anorganische Che-

mie der Universität Göttingen durchgeführt. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-IPDS II-Diffraktometer gesammelt. Die Integration der Daten wurde mit dem Programm X-AREA ausgeführt. Die Strukturen wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-90/97)^[90] und nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden.^[90] – Photoreaktionen: Hanovia 150 W Quecksilbermitteldrucklampe. – Alle Umsetzungen wurden unter Inertgas-Atmosphäre, diejenigen mit metallorganischen Verbindungen zusätzlich in ofengetrockneten Kolben durchgeführt. – *n*-Butyllithium wurde nach Suffert titriert.^[91] – Alle Lösungsmittel wurden nach üblichen Laboratoriumsmethoden getrocknet^[40] und unter Inertgas-Atmosphäre destilliert (THF, Diethylether, Dioxan, Decalin, Toluol und Benzol mit Natrium; Triethylamin, DMF, Chloroform und Dichlormethan mit Calciumhydrid; Acetonitril und 1,2-Dichlorethan mit P_4O_{10}). Styrol, Methylacrylat, Ethylacrylat und *tert*-Butylacrylat wurden vor Gebrauch bei Raumtemp. unter vermindertem Druck umkondensiert. Hexamethyldisilazan (HMDS) wurde über Calciumhydrid getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Wenn nicht anders angegeben sind Lösungen von Na_2CO_3 , $KHSO_4$, $Na_2S_2O_3$, NH_4Cl , $NaCl$, Na_2SO_3 und $NaHCO_3$ gesättigte wässrige Lösungen. – Lösungsmittel wurden generell bei möglichst niedriger Temperatur (Raumtemp.) am Rotationsverdampfer entfernt. – Feststoffe wurden, wenn nicht anders angeführt, pulverisiert eingesetzt. – Nicht gesondert aufgeführte Chemikalien sind kommerziell erhältlich.

Ich danke Hans Wolf Sünemann für die Überlassung von *N*-Phenyltriflimid, Stefan Wiedemann für die Überlassung von destilliertem Titantrichlorid und Michael Schelper für das überlassene 6,6-Dimethyl-4,8-dioxaspiro[2.5]oct-1-en (**107**) und das 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**99**).

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt:

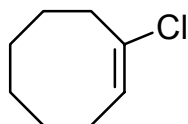
1,2-Dibromcyclopenten (**50**),^[14i] 1,2-Dibromcyclohexen (**51**),^[14d] (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]cyclopent-1'-enyl}acrylsäuremethylester (**22a**),^[14d] 1,2-(*E,E*)-Distyrylcyclopenten (**22c**),^[14d] (*E*)-3-{5'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]-6'-oxabicyclo[3.1.0]hex-1'-yl}acrylsäuremethylester (**28a**),^[14e] (*E,E*)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**28c**),^[14e] (*E*)-3-{6'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]-7'-oxabicyclo[4.1.0]hept-1'-yl}acrylsäuremethylester (**29a**),^[14e] (*E*)-3-{6'-[(*E*)-2''-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-7'-oxabicyclo[4.1.0]hept-1'-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (**29b**),^[14e] *trans*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonylethenyl]cyclopent-1'-yl}acrylsäuremethylester (*trans*-**32a**),^[14f] *trans*-(*E*)-3-{1'-

Hydroxy-2'-[(*E*)-2''tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-yl}acrylsäure-tert-butylester (*trans*-**33b**)^[14f] und *cis*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-yl}acrylsäure-tert-butylester (*cis*-**33b**)^[14p] nach Vorschriften von DE MEIJERE et. al 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) nach WIGHTMAN et al. und WITTIG et al.,^[18] (*E*)-Dibromcycloocten [(*E*)-**61**] nach WITTIG und DORSCH,^[23] 6-Brom-6,7,8,9-tetrahydrobenzocyclohepten-5-on (**93**) nach Tarbell,^[53] Ethentetracarbonsäuretetraethylester (**112d**) und Ethentetracarbonsäuretetramethylester (**112a**) nach HALLCHER und BAIZER,^[92] Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium-Chloroform-Komplex [Pd₂(dba)₃ · CHCl₃] nach ISHII et al.^[93]

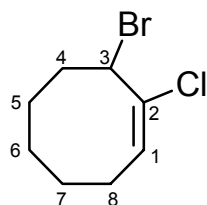
2. Darstellung der Verbindungen

2.1. Versuch der Darstellung von (Z)-1,2-Dibromcycloocten

1-Chlorcycloocten (54): Zu einer Suspension von 100 g (480 mmol) Phosphorpentachlorid in 300 ml Chloroform wurde bei 0 °C innerhalb 3 h eine Lösung von 50.0 g (396 mmol) Cyclooctanon (**53**) in 50 ml Chloroform getropft. Anschließend wurde 19 h bei Raumtemp. und 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung auf 500 g Eis gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Anschließend wurde sie mit 2 × 100 ml NaHCO₃-Lsg. gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand fraktionierend über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhielt 36.1 g (63%) **54** als gelbliche Flüssigkeit (Sdp.: 77 °C, 30 mbar), dessen spektroskopische Daten mit den Literaturwerten übereinstimmten.^[20]

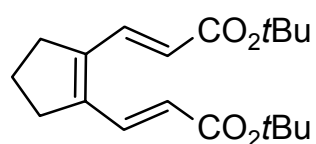


(E)-3-Brom-2-chlorcycloocten (56): Zu einer Lösung von 36.1 g (250 mmol) 1-Chlorcycloocten (**54**) in 60 ml Chloroform wurden bei –5 °C innerhalb von 4 h 12 ml (37 g, 0.23 mmol) Brom getropft. Anschließend wurde überschüssiges Brom durch Waschen mit 50 ml 20%iger Na₂S₂O₃-Lsg. entfernt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand über eine 10 cm Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Als einzig saubere Fraktion wurden 1.95 g (4%) 3-Brom-2-chlorcycloocten **56** (Sdp.: 84 °C, 0.02 mbar) isoliert. Daneben gab es höher- und niedrigersiedende Fraktionen, die teilweise stark rauchten und in denen sich nicht identifizierbare Produktgemische befanden. – IR (Film): $\nu = 2930 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2852, 1721, 1702, 1633 (C=C), 1444, 1361, 1326, 1252, 1227, 1146, 1121, 1081, 1035, 1006, 985, 896, 863, 844, 752, 614, 573. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.20\text{--}1.46$ (m, 2 H, 6-H), 1.49–1.90 [m, 4 H, 5(7)-H], 1.99–2.31 [m, 4 H, 4(8)-H], 5.21 (dd, ³J = 5.2, ³J = 11.9 Hz, 1 H, 3-H), 5.98 (t, ³J = 8.8 Hz, 1 H, 1-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 26.13$ (–, C-6), 26.41 (–, C-7), 28.21 (–, C-5), 30.00 (–, C-8), 38.72 (–, C-4), 48.79 (+, C-3), 129.84 (+, C-1), 132.91 (C_{quart}, C-2). – MS (70 eV), *m/z* (%): 226/224/222 (1/7/5) [M⁺], 189/187 (1/1) [M⁺ – Cl], 168 (2), 145/143 (7/26) [M⁺ – Br], 118/116 (1/4), 107 (71) [M⁺ – Cl – Br], 98 (16), 79 (100) [Br⁺], 67 (23), 55 (19), 41 (30). – C₈H₁₂BrCl (223.5): 221.9811 (korrekte HRMS).



2.2. Darstellung von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen durch zweifache Heck-Kupplung von Acrylaten an 1,2-Dibromcycloalkene

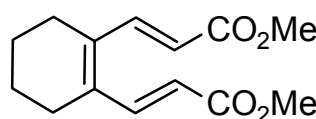
(*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-(*tert*-Butoxycarbonyl)ethenyl]cyclopent-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester



[(*E,Z,E*)-**22b**]: Die Verbindung wurde nach Literaturangaben dargestellt.^[14d] – UV (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 223.0 nm (3.930), 317.1 (4.080), Schulter bei 331.0 (3.971). Die übrigen

spektroskopischen Daten stimmten mit den Literaturwerten überein.

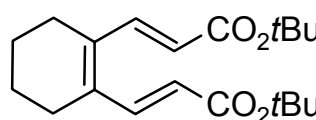
(*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-(Methoxycarbonyl)ethenyl]-1-cyclohex-1'-enyl}acrylsäuremethylester



[(*E,Z,E*)-**23a**]: Die Verbindung wurde nach Literaturangaben dargestellt.^[14a,c] – UV (Chloroform): λ_{\max} (log ϵ) = 317.5 nm (4.474). Die übrigen spektroskopischen Daten stimmten mit den

Literaturwerten überein.

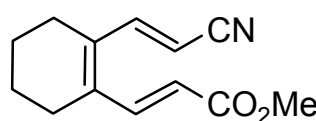
(*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-(*tert*-Butoxycarbonyl)ethenyl]-1-cyclohexen-1'-yl}acrylsäure-*tert*-butylester



[(*E,Z,E*)-**23b**]: Die Verbindung wurde nach Literaturangaben dargestellt.^[14c] – UV (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 229.5 nm (4.153), 314.0 (4.434). Die übrigen spektroskopischen Daten

stimmten mit den Literaturwerten überein.

(*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Cyanoethenyl]-1-cyclohex-1'-enyl}acrylsäuremethylester [(*E,Z,E*)-**23j**]: Die



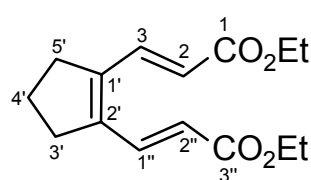
Verbindung wurde nach Literaturangaben dargestellt.^[14c] – UV (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 227.0 nm (4.003), 310.0 (4.291). Die übrigen spektroskopischen Daten stimmten mit den Literatur-

werten überein.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die zweifache Heck-Kupplung von Acrylaten an 1,2-Dibromcycloalkene (AAV 1): In ein dickwandiges Pyrex-Gefäß mit Rührmagneten wurden 180 mg (800 μ mol, 4 mol% pro Br) Pd(OAc)₂, 525 mg (2.00 mmol, 2.5 Äquiv. pro Pd) PPh₃ und 10 mmol des entsprechenden 1,2-Dibromcycloalkens **50**, **51** oder **52** gegeben. Anschließend wurden 50 ml DMF zugesetzt und die Mischung wurde für 10 min im Ultraschallbad unter

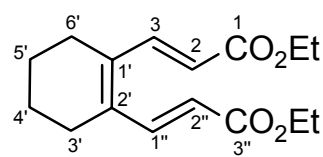
Einleiten von Stickstoff deoxigeniert. Dann gab man 5.58 ml (4.05 g, 40.0 mmol) Triethylamin und 50.0 mmol (2.5 Äquiv. pro Br) Styrol (**12c**) oder eines der Acrylate **12a**, **12b** oder **12d** hinzu. Das Gefäß wurde fest verschlossen und unter starkem Rühren für die angegebene Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. gab man das Reaktionsgemisch auf jeweils 200 ml Diethylether und Wasser. Die organische Phase wurde mit 3 × 50 ml Wasser gewaschen und die wässrigen Phasen wurden mit 50 ml Diethylether reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, i. Vak. konzentriert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

(E)-3-{2'-[(E)-2''-(Ethoxycarbonyl)ethenyl]cyclopent-1'-enyl}acrylsäureethylester



[(*E,Z,E*)-**22d**]: Gemäß AAV 1 wurden 2.00 g (8.85 mmol) 1,2-Dibromcyclopenten (**50**) mit 4.82 ml (4.44 g, 44.4 mmol) Ethylacrylat (**12d**) für 24 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographie an 200 g Kieselgel (Säule: 5 × 20 cm, Pentan/Essigester = 10 : 1) ergab 1.38 g (59%) des Hexatriens (*E,Z,E*)-**22d** (*R*_f = 0.42) als farbloses, hochviskoses Öl. – IR (KBr): $\nu = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2843, 1711 (C=O), 1613 (C=C), 1458, 1393, 1366, 1312, 1163, 1096, 1038, 972 (*trans* HC=CH), 854, 717, 631. – UV (Acetonitril): λ_{max}

(log ϵ) = 227.5 nm (4.135), 318.5 (4.518), Schulter bei 331.5 (4.434). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.27$ (t, ³*J* = 7.0 Hz, 6 H, CO₂CH₂CH₃), 1.92 (quin, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H, 4'-H), 2.62 [t, ³*J* = 7.7 Hz, 4 H, 3'(5')-H], 4.20 (q, ³*J* = 7.0 Hz, 4 H, CO₂CH₂CH₃), 5.87 [d, ³*J* = 15.6 Hz, 2 H, 3(1'')-H], 7.79 [d, ³*J* = 15.6 Hz, 2 H, 2(2'')-H]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 14.15$ (+, 2 C, CO₂CH₂CH₃), 21.13 (–, C-4'), 33.47 [–, 2 C, C-3'(5')], 60.38 (–, 2 C, CO₂CH₂CH₃), 121.03 [+ , 2 C, C-2(2'')], 135.63 [+ , 2 C, C-1''(3)], 144.02 [C_{quart}, 2 C, C-1'(2')], 166.73 [C_{quart}, 2 C, C-1(3'')]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 264 (26) [M⁺], 235 (3) [M⁺ – CH₂CH₃], 218 (57) [M⁺ – CH₂CH₃OH], 206 (13) [M⁺ – 2 CH₂CH₃], 191 (46) [M⁺ – CO₂CH₂CH₃], 172 (10) [M⁺ – 2 CH₃CH₂OH], 163 (23), 145 (66) [M⁺ – CO₂CH₂CH₃ – CH₃CH₂OH], 144 (9), 121 (25), 117 (100) [M⁺ – HCO₂CH₂CH₃ – CO₂CH₂CH₃], 115 (20), 105 (7), 91 (48), 77 (12), 55 (8), 41 (8). – C₁₅H₂₀O₄ (264.3): ber. C 68.16, H 7.63; gef. C 67.98, H 7.36.

(E)-3-{2'-[(*E*)-2''-(Ethoxycarbonyl)ethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäureethylester

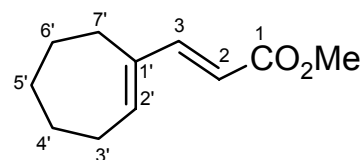
[(*E,Z,E*)-**23d**]: Gemäß AAV 1 wurden 2.00 g (8.33 mmol)

1,2-Dibromcyclohexen (**51**) mit 4.51 ml (4.15 g, 41.5 mmol)

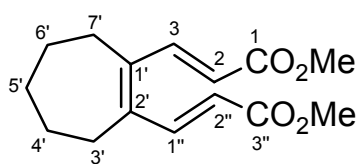
Ethylacrylat (**12d**) für 24 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographie an 200 g Kieselgel (Säule: 5 × 20 cm, Pentan/Essigester = 20 : 1) ergab 1.43 g (62%) des Hexatriens (*E,Z,E*)-**23d** ($R_f = 0.47$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 102–104 °C). – IR (KBr): $\nu = 2984 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2937 (C–H), 2863, 1707 (C=O), 1609 (C=C), 1456, 1396, 1370, 1269, 1238, 1164, 1044, 966 (*trans* HC=CH), 849. – UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 228.5 nm (4.063), 314.0 (4.310). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.31$ (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.68 [m_c, 4 H, 4'(5')-H], 2.34 [m_c, 4 H, 3'(6')-H], 4.23 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 4 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.98 [d, $^3J = 15.5$ Hz, 2 H, 2(2'')-H], 8.06 [d, $^3J = 15.5$ Hz, 2 H, 1''(3)-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 14.28$ (+, 2 C, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 21.79 [–, 2 C, C-4'(5')], 26.62 [–, 2 C, C-3'(6')], 60.48 (–, 2 C, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 119.00 [+ , 2 C, C-2(2'')], 137.95 [C_{quart}, 2 C, C-1'(2')], 139.91 [+ , 2 C, C-1''(3)], 167.14 [C_{quart}, 2 C C-1(3'')]. – MS (70 eV), m/z (%): 278 (14) [M^+], 248 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CH}_3$], 232 (33) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$], 220 (24), 205 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 204 (67) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 186 (12), 177 (26), 175 (30) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{CH}_3$], 159 (55) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$], 147 (9), 133 (22), 131 (99) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 119 (27), 104 (13), 91 (72), 77 (14), 65 (3), 55 (5), 41 (6). – $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (278.3): ber. C 69.04, H 7.97; gef. C 69.33, H 7.71.

(E)-3-{2'-[(*E*)-2''-(Methoxycarbonyl)ethenyl]cyclohept-1'-enyl}acrylsäuremethylester

[(*E,Z,E*)-**24a**]: Variante A: Gemäß AAV 1 wurden 254 mg (1.00 mmol) 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) mit 450 μl (430 mg, 5.00 mmol) Methylacrylat (**12a**) für 16 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographie an 60 g Kieselgel (Säule: 2.5 × 25 cm, Pentan/Essigester = 20 : 1) ergab Fraktion I: 47 mg (26%) (*E*)-3-(Cyclohept-1'-enyl)acrylsäuremethylester (**63a**) ($R_f = 0.68$ in Pentan/Essigester = 10 : 1) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2925 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2853, 1719 (C=O), 1622 (C=C), 1436, 1309, 1272, 1193, 1168, 1038, 982 (*trans* HC=CH), 845. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.47$ –1.56 [m, 4 H, 4'(5',6')-H], 1.72–1.79 [m, 2 H, 4'(6')-H], 2.24–2.33 [m, 4 H, 3'(7')-H], 3.73 (s, 3 H,



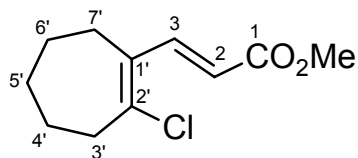
CO₂CH₃), 5.79 (d, ³J = 15.8 Hz, 1 H, 2-H), 6.30 (t, ³J = 6.8 Hz, 1 H, 2'-H), 7.27 (d, ³J = 15.8 Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 25.84 (–, C-5'), 26.16 (–, C-4'), 27.09 (–, C-6'), 29.04 (–, C-3'), 31.85 (–, C-7'), 51.40 (+, CO₂CH₃), 114.04 (+, C-2), 141.89 (C_{quart}, C-1'), 143.97 (+, C-2'), 149.30 (+, C-3), 168.22 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 180 (100) [M⁺], 165 (17) [M⁺ – CH₃], 162 (8), 149 (24) [M⁺ – OCH₃], 137 (25), 131 (13), 121 (35) [M⁺ – CO₂CH₃], 120 (18), 105 (14), 93 (18), 91 (31), 81 (12), 79 (31), 77 (23), 67 (12), 53 (7), 51 (4), 41 (10). – C₁₁H₁₆O₂ (180.2): 180.1150 (korrekte HRMS).



Fraktion II: 36 mg (14%) des Hexatriens (*E,Z,E*)-**24a** (*R_f* = 0.22 in Pentan/Essigester = 10 : 1) als farblosen Feststoff (Schmp.: 67–70 °C). – IR (KBr): ν = 2923 cm^{–1} (C–H), 2848, 1699 (C=O), 1610, 1437, 1277, 1247, 1201, 1171, 1135, 1038, 1022, 969 (*trans* HC=CH), 856. – UV (Chloroform): λ_{max} (log ε) = 327.0 nm (4.391). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.45–1.63 [m, 4 H, 4'(5',6')-H], 1.71–1.83 [m, 2 H, 4'(6')-H], 2.54 [m_c, 4 H, 3'(7')-H], 3.79 (s, 6 H, CO₂CH₃), 6.02 [d, ³J = 15.5 Hz, 2 H, 2(2'')-H], 8.01 [d, ³J = 15.5 Hz, 2 H, 3(1'')-H]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 25.31 [–, 2 C, C-4'(6')], 29.39 [–, 2 C, C-3'(7')], 31.36 (–, C-5'), 51.71 (+, 2 C, CO₂CH₃), 118.94 [+ , 2 C, C-2(2'')], 140.30 [+ , 2 C, C-3(1'')], 144.32 [C_{quart}, 2 C, C-1'(2'')], 167.61 [C_{quart}, 2 C, C-1(3'')]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 264 (16) [M⁺], 231 (47) [M⁺ – CH₃OH], 205 (100) [M⁺ – CO₂CH₃], 190 (10) [M⁺ – CO₂CH₃ – CH₃], 173 (52) [M⁺ – CO₂CH₃ – CH₃OH], 172 (24), 164 (19) [M⁺ – CHCHCO₂CH₃ – CH₃], 145 (78) [M⁺ – HCO₂CH₃ – CO₂CH₃], 131 (24), 117 (20), 105 (41), 91 (26), 77 (10), 59 (14) [CO₂CH₃⁺], 41 (6). – C₁₅H₂₀O₄ (264.3): ber. C 68.16, H 7.63; gef. C 68.35, H 7.41.

Variante B: In ein dickwandiges Pyrex-Gefäß mit Rührmagnet wurden 18 mg (80 μmol, 4 mol% pro Br) Pd(OAc)₂, 322 mg (1.00 mmol) *n*Bu₄NBr, 174 mg (4.10 mmol) LiCl, 691 mg (5.00 mmol) K₂CO₃ und 254 mg (1.00 mmol) 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) gegeben. Anschließend wurden 15 ml DMF zugesetzt und die Mischung wurde für 10 min im Ultraschallbad unter Einleiten von Stickstoff entgast. Dann gab man 450 μl (430 mg, 5.00 mmol, 2.5 Äquiv. pro Br) Methylacrylat (**12a**) hinzu. Das Gefäß wurde fest verschlossen und unter

starkem Rühren für 8 h auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch gemäß AAV 1 aufgearbeitet. Säulenchromatographie an 56 g Kieselgel (Säule: 2.5 × 23 cm, Pentan/Essigester = 10 : 1) ergab Fraktion I: 50 mg (20%) des Ausgangsmaterials **52** ($R_f = 0.90$).

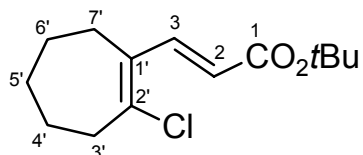


Fraktion II: 18 mg (8%) (*E*)-3-[(2'-Chlor)cyclohept-1'-enyl]acrylsäuremethylester (**64a**) ($R_f = 0.66$) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2930 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2855, 1718 (C=O), 1617 (C=C), 1436, 1302, 1276, 1172, 1097, 1038, 982 (*trans* HC=CH), 859, 733. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.51$ (m_c , 2 H, 5'-H), 1.62 (m_c , 2 H, 6'-H), 1.76 (m_c , 2 H, 4'-H), 2.40 (m_c , 2 H, 7'-H), 2.74 (m_c , 2 H, 3'-H), 3.76 (s, 3 H, CO_2CH_3), 5.91 (d, $^3J = 15.8 \text{ Hz}$, 1 H, 2-H), 7.88 (d, $^3J = 15.8 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 24.90$ (–, C-5'), 25.24 (–, C-6'), 27.98 (–, C-4'), 31.27 (–, C-7'), 39.78 (–, C-3'), 51.63 (+, CO_2CH_3), 117.75 (+, C-2), 134.64 (C_{quart} , C-1'), 142.40 (+, C-3), 143.09 (C_{quart} , C-2'), 167.73 (C_{quart} , C-1). – MS (70 eV), m/z (%): 216/214 (3/9) [M^+], 179 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]. – MS (DCI, NH_3 , 200 eV), m/z (%): 448/446 (23/37) [$2\text{M} + \text{NH}_4^+$], 251/249 (34/100) [$\text{M} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$], 234/232 (26/76) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 216/214 (13/74) [M^+]. – $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$ (214.7): ber. C 61.54, H 7.04; gef. C 61.83, H 6.87.

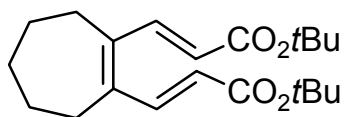
Fraktion III: 79 mg (30%) des Hexatriens (*E,Z,E*)-**24a** ($R_f = 0.22$).

Variante C: In ein dickwandiges Pyrex-Gefäß mit Rührmagnet wurden 209 mg (200 μmol , 4 mol% Pd pro Br) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, 1.61 g (5.00 mmol) $n\text{Bu}_4\text{NBr}$, 3.46 g (25.0 mmol) K_2CO_3 und 1.27 g (5.00 mmol) 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) gegeben. Anschließend wurden 40 ml DMF zugesetzt und die Mischung wurde für 10 min im Ultraschallbad unter Einleiten von Stickstoff deoxygeniert. Dann gab man 2.25 ml (2.15 g, 25.0 mmol, 2.5 Äquiv. pro Br) Methylacrylat (**12a**) hinzu. Das Gefäß wurde fest verschlossen und unter starkem Rühren für 7 h auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch gemäß AAV 1 aufgearbeitet. Säulenchromatographie an 150 g Kieselgel (Säule: 4 × 25 cm, Pentan/Essigester = 10 : 1) ergab 870 mg (66%) des Hexatriens (*E,Z,E*)-**24a** ($R_f = 0.22$).

(*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-(*tert*-Butoxycarbonyl)ethenyl]-1-cyclohept-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester [(*E,Z,E*)-**24b**]: In ein dickwandiges Pyrex-Gefäß mit Rührmagneten wurden 18 mg (80 µmol, 4 mol% pro Br) Pd(OAc)₂, 322 mg (1.00 mmol) *n*Bu₄NBr, 174 mg (4.10 mmol) LiCl, 691 mg (5.00 mmol) K₂CO₃ und 254 mg (1.00 mmol) 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) gegeben. Anschließend wurden 15 ml DMF zugesetzt und die Mischung wurde für 10 min im Ultraschallbad unter Einleiten von Stickstoff deoxygeniert. Dann gab man 815 µl (791 mg, 5.00 mmol, 2.5 Äquiv. pro Br) *tert*-Butylacrylat (**12b**) hinzu. Das Gefäß wurde fest verschlossen und unter starkem Rühren für 24 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch gemäß AAV 1 aufgearbeitet. Säulenchromatographie an 56 g Kieselgel (Säule: 2.5 × 23 cm, Pentan/Essigester = 30 : 1) ergab Fraktion I: 66 mg (26%) des Ausgangsmaterials **52** (*R*_f = 0.88).



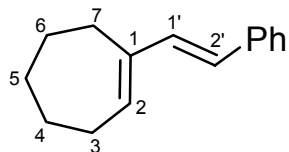
Fraktion II: 42 mg (16%) (*E*)-3-[(2'-Chlor)cyclohept-1'-enyl]acrylsäure-*tert*-butylester (**64b**) (*R*_f = 0.53) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2977 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2931, 2856, 1717 (C=O), 1616 (C=C), 1457, 1393, 1369, 1314, 1257, 1153, 983 (*trans* HC=CH), 909, 851, 734. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.44\text{--}1.53$ (m, 2 H, 5'-H), 1.49 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.57–1.66 (m, 2 H, 6'-H), 1.71–1.79 (m, 2 H, 4'-H), 2.39 (m_c, 2 H, 7'-H), 2.72 (m_c, 2 H, 3'-H), 5.91 (d, ³*J* = 15.8 Hz, 1 H, 2-H), 7.88 (d, ³*J* = 15.8 Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 24.96$ (–, C-5'), 25.30 (–, C-6'), 28.03 (–, C-4'), 28.14 [+ , 3 C, C(CH₃)₃], 31.31 (–, C-7'), 39.72 (–, C-3'), 80.29 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 120.03 (+, C-2), 134.68 (C_{quart}, C-1'), 141.27 (+, C-3), 142.25 (C_{quart}, C-2'), 166.64 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 258/256 (2/10) [M⁺], 185/183 (3/7) [M⁺ – OC₄H₉], 165 (100) [M⁺ – C₄H₈ – Cl], 91 (10), 77 (5), 57 (14) [C₄H₉⁺], 41 (11). – C₁₄H₂₁O₂Cl (256.77): 256.1230 (korrekte HRMS).



Fraktion III: 110 mg (31%) des Hexatriens (*E,Z,E*)-**24b** (*R*_f = 0.36). – UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) = 209.5 nm (3.826), 229.5 (3.679). Die übrigen spektroskopische Daten stimmten mit den Literaturwerten überein.^[14f]

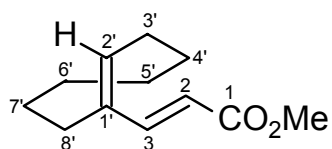
Umsetzung von 1,2-Dibromcyclohepten (52) mit Styrol (12c) unter Jeffery-Bedingungen: In ein dickwandiges Pyrex-Gefäß mit Rührmagneten wurden 42 mg (40 μ mol, 4 mol% Pd pro Br) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, 322 mg (1.00 mmol) $n\text{Bu}_4\text{NBr}$, 691 g (5.00 mmol) K_2CO_3 und 254 mg (1.00 mmol) 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) gegeben. Anschließend wurden 10 ml DMF zugesetzt und die Mischung wurde für 10 min im Ultraschallbad unter Einleiten von Stickstoff deoxygeniert. Dann gab man 0.58 ml (0.52 g, 5.0 mmol, 2.5 Äquiv. pro Br) Styrol (**12c**) hinzu. Das Gefäß wurde fest verschlossen und unter starkem Rühren für 6 h auf 105 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch gemäß AAV 1 aufgearbeitet. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes zeigten, dass keinerlei Umsatz stattgefunden hatte.

Umsetzung von 1,2-Dibromcyclohepten (52) mit Styrol (12c) unter Heck-Bedingungen: Gemäß AAV 1 wurden 254 mg (1.00 mmol) 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) mit 0.58 ml (0.52 g, 5.0 mmol) Styrol (**12c**) für 16.5 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographie an 56 g Kieselgel (Säule: 2.5 \times 23 cm, Pentan) ergab 35 mg (ca. 18%) stark verunreinigtes



1-Styrylcyclohepten (**63c**) ($R_f = 0.71$) als gelbliches Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.42\text{--}1.75$ [m, 4 H, 4(5)-H], 1.77–1.87 (m, 2 H, 6-H), 2.29 (m_c , 2 H, 3-H), 2.47 (m_c , 2 H, 7-H), 6.07 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 1 H, 2-H), 6.49 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 1 H, 2'-H), 6.78 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 1 H, 1'-H), 7.17–7.50 (m, 5 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 26.24$ (–, C-4), 26.77 (–, C-5), 27.20 (–, C-6), 28.72 (–, C-7), 32.25 (–, C-3), 124.63 (+), 126.14 (+, 2 C, Ar-C), 127.21 (+), 128.50 (+, 2 C, Ar-C), 133.28 (+), 135.54 (+), 138.02 (C_{quart} , C-1), 143.10 (C_{quart} , Ar-C).

Umsetzung von (E)-1,2-Dibromcycloocten [(E)-61] mit Methylacrylat (12a) unter Heck-Bedingungen: Gemäß AAV 1 wurden 268 mg (1.00 mmol) (E)-1,2-Dibromcycloocten [(E)-**61**] mit 0.45 ml (0.43 g, 5.0 mmol) Methylacrylat (**12a**) für 17.5 h bei 100 °C umgesetzt. Säulenchromatographie an 80 g Kieselgel (Säule: 3 \times 22 cm, Pentan/Essigester = 30 : 1) ergab Fraktion I: 50 mg (19%) des Ausgangsmaterials (E)-**61** ($R_f = 0.92$ in Pentan/Essigester = 10 : 1).

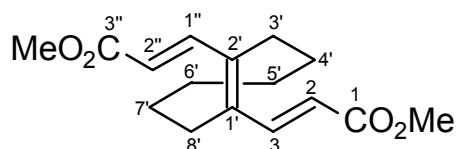


Fraktion II: 38 mg (20%) (*E*)-3-Cyclooct-(*E*)-1'-enylacrylsäuremethylester (**66a**) ($R_f = 0.58$ in Pentan/Essigester = 10 : 1) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2927 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2853, 1723 (C=O), 1625 (C=C), 1474, 1435, 1309, 1270, 1195, 1160, 1043, 981 (*trans* HC=CH), 837. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.38\text{--}1.64$ [m, 8 H, 4'(5',6',7')-H], 2.22–2.31 (m, 2 H, 3'-H), 2.37–2.45 (m, 2 H, 8'-H), 3.74 (s, 3 H, CH_3), 5.82 (d, $^3J = 15.5 \text{ Hz}$, 1 H, 2-H), 6.14 (t, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H, 2'-H), 7.26 (d, $^3J = 15.5 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 24.27$ (–, C-5'), 25.86 (–, C-6'), 26.69 (–, C-4'), 27.62 (–, C-7'), 28.25 (–, C-3'), 29.85 (–, C-8'), 51.41 (+, CH_3), 114.58 (+, C-2), 138.33 (C_{quart} , C-1'), 142.17 (+, C-2'), 148.20 (+, C-3), 168.19 (C_{quart} , C-1). – MS (70 eV), m/z (%): 194 (26) [M^+], 179 (3), 163 (9) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 151 (7), 137 (15), 135 (18) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 134 (17) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 119 (12), 111 (17), 107 (21), 105 (31), 93 (33), 91 (67), 81 (20), 79 (92), 77 (100), 67 (37), 59 (31) [CO_2CH_3^+], 53 (38), 51 (43), 41 (80). – $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194.2): 194.1307 (korrekte HRMS).

Fraktion III: 49 mg eines Gemisches ($R_f = 0.50$ in Pentan/Essigester = 10 : 1), das aus mindestens zwei verschiedenen Produkten bestand, deren Strukturen nicht aufgeklärt werden konnten.

Umsetzung von (E)-1,2-Dibromcycloocten [(E)-61] mit Methylacrylat (12a) unter Jeffery-Bedingungen: In ein dickwandiges Pyrex-Gefäß mit Rührmagnet wurden 42 mg (40 μmol , 4 mol% Pd pro Br) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, 322 mg (1.00 mmol) $n\text{Bu}_4\text{NBr}$, 691 g (5.00 mmol) K_2CO_3 und 268 mg (1.00 mmol) (*E*)-1,2-Dibromcycloocten [(*E*)-**61**] gegeben. Anschließend wurden 10 ml DMF zugesetzt und die Mischung wurde für 10 min im Ultraschallbad unter Einleiten von Stickstoff entgast. Dann gab man 0.45 ml (0.43 g, 5.0 mmol, 2.5 Äquiv. pro Br) Methylacrylat (**12a**) hinzu. Das Gefäß wurde fest verschlossen und unter starkem Rühren für 7.5 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch gemäß AAV 1 aufgearbeitet. Nach Säulenchromatographie an 80 g Kieselgel (Säule: 3 × 22 cm, Pentan/Essigester = 10 : 1) erhielt man Fraktion I: 63 mg (24%) des Ausgangsmaterials (*E*)-**61** ($R_f = 0.88$).

Fraktion II: 27 mg (ca. 14%) stark verunreinigten (*E*)-3-Cyclooct-(*E*)-1'-enylacrylsäuremethylester (**66a**) ($R_f = 0.61$).



Fraktion III: 58 mg (21%) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-(Methoxycarbonyl)ethenyl]cyclooct-(*E*)-1'-enyl}acrylsäuremethylester [(*E,E,E*)-**65a**] ($R_f = 0.29$) als farb-

loses Öl. – IR (Film): $\nu = 2925 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2852, 1718 (C=O), 1610 (C=C), 1436, 1317, 1301, 1276, 1206, 1171, 1047, 1015, 977 (*trans* HC=CH), 918, 856, 732. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.39$ [m_c , 4 H, 5'(6')-H], 1.61 [m_c , 4 H, 4'(7')-H], 2.57 [m_c , 4 H, 3'(8')-H], 3.76 (s, 6 H, CH_3), 6.02 [d, $^3J = 15.6 \text{ Hz}$, 2 H, 2(2'')-H], 7.99 [d, $^3J = 15.6 \text{ Hz}$, 2 H, 3(1'')-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 26.50$ [–, 2 C, C-5'(6')], 28.18 [–, 2 C, C-4'(7')], 29.71 [–, 2 C, C-3'(8')], 51.64 (+, 2 C, CH_3), 119.36 [+ , 2 C, C-2(2'')], 139.52 [+ , 2 C, C-3(1'')], 141.77 [C_{quart} , 2 C, C-1'(2')], 167.55 [C_{quart} , 2 C, C-1(3'')]. – MS (70 eV), m/z (%): 278 (15) [M^+], 245 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}$], 219 (86) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 203 (7), 190 (20), 187 (39) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$], 159 (36) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 149 (15), 131 (26), 117 (27), 105 (32) [C_8H_9^+], 91 (39), 77 (22), 65 (10), 59 (31) [CO_2CH_3^+], 41 (29).

2.2.1. Versuche zum Palladium-katalysierten Brom-Chlor-Austausch

Versuch 1: In ein dickwandiges Pyrex-Gefäß mit Rührmagneten wurden 18 mg (80 μmol , 4 mol% pro Br) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 435 mg (10.2 mmol) LiCl und 254 mg (1.00 mmol) 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) gegeben. Anschließend wurden 15 ml DMF zugesetzt und die Mischung wurde für 10 min im Ultraschallbad unter Einleiten von Stickstoff entgast. Das Gefäß wurde fest verschlossen und unter starkem Rühren für 17 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch gemäß AAV 1 aufgearbeitet. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes zeigten, dass keinerlei Umsatz stattgefunden hatte.

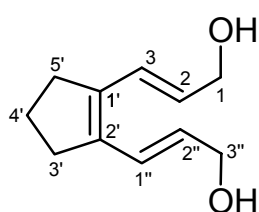
Versuch 2: In ein dickwandiges Pyrex-Gefäß mit Rührmagnet wurden 18 mg (80 μmol , 4 mol% pro Br) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 322 mg (1.00 mmol) $n\text{Bu}_4\text{NBr}$, 174 mg (4.10 mmol) LiCl, 691 mg (5.00 mmol) K_2CO_3 und 254 mg (1.00 mmol) 1,2-Dibromcyclohepten (**52**) gegeben. Anschließend wurden 15 ml DMF zugesetzt und die Mischung wurde für 10 min im Ultraschallbad unter Einleiten von Stickstoff entgast. Das Gefäß wurde fest verschlossen und unter starkem Rühren für 15 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reak-

tionsgemisch gemäß AAV 1 aufgearbeitet. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes zeigten, dass keinerlei Umsatz stattgefunden hatte.

2.3. Reduktion von 1,6-Dialkoxy-carbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen zu den entsprechenden Diol-Verbindungen

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von 1,6-Dialkoxy-carbonyl-substituierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen zu den entsprechenden Diol-Verbindungen (AAV 2):* Zu einer Lösung von 1.0 mmol des (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriens **22d**, **23b** oder **24a** in 20 ml Toluol wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 12 ml (12 mmol) DIBAL-H (1.00 M in Toluol) getropft. Die Lösung wurde unter dünn-schichtchromatographischer Kontrolle für 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und gegebenenfalls für die angegebene Zeit bei Raumtemp. gerührt. Dann verdünnte man die Lösung mit 20 ml Diethylether und hydrolysierte durch tropfenweise Zugabe von Wasser. Anschließend wurde mit 30 ml frisch angesetzter wässriger KHSO_4 -Lsg. gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt.

3-[2'-(3''-Hydroxypropenyl)cyclopent-1'-enyl]prop-2-en-1-ol (**22g**): Gemäß AAV 2 wurden

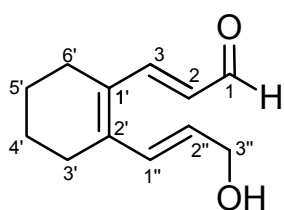


264 mg (1.00 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-(Ethoxycarbonyl)ethenyl]-cyclopent-1'-enyl}acrylsäureethylester [(*E,Z,E*)-**22d**] für 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit 12.0 ml (12.0 mmol) DIBAL-H (1.00 M in Toluol) umgesetzt. Säulenchromatographie des Rückstandes an 27 g Kieselgel (Säule: $1.5 \times 30\text{ cm}$, Diethylether) ergab 115 mg

(64%) des Diols **22g** ($R_f = 0.18$ in Pentan/Diethylether = 1 : 3) als farblosen Feststoff (Schmp.: $99\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$). – IR (KBr): $\nu = 3314\text{ cm}^{-1}$ (O–H), 3324 (O–H), 3028, 2964 (C–H), 2928, 2868, 2843, 1637 (C=C), 1460, 1438, 1416, 1332, 1302, 1260, 1223, 1109, 1027, 1001, 953 (*trans* HC=CH), 688, 666. – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.72$ (br. s, 2 H, OH), 1.88 (quin, $^3J = 7.5\text{ Hz}$, 2 H, 4'-H), 2.57 [t, $^3J = 7.5\text{ Hz}$, 4 H, 3'(5')-H], 4.26 [d, $^3J = 5.7\text{ Hz}$, 4 H, 1(3'')-H], 5.79 [td, $^3J = 5.7$, $^3J = 15.5\text{ Hz}$, 2 H, 2(2'')-H], 6.76 [d, $^3J = 15.5\text{ Hz}$, 2 H, 3(1'')-H]. – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 21.35$ (–, C-4'), 33.64 [–, 2 C, C-3'(5')], 63.83 [–, 2 C, C-1(3'')], 124.78 [+ , 2 C, C-2(2'')], 129.55 [+ , 2 C, C-3(1'')], 137.91 [C_{quart} , 2 C, C-1'(2')]. – ^1H -NMR (250 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.74$ (quin, $^3J = 7.5\text{ Hz}$, 2 H, 4'-H), 2.44 [t, $^3J = 7.5\text{ Hz}$, 4 H, 3'(5')-H], 4.04 [d, $^3J = 5.6\text{ Hz}$, 4 H, 1(3'')-H], 5.62 [td, $^3J = 5.6$,

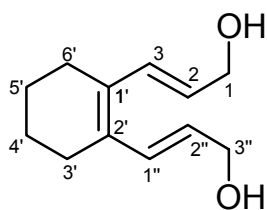
$^3J = 15.4$ Hz, 2 H, 2(2'')-H], 6.66 [d, $^3J = 15.4$ Hz, 2 H, 3(1'')-H]. – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CD_3OD , zusätzl. DEPT): $\delta = 22.43$ (–, C-4'), 34.57 [–, 2 C, C-3'(5')], 63.80 [–, 2 C, C-1(3'')], 125.26 [+ , 2 C, C-2(2'')], 131.02 [+ , 2 C, C-3(1'')], 138.69 [C_{quart} , 2 C, C-1'(2')]. – MS (70 eV), m/z (%): 180 (12) [M^+], 162 (< 1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 149 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$], 144 (2) [$\text{M}^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$], 133 (13), 131 (20) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$], 119 (35), 105 (28) [$\text{M}^+ - \text{CHCHCH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$], 91 (100) [$\text{M}^+ - \text{CHCHCH}_2\text{OH} - \text{CH}_3\text{OH}$], 79 (45), 67 (20), 53 (15), 41 (45).

3-[2'-(3''-Hydroxypropenyl)cyclohex-1'-enyl]prop-2-en-1-ol (**23g**), Versuch 1: Gemäß AAV 2 wurden 334 mg (1.00 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-(*tert*-Butoxycarbonyl)ethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester [(*E,Z,E*)-**23b**] für 1 h bei -78 °C, 1 h bei 0 °C und 2 h bei Raumtemp. mit 12.0 ml (12.0 mmol) DIBAL-H (1.00 M in Toluol) umgesetzt. Säulenchromatographie des Rückstandes an 27 g Kieselgel (Säule: 1.5×30 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 3; später mit 10% Methanol) ergab Fraktion I: 40 mg



(21%) 3-[2'-(3''-Hydroxypropenyl)cyclohex-1'-enyl]propenal **69**

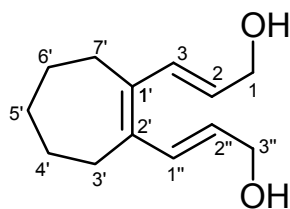
($R_f = 0.32$ in Pentan/Diethylether = 1 : 3) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 3426$ cm^{-1} (O–H), 3019 (C–H), 2936 (C–H), 2861, 2834, 2727 (C–H), 1720 (C=O), 1679, 1595, 1560, 1453, 1432, 1399, 1378, 1278, 1253, 1133, 1100, 1057, 1009, 965 (*trans* HC=CH), 756, 666, 600. – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.68$ [m_c , 4 H, 4'(5')-H], 2.12 (br. s, 1 H, OH), 2.27 (m_c , 2 H, 3'-H), 2.38 (m_c , 2 H, 6'-H), 4.32 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2 H, 3''-H), 6.03–6.20 [m, 2 H, 2(2'')-H], 7.00 (d, $^3J = 15.5$ Hz, 1 H, 1''-H), 7.86 (d, $^3J = 15.3$ Hz, 1 H, 3-H), 9.60 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, 1-H). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 21.90$ [–, 2 C, C-4'(5')], 26.04 (–, C-3'), 27.41 (–, C-6'), 63.44 (–, C-3''), 126.56 (+, C-2*), 126.94 (+, C-2''*), 131.27 (C_{quart} , C-2'), 131.60 (+, C-1''), 142.73 (C_{quart} , C-1'), 149.49 (+, C-3), 194.72 (C_{quart} , C-1). – MS (70 eV), m/z (%): 192 (32) [M^+], 179 (7), 174 (54) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 161 (64) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$], 145 (45), 135 (67) [$\text{M}^+ - \text{CHCHCH}_2\text{OH}$], 133 (49) [$\text{M}^+ - \text{CHCHCH}_2\text{OH} - \text{H}_2$], 131 (36), 117 (30) [$\text{M}^+ - \text{CHCHCHO} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$], 105 (26), 91 (100) [C_7H_7^+], 77 (25) [C_6H_5^+], 65 (10), 55 (5), 53 (7), 41 (8). – $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192.3): 192.1150 (korrekte HRMS).



Fraktion II: 92 mg (47%) des Diols **23g** ($R_f = 0.20$ in Pentan/Diethylether = 1 : 3) als farblosen Feststoff (Schmp.: 60–62 °C). – IR (KBr): $\nu = 3289 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 3172, 2935 (C–H), 2923, 2907, 2854, 2828, 1452, 1432, 1403, 1361, 1326, 1265, 1232, 1214, 1113, 1086, 1018, 961 (*trans* HC=CH), 924, 888, 797, 751, 701, 667, 601, 564. – UV (Methanol): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 277.0 nm (4.206), Schulter bei 269.0 (4.152). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59$ [m_c , 4 H, 4'(5')-H], 2.20 [m_c , 4 H, 3'(6')-H], 3.29 (br. s, 2 H, OH), 4.18 [d, $^3J = 5.4$ Hz, 4 H, 1(3'')-H], 5.77 [td, $^3J = 5.4$, $^3J = 15.5$ Hz, 2 H, 2(2'')-H], 6.89 [d, $^3J = 15.5$ Hz, 2 H, 3(1'')-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 24.41$ [–, 2 C, C-4'(5')], 26.46 [–, 2 C, C-3'(6')], 63.65 [–, 2 C, C-1(3'')], 127.15 [+ , 2 C, C-2(2'')], 128.31 [+ , 2 C, C-3(1'')], 132.00 [C_{quart} , 2 C, C-1'(2')]. – MS (70 eV), m/z (%): 194 (68) [M^+], 163 (14) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$], 147 (14), 145 (46) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$], 133 (100) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{OCH}_2$], 117 (20), 91 (74), 79 (16), 77 (11), 41 (6).

Versuch 2: Gemäß AAV 2 wurden 334 mg (1.00 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-(*tert*-Butoxycarbonyl)ethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester [(*E,Z,E*)-**23b**] für 1 h bei –78 °C, 1 h bei 0 °C und 16 h bei Raumtemp. mit 12.0 ml (12.0 mmol) DIBAL-H (1.00 M in Toluol) umgesetzt. Säulenchromatographie des Rückstandes an 27 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 30 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 3 mit 10% Methanol) ergab 103 mg (53%) des Diols **23g** ($R_f = 0.20$ in Pentan/Diethylether = 1 : 3).

3-[2'-(3''-Hydroxypropenyl)cyclohept-1'-enyl]prop-2-en-1-ol (**24g**): Gemäß AAV 2 wurden



187 mg (0.707 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-(Methoxycarbonyl)ethenyl]cyclohept-1'-enyl}acrylsäuremethylester [(*E,Z,E*)-**24a**] für 45 min bei –78 °C und 2 h bei 0 °C mit 8.48 ml (8.48 mmol) DIBAL-H (1.00 M in Toluol) umgesetzt. Säulenchromatographie des Rückstandes an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Diethylether) ergab 86 mg (58%) des Diols **24g** ($R_f = 0.26$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 89–91 °C). – IR (KBr): $\nu = 3305 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 3166 (O–H), 2963 (C–H), 2913, 2844, 1469, 1436, 1372, 1336, 1258, 1230, 1213, 1193, 1104, 1084, 1022, 999, 965 (*trans* HC=CH), 923, 932, 800, 738, 702, 681, 634, 602. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.28$ –1.30 [m, 4 H, 4'(6')-H], 1.54–1.58 (m, 2 H, 5'-H), 2.28–2.32 [m, 4 H, 3'(7')-H], 4.00 [d, $^3J = 5.7$ Hz, 4 H,

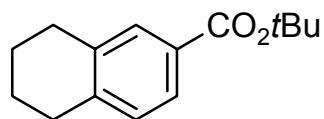
1(3'')-H], 5.65 [td, $^3J = 5.7$, $^3J = 15.4$ Hz, 2 H, 2(2'')-H], 6.71 [d, $^3J = 15.4$ Hz, 2 H, 3(1'')-H].
] – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CD_3OD , zusätzl. DEPT): $\delta = 27.23$ [–, 2 C, C-4'(6')], 30.11 [–, 2 C, C-3'(7')], 32.97 [–, C-5'), 64.13 [–, 2 C, C-1(3'')], 128.75 [+ , 2 C, C-2(2'')], 129.43 [+ , 2 C, C-3(1'')], 139.31 [C_{quart} , 2 C, C-1'(2')]. – MS (70 eV), m/z (%): 208 (12) [M^+], 190 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 177 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$], 161 (3), 159 (22) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$], 147 (42), 133 (13) [$\text{M}^+ - \text{CHCHCH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$], 131 (8), 117 (14), 105 (22), 93 (8), 91 (100) [C_7H_7^+], 79 (16), 67 (11), 55 (2), 41 (17).

2.4. Thermische 6π -Elektrocyclisierungen von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen

2.4.1. Elektrocyclisierungen von 1,6-Dialkoxycarbonyl-substituierten Hexatrienen

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur 6π -Elektrocyclisierungsreaktion von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen* (AAV 3): In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurde die angegebene Menge des jeweiligen (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriens (**23b**, **22b**, **23a** oder **24a**) in der angegebenen Menge Decalin gelöst und für 10 min im Ultraschallbad durch Einleiten von Stickstoff entgast. Anschließend wurde das Gefäß fest verschlossen und die Lösung für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur stark gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. wurde das Decalin bei 50 °C i. Vak. (0.01 Torr) entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert oder die Reaktionsmischung wurde als Lösung in Decalin an Kieselgel chromatographiert.

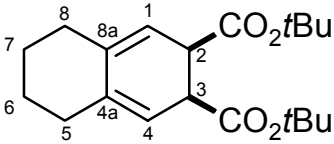
*Versuche zur 6π -Elektrocyclisierung von (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-*tert*-Butoxycarbonyl]ethenyl}cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester* (**23b**), *Versuch 1*: Gemäß AAV 3 wurden 33 mg



(0.10 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-*tert*-Butoxycarbonyl]ethenyl}cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**23b**) in 10 ml Decalin für 1 h bei 215 °C umgesetzt. Nach Entfernen des Decalins i. Vak.

wurde der Rückstand an 9 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 10 cm, Pentan/Diethylether = 20 : 1) chromatographiert. Man erhielt 11 mg (47%) 5,6,7,8-Tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure-*tert*-butylester (**72b**) ($R_f = 0.58$) als farbloses Öl, dessen spektroskopischen Daten mit den Literaturangaben übereinstimmten.^[14g]

Versuch 2: Gemäß AAV 3 wurden 200 mg (0.598 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-*tert*-Butoxycarbonyl]ethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**23b**) in 10 ml Decalin für 30 min bei 215 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde an 48 g Kieselgel (Säule: 3.5 × 10 cm, Hexan/Diethylether = 20 : 1) chromatographiert. Man erhielt Fraktion I: 26 mg (19%) des Aromaten **72b** ($R_f = 0.50$) als farbloses Öl.

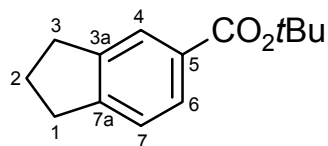

 Fraktion II: 60 mg (30%) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäure-di-*tert*-butylester (**21b**) ($R_f = 0.26$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 61–63 °C). – IR (KBr): $\nu = 3004 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2973 (C–H), 2928, 2863, 2837, 1739 (C=O), 1479, 1456, 1436, 1395, 1369, 1338, 1312, 1283, 1250, 1219, 1156, 1135, 1039, 1005, 980, 943, 910, 876, 849, 823, 797, 750, 689, 579, 519. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.42–1.54 [m, 4 H, 6(7)-H], 2.22 [m_c , 4 H, 5(8)-H], 3.33 [m_c , 2 H, 2(3)-H], 5.65 [m_c , 2 H, 1(4)-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 24.46$ [–, 2 C, 6(7)-C], 27.90 [+ , 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.87 [–, 2 C, 5(8)-C], 42.07 [+ , 2 C, 2(3)-C], 80.35 [C_{quart} , 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 118.03 [+ , 2 C, 1(4)-C], 135.50 [C_{quart} , 2 C, 4a(8a)-C], 170.93 (C_{quart} , 2 C, CO_2). – MS (70 eV), m/z (%): 334 (3) [M^+], 278 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 261 (1) [$\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_8$], 224 (2), 222 (23) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$], 178 (26) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$], 159 (1), 133 (13) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$], 104 (4), 91 (9), 57 (100) [C_4H_9^+], 41 (2). – $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (334.4): 334.2144 (korrekte HRMS).

Versuch 3: Gemäß AAV 3 wurden 200 mg (0.598 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-*tert*-Butoxycarbonyl]ethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**23b**) in 10 ml Decalin für 15 min bei 215 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde an 48 g Kieselgel (Säule: 3.5 × 10 cm, Hexan/Diethylether = 20 : 1) chromatographiert. Man erhielt Fraktion I: 20 mg (14%) des Aromaten **72b** ($R_f = 0.50$) als farbloses Öl.

Fraktion II: 110 mg (55%) des Cyclisierungsproduktes **21b** ($R_f = 0.26$).

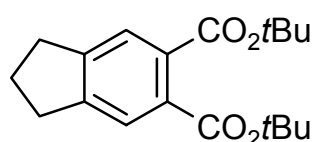
Fraktion III: 33 mg eines Gemisches ($R_f = 0.18$), das aus dem Hexatrien **23b**, dem Cyclisierungsprodukt **21b** und mindestens einem weiteren Produkt bestand.

Versuche zur 6π -Elektrocyclisierung von (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-cyclopent-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**22b**), Versuch 1: Gemäß AAV 3 wurden 100 mg



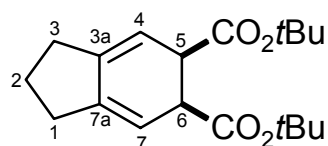
(0.312 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-cyclopent-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**22b**) in 5 ml Decalin für 15 min bei 210 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde an 53 g Kieselgel (Säule: 3 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 20 : 1) chromatographiert. Man erhielt Fraktion I: 12 mg (18%) Indan-5-carbonsäure-*tert*-butylester (**71b**) ($R_f = 0.53$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 40–41 °C). – IR (KBr):

$\nu = 3004 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2981 (C–H), 2959, 2843, 1705 (C=O), 1610, 1577, 1457, 1438, 1393, 1369, 1335, 1300, 1280, 1257, 1153, 1103, 1036, 908, 876, 850, 819, 767. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59$ [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.10 (quin, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, 2-H), 2.93 [t, $^3J = 7.4$ Hz, 4 H, 1(3)-H], 7.24 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, 7-H), 7.79 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, 6-H), 7.83 (s, 1 H, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 25.43$ (–, C-2), 28.21 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.53 (–, C-1), 32.93 (–, C-3), 80.54 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 123.96 (+, C-7), 125.27 (+, C-6), 127.67 (+, C-4), 130.04 (C_{quart} , C-5), 144.29 (C_{quart} , C-7a), 149.32 (C_{quart} , C-3a), 166.21 (C_{quart} , CO_2). – MS (70 eV), m/z (%): 218 (2) [M^+], 162 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 145 (2) [$\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9$], 117 (54) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$], 115 (100), 89 (4), 77 (1), 57 (10) [C_4H_9^+], 41 (1). – $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (218.3): 218.1307 (korrekte HRMS).



Fraktion II: 50 mg (50%) Indan-5,6-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**17b**) ($R_f = 0.22$) als farblosen Feststoff, dessen spektroskopische Daten mit den Literaturangaben übereinstimmen.^[14m]

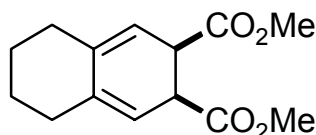
Versuch 2: Gemäß AAV 3 wurden 100 mg (0.312 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]cyclopent-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**22b**) in 5 ml Decalin für 75 min bei 180 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde an 53 g sauerstofffreiem Kieselgel (Säule: 3 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 20 : 1) mit sauerstofffreien



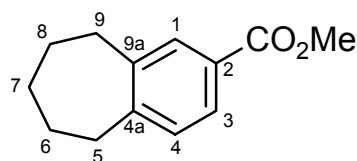
Lösungsmitteln chromatographiert. Man erhielt 30 mg (30%) 2,3,5,6-Tetrahydro-1*H*-inden-5,6-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**20b**) ($R_f = 0.22$) als farbloses oxidationsempfindliches Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.43$ [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.69 (quin, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H, 2-H), 2.28–2.37 [m, 4 H, 1(3)-H], 3.49 [m_c , 2 H, 5(6)-H], 5.69 [m_c , 2 H,

3a(7a)-H]. – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 25.00$ (–, C-2), 27.94 [+ , 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.90 [–, 2 C, C-1(3)], 43.07 [+ , 2 C, C-5(6)], 80.46 [C_{quart} , 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 113.49 [+ , 2 C, C-4(7)], 140.84 [C_{quart} , 2 C, C-3a(7a)], 171.22 (C_{quart} , 2 C, CO_2). – MS (70 eV), m/z (%): 320 (3) [M^+], 264 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 247 (1) [$\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9$], 208 (8) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$], 191 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{OC}_4\text{H}_9$], 189 (2), 164 (16) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$], 137 (4), 119 (9) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$], 95 (4), 91 (6), 57 (100) [C_4H_9^+], 41 (11). – $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (320.4): 320.1988 (korrekte HRMS).

2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**21a**): Gemäß AAV 3 wurden 200 mg (0.800 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäuremethylester (**23a**) in 10 ml Decalin für 15 min bei 215 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde an 48 g Kieselgel (Säule: 3.5 × 10 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) chromatographiert. Man erhielt 100 mg (50%) des Diens **21a** ($R_f = 0.50$) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den Literaturwerten überein.^[14d]

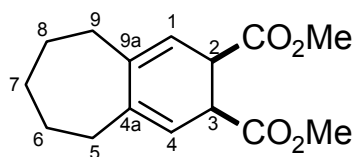


Versuch zur 6π -Elektrocyclisierung von (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]cyclohept-1'-enyl}acrylsäuremethylester (**24a**): Gemäß AAV 3 wurden 62 mg (0.23 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]cyclohept-1'-enyl}acrylsäuremethylester (**24a**) in 5 ml Decalin für 30 min bei 210 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde an 35 g Kieselgel (Säule: 3 × 10 cm, Pentan/Diethylether = 10 : 1, später 4 : 1) chromatographiert. Man erhielt



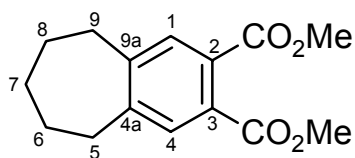
Fraktion I: 18 mg (38%) 6,7,8,9-Tetrahydro-5*H*-benzocyclohept-2-carbonsäuremethylester (**73a**) ($R_f = 0.69$ in Pentan/Diethylether = 4 : 1) als farblosen Feststoff (Schmp.: 28–30 °C). – IR (KBr): $\nu = 2924 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2852, 1722 (C=O), 1605, 1574, 1498, 1438, 1361, 1334, 1281, 1254, 1201, 1140, 1113, 984, 907, 864, 847, 831, 766, 740. – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.65$ [m_c , 4 H, 6(8)-H], 1.83 (m_c , 2 H, 7-H), 2.83 [m_c , 4 H, 5(9)-H], 3.89 (s, 3 H, CH_3), 7.15 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1 H, 4-H), 7.73–7.77 [m, 2 H, 1(3)-H]. – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 27.91$ (–, C-6), 28.04 (–, C-8), 32.55 (–, C-7), 36.44 (–, C-5), 36.65 (–, C-9), 51.88 (+, CH_3), 127.39 (+, C-4), 127.70 (C_{quart} , C-2), 129.08 (+, C-3), 129.97 (+, C-1), 143.58 (C_{quart} , C-4a), 149.06 (C_{quart} , C-9a), 167.32

(C_{quart}, CO₂). – MS (70 eV), *m/z* (%): 204 (100) [M⁺], 189 (3) [M⁺ – CH₃], 174 (7), 173 (52) [M⁺ – OCH₃], 162 (7), 145 (53) [M⁺ – CO₂CH₃], 131 (8), 115 (10), 103 (4), 91 (9), 67 (5). – C₁₃H₁₆O₂ (204.3): 204.1150 (korrekte HRMS).



Fraktion II: 20 mg (32%) eines Gemisches (*R_f* = 0.33 in Pentan/Diethylether = 4 : 1) aus 2,3,6,7,8,9-Hexahydro-5*H*-benzocyclohepten-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**74a**) und 6,7,8,9-Tetrahydro-5*H*-benzocyclohepten-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**75a**) im Verhältnis 45 : 55 als farbloses Öl.

– **74a**: – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.44–1.53 [m, 4 H, 6(8)-H], 1.71–1.75 (m, 2 H, 7-H), 2.27 [m_c, 4 H, 5(9)-H], 3.53 [m_c, 2 H, 2(3)-H], 3.67 (s, 6 H, CH₃), 5.78 [m_c, 2 H, 4a(9a)].



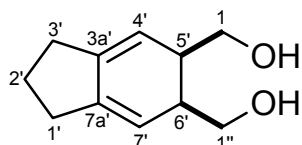
Das Gemisch aus **74a** und **75a** wurde in 5 ml Diethylether gelöst und mit einer Spatelspitze Kieselgel für 14 h gerührt. Anschließend wurde das Kieselgel abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Als Rückstand erhielt man 19 mg nun vollständig aromatisiertes Produkt **75a** als farblosen Feststoff (Schmp.: 76–78 °C).

– IR (KBr): ν = 2998 cm⁻¹ (C–H), 2957, 2934, 2899, 2847, 1727 (C=O), 1608, 1561, 1453, 1433, 1405, 1342, 1301, 1241, 1224, 1203, 1133, 979, 932, 906, 886, 855, 830, 789, 764, 633, 584. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.49–1.65 [m, 4 H, 6(8)-H], 1.79–1.84 (m, 2 H, 7-H), 2.83 [m_c, 4 H, 5(9)-H], 3.88 (s, 6 H, CH₃), 7.45 [s, 2 H, 1(4)-H]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 27.64 [–, 2 C, C-6(8)], 32.40 [–, C-7], 36.33 [–, 2 C, C-5(9)], 52.48 (+, 2 C, CH₃), 129.41 [C_{quart}, 2 C, C-2(3)], 129.45 [+ , 2 C, C-1(4)], 147.06 [C_{quart}, 2 C, C-4a(9a)], 168.31 (C_{quart}, 2 C, CO₂). – MS (70 eV), *m/z* (%): 262 (36) [M⁺], 248 (1), 231 (100) [M⁺ – OCH₃], 212 (3), 189 (4), 152 (4), 128 (2), 111 (4), 91 (2), 59 (1) [CO₂CH₃⁺], 43 (2). – C₁₅H₁₈O₄ (262.3): 262.1205 (korrekte HRMS).

2.4.2. 6π -Elektrocyclisierung der Diol-Verbindungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur 6π -Elektrocyclisierungsreaktion der Diol-Verbindungen (AAV 4): In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurden 0.30 mmol des jeweiligen Diols (**22g**, **23g** oder **24g**) in 8 ml Decalin gelöst und für 10 min im Ultraschallbad durch Einleiten von Stickstoff entgast. Anschließend wurde das Gefäß fest verschlossen und die Lösung für 20 min bei 210 °C stark gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. wurde das Decalin bei 50 °C i. Vak. (0.01 Torr) entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

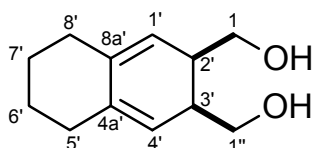
(6'-Hydroxymethyl-2',3',5',6'-tetrahydro-1'H-inden-5'-yl)methanol (**20g**): Gemäß AAV 4



wurden 64 mg (0.36 mmol) 3-[2'-(3''-Hydroxypropenyl)cyclopent-1'-enyl]prop-2-en-1-ol (**22g**) zur Reaktion gebracht. Nach Säulenchromatographie an 13 g Kieselgel (Säule: 2 × 8 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 3) erhielt man 46 mg (72%) des Diols **20g**

($R_f = 0.22$) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 3299 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 2955 (C–H), 2918, 2887, 2869, 2843, 1724, 1664 (C=C), 1466, 1435, 1060, 1023, 881, 811. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.61\text{--}1.73$ (m, 2 H, 2'-H), 2.26–2.32 [m, 4 H, 1'(3')-H], 2.62–2.73 [m, 2 H, 5'(6')-H], 3.51–3.75 [m, 6 H, 1'(1'')-H, OH], 5.30 [s, 2 H, 4'(7')-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 25.13$ (–, C-2'), 30.78 [–, 2 C, C-1'(3')], 40.00 [+ , 2 C, C-5'(6')], 61.92 [–, 2 C, C-1(1'')], 116.08 [+ , 2 C, C-4'(7')], 141.61 [C_{quart} , 2 C, C-3a'(7a')]. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.55$ (quin, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, 2'-H), 2.17 [m_{C} , 4 H, 1'(3')-H], 2.44 [m_{C} , 2 H, 5'(6')-H], 3.36 [dd, $^3J = 5.8$, $^2J = 10.9$ Hz, 2 H, 1'(1'')-H], 3.50 [dd, $^3J = 7.1$, $^2J = 10.9$ Hz, 2 H, 1'(1'')-H], 5.29 [m_{C} , 2 H, 4'(7')-H]. – MS (70 eV), m/z (%): 180 (6) [M^+], 164 (1), 159 (2), 151 (13), 149 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$], 131 (30) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$], 120 (94), 119 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{OCH}_2$], 117 (40), 115 (15), 105 (4), 91 (68) [C_7H_7^+], 77 (7), 65 (5), 53 (3), 41 (9).

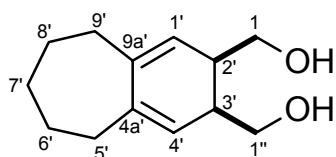
(3'-Hydroxymethyl-2',3',5',6',7',8'-hexahydronaphthalin-2'-yl)methanol (**21g**): Gemäß AAV 4



wurden 62 mg (0.32 mmol) 3-[2'-(3''-Hydroxypropenyl)cyclohex-1'-enyl]prop-2-en-1-ol (**23g**) zur Reaktion gebracht. Nach Säulenchromatographie an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Pen-

tan/Diethylether = 1 : 3) erhielt man 40 mg (65%) des Diols **21g** ($R_f = 0.31$) als farbloses Öl.
 – IR (Film): $\nu = 3373 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 2933 (C–H), 2880, 2860, 2830, 1721, 1669 (C=C), 1435, 1338, 1068, 1023, 917, 787, 732. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.54$ [m_c , 4 H, 6'(7')-H], 2.23 [m_c , 4 H, 5'(8')-H], 3.54–3.59 [m, 4 H, 1(1'')-H], 5.29 [s, 2 H, 1'(4')-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 24.67$ [–, 2 C, C-6'(7')], 31.07 [–, 2 C, C-5'(8')], 39.13 [+ , 2 C, C-2'(3')], 61.60 [–, 2 C, C-1(1'')], 120.31 [+ , 2 C, C-1'(4')], 136.27 [C_{quart} , 2 C, C-4a'(8a')]. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.43$ [m_c , 4 H, 6'(7')-H], 2.13 [m_c , 4 H, 5'(8')-H], 3.46 [m_c , 4 H, 1(1'')-H], 5.27 [m_c , 2 H, 1'(4')-H]. – MS (70 eV), m/z (%): 194 (54) [M^+], 176 (31) [$M^+ - \text{H}_2\text{O}$], 163 (31) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$], 158 (24) [$M^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$], 145 (59) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$], 133 (86) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{OCH}_2$], 131 (42) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_3\text{OH}$], 118 (20), 105 (34), 91 (100) [C_7H_7^+], 79 (17), 67 (11), 53 (6), 51 (5), 41 (9).

(3'-Hydroxymethyl-6',7',8',9'-tetrahydro-5'H-benzocyclohepten-2'-yl)methanol (**74g**): Gemäß



AAV 4 wurden 47 mg (0.23 mmol) 3-[2'-(3''-Hydroxypropenyl)cyclohept-1'-enyl]prop-2-en-1-ol (**24g**) zur Reaktion gebracht. Nach Säulenchromatographie an 8 g Kieselgel (Säule: $1 \times 20 \text{ cm}$, Diethylether) erhielt man 23 mg (58%) des Diols **74g**

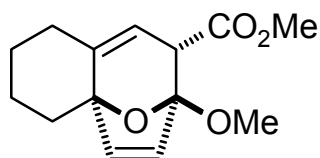
($R_f = 0.39$) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 3293 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 2996 (C–H), 2918, 2848, 1450, 1438, 1260, 1187, 1142, 1096, 1062, 1026, 952, 879, 852, 807. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.43$ [m_c , 6 H, 6'(7',8')-H], 2.12 [m_c , 4 H, 5'(9')-H], 3.42 [m_c , 4 H, 1(1'')-H], 5.31 [m_c , 2 H, 1'(4')-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CD_3OD , zusätzl. DEPT): $\delta = 31.82$ [–, 2 C, C-6'(8')], 32.68 [–, C-7'], 36.80 [–, 2 C, C-5'(9')], 40.58 [+ , 2 C, C-2'(3')], 62.01 [–, 2 C, C-1(1'')], 123.56 [+ , 2 C, C-1'(4')], 141.71 [C_{quart} , 2 C, C-4a'(9a')]. – MS (70 eV), m/z (%): 208 (11) [M^+], 188 (3), 178 (16) [$M^+ - \text{OCH}_2$], 159 (18) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$], 147 (100) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{OCH}_2$], 131 (6), 105 (12), 91 (55) [C_7H_7^+], 77 (3).

2.5. Photoreaktionen von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen und Folgereaktionen der Produkte

2.5.1. Phototransformationen von Hexatrienen

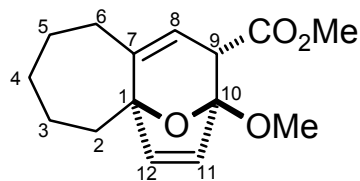
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Phototransformation von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen (AAV 5): Eine Lösung von 0.20 mmol des Hexatriens (*E,Z,E*)-**23a**, (*E,Z,E*)-**24a** oder (*E,Z,E*)-**23j** in 60 ml wasserfreiem, entgastem Diethylether wurde bei 0 °C für die angegebene Zeit in einer Photolyseapparatur mit Pyrexglasschacht mit einer 150 W-Quecksilbermittel-drucklampe bestrahlt. Die Umsetzung wurde gegebenenfalls unterbrochen, um eine Probe der Reaktionsmischung zu entnehmen und ¹H-NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Die Proben-substanz wurde dann wieder dem Reaktionsgemisch zugefügt und die Bestrahlung fortge-setzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rück-stand an Kieselgel chromatographiert.

(1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethyl-ester (**19a**): Die Verbindung wurde nach Literaturangaben darge-



stellt.^[14n] – C₁₄H₁₈O₄ (250.3): ber. C 67.18, H 7.25; gef. C 66.91, H 7.42. Die übrigen spektroskopischen Daten stimmten mit den Literaturwerten überein.

(1*R**,9*R**,10*R**)-10-Methoxy-13-oxatricyclo[8.2.1.0^{1,7}]trideca-7,11-dien-9-carbonsäureme-thylester (**82a**): Eine Lösung von 50 mg (0.19 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2'-

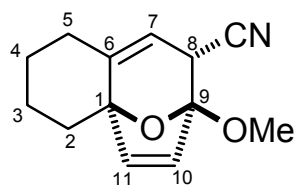


(Methoxycarbonyl)ethenyl]cyclohept-1'-enyl}acrylsäureme-thylester [(*E,Z,E*)-**24a**] in 60 ml Diethylether wurde gemäß AAV 5 unter ¹H-NMR-spektroskopischer Kontrolle für 90 min bestrahlt. Säulenchromatographie an 6 g Kieselgel

(Säule: 1 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 5 : 1) ergab 30 mg (60%) des Cyclisierungsproduktes **82a** (*R*_f = 0.40 in Pentan/Diethylether = 4 : 1) als farbloses Öl. – IR (Film): ν = 2927 cm⁻¹ (C–H), 2851, 1734 (C=O), 1437, 1313, 1269, 1198, 1161, 1125, 1082, 1034, 1005, 919, 856, 819, 734. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.24–1.37 (m, 2 H, 4-H), 1.46–2.09 [m, 7 H, 2(3,5,6)-H], 2.25–2.32 (m, 1 H, 6-H), 3.46 (s, 3 H, CH₃), 3.57 (m_c, 1 H, 9-H), 3.67 (s, 3 H, CO₂CH₃), 5.29 (m_c, 1 H, 8-H), 5.94 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 11-H), 6.48 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 12-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 24.00 (–, C-4), 31.27 (–, C-3),

31.46 (–, C-5), 34.06 (–, C-6), 35.22 (–, C-2), 49.35 (+, C-8), 51.12 (+, OCH₃), 51.90 (+, OCH₃), 87.69 (C_{quart}, C-1), 110.77 (C_{quart}, C-10), 120.24 (+, C-9), 128.02 (+, C-11), 144.83 (+, C-12), 148.73 (C_{quart}, C-7), 170.58 (C_{quart}, CO₂CH₃). – MS (70 eV), *m/z* (%): 264 (4) [M⁺], 236 (3), 232 (60) [M⁺ – CH₃OH], 205 (65) [M⁺ – CO₂CH₃], 204 (75), 200 (20), 179 (13) [M⁺ – CHCHCO₂CH₃], 177 (28), 173 (45) [M⁺ – CO₂CH₃ – CH₃OH], 164 (13) [M⁺ – CHCHCO₂CH₃ – CH₃], 145 (100), 131 (21), 121 (46), 105 (35), 91 (31), 77 (13), 65 (6), 59 (17) [CO₂CH₃⁺], 43 (6), 41 (11). – C₁₅H₂₀O₄ (264.3): ber. C 68.16, H 7.63; gef. C 68.10, H 7.52; 264.1361 (korrekte HRMS).

(1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonitril (**19j**):

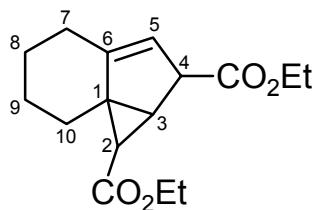
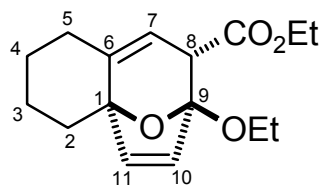


Eine Lösung von 86 mg (0.40 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-cyanoethyl]-cyclohex-1'-enyl}acrylsäuremethylester [(*E,Z,E*)-**23j**] in 120 ml Diethylether wurde nach AAV 5 in zwei Portionen für 4 h bestrahlt. Säulenchromatographie der vereinigten Rückstände an 6 g Kieselgel (Säule: 1 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 8 : 1) ergab 23 mg

(28%) des Cyclisierungsproduktes **19j** (*R_f* = 0.34 in Pentan/Diethylether = 5 : 1) als farblose Kristalle (Schmp.: 110–112 °C). – IR (KBr): ν = 2946 cm⁻¹ (C–H), 2858, 2242 (C≡N), 1457, 1330, 1285, 1243, 1145, 1045, 980, 909, 850, 771. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.24–2.14 [m, 7 H, 2(3,4,5)-H], 2.36–2.42 (m, 1 H, 5-H), 3.44 (s, 3 H, OCH₃), 3.66 (m_c, 1 H, 8-H), 5.02 (m_c, 1 H, 7-H), 6.04 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 10-H), 6.80 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 11-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 22.62 (–, C-3), 24.43 (–, C-4), 30.85 (–, C-5), 31.89 (–, C-2), 35.02 (+, C-8), 51.26 (+, OCH₃), 84.64 (C_{quart}, C-1), 108.57 (C_{quart}, C-9), 112.94 (+, C-7), 116.75 (C_{quart}, CN), 126.58 (+, C-10), 144.93 (+, C-11), 145.61 (C_{quart}, C-6). – MS (70 eV), *m/z* (%): 217 (4) [M⁺], 190 (3) [M⁺ – HCN], 188 (19), 185 (100) [M⁺ – CH₃OH], 184 (42), 170 (13), 158 (45), 145 (14), 130 (29), 129 (37), 116 (31), 104 (8), 91 (14), 79 (4), 77 (11), 65 (6), 55 (2), 51 (3), 41 (7). – C₁₃H₁₅O₂N (217.3): ber. C 71.87, H 6.96, N 6.45; gef. C 71.58, H 6.69, N 6.25.

Bestrahlung von (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Ethoxycarbonyl]ethenyl}cyclopent-1'-enyl}acrylsäureethylester (**22d**): Eine Lösung von 53 mg (0.20 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Ethoxycarbonyl]ethenyl}cyclopent-1'-enyl}acrylsäureethylester (**22d**) in 60 ml Diethylether wurde nach AAV 5 für 2 h bestrahlt. Laut ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen des Rohproduktes hatte sich das Ausgangsmaterial komplett zersetzt.

(1*R**,8*R**,9*R**)-9-Ethoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäureethylester (**19d**) und Tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]dec-5-en-2,4-dicarbonsäurediethylester (**83d**): Eine

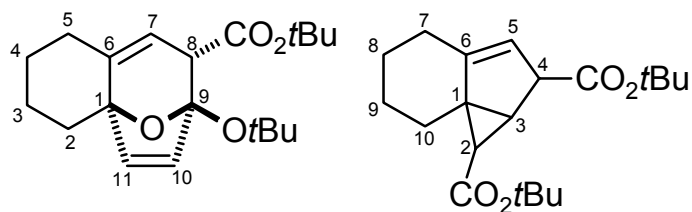


Lösung von 56 mg (0.20 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-(Ethoxycarbonyl)ethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäureethylester [(*E,Z,E*)-**23d**] in 60 ml Diethylether wurde gemäß AAV 5 für 5 h bestrahlt.

Säulenchromatographie an 6 g Kieselgel (Säule: 1 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 5 : 1) ergab 29 mg (52%) eines Gemisches ($R_f = 0.39$) aus dem 12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien **19d** und dem Tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]dec-5-en **83d** im Verhältnis 87 : 13 als farbloses Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃); Signale, die dem Hauptisomer **19d** zugeordnet werden können, sind mit „#“ gekennzeichnet; Signale, die dem Nebenprodukt **83d** zugeordnet werden können, sind mit „##“ markiert: $\delta = 1.10\text{--}1.26$ (m, 6 H, CO₂CH₂CH₃), 1.29–2.15 (m), 2.32–2.38 (m, 1 H, 5-H)[#], 3.61–4.21 (m, 5 H, CO₂CH₂CH₃, 8-H)[#], 5.04 (m_c, 1 H, 5-H)^{##}, 5.13 (m_c, 1 H, 7-H)[#], 5.98 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 10-H)[#], 6.69 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 11-H)[#]. – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, zusätzl. ATP); Signale, die dem Hauptisomer **19d** zugeordnet werden können, sind mit „#“ gekennzeichnet; Signale, die dem Nebenprodukt **83d** zugeordnet werden können, sind mit „##“ markiert: $\delta = 14.09$ (+, CH₂CH₃)[#], 14.17 (+, CH₂CH₃)^{##}, 14.26 (+, CH₂CH₃)^{##}, 15.60 (+, CH₂CH₃)[#], 22.96 (–, C-3)[#], 23.99 (–, C-7*)^{##}, 24.43 (–, C-8*)^{##}, 24.87 (–, C-4)[#], 25.24 (–, C-9*)^{##}, 26.97 (–, C-10*)^{##}, 30.50 (+, C-3)^{##}, 31.10 (–, C-5)[#], 31.54 (+, C-2)^{##}, 32.33 (–, C-2)[#], 43.35 (–, C-1)^{##}, 49.92 (+, C-8)[#], 51.35 (+, C-4)^{##}, 59.08 (–, CH₂CH₃)[#], 60.23 (–, 2C, CH₂CH₃)^{##}, 60.54 (–, CH₂CH₃)[#], 83.75 (–, C-1)[#], 109.36 (–, C-9)[#], 116.74 (+, C-7)[#], 118.28 (+, C-5)^{##}, 129.32 (+, C-10)[#], 143.15 (+, C-11)[#], 144.44 (–, C-6)[#], 149.36 (–, C-6)^{##}, 170.19 (–, CO₂)[#], 171.12 (–, CO₂)^{##}, 172.82 (–, CO₂)^{##}.

Bestrahlung von *(E)*-3-{2'-[*(E)*-2''-*tert*-Butoxycarbonyl]ethenyl}cyclopent-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**22b**): Eine Lösung von 54 mg (0.17 mmol) *(E)*-3-{2'-[*(E)*-2''-*tert*-Butoxycarbonyl]ethenyl}cyclopent-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**22b**) in 60 ml Diethylether wurde nach AAV 5 für 1 h bestrahlt. Laut ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen des Rohproduktes hatte sich das Ausgangsmaterial komplett zersetzt.

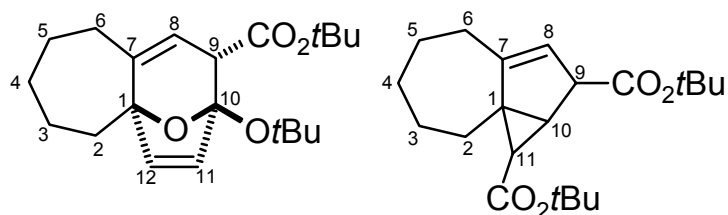
(1*R**,8*R**,9*R**)-9-*tert*-Butoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäure-*tert*-butylester (**19b**) und Tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]dec-5-en-2,4-dicarbonsäurdi-*tert*-butylester (**83b**):



Eine Lösung von 67 mg (0.20 mmol) *(E)*-3-{2'-[*(E)*-2''-(*tert*-Butoxycarbonyl)ethenyl}cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester [(*E,Z,E*)-**23b**] in 60 ml Diethylether wurde gemäß

AAV 5 für 3.5 h bestrahlt. Säulenchromatographie an 6 g Kieselgel (Säule: 1 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 20 : 1) ergab 15 mg (22%) eines Gemisches ($R_f = 0.37$) aus dem 12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien **19b** und dem Tricyclo[4.4.0.0^{1,3}]dec-5-en **83b** im Verhältnis 39 : 61 als farbloses Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃); Signale, die dem Isomer **19b** zugeordnet werden können, sind mit „#“ gekennzeichnet; Signale, die dem Isomer **83b** zugeordnet werden können, sind mit „##“ markiert: $\delta = 1.18\text{--}2.37$ (m), 1.34 [s, C(CH₃)₃], 1.43 [s, C(CH₃)₃], 2.41–2.47 (m, 1 H, 5-H)[#], 3.48 (m_c, 1 H, 8-H)[#], 3.82 (m_c, 1 H, 4-H)^{##}, 5.01 (m_c, 1 H, 5-H)^{##}, 5.10 (m_c, 1 H, 7-H)[#], 6.07 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 10-H)[#], 6.55 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 11-H)[#]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT); Signale, die dem Isomer **19b** zugeordnet werden können, sind mit „#“ gekennzeichnet; Signale, die dem Isomer **83b** zugeordnet werden können, sind mit „##“ markiert: $\delta = 23.05$ (–, C-3^{***})[#], 23.93 (–, C-7^{***})^{##}, 24.53 (–, C-8^{***})^{##}, 24.96 (–, C-4^{***})[#], 25.37 (–, C-9^{***})^{##}, 27.02 (–, C-10^{***})^{##}, 28.05 [+ , C(CH₃)₃], 28.22 [+ , C(CH₃)₃], 30.66 (+, C-3)^{##}, 30.96 [+ , C(CH₃)₃], 31.09 (–, C-5)[#], 32.53 (–, C-2)[#], 32.57 (+, C-2)^{##}, 43.07 (C_{quart}, C-1)^{##}, 52.43 (+, C-8)[#], 52.69 (+, C-4)^{##}, 80.01 [C_{quart}, C(CH₃)₃]^{**}, 80.46 [C_{quart}, C(CH₃)₃]^{**}, 80.53 [C_{quart}, C(CH₃)₃]^{**}, 82.78 (C_{quart}, C-1^{**})[#], 108.80 (C_{quart}, C-9)[#], 117.58 (+, C-7^{*})[#], 118.50 (+, C-5^{*})^{##}, 130.78 (+, C-10)[#], 139.73 (+, C-11)[#], 143.61 (C_{quart}, C-6)[#], 149.21 (C_{quart}, C-6)^{##}, 170.06 (C_{quart}, CO₂), 170.66 (C_{quart}, CO₂), 172.28 (C_{quart}, CO₂).

(1*R**,9*R**,10*R**)-10-*tert*-Butoxy-13-oxatricyclo[8.2.1.0^{1,7}]trideca-7,11-dien-9-carbonsäure-*tert*-butylester (**82b**) und Tricyclo[5.4.0.0^{1,10}]undec-7-en-9,11-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**84b**): Eine Lösung von 70 mg (0.20 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-(*tert*-Butoxycarbonyl)-



ethenyl]cyclohept-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester [(*E,Z,E*)-**24b**] in 60 ml Diethylether wurde gemäß AAV 5 unter ¹H-NMR-spektroskopischer Kontrolle für

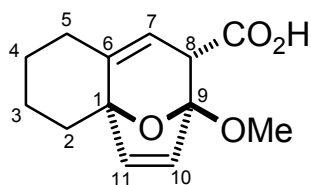
4 h bestrahlt. Säulenchromatographie an 6 g Kieselgel (Säule: 1 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 20 : 1) ergab 21 mg (30%) eines Gemisches (*R_f* = 0.26) aus dem 13-Oxatricyclo[8.2.1.0^{1,7}]trideca-7,11-dien **82b** und dem Tricyclo[5.4.0.0^{1,10}]undec-7-en **84b** im Verhältnis 29 : 71 als farbloses Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃); Signale, die dem Isomer **82b** zugeordnet werden können, sind mit „#“ gekennzeichnet; Signale, die dem Isomer **84b** zugeordnet werden können, sind mit „##“ markiert: δ = 1.28–1.89 (m), 1.35 [s, C(CH₃)₃], 1.43 [s, C(CH₃)₃], 1.44 [s, C(CH₃)₃], 2.24–2.58 (m), 3.37 (m_c, 1 H, 9-H)#, 3.78 (m_c, 1 H, 9-H)##, 5.02 (m_c, 1 H, 8-H)##, 5.23 (m_c, 1 H, 8-H)#, 6.07 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 11-H)#, 6.30 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 12-H)#. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT); Signale, die dem Isomer **82b** zugeordnet werden können, sind mit „#“ gekennzeichnet; Signale, die dem Isomer **84b** zugeordnet werden können, sind mit „##“ markiert: δ = 24.07 (–)#, 26.65 (–)##, 28.00 [+ , C(CH₃)₃], 28.10 [+ , C(CH₃)₃], 28.80 (–)##, 30.75 (–)##, 30.87 [+ , C(CH₃)₃]#, 31.22 (–)#, 31.38 (–)#, 32.20 (–)##, 33.21 (+, C-10)##, 33.39 (+, C-11)##, 34.23 (–, C-6)#, 35.54 (–, C-2)#, 47.35 (C_{quart}, C-1)##, 52.26 (+, C-9)#, 53.00 (+, C-9)##, 79.86 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 80.41 [C_{quart}, C(CH₃)₃], 86.29 (C_{quart}, C-1)#, 109.92 (C_{quart}, C-10)#, 119.77 (+, C-8)##, 121.01 (+, C-8)#, 130.01 (+, C-11)#, 140.72 (+, C-12)#, 148.05 (C_{quart}, C-7)#, 154.00 (C_{quart}, C-7)##, 170.03 (C_{quart}, CO₂)#, 170.93 (C_{quart}, CO₂)##, 172.16 (C_{quart}, CO₂)##.

Bestrahlung von 1,2-Distyrylcyclopenten (22c): Eine Lösung von 54 mg (0.20 mmol) 1,2-Distyrylcyclopenten (**22c**) in 60 ml Diethylether wurde nach AAV 5 für 3.5 h bestrahlt. Laut ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen des Rohproduktes hatte sich das Ausgangsmaterial komplett zersetzt.

Bestrahlung von 3-[2'-(3''-Hydroxypropenyl)cyclohex-1'-enyl]prop-2-en-1-ol (**23g**): Eine Lösung von 48 mg (0.25 mmol) 3-[2'-(3''-Hydroxypropenyl)cyclohex-1'-enyl]prop-2-en-1-ol (**23g**) in 60 ml Diethylether wurde nach AAV 5 für 4 h bestrahlt. Laut $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen einer Probe der Reaktionsmischung hatte kein Umsatz stattgefunden.

2.5.1.1. Transformation der Esterfunktion

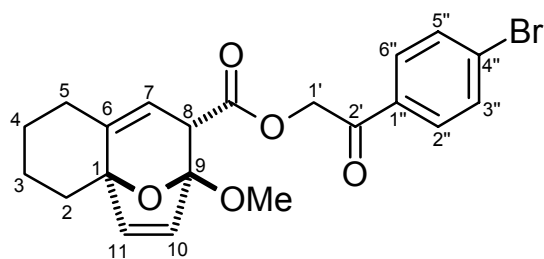
(1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäure (**85**):



Man löste 97 mg (0.39 mmol) (1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethyl-ester (**19a**) in 10 ml eines Gemisches aus THF und Wasser im Verhältnis 2 : 1 und gab 240 mg (10 mmol) Lithiumhydroxid

hinzu. Dabei entstand eine gelblich trübe Lösung. Es wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 2 N Salzsäure angesäuert, wobei sich die Lösung wieder entfärbte. Man gab dann 10 ml Diethylether hinzu, trennte die wässrige Phase ab und extrahierte diese noch 4 × mit je 10 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt 90 mg (98%) der Säure **85** als farblosen Feststoff, der nicht weiter aufgereinigt wurde. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.22–2.02 [m, 7 H, 2(3,4,5)-H], 2.37–2.43 (m, 1 H, 5-H), 3.50 (s, 3 H, CH_3), 3.67 (m_c , 1 H, 8-H), 5.24 (m_c , 1 H, 7-H), 5.93 (d, 3J = 5.8 Hz, 1 H, 10-H), 6.77 (d, 3J = 5.8 Hz, 1 H, 11-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = 22.94 (–, C-3), 24.80 (–, C-4), 31.10 (–, C-5), 32.16 (–, C-2), 48.82 (+, C-8), 51.26 (+, OCH_3), 84.51 (C_{quart} , C-1), 109.35 (C_{quart} , C-9), 115.81 (+, C-7), 127.41 (+, C-10), 144.29 (C_{quart} , C-6), 144.63 (+, C-11), 175.40 (C_{quart} , CO_2). – MS (70 eV), m/z (%): 236 (1) [M^+], 218 (36) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 208 (12), 190 (16), 176 (11), 163 (26), 159 (26), 147 (8), 131 (100), 121 (42), 117 (18), 91 (57), 77 (18), 61 (26), 45 (35).

(1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäure-2'-(4''-bromphenyl)-2'-oxoethylester (**87**): Man löste 90 mg (0.38 mmol) der rohen 9-Methoxy-12-



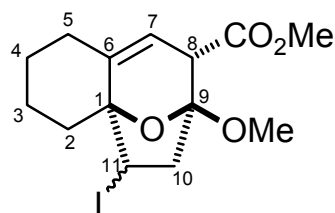
oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäure (**85**) in 4 ml DMF und gab 45 mg (0.78 mmol) Kaliumfluorid und 129 mg (0.466 mmol) *p*-Bromphenylacetyl bromid (**86**) hinzu. Man ließ die Lösung für 17 h bei Raumtemp. rühren und gab sie anschließend auf

je 20 ml Wasser und Essigester. Die wässrige Phase wurde mit 10 ml Wasser gewaschen, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an 8 g Kiesegel (Säule: 1.5 × 10 cm, Pentan/Diethylether = 2 : 1) chromatographiert. Man erhielt 58 mg (34%) **87** als farblosen Feststoff (*R*_f = 0.31). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.20–1.46 [m, 3 H, 3(4)-H], 1.64–2.19 [m, 4 H, 2(4,5)-H], 2.38–3.22 (m, 1 H, 5-H), 3.49 (s, 3 H, OCH₃), 3.82 (dd, ⁴*J* = 2.4, ³*J* = 3.9 Hz, 1 H, 8-H), 5.27–5.29 [m, 3 H, 7 (1')-H], 6.11 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 10-H), 6.75 (d, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 11-H), 7.62 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 7.75 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 22.95 (–, C-3), 24.85 (–, C-4), 31.11 (–, C-5), 32.27 (–, C-2), 49.20 (+, C-8), 51.13 (+, OCH₃), 65.97 (–, C-1'), 84.18 (C_{quart}, C-1), 109.65 (C_{quart}, C-9), 116.28 (+, C-7), 128.43 (+, C-10), 129.06 (C_{quart}, Ar-C), 129.20 (+, 2 C, Ar-C), 132.17 (+, 2 C, Ar-C), 132.81 (C_{quart}, Ar-C), 143.76 (+, C-11), 144.41 (C_{quart}, C-6), 169.60 (C_{quart}, CO₂), 191.01 (C_{quart}, C-2'). – MS (70 eV), *m/z* (%): 402/400 (9/9) [M⁺ – OCH₃], 248 (3) [M⁺ – COC₆H₄Br], 218 (100) [M⁺ – COC₆H₄Br – OCH₃], 190 (54) [M⁺ – CO₂CH₂COC₆H₄Br], 159 (38) [M⁺ – CO₂CH₂COC₆H₄Br – OCH₃], 131 (67), 121 (14), 91 (9), 59 (2).

2.5.2. Versuche zur Spaltung der Acetaleinheit mittels Lewis-Säuren

Versuch der Acetalspaltung mit Lithiumiodid als Lewis-Säure: Man löste 24 mg (91 μmol) (1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethylester (**19a**) in 2 ml Diethylether und gab 13 mg (96 μmol) Lithiumiodid. Dabei bildete sich eine gelblich trübe Suspension, die unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle bei Raumtemp. gerührt wurde. Nach 30 min war vollständiger Umsatz erreicht und es wurde mit 2 ml Wasser hydrolysiert, wobei eine klare Lösung entstand. Nun wurde mit 5 ml Diethylether verdünnt, und die wässrige Phase mit 3 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an 7 g Kieselgel (Säule: 1 \times 17 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) chromatographiert. Man erhielt 6 mg eines einheitlichen, nicht identifizierbaren Produktes ($R_f = 0.57$).

*Versuch der Acetalspaltung mit Natriumiodid/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Lewis-Säure, 11-Iod-9-methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodec-6-en-8-carbonsäuremethylester (**88**):* Man löste 37 mg (0.15 mmol) (1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo-

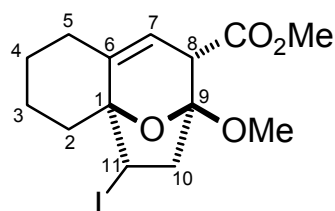


[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethylester (**19a**) und 33 mg (0.22 mmol) Natriumiodid in 2 ml Acetonitril. Dann tropfte man 28 μl (32 mg, 0.22 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ hinzu. Dabei färbte sich die zuvor gelbe Lösung hellbraun. Die Lösung wurde

unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle für 45 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf 5 ml NaHCO_3 -Lsg. gegeben. Die wässrige Phase wurde mit 2 \times 2 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 2 ml 10%iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. und 2 ml HCl -Lsg. gewaschen. Dann wurden sie über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an 7 g Kieselgel (Säule: 1 \times 17 cm, Pentan/Diethylether = 5 : 1) chromatographiert. Man erhielt 16 mg (28%) eines Gemisches ($R_f = 0.50$) aus zwei Isomeren **88** im Verhältnis 61 : 39, von denen sich das Minderisomer bei 5 $^\circ\text{C}$ innerhalb einiger Tage zersetzte. Hauptisomer: – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.17$ – 1.37 (m, 1 H, 4-H), 1.47 – 1.58 [m, 2 H, 3(4)-H], 1.72 – 1.99 [m, 3 H, 2(3)-H], 2.13 – 2.20 (m, 1 H, 5-H), 2.60 (dd, $^3J = 9.3$, $^2J = 25.4$ Hz, 1 H, 10-H), 2.77 – 2.96 (m, 1 H, 5-H), 3.14 – 3.28 (m, 1 H, 10-H), 3.17 (s, 3 H, CH_3), 3.25 (s, 3 H, CH_3), 3.56 (t, $^3J = 9.3$ Hz, 1 H, 11-H), 3.93

(m_c, 1 H, 8-H), 5.41 (m_c, 1 H, 7-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 22.83(–, C-3), 24.58 (+, C-11), 25.63 (–, C-4), 33.18 (–, C-5), 34.50 (–, C-2), 42.19 (–, C-10), 49.98 (+, C-8), 51.79 (+, OCH₃), 52.13 (+, OCH₃), 82.64 (C_{quart}, C-1), 105.43 (C_{quart}, C-9), 118.86 (+, C-7), 140.58 (C_{quart}, C-6), 171.03 (C_{quart}, CO₂). – MS (70 eV), *m/z* (%): 251 (16) [M⁺ – I], 219 (100) [M⁺ – I – CH₃OH], 191 (77) [M⁺ – I – HCO₂CH₃], 159 (17) [M⁺ – I – HCO₂CH₃ – CH₃OH], 131 (39), 117 (17), 91 (25), 59 (9) [CO₂CH₃⁺]. – MS (DCI, NH₃), *m/z* (%): 774 (<1) [2 M + NH₄⁺], 413 (6) [M + NH₃ + NH₄⁺], 396 (100) [M + NH₄⁺], 379 (<1) [M + H⁺].

Versuch der Acetalspaltung mit Trimethylsilyliodid als Lewis-Säure: 11-Iod-9-methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodec-6-en-8-carbonsäuremethylester (88): Man löste 54 mg

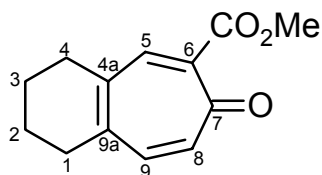


(0.20 mmol) (1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo-

[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethylester (**19a**) in 5 ml Dichlormethan und gab 33 µl (49 mg, 0.25 mmol) Trimethylsilyliodid hinzu. Dabei färbte sich die Lösung orangebraun. Nach 15minütigem Rühren bei Raumtemp. verdünnte man mit 15 ml Dichlormethan und extrahierte mit 10 ml 5%iger NaHCO₃-Lsg. und 10 ml 10%iger Na₂S₂O₃-Lsg.. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an 15 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 17 cm, Pentan/Diethylether = 5 : 1) gereinigt. Man erhielt 50 mg (65%) des iodierten Produktes **88** als rötlichen Feststoff (*R_f* = 0.63), der nur in Lösung über längere Zeit stabil war. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.20–1.32 [m, 2 H, 3(4)-H], 1.70–1.84 [m, 3 H, 2(3,4)-H], 1.91–2.13 (m, 1 H, 5-H), 2.14–2.21 (m, 1 H, 2-H), 2.29–2.36 (m, 1 H, 5-H), 2.53 (d, ²*J* = 16.3 Hz, 1 H, 10-H), 3.38 (dd, ³*J* = 7.9, ²*J* = 16.3 Hz, 1 H, 10-H), 3.49 (s, 3 H, CH₃), 3.69 (s, 3 H, CH₃), 3.85 (m_c, 1 H, 8-H), 4.45 (dd, ³*J* = 1.3, ²*J* = 7.9 Hz, 1 H, 11-H), 5.30 (m_c, 1 H, 7-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 21.73 (–, C-3), 25.56 (–, C-4), 31.03 (–, C-5), 33.71 (+, C-11), 37.54 (–, C-2), 41.16 (–, C-10), 50.53 (+, C-8), 52.01 (+, OCH₃), 52.12 (+, OCH₃), 83.12 (C_{quart}, C-1), 105.88 (C_{quart}, C-9), 118.58 (+, C-7), 139.30 (C_{quart}, C-6), 171.22 (C_{quart}, CO₂). – MS (70 eV), *m/z* (%): 251 (17) [M⁺ – I], 219 (100) [M⁺ – I – CH₃OH], 191 (82) [M⁺ – I – HCO₂CH₃], 175 (4), 163 (11), 135 (5), 131

(45), 121 (27), 117 (14), 91 (47), 77 (15), 57 (15), 41 (21). – MS (DCI, NH₃), *m/z* (%): 774 (100) [2 M + NH₄⁺], 396 (28) [M + NH₄⁺].

7-Oxo-2,3,4,7-tetrahydro-1H-benzocyclohepten-6-carbonsäuremethylester (**89a**); Variante A:

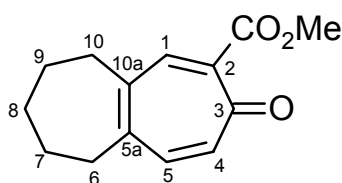


Zu einer Lösung von 31 mg (0.12 mmol) (1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethylester (**19a**) in 2 ml Diethylether tropfte man bei 0 °C mittels einer Spritze 14 µl (23 mg, 0.12 mmol) destilliertes Titan-

tetrachlorid. Anschließend wurden 16 mg (0.12 mmol) Lithiumiodid zugegeben und die braune Reaktionsmischung wurde für 2.5 h gerührt. Dann gab man 2 ml Wasser hinzu und verdünnte die Reaktionsmischung mit 5 ml Diethylether. Die organische Phase wurde dann mit 2 ml 10%iger Na₂S₂O₃-Lsg., 2 ml gesättigter Na₂CO₃-Lsg. und 2 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand an 8 g Kiesegel (Säule: 1.5 × 10 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 6) säulenchromatographisch aufgereinigt. Man erhielt 8 mg (30%) des Troponcarboxylats **89a**. (*R*_F = 0.45) als farblosen Feststoff (Schmp.: 78–80 °C). – IR (KBr): $\nu = 2955 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2868, 1734 (C=O), 1630 (C=C), 1578, 1528, 1453, 1434, 1305, 1247, 1196, 1034, 918, 858, 821, 792. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.75$ [m_c, 4 H, 2(3)-H], 2.67 [m_c, 4 H, 1(4)-H], 3.88 (s, 3 H, CO₂CH₃), 6.88 [s, 2 H, 8(9)-H], 7.37 (s, 1 H, 5-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.76$ (–, C-2), 21.89 (–, C-3), 33.40 [–, 2 C, C-1(4)], 52.68 (+, CO₂CH₃), 138.61 (+, C-5*), 138.90 (C_{quart}, C-9a**), 140.43 (C_{quart}, C-4a**), 140.60 (+, C-9*), 142.14 (+, C-8*), 145.13 (C_{quart}, C-6**), 168.32 (C_{quart}, CO₂CH₃), 183.65 (C_{quart}, C-7). – ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.11$ [m_c, 4 H, 2(3)-H], 1.86 [m_c, 4 H, 1(4)-H], 3.57 (s, 3 H, CO₂CH₃), 5.98 (d, ³*J* = 12.6 Hz, 1 H, 9-H), 6.71 (d, ³*J* = 12.6 Hz, 1 H, 8-H), 7.03 (s, 1 H, 5-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, C₆D₆, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.77$ (–, C-2), 21.87 (–, C-3), 32.91 (–, C-1), 33.05 (–, C-4), 52.15 (+, CO₂CH₃), 138.43 (+, C-5*), 139.66 (C_{quart}, C-9a**), 139.91 (+, C-9*), 140.33 (C_{quart}, C-4a**), 140.88 (+, C-8*), 143.62 (C_{quart}, C-6**), 168.76 (C_{quart}, CO₂CH₃), 183.34 (C_{quart}, C-7). – MS (70 eV), *m/z* (%): 218 (37) [M⁺], 190 (23) [M⁺ – CO], 187 (10) [M⁺ – OCH₃], 175 (3), 159 (50) [M⁺ – CO₂CH₃], 131 (100), 115 (12), 103 (6), 91 (19), 77 (10), 63 (3), 51 (4). – C₁₃H₁₄O₃ (218.3): ber. C 71.54, H 6.47; gef. C 71.36, H 6.34; 218.1943 (korrekte HRMS).

Variante B: Zu einer Lösung von 55 mg (0.22 mmol) (1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäuremethylester (**19a**) in 5 ml Dichlormethan wurden mittels einer Spritze bei Raumtemp. 0.12 ml (0.15 g, 0.66 mmol) TMSOTf getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 10 min gerührt und dann mit 1 ml Wasser hydrolysiert. Die Mischung wurde auf jeweils 10 ml Wasser und Dichlormethan gegeben. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde an 7 g Kieselgel (Säule: 1 × 17 cm, Pentan/Essigester = 2 : 1) säulenchromatographisch gereinigt. Man erhielt 16 mg (33%) des Troponcarboxylats **89a** (*R*_f = 0.30).

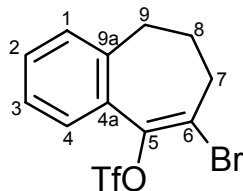
3-Oxo-3,6,7,8,9,10-hexahydroheptalen-2-carbonsäuremethylester (90a): Zu einer Lösung von



47 mg (0.18 mmol) (1*R**,9*R**,10*R**)-10-Methoxy-13-oxatricyclo[8.2.1.0^{1,7}]trideca-7,11-dien-9-carbonsäuremethylester (**82a**) in 5 ml Dichlormethan wurden mittels einer Spritze bei Raumtemp. 64 µl (79 mg, 0.36 mmol) TMSOTf getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min gerührt und dann auf jeweils 15 ml Wasser und Dichlormethan gegeben. Die wässrige Phase wurde mit 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde an 10 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 12 cm, Petrolether/Essigester = 2 : 1) säulenchromatographisch gereinigt. Man erhielt 27 mg (65%) des Troponcarboxylats **90a** (*R*_f = 0.33 in Pentan/Diethylether = 1 : 3) als farblosen Feststoff (Schmp.: 79–81 °C). – IR (KBr): $\nu = 2930 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2852, 1728 (C=O), 1617 (C=C), 1571, 1505, 1456, 1430, 1306, 1250, 1212, 1040, 962, 937, 837, 794. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.63$ [m_c, 4 H, 7(9)-H], 1.84 (m_c, 2 H, 8-H), 2.79 [m_c, 4 H, 6(10)-H], 3.87 (s, 3 H, CO₂CH₃), 6.92 (d, ³*J* = 12.6 Hz, 1 H, 5-H), 7.06 (d, ³*J* = 12.6 Hz, 1 H, 4-H), 7.55 (s, 1 H, 1-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 25.86$ (–, C-7), 25.94 (–, C-9), 31.62 (–, C-8), 39.47 (–, C-6), 39.55 (–, C-10), 52.83 (+, CO₂CH₃), 139.60 (C_{quart}, C-5a**), 140.05 (+, C-1*), 141.00 (+, C-5*), 142.34 (+, C-4*), 147.57 (C_{quart}, C-10a**), 152.42 (C_{quart}, C-2**), 168.31 (C_{quart}, CO₂CH₃), 183.06 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), *m/z* (%): 232 (33) [M⁺], 204 (50) [M⁺ – CO], 173 (74) [M⁺ – CO₂CH₃], 145 (100), 131 (14), 117 (19), 115 (24), 103 (10), 91 (19), 77 (14), 63 (7), 51 (8). – C₁₄H₁₆O₃ (232.3): ber. C 72.39, H 6.94; gef. C 72.61, H 6.73.

2.5.3. Darstellung und Phototransformation eines benzannelierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriens

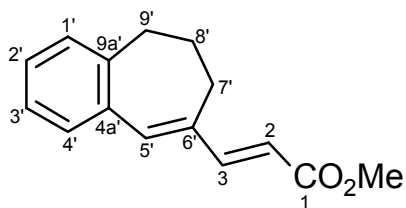
6-Brom-5-trifluormethansulfonyloxy-8,9-dihydro-7H-benzocyclohepten (94): Zu einer Lösung



von 1.41 ml (1.09 g, 6.75 mmol) HMDS in 20 ml THF wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.75 ml (6.50 mmol) *n*-Butyllithium (2.36 M in Hexan) getropft. Nach 20 min wurde eine Lösung von 1.20 g (5.00 mmol) 6-Brom-6,7,8,9-tetrahydrobenzocyclohepten-5-on (**93**) in 5 ml THF innerhalb 10 min zugetropft. Nach weiteren 10 min tropfte man eine

Lösung von 1.79 g (5.00 mmol) *N*-Phenyltriflimid innerhalb 8 min hinzu. Die Mischung wurde dann für 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend für 22 h bei Raumtemp. gerührt. Man verdünnte die Reaktionslösung mit 200 ml Diethylether und wusch sie mit 3×50 ml Wasser. Die wässrigen Phasen wurden mit 50 ml Diethylether reextrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an 60 g Kieselgel (Säule: 2.5×25 cm, Pentan/Diethylether = 50 : 1) gereinigt. Man erhielt 1.11 g (60%) **94** ($R_f = 0.76$ in Pentan/Diethylether = 20 : 1) als farblosen Feststoff (Schmp.: $68\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$). – IR (KBr): $\nu = 3056\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2932, 1706, 1416, 1220, 1130, 1099, 1017, 993, 966, 849, 800, 787, 768, 721, 669, 655, 617, 602. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.31$ (quin, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, 8-H), 2.51 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, 9-H), 2.77 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, 7-H), 7.24–7.43 [m, 4 H, 1(2,3,4)-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 31.24$ (–, C-8), 33.90 (–, C-9), 35.00 (–, C-7), 118.18 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.6$ Hz, C_{quart} , CF_3), 118.30 (C_{quart} , C-6), 126.50 (+, Ar-C), 126.54 (+, Ar-C), 129.46 (+, Ar-C), 130.15 (+, Ar-C), 130.29 (C_{quart} , C-5), 140.86 (C_{quart} , C-9a*), 142.84 (C_{quart} , C-4a*). – MS (70 eV), m/z (%): 372/370 (5/5) [M^+], 211/209 (5/5), 141 (3), 129 (100), 115 (18), 90 (18), 77 (25), 69 (15) [CF_3^+]. – $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrF}_3\text{O}_3\text{S}$ (371.2): ber. C 38.83, H 2.72; gef. C 39.08, H 2.63.

(*E*)-3-{6'-[(*E*)-2''-(Methoxycarbonyl)ethenyl]-8',9'-dihydro-7'*H*-benzocyclohepten-5'-yl}acrylsäuremethylester (**95**): Gemäß AAV 1 wurden 900 mg (2.43 mmol) 6-Brom-5-trifluormethansulfonyloxy-8,9-dihydro-7'*H*-benzocyclohepten (**94**) mit 1.09 ml (1.05 g, 12.2 mmol) Methylacrylat (**12c**) für 24 h bei 60 °C umgesetzt. Säulenchromatographie an 100 g Kieselgel (Säule:



3 × 30 cm, Pentan/Essigester = 10 : 1) ergab Fraktion I: 83 mg (15%) (*E*)-3-(8',9'-Dihydro-7'*H*-benzocyclohepten-

6'-yl)acrylsäuremethylester (**96**) ($R_f = 0.52$) als farblosen

Feststoff (Schmp.: 40–42 °C). – IR (Film): $\nu = 3015 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2944, 1716 (C=O), 1616 (C=C), 1434, 1312, 1285,

1158, 1021, 973 (*trans* HC=CH), 840, 770, 735. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.06$

(m_c , 2 H, 8'-H), 2.51 (t, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 2 H, 7'-H), 2.83 (m_c , 2 H, 9'-H), 3.78 (s, 3 H, CO_2CH_3),

5.94 (d, $^3J = 15.7 \text{ Hz}$, 1 H, 2-H), 6.83 (s, 1 H, 5'-H), 7.10–7.26 [m, 4 H, 1'(2',3',4')-H], 7.51 (d,

$^3J = 15.7 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 26.43$ (–, C-8'),

30.12 (–, C-7'), 35.28 (–, C-9'), 51.39 (+, CO_2CH_3), 115.62 (+, C-2), 126.05 (+, C-5'*),

128.09 (+, C-1'*), 129.05 (+, C-2'*), 132.32 (+, C-3'*), 134.94 (C_{quart} , C-6'**), 137.80

(C_{quart} , C-4a'**), 140.23 (+, C-4'*), 142.23 (C_{quart} , C-9a'**), 150.35 (+, C-3), 167.68 (C_{quart} ,

CO_2CH_3). – MS (70 eV), m/z (%): 228 (100) [M^+], 197 (17) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 196 (33), 181

(13), 169 (43) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 168 (45), 167 (44), 153 (33), 141 (39), 131 (49), 115 (35),

103 (25), 91 (22), 77 (24), 63 (10), 51 (15), 41 (5). – $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (228.3): ber. C 78.92, H 7.06;

gef. C 78.77, H 6.80 ber. 228.1150 (korrekte HRMS).

Fraktion II: 383 mg (51%) des (*E,Z,E*)-Hexatriens **95**

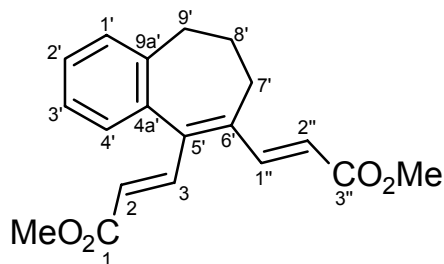
($R_f = 0.24$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 73–75 °C).

– IR (Film): $\nu = 2949 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2859, 1717 (C=O),

1616 (C=C), 1436, 1311, 1195, 1173, 1040, 1017, 977

(*trans* HC=CH), 914, 982, 766, 734. – UV (Chloro-

form): λ_{max} (log ϵ) = 260.0 nm (4.048), 335.5 (4.368).



– $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.04$ – 2.22 [m, 4 H, 7'(8')-H], 2.51 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 2 H,

9'-H), 3.76 (s, 3 H, CO_2CH_3), 3.81 (s, 3 H, CO_2CH_3), 5.79 (d, $^3J = 15.5 \text{ Hz}$, 1 H, 2-H), 6.17

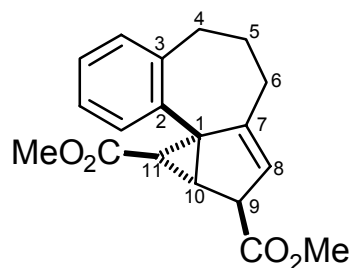
(d, $^3J = 15.6 \text{ Hz}$, 1 H, 2''-H), 7.17–7.29 [m, 4 H, 1'(2',3',4')-H], 8.12 (d, $^3J = 15.6 \text{ Hz}$, 1 H,

1''-H), 8.16 (d, $^3J = 15.5 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT):

$\delta = 26.95$ (–, C-8'), 31.20 (–, C-7'), 32.55 (–, C-9'), 51.69 (+, CO_2CH_3), 51.80 (+, CO_2CH_3),

119.94 (+, C-2), 123.51 (+, C-2''), 126.03 (+, Ar-C), 128.54 (+, Ar-C), 128.57 (+, Ar-C), 129.35 (+, Ar-C), 137.37 (C_{quart}, C-6'*), 139.47 (+, C-1''), 139.64 (+, C-3), 140.48 [C_{quart}, 2 C, C-5'(4a')*], 141.15 (C_{quart}, C-9a'*), 167.31 (C_{quart}, CO₂CH₃), 167.44 (C_{quart}, CO₂CH₃). – MS (70 eV), *m/z* (%): 312 (15) [M⁺], 280 (32) [M⁺ – CH₃OH], 253 (83) [M⁺ – CO₂CH₃], 252 (89) [M⁺ – HCO₂CH₃], 221 (72) [M⁺ – CO₂CH₃ – CH₃OH], 193 (100) [M⁺ – HCO₂CH₃ – CO₂CH₃], 178 (59), 165 (60), 152 (21), 128 (12), 115 (19), 89 (7), 77 (4), 59 (25) [CO₂CH₃⁺], 51 (3).

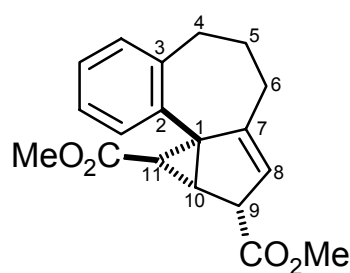
(1*S**,9*R**,10*R**,11*R**)-Benzotricyclo[5.4.0.0^{1,10}]undeca-2,7-dien-9,11-dicarbonsäuredimethylester (**97**) und (1*S**,9*S**,10*R**,11*R**)-Benzotricyclo[5.4.0.0^{1,10}]undeca-2,7-dien-9,11-dicarbonsäuredimethylester (**98**): Eine Lösung von 66 mg (0.21 mmol) (*E*)-3-{6'-[(*E*)-2''-(Methoxycarbonyl)ethenyl]-8',9'-dihydro-7*H*-benzocyclohepten-5'-yl}acrylsäuremethylester (**95**) in 60 ml Diethylether wurde unter ¹H-NMR-spektroskopischer Kontrolle gemäß AAV 5 für 3 h bestrahlt. Säulenchromatographie an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Pentan/



Diethylether = 4 : 1) ergab Fraktion I: 21 mg (32%) des Cyclisierungsproduktes **97** (*R_f* = 0.48) als farblose Kristalle (Schmp.:

105–107 °C). – IR (KBr): ν = 2928 cm⁻¹ (C–H), 2864, 1731 (C=O), 1707, 1458, 1431, 1324, 1271, 1233, 1198, 1069, 1015, 830, 777. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.78–1.99 [m, 3 H, 5(6)-H], 1.86 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1 H, 11-H), 2.31–2.41 (m, 1 H, 6-H), 2.71 (dd, ³*J* = 7.3, ³*J* = 14.0 Hz, 1 H, 4-H), 3.13–3.26 (m, 1 H, 4-H), 3.33–3.36 (m, 1 H, 10-H), 3.36 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.60 (br. s, 1 H, 9-H), 3.74 (s, 3 H, CO₂CH₃), 5.24 (br. s, 1 H, 8-H), 6.90–7.33 (m, 4 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 23.64 (–, C-5), 26.56 (–, C-6), 29.73 (+, C-10), 30.53 (–, C-4), 37.35 (+, C-11), 49.17 (C_{quart}, C-1), 51.45 (+, CO₂CH₃), 52.10 (+, CO₂CH₃), 52.17 (+, C-9), 118.40 (+, C-8), 125.94 (+, Ar-C), 127.57 (+, Ar-C), 128.37 (+, Ar-C), 128.66 (+, Ar-C), 133.30 (C_{quart}, C-2), 140.09 (C_{quart}, C-3), 151.03 (C_{quart}, C-7), 169.52 (C_{quart}, CO₂CH₃), 172.55 (C_{quart}, CO₂CH₃). – MS (70 eV), *m/z* (%): 312 (5) [M⁺], 280 (59) [M⁺ – CH₃OH], 253 (94) [M⁺ – CO₂CH₃], 252 (100) [M⁺ – HCO₂CH₃], 237 (9) [M⁺ – HCO₂CH₃ – CH₃], 221 (76) [M⁺ – CO₂CH₃ – CH₃OH], 193 (75) [M⁺ – HCO₂CH₃ – CO₂CH₃], 178 (40), 165 (31), 152 (10),

115 (11), 91 (7), 84 (77), 73 (20), 61 (10), 45 (21), 43 (8). – C₁₉H₂₀O₄ (312.4): ber. C 73.06, H 6.45; gef. C 72.79, H 6.22

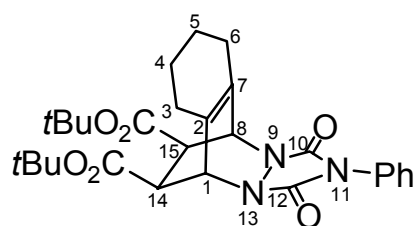


Fraktion II: 17 mg (26%) des Diastereomers **98** ($R_f = 0.40$) als farbloses Öl – IR (Film): $\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2863, 1733 (C=O), 1653, 1437, 1350, 1257, 1199, 1168, 967, 766, 737. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.74\text{--}1.96$ [m, 3 H, 5(6)-H], 2.18 (d, $^3J = 3.6 \text{ Hz}$, 1 H, 11-H), 2.30–2.40 (m, 1 H, 6-H), 2.70 (dd, $^3J = 7.7$, $^3J = 13.9 \text{ Hz}$, 1 H, 4-H), 3.12–3.26 [m, 2 H, 4(10)-H], 3.36 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.74 (s, 3 H, CO₂CH₃), 4.08 (m_c, 1 H, 9-H), 5.17 (br. s, 1 H, 8-H), 7.11–7.24 (m, 4 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 23.53$ (–, C-5), 26.44 (–, C-6), 28.88 (+, C-10), 30.58 (–, C-4), 34.81 (+, C-11), 49.55 (C_{quart}, C-1), 51.31 (+, CO₂CH₃), 51.49 (+, C-9), 52.08 (+, CO₂CH₃), 118.76 (+, C-8), 125.83 (+, Ar-C), 127.61 (+, Ar-C), 128.01 (+, Ar-C), 128.91 (+, Ar-C), 133.20 (C_{quart}, C-2), 140.36 (C_{quart}, C-3), 150.32 (C_{quart}, C-7), 169.60 (C_{quart}, CO₂CH₃), 172.93 (C_{quart}, CO₂CH₃). – MS (70 eV), m/z (%): 312 (11) [M⁺], 280 (49) [M⁺ – CH₃OH], 253 (54) [M⁺ – CO₂CH₃], 252 (100) [M⁺ – HCO₂CH₃], 237 (6), 221 (49) [M⁺ – CO₂CH₃ – CH₃OH], 193 (74) [M⁺ – CO₂CH₃ – HCO₂CH₃], 178 (43), 165 (39), 152 (11), 115 (9), 89 (4), 59 (15) [CO₂CH₃⁺], 51 (2), 43 (1). – C₁₉H₂₀O₄ (312.4): ber. C 73.06, H 6.45; gef. C 72.98, H 6.27; 312.1362 (korrekte HRMS).

2.6. Diels-Alder-Reaktionen

2.6.1. Diels-Alder-Reaktionen an Ring-anellierte Cyclohexadiene

10,12-Dioxo-11-phenyl-9,11,13-triazatetracyclo[6.5.2.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadec-2(7)-en-14,15-dicarbonsäuredi-tert-butylester (100b): Es wurden 83 mg (0.25 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydro-



naphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**21b**) in 1 ml Dichlormethan gelöst. Unter Rühren wurde innerhalb von 10 min eine Lösung von 42 mg (0.25 mmol) 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**99**) in 1 ml Dichlormethan zugegeben. Während des Zutropfens war eine sofortige Entfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an 18 g

Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) gereinigt. Man erhielt 74 mg (60%) **100b** ($R_f = 0.53$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 147–148 °C). – IR (KBr): $\nu = 3080 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2985 (C–H), 2972 (C–H), 2933, 2836, 1775, 1740 (C=O), 1716 (C=O), 1596, 1505, 1459, 1392, 1349, 1340, 1296, 1278, 1252, 1222, 1166, 1149, 1073, 1023, 1004, 982, 962, 909, 851, 836, 773, 733, 713, 689, 638, 546, 505. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.49–1.70 [m, 4 H, 4(5)-H], 2.09–2.30 [m, 4 H, 3(6)-H], 3.43 [s, 2 H, 14(15)-H], 4.88 [s, 2 H, 1(8)-H], 7.33–7.44 (m, 5 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 22.15$ [–, 2 C, C-4(5)], 27.30 [–, 2 C, C-3(6)], 27.99 [+ , 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 45.25 [+ , 2 C, C-14(15)], 56.41 [+ , 2 C, C-1(8)], 81.74 [C_{quart} , 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 125.39 (+, 2 C, Ar-C), 128.30 (+, Ar-C), 129.09 (+, 2 C, Ar-C), 131.25 [C_{quart} , Ar-C], 132.69 [C_{quart} , 2 C, C-2(7)], 156.78 [C_{quart} , 2 C, C-10(12)], 168.38 (C_{quart} , 2 C, CO_2). – MS (70 eV), m/z (%): 509 (17) [M^+], 453 (9) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 397 (15) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$], 380 (28) [$\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$], 281 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}_9\text{C}_4\text{O}_2\text{CCHCHCO}_2\text{C}_4\text{H}_9$], 220 (33), 203 (61), 177 (62) [$\text{PhN}(\text{CO})_2\text{N}_2^+$], 159 (9), 134 (36), 131 (12), 91 (17), 57 (93) [C_4H_9^+], 41 (12). – $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_4$ (509.6): 509.2526 (korrekte HRMS).

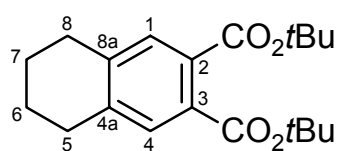
2.6.1.1. Thermische Diels-Alder-Reaktionen

*Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (21b) mit Methylacrylat (12a):* In einem NMR-Röhrchen wurden 78 mg (0.23 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 21 μl (20 mg, 0.23 mmol) Methylacrylat (**12a**) in 0.7 ml [D_5]Benzol für 15 h auf 90 °C erhitzt. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischung zeigten, dass keinerlei Umsatz stattgefunden hatte.

Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäuredimethylester (21a) mit Fumarsäuredimethylester (101): In einem NMR-Röhrchen wurden 51 mg (0.20 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**21a**) zusammen mit 29 mg (0.23 mmol) Fumarsäuredimethylester (**101**) in 0.6 ml [D_5]Benzol für 15 h auf 110 °C erhitzt. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischung deuteten auf vollständige Zersetzung des Diens hin.

Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**21b**) mit Ethentetracarbonsäuretetraethylester (**102d**): In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurden 100 mg (0.299 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 95 mg (0.30 mmol) Ethentetracarbonsäuretetraethylester (**102d**) in 1 ml Benzol für 16.5 h auf 100 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Neben den Signalen, die zum Dienophil **102d** gehörten, waren Signale zu erkennen, die dem aromatisierten Produkt **18b** zugeordnet werden konnten, es gab jedoch keine Signale, die dem Produkt der Diels-Alder-Reaktion entsprachen. Der Rückstand wurde an 28 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 24 cm, Pentan/Diethylether = 10 : 1) chromatographiert und ergab 20 mg (20%) 5,6,7,8-

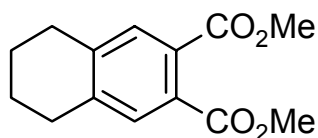
Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**18b**)



($R_f = 0.43$) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2979 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 3934, 1720 (C=O), 1609, 1567, 1456, 1392, 1368, 1318, 1280, 1254, 1180, 1129, 1047, 1028, 927, 881, 849, 815, 731. –

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.57$ [s, 18 H, C(CH₃)₃], 1.78 [m_c, 4 H, 6(7)-H], 2.77 [m_c, 4 H, 5(8)-H], 7.31 [s, 2 H, 1(4)-H]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 22.74$ [–, 2 C, C-6(7)], 28.04 [+ , 6 C, C(CH₃)₃], 29.21 [–, 2 C, C-5(8)], 81.37 [C_{quart}, 2 C, C(CH₃)₃], 129.50 [+ , 2 C, C-1(4)], 130.91 [C_{quart}, 2 C, C-4a(8a)], 139.83 [C_{quart}, 2 C, C-2(3)], 167.10 (C_{quart}, 2 C, CO₂). – MS (70 eV), m/z (%): 332 (3) [M⁺], 277 (1), 221 (48), 203 (100) [M⁺ – OC₄H₉ – C₄H₈], 176 (24) [M⁺ – 2 C₄H₈ – CO₂], 158 (8), 131 (39) [M⁺ – CO₂C₄H₉ – C₄H₈ – CO₂], 91 (8), 77 (2), 57 (63) [C₄H₉⁺], 41 (22). – C₂₀H₂₈O₄ (332.4): 332.1988 (korrekte HRMS).

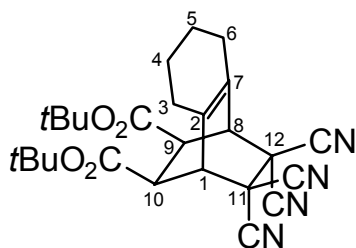
5,6,7,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**18a**): In einem dickwandigen



Pyrex-Gefäß wurden 78 mg (0.23 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 28 μ l (33 mg, 0.23 mmol) Acetyldicarbonsäuredimethylester (**103**) für 17 h in 1 ml Benzol auf 90 °C erhitzt. Nach

Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an 26 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 30 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) gereinigt. Man erhielt 27 mg (47%) **18a** ($R_f = 0.37$). Die spektroskopischen Daten stimmten mit den Literaturangaben^[94] überein.

11,11,12,12-Tetracyanotricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodec-2(7)-en-9,10-dicarbonsäuredi-tert-butylester (105b): In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurden 150 mg (0.450 mmol) 2,3,5,6,7,8-



Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 57 mg (0.45 mmol) Tetracyanethylen (**104**) für 20 h in 1 ml Benzol auf 90 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an 22 g Kieselgel (Säule:

1.5 × 25 cm, Pentan/Diethylether = 5 : 1) gereinigt. Man erhielt 162 mg (78%) **105b** ($R_f = 0.36$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 188–189 °C). – IR (KBr): $\nu = 2977 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2931, 2909, 2874, 2837, 2254 (C≡N), 1748 (C=O), 1457, 1437, 1395, 1372, 1295, 1265, 1223, 1153, 992, 850, 835, 747. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.44$ [s, 18 H, C(CH₃)₃], 1.69 [m_c, 4 H, 4(5)-H], 2.25 [m_c, 4 H, 3(6)-H], 3.35 [s, 2 H, 1(8)-H], 3.49 [s, 2 H, 9(10)-H]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.68$ [–, 2 C, C-4(5)], 27.90 [+ , 6 C, C(CH₃)₃], 28.72 [–, 2 C, C-3(6)], 41.51 [+ , 2 C, C-1(8)], 43.01 [C_{quart}, 2 C, C-11(12)], 46.20 [+ , 2 C, C-9(10)], 82.89 [C_{quart}, 2 C, C(CH₃)₃], 110.90 (C_{quart}, 2 C, CN), 110.97 (C_{quart}, 2 C, CN), 134.89 [C_{quart}, 2 C, C-2(7)], 167.29 (C_{quart}, 2 C, CO₂). – MS (70 eV), m/z (%): 462 (1) [M⁺], 406 (2) [M⁺ – C₄H₈], 350 (9) [M⁺ – 2 C₄H₈], 332 (4) [M⁺ – C₄H₉OH – C₄H₈], 222 (1), 175 (4), 131 (2), 115 (1), 91 (4), 57 (100) [C₄H₉⁺], 41 (6). – C₂₆H₃₀N₄O₄ (462.5): ber. C 67.51, H 6.54, N 12.11; gef. C 67.47, H 6.23, N 11.89.

*Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (21b) mit 2-Chloracrylnitril (106)*: In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurden 100 mg (0.299 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 24 μ l (27 mg, 0.30 mmol) 2-Chloracrylnitril (**106**) in 1 ml Benzol für 16.5 h auf 100 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Neben den Signalen die zum Dienophil **106** gehörten, waren Signale zu erkennen, die dem aromatisierten Produkt **18b** zugeordnet werden konnten, es gab jedoch keine Signale, die dem Produkt der Diels-Alder-Reaktion entsprachen.

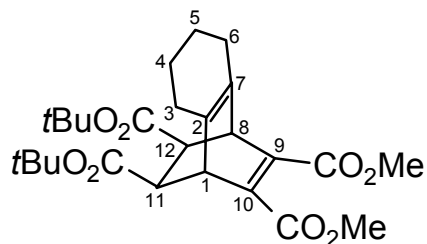
*Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (21b) mit 6,6-Dimethyl-4,8-dioxaspio[2.5]oct-1-en (107):* In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurden 140 mg (0.419 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 59 mg, (0.42 mmol) 6,6-Dimethyl-4,8-dioxaspio[2.5]oct-1-en (**107**) in 1.5 ml Benzol für 15.5 h auf 100 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Neben den Signalen die zum Dienophil **107** gehörten, waren Signale zu erkennen, die dem aromatisierten Produkt **18b** zugeordnet werden konnten, es gab jedoch keine Signale, die dem Produkt der Diels-Alder-Reaktion entsprachen.

*Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (21b) mit Azodicarbonsäure-diisopropylester (DIAD) (108):* In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurden 90 mg (0.27 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 52 µl (55 mg, 0.42 mmol) DIAD (**108**) in 1.5 ml Benzol für 15.5 h auf 100 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an 22 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 25 cm, Pentan/Diethylether = 2 : 1) gereinigt. Man erhielt 116 mg eines zähen, glasartigen Öls, das massenspektrometrisch und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Es konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

2.6.1.2. Diels-Alder-Reaktionen unter hohem Druck

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Diels-Alder-Reaktionen unter hohem Druck (AAV 6): Es wurden 80 mg (0.24 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 0.24 mmol des angegebenen Dienophils in der angegebenen Menge Dichlormethan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde in einem Teflonröhrchen verschweißt und für die angegebene Zeit bei Raumtemp. einem Druck von 10 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

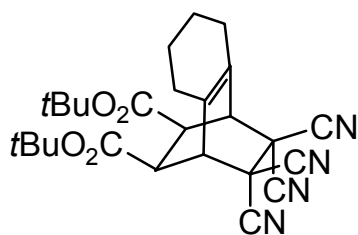
Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-2(7),9-dien-9,10,11,12-tetracarbonsäure-11,12-di-tert-butyl-9,10-dimethylester (109): Gemäß AAV 6 wurden 80 mg (0.24 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**21b**) zu-



sammen mit 29 μ l (34 mg, 0.23 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**103**) in 0.5 ml Dichlormethan für 40 h umgesetzt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an 19 g Kieselgel (Säule: 1.5 \times 22 cm, Pen-

tan/Diethylether = 3 : 1) gereinigt. Man erhielt 50 mg (44%) **109** (R_f = 0.42) als farblosen Feststoff (Schmp.: 63–65 °C). – IR (KBr): ν = 2981 cm^{-1} (C–H), 2932, 1743 (C=O), 1638 (C=C), 1458, 1437, 1395, 1369, 1334, 1256, 1223, 1158, 1077, 952, 854, 822, 734. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.34–1.57 [m, 4 H, 4(5)-H], 1.41 [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.14 [4 H, 3(6)-H], 2.84 [s, 2 H, 1(8)-H], 3.76 (s, 6 H, CO_2CH_3), 3.83 [s, 2 H, 11(12)-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = 22.60 [–, 4 C, 3(4,5,6)-C], 28.09 [+ , 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 46.26 [+ , 2 C, C-1(8)*], 47.46 [+ , 2 C, C-11(12)*], 52.22 (+, 2 C, CO_2CH_3), 80.65 [C_{quart} , 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 135.71 [C_{quart} , 2 C, C-2(7)], 143.79 [C_{quart} , 2 C, C-9(10)], 165.99 (C_{quart} , 2 C, CO_2), 170.24 (C_{quart} , 2 C, CO_2). – MS (DCI, NH_3), m/z (%): 495 (30) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 478 (100) [$\text{M} + \text{H}^+$].

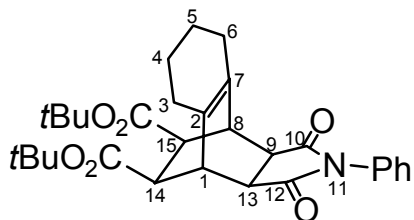
11,11,12,12-Tetracyanotricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodec-2(7)-en-9,10-dicarbonsäuredi-tert-butylester (105b): Gemäß AAV 6 wurden 100 mg (0.300 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-



cis-2,3-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 38 mg (0.30 mmol) Tetracyanethylen (**104**) in 1 ml Dichlormethan für 25 h umgesetzt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an 19 g Kieselgel (Säule: 1.5 \times 22 cm, Pentan/Diethylether = 5 : 1) gereinigt. Man erhielt 83 mg

(60%) **105b**.

10,12-Dioxo-11-phenyl-11-azatetracyclo[6.5.2.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadec-2(7)-en-14,15-dicarbon-säuredi-tert-butylester (111b): Gemäß AAV 6 wurden 80 mg (0.24 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbon-säuredi-*tert*-butylester



hydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbon-säuredi-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 41 mg (0.24 mmol) *N*-Phenylmaleinimid (**110**) in 1 ml Dichlormethan für 25 h umgesetzt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an 19 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 22 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 1) gereinigt. Man erhielt 93 mg (77%) **111b** ($R_f = 0.44$) als farblosen Feststoff

(Schmp.: 119–121 °C). – IR (KBr): $\nu = 2979 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2932, 1739 (C=O), 1709 (C=O), 1501, 1456, 1392, 1365, 1331, 1294, 1237, 1165, 1146, 1004, 850, 740, 695. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.38\text{--}1.59$ [m, 2 H, 4(5)-H], 1.43 [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.60–1.68 [m, 2 H, 4(5)-H], 1.91–1.97 [m 2 H, 3(6)-H], 2.16–2.22 [m 2 H, 3(6)-H], 2.95 [s, 2 H, 1(8)-H], 3.02 [s, 2 H, 9(13)-H], 3.28 [s, 2 H, 14(15)-H], 7.15 (d, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, Ar-H), 7.34–7.48 (m, 3 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 22.69$ [–, 2 C, C-4(5)], 28.05 [+ , 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.55 [–, 2 C, C-3(6)], 39.72 [+ , 2 C, C-1(8)], 44.35 [+ , 2 C, C-9(13)], 46.63 [+ , 2 C, C-14(15)], 80.76 [C_{quart} , 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 126.26 (+, 2 C, Ar-C), 128.61 (+, Ar-C), 129.17 (+, 2 C, Ar-C), 131.69 [C_{quart} , Ar-C], 132.88 [C_{quart} , 2 C, C-2(7)], 170.39 [C_{quart} , 2 C, CO_2], 176.78 [C_{quart} , 2 C, C-10(12)]. – MS (70 eV), m/z (%): 507 (1) [M^+], 451 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 395 (100) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$], 377 (83) [$\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9$], 349 (18) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9$], 331 (1), 304 (9) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$], 279 (2), 202 (2), 175 (33) [$\text{CH}_2\text{CONPhCOCH}_2^+$], 131 (19) [$\text{M}^+ - \text{CHCONPhCOCH} - \text{HCO}_2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$], 91 (11), 57 (52) [C_4H_9^+], 41 (11). – $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{NO}_6$ (507.6): 507.2621 (korrekte HRMS).

*Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbon-säuredi-*tert*-butylester (21b) mit Fumarsäuredimethylester (101)*: Gemäß AAV 6 wurden 80 mg (0.24 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbon-säuredi-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 34 mg (0.24 mmol) Fumarsäuredimethylester (**101**) in 0.5 ml Dichlormethan für 23.5 h umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes zeigten, dass nur eine teilweise Aromatisierung des Diens **21b** zu **18b**, jedoch keine Diels-Alder-Reaktion stattgefunden hatte.

*Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (21b) mit Maleinsäuredimethylester (112):* Gemäß AAV 6 wurden 80 mg (0.24 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 34 mg (0.24 mmol) Maleinsäuredimethylester (**112**) in 1 ml Dichlormethan für 23.5 h umgesetzt. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes zeigten, dass nur eine teilweise Aromatisierung des Diens **21b** zu **18b** jedoch keine Diels-Alder-Reaktion stattgefunden hatte.

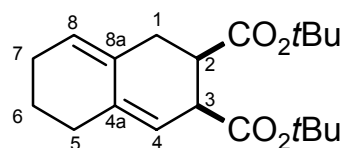
*Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (21b) mit Ethentetracarbonsäuretetraethylester (102d):* Gemäß AAV 6 wurden 80 mg (0.24 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 76 mg (0.24 mmol) Ethentetracarbonsäuretetraethylester (**102d**) in 0.5 ml Dichlormethan für 25 h umgesetzt. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rückstandes zeigten, dass keinerlei Reaktion stattgefunden hatte.

*Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (21b) mit 6,6-Dimethyl-4,8-dioxaspio[2.5]oct-1-en (107):* Gemäß AAV 6 wurden 100 mg (0.299 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 42 mg (0.30 mmol) 6,6-Dimethyl-4,8-dioxaspio[2.5]oct-1-en (**107**) in 0.5 ml Dichlormethan für 25 h umgesetzt. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rückstandes zeigten, dass keinerlei Umsatz stattgefunden hatte.

*Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (21b) mit Fumarsäuredinitril (113):* Gemäß AAV 6 wurden 80 mg (0.24 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 76 mg (0.24 mmol) Fumarsäuredinitril (**113**) in 0.5 ml Dichlormethan gelöst für 25 h umgesetzt. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rückstandes zeigten, dass größtenteils Zersetzung des Diens stattgefunden hatte.

*Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (21b) mit 2-Chloracrylnitril (106):* Gemäß AAV 6 wurden 100 mg (0.299 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 24 μ l (26 mg, 0.30 mmol) 2-Chloracrylnitril (**106**) in 0.5 ml Dichlormethan für 25 h umgesetzt. Danach erhielt man eine hochviskose Flüssigkeit, die auf Polymerisation des Reaktionsgemisches hindeutete.

*Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-cis-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (21b) mit Chloral (114):* Gemäß AAV 6 wurden 100 mg (0.299 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 29 μ l (44 mg, 0.30 mmol) wasserfreiem Chloral (**114**) in 1 ml Dichlormethan für 24 h umgesetzt. Eine Säulenchromatographie des Rückstandes an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 \times 20 cm, Pentan/Diethylether = 20 : 1) ergab 38 mg (38%) 1,2,3,5,6,7-Hexahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**115b**) (R_f = 0.35) als farbloses Öl,



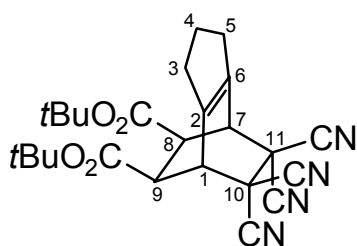
das nicht über einen längeren Zeitraum bei -15 °C gelagert werden konnte. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.41 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.43 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.62–1.69 (m, 2 H, 6-H), 2.10–2.12 (m, 2 H, 7-H), 2.25–2.27 (m, 2 H, 5-H), 2.51–2.55 (m, 1 H, 2-H), 2.75–2.77 (m, 2 H, 1-H), 3.36–3.38 (m, 1 H, 3-H), 5.53–5.59 [m, 2 H, 4(8)-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = 23.08 (–, C-6), 25.80 (–, C-7), 27.92 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.02 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.34 (–, C-5), 30.69 (–, C-1), 42.03 (+, C-2), 43.78 (+, C-3), 80.19 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 80.46 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 117.81 (+, C-4), 125.48 (+, C-8), 131.57 (C_{quart} , C-8a), 135.53 (C_{quart} , C-4a), 171.19 (C_{quart} , CO_2), 172.32 (C_{quart} , CO_2). – MS (70 eV), m/z (%): 334 (2) [M^+], 278 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 222 (10) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$], 177 (52) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$], 149 (4), 131 (16) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$], 115 (2), 104 (11), 91 (14), 83 (8), 74 (4) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}^+$], 57 (100) [C_4H_9^+], 41 (15).

Versuch der Diels-Alder Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**21b**) mit Chloral (**114**) unter $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Zusatz: Gemäß AAV 6 wurden 100 mg (0.299 mmol) 2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**21b**) zusammen mit 29 μl (44 mg, 0.30 mmol) wasserfreiem Chloral (**114**) und 31 mg (0.030 mmol) $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in 1 ml Dichlormethan 24 h umgesetzt. Eine Säulenchromatographie des Rückstandes an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 \times 20 cm, Pentan/Diethylether = 20 : 1) ergab 23 mg (23%) 1,2,3,5,6,7-Hexahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**115b**) ($R_f = 0.35$) als farbloses Öl.

2.6.1.3. 6π -Elektrocyclisierung und anschließende Diels-Alder-Reaktion als Eintopfreaktion von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur 6π -Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Eintopfreaktion von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen (AAV 7): In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurde das jeweilige (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrien (**22**, **23** oder **24**) und ein Äquivalent des entsprechenden Dienophils in 10 ml Decalin gelöst und für 10 min im Ultraschallbad durch Einleiten von Stickstoff entgast. Anschließend wurde das Gefäß fest verschlossen und die Lösung für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur stark gerührt. Die auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionsmischung wurde danach wie in den jeweiligen Versuchsvorschriften beschrieben aufgearbeitet.

10,10,11,11-Tetracyanotricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-2(6)-en-8,9-dicarbonsäure-*tert*-butylester

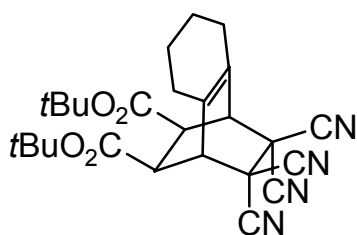


(**116b**): Nach AAV 7 wurden 176 mg (0.549 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2'-*tert*-Butoxycarbonyl]ethenyl}cyclopent-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**22b**) zusammen mit 70 mg (0.55 mmol) Tetracyanethylen (**104**) für 45 min bei 190 °C umgesetzt. Die entstandene Suspension wurde an 22 g Kieselgel (Säule:

1.5 \times 25 cm, Pentan/Diethylether = 5 : 1) chromatographiert. Man erhielt 66 mg (27%) **116b** ($R_f = 0.45$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 167–169 °C). – IR (KBr): $\nu = 2985 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2852 (C \equiv N), 2253, 1739 (C=O), 1725, 1473, 1457, 1394, 1371, 1352, 1331, 1297, 1259, 1232, 1217, 1146, 1113, 958, 842, 749. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.44$ [s, 18 H, C(CH₃)₃], 2.11 (m_c, 2 H, 4-H), 2.64 [m_c, 4 H, 3(5)-H], 3.42 [s, 2 H, 1(7)-H], 3.90 [s, 2 H, 8(9)-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 23.25$ (–, C-4), 27.91 [+ , 6 C,

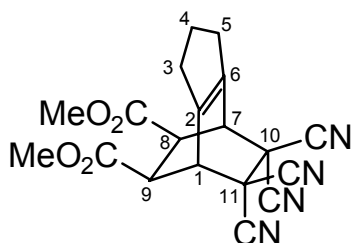
C(CH₃)₃, 34.36 [–, 2 C, C-3(5)], 42.10 [+ , 2 C, C-1(7)], 43.36 [C_{quart}, 2 C, C-10(11)], 44.01 [+ , 2 C, C-8(9)], 83.10 [C_{quart}, 2 C, C(CH₃)₃], 110.91 (C_{quart}, 4 C, CN), 141.13 [C_{quart}, 2 C, C-2(6)], 167.29 (C_{quart}, 2 C, CO₂). – MS (DCI, NH₃), *m/z* (%): 914 (6) [2 M + NH₄⁺], 483 (32) [M + NH₃ + NH₄⁺], 466 (100) [M + NH₄⁺]. – C₂₅H₂₈N₄O₄ (448.5): ber. C 66.95, H 6.29, N 12.49; gef. C 67.27, H 6.00, N 12.31.

11,11,12,12-Tetracyanotricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodec-2(7)-en-9,10-dicarbonsäuredi-tert-butylester (**105b**):



Nach AAV 7 wurden 201 mg (0.600 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-*tert*-Butoxycarbonyl-ethenyl]cyclohex-1'-enyl}-acrylsäure-*tert*-butylester (**23b**) zusammen mit 77 mg (0.60 mmol) Tetracyanethylen (**104**) für 45 min bei 190 °C umgesetzt. Die entstandene Suspension wurde an 53 g Kieselgel (Säule: 3 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 5 : 1) chromatographiert. Man erhielt 154 mg (55%) **105b**.

10,10,11,11-Tetracyanotricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-2(6)-en-8,9-dicarbonsäuredimethylester (**116a**):

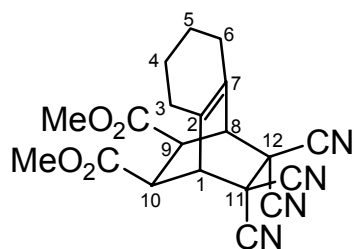


Nach AAV 7 wurden 200 mg (0.846 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonyl-ethenyl]cyclopent-1'-enyl}acrylsäuremethylester (**22a**) zusammen mit 108 mg (0.846 mmol) Tetracyanethylen (**104**) für 45 min bei 190 °C umgesetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und durch Säulenchromatographie an 31 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 35 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 3) gereinigt. Laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle war im Filtrat kein Produkt vorhanden. Man erhielt 214 mg (69%) **116a** (*R_f* = 0.45) als farblosen Feststoff (Schmp.: 187–189 °C).

– IR (KBr): ν = 2991 cm^{–1} (C–H), 2959, 2913, 2854, 2256 (C≡N), 1747 (C=O), 1668, 1443, 1373, 1354, 1328, 1276, 1227, 1202, 1156, 1105, 1039, 1020, 1007, 953, 943, 905, 837, 794, 633, 598. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.05–2.17 (m, 2 H, 4-H), 2.64–2.71 [m, 4 H, 3(5)-H], 3.63 [s, 2 H, 1(7)-H], 3.68 (s, 6 H, CH₃), 3.96 (s, 2 H, 8(9)-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 23.10 (–, C-4), 34.28 [–, 2 C, C-3(5)], 41.50 [+ , 2 C, C-1(7)], 43.17 [C_{quart}, 2 C, C-10(11)], 43.56 [+ , 2 C, C-8(9)], 52.79 (+, 2 C, CO₂CH₃), 110.71 (C_{quart}, 2 C, CN), 110.74 (C_{quart}, 2 C, CN), 141.40 [C_{quart}, 2 C, C-2(6)], 168.94 (C_{quart}, 2 C, CO₂). – MS (70 eV), *m/z* (%): 364 (3) [M⁺], 333 (44) [M⁺ –

OCH₃], 236 (37) [M⁺ – (CN)₂CC(CN)₂], 177 (72) [M⁺ – (CN)₂CC(CN)₂– CO₂CH₃], 176 (81) [M⁺ – (CN)₂CC(CN)₂– HCO₂CH₃], 165 (2), 145 (9), 117 (100) [M⁺ – (CN)₂CC(CN)₂– HCO₂CH₃ – CO₂CH₃], 113 (20), 105 (16), 91 (8), 77 (2), 59 (19) [CO₂CH₃⁺], 41 (2). – C₁₉H₁₆N₄O₄ (364.3): ber. C 62.63, H 4.43, N 15.38; gef. C 62.40, H 4.56, N 15.19.

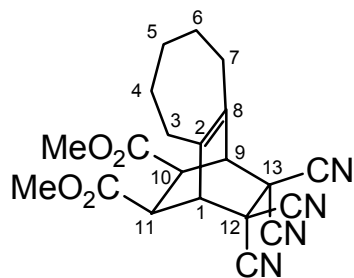
11,11,12,12-Tetracyanotricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodec-2(7)-en-9,10-dicarbon säuredimethylester



(105a): Nach AAV 7 wurden 200 mg (0.799 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäuremethylester (**23a**) zusammen mit 102 mg (0.799 mmol) Tetracyanethylen (**104**) für 45 min bei 190 °C umgesetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und durch Säulenchromatographie an 31 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 35 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 3) gereinigt. Laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle war im Filtrat kein Produkt vorhanden. Man erhielt 226 mg (75%) **105a** (*R_f* = 0.56) als farblosen Feststoff (Schmp.: 185–186 °C). – IR (KBr): $\nu = 2959 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2836, 2252 (C≡N), 1740 (C=O), 1437, 1349, 1297, 1258, 1224, 1198, 1167, 1131, 1102, 1043, 1006, 963, 908, 877, 817. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.71$ [m_c, 4 H, 4(5)-H], 2.28 [m_c, 4 H, 3(6)-H], 3.56 [s, 2 H, 1(8)-H*], 3.58 [s, 2 H, 9(10)-H*], 3.70 (s, 6 H, CH₃). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.64$ [–, 2 C, C-4(5)], 28.56 [–, 2 C, C-3(6)], 40.77 [+ , 2 C, C-1(8)], 42.61 [C_{quart}, 2 C, C-11(12)], 45.61 [+ , 2 C, C-9(10)], 52.66 (+, 2 C, CO₂CH₃), 110.67 (C_{quart}, 2 C, CN), 110.74 (C_{quart}, 2 C, CN), 135.20 [C_{quart}, 2 C, C-2(7)], 168.94 (C_{quart}, 2 C, CO₂).

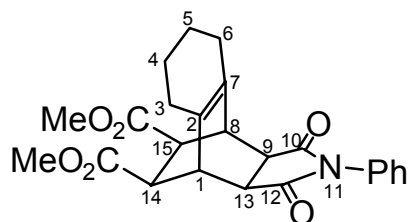
– MS (70 eV), *m/z* (%): 378 (6) [M⁺], 347 (32) [M⁺– OCH₃], 318 (1) [M⁺– HCO₂CH₃], 291 (7), 259 (2) [M⁺– HCO₂CH₃– CO₂CH₃], 250 (22) [M⁺– (CN)₂CC(CN)₂], 247 (3), 206 (4), 190 (92) [M⁺– (CN)₂CC(CN)₂– HCO₂CH₃], 166 (1), 159 (3), 131 (100) [M⁺– (CN)₂CC(CN)₂– HCO₂CH₃– CO₂CH₃], 113 (16), 105 (20), 91 (15), 77 (5), 59 (26) [CO₂CH₃⁺], 41 (3). – C₂₀H₁₈N₄O₄ (378.3): ber. C 63.49, H 4.79, N 14.81; gef. C 63.55, H 4.57, N 14.74.

12,12,13,13-Tetracyanotricyclo[7.2.2.0^{2,8}]tridec-2(8)-en-10,11-dicarbonsäuredimethylester



(117a): Nach AAV 7 wurden 110 mg (0.416 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]cyclohept-1'-enyl}acrylsäuremethylester (**24a**) zusammen mit 54 mg (0.42 mmol) Tetracyanethylen (**104**) für 45 min bei 195 °C umgesetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und durch Säulenchromatographie an 31 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 35 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 3) gereinigt. Laut dünn-schichtchromatographischer Kontrolle war im Filtrat kein Produkt vorhanden. Man erhielt 131 mg (80%) **117a** ($R_f = 0.49$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 193–194 °C). – IR (KBr): $\nu = 2930 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2857, 2257 (C≡N), 1740 (C=O), 1457, 1437, 1364, 1349, 1323, 1298, 1260, 1240, 1222, 1197, 1101, 1024, 1007, 966, 823, 806, 701, 668, 610. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.58\text{--}1.84$ [m, 6 H, 4(5,6)-H], [m_c, 4 H, 3(7)-H], 3.50 [s, 2 H, 1(9)-H], 3.64 [s, 2 H, 10(11)-H], 3.69 (s, 6 H, CH₃). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 25.48$ [–, 2 C, C-4(6)], 29.44 (–, C-5), 35.29 [–, 2 C, C-3(7)], 40.62 [+ , 2 C, C-1(9)], 42.47 [C_{quart}, 2 C, C-12(13)], 49.18 [+ , 2 C, C-10(11)], 52.75 (+, 2 C, CO₂CH₃), 110.76 (C_{quart}, 2 C, CN), 110.99 (C_{quart}, 2 C, CN), 138.43 [C_{quart}, 2 C, C-2(8)], 169.06 (C_{quart}, 2 C, CO₂). – MS (70 eV), m/z (%): 392 (4) [M⁺], 361 (24) [M⁺ – OCH₃], 332 (2) [M⁺ – HCO₂CH₃], 305 (2), 273 (3) [M⁺ – HCO₂CH₃ – CO₂CH₃], 264 (11) [M⁺ – (CN)₂CC(CN)₂], 232 (6), 204 (100) [M⁺ – (CN)₂CC(CN)₂ – HCO₂CH₃], 173 (3), 146 (10) [M⁺ – (CN)₂CC(CN)₂ – 2 CO₂CH₃], 145 (86) [M⁺ – (CN)₂CC(CN)₂ – HCO₂CH₃ – CO₂CH₃], 117 (10), 105 (16), 91 (11), 77 (3), 59 (17) [CO₂CH₃⁺], 41 (6). – C₂₁H₂₀N₄O₄ (392.4): ber. C 64.28, H 5.14, N 14.28; gef. C 64.00, H 5.25, N 14.03.

10,12-Dioxo-11-phenyl-11-azatetracyclo[6.5.2.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadec-2(7)-en-14,15-dicarbonsäuredimethylester (111a): Nach AAV 7 wurden 200 mg (0.799 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäuremethylester (**23a**) zusammen mit 138 mg (0.799 mmol) *N*-Phenylmaleinimid (**110**) für 45 min bei 190 °C umgesetzt. Die entstandene Suspension wurde an 140 g Kieselgel (Säule: 6 × 10 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 3) chromatographiert. Man erhielt 226 mg (75%) **111a** ($R_f = 0.31$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 138–140 °C). – IR (KBr): $\nu = 2953 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2919, 2855, 2833, 1760, 1740

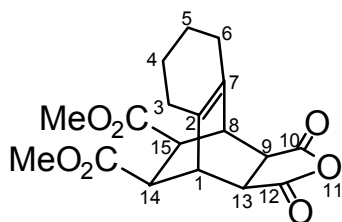


(C=O), 1718 (C=O), 1700, 1494, 1457, 1434, 1386, 1362, 1331, 1298, 1237, 1192, 1164, 1041, 755, 702, 622, 603. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.45–1.66 [m, 4 H, 4(5)-H], 1.89–2.18 [m, 4 H, 3(6)-H], 3.00 [s, 2 H, 1(8)-H], 3.08 [s, 2 H, 9(13)-H], 3.27 [s, 2 H, 14(15)-H], 7.12 (d, 3J = 6.7, 2 H, Ar-H), 7.31–7.46 (m, 3 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = 22.58 [–, 2 C, C-4(5)], 28.33 [–, 2 C, C-3(6)], 39.29 [+ , 2 C, C-1(8)], 43.82 [+ , 2 C, C-9(13)], 45.62 [+ , 2 C, C-14(15)], 51.70 (+, 2 C, CO_2CH_3), 126.10 (+, 2 C, Ar-C), 128.52 (+, Ar-C), 129.06 (+, 2 C, Ar-C), 131.53 (C_{quart} , Ar-C), 133.12 [C_{quart} , 2 C, C-2(7)], 171.84 (C_{quart} , 2 C, CO_2), 176.28 [C_{quart} , 2 C, C-10(12)]. – MS (70 eV), m/z (%): 423 (6) [M^+], 391 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$], 363 (59) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 331 (5) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$], 304 (21) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 303 (10) [$\text{M}^+ - 2 \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 254 (3), 218 (2), 217 (7) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CONPhCOCH}_2 - \text{OCH}_3$], 190 (10), 175 (71) [$\text{CH}_2\text{CONPhCOCH}_2^+$], 156 (9), 132 (18), 131 (44), 113 (28), 104 (17), 91 (20), 59 (10) [CO_2CH_3^+], 55 (1). – $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_6$ (423.5): ber. C 68.07, H 5.95, N 3.31; gef. C 67.81, H 5.72, N 3.26.

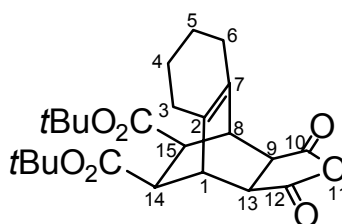
Versuch der 6π -Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Eintopfreaktion von (E)-3-{2'-[(E)-2''-tert-Butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-tert-butylester (23b) mit 6,6-Dimethyl-4,8-dioxaspio[2.5]oct-1-en (107): Nach AAV 7 wurden 200 mg (0.598 mmol) (E)-3-{2'-[(E)-2''-tert-Butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-tert-butylester (23b) zusammen mit 83 mg (0.60 mmol) 6,6-Dimethyl-4,8-dioxaspio[2.5]oct-1-en (107) für 45 min bei 190 °C umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde bei 50 °C i. Vak. (0.01 Torr) konzentriert. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des Rückstandes zeigten, dass lediglich eine Cyclisierung zum Dien 18b stattgefunden hatte.

Versuch der 6π -Elektrocyclisierungs-Diels-Alder-Eintopfreaktion von (E)-3-{2'-[(E)-2''-tert-Butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-tert-butylester (23b) mit Ethentetracarbonsäuretetramethylester (102a): Nach AAV 7 wurden 200 mg (0.598 mmol) (E)-3-{2'-[(E)-2''-tert-Butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-tert-butylester (23b) zusammen mit 156 mg (0.598 mmol) Ethentetracarbonsäuretetramethylester (102a) für 45 min bei 190 °C umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde bei 50 °C i. Vak. (0.01 Torr) konzentriert. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des Rückstandes zeigten, dass lediglich eine Cyclisierung zum Dien 18b stattgefunden hatte.

10,12-Dioxo-11-oxatetracyclo[6.5.2.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadec-2(7)-en-14,15-dicarbonsäuredimethylester (119a): Nach AAV 7 wurden 200 mg (0.799 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäuremethylester (**23a**) zusammen mit 78 mg (0.80 mmol) Maleinsäureanhydrid (**118**) für 30 min bei 210 °C umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionslösung für 2 d bei –15 °C gelagert. Dabei schieden sich am Glasrand farblose Kristalle ab. Das Lösungsmittel wurde nach Auftauen auf Raumtemp. vorsichtig abpipettiert. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß mit 15 ml Diethylether gespült und der Rückstand in 15 ml Essigester gelöst. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 90 mg (32%) sauberes **119a** als farblosen Feststoff (Schmp.: 165–168 °C). Auch die Decalin- und Diethylether-Fraktion wurden i. Vak. eingeengt und die Rückstände ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. In diesen Rückständen konnte kein Produkt **119a** detektiert werden. – IR (KBr): $\nu = 3002 \text{ cm}^{-1}$, 2952 (C–H), 2902, 2833, 1838 (C=O), 1781 (C=O), 1750 (C=O), 1731, 1433, 1370, 1320, 1239, 1206, 1131, 1081, 1033, 1000, 976, 945, 907, 845, 814, 752, 722, 696, 671, 627, 595. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.56$ [m_c, 4 H, 4(5)-H], 1.91–1.98 [m, 2 H, 3(6)-H], 2.12–2.19 [m, 2 H, 3(6)-H], 3.05 [s, 2 H, 1(8)-H], 3.19 [s, 2 H, 9(13)-H], 3.28 [s, 2 H, 14(15)-H], 3.63 (s, 6 H, OCH₃). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 22.32$ [–, 2 C, C-4(5)], 28.42 [–, 2 C, C-3(6)], 38.94 [+ , 2 C, C-1(8)], 44.58 [+ , 2 C, C-9(13)*], 45.12 [+ , 2 C, C-14(15)*], 51.96 (+, 2 C, CO₂CH₃), 134.15 [C_{quart}, 2 C, C-2(7)], 171.29 [C_{quart}, 2 C, C-10(12)*], 171.42 (C_{quart}, 2 C, CO₂*). – MS (70 eV), *m/z* (%): 348 (25) [M⁺], 316 (100) [M⁺ – CH₃OH], 288 (43) [M⁺ – HCO₂CH₃], 260 (27), 229 (4) [M⁺ – HCO₂CH₃ – CO₂CH₃], 214 (9), 189 (14), 145 (9) [CH₃CO₂CH₂CHCO₂CH₃⁺], 131 (19), 113 (22), 104 (9), 85 (2), 59 (4) [CO₂CH₃⁺].



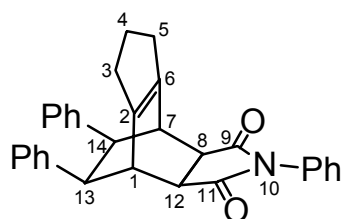
10,12-Dioxo-11-oxatetracyclo[6.5.2.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadec-2(7)-en-14,15-dicarbonsäuredi-tert-butylester (119b): Nach AAV 7 wurden 200 mg (0.598 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-tert-Butoxycarbonyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-tert-butylester (**23b**) zusammen mit 59 mg (0.60 mmol) Maleinsäureanhydrid (**118**) für 30 min bei 210 °C umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionslösung für 7 d bei –15 °C gelagert. Dabei schieden sich am Glasrand farblose



Kristalle ab. Das Lösungsmittel wurde nach Auftauen auf Raumtemp. vorsichtig abpipettiert. Anschließend wurde der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert. Man erhielt 50 mg (19%) **119b** als farblosen Feststoff. – IR (KBr): $\nu = 2937 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1866 (C=O), 1784 (C=O), 1734 (C=O), 1457, 1437, 1394, 1370, 1261, 1152, 1076, 948, 908, 845, 735.– $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.35\text{--}1.52$ [m, 4 H, 4(5)-H], 1.39 [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.85–1.94 [m, 2 H, 3(6)-H], 2.09–2.19 [m, 2 H, 3(6)-H], 2.86 [s, 2 H, 1(8)-H], 3.15 [s, 2 H, 9(13)-H], 3.17 [s, 2 H, 14(15)-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 22.31$ [–, 2 C, C-4(5)], 28.00 [+ , 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.52 [–, 2 C, C-3(6)], 39.27 [+ , 2 C, C-1(8)], 44.89 [+ , 2 C, C-9(13)*], 45.91 [+ , 2 C, C-14(15)*], 81.17 [C_{quart} , 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 133.76 [C_{quart} , 2 C, C-2(7)], 169.95 [C_{quart} , 2 C, C-10(12)*], 171.63 (C_{quart} , 2 C, CO_2^*). – MS (70 eV), m/z (%): 432 (1) [M^+], 320 (100) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$], 302 (96) [$\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9$], 274 (46) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9$], 246 (15), 228 (8), 203 (12), 156 (13), 131 (42), 104 (14), 91 (13), 78 (2), 57 (93) [C_4H_9^+], 41 (18).

Versuch der Umsetzung von 1,2-Distyrylcyclopenten (22c) mit Tetracyanethylen (104): Nach AAV 7 wurden 200 mg (0.734 mmol) 1,2-Distyrylcyclopenten (**22c**) zusammen mit 94 mg (0.73 mmol) Tetracyanethylen (**104**) für 20 min bei 190 °C umgesetzt. Die entstandene schwarze Suspension wurde bei 50 °C i. Vak. (0.01 Torr) konzentriert. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes ließen auf vollständige Zersetzung schließen.

9,11-Dioxo-10,13,14-triphenyl-10-azatetracyco[5.5.2.0^{2,6}.0^{8,12}]tetradec-2(6)-en (120c), Versuch I: Nach AAV 7 wurden 200 mg (0.734 mmol) 1,2-Distyrylcyclopenten (**22c**) zusammen mit 127 mg (0.734 mmol) *N*-Phenylmaleinimid (**110**) für 45 min bei 190 °C umgesetzt. Die Suspension wurde bei 50 °C i. Vak. (0.01 Torr) konzentriert. Säulenchromatographie des Rückstandes an 30 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 35 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) ergab Fraktion I: 103 mg (52%) eines gelblichen Öls ($R_f = 0.92$), welches aus einem Gemisch des Hexatriens **22c** und des 6π -Elektrocyclisierungsproduktes **20c** im Verhältnis 6 : 1 bestand.



Fraktion II: 78 mg (21%) **120c** ($R_f = 0.08$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 216–218 °C). – IR (KBr): $\nu = 3080 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 3059 (C–H), 3024, 2978 (C–H), 2947, 2913, 2847, 1774, 1716 (C=O), 1597, 1497, 1451, 1381, 1300, 1184, 1074, 1029, 793,

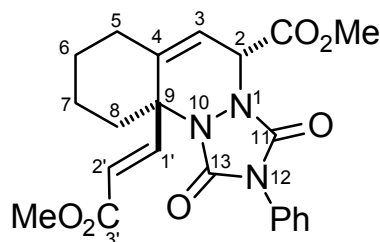
766, 754, 699, 691, 617, 560. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.01\text{--}2.16$ (m, 2 H, 4-H), 2.41–2.68 [m, 2 H, 3(5)-H], 3.42 (s, 2 H, 1(7)-H), 3.76 (s, 2 H, 13(14)-H*), 3.81 (s, 2 H, 8(12)-H*), 6.74–6.78 (m, 4 H, Ar-H), 6.96–7.01 (m, 6 H, Ar-H), 7.09–7.19 (m, 2 H, Ar-H), 7.35–7.51 (m, 3 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 23.44$ (–, C-4), 34.91 [–, 2 C, C-3(5)], 40.31 [+ , 2 C, C-1(7)], 46.37 [+ , 2 C, C-13(14)*], 49.80 [+ , 2 C, C-8(12)*], 125.51 (+, 2 C, Ar-C), 126.18 (+, 2 C, Ar-C), 127.30 (+, 4 C, Ar-C), 128.50 (+, Ar-C), 128.84 (+, 4 C, Ar-C), 129.13 (+, 2 C, Ar-C), 131.81 (C_{quart} , Ar-C), 140.90 (C_{quart} , 2 C, Ar-C), 141.63 [C_{quart} , 2 C, C-2(6)], 177.02 [C_{quart} , 2 C, C-9(11)]. – MS (70 eV), m/z (%): 445 (2) [M^+], 341 (2), 271 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CONPhCOCH}$], 270 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CONPhCOCH}_2$], 243 (2), 194 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CONPhCOCH} - \text{C}_6\text{H}_5$], 180 (100) [PhCHCHPh^+], 165 (7), 118 (7) [$\text{M}^+ - \text{CHCONPhCOCH} - 2 \text{C}_6\text{H}_5$], 91 (2), 55 (1). – $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ (445.6): ber. C 83.57, H 6.11, N 3.14; gef. C 83.71, H 6.11, N 3.24.

Versuch 2: Nach AAV 7 wurden 200 mg (0.734 mmol) 1,2-Distyrylcyclopenten (**22c**) zusammen mit 127 mg (0.734 mmol) *N*-Phenylmaleinimid (**110**) für 4 h bei 210 °C umgesetzt. Die Suspension wurde bei 50 °C i. Vak. (0.01 Torr) konzentriert. Säulenchromatographie des Rückstandes an 30 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 35 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1, später 1 : 1) lieferte 198 mg (61%) **120c** ($R_f = 0.08$ in Pentan/Diethylether = 3 : 1).

2.6.2. Diels-Alder-Reaktionen an (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene

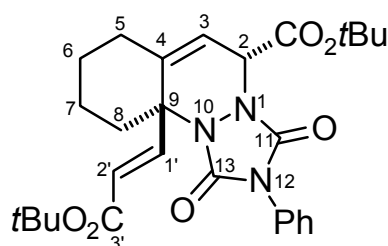
Versuch der Umsetzung von (E)-3-{2'-[(E)-2''-tert-Butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-tert-butylester (23b) mit N-Phenylmaleinimid (110): In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurden 80 mg (0.24 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-tert-Butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-tert-butylester (**23b**) zusammen mit 41 mg (0.24 mmol) *N*-Phenylmaleinimid (**110**) in 1 ml Benzol gelöst und für 14 h auf 130 °C erhitzt. Laut dünnschichtchromatographischer und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen hatte kein Umsatz stattgefunden.

(2*R**,9*S**)-9-[(*E*)-2'-Methoxycarbonylethenyl]-11,13-dioxo-12-phenyl-1,10,12-triaza-[8.3.0.0^{4,9}]tricyclotridec-3-en-2-carbonsäuremethylester (**121a**): Es wurden 100 mg



(0.400 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]-cyclohex-1'-enyl}acrylsäuremethylester (**23a**) und 70 mg (0.40 mmol) 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**99**) in 2 ml Dichlormethan bei Raumtemp. gerührt. Nach 2 d wurden weitere 70 mg (0.40 mmol) 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**99**) zugegeben. Nach insgesamt 7 d wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an 27 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 30 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 3) chromatographiert. Man erhielt 78 mg (46%) **121a** ($R_f = 0.44$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 163–165 °C). – IR (KBr): $\nu = 2956 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2945, 2849, 1778, 1754 (C=O), 1734, 1714 (C=O), 1648 (C=C), 1494, 1411, 1310, 1277, 1239, 1200, 1176, 1141, 1088, 1064, 977, 852, 776, 760, 741, 690, 644. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.39\text{--}1.49$ [m, 2 H, 6(7)-H], 1.80–1.92 [m, 3 H, 5(6,7)-H], 2.03–2.19 (m, 1 H, 8-H), 2.35–2.40 (m, 1 H, 8 H), 3.29–3.35 (m, 1 H, 5-H), 3.76 (s, 3 H, CH₃), 3.81 (s, 3 H, CH₃), 5.07 (dd, ⁵*J* = 2.7, ³*J* = 5.2 Hz, 1 H, 2-H), 5.90–5.99 [m, 2 H, 3(2')-H], 7.03 (d, ³*J* = 15.8 Hz, 1 H, 1'-H), 7.34–7.53 (m, 5 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.82$ (–, C-7), 26.62 (–, C-6), 32.19 (–, C-8), 36.09 (–, C-5), 51.88 (+, CH₃), 53.02 (+, CH₃), 55.21 (+, C-2), 63.74 (C_{quart}, C-9), 113.63 (+, C-3), 125.61 (+, C-2'), 125.82 (+, 2 C, Ar-C), 128.28 (+, Ar-C), 129.04 (+, 2 C, Ar-C), 130.90 (C_{quart}, Ar-C), 139.63 (C_{quart}, C-4), 143.41 (+, C-1'), 152.24 (C_{quart}, C-11*), 152.95 (C_{quart}, C-13*), 165.85 (C_{quart}, CO₂), 167.37 (C_{quart}, CO₂). – MS (70 eV), *m/z* (%): 425 (7) [M⁺], 394 (2) [M⁺ – OCH₃], 366 (100) [M⁺ – CO₂CH₃], 334 (3) [M⁺ – HCO₂CH₃ – OCH₃], 247 (2), 215 (4), 187 (7), 176 (4), 131 (6), 119 (9) [CONC₆H₅⁺], 91 (12) [NC₆H₅⁺], 77 (3) [C₆H₅⁺], 59 (7) [CO₂CH₃⁺], 41 (2).

(2*R**,9*S**)-9-[(*E*)-2'-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]-11,13-dioxo-12-phenyl-1,10,12-triaza-[8.3.0.0^{4,9}]tricyclotridec-3-en-2-carbonsäure-*tert*-butylester (**121b**): Es wurden 100 mg

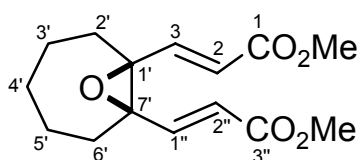


(0.299 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-*tert*-Butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylsäure-*tert*-butylester (**23b**) und 52 mg (0.30 mmol) 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**99**) in 2 ml Dichlormethan bei Raumtemp. gerührt. Nach 1 d wurden weitere 52 mg (0.30 mmol) 4-Phenyl-3*H*-

1,2,4-triazolin-3,5-dion (**99**) zugegeben. Nach insgesamt 3.5 d wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an 22 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 25 cm, Hexan/EtOAc = 3 : 1) chromatographiert. Man erhielt 73 mg (48%) **121b** ($R_f = 0.65$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 145–146 °C). – IR (KBr): $\nu = 3071 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 3003 (C–H), 2979 (C–H), 2944, 1874, 2853, 1783, 1715 (C=O), 1652 (C=C), 1507, 1460, 1419, 1369, 1299, 1276, 1252, 1146, 986, 946, 843, 769, 750, 730, 706, 688. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.33\text{--}1.62$ [m, 2 H, 6(7)-H], 1.45 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.47 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.70–1.91 [m, 3 H, 5(6,7)-H], 2.08–2.19 (m, 1 H, 8-H), 2.33–2.38 (m, 1 H, 8 H), 3.30–3.35 (m, 1H, 5-H), 4.94 (dd, $^5J = 2.7$, $^3J = 5.3$ Hz, 1 H, 2-H), 5.81–5.88 [m, 2 H, 3(2')-H], 6.92 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 1 H, 1'-H), 7.31–7.52 (m, 5 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 21.86$ (–, C-7), 26.95 (–, C-6), 27.95 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.01 [+ , 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.21 (–, C-8), 36.50 (–, C-5), 55.78 (+, C-2), 63.59 (C_{quart} , C-9), 81.15 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 83.48 [C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 114.09 (+, C-3), 125.58 (+, 2 C, Ar-C), 127.42 (+, C-2'), 128.02 (+, Ar-C), 128.96 (+, 2 C, Ar-C), 131.14 (C_{quart} , Ar-C), 139.29 (C_{quart} , C-4), 142.02 (+, C-1'), 152.04 (C_{quart} , C-11*), 152.85 (C_{quart} , C-13*), 164.71 (C_{quart} , CO_2), 165.91 (C_{quart} , CO_2). – MS (70 eV), m/z (%): 509 (7) [M^+], 408 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$], 380 (5), 352 (39) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$], 334 (4) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$], 233 (2), 177 (5), 159 (3), 131 (4), 91 (4) [NC_6H_5^+], 57 (31) [C_4H_9^+], 41 (5).

2.7. Epoxidierung von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen

(*E*)-3-{7'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonyl-ethenyl]-8'-oxabicyclo[5.1.0]oct-1'-yl}acrylsäuremethyl-ester (**30a**): Zu einer Suspension von 1.67 g (17.8 mmol) Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex in 15 ml Acetonitril wurde bei 0 °C innerhalb 5 min eine

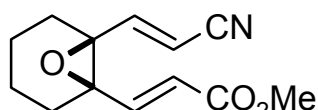


Lösung von 2.06 ml (3.11 g, 14.8 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid in 10 ml Acetonitril getropft. Die Suspension wurde weitere 45 min bei dieser Temperatur gerührt bis eine klare

Lösung entstanden war. Zu einer Suspension von 560 mg (2.12 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonyl-ethenyl]cyclohept-1'-enyl}acrylsäuremethyl-ester (**24a**) und 5.28 g (29.7 mmol) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 60 ml Dichlormethan wurde unter Rückfluss und starkem Rühren die frisch hergestellte Peroxytrifluoressigsäurelösung innerhalb 30 min getropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 30 min unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raum-

temp. mit 50 ml Dichlormethan verdünnt. Anschließend wurde sie mit 50 ml 10% Na₂SO₃-Lsg., 2 × 50 ml NaHCO₃-Lsg. und 50 ml NaCl-Lsg. gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an 50 g Kieselgel (Säule: 2.5 × 20 cm, Pentan/Essigester = 10 : 1) gereinigt. Man erhielt 398 mg (67%) **30a** (*R_f* = 0.37) als farbloses Öl. – IR (Film): ν = 2930 cm⁻¹ (C–H), 2855, 1736 (C=O), 1653 (C=C), 1436, 1308, 1193, 1170, 1040, 983 (*trans* HC=CH), 897, 864. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.42–1.49 (m, 2 H, 4'-H), 1.69–1.78 [m, 6 H, 2'(3',5',6')-H], 2.15–2.24 [m, 2 H, 2'(6')-H], 3.67 (s, 6 H, CH₃), 5.92 [d, ³*J* = 15.7 Hz, 2 H, 2(2'')-H], 6.77 [d, ³*J* = 15.7 Hz, 2 H, 3(1'')-H]. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 24.61 [–, 2 C, C-3'(5')], 31.02 [–, C-4'], 33.08 [–, 2 C, C-2'(6')], 51.56 (+, 2 C, CH₃), 68.39 [C_{quart}, 2 C, C-1'(7')], 122.43 [C_{quart}, 2 C, C-2(2'')], 144.60 [C_{quart}, 2 C, C-3(1'')], 166.12 (C_{quart}, 2 C, CO₂). – MS (70 eV), *m/z* (%): 280 (<1) [M⁺], 248 (5) [M⁺ – OCH₃], 221 (7) [M⁺ – CO₂CH₃], 216 (11) [M⁺ – 2 CH₃OH], 192 (1), 189 (14) [M⁺ – HCO₂CH₃ – OCH₃], 167 (8), 152 (10), 135 (15), 111 (100) [C₇H₁₁O⁺], 91 (11), 77 (7), 59 (18) [CO₂CH₃⁺], 41 (8). – C₁₅H₂₀O₅ (280.3): ber. C 64.27, H 7.19; gef. C 64.15, H 7.94.

(*E*)-3-{6'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]-7'-oxabicyclo[4.1.0]hept-1'-yl}acrylnitril (**29j**):



Zu einer Suspension von 5.09 g (54.1 mmol) Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex in 50 ml Acetonitril wurde bei 0 °C innerhalb 5 min eine Lösung von 6.28 ml (9.47 g, 45.1 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid in 25 ml Acetonitril getropft. Die Suspension wurde weitere 45 min bei dieser Temperatur gerührt bis eine klare Lösung entstanden war. Zu einer Suspension von 1.40 mg (6.44 mmol) (*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-enyl}acrylnitril (**23j**) und 16.1 g (90.2 mmol) Na₂HPO₄ · 2 H₂O in 190 ml Dichlormethan wurde unter Rückfluss und starkem Rühren die frisch hergestellte Peroxytrifluoressigsäurelösung innerhalb 30 min getropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 30 min unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemp. mit 380 ml Dichlormethan verdünnt. Anschließend wurde sie mit 250 ml 10% Na₂SO₃-Lsg., 2 × 250 ml NaHCO₃-Lsg. und 250 ml NaCl-Lsg. gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an 250 g Kieselgel (Säule: 5 × 25 cm, Pentan/Essigester = 5 : 1) gereinigt. Man erhielt Fraktion I: 645 mg (43%) des Epoxids **29j** (*R_f* = 0.48 in

Pentan/Diethylether = 2 : 1) als farbloses Öl, dessen spektroskopische Daten mit den Literaturwerten übereinstimmen.^[14]

Fraktion II: 406 mg (29%) des Ausgangsmaterials **23j** ($R_f = 0.35$ in Pentan/Diethylether = 2 : 1).

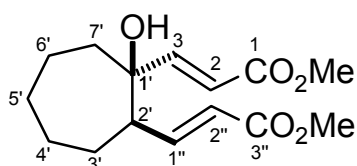
2.8. Epoxid-Öffnungen

2.8.1. Palladium-katalysierte reduktive Epoxid-Öffnungen der Epoxide zu Alkoholen

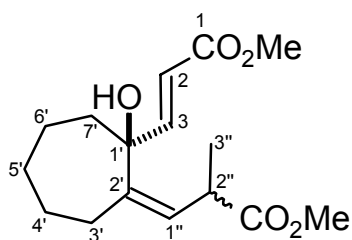
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Palladium-katalysierten, reduktiven Öffnung der Epoxide mit Ameisensäure (AAV 8): Zu einer Lösung von 26 mg (25 μmol , 5 mol% Pd) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ in 3 ml Dioxan gab man 10 μl (8.1 mg 40 μmol , 0.8 Äquiv. pro Pd) Tri-*n*-butylphosphan. Diese Lösung wurde nach 5 min mit einer Lösung von 0.28 ml (0.20 g, 2.0 mmol, 2 Äquiv.) Triethylamin und 0.19 ml (0.23 g, 5.0 mmol, 5 Äquiv.) Ameisensäure in 6 ml Dioxan versetzt. Nach weiteren 5 min wurde eine Lösung von 1.00 mmol des Epoxids **29j** oder **30a** in 6 ml Dioxan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für die angegebene Zeit bei Raumtemp. gerührt, wobei der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch und visuell verfolgt wurde: Die dunkelrote Lösung wurde zunächst heller, färbte sich dann grünlich und wurde schließlich wieder dunkler, wobei nach Ende der Reaktion schwarze Partikel ausfielen. Die Mischung wurde anschließend über Aktivkohle und Celite filtriert, der Rückstand mit 20 ml Diethylether gespült und das Filtrat auf je 30 ml NaHCO_3 -Lsg. und Diethylether gegeben. Die wässrige Phase wurde mit 20 ml Diethylether reextrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Man entfernte das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und reinigte den Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Palladium-katalysierten, reduktiven Öffnung der Epoxide mit Ammoniumformiat (AAV 9): Zu einer Lösung von 26 mg (25 μmol , 5 mol% Pd) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ und 10 mg (40 μmol , 0.8 Äquiv. pro Pd) Triphenylphosphan oder 10 μl (8.1 mg 40 μmol , 0.8 Äquiv. pro Pd) Tri-*n*-butylphosphan in 3 ml DMF oder Dioxan gab man nach 5 min 126 mg (2.00 mmol, 2 Äquiv.) Ammoniumformiat. Nach weiteren 5 min wurde eine Lösung von 1.00 mmol des Epoxids **29j** oder **30a** in 9 ml DMF oder Dioxan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für die angegebene Zeit bei Raumtemp. gerührt. Dabei wurde der Reaktionsverlauf gemäß AAV 8 verfolgt und das Reaktionsgemisch anschließend wie in AAV 8 beschrieben aufgearbeitet.

trans-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonylethenyl]cyclohept-1'-yl}acrylsäuremethylester (*trans*-**125a**), Variante A: Gemäß AAV 8 wurden 80 mg (0.29 mmol) (*E*)-3-{7'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]-8'-oxabicyclo[5.1.0]oct-1'-yl}acrylsäuremethylester (**30a**) für 4.5 h in insgesamt 5 ml Dioxan umgesetzt. Nach dieser Zeit war laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle noch kein vollständiger Umsatz erreicht, jedoch hatten sich in der Reaktionsmischung schwarze Partikel gebildet. Nach Säulenchromatographie an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 1) erhielt man Fraktion I: 17 mg (21%) des Ausgangsmaterials **30a** ($R_f = 0.53$).



Fraktion II: 14 mg (17%) des Alkohols *trans*-**125a** ($R_f = 0.22$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 63–65 °C). – IR (KBr): $\nu = 3452 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 2997 (C–H), 2951 (C–H), 2931, 2856, 1726 (C=O), 1695, 1655 (C=C), 1435, 1314, 1287, 1236, 1195, 1171, 1104 (CH–O), 1132, 994, 976 (*trans* HC=CH), 923, 903, 866, 846, 715. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.42\text{--}1.59$ [m, 4 H, 4'(5')-H], 1.68–1.93 [m, 7 H, 3'(6',7')-H, OH], 2.40 (t, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H, 2'-H), 3.70 (s, 3 H, CH_3), 3.73 (s, 3 H, CH_3), 5.74 (dd, $^4J = 0.9$, $^3J = 15.9$ Hz, 1 H, 2''-H), 5.96 (d, $^3J = 15.7$ Hz, 1 H, 2-H), 6.90 (dd, $^3J = 9.0$, $^3J = 15.9$ Hz, 1 H, 1''-H), 6.98 (d, $^3J = 15.7$ Hz, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 21.18$ (–, C-4'), 27.37 (–, C-5'*), 27.44 (–, C-3'*), 28.31 (–, C-6'*), 40.74 (–, C-7'), 51.15 (+, C-2'), 51.48 (+, CH_3), 51.60 (+, CH_3), 76.15 (C_{quart} , C-1'), 117.87 (+, C-2''), 121.52 (+, C-2), 149.41 (+, C-1''), 154.43 (+, C-3), 166.81 (C_{quart} , C-1*), 167.07 (C_{quart} , C-3'*). – MS (70 eV), m/z (%): 282 (<1) [M^+], 250 (21) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$], 232 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$], 222 (18) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 218 (39) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3\text{OH}$], 204 (12) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$], 200 (14), 190 (77) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{OCH}_3$], 173 (17), 145 (24) [$\text{M}^+ - 2 \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{OH}$], 120 (21), 113 (58), 111 (37), 95 (32), 81 (100), 79 (33), 59 (49) [CO_2CH_3^+], 55 (58), 41 (67). – $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (282.3): 282.1467 (korrekte HRMS).

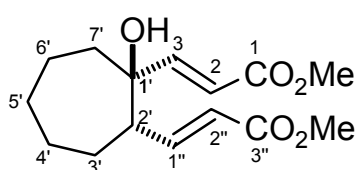


Fraktion III: 28 mg (35%) eines Gemisches ($R_f = 0.18$) aus dem Alkohol *trans*-**125a** und dem 1,4-Additionsprodukt (*E*)-3-[(1'-Hydroxy-2'-(2''-methoxycarbonylethylidene)cyclohept-1'-yl)]acrylsäuremethylester (**126**) im Verhältnis 61 : 39. **126**: – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3); mit Ausnahme der aliphatischen Signale, die mit den Signalen für *trans*-**125a** zusammenfallen, kann man die folgenden Signa-

le zuordnen: $\delta = 3.10$ (dd, $^4J = 0.9$, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, 2''-H), 3.67 (3 H, CH₃), 3.72 (s, 3 H, CH₃), 5.77 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 1 H, 1''-H), 6.06 (d, $^3J = 15.6$ Hz, 1 H, 2-H), 7.00 (d, $^3J = 15.6$ Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 22.95$ (–, C-4'), 27.16 (–, C-5'), 29.35 (–, C-3'), 30.45 (–, C-6'), 32.94 (–, C-7'), 40.45 (–, C-2''), 51.50 (+, CH₃), 51.93 (+, CH₃), 77.87 (C_{quart}, C-1'), 117.24 (+, C-1''), 119.33 (+, C-2), 147.17 (C_{quart}, C-2'), 152.73 (+, C-3), 167.44 (C_{quart}, C-1), 172.35 (C_{quart}, C-3'').

Variante B: Gemäß AAV 9 wurden 485 mg (1.73 mmol) (*E*)-3-{7'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonyl-ethenyl]-8'-oxabicyclo[5.1.0]oct-1'-yl}acrylsäuremethylester (**30a**) mit Triphenylphosphan als Ligand für 4 h in insgesamt 20 ml DMF umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an 50 g Kieselgel (Säule: 2.5 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 1) erhielt man 420 mg (86%) des Alkohols *trans*-**125a** ($R_f = 0.22$).

Variante C: Gemäß AAV 9 wurden 62 mg (0.22 mmol) (*E*)-3-{7'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonyl-ethenyl]-8'-oxabicyclo[5.1.0]oct-1'-yl}acrylsäuremethylester (**30a**) mit Tri-*n*-butylphosphan als Ligand für 1 d in insgesamt 4 ml Dioxan umgesetzt. Nach dieser Zeit war laut dünn-schichtchromatographischer Kontrolle noch kein vollständiger Umsatz erreicht, jedoch hatten sich in der Reaktionsmischung schwarze Partikel gebildet. Nach Säulenchromatographie an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 1) erhielt man Fraktion I: 21 mg (34%) des Ausgangsmaterials **30a** ($R_f = 0.53$).



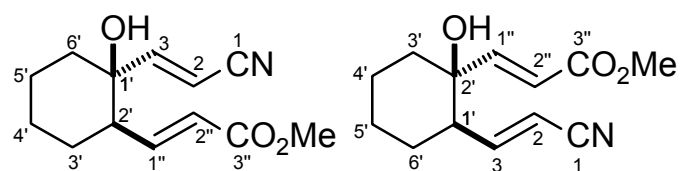
Fraktion II: 18 mg (29%) eines Gemisches ($R_f = 0.20$) aus *cis*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonyl-ethenyl]cyclohept-1'-yl}acrylsäuremethylester (*cis*-**125a**) und dem 1,4-Additionsprodukt **126** im Verhältnis 18 : 82. *cis*-**125a**:

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃); mit Ausnahme der aliphatischen Signale, die mit den Signalen für **126** zusammenfallen, kann man die folgenden Signale zuordnen: $\delta = 3.70$ (s, 3 H, CH₃), 3.73 (s, 3 H, CH₃), 5.82 (d, $^3J = 15.5$ Hz, 1 H, 2''-H), 6.04 (d, $^3J = 15.5$ Hz, 1 H, 2-H), 6.72 (dd, $^3J = 9.7$, $^3J = 15.5$ Hz, 1 H, 1''-H), 7.11 (d, $^3J = 15.5$ Hz, 1 H, 1-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 21.61$ (–, C-4'), 28.10 (–, C-5'*), 28.80 (–, C-3'*), 29.05 (–, C-6'*), 41.47 (–, C-7'), 51.59 (+, C-2'), 51.65 (+, CH₃), 51.52 (+, CH₃), 76.20

(C_{quart}, C-1'), 119.90 (+, C-2''), 122.20 (+, C-2), 148.91 (+, C-1''), 151.14 (+, C-3), 166.44 (C_{quart}, C-1*), 166.80 (C_{quart}, C-3'').

Variante D: Gemäß AAV 9 wurden 63 mg (0.22 mmol) (*E*)-3-{7'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonyl-ethenyl]-8'-oxabicyclo[5.1.0]oct-1'-yl}acrylsäuremethylester (**30a**) mit Tri-*n*-butylphosphan als Ligand für 2.5 h in insgesamt 5 ml DMF umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 1) erhielt man 50 mg (79%) des Alkohols *trans*-**125a** (*R_f* = 0.22).

trans-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonyl-ethenyl]cyclohex-1'-yl}acrylnitril (**127**) und *trans*-(*E*)-3-{2'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonyl-ethenyl]cyclohex-1'-yl}acrylnitril

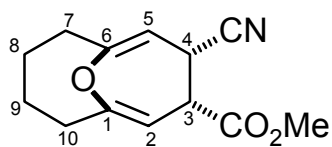


(**128**): Gemäß AAV 8 wurden 264 mg (1.13 mmol) (*E*)-3-{6'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonyl-ethenyl]-7'-oxabicyclo[4.1.0]hept-1'-yl}acrylnitril (**29j**) für

11 h in insgesamt 12 ml Dioxan umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an 27 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 30 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) erhielt man 143 mg (54%) eines Gemisches (*R_f* = 0.40 in Pentan/Diethylether = 2 : 1) aus den beiden Regioisomeren **127** und **128** im Verhältnis 67 : 33 als farbloses Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃); Signale, die dem Hauptprodukt **127** zugeordnet werden können, sind mit „#“ gekennzeichnet; Signale, die dem Minderisomer **128** zugeordnet werden können, sind mit „##“ markiert: δ = 1.25–2.32 (m), 3.69 (s, 3 H, CH₃)#, 3.72 (s, CH₃)##, 5.27 (d, ³*J* = 16.5 Hz, 1 H, 2-H)##, 5.64 (d, ³*J* = 16.2 Hz, 1 H, 2-H)#, 5.77 (d, ³*J* = 15.8 Hz, 1 H, 2''-H)#, 6.01 (d, ³*J* = 15.6 Hz, 1 H, 2''-H)##, 6.65 (d, ³*J* = 16.2 Hz, 1 H, 3-H)#, 6.66 (dd, ³*J* = 6.1, ³*J* = 16.5 Hz, 1 H, 3-H)##, 6.81 (dd, ³*J* = 8.1, ³*J* = 15.8 Hz, 1 H, 1''-H)#, 6.83 (d, ³*J* = 15.6 Hz, 1 H, 1''-H)##. – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT); Signale, die dem Hauptprodukt **127** zugeordnet werden können, sind mit „#“ gekennzeichnet; Signale, die dem Minderisomer **128** zugeordnet werden können, sind mit „##“ markiert: δ = 20.12 (–, C-5')##, 20.17 (–, C-4')#, 24.48 (–, 2 C), 26.01 (–, C-6')##, 26.24 (–, C-3')#, 36.88 (–, C-6')#, 37.23 (–, C-3')##, 47.21 (+, C-2')#, 48.36 (+, C-1')##, 51.53 (+, CH₃)#, 51.66 (+, CH₃)##, 72.93 (C_{quart}, C-2')##, 73.62 (C_{quart}, C-1')#, 98.57 (+, C-2'')#, 100.65 (+, C-2)##, 117.34 (C_{quart}, CN), 117.38 (C_{quart}, CN), 119.44 (+, C-2'')##, 122.43 (+,

C-2)[#], 148.13 (+, C-1'')[#], 153.60 (+, C-3)^{##}, 155.96 (+, C-1'')^{##}, 160.35 (+, C-3)[#], 166.68 (C_{quart}, CO₂)[#], 166.90 (C_{quart}, CO₂)^{##}.

4-Cyano-11-oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien-3-carbonsäuremethylester (31j): Gemäß



AAV 9 wurden 75 mg (0.32 mmol) (*E*)-3-{6'-[(*E*)-2''-Methoxy-carbonylethenyl]-7'-oxabicyclo[4.1.0]hept-1'-yl}acrylnitril (**29j**) mit Tri-*n*-butylphosphan für 2 d in insgesamt 4 ml Dioxan umgesetzt. Nach dieser Zeit war laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle kaum Umsatz zu dem erwarteten Alkohol erreicht, stattdessen hatte sich ein neuer Spot einer unpolareren Substanz ausgebildet. Außerdem waren in der Reaktionsmischung schwarze Partikel ausgefallen. Nach Säulenchromatographie an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 10 : 1) erhielt man 38 mg (50%) **31j** (*R_f* = 0.75 in Pentan/Diethylether = 3 : 1) als farbloses Öl.).

– IR (Film): $\nu = 2933 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2857, 2242 (C≡N), 1747 (C=O), 1679 (C=C), 1434, 1331, 1275, 1203, 1144, 1064, 1036, 977, 871, 819, 732. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.52\text{--}1.93$ [m, 4 H, 8(9)-H], 2.17–2.46 [m, 4 H, 7(10)-H], 3.79 (s, 3 H, CH₃), 4.15 (m_c, 1 H, 3-H*), 4.32 (m_c, 1 H, 4-H*), 4.84 (m_c, 1 H, 2-H**), 5.78 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 1 H, 5-H**). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 24.97$ (–, C-8*), 25.26 (–, C-9*), 30.34 (+, C-4), 32.83 [–, 2 C, C-7(10)], 42.19 (+, C-3), 52.61 (+, CH₃), 106.26 (+, C-2**), 107.47 (+, C-5**), 118.93 (C_{quart}, CN), 162.05 (C_{quart}, C-1***), 164.65 (C_{quart}, C-6***), 170.83 (C_{quart}, CO₂). – MS (70 eV), *m/z* (%): 233 (18) [M⁺], 218 (1) [M⁺ – CH₃], 201 (5) [M⁺ – CH₃OH], 178 (2), 174 (37) [M⁺ – CO₂CH₃], 153 (6), 137 (8), 119 (12), 111 (100), 104 (21), 91 (14), 77 (14), 59 (14) [CO₂CH₃⁺], 41 (16). – C₁₃H₁₅NO₃ (233.3): 233.1052 (korrekte HRMS).

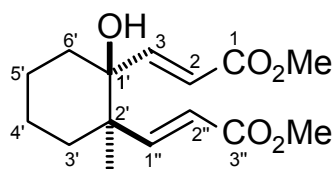
2.8.2. Methylierende Epoxid-Öffnungen

2.8.2.1. Methylierende Öffnung von Di(alkoxycarbonylethenyl)-substituierten Epoxiden

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur methylierenden Öffnung von Di(alkoxycarbonylethenyl)-substituierten Epoxiden (AAV 10): Man löste 1.00 mmol des Epoxids **28a**, **29a**, **29b** oder **30a** in 15 ml 1,2-Dichlorethan und gab 108 μl (108 mg, 6.00 mmol) Wasser hinzu. Die Lösung wurde auf –35 °C abgekühlt. Dann tropfte man schnell unter Rühren 5.00 ml (10.0 mmol) Trimethylaluminium (2 M in Hexan) zu. Man ließ die Lösung innerhalb 3 h auf Raumtemp. auftauen

und verdünnte sie dann mit 20 ml Dichlormethan. Anschließend wurden 3 g Natriumfluorid und vorsichtig 1 ml Wasser zugesetzt. Man ließ 30 min rühren, filtrierte vom Feststoff ab, wusch diesen mit 30 ml Dichlormethan und entfernte das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak.. Schließlich wurde das Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

trans-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonyl-ethenyl]-2'-methylcyclohex-1'-yl}acrylsäuremethylester (**131a**): Gemäß AAV 10 wurden 300 mg (1.13 mmol) (*E*)-3-{6'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonyl-ethenyl]-7'-oxabicyclo[4.1.0]hept-1'-yl}acrylsäuremethylester (**29a**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an 31 g Kieselgel (Säule: 2 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 1) ergab Fraktion I: 50 mg (16%) des Ausgangsmaterials **29a** ($R_f = 0.63$).

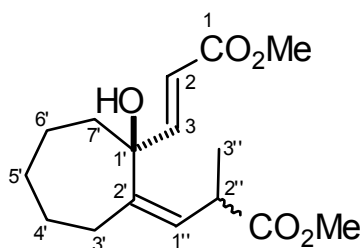


Fraktion II: 166 mg (52%) des Alkohols **131a** ($R_f = 0.43$) als

farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 3494 \text{ cm}^{-1}$ (O–H), 2949 (C–H), 2865, 1724 (C=O), 1653 (C=C), 1457, 1437, 1379, 1312, 1174, 1116, 989, 926, 867, 821, 800, 736, 668, 620. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12$ (s, 3 H, CH_3), 1.35–1.94 [m, 8 H, 3'(4',5',6')-H], 1.69 (s, 1 H, OH), 3.72 (s, 3 H, CO_2CH_3), 3.73 (s, 3 H, CO_2CH_3), 5.81 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 1 H, 2''-H), 6.06 (d, $^3J = 15.6$ Hz, 1 H, 2-H), 7.13 (d, $^3J = 15.6$ Hz, 1 H, 3-H), 7.16 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 1 H, 1''-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 20.64$ (–, C-4'), 20.96 (–, C-5'), 21.29 (+, CH_3), 32.86 (–, C-3'), 34.04 (–, C-6'), 43.70 (C_{quart} , C-2'), 51.56 (+, CO_2CH_3), 51.64 (+, CO_2CH_3), 75.53 (C_{quart} , C-1'), 120.27 (+, C-2''), 120.42 (+, C-2), 151.35 (+, C-1''), 154.16 (+, C-3), 166.94 (+, CO_2CH_3), 167.08 (+, CO_2CH_3). – MS (70 eV), m/z (%): 282 (7) [M^+], 250 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$], 222 (5) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 218 (15) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3\text{OH}$], 204 (6) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$], 190 (16) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$], 173 (7) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$], 145 (19) [$\text{M}^+ - 2 \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{OH}$], 135 (6), 122 (15) [$\text{M}^+ - \text{CCHCO}_2\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$], 109 (27), 95 (22) [$\text{M}^+ - 2 \text{CHCHCO}_2\text{CH}_3 - \text{OH}$], 84 (32) [$\text{CCHCO}_2\text{CH}_3^+$], 67 (10), 41 (7). – $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (282.3): ber. C 63.81, H 7.85; gef. C 63.52, H 7.65; 282.1467 (korrekte HRMS).

(*E*)-3-[1'-Hydroxy-2'-(2''-methoxycarbonylpropyliden)cycloheptyl]acrylsäuremethylester

(**132a**): Gemäß AAV 10 wurden 61 mg (0.22 mmol) (*E*)-3-{7'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]-8'-oxabicyclo[5.1.0]oct-1'-yl}acrylsäuremethylester (**30a**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an 8 g Kieselgel (Säule: 1 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 1) ergab Fraktion I: 7 mg (11%) des Ausgangsmaterials **30a** ($R_f = 0.57$).



Fraktion II: 14 mg (22%) eines Gemisches ($R_f = 0.33$) aus zwei Diastereomeren des Alkohols **132a** im Verhältnis 2 : 1 als farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3); Signale, die dem Hauptprodukt zugeordnet werden können, sind mit „#“ gekennzeichnet; Signale, die dem Minderisomer zugeordnet werden können, sind mit „##“ markiert:

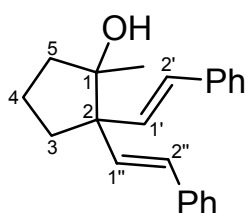
$\delta = 1.22$ (d, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, CH_3)#, 1.25 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 3 H, CH_3)##, 1.38 – 2.01 (m), 2.36 – 2.55 (m), 3.66 (s, 3 H, CO_2CH_3)##, 3.67 (s, 3 H, CO_2CH_3)#, 3.73 (s, 3 H, CO_2CH_3)##, 3.74 (s, 3 H, CO_2CH_3)#, 5.56 (d, $^3J = 9.9$ Hz, 1 H, 1''-H)##, 5.61 (d, $^3J = 9.8$ Hz, 1 H, 1''-H)#, 6.03 (d, $^3J = 15.6$ Hz, 1 H, 2-H)##, 6.05 (d, $^3J = 15.6$ Hz, 1 H, 2-H)#, 6.99 (d, $^3J = 15.6$ Hz, 1 H, 3-H)#, (d, $^3J = 15.6$ Hz, 1 H, 3-H)##. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT); Signale, die dem Hauptprodukt zugeordnet werden können, sind mit „#“ gekennzeichnet; Signale, die dem Minderisomer zugeordnet werden können, sind mit „##“ markiert: $\delta = 18.13$ (+, C-3'')##, 18.20 (+, C-3'')#, 22.98 (–, 2 C, C-4'), 27.06 (–, C-5'*)##, 27.14 (–, C-5'*)#, 29.90 (–, C-3'*)##, 29.94 (–, C-3'*)#, 30.34 (–, C-6'*)##, 30.43 (–, C-6'*)#, 38.44 (+, C-2'')#, 38.47 (+, C-2'')##, 40.48 (–, C-7'')##, 40.58 (–, C-7'')#, 51.61 (+, 2 C, CO_2CH_3), 51.93 (+, CO_2CH_3)##, 51.98 (+, CO_2CH_3)#, 77.79 (C_{quart} , C-1'')#, 77.86 (C_{quart} , C-1'')##, 117.09 (+, C-1'')#, 117.59 (+, C-1'')##, 126.93 (+, C-2'')##, 127.06 (+, C-2'')#, 145.48 (C_{quart} , C-2'')##, 145.82 (C_{quart} , C-2'')#, 152.70 (+, C-3'')##, 152.81 (+, C-3'')#, 167.38 (C_{quart} , C-1'')##, 167.50 (C_{quart} , C-1'')#, 175.08 (C_{quart} , CO_2)##, 175.47 (C_{quart} , CO_2)#. – MS (70 eV), m/z (%): 296 (4) [M^+], 278 (9) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 264 (54) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$], 232 (36) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3\text{OH}$], 177 (81) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 149 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3 - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 121 (45), 69 (26), 55 (34).

Versuch zur methylierenden Epoxid-Öffnung von (*E*)-3-{5'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]-6'-oxabicyclo[3.1.0]hex-1'-yl}acrylsäuremethylester (**28a**): Gemäß AAV 10 wurden 100 mg (0.396 mmol) (*E*)-3-{5'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]-6'-oxabicyclo[3.1.0]hex-1'-yl}-acrylsäuremethylester (**28a**) zur Reaktion gebracht. Laut ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen des Rohproduktes hatte sich ein komplexes Produktgemisch gebildet, das nicht weiter analysiert wurde.

Versuch zur methylierenden Epoxid-Öffnung von (*E*)-3-{6'-[(*E*)-2''-tert-Butoxycarbonylethenyl]-7'-oxabicyclo[4.1.0]hept-1'-yl}acrylsäure-tert-butylester (**29b**): Gemäß AAV 10 wurden 120 mg (0.342 mmol) (*E*)-3-{6'-[(*E*)-2''-tert-Butoxycarbonylethenyl]-7'-oxabicyclo[4.1.0]hept-1'-yl}acrylsäure-tert-butylester (**29b**) zur Reaktion gebracht. Laut ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen des Rohproduktes hatte lediglich Zersetzung stattgefunden.

2.8.2.2. Methylierende Epoxid-Öffnung von (*E,E*)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan

Umsetzung mit Trimethylaluminium: Es wurden 100 mg (0.347 mmol) (*E,E*)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**28c**) in 20 ml 1,2-Dichlorethan gelöst. Man tropfte 0.86 ml (1.7 mmol, 5.0 Äquiv.) Trimethylaluminium (2 M in Hexan) zu und rührte für 2 h unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung mit 20 ml Dichlormethan verdünnt. Man setzte 1 g Natriumfluorid und vorsichtig 0.3 ml Wasser zu und ließ für 30 min rühren. Dann wurde vom Feststoff abfiltriert, dieser mit 30 ml Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. entfernt. Säulenchromatographie an 13 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) ergab 99 mg (94%) 1-Methyl-(*E,E*)-

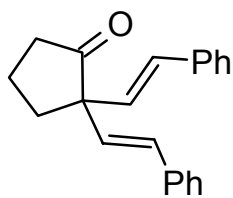


2,2-distyrylcyclopentanol (**134**) ($R_f = 0.31$) als farbloses Öl. – IR (Film) = 3567 cm^{-1} (O–H), 3461 (O–H), 3081 (C–H), 3058 (C–H), 3027 (C–H), 2965 (C–H), 2873 (C–H), 1640, 1599 (C=C), 1576, 1494, 1448, 1377, 1341, 1299, 1207, 1124, 1072, 1028, 970 (*trans* HC=CH), 734, 908, 842, 747, 694. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s,

3 H, CH_3), 1.79 (s, 1 H, OH), 1.93–2.06 [m, 5 H, 3(4,5)-H], 2.38–2.47 (m, 1 H, 5-H), 6.46 (d, $^3J = 22.2$ Hz, 1 H, 1'-H), 6.53 (d, $^3J = 22.2$ Hz, 1 H, 2'-H), 6.63 [s, 2 H, 1''(2'')-H], 7.28–7.53 (m, 10 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 19.45$ (–, C-4), 23.45 (+, CH_3), 32.74 (–, C-3), 38.19 (–, C-5), 57.84 (C_{quart} , C-2), 83.20 (C_{quart} , C-1), 126.28 (+, 2 C, Ar-C), 126.39 (+, 2 C, Ar-C), 127.34 (+, Ar-C), 127.55 (+, Ar-C), 128.65 (+, 2 C, Ar-C),

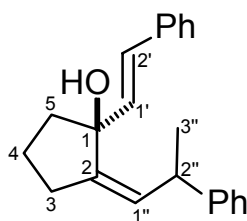
128.67 (+, 2 C, Ar-C), 128.90 (+, C-1'*), 131.25 (+, C-1''*), 131.97 (+, C-2''*), 133.84 (+, C-2'*), 137.33 (C_{quart}, Ar-C), 137.66 (C_{quart}, Ar-C). – ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 1.23 (s, 3 H, CH₃), 1.71–1.96 [m, 5 H, 3(4,5)-H], 2.34–2.46 (m, 1 H, 5-H), 6.44 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, 2'-H*), 6.55 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, 1'-H*), 6.60 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H, 2''-H**), 6.71 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H, 1''-H**). – MS (70 eV), *m/z* (%): 304 (11) [M⁺], 286 (10) [M⁺ – H₂O], 271 (3) [M⁺ – H₂O – CH₃], 246 (6), 231 (8), 219 (100), 195 (9) [M⁺ – CH₂C₆H₅ – H₂O], 191 (3), 168 (9) [M⁺ – CHCH₂C₆H₅ – CH₃OH], 141 (20), 115 (15), 91 (56) [CH₂C₆H₅⁺], 85 (9), 71 (5), 43 (13). – C₂₂H₂₄O (304.4): 304.1827 (korrekte HRMS).

Umsetzung mit Trimethylaluminium und zusätzlich Triphenylarsan: Es wurden 100 mg (0.347 mmol) (*E,E*)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**28c**) und 5.3 mg (17 μmol, 5 mol%) Triphenylarsan in 5 ml Toluol gelöst. Man tropfte 0.34 ml (0.69 mmol, 2.0 Äquiv.) Trimethylaluminium (2 M in Hexan) zu und rührte für 23 h bei Raumtemp.. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 20 ml Dichlormethan verdünnt. Man setzte 1 g Natriumfluorid und vorsichtig 0.3 ml Wasser zu und ließ für 30 min rühren. Dann wurde vom Feststoff abfiltriert, dieser mit 30 ml Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. entfernt. Säulenchromatographie an 13 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) ergab Fraktion I: 20 mg (20%) 2,2-(*E,E*)-Distyrylcyclopentanon (**26c**) (*R_f* = 0.58), dessen analytischen Daten mit den Literaturangaben übereinstimmten.^[14]



Fraktion II: 57 mg (54%) **134** (*R_f* = 0.31).

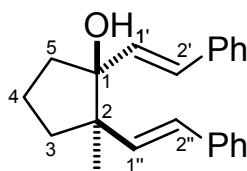
Umsetzung mit Methyllithium: Es wurden 100 mg (0.347 mmol) (*E,E*)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**28c**) in 20 ml Diethylether gelöst. Man tropfte 2.0 ml (3.0 mmol, 8.6 Äquiv.) Methyllithium (1.5 M in Diethylether) hinzu und rührte 20 h unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung mit 20 ml Diethylether verdünnt und tropfenweise Wasser zugegeben. Anschließend wurde mit 10 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an 13 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) chromatographiert. Man erhielt Fraktion I: 30 mg (32%) des Hexatriens **22c** (*R_f* = 0.88).



Fraktion II: 26 mg (25%) 2-(2''-Phenylpropyliden)-(E)-1-styrylcyclopentanol (**135**) ($R_f = 0.33$) als farbloses Öl. – IR (Film) = 3420 cm^{-1} (O-H), 3081 (C-H) , 3059 (C-H) , 3025 (C-H) , 2961 (C-H) , 2870 , 1700 , 1600 (C=C) , 1493 , 1448 , 1373 , 1302 , 1268 , 1179 , 1058 , 1020 , 971 (*trans* HC=CH), 908 , 747 , 700 . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.34$ (d, $^3J = 7.0\text{ Hz}$, 3 H, 3''-H), 1.63 (s, 1 H, OH), $1.68\text{--}1.99$ [m, 4 H, 3(4)-H], $2.23\text{--}2.36$ (m, 1 H, 5-H), $2.61\text{--}2.71$ (m, 1 H, 5-H), 3.57 (quin, $^3J = 7.0\text{ Hz}$, 1 H, 2''-H), 5.64 (td, $^4J = 2.5$, $^3J = 9.2\text{ Hz}$, 1 H, 1''-H), 6.23 (d, $^3J = 15.9\text{ Hz}$, 1 H, 2'-H), 6.69 (d, $^3J = 15.9\text{ Hz}$, 1 H, 1'-H), $7.18\text{--}7.38$ (m, 10 H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 22.08$ (–, C-4), 22.30 (+, C-3''), 28.04 (–, C-3), 39.74 (+, C-2''), 41.41 (–, C-5), 81.66 (C_{quart} , C-1), 125.94 (+, Ar-C*), 126.44 (+, 2 C, Ar-C), 126.87 (+, 2 C, Ar-C), 127.28 (+, Ar-C*), 128.22 (+, C-1'*), 128.42 (+, 2 C, Ar-C), 128.49 (+, 2 C, Ar-C), 129.60 (+, C-2'*), 134.07 (+, C-1''*), 136.91 (C_{quart} , C-2), 146.23 (C_{quart} , Ar-C), 146.88 (C_{quart} , Ar-C). – MS (70 eV), m/z (%): 304 (11) [M^+], 286 (37) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 271 (22) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$], 215 (5), 213 (13) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$], 200 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$], 181 (29) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CHC}_6\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}$], 167 (12) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CHC}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3\text{OH}$], 155 (7), 128 (12), 105 (59) [$\text{CH}_3\text{CHC}_6\text{H}_5^+$], 91 (45) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$], 77 (10) [C_6H_5^+]. – $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}$ (304.4): 304.1827 (korrekte HRMS).

Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid: Man löste 100 mg (0.347 mmol) (*E,E*)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**28c**) in 20 ml Diethylether und tropfte 0.35 ml (1.0 mmol, 3.0 Äquiv.) Methylmagnesiumbromid (3.0 M in Diethylether) hinzu. Nach 10 min wurde mit 20 ml Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde mit 20 ml Diethylether extrahiert. Man trocknete die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Säulenchromatographie an 22 g Kieselgel (Säule: $1.5 \times 25\text{ cm}$, Pentan/Diethylether = 3 : 1) ergab Fraktion I: 19 mg (18%) *trans*-2-Methyl-(*E,E*)-1,2-



distyrylcyclopentan-1-ol (**133**) ($R_f = 0.51$) als farbloses Öl. – IR (Film) = 3463 cm^{-1} (O-H), 3081 (C-H) , 3059 (C-H) , 3026 (C-H) , 2961 (C-H) , 2873 , 1707 , 1599 (C=C) , 1496 , 1448 , 1373 , 270 , 1204 , 1168 ,

1071 , 1029 , 971 (*trans* HC=CH), 910 , 826 , 749 , 693 . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.21$ (s, 3 H, CH_3), 1.54 (s, 1 H, OH), $1.78\text{--}2.03$ (m, 5 H, 3(4,5)-H), $2.14\text{--}2.21$ (m, 1 H, 5-H), 6.27 (d, $^3J = 16.2\text{ Hz}$, 1 H, 2''-H), 6.38 (d, $^3J = 16.1\text{ Hz}$, 1 H, 2'-H), 6.42 (d,

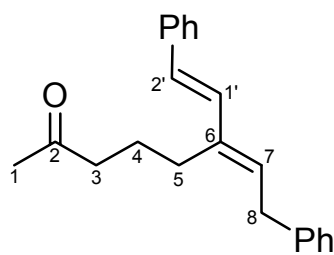
$^3J = 16.2$ Hz, 1 H, 1''-H), 6.70 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 1 H, 1'-H), 7.20–7.39 (m, 10 H, Ar-H). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 18.83$ (+, CH_3), 19.96 (–, C-4), 36.02 (–, C-3), 38.32 (–, C-5), 52.64 (C_{quart} , C-2), 84.98 (C_{quart} , C-1), 126.14 (+, 2 C, Ar-C), 126.41 (+, 2 C, Ar-C), 127.06 (+, Ar-C), 127.35 (+, Ar-C), 127.44 (+, C-2''), 128.54 (+, 4 C, Ar-C), 128.89 (+, C-2'), 132.96 (+, C-1''), 136.18 (+, C-1'), 137.01 (C_{quart} , Ar-C), 137.74 (C_{quart} , Ar-C). – MS (70 eV), m/z (%): 304 (67) [M^+], 288 (8), 232 (2), 226 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$], 213 (57) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$], 200 (27), 195 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3\text{OH}$], 171 (6), 159 (100), 146 (88), 131 (65) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_6\text{H}_6 - \text{OH}$], 129 (45), 103 (21) [$\text{CHCHC}_6\text{H}_5^+$], 91 (37) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$], 77 (14) [C_6H_5^+], 55 (4), 43 (5). – $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}$ (304.4): 304.1827 (korrekte HRMS).

Fraktion II: 40 mg (38%) des umgelagerten Produktes **134** ($R_f = 0.38$).

Umsetzung mit Methylmagnesiumchlorid: Man löste 100 mg (0.347 mmol) (*E,E*)-1,5-Distyryl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**28c**) in 20 ml Diethylether, tropfte 0.35 ml (1.0 mmol, 3.0 Äquiv.) Methylmagnesiumchlorid (3.0 M in THF) hinzu und rührte 30 min unter Rückfluss. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. hydrolysierte man mit 20 ml Wasser. Die wässrige Phase wurde mit 20 ml Diethylether extrahiert. Man trocknete die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Säulenchromatographie an 18g Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) ergab Fraktion I: 23 mg (22%) des *trans*-Alkohols (**133**) ($R_f = 0.55$).

Fraktion II: 45 mg (43%) eines Gemisches ($R_f = 0.40$) aus dem umgelagerten Produkt **134** und dem 1,4-Additionsprodukt **135** im Verhältnis 25 : 75.

Umsetzung von 1-Methyl-(E,E)-2,2-distyrylcyclopentanol unter den Bedingungen der Anionischen Oxy-Cope-Umlagerung, Variante A: 8-Phenyl-(E)-6-styryloct-(E)-6-en-2-on

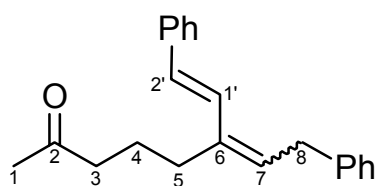


[(*E,E*)-**141**]: Bei -78 °C wurden zu einer Lösung von 45 mg (0.15 mmol) 1-Methyl-(*E,E*)-2,2-distyrylcyclopentanol (**134**) und 59 mg (0.22 mmol, 1.5 Äquiv.) 18-Krone-6 in 10 ml THF rasch 0.44 ml (0.22 mmol, 1.5 Äquiv.) KHMDS-Lsg. (0.5 M in Toluol) gegeben. Dabei nahm die Reaktionslösung eine tiefblaue Färbung an. Nach 15 min wurde 1 ml Essigsäure-Lsg.

(10% in Diethylether) zugegeben. Dabei entfärbte sich die Reaktionsmischung wieder. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung auf jeweils 20 ml Diethylether und

NaHCO₃-Lsg. gegeben. Die wässrige Phase wurde mit 20 ml Diethylether reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Säulenchromatographie an 13 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) erhielt man 38 mg (84%) (*E,E*)-**141** (*R_f* = 0.53) als farbloses Öl. – IR (Film) = 3060 cm⁻¹ (C–H), 3027 (C–H), 2954 (C–H), 1714 (C=O), 1597 (C=C), 1495, 1452, 1363, 1167, 1073, 1029, 966 (*trans* HC=CH), 750, 698. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.82 (quin, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H, 4-H), 2.15 (s, 3 H, 1-H), 2.51 [m_c, 4 H, 3(5)-H], 3.57 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H, 8-H), 5.84 (t, ³*J* = 7.6 Hz, 1 H, 7-H), 6.60 (d, ³*J* = 16.3 Hz, 1 H, 2'-H), 6.77 (d, ³*J* = 16.3 Hz, 1 H, 1'-H), 7.22–7.45 (m, 10 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 22.83 (–, C-4), 25.90 (–, C-5), 29.96 (+, C-1), 34.48 (–, C-8), 43.10 (–, C-3), 126.05 (+, Ar-C), 126.18 (+, 2 C, Ar-C), 126.39 (+, C-2'), 127.05 (+, Ar-C), 128.35 (+, 2 C, Ar-C), 128.50 (+, 2 C, Ar-C), 128.54 (+, 2 C, Ar-C), 132.15 (+, C-7*), 132.37 (+, C-1'*), 137.63 (C_{quart}, Ar-C), 138.38 (C_{quart}, C-6), 140.58 (C_{quart}, Ar-C), 208.67 (C_{quart}, C-2). – MS (70 eV), *m/z* (%): 304 (90) [M⁺], 286 (14) [M⁺ – H₂O], 271 (4), 246 (6), 231 (10), 219 (93) [M⁺ – CH₃CO(CH₂)₃], 200 (10) [M⁺ – CHCH₂C₆H₅], 168 (8), 155 (25), 131 (32), 129 (23), 105 (31) [CH₂CH₂C₆H₅⁺], 91 (100) [CH₂C₆H₅⁺], 73 (33), 59 (61), 43 (79). – C₂₂H₂₄O (304.4): 304.1827 (korrekte HRMS).

Variante B: Bei –78 °C wurden zu einer Lösung von 52 mg (0.17 mmol) 1-Methyl-(*E,E*)-2,2-distyrylcyclopentanol (**134**) und 90 mg (0.34 mmol, 2.0 Äquiv.) 18-Krone-6 in THF 14 mg (0.34 mmol, 2.0 Äquiv.) KH gegeben. Die Lösung wurde 10 min bei –78 °C gerührt, dann auf –30 °C gebracht und nach 20minütigem Rühren bei dieser Temperatur durch Zugabe von 1 ml



Essigsäure-Lsg. (10% in Diethylether) hydrolysiert. Beim Erwärmen auf –30 °C nahm die Lösung eine violette Färbung an, die nach der Hydrolyse wieder verschwand. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung auf jeweils 20 ml Diethylether und NaHCO₃-Lsg. gegeben. Die wässrige Phase wurde mit 20 ml Diethylether reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Eine Säulenchromatographie an 9 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 10 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) ergab 32 mg (61%) eines Gemisches (*R_f* = 0.49) aus (*E,E*)-**141** und (*E,Z*)-**141** im

Verhältnis 74 : 26 als farbloses Öl. (*E,Z*)-**141**: – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃); folgende Signale, die nicht mit den Signalen für (*E,E*)-**141** zusammenfallen, können zugeordnet werden: δ = 2.12 (s, 3 H, 1-H), 2.39 (t, 2 H, 5-H), 3.65 (d, ³J = 7.7 Hz, 2 H, 8-H), 5.62 (t, ³J = 7.7 Hz, 1 H, 7-H), 6.73 (d, ³J = 16.1 Hz, 1 H, 2'-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT); folgende Signale, die nicht mit den Signalen für (*E,E*)-**141** zusammenfallen, können zugeordnet werden: δ = 22.34 (–, C-4), 29.98 (+, C-1), 33.29 (–, C-5), 33.86 (–, C-8), 43.09 (–, C-3), 124.39 (+), 126.09 (+), 127.48 (+), 128.46 (+), 128.64 (+), 129.17 (+), 129.87 (+), 136.35 (C_{quart}), 140.81 (C_{quart}), 208.91 (C_{quart}, C-2).

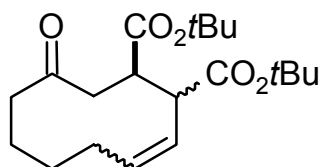
2.9. Oxy-Cope-Umlagerungen

2.9.1. Anionische Oxy-Cope-Umlagerungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxy-Cope-Umlagerung mit Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) als Base (AAV 11): Bei –78 °C wurde zu einer Lösung von 0.02 mmol des Alkohols *trans*-**33b**, *cis*-**33b**, *trans*-**125a** oder **131a** und der angegebenen Menge 18-Krone-6 in 10 ml THF rasch die angegebene Menge KHMDs (0.5 M in Toluol) gegeben. Dabei nahm die Lösung eine gelblich-orange Färbung an. Es wurde dann für die angegebene Zeit bei –78 °C gerührt und die Reaktion anschließend durch rasche Zugabe von 1 ml Essigsäure-Lsg. (10% in Diethylether) beendet, wobei sich die Reaktionslösung wieder entfärbte. Die auf Raumtemp. erwärmte Reaktionsmischung wurde auf jeweils 20 ml Diethylether und NaHCO₃-Lsg. gegeben. Die wässrige Phase wurde mit 20 ml Diethylether reextrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxy-Cope-Umlagerung mit Kaliumhydrid (KH) als Base (AAV 12): Bei –78 °C wurde zu einer Lösung von 0.20 mmol des Alkohols *trans*-**33b**, *cis*-**33b**, *trans*-**125a** oder **131a** und 0.11 g (0.40 mmol, 2.0 Äquiv.) 18-Krone-6 in 10 ml THF rasch 16 mg (0.40 mmol, 2.0 Äquiv.) „Öl-freies“ KH gegeben. Es wurde 10 min bei –78 °C und anschließend für die angegebene Zeit bei –30 °C gerührt. Dann beendete man die Reaktion durch rasche Zugabe von 1 ml Essigsäure-Lsg. (10% in Diethylether) und arbeitete wie in AAV 11 beschrieben auf.

Anionische Oxy-Cope-Umlagerungen von trans- und cis-(E)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(E)-2''-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-yl}acrylsäure-tert-butylester trans-33b und cis-33b mit KHMDS im Vergleich, Versuch 1: Gemäß AAV 11 wurden 87 mg (0.25 mmol) *trans*-(*E*)-3-



{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-yl}acrylsäure-tert-butylester (*trans*-**33b**) mit 89 mg (0.37 mmol, 1.5 Äquiv.) 18-Krone-6 und 0.74 ml (0.37 mmol, 1.5 Äquiv.) KHMDS-Lsg. (0.5 M in Toluol) für 30 min umgesetzt. Nach Säulen-

chromatographie an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 10 : 1) erhielt man Fraktion I: 27 mg (31%) (*Z*)-*cis*-**34b** ($R_f = 0.24$).

Fraktion II: 18 mg (20%) eines Gemisches ($R_f = 0.20$) aus den Isomeren (*Z*)-*trans*-**34b** und (*E*)-*trans*-**34b** im Verhältnis 31 : 69. Die spektroskopischen Daten aller drei Produkte stimmten mit den Literaturangaben überein.^[14f]

Versuch 2: Gemäß AAV 11 wurden 102 mg (0.289 mmol) *trans*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-yl}acrylsäure-tert-butylester (*trans*-**33b**) mit 61 mg (0.23 mmol, 0.8 Äquiv.) 18-Krone-6 und 0.46 ml (0.23 mmol, 0.8 Äquiv.) KHMDS-Lsg. (0.5 M in Toluol) für 30 min umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 10 : 1) erhielt man 69 mg (67%) eines Gemisches ($R_f = 0.22$), das aus den Isomeren (*Z*)-*cis*-**34b**, (*Z*)-*trans*-**34b** und (*E*)-*trans*-**34b** im Verhältnis 54 : 15 : 30 bestand.

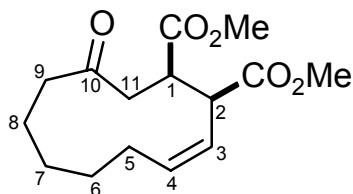
Versuch 3: Gemäß AAV 11 wurden 110 mg (0.312 mmol) *cis*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-yl}acrylsäure-tert-butylester (*cis*-**33b**) mit 124 mg (0.468 mmol, 1.5 Äquiv.) 18-Krone-6 und 0.93 ml (0.47 mmol, 1.5 Äquiv.) KHMDS-Lsg. (0.5 M in Toluol) für 30 min umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 4 : 1) erhielt man 71 mg (65%) eines Gemisches ($R_f = 0.39$), das aus den Isomeren (*Z*)-*cis*-**34b**, (*Z*)-*trans*-**34b** und (*E*)-*trans*-**34b** im Verhältnis 45 : 40 : 15 bestand.

Versuch 4: Gemäß AAV 11 wurden 82 mg (0.23 mmol) *cis*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-yl}acrylsäure-tert-butylester (*cis*-**33b**) mit 49 mg (0.19 mmol, 0.8 Äquiv.) 18-Krone-6 und 0.37 ml (0.19 mmol, 0.8 Äquiv.) KHMDS-Lsg. (0.5 M in Toluol) für 30 min umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an 18 g Kieselgel (Säu-

le: 1.5×20 cm, Pentan/Diethylether = 4 : 1) erhielt man Fraktion I: 50 mg (61%) eines Gemisches ($R_f = 0.39$), das aus den Isomeren (*Z*)-*cis*-**34b**, (*Z*)-*trans*-**34b** und (*E*)-*trans*-**34b** im Verhältnis 20 : 43 : 37 bestand.

Fraktion II: 12 mg (14%) des *trans*-Alkohols *trans*-**33b** ($R_f = 0.22$).

10-Oxocycloundec-(*Z*)-3-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester [(*Z*)-*cis*-**149a**]: Variante A:



Gemäß AAV 11 wurden 74 mg (0.26 mmol) *trans*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonylethenyl]cyclohept-1'-yl}-acrylsäuremethylester (*trans*-**125a**) mit 104 mg (0.393 mmol, 1.5 Äquiv.) 18-Krone-6 und 0.79 ml (0.39 mmol, 1.5 Äquiv.) KHMDS-Lsg. (0.5 M in Toluol) für 30 min umgesetzt. Nach

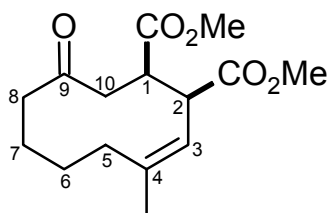
Säulenchromatographie an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5×20 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) erhielt man 50 mg (68%) (*Z*)-*cis*-**149a** ($R_f = 0.22$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 52–53 °C).

– IR (KBr): $\nu = 3027$ cm^{-1} (C–H), 3004, 2958 (C–H), 2933, 2904, 2874, 1737 (C=O), 1701, 1435, 1405, 1366, 1339, 1294, 1260, 1232, 1198, 1175, 1115, 1053, 1029, 1010, 978, 896, 874, 836, 800, 751, 717, 663, 633, 556. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.31$ – 1.55 [m, 5 H, 6(7,8)-H], 1.81– 1.95 [m, 3 H, 5(6)-H], 2.11 (t, $^3J = 10.6$ Hz, 1 H, 9-H), 2.40 (m_c , 1 H, 9-H), 2.69 (dd, $^3J = 2.8$, $^2J = 18.7$ Hz, 1 H, 11-H), 3.02 (ddd, $^4J = 0.7$, $^3J = 12.0$, $^2J = 18.7$ Hz, 1 H, 11-H), 3.62 (dd, $^3J = 4.7$, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, 2-H), 3.64 (s, 3 H, CH_3), 3.67 (s, 3 H, CH_3), 3.75 (m_c , 1 H, 1-H), 5.52– 5.66 [m, 2 H, 3(4)-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 23.88$ (–, C-7), 25.89 [–, 2 C, C-6(8)], 26.80 (–, C-5), 41.09 (+, C-1), 41.92 (+, C-2), 42.33 (–, C-9), 42.45 (–, C-11), 51.90 (+, CH_3), 52.09 (+, CH_3), 123.08 (+, C-3), 136.45 (+, C-4), 172.98 (C_{quart} , CO_2), 173.35 (C_{quart} , CO_2), 210.93 (C_{quart} , C-10). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.92$ – 1.07 (m, 1 H, 7-H), 1.09– 1.22 [m, 3 H, 6(7)-H], 1.25– 1.36 (m, 1 H, 8-H), 1.41– 1.52 (m, 1 H, 8-H), 1.60– 1.67 (m, 1 H, 5-H), 1.73– 1.89 [m, 3 H, 5(9)-H], 2.27 (dd, $^3J = 3.4$, $^2J = 18.6$ Hz, 1 H, 11-H), 2.73 (dd, $^3J = 12.2$, $^2J = 18.6$ Hz, 1 H, 11-H), 3.35 (s, 3 H, CH_3), 3.37 (s, 3 H, CH_3), 3.81 (dd, $^3J = 3.4$, $^3J = 11.0$ Hz, 1 H, 2-H), 4.04 (td, $^3J = 3.4$, $^3J = 12.2$ Hz, 1 H, 1-H), 5.41 (dt, $^3J = 4.1$, $^3J = 11.0$ Hz, 1 H, 4-H), 5.91 (dt, $^4J = 1.9$, $^3J = 11.0$ Hz, 1 H, 3-H). – MS (70 eV), m/z (%): 282 (9) [M^+], 264 (2) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 250 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$], 232 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$], 222 (28) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 218 (30) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3\text{OH}$], 205 (24) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$], 191 (50) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 -$

OCH₃], 168 (11), 163 (45) [M⁺ – HCO₂CH₃ – CO₂CH₃], 145 (39) [M⁺ – 2 HCO₂CH₃ – OH], 135 (19), 113 (17), 107 (26), 91 (36), 79 (58), 67 (36), 59 (40) [CO₂CH₃⁺], 55 (51), 41 (47). – C₁₅H₂₂O₅ (282.3): 282.1467 (korrekte HRMS).

Variante B: Gemäß AAV 12 wurden 78 mg (0.28 mmol) *trans*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonylethenyl]cyclohept-1'-yl}acrylsäuremethylester (*trans*-**125a**) mit 146 mg (0.553 mmol, 2.0 Äquiv.) 18-Krone-6 und 22 mg (0.55 mmol, 2.0 Äquiv.) KH für 30 min bei –30 °C umgesetzt. Säulenchromatographie an 18 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) ergab 58 mg (74%) (*Z*)-*cis*-**149a** (*R*_f = 0.22).

Anionische Oxy-Cope-Umlagerung von trans-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonylethenyl]-2'-methylcyclohex-1'-yl}acrylsäuremethylester (**131a**), Versuch 1: 4-Methyl-9-oxocyclodec-(*Z*)-3-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester [(*Z*)-*cis*-**151a**]: Gemäß



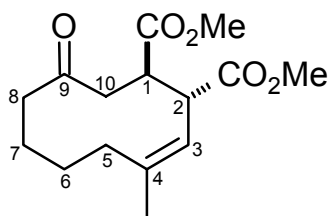
AAV 11 wurden 49 mg (0.17 mmol) *trans*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonylethenyl]-2'-methylcyclohex-1'-yl}acrylsäuremethylester (**131a**) mit 69 mg (0.26 mmol, 1.5 Äquiv.) 18-Krone-6 und 0.52 ml (0.26 mmol, 1.5 Äquiv.) KHMDS-Lsg. (0.5 M in Toluol) für 30 min umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an 8 g Kieselgel (Säule: 1 × 20 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 1) erhielt man 9 mg

(18%) (*Z*)-*cis*-**151** (*R*_f = 0.43) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2857, 1734 (C=O), 1700 (C=O), 1457, 1436, 1259, 1204, 1171, 1125, 1010. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.43\text{--}1.63$ (m, 2 H, 6-H), 1.74 (s, 3 H, CH₃), 1.77–1.99 [m, 3 H, 5(7)-H], 2.08–2.27 [m, 2 H, 5(8)-H], 2.37 (dd, ³*J* = 3.6, ²*J* = 17.4 Hz, 1 H, 10-H), 2.51–2.60 (m, 1 H, 8-H), 3.21 (dd, ³*J* = 12.5, ²*J* = 17.4 Hz, 1 H, 10-H), 3.57 (dd, ³*J* = 4.8, ³*J* = 11.0 Hz, 1 H, 2-H), 3.67 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.69 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.71–3.79 (m, 1 H, 1-H), 5.49 (d, ³*J* = 11.0 Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 22.38$ (+, CH₃), 22.71 (–, C-6), 25.84 (–, C-5), 28.23 (–, C-7), 37.74 (–, C-10), 40.86 (+, C-2), 41.51 (+, C-1), 45.50 (–, C-8), 51.96 (+, CO₂CH₃), 52.04 (+, CO₂CH₃), 120.13 (+, C-3), 139.95 (C_{quart}, C-4), 173.69 (C_{quart}, CO₂), 173.78 (C_{quart}, CO₂), 212.07 (C_{quart}, C-9). – ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.13\text{--}1.49$ [m, 6 H, 5(6,7)-H], 1.51 (s, 3 H, CH₃), 1.96 (dd, ³*J* = 3.8, ³*J* = 9.7 Hz, 1 H, 8-H), 2.01 (dd, ³*J* = 4.3, ²*J* = 17.3 Hz, 1 H, 10-H), 2.17 (dd, ³*J* = 3.7, ³*J* = 14.3 Hz, 1 H, 8-H),

2.97 (dd, $^3J = 12.5$, $^2J = 17.3$ Hz, 1 H, 10-H), 3.40 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.41 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.89 (dd, $^3J = 4.3$, $^3J = 11.0$ Hz, 1 H, 2-H), 4.11 (td, $^3J = 4.3$, $^3J = 12.4$ Hz, 1 H, 1-H), 5.95 (d, $^3J = 11.2$ Hz, 1 H, 3-H). – MS (70 eV), *m/z* (%): 282 (18) [M⁺], 264 (43) [M⁺ – H₂O], 250 (100) [M⁺ – CH₃OH], 232 (15) [M⁺ – CH₃OH – H₂O], 222 (19) [M⁺ – HCO₂CH₃], 218 (20) [M⁺ – 2 CH₃OH], 204 (59) [M⁺ – HCO₂CH₃ – H₂O], 191 (69) [M⁺ – HCO₂CH₃ – OCH₃], 163 (34) [M⁺ – 2 CO₂CH₃], 145 (46) [M⁺ – 2 HCO₂CH₃ – OH], 121 (21), 105 (20), 93 (28), 79 (24), 59 (16) [CO₂CH₃⁺], 55 (24), 41 (17). – C₁₅H₂₂O₅ (282.3): 282.1467 (korrekte HRMS).

Versuch 2:

4-Methyl-9-oxocyclodec-(Z)-3-en-trans-1,2-dicarbonsäuredimethylester



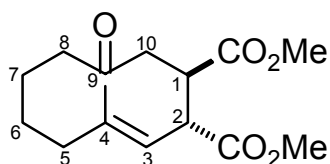
[(Z)-*trans*-**151a**]: Gemäß AAV 12 wurden 70 mg (0.25 mmol)

trans-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonyl-ethenyl]-2'-methylcyclohex-1'-yl}acrylsäuremethylester (**131a**) mit 131 mg (0.496 mmol, 2.0 Äquiv.) 18-Krone-6 und 20 mg (0.50 mmol, 2.0 Äquiv.) KH umgesetzt. Dabei wurde die Lösung 30 min bei

–78 °C gerührt, dann auf –30 °C gebracht und innerhalb 90 min auf 0 °C aufgetaut. Nach Hydrolyse und Aufarbeitung ergab eine Säulenchromatographie an 13 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 15 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 1) 13 mg (ca. 19%) relativ stark durch eine nicht zu identifizierende Substanz verunreinigtes (*Z*)-*trans*-**151a** (*R_f* = 0.38) als farbloses Öl. – IR (KBr): $\nu = 2953$ cm^{–1} (C–H), 2869, 1742 (C=O), 1698 (C=O), 1456, 1435, 1412, 1377, 1332, 1306, 1271, 1204, 1169, 1015, 946, 919, 852, 833, 763, 745. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃); es sind nur die eindeutig zuzuordnenden Signale angegeben, die Signale im aliphatischen Bereich werden durch Signale der Verunreinigung überlagert: $\delta = 1.69$ (s, 3 H, CH₃), 2.72 (dd, $^3J = 3.2$, $^3J = 14.4$ Hz, 1 H, 8-H), 2.95 (td, $^3J = 4.1$, $^3J = 11.2$ Hz, 1 H, 1-H), 3.23 (dd, $^3J = 4.1$, $^3J = 17.4$ Hz, 1 H, 10-H), 3.67–3.72 (m, 1 H, 2-H), 3.68 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.70 (s, 3 H, CO₂CH₃), 5.02 (d, $^3J = 10.9$ Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 22.12$ (+, CH₃), 22.76 (–, C-6), 25.83 (–, C-5), 28.28 (–, C-7), 37.23 (–, C-8), 40.93 (+, C-2), 43.33 (+, C-1), 44.99 (–, C-10), 51.98 (+, CO₂CH₃), 52.08 (+, CO₂CH₃), 122.29 (+, C-3), 141.09 (C_{quart}, C-4), 173.81 (C_{quart}, CO₂), 175.04 (C_{quart}, CO₂), 212.25 (C_{quart}, C-9). – ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆); es sind nur die eindeutig zuzuordnenden Signale angegeben, die Signale im aliphatischen Bereich werden durch Signale der Verunreinigung

überlagert: $\delta = 1.31$ (s, 3 H, CH₃), 3.09 (td, $^3J = 4.0$, $^3J = 11.1$ Hz, 1 H, 1-H), 3.42 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.47 (s, 3 H, CO₂CH₃), 4.06 (t, $^3J = 11.1$ Hz, 1 H, 2-H), 5.01 (d, $^3J = 11.1$ Hz, 1 H, 3-H).

Versuch 3: *4-Methyl-9-oxocyclodec-(E)-3-en-trans-1,2-dicarbonsäuredimethylester*
 [(*E*)-*trans*-**151a**]: Gemäß AAV 12 wurden 50 mg (0.18 mmol) *trans*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2"-methoxycarbonyl-ethenyl]-2'-methylcyclohex-1'-yl}acrylsäuremethylester (**131a**) mit 94 mg (0.35 mmol, 2.0 Äquiv.) 18-Krone-6 und 14 mg (0.35 mmol, 2.0 Äquiv.) KH für 30 min bei -30 °C umgesetzt. Säulenchromatographie an 11 g Kieselgel (Säule: 1.5×12 cm, Pentan/Diethylether = 2 : 1) ergab Fraktion I: 8 mg (16%) (*Z*)-*cis*-**151a** ($R_f = 0.53$ in Pentan/Diethylether = 1 : 1).



Fraktion II: 28 mg (56%) (*E*)-*trans*-**151a** ($R_f = 0.48$ in Pentan/Diethylether = 1 : 1) als farblose Kristalle (Schmp.: $56-58$ °C. – IR (KBr): $\nu = 3008$ cm⁻¹ (C–H), 2939, 2862, 1735 (C=O), 1699 (C=O), 1433, 1392, 1369, 1354, 1309, 1270, 1238, 1221, 1198,

1174, 1152, 1113, 1088, 1066, 1010, 944, 908, 846, 800, 747, 703, 596, 572, 546. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.48-1.79$ [m, 4 H, 6(7)-H], 1.82 (s, 3 H, CH₃), 1.88–2.18 [m, 3 H, 5(8)-H], 2.30–2.44 [m, 3 H, 8(10)-H], 3.59 (t, $^3J = 10.9$ Hz, 1 H, 2-H), 3.66 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.68 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.79 (dt, $^3J = 3.8$, $^3J = 10.9$ Hz, 1 H, 1-H), 4.86 (d, $^3J = 10.9$ Hz, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 16.42$ (+, CH₃), 22.67 (–, C-6), 25.44 (–, C-7), 40.05 (–, C-5), 43.47 (–, C-8), 43.54 (–, C-10), 46.90 (+, C-2), 47.61 (+, C-1), 52.09 (+, CO₂CH₃), 52.17 (+, CO₂CH₃), 125.13 (+, C-3), 138.95 (C_{quart}, C-4), 172.86 (C_{quart}, CO₂), 174.04 (C_{quart}, CO₂), 208.02 (C_{quart}, C-9). – ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.04-1.15$ (m, 2 H, 6-H), 1.28–1.38 [m, 3 H, 5(7)-H], 1.42 (s, 3 H, CH₃), 1.74–1.81 [m, 3-H, 7(8)-H], 2.00 (dd, $^3J = 11.3$, $^2J = 14.9$ Hz, 1 H, 10-H), 2.18 (dd, $^3J = 2.1$, $^2J = 14.9$ Hz, 1 H, 10-H), 3.31 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.33 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3.79 (t, $^3J = 11.3$ Hz, 1 H, 2-H), 4.20 (dt, $^3J = 2.1$, $^3J = 11.3$ Hz, 1 H, 1-H), 5.00 (dd, $^4J = 1.1$, $^2J = 11.3$ Hz, 1 H, 3-H). – MS (70 eV), m/z (%): 282 (13) [M⁺], 264 (9) [M⁺ – H₂O], 250 (67) [M⁺ – CH₃OH], 232 (52) [M⁺ – CH₃OH – H₂O], 222 (29) [M⁺ – HCO₂CH₃], 204 (100) [M⁺ – HCO₂CH₃ – H₂O], 191 (47) [M⁺ – HCO₂CH₃ – OCH₃], 173 (13), 163 (33) [M⁺ –

2 CO₂CH₃], 145 (60) [M⁺ – 2 HCO₂CH₃ – OH], 121 (23), 105 (24), 93 (40), 79 (37), 59 (26) [CO₂CH₃⁺], 55 (29), 41 (28).

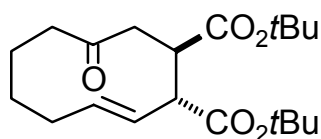
Versuch 4: Gemäß AAV 11 wurden 49 mg (0.17 mmol) *trans*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonylethenyl]-2'-methylcyclohex-1'-yl}acrylsäuremethylester (**131a**) mit 92 mg (0.35 mmol, 2.0 Äquiv.) 18-Krone-6 und 14 mg (0.35 mmol, 2.0 Äquiv.) KH für 10 min bei –30 °C umgesetzt. Säulenchromatographie an 11 g Kieselgel (Säule: 1.5 × 12 cm, Pentan/Diethylether = 2 : 1) ergab Fraktion I: 4.5 mg (9%) (*Z*)-*cis*-**151a** (*R*_f = 0.53 in Pentan/Diethylether = 1 : 1).

Fraktion II: 32.5 mg (68%) (*E*)-*trans*-**151a** (*R*_f = 0.48 in Pentan/Diethylether = 1 : 1).

2.9.2. Thermische Oxy-Cope-Umlagerungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die thermische Oxy-Cope-Umlagerung der Alkohole (AAV 13): In einem dickwandigen Pyrex-Gefäß wurde die angegebene Menge des jeweiligen Alkohols (*trans*-**33b**, *cis*-**33b**, *trans*-**125a** oder *trans*-**32a**) in der angegebenen Menge Decalin gelöst und für 10 min im Ultraschallbad durch Einleiten von Stickstoff deoxygeniert. Anschließend wurde das Gefäß fest verschlossen und die Lösung für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur stark gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung als Lösung in Decalin an Kieselgel chromatographiert.

9-Oxocyclodec-(E)-3-en-trans-1,2-dicarbonsäuredi-tert-butylester [(*E*)-*trans*-**34b**]: Gemäß



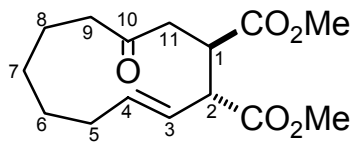
AAV 13 wurden 444 mg (1.26 mmol) *trans*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-*tert*-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-yl}acrylsäure-*tert*-butylester (*trans*-**33b**) in 20 ml Decalin für 45 min bei 190 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde an 50 g Kiesel-

gel (Säule: 4 × 8 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) chromatographiert. Man erhielt 271 mg (61%) (*E*)-*trans*-**34b** (*R*_f = 0.37) als farblosen Feststoff (Schmp.: 115 °C; Lit.: 101 °C). Die übrigen spektroskopischen Daten stimmten mit den Literaturangaben überein.^[14l,n]

Thermische Oxy-Cope-Umlagerung von cis-(E)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(E)-2''-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-yl}acrylsäure-tert-butylester (cis-33b): Gemäß AAV 13 wurden 254 mg (0.721 mmol) *cis-(E)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(E)-2''-tert-butoxycarbonylethenyl]cyclohex-1'-yl}acrylsäure-tert-butylester (cis-33b)* in 17 ml Decalin für 2 h bei 190 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde an 50 g Kieselgel (Säule: 4 × 8 cm, Pentan/Diethylether = 3 : 1) chromatographiert. Man erhielt Fraktion I: 108 mg (43%) eines Gemisches ($R_f = 0.37$) der beiden Cyclodecenone (*E-trans-34b* und (*Z-trans-34b* im Verhältnis 65 : 35 als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten beider Verbindungen sind bekannt.^[14f]

Fraktion II: 89 mg (35%) des Ausgangsmaterials *cis-33b* ($R_f = 0.17$).

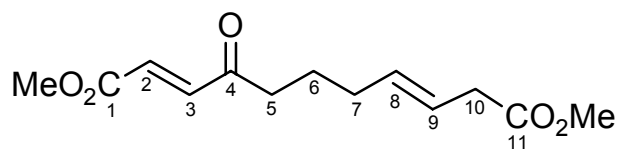
10-Oxocycloundec-(E)-3-en-trans-1,2-dicarbonsäuredimethylester [(E)-trans-149a]: Gemäß



AAV 13 wurden 166 mg (0.588 mmol) *trans-(E)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(E)-2''-methoxycarbonylethenyl]cyclohept-1'-yl}acrylsäuremethylester (trans-125a)* in 10 ml Decalin für 45 min bei 190 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde an 50 g

Kieselgel (Säule: 4 × 8 cm, Pentan/Diethylether = 1 : 1) chromatographiert. Man erhielt 126 mg (76%) (*E-trans-149a*) ($R_f = 0.46$) als farblosen Feststoff (Schmp.: 85–87 °C). – IR (KBr): $\nu = 2952 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2926, 2854, 1731 (C=O), 1701 (C=O), 1462, 1437, 1371, 1326, 1260, 1197, 1171, 1151, 1095, 1034, 1008, 976 (*trans* HC=CH). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.93\text{--}1.08$ (m, 2 H, 7-H), 1.18–1.35 (m, 1 H, 6-H), 1.50–1.83 [m, 5 H, 5(6,8)-H], 2.06–2.18 (m, 2 H, 9-H), 2.41–2.42 (m, 1 H, 11-H), 2.44 (s, 1 H, 11-H), 2.70 (dd, $^3J = 10.4$, $^3J = 17.5$ Hz, 1 H, 1-H), 3.14 (t, $^3J = 10.4$ Hz, 1 H, 2-H), 3.60 (s, 6 H, CH_3), 5.01 (dd, $^3J = 10.4$, $^3J = 15.2$ Hz, 1 H, 3-H), 5.54 (ddd, $^3J = 4.6$, $^3J = 10.4$, $^3J = 15.2$ Hz, 1 H, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 24.07$ [–, 2 C, C-6(7)], 25.09 (–, C-5), 33.61 (–, C-8), 41.43 (+, C-1), 41.85 (–, C-9), 42.12 (–, C-11), 51.93 (+, CH_3), 51.95 (+, CH_3), 53.05 (+, C-2), 126.67 (+, C-3), 135.85 (+, C-4), 172.86 (C_{quart} , CO_2), 174.42 (C_{quart} , CO_2), 206.79 (C_{quart} , 2 C, C-10). – MS (70 eV), m/z (%): 282 (6) [M^+], 264 (1), 250 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$], 222 (50) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 205 (18), 190 (28) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$], 168 (9), 163 (22) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 145 (18), 140 (19), 93 (10), 91 (19), 79 (35), 59 (33) [CO_2CH_3^+], 44 (28). – $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (282.3): 282.1467 (korrekte HRMS).

(*E,E*)-4-Oxoundeca-2,8-diendisäuremethylester (**156**), Versuch 1: Gemäß AAV 13 wurden



200 mg (0.787 mmol) *trans*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonylethenyl]cyclopent-1'-yl}acrylsäuremethylester (*trans*-**32a**) in 10 ml Decalin für 45 min

bei 185 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde an 100 g Kieselgel (Säule: 5 × 10 cm, Pentan/Diethylether = 2 : 1) chromatographiert. Man erhielt Fraktion I: 57 mg (28%) **156** ($R_f = 0.45$) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 3027 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2999 (C–H), 2954, 2846, 1725 (C=O), 1701 (C=O), 1643 (C=C), 1436, 1404, 1373, 1311, 1256, 1200, 1172, 1106, 1020, 979 (*trans* HC=CH), 917, 843, 752, 698. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.70$ (quin, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H, 6-H), 2.07 (q, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H, 7-H), 2.62 (t, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H, 5-H), 3.05 (d, $^3J = 5.8 \text{ Hz}$, 2 H, 10–H), 3.65 (s, 3 H, C-11 CH_3), 3.78 (s, 3 H, C-1 CH_3), 5.46–5.63 [m, 2 H, 8(9)-H], 6.64 (d, $^3J = 16.2 \text{ Hz}$, 1 H, 2-H), 7.03 (d, $^3J = 16.2 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 22.88$ (–, C-6), 26.38 (–, C-7), 32.65 (–, C-5), 40.52 (–, C-10), 51.77 (+, CH_3), 52.26 (+, CH_3), 122.03 (+, C-2), 130.18 (+, C-8*), 132.03 (+, C-9*), 139.39 (+, C-3), 165.90 (C_{quart} , C-1), 172.11 (C_{quart} , C-11), 199.25 (C_{quart} , C-4). – MS (70 eV), m/z (%): 222 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$], 194 (37) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3$], 190 (31) [$\text{M}^+ - 2 \text{ CH}_3\text{OH}$], 163 (29) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{OCH}_3$], 135 (15) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 128 (48), 113 (70), 96 (19), 84 (40), 67 (17), 59 (10) [CO_2CH_3^+], 55 (2), 41 (1). – MS (DCI, NH_3 , 200 eV), m/z (%): 526 (100) [$2 \text{ M} + \text{NH}_4^+$], 272 (72) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$], 255 (2) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (254.3): ber. C 61.14, H 7.13; gef. C 61.16, H 6.96.

Fraktion II: 124 mg (62%) des Ausgangsmaterials *trans*-**32a** ($R_f = 0.17$).

Versuch 2: Gemäß AAV 13 wurden 99 mg (0.39 mmol) *trans*-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonylethenyl]cyclopent-1'-yl}acrylsäuremethylester (*trans*-**32a**) in 8 ml Decalin für 1 h bei 210 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde an 28 g Kieselgel (Säule: 3 × 18 cm, Pentan/Diethylether = 2 : 1) chromatographiert. Man erhielt 41 mg (41%) **156** ($R_f = 0.45$) als farbloses Öl. Eventuell noch vorhandenes Ausgangsmaterial wurde nicht isoliert.

D. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der symmetrisch substituierten Ring-anellierten Hexatrienbausteine **22–24** eingehend zu untersuchen und weiter auszubauen. Diese wurden auf bekanntem Wege aus den entsprechenden 1,2-Dibromcycloalkenen **50–52** in einer zweifachen Heck-Kupplung dargestellt. Dabei gelang auch die Synthese der bislang unbekanntenen (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatriene **22d**, **23d** und **24a**. Ein entsprechendes Achtring-anelliertes (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrien konnte nicht gewonnen werden, der Kupplungsbaustein (*Z*)-1,2-Dibromcycloocten nicht zugänglich war. Alternativ wurde die Heck-Kupplung an (*E*)-1,2-Dibromcycloocten (**61**) durchgeführt, wobei das (*E,E,E*)-Hexatrien **65a** jedoch nur in geringer Ausbeute (14%) erhalten wurden.

Die Phototransformationen der Hexatriene **23j** und **24a** führten zu den 8-Oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-Derivaten **19j** und **82a**, den Produkten einer formalen intramolekularen Hetero-Diels-Alder-Reaktion. Die relative Konfiguration dieser Verbindungen konnte mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse von **19j** aufgeklärt werden. Setzte man die Hexatriene **23b**, **23d** und **24b** mit größeren Alkylresten in der Esterfunktionalität unter diesen Bedingungen um, so erhielt man jeweils ein Gemisch, das aus dem erwarteten Produkt **19b**, **19d** bzw. **82b** und dem entsprechenden Bicyclo[3.1.0]hex-2-en **83b**, **83d** bzw. **84b** bestand. Dabei konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Größe der Esterreste und der Produktselektivität festgestellt werden; zudem sanken die Ausbeuten mit der Größe dieser Reste. Die Phototransformation des benzanellierten Hexatriens **95** führte ausschließlich zu den diastereomeren Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Verbindungen **97** und **98**, deren Struktur und Konfiguration durch die Röntgenstrukturanalyse von **97** bewiesen wurde. Es gelang, die Acetaleinheit der Oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-Verbindungen **19a** und **82a** mittels Titan-tetrachlorid oder Trimethylsilyltriflat zu spalten, so dass man die Troponcarboxylate **89a** und **90a** erhielt.

Die Dialkoxycarbonyl-substituierten Hexatriene **22d**, **23b** und **24a** ließen sich in 53–64proz. Ausbeute mittels Diisobutylaluminiumhydrid in die entsprechenden Diol-Verbindungen **22g**, **23g** und **24g** überführen. Dabei wurde beobachtet, dass die Reduktion des *tert*-Butoxycarbonyl-substituierten Hexatriens **23b** erst bei Raumtemperatur ablief, während die Verbindungen **22d** und **24a** mit Ethyl- bzw. Methylesterfunktion schon bei einer Temperatur von 0 °C vollständig reduziert waren. Die 1,6-Dihydroxymethyl-substituierten Hexatriene **22g**, **23g** und **24g** wurden bei einer Temperatur von 210 °C einer thermischen Elektrocyclisierungsreaktion unterworfen. Dabei erhielt man die symmetrischen Cyclohexadien-Derivate **20g**, **21g** und **74g** in Ausbeuten von 58–72%. Bemerkenswerterweise waren alle drei Elektrocycli-

sierungsprodukte unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff und in keinem Fall wurde eine 1,5-Wasserstoffverschiebung innerhalb des Cyclohexadiens beobachtet.

Auch die Alkoxy-carbonyl-substituierten Hexatriene **22b**, **23a**, **23b** und **24a** wurden bei Temperaturen von 200–210 °C elektrocyclisiert. Von den Cyclisierungsprodukten erwiesen sich nur die Sechsring-anellierte Cyclohexadiene **21a** und **21b** als oxidationsunempfindlich. Die analogen Fünf- und Siebenring-Derivate **20b** und **74a** aromatisierten während der Aufarbeitung zu den Verbindungen **17b** bzw. **75a**. In allen Fällen konnte bei der Cyclisierung bei diesen hohen Temperaturen die Bildung der entsprechenden einfach substituierten Aromaten **71–73** beobachtet werden.

Die isolierbaren Cyclisierungsprodukte **21a** und **21b** wurden als Dienkomponente in Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt. In einem orientierenden Versuch wurde die Verbindung **21b** mit dem Heterodienophil *N*-Phenyltriazolindion (**99**) erfolgreich zur Reaktion gebracht, dabei erhielt man das Produkt **100b** in 60% Ausbeute. Setzte man dasselbe Dien bei 90 °C in Benzol mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**103**) um, so schloss sich der Diels-Alder-Reaktion eine Retro-Diels-Alder-Reaktion an und man erhielt das Tetrahydronaphthalin **18a**. Die Retro-Diels-Alder-Reaktion ließ sich vermeiden, wenn man die Reaktion bei Raumtemperatur und einem Druck von 10 kbar durchführte; unter diesen Bedingungen konnte man das Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-2(7),9-dien **109** als Diels-Alder-Produkt isolieren. Sowohl unter hohem Druck als auch unter thermischen Bedingungen gelang die Diels-Alder-Reaktion des Hexahydronaphthalins **21b** mit Tetracyanethylen (**104**) zum Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodec-2(7)-en **105b**. Auch *N*-Phenylmaleinimid (**110**) eignete sich als Dienophil, so dass man die Verbindung **111b** erhielt. Die Ausbeuten bei den Diels-Alder-Reaktionen unter thermischen bzw. Hochdruckbedingungen betragen zwischen 44 und 78%.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die 6 π -Elektrocyclisierungs- und die Diels-Alder-Reaktion auch als Kaskade im Eintopfverfahren ablaufen. Dazu wurde ein Hexatrien zusammen mit einem Dienophil in Decalin standardmäßig für 45 Minuten auf 190 °C erhitzt. So wurden neben den Sechsring-anellierten Diels-Alder-Produkten auch die Fünf- und Siebenring-anellierte Verbindungen **116a**, **116b**, **117b** und **120c** zugänglich. Die Ausbeuten in den Eintopfreaktionen betragen bis zu 80%, was die Effizienz dieser Methode unterstreicht. Durch die Röntgenstrukturanalyse des im Eintopfverfahren erhaltenen Produktes **111a** wurde die vorhergesagte Konfiguration an den Stereozentren bestätigt. Auch Maleinsäureanhydrid (**118**) fand in Eintopfreaktionen Verwendung, und die Produkte **119a** und **119b** wurden isoliert, hier betragen die Ausbeuten allerdings nur 32 bzw. 19%.

Schließlich wurde am Beispiel der Verbindungen **23a** und **23b** gezeigt, dass auch die Hexatriene an sich befähigt sind, Diels-Alder-Reaktionen einzugehen; mit dem Dienophil **99** gelang – allerdings nach sehr langen Reaktionszeiten – die Synthese der Produkte **121a** und **121b** in Ausbeuten von 46 bzw. 48%. Die Konfiguration der Produkte wurde wiederum durch eine Röntgenstrukturanalyse von **121a** bestätigt.

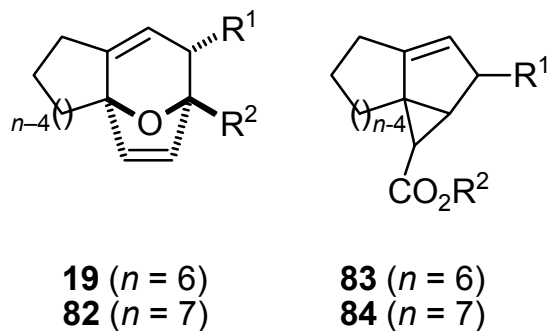
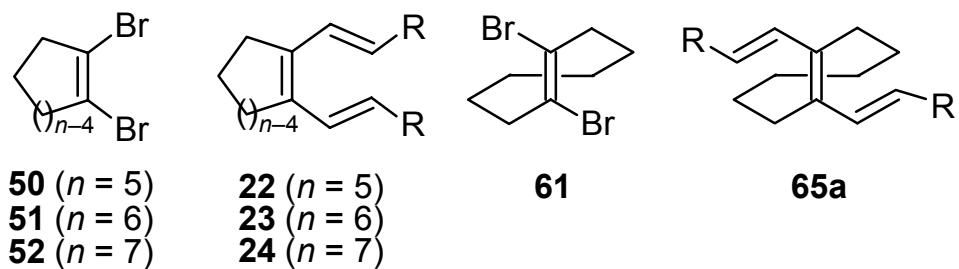
Um zu überprüfen, ob die Palladium-katalysierte reduktive Öffnung von unsymmetrisch substituierten Epoxiden regioselektiv verläuft, wurde die Verbindung **29j** auf bekanntem Wege hergestellt. Unter den bewährten Bedingungen zur Öffnung von symmetrischen Epoxiden erhielt man leider ein Gemisch der beiden möglichen Regioisomere **127** und **128**.

Zur chemoselektiven methylierenden Öffnung von Di(alkoxycarbonylethenyl)-substituierten Epoxiden eignet sich grundsätzlich die Verwendung von Trimethylaluminium in Gegenwart von Wasser. So konnte man erfolgreich das Sechsring-anellierte Epoxid **29a** in das Cyclohexanol **131a** überführen. Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf das Siebenring-Analogon **30a** kam es zu einer 1,4-Addition, so dass man das Cycloheptanol **132a** als Gemisch zweier Diastereomeren erhielt. Das Fünfring-anellierte Epoxid **28a** sowie die *tert*-Butoxycarbonylethenyl-substituierte Verbindung **29b** zersetzten sich unter diesen Bedingungen.

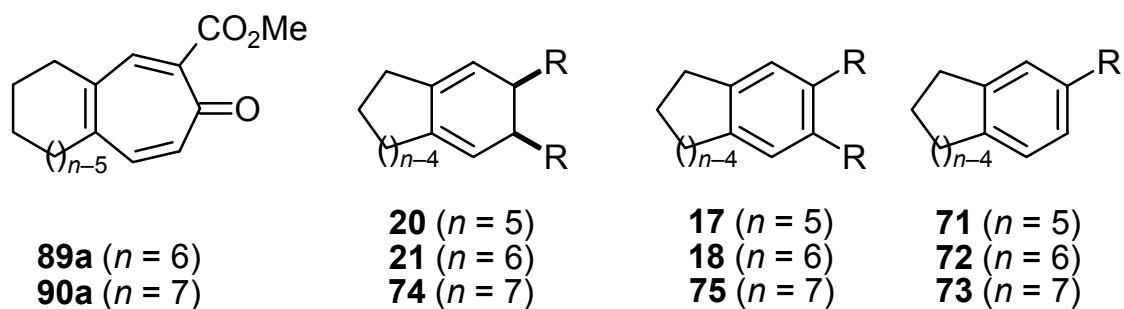
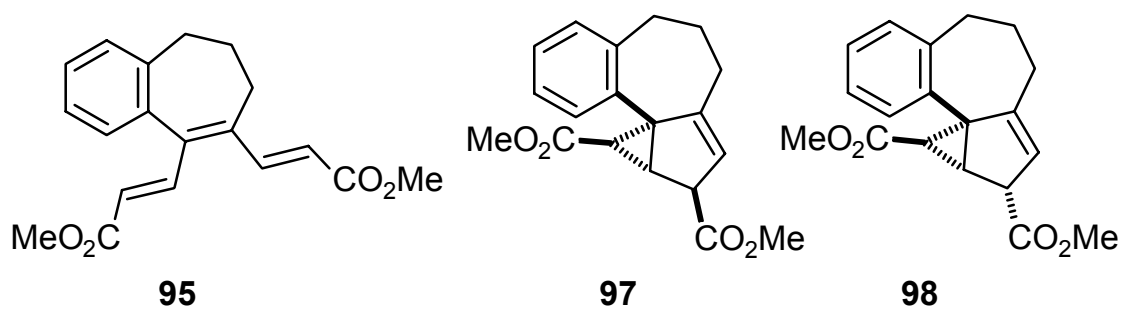
Das neue methylierte Cyclohexanol **131a** wurde in Oxyanion-getriebenen Cope-Umlagerungen eingesetzt. Benutzte man hierbei Kaliumhexamethyldisilazid als Base, so konnte ausschließlich das Isomer (*Z*)-*cis*-**151a** in einer unbefriedigenden Ausbeute von 18% isoliert werden. Verwendete man hingegen Kaliumhydrid als Base, so erhielt man neben kleineren Anteilen (*Z*)-*cis*-**151a** das Isomer (*E*)-*trans*-**151a** als Hauptprodukt in Gesamtausbeuten von 72 bis 77%. Je kürzer man die Reaktionszeit wählte, desto stärker war das Gleichgewicht zu (*E*)-*trans*-**151a** hin verschoben. Die schlechte Ausbeute bei der Verwendung von Kaliumhexamethyldisilazid überraschte, da sich bei früheren Untersuchungen gezeigt hatte, dass die Art der Base bei Oxy-Cope-Umlagerungen von nicht-methylierten Cyclohexanolen keinen Einfluss auf die Gesamtausbeute der Cyclodecenone hat. Das Cycloheptanol *trans*-**125a**, das auf bekanntem Wege ausgehend von dem Hexatrien **24a** hergestellt wurde, isomerisierte unter den Bedingungen der Oxyanion-getriebenen Cope-Umlagerung sowohl unter der Verwendung von Kaliumhexamethyldisilazid als auch beim Gebrauch von Kaliumhydrid in guten Ausbeuten ausschließlich zum Isomer (*Z*)-*cis*-**149a**.

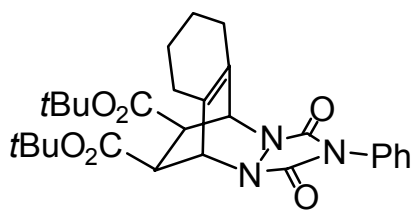
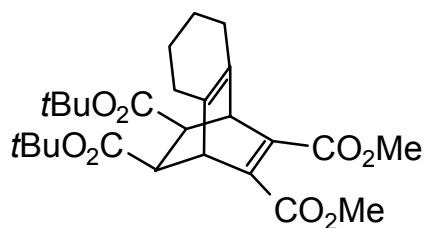
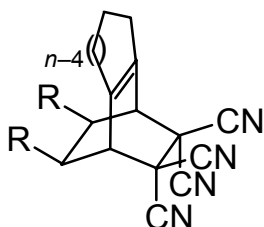
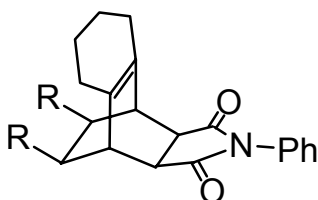
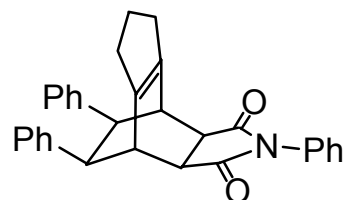
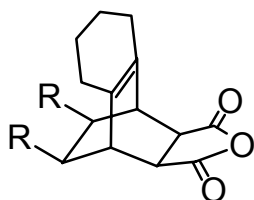
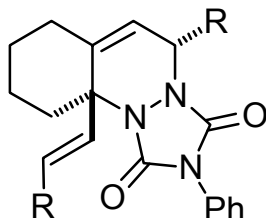
Schließlich wurden erstmals Thermische Oxy-Cope-Umlagerungen an den Cyclohexanolen *trans*-**33b** und *trans*-**33b** und dem Cycloheptanol *trans*-**125a** durchgeführt. Die *trans*-disubstituierten Alkohole *trans*-**33b** und *trans*-**125a** isomerisierten beim 45minütigen Erhitzen auf

190 °C in 61 bzw. 76proz. Ausbeute ausschließlich zu den (*E*)-*trans*-konfigurierten Cycloalkenonen **34b** und **149a**. Das Cyclopentanol *trans*-**32a**, das bekanntermaßen keine basenkatalysierte Oxy-Cope-Umlagerung eingeht, isomerisierte beim Erhitzen in einer Retro-Oxy-En-Reaktion zum Diester **156**.

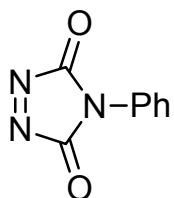
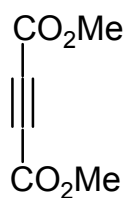
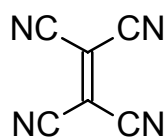
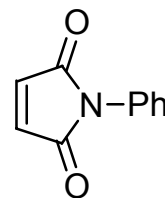
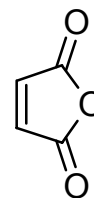


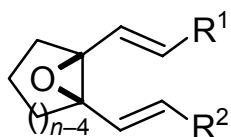
	R ¹ , R ²
a	CO ₂ Me, CO ₂ Me
b	CO ₂ tBu, CO ₂ tBu
c	Ph, Ph
d	CO ₂ Et, CO ₂ Et
j	CO ₂ Me, CN



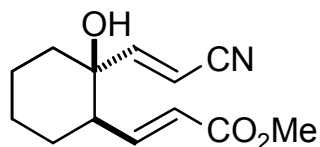
**100b****109****116** ($n = 5$)**105** ($n = 6$)**117** ($n = 7$)**111****120c****119****121**

	R
a	CO ₂ Me
b	CO ₂ tBu

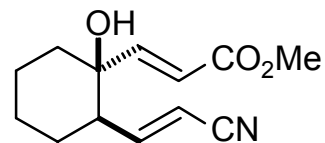
**99****103****104****110****118**



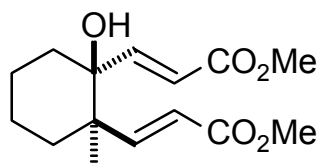
28 ($n = 5$)
29 ($n = 6$)
30 ($n = 7$)



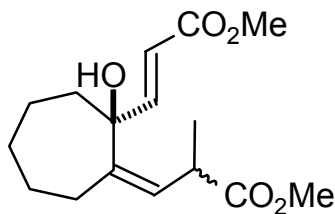
127



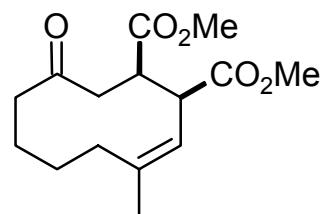
128



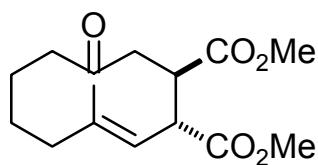
131a



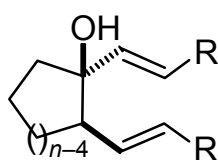
132a



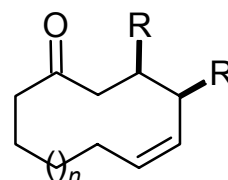
(Z)-*cis*-**151a**



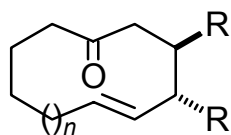
(E)-*trans*-**151a**



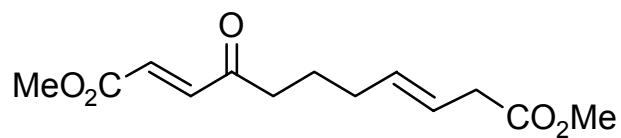
trans-**32** ($n = 5$)
trans-**33** ($n = 6$)
trans-**125** ($n = 7$)



(Z)-*cis*-**34** ($n = 1$)
(Z)-*cis*-**149** ($n = 2$)



(E)-*trans*-**34** ($n = 1$)
(E)-*trans*-**149** ($n = 2$)



156

	R ¹ , R ²
a	CO ₂ Me, CO ₂ Me
b	CO ₂ <i>t</i> Bu, CO ₂ <i>t</i> Bu
j	CO ₂ Me, CN

E. Literatur und Anmerkungen

- [1] P. J. Pelletier, J. B. Caventou, *Ann. Chim. Phys.* **1818**, 8, 323.
- [2] [2a] H. T. Openshaw, R. Robinson, *Nature*, **1946**, 157, 438. – [2b] R. B. Woodward, W. J. Brehm, A. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2250.
- [3] [3a] R. B. Woodward, M. P. Cava, W. D. Ollis, A. Hunger, H. U. Daeniker, K. Schenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4749–4751. – [3b] R. B. Woodward, M. P. Cava, W. D. Ollis, A. Hunger, H. U. Daeniker, K. Schenker, *Tetrahedron* **1963**, 19, 247–288.
- [4] Übersichten bieten: [4a] U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1204–1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1144–1149. – [4b] K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, VCH Weinheim, **1996**, 21–40; 641–653. – [4c] J. Bonjoch, D. Solé, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3455–3482.
- [5] [5a] S. D. Knight, L. E. Overman, G. Pairaudeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9293–9294. – [5b] S. D. Knight, L. E. Overman, G. Pairaudeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5776–5788. – [5c] M. Nakanishi, M. Mori, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2014–2016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1934–1936.
- [6] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781–854.
- [7] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98–122.
- [8] W. A. Carroll, P. A. Grieco, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1164–1165.
- [9] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137–332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131–163.
- [10] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 259–281.
- [11] [11a] B. M. Trost, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 701–703. – [11b] B. M. Trost, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9421–9438.
- [12] [12a] O. Reiser, S. Reichow, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1285–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1277–1278. – [12b] O. Reiser, B. König, K. Meerholz, J. Heinze, T. Wellauer, G. Gerson, R. Friem, M. Rabinowitz, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3511–3518.

- [13] [13a] P. Prinz, *Dissertation*, Universität Göttingen **1996**. – [13b] B. Stulgies, *Dissertation*, Universität Göttingen **2001**.
- [14] [14a] A. Lansky, O. Reiser, A. de Meijere, *Synlett* **1990**, 405–407. – [14b] K. Voigt, U. Schick, F. E. Meyer, A. de Meijere, *Synlett* **1994**, 189–190. – [14c] K. Voigt, A. Lansky, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 899–911. – [14d] K. Voigt, P. von Zezschwitz, K. Rosauer, A. Lansky, A. Adams, O. Reiser, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1521–1534. – [14e] P. von Zezschwitz, K. Voigt, A. Lansky, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3806–3812. – [14f] P. von Zezschwitz, K. Voigt, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Synthesis* **2000**, 1327–1340. – [14g] P. von Zezschwitz, F. Petry, A. de Meijere, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4035–4046. – [14h] H. W. Sünemann, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 913–915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 895–897. – [14i] A. Lansky, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg **1989**. – [14j] A. Lansky, *Dissertation*, Universität Göttingen **1992**. – [14k] K. Voigt, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **1992**. – [14l] K. Voigt, *Dissertation*, Universität Göttingen **1995**. – [14m] P. von Zezschwitz, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **1996**. – [14n] P. von Zezschwitz, *Dissertation*, Universität Göttingen **1999**. – [14o] F. Petry, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **2000**. – [14p] R. von Essen, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **2001**. – [14q] H. W. Sünemann, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **2002**.
- [15] M. Oshima, H. Yamazaki, I. Shimizu, M. Nisar, J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6280–6287.
- [16] [16a] A. E. Favorskii, *Bull. Soc. Chim. Fra.* **1936**, *5*, 1727–1732. – [16b] A. E. Favorskii, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* **1936**, *6*, 720–731. – [16c] E. A. Braude, W. F. Forbes, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1755–1761.
- [17] H. A. Favorsky, W. Boshowsky, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *390*, 122–129.
- [18] [18a] D. E. Laycock, R. J. Wain, R. H. Wightman, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 21–23. – [18b] G. Wittig, R. Pohlke, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3276–3286.
- [19] *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 5, Teil 1, Springer, Heidelberg **1963**.

- [20] [20a] S. Banerjee, R. Engel, G. Axelrad, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *15*, 15–18. – [20b] A. B. Brown, C. W. Chronister, D. M. Watkins, R. J. Mazzaccaro, S. R. Rajski, M. G. Fountain, S. E. McKay, T. L. Gibson, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 485–501.
- [21] P. G. Gassmann, D. W. Macomber, S. M. Willging, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2380–2388.
- [22] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [23] G. Wittig, H.-L. Dorsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *711*, 46–54.
- [24] [24a] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518–5526. – [24b] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
- [25] [25a] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345–390. – [25b] R. F. Heck in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 4* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, 833–863. – [25c] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379–2411. – [25d] S. Bräse, A. de Meijere, in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 99–160. [25e] E.-i. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **2002**.
- [26] M. Buback, T. Perković, S. Redlich, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2375–2382.
- [27] [27a] C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, *11*, 3009–3013. – [27b] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5605–5614. – [27c] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 100–106. – [27d] A. Jutand, C. Amatore, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314–321.
- [28] [28a] T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1287–1289. – [28b] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 2667–2670. – [28c] T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113–10130.

- [29] K. Hirakawa, E. Ogiue, J. Motoyoshiya, T. Kakurai, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1083–1087.
- [30] Eine Übersicht bietet: R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH, New York, **1989**, 549–551.
- [31] A. H. Blatt, *Org. Synth.*, Coll. Vol. II, **1943**, 372–374.
- [32] H. E. Zimmermann, F. L. Oaks, P. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1007–1018.
- [33] H. W. Sünemann, persönliche Mitteilung.
- [34] [34a] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**. – [34b] P. Schiess, R. Seeger, C. Suter, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1713–1722. – [34c] E. N. Marvell, C. Hilton, M. Cleary, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4272–4275. – [34d] J. D. Evanseck, B. E. Thomas IV, D. C. Spellmeyer, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7134–7141.
- [35] [35a] A. Windaus, O. Linsert, A. Lüttringhaus, G. Weidlich, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1932**, *492*, 226–241. – [35b] L. F. Fieser, M. Fieser, *Steroide*, Verlag Chemie, Weinheim, **1961**, Kap. 4, 97–183. – [35c] J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot, E. Havinga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1964**, *83*, 1173–1184.
- [36] [36a] W. G. Dauben, E. L. McInnis, D. M. Michno in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 3, (Hrsg.: P. de Mayo), Academic Press, New York, **1980**, 91–129. – [36b] P. J. Vroegop, L. Lugtenburg, E. Havinga, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1393–1398.
- [37] [37a] E. Druckrey, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1966**. – [37b] H. Prinzbach, E. Druckrey, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2959–2965.
- [38] [38a] A. Padwa, S. Clough, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5803–5804. – [38b] A. Padwa, L. Brodsky, S. C. Clough, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 417–418. – [38c] A. Padwa, L. Brodsky, S. Clough, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6767–6775. – [38d] P. Courtot, J.-Y. Salaün, R. Rumin, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2061–2064. – [38e] P. Courtot, R. Rumin, J.-Y. Salaün, *Pure & Appl. Chem.* **1977**, *49*, 317–331.
- [39] [39a] V. Bonačić-Koutecký, P. Bruckmann, P. Hiberty, J. Koutecký, C. Leforestier, L. Salem, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 599–601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 575–576. – [39b] L. Salem, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 87–92.

- [40] Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Aufl., VEB Dt. Verlag der Wissenschaften Berlin, **1993**.
- [41] G. A. Molander, B. Bessières, P. R. Eastwood, B. C. Noll, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4124–4129.
- [42] W. Oppolzer, J.-P. Barras, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1666–1675.
- [43] [43a] J. H. Clark, J. M. Miller, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 599–602. – [43b] Y. Itou, K. Ishida, H. J. Shin, M. Murakami, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6871–6882.
- [44] P. von Zezschwitz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [45] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, 3rd Ed., New York, **1999**.
- [46] A. K. Mandal, P. Y. Shrotri, A. D. Ghogare, *Synthesis* **1986**, 221–222.
- [47] M. E. Jung, W. A. Andrus, P. L. Ornstein, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4175–4178.
- [48] G. Balme, J. Goré, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3336–3338.
- [49] [49a] A. D. Cross, F. Šantavý, B. Trivedi, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1963**, *28*, 3402–3412. – [49b] G. L. Buchanan, A. McKillop, A. L. Porte, J. K. Sutherland, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 1449–1453.
- [50] [50a] W. Southon, J. Buckingham, *Dictionary of Alkaloids*, Chapman and Hall, London, **1989**, 235. – Übersichtsartikel zur Chemie des Colchicins: [50b] J. W. Cook, J. D. Loudon in *The Alkaloids*, Vol. II, (Hrsg.: R. H. F. Manske, H. L. Holmes), Academic Press, New York, **1952**, 261–329. – [50c] W. C. Wildman in *The Alkaloids*, Vol. VI, (Hrsg.: R. H. F. Manske), Academic Press, New York, **1960**, 247–388. – [50d] H.-G. Capraro in *The Alkaloids*, Vol. XXIII, (Hrsg.: A. Brossi), Academic Press, Orlando, **1984**, 1–70. – [50e] W. C. Wildman in *Chemistry of the Alkaloids* (Hrsg.: S. W. Pelletier), Van Nostrand Reinhold, New York, **1970**, 199–212. – [50f] O. Boyé, A. Brossi in *The Alkaloids*, Vol. 41, (Hrsg.: A. Brossi, G. A. Cordell), Academic Press, San Diego, **1992**, 125–176.
- [51] P. J. Pelletier, J. B. Caventou, *Ann. Chim. Phys.* **1820**, *14*, 69.
- [52] Eine sehr gute Übersicht bietet: T. Graening, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **2004**, im Druck.

- [53] Brombenzosuberone **93** wurde durch Bromierung von kommerziell erhältlichem Benzosuberone erhalten: D. S. Tarbell, H. F. Wilson, E. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6263–6266.
- [54] F. Fringuelli, A. Taticchi, *Dienes in the Diels-Alder-Reaction*, John Wiley & Sons, New York, **1990**.
- [55] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779–807.
- [56] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57–64.
- [57] [57a] S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3087–3128. – [57b] S. M. Weinreb, P. M. Scola, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1525–1534. – [57c] H. Waldmann, *Synthesis* **1994**, 535–551.
- [58] [58a] H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007–1019. – [58b] K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3702–3733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3558–3588. – [58c] E. J. Corey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1724–1741; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1650–1667.
- [59] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. E. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1742–1773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668–1698.
- [60] C. Cativiela, J. I. García, J. A. Mayoral, L. Salvatella, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 209–218.
- [61] [61a] K. Matsumoto, A. Sera, *Synthesis* **1985**, 999–1027. – [61b] L. F. Tietze, T. Hübsch, J. Oelze, C. Ott, W. Tost, G. Wörner, M. Buback, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2249–2258.
- [62] [62a] L. A. Paquette, R. F. Doehner Jr., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5105–5113. – [62b] C. J. Moody, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1982**, *30*, 1–45. – [62c] A. G. Leach, K. N. Houk, *Chem. Commun.* **2002**, 1243–1255.
- [63] Zur Retro-Diels-Alder-Reaktion siehe: [63a] M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, *Synthesis* **1985**, 121–143. – [63b] A. Ichihara, *Synthesis* **1987**, 207–222.
- [64] M. Knoke, A. de Meijere, *Synlett* **2003**, 195–198.
- [65] M. Schelper, *Dissertation*, Universität Göttingen, **2003**.
- [66] Zur Synthese von 5,6-Dihydropyranderivaten unter Europiumkatalyse: [66a] M. Bednarski, S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3716–3717. – [66b] M.

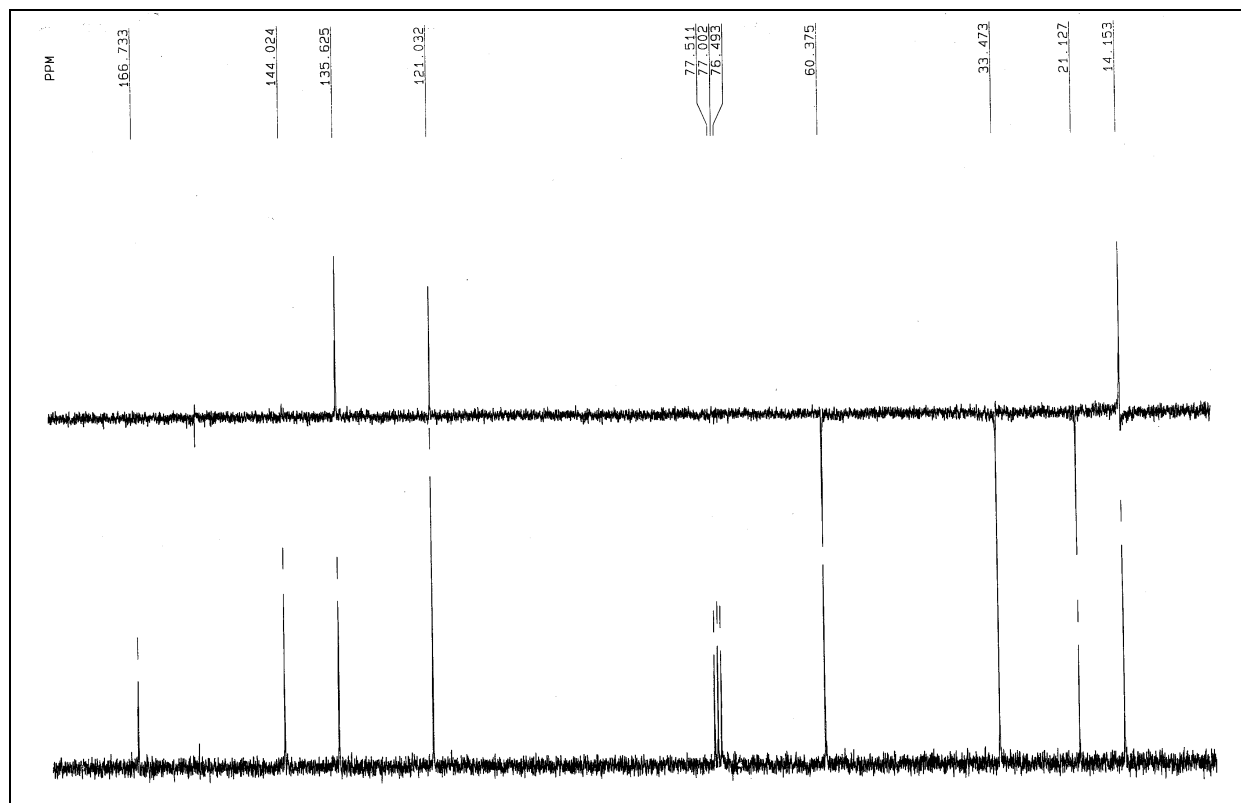
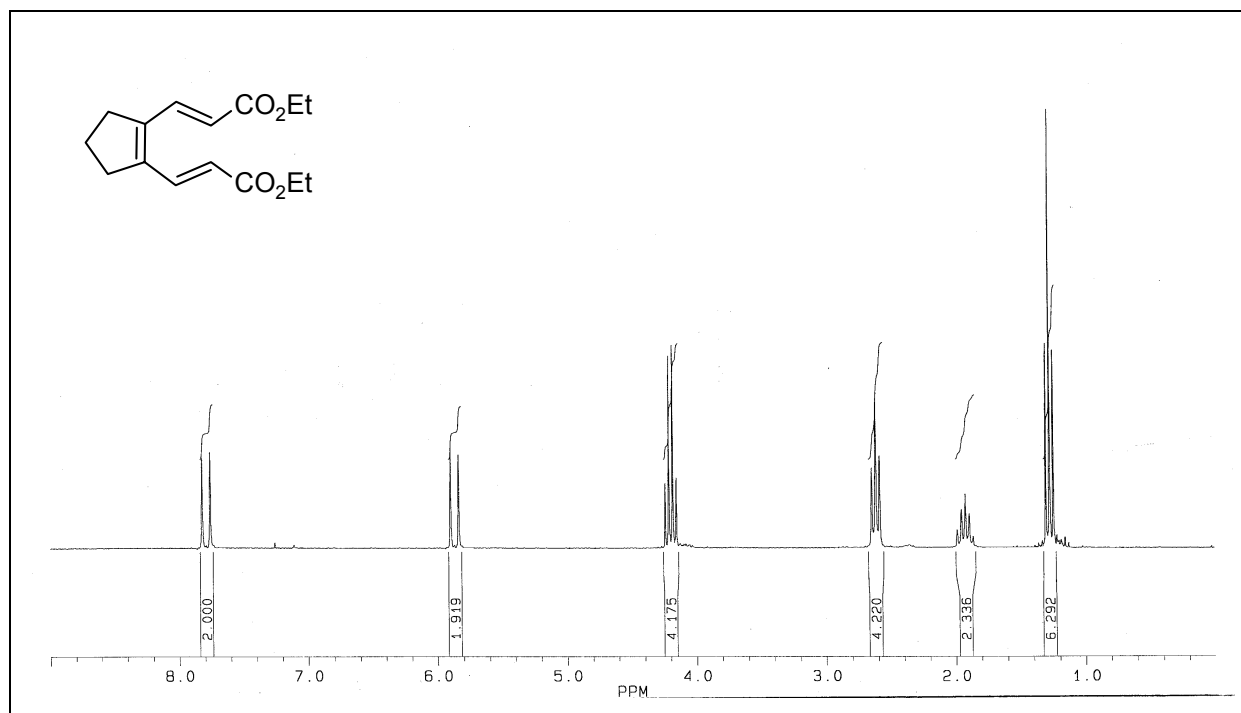
- Bednarski, S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6968–6969. – [66c] S. Danishefsky, M. Barbachyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7761–7762.
- [67] R. Scheurich, *Dissertation*, Universität Göttingen, **2003**.
- [68] [68a] W. D. Emmons, A. S. Pagano, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 89–92. – [68b] R. Ballini, E. Marcantoni, M. Petrini, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4835–4838.
- [69] [69a] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524. – [69b] T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803–815. – [69c] V. Farina, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 73–78. – [69d] T. N. Mitchell in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 167–202.
- [70] [70a] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866–867. – [70b] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483. – [70c] A. Suzuki in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 49–97.
- [71] [71a] B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4730–4743. – [71b] Y. Tanigawa, K. Nishimura, A. Kawasaki, S.-I. Murahashi, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5549–5552. – [71c] J. Tsuji, I. Shimizu, I. Minami, Y. Ohashi, T. Sugiura, K. Takahashi, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1523–1529. – [71d] J. Tsuji, I. Minami, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 140–145. – [71e] C. Carfagna, L. Mariani, A. Musco, G. Sallese, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3924–3927.
- [72] [72a] Y. Uozumi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9887–9888. – [72b] Y. Uozumi, S.-Y. Lee, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7185–7188. – [72c] Y. Uozumi, A. Tanahashi, S.-Y. Lee, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945–1948. – [72d] T. Hayashi, H. Iwamura, Y. Uozumi, Y. Matsumoto, F. Ozawa, *Synthesis* **1994**, 526–532. – [72e] T. Hayashi, H. Iwamura, M. Naito, Y. Matsumoto, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 775–776. – [72f] T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 354–362.
- [73] [73a] A. C. Cope, E. M. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 441–444. – [73b] H. Levy, A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1684–1688. – [73c] S. J. Rhoads, N. R. Raulins, *Org. React.* **1975**, *22*, 1–252. [73d] R. P. Lutz, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 205–247.

- [74] [74a] E. L. Stogryn, M. H. Gianni, A. J. Passannante, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1275–1276. – [74b] M. Balci, Y. Sütbeyaz, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4135–4138. – [74c] Y. Sütbeyaz, H. Seçen, M. Balci, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2312–2317. – [74d] D. L. Clark, W.-N. Chou, J. B. White, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3975–3977.
- [75] Eine Übersicht bietet: J. Gorzynski Smith, *Synthesis* **1984**, 629–656.
- [76] [76a] C. B. Rose, C. W. Smith, Jr. *Chem. Commun.* **1969**, 248. – [76b] R. W. Herr, C. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4979–4981. – [76c] J. Staroscik, B. Rickborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3046–3047. – [76d] D. M. Wieland, C. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3047–3049. – [76e] C. R. Johnson, R. W. Herr, D. M. Wieland, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4263–4268. – [76f] A. M. Jeffery, H. J. C. Yeh, D. M. Jerina, R. M. DeMarinis, C. H. Foster, D. E. Piccolo, G. A. Berchtold, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6929–6937. – [76g] G. Linstrumelle, R. Lorne, H. P. Dang, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4069–4072. – [76h] A. Ghribi, A. Alexakis, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3075–3078. – [76i] Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 945–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 947–959. – [76j] S. H. Bertz, G. Dabbagh, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 425–434. – [76k] T. Ibuka, M. Tanaka, H. Nemoto, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 435–442. – [76l] H. Faraj, A. Aumelas, M. Claire, A. Rondot, G. Auzou, *Steroids* **1991**, *45*, 558–561. – [76m] T. Ooi, N. Kagoshima, H. Ichikawa, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3328–3333.
- [77] [77a] M. Miyashita, M. Hoshino, A. Yoshikoshi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6483–6485. – [77b] M. Miyashita, M. Hoshino, A. Yoshikoshi, K. Kawamine, K. Yoshihara, H. Irie, *Chem. Lett.* **1992**, 1101–1104. – [77c] M. Miyashita, Y. Toshimitsu, T. Shiratani, H. Irie, *Tetrahedron Asymm.* **1993**, *4*, 1573–1578. – [77d] M. Miyazawa, N. Ishibashi, S. Ohnuma, M. Miyashita, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3419–3422.
- [78] K. Hattori, Y. Matsumora, T. Miyazaki, K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7368–7370.
- [79] S. Kanemoto, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 3941–3942.
- [80] C. Schneider, J. Brauner, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4445–4450.

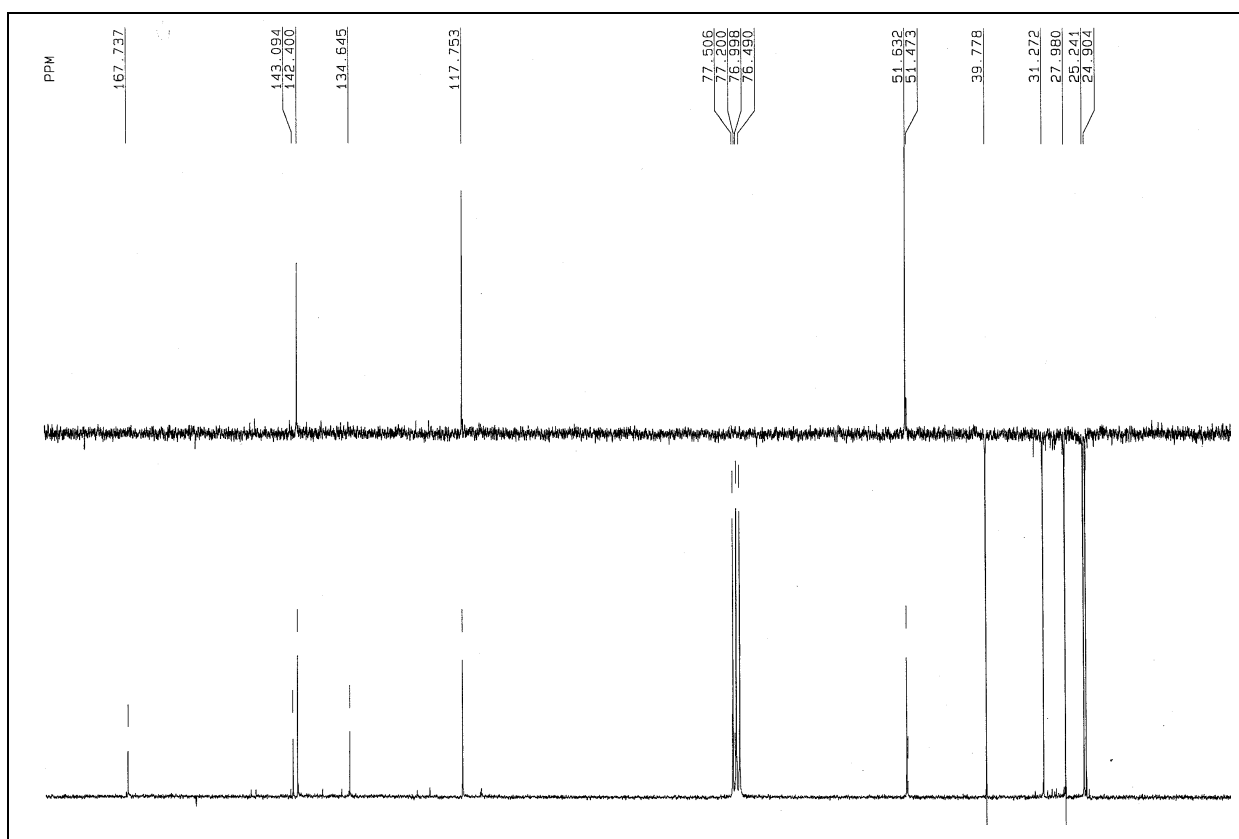
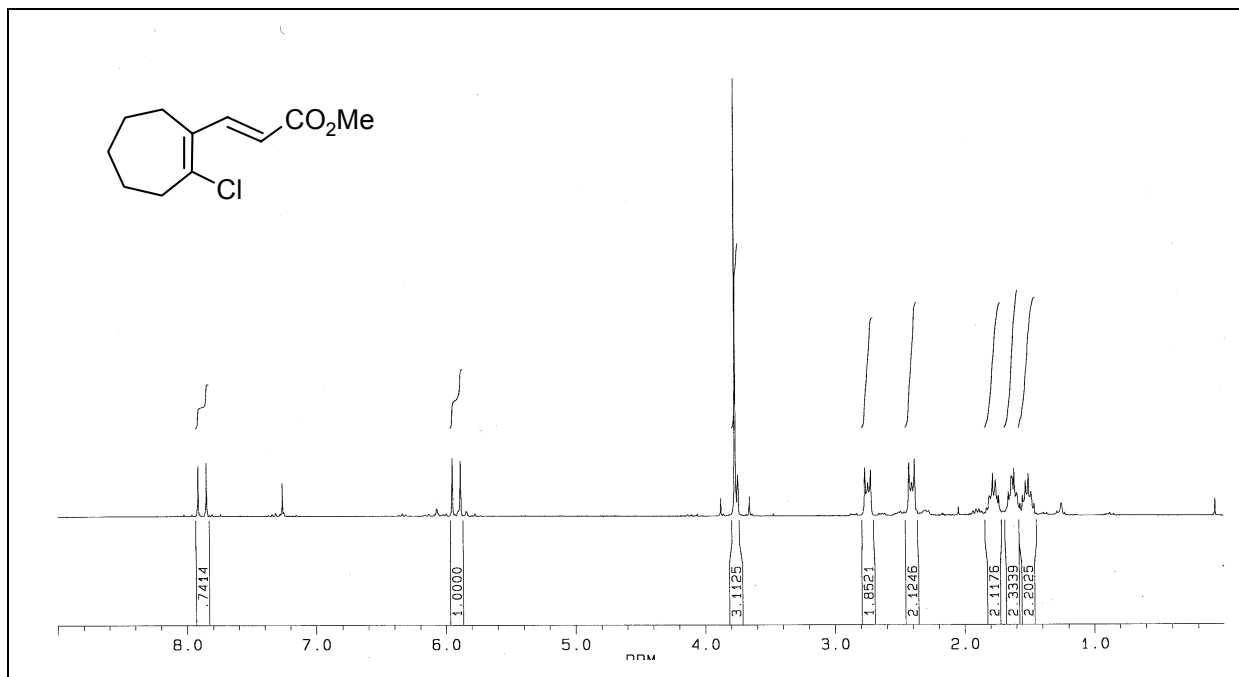
- [81] [81a] T. Clark, M. A. McKervery in *Comprehensive Organic Chemistry* (Hrsg.: D. Barton, W. D. Ollis), Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, **1979**, 37–120. – [81b] M. A. Casadei, C. Galli, L. Mandolini, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3127–3128. – [81c] M. Hesse, *Ring Enlargement in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1991**. – [81d] G. Rousseau, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2777–2849.
- [82] J. D. Connolly, R. A. Hills, *Dictionary of Terpenoids*, Vol. 1, Chapman & Hall, London, **1991**.
- [83] Gute Übersichten zu Oxy-Cope-Umlagerungen bieten: [83a] L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 642–660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 609–626. – [83b] L. A. Paquette, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13971–14020.
- [84] Beispiele zur Synthese von neungliedrigen Ringen bietet: [84a] J. W. Herndon, L. A. McCullen, C. E. Daitch, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4547–4550. – Beispiele zur Synthese von zehngliedrigen Ringen bieten: [84b] L. Jisheng, T. Gallardo, J. B. White, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5426–5428. – [84c] S. Janardhanam, P. Shanmugam, K. Rajagopalan, *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 311–323. – Beispiele zur Synthese von elfgliedrigen Ringen bieten: [84d] G. Mehta, S. R. Karra, N. Krishnamurthy, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2761–2762. – [84e] E. H. Corey, R. S. Kania, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 741–744.
- [85] [85a] D. A. Evans, A. M. Golob, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4765–4766. – [85b] W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4186–4187. – [85c] W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2493–2495. – [85d] G. Sathyamoorthi, K. Thangaraj, P. C. Srinivasan, S. Swaminathan, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3559–3568. – [85e] E. Lee, I.-J. Shin, T.-S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 260–264. – [85f] L. A. Paquette, C. A. Teleha, R. T. Taylor, G. D. Maynard, R. D. Rogers, J. C. Gallucci, J. P. Springer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 265–277. – [85g] L. A. Paquette, N. A. Pegg, D. Toops, G. D. Maynard, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 277–283. – [85h] A. Balakumar, S. Janardhanam, K. Rajagopalan, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5482–5486.
- [86] [86a] T. Kato, H. Kondo, M. Nishino, M. Tanaka, G. Hata, A. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2958–2961. – [86b] D. L. J. Clive, C. G. Russell, S. C. Suri, *J. Org.*

- Chem.* **1982**, 47, 1632–1641.– [86c] S. Janardhanam, K. Rajagopalan, *J. Chem. Soc.; Perkin Trans. I* **1992**, 2727–2728.
- [87] Eine Übersicht zur En-Reaktion bietet: [87a] H. R. M. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 597–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1969**, 8, 556–577. – Anwendungen der Retro-En-Reaktion zeigt: [87b] J.-L. Ripoll, Y. Vallée, *Synthesis* **1993**, 659–677.
- [88] A. Viola, E. J. Iorio, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 856–858.
- [89] E. Merck, *Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papier-Chromatographie*, E. Merck, Darmstadt **1984**.
- [90] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93/97*, Programm für die Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.
- [91] J. Suffert, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 509–510.
- [92] R. C. Hallcher, M. M. Baizer, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 737–746.
- [93] T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 253–266.
- [94] R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4058–4069.

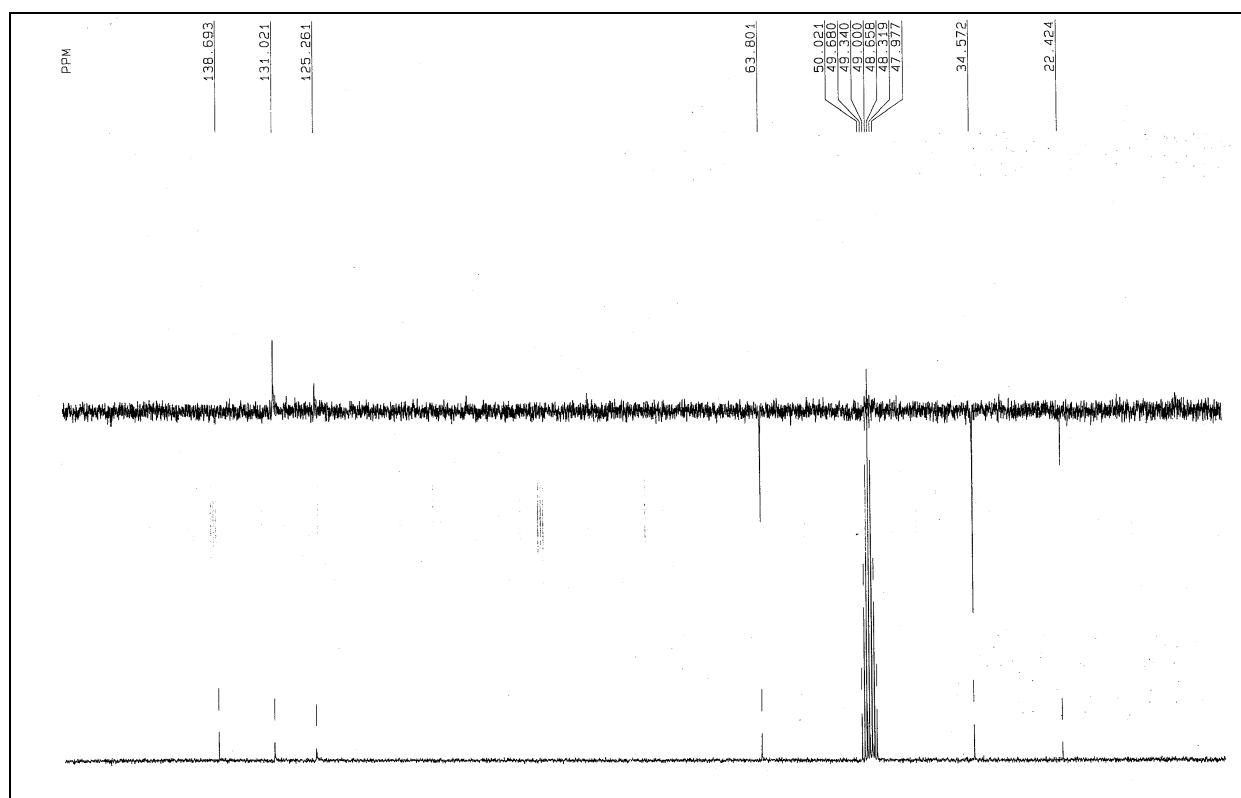
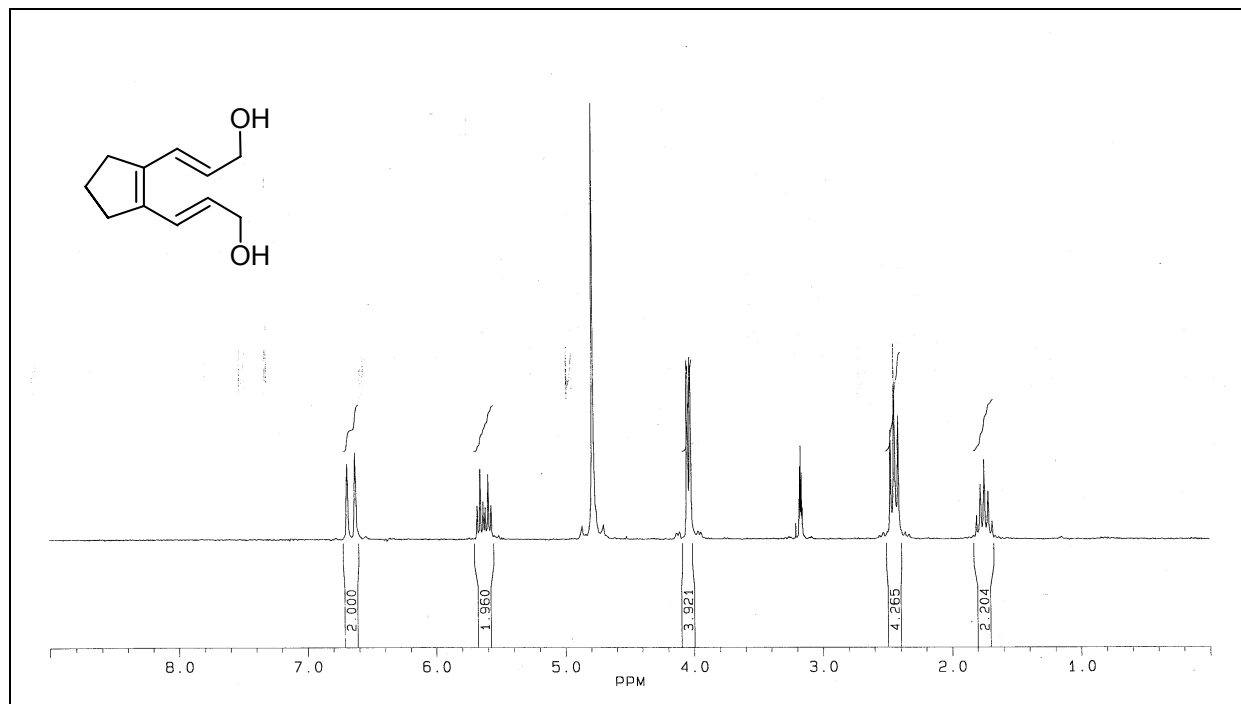
F. Spektrenanhang



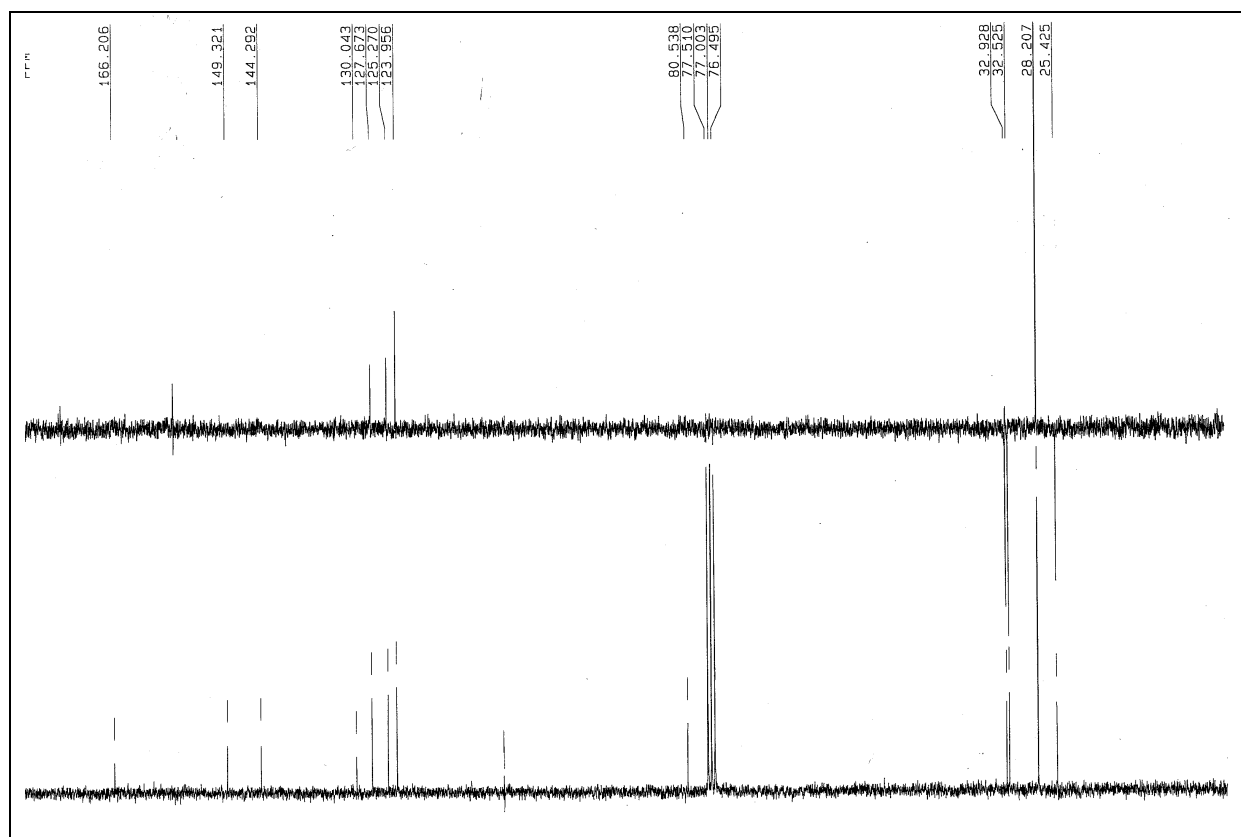
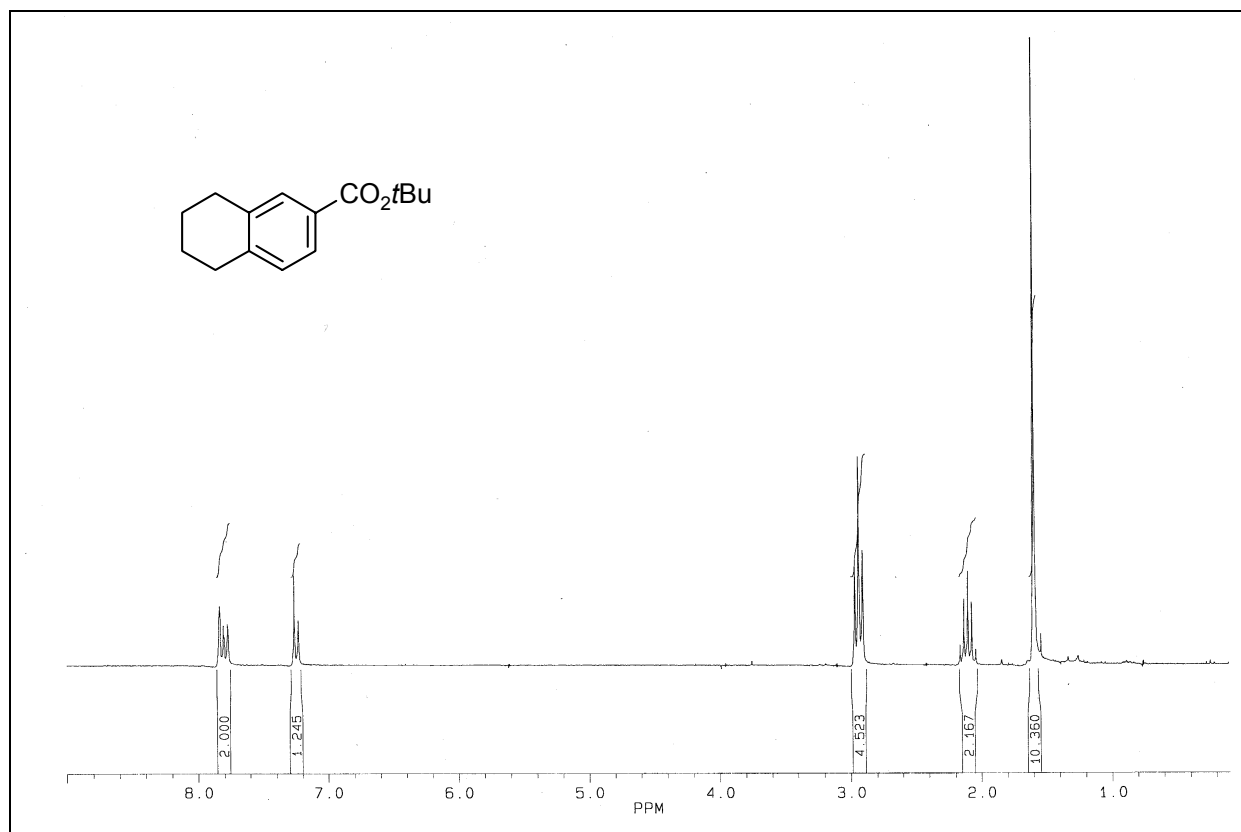
(*E*)-3-{2'-[(*E*)-2''-(Ethoxycarbonyl)ethenyl]cyclopent-1'-enyl}acrylsäureethylester
 [(*E,Z,E*)-22d]

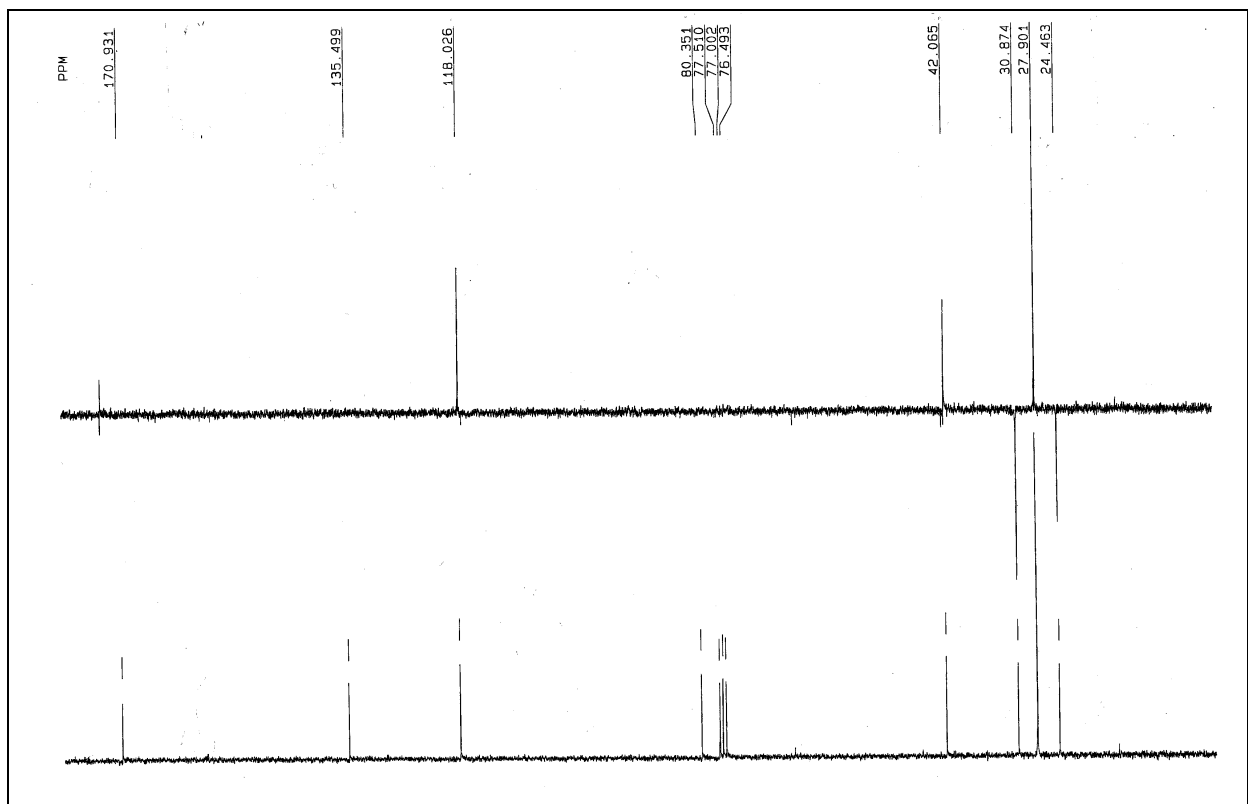
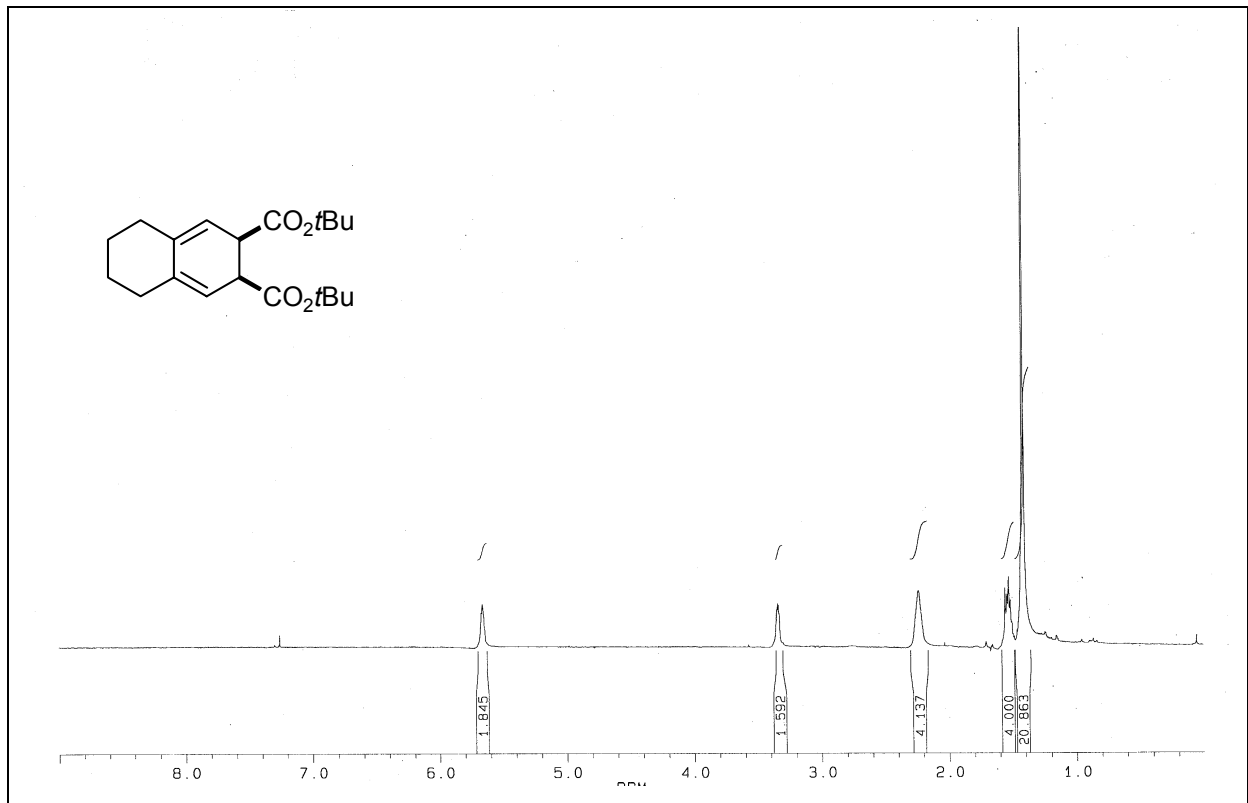


(*E*)-3-[(2'-Chlor)cyclohept-1'-enyl]acrylsäuremethylester (**64a**)

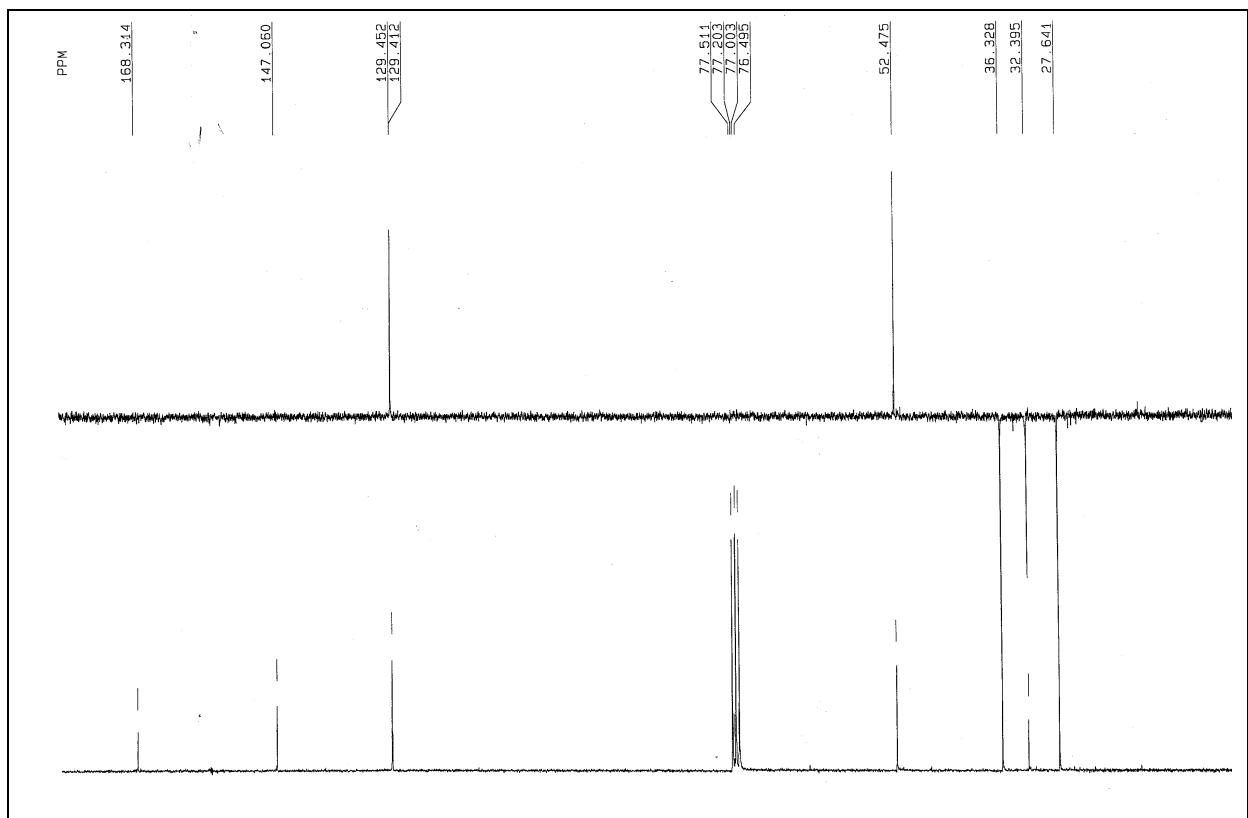
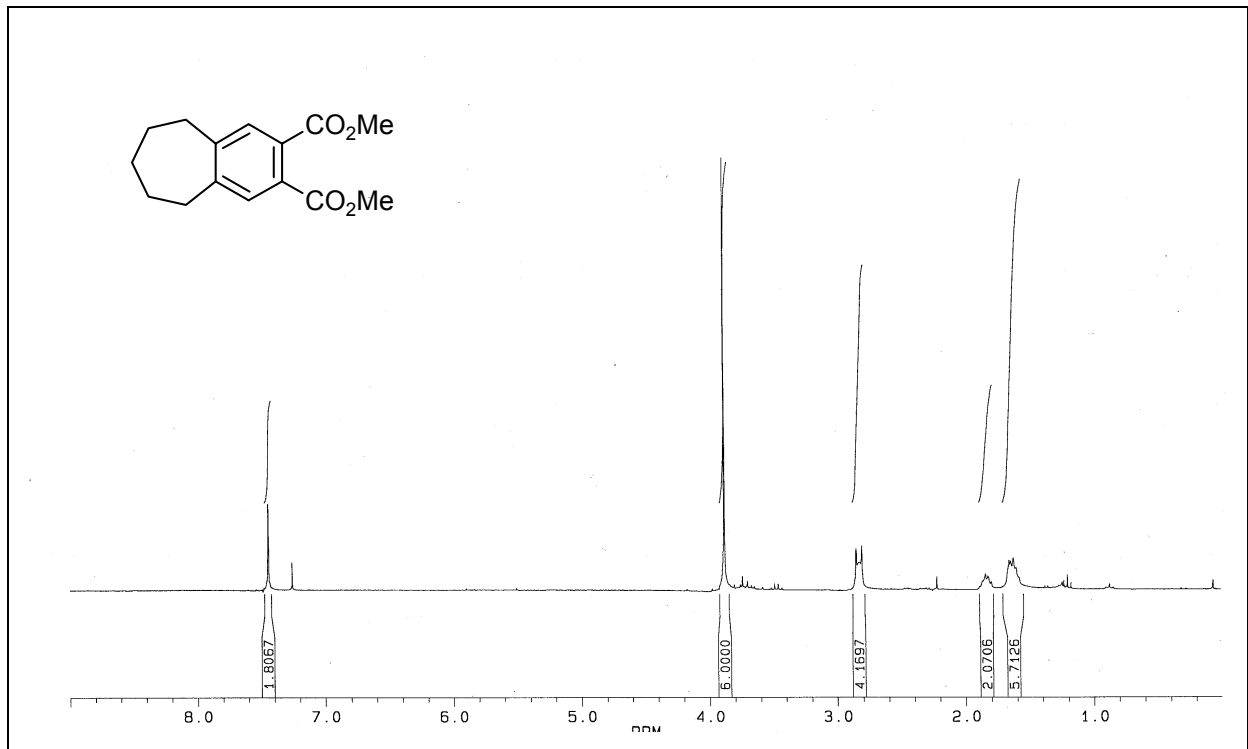


3-[2'-(3''-Hydroxypropenyl)cyclopent-1'-enyl]prop-2-en-1-ol (**22g**)

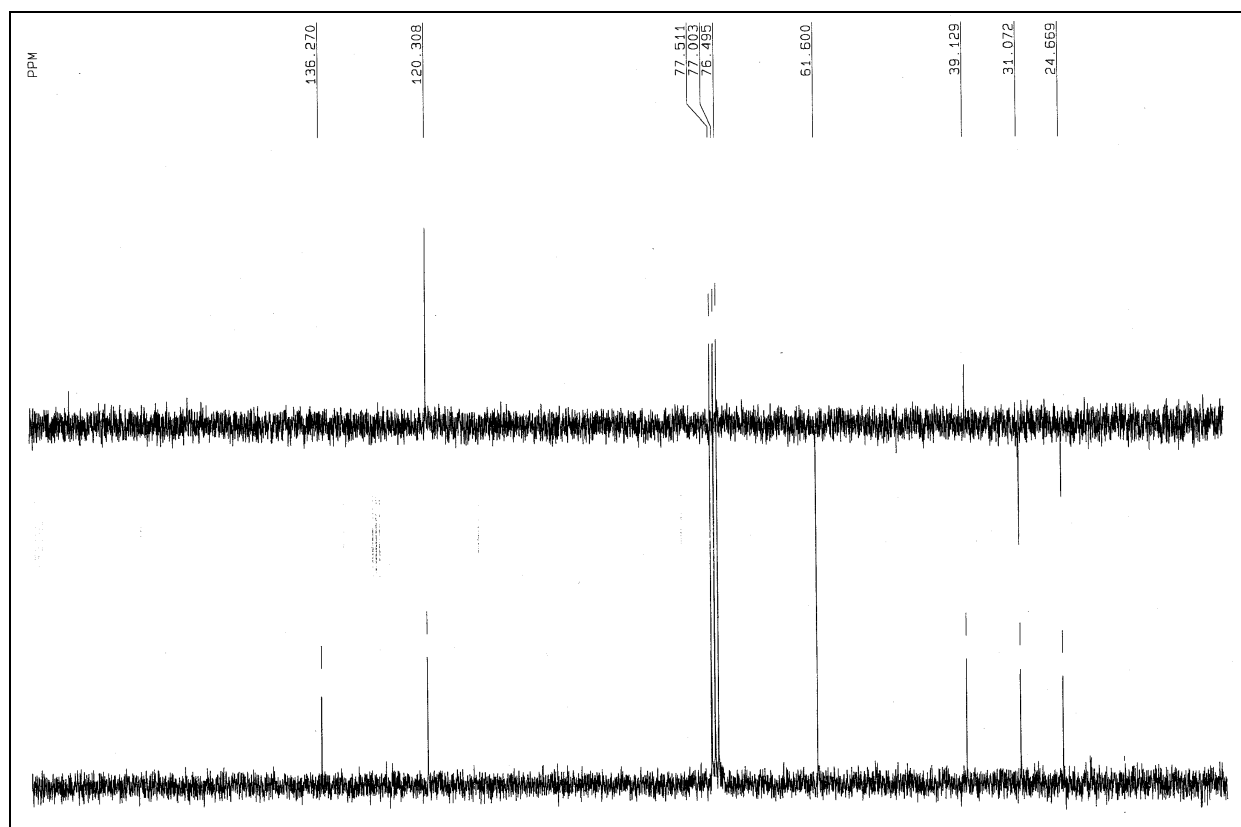
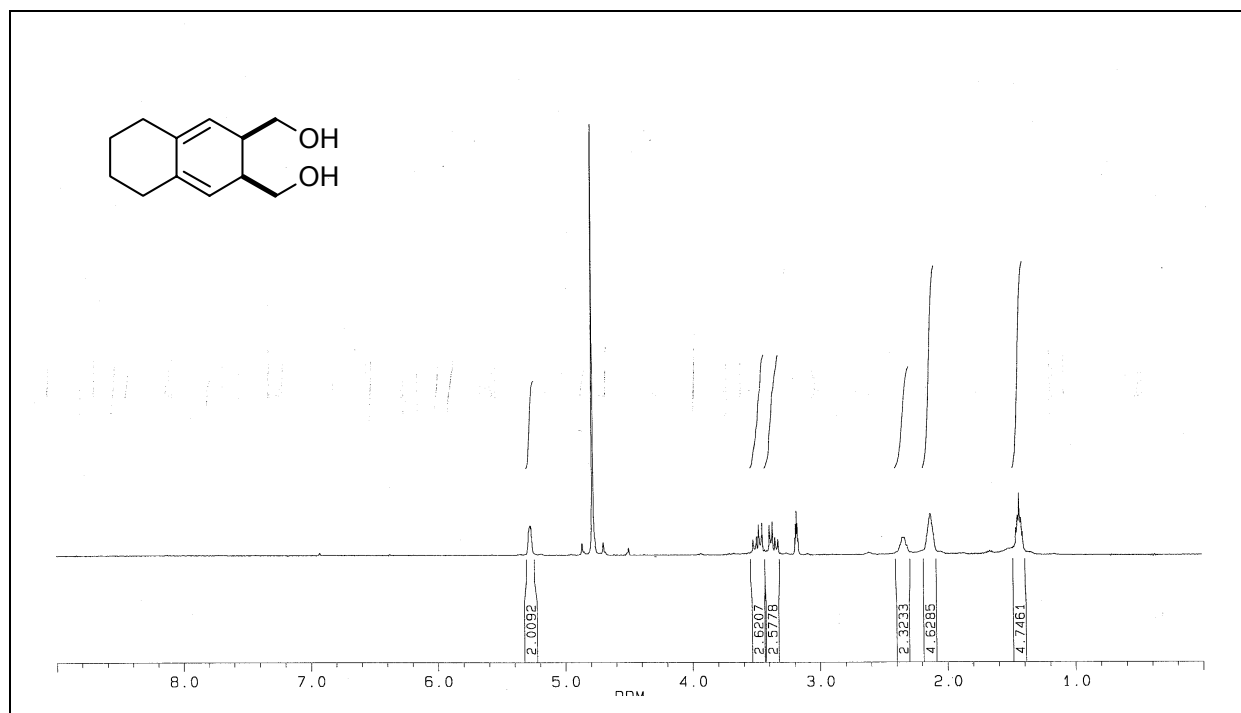
5,6,7,8-Tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure-*tert*-butylester (71b)



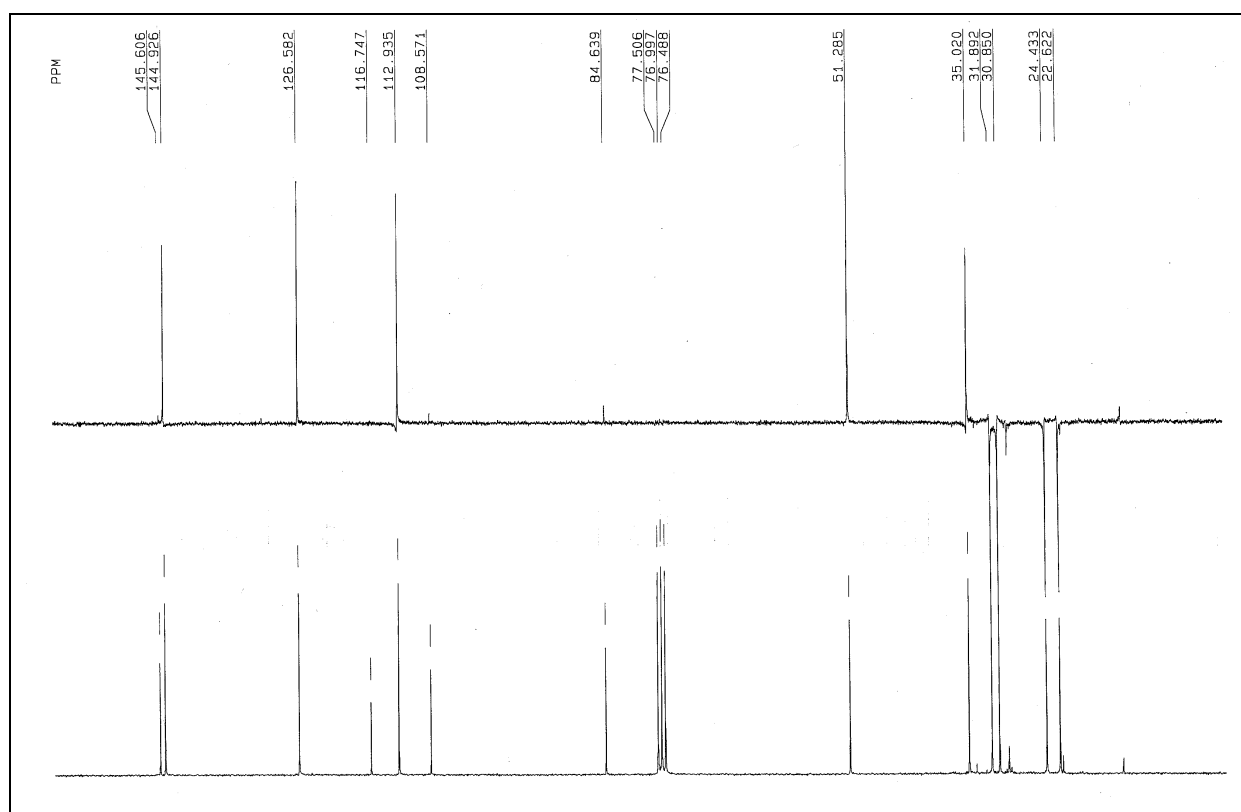
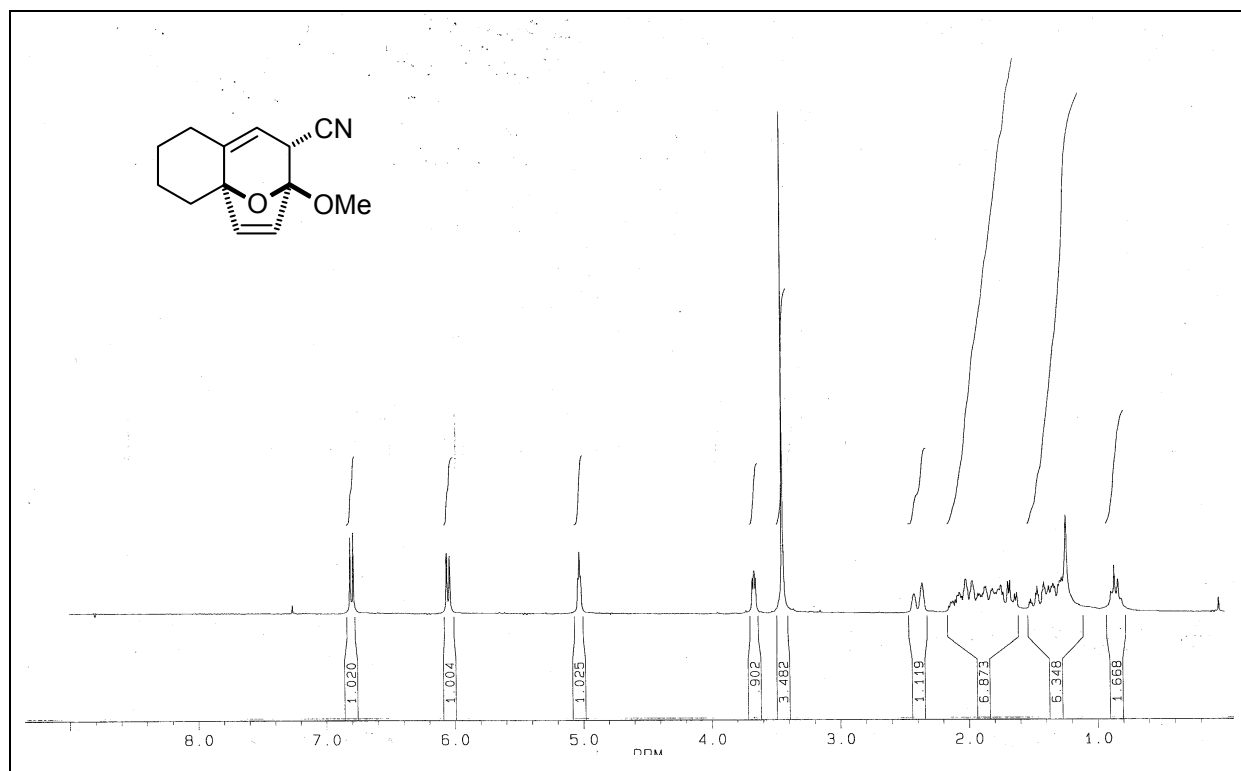
2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin-*cis*-2,3-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (21b)



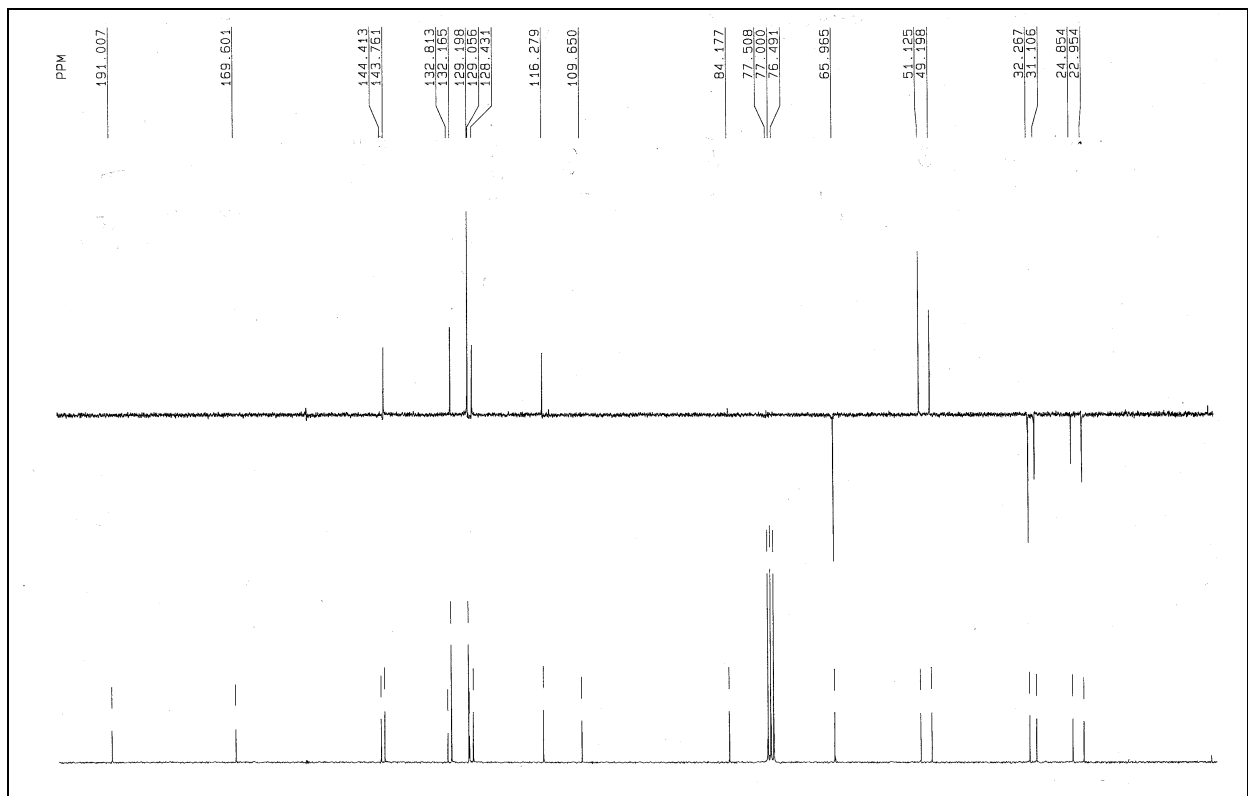
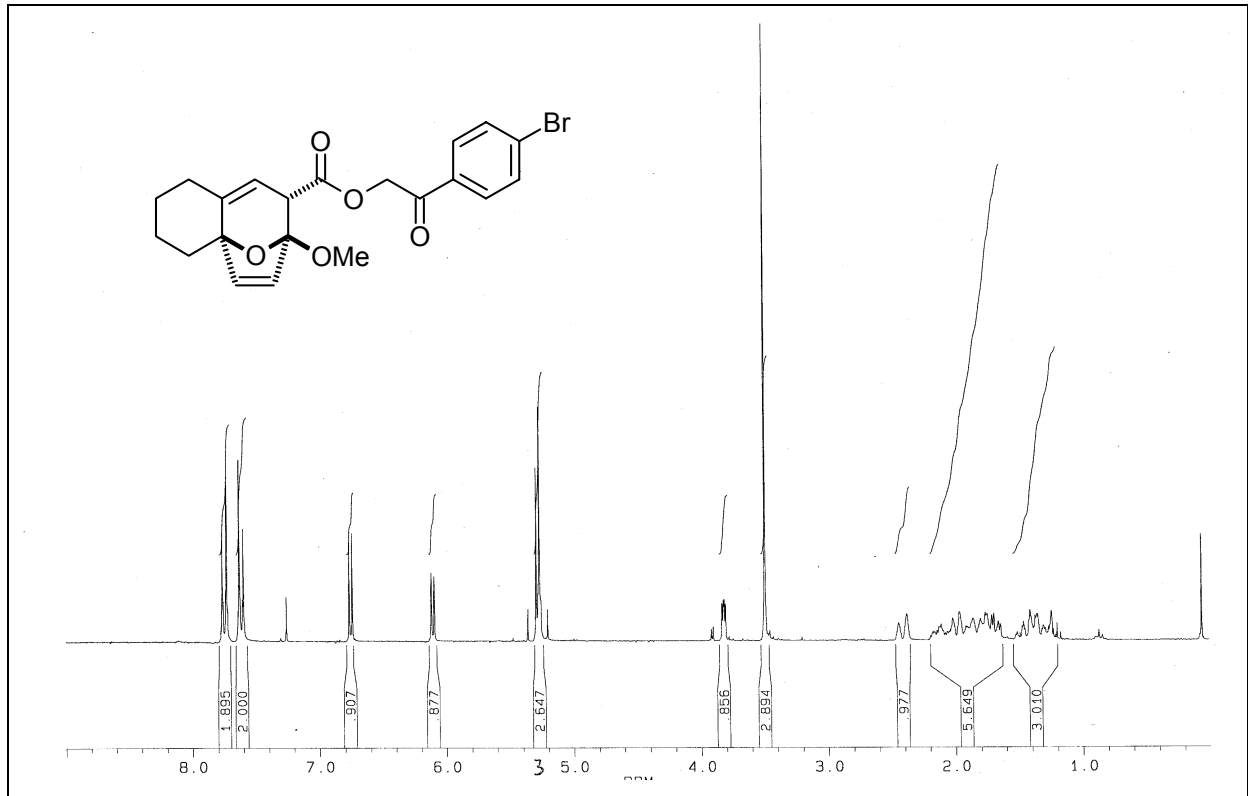
6,7,8,9-Tetrahydro-5H-benzocyclohept-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**75a**)



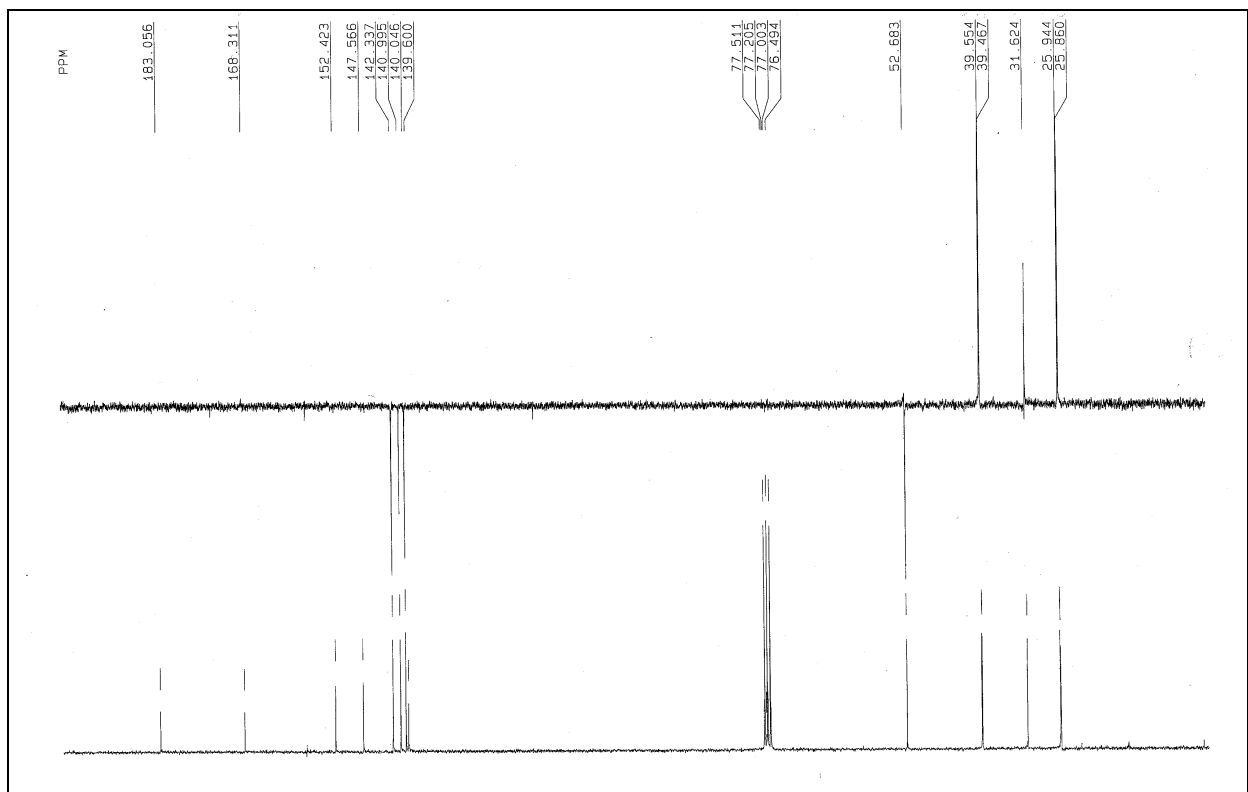
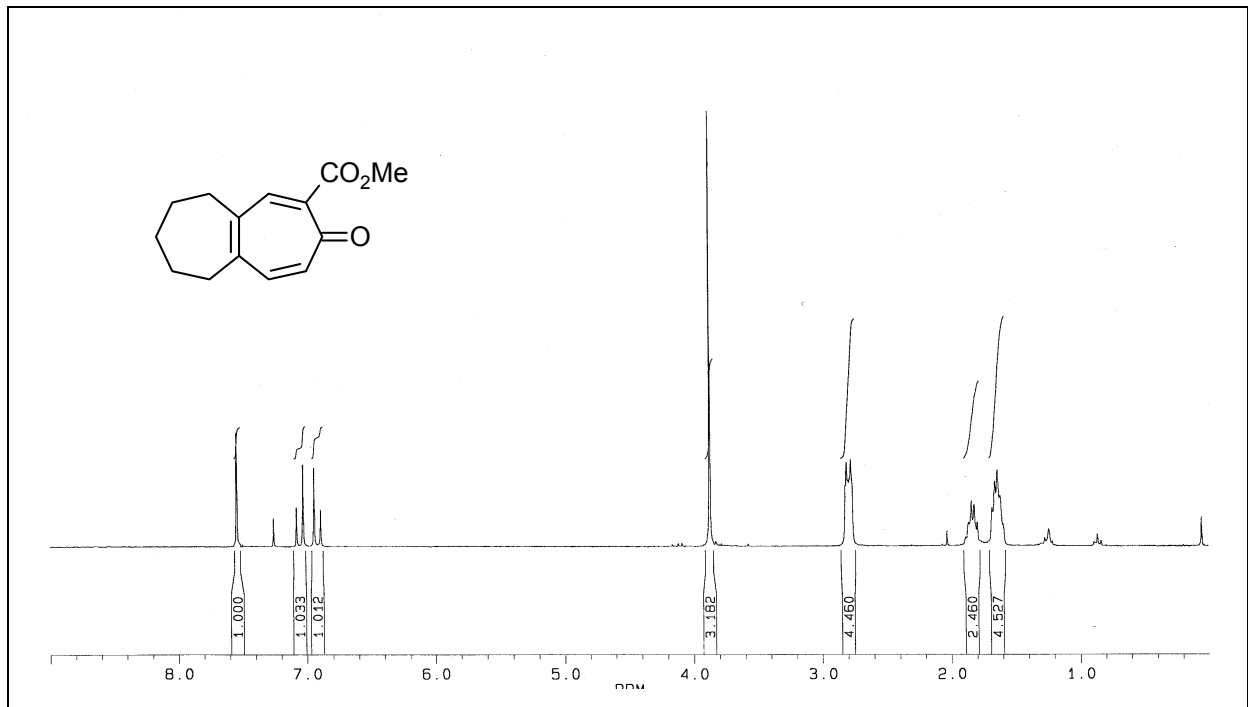
(3'-Hydroxymethyl-2',3',5',6',7',8'-hexahydronaphthalin-2'-yl)methanol (**21g**)



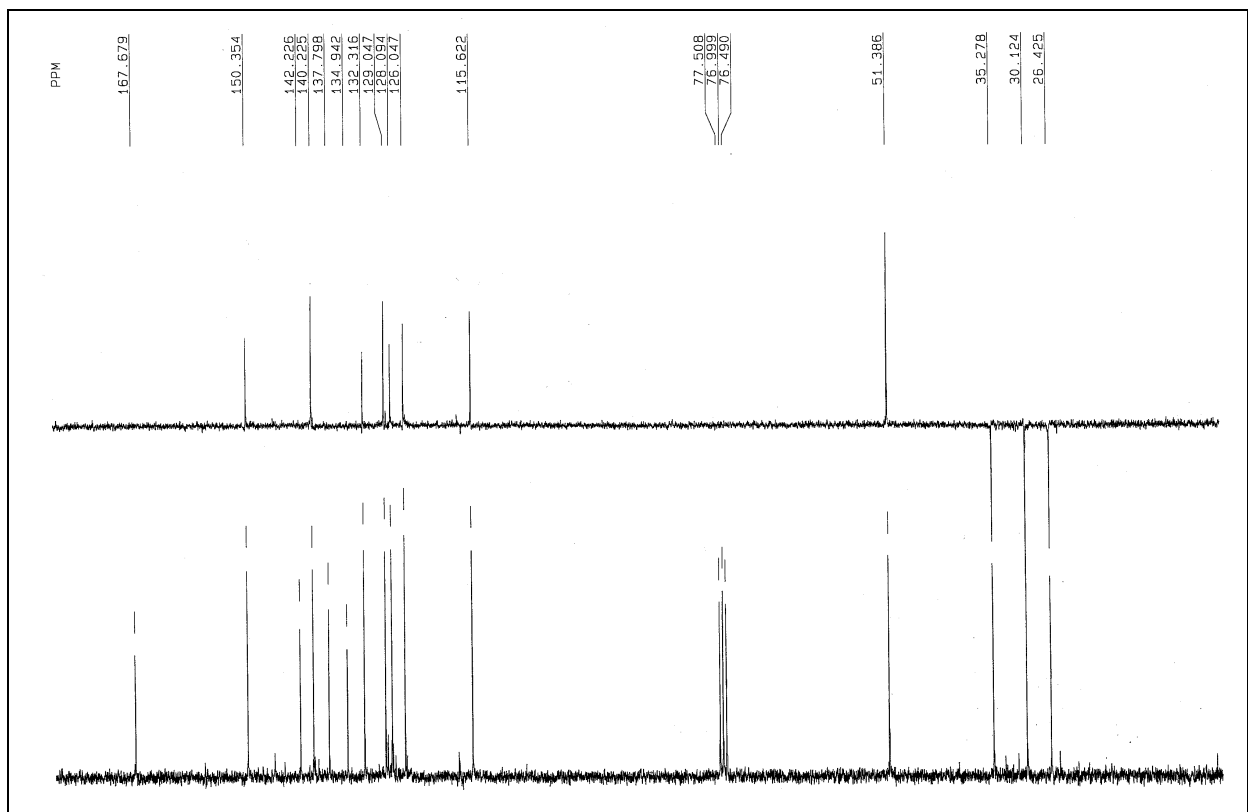
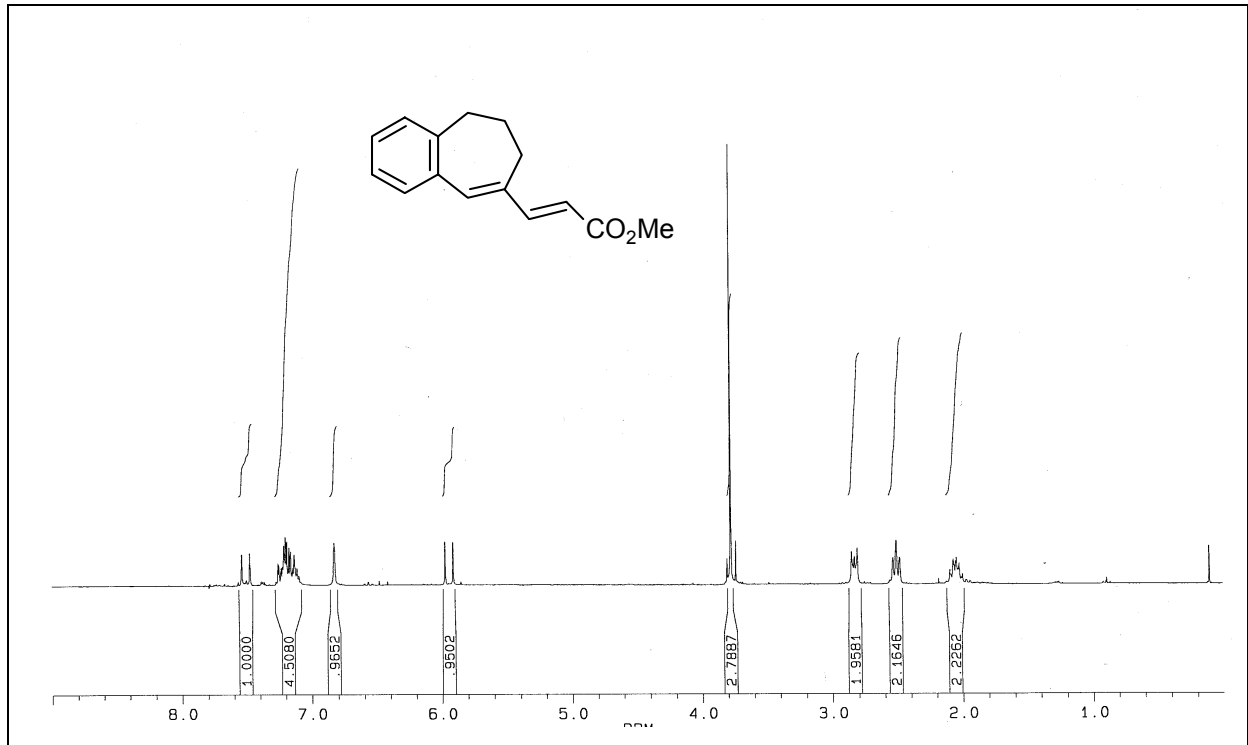
(1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonitril (**19j**)



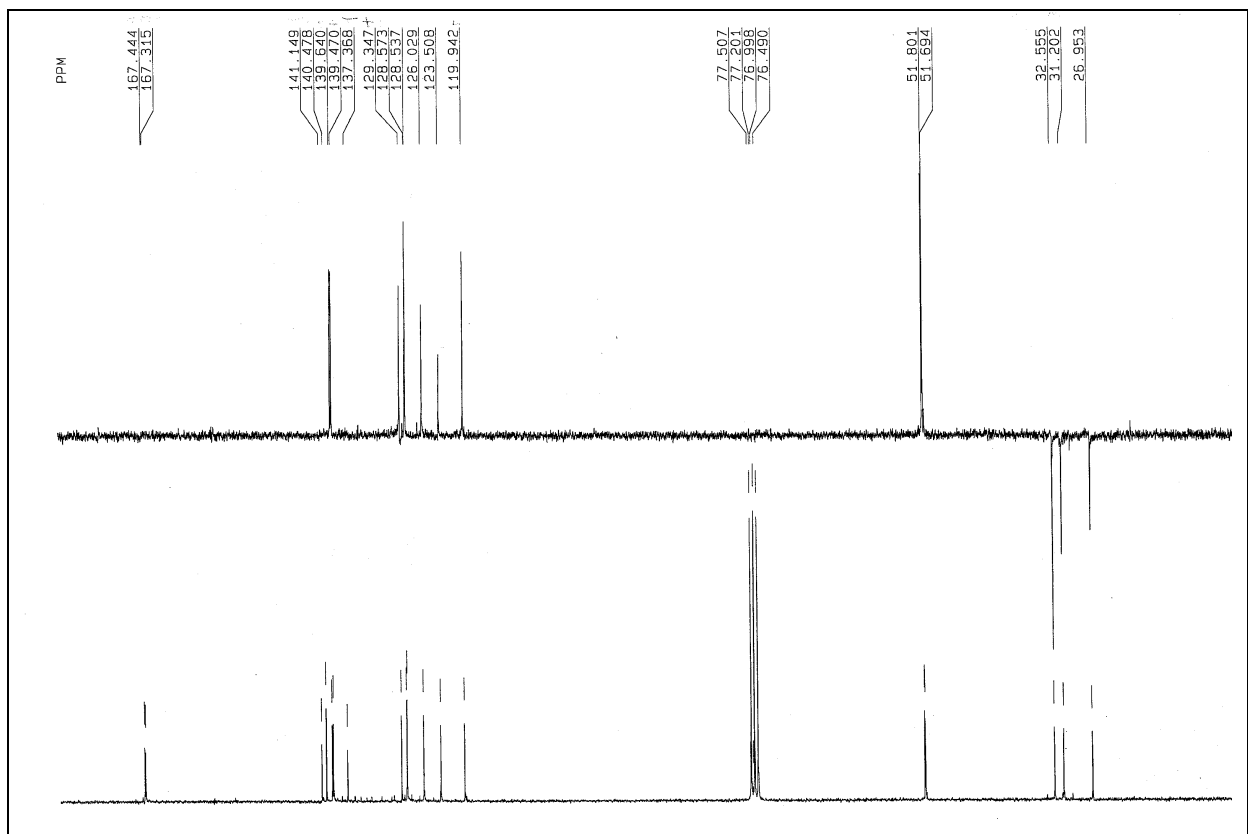
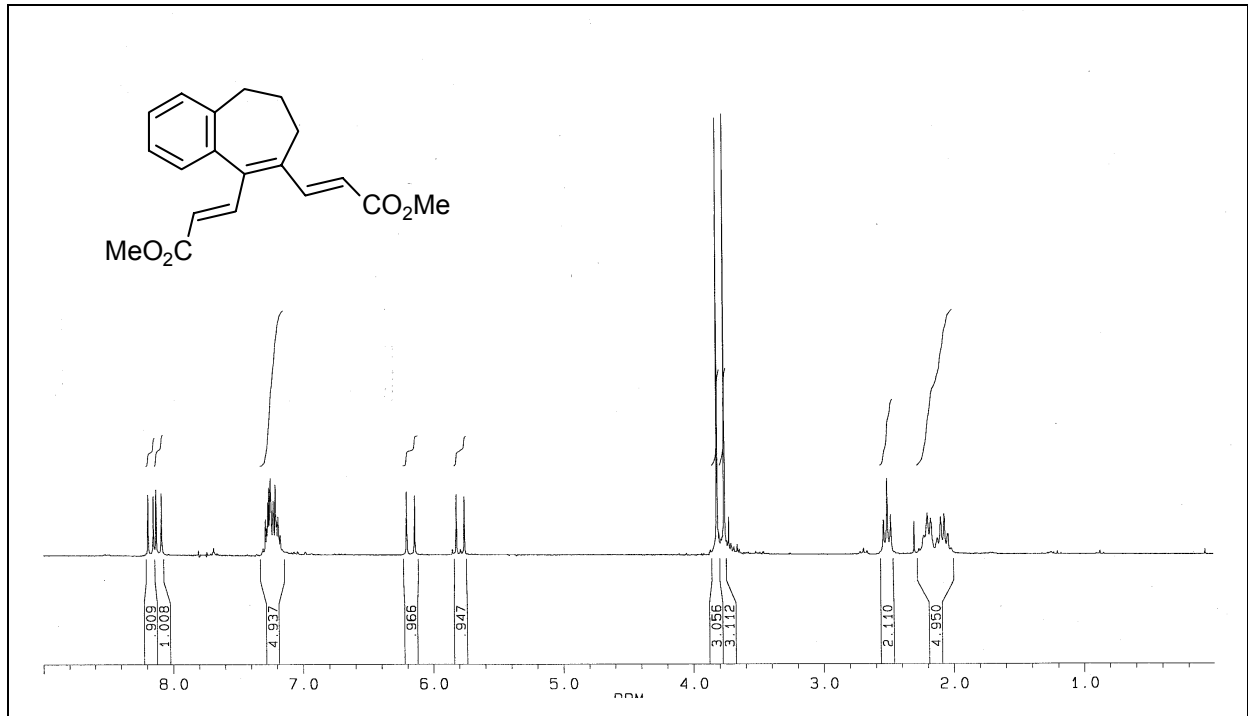
(1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonsäure-2'-(4"-bromphenyl)-2'-oxoethylester (**87**)



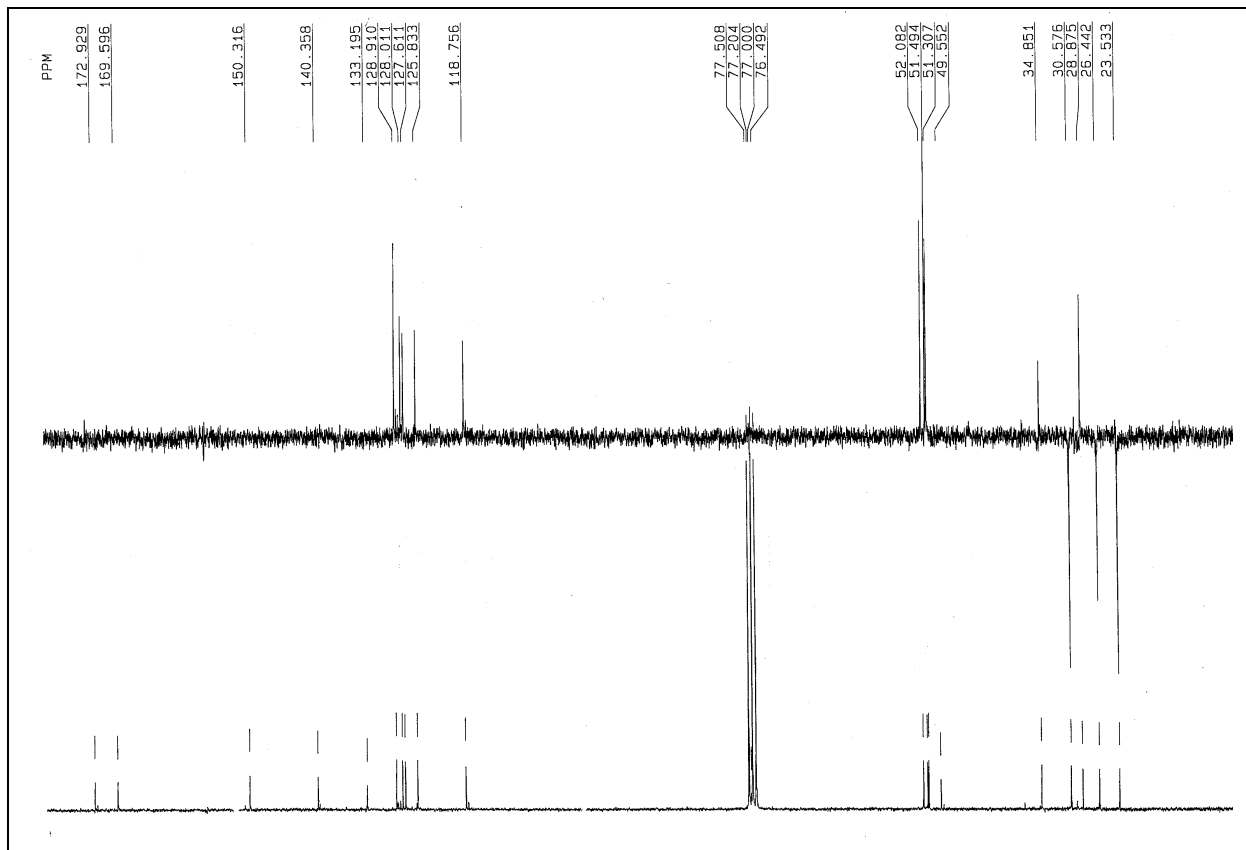
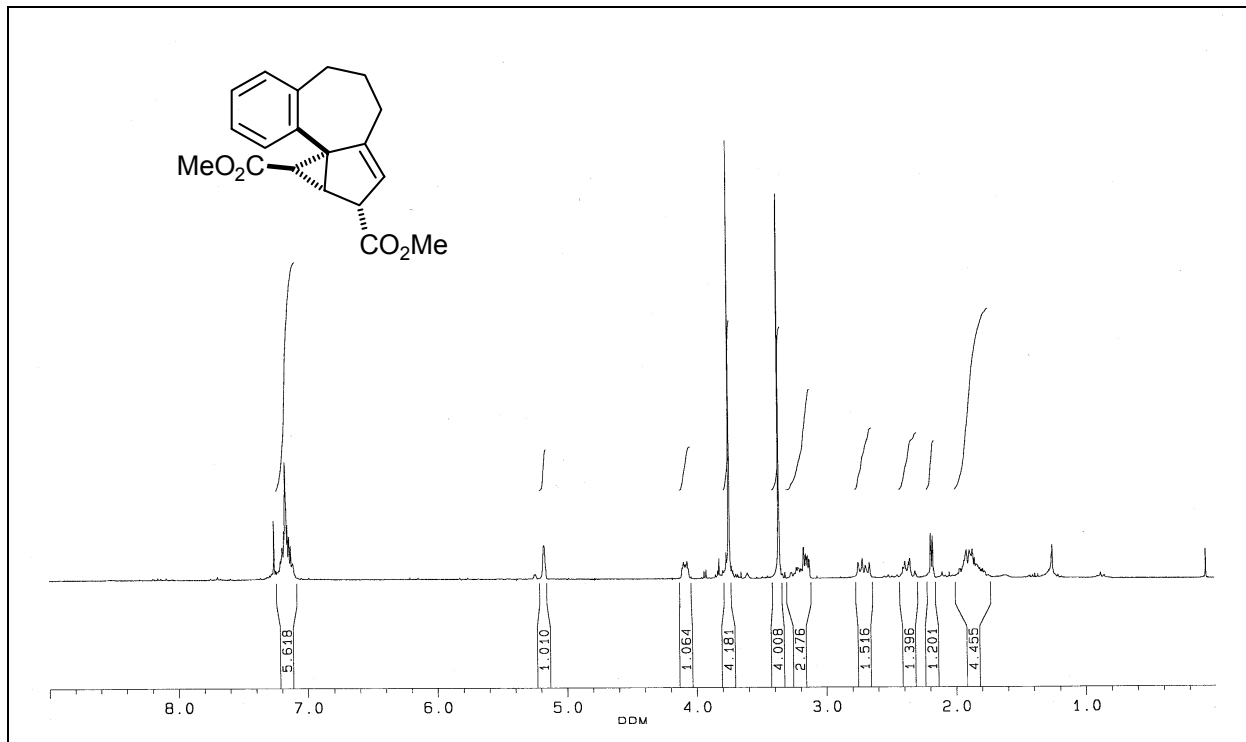
3-Oxo-3,6,7,8,9,10-hexahydroheptalen-2-carbonsäuremethylester (90a)



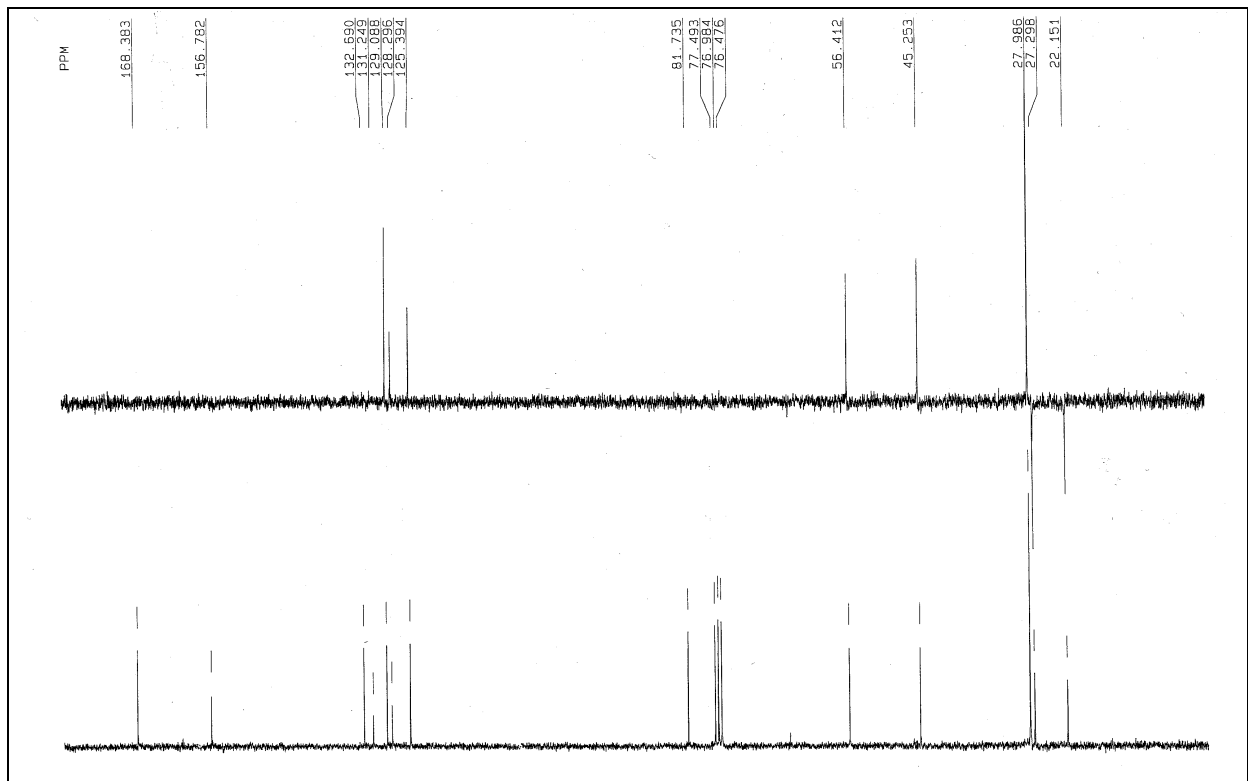
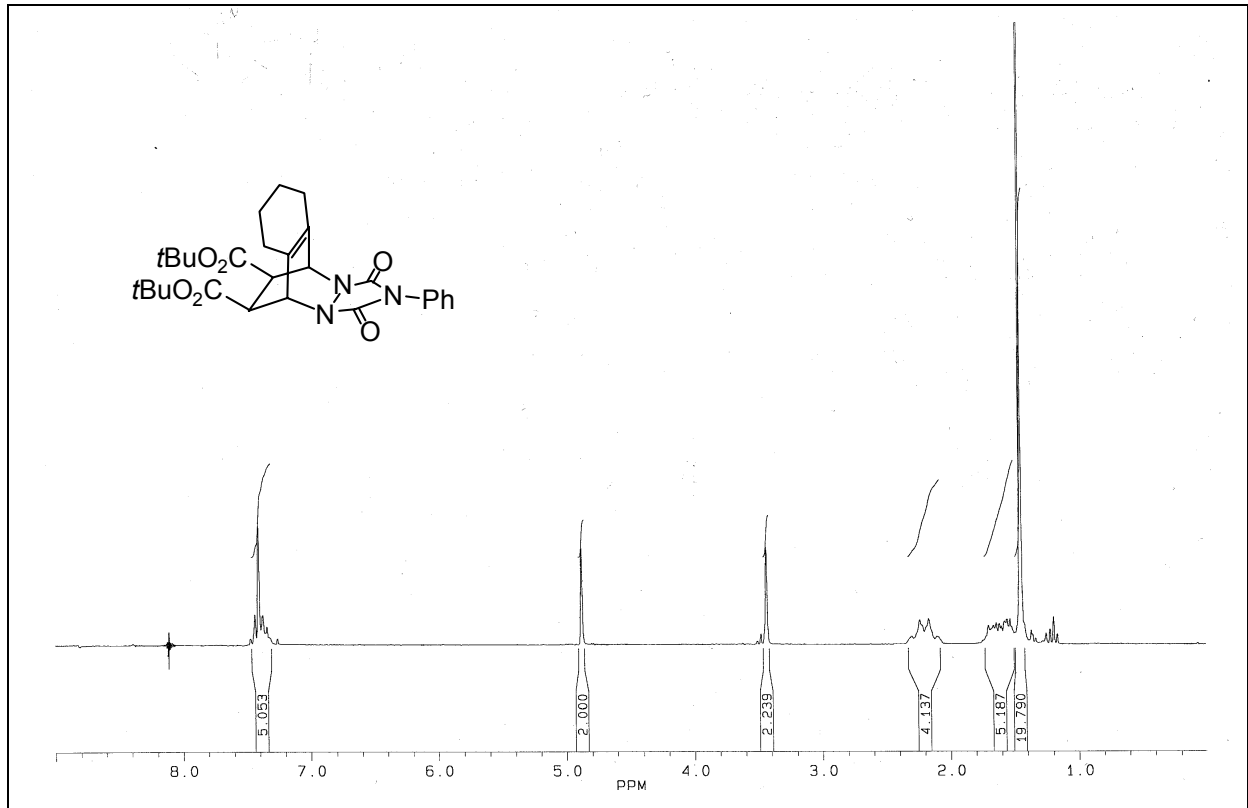
(E)-3-(8',9'-Dihydro-7'H-benzocyclohepten-6'-yl)acrylsäuremethylester (96)



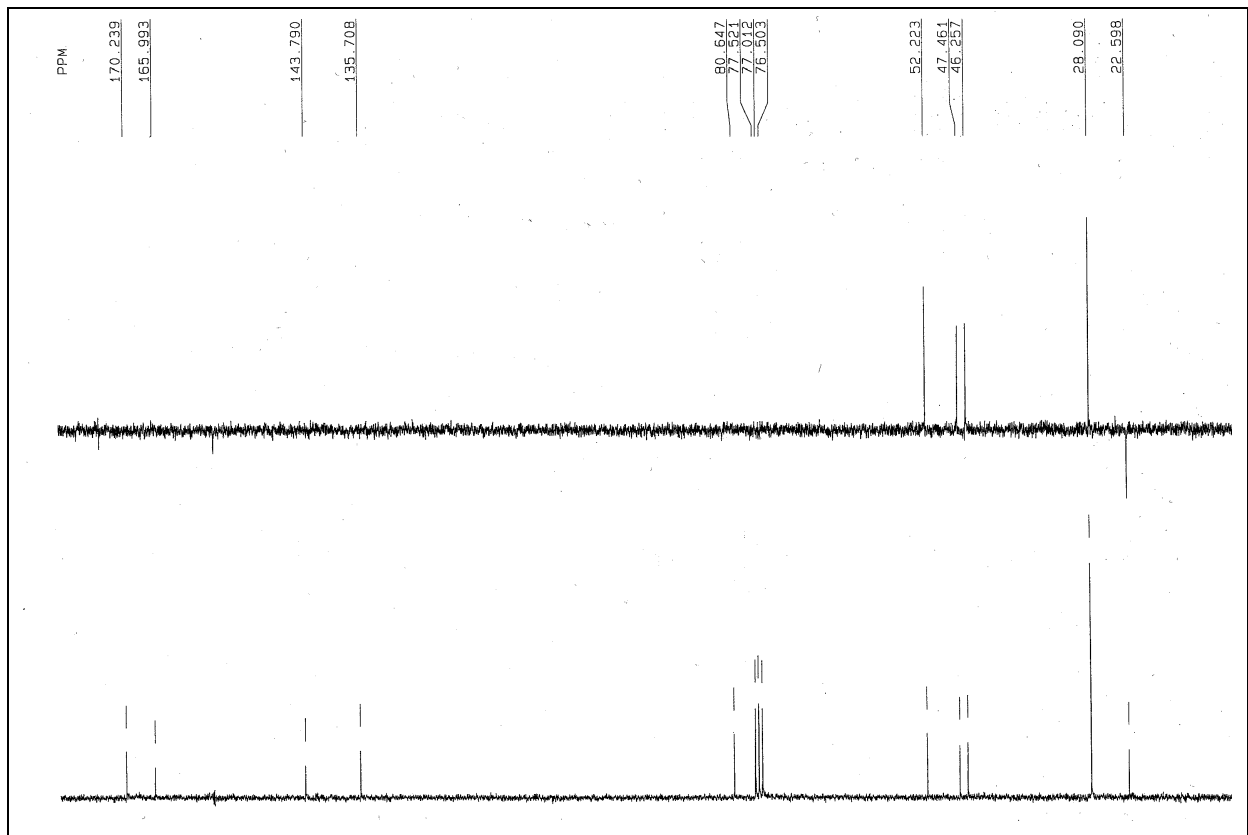
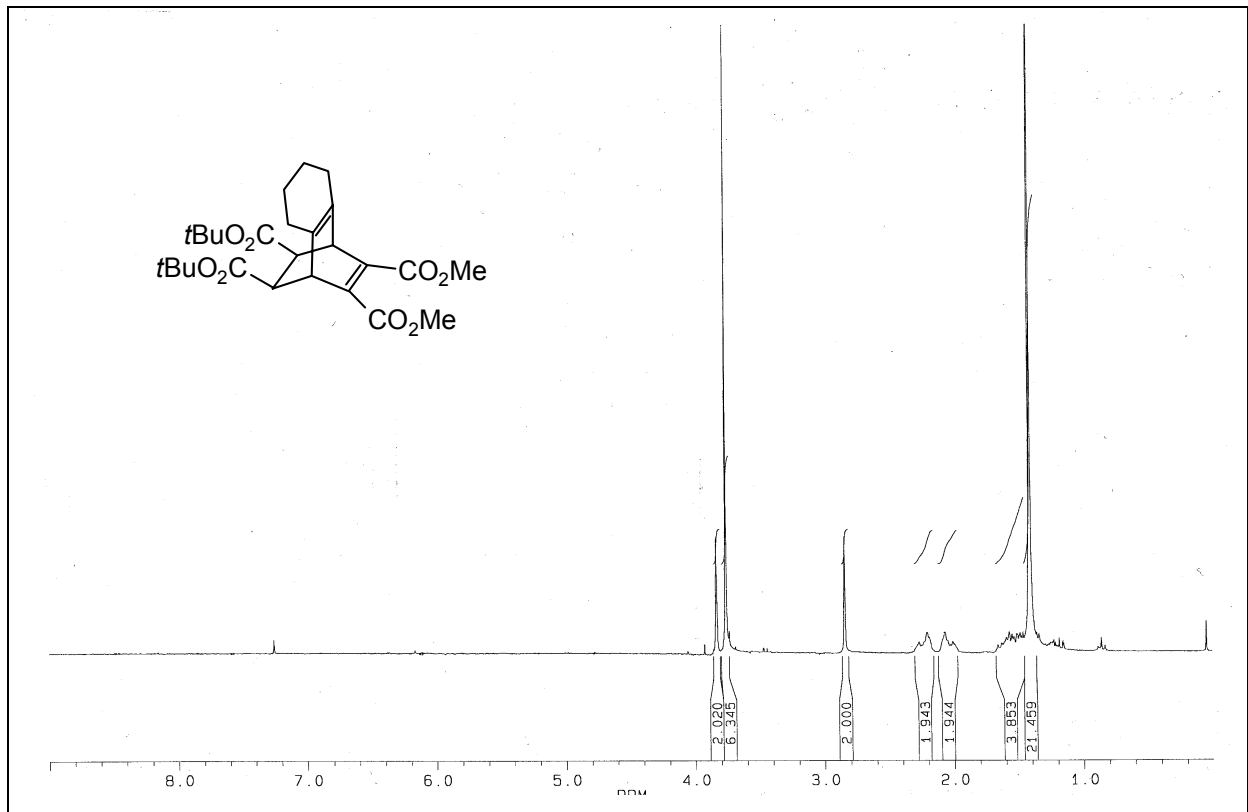
(E)-3-{6'-[(*E*)-2''-(Methoxycarbonyl)ethenyl]-8',9'-dihydro-7'H-benzocyclohepten-5'-yl}acrylsäuremethylester (**95**)



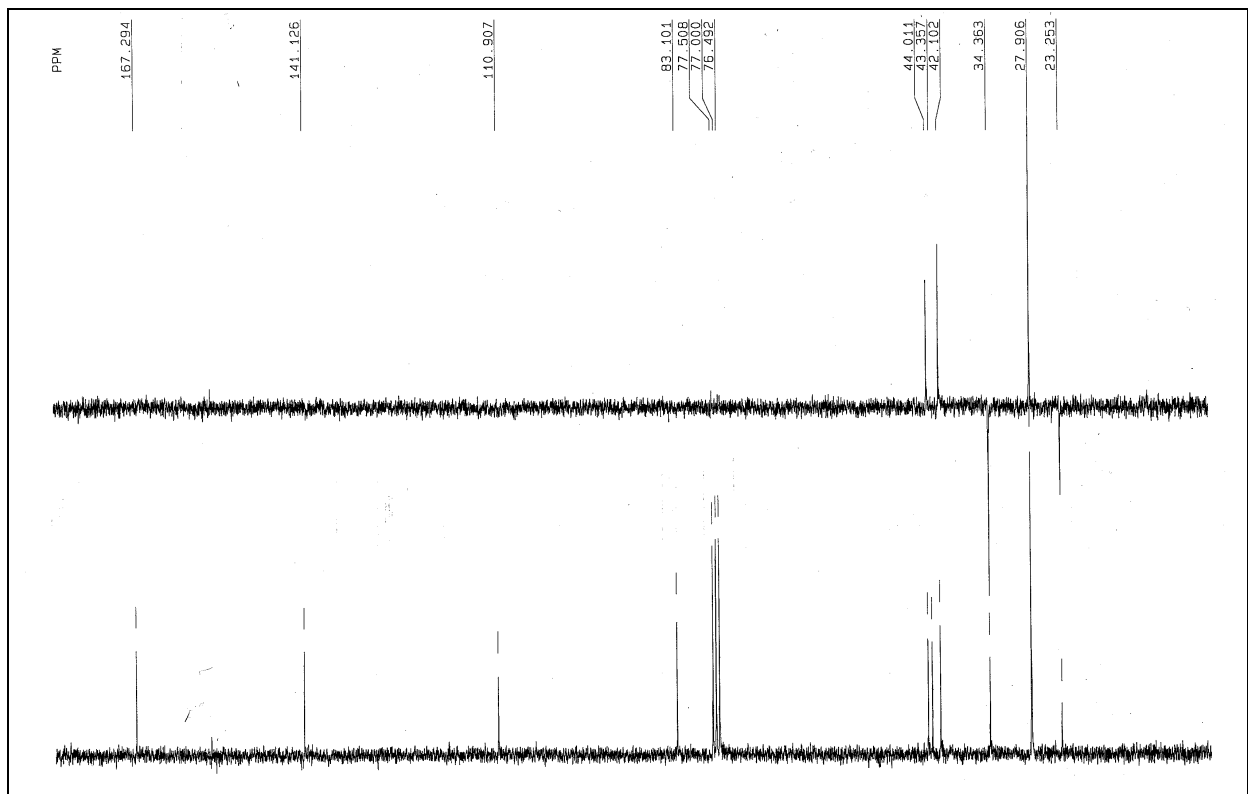
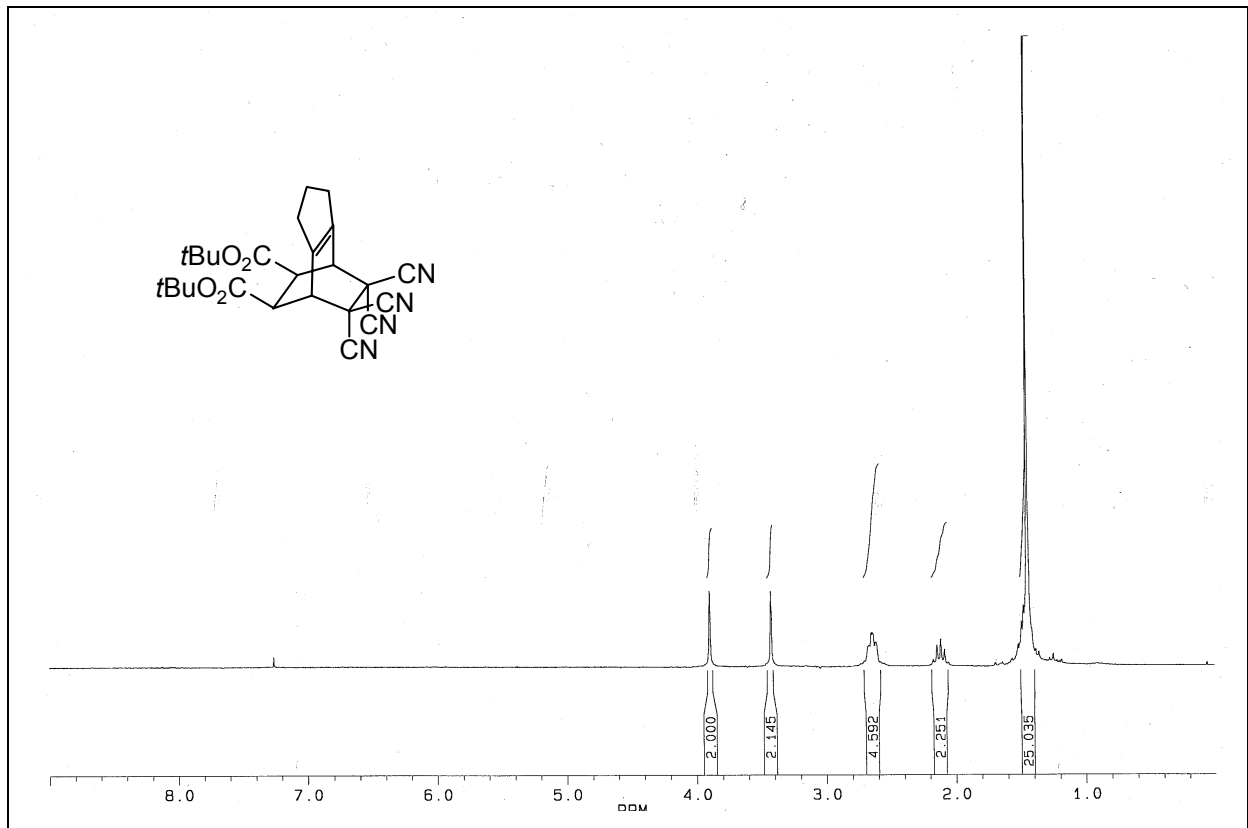
(1*S**,9*S**,10*R**,11*R**)-Benzotricyclo[5.4.0.0^{1,10}]undeca-2,7-dien-9,11-dicarbonsäuredimethylester (98)



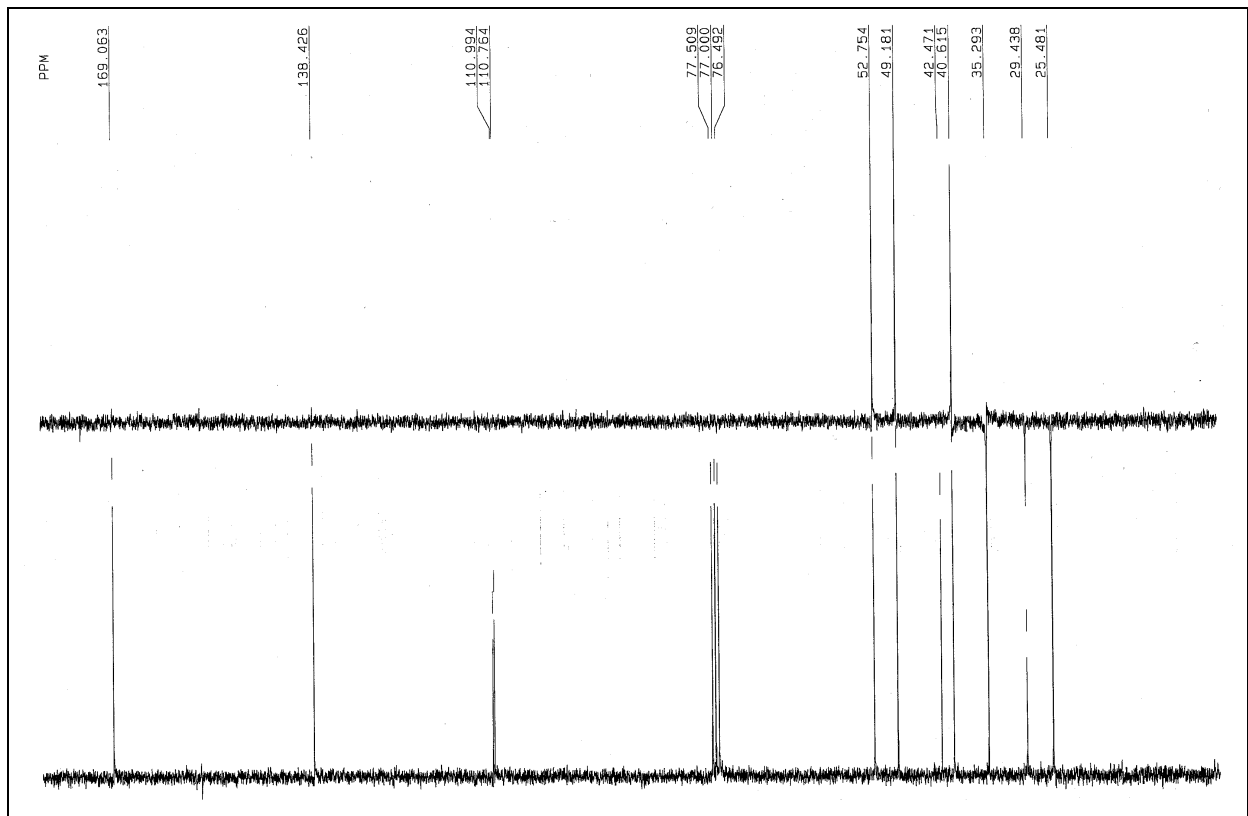
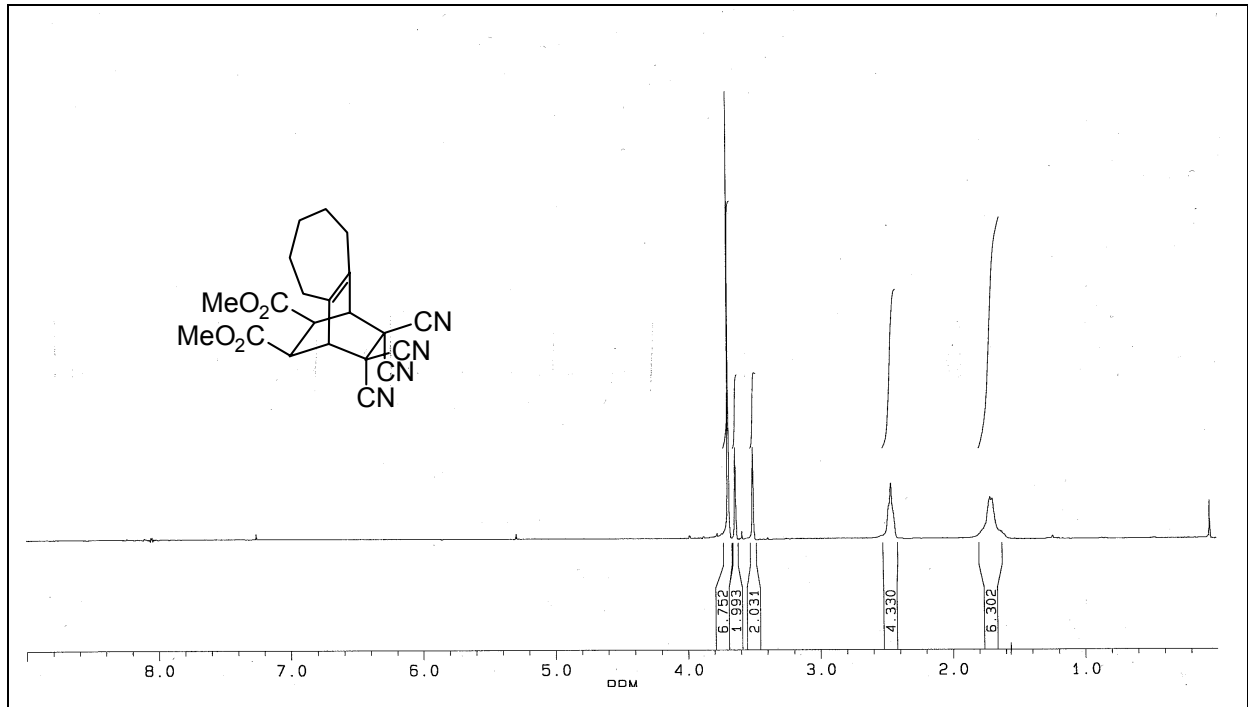
10,12-Dioxo-11-phenyl-9,11,13-triazatetracyclo[6.5.2.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadec-2(7)-en-14,15-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (**100b**)



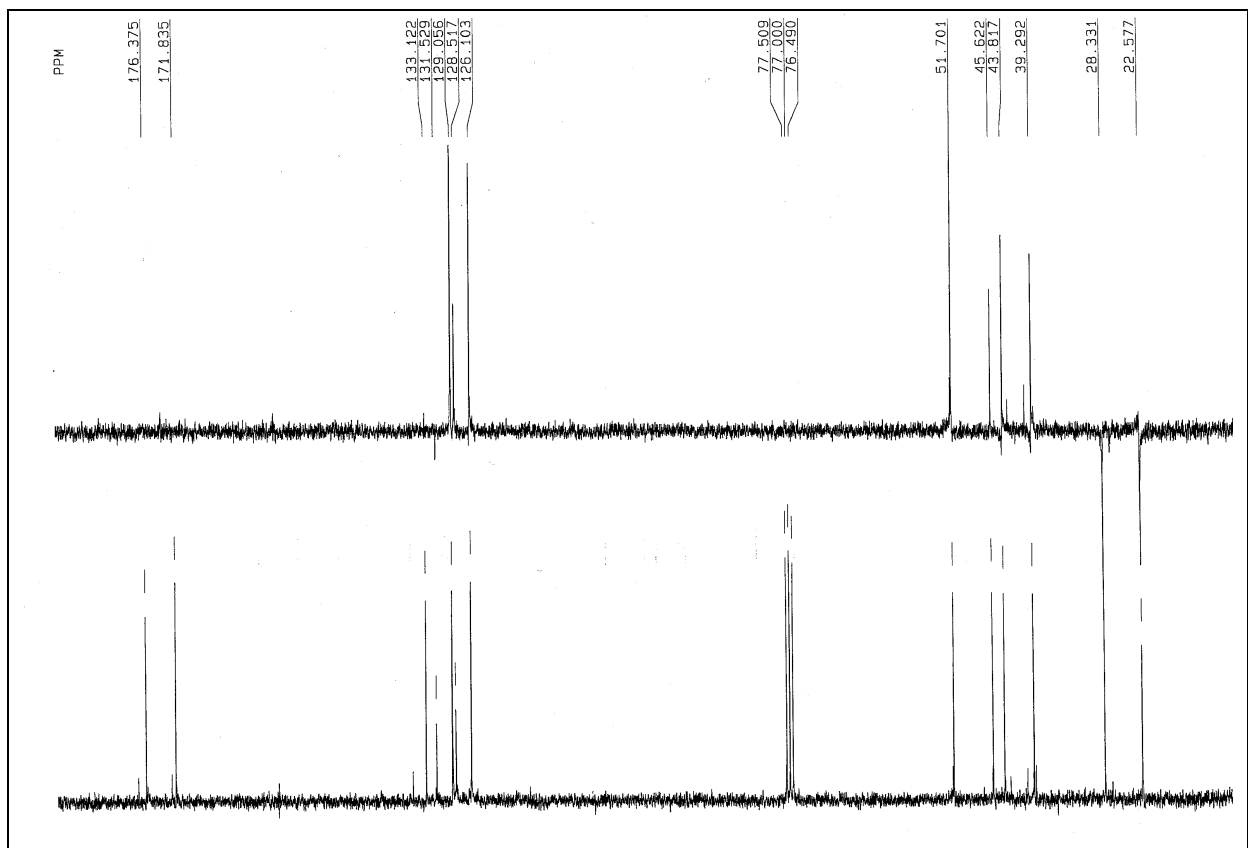
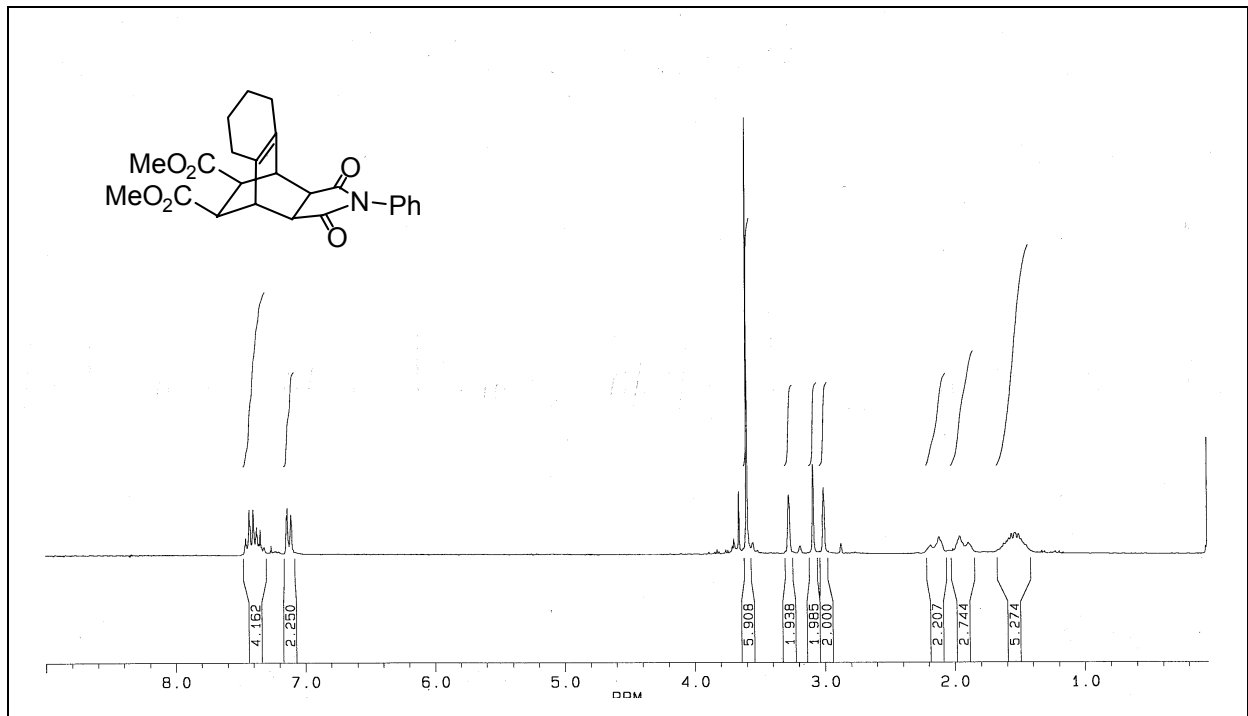
Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-2(7),9-dien-9,10,11,12-tetracarbonsäure-11,12-di-*tert*-butyl-9,10-dimethylester (**109**)



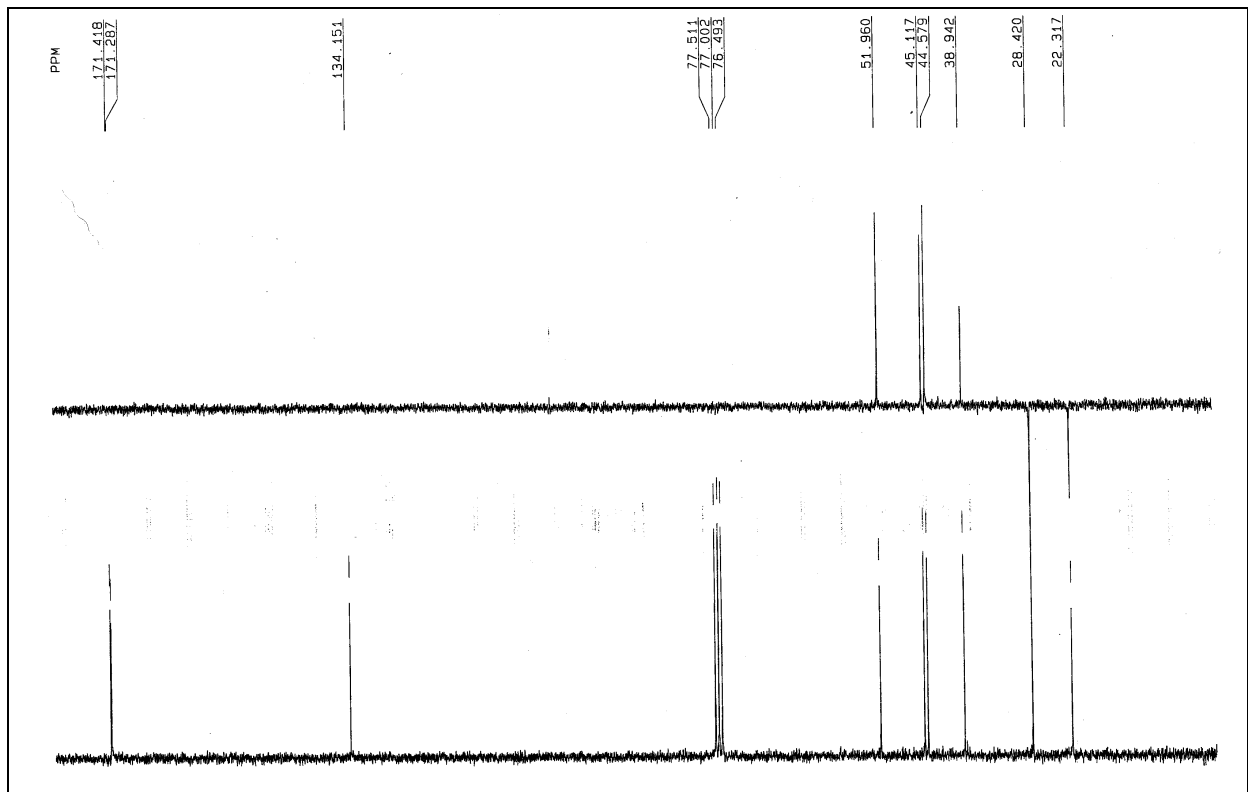
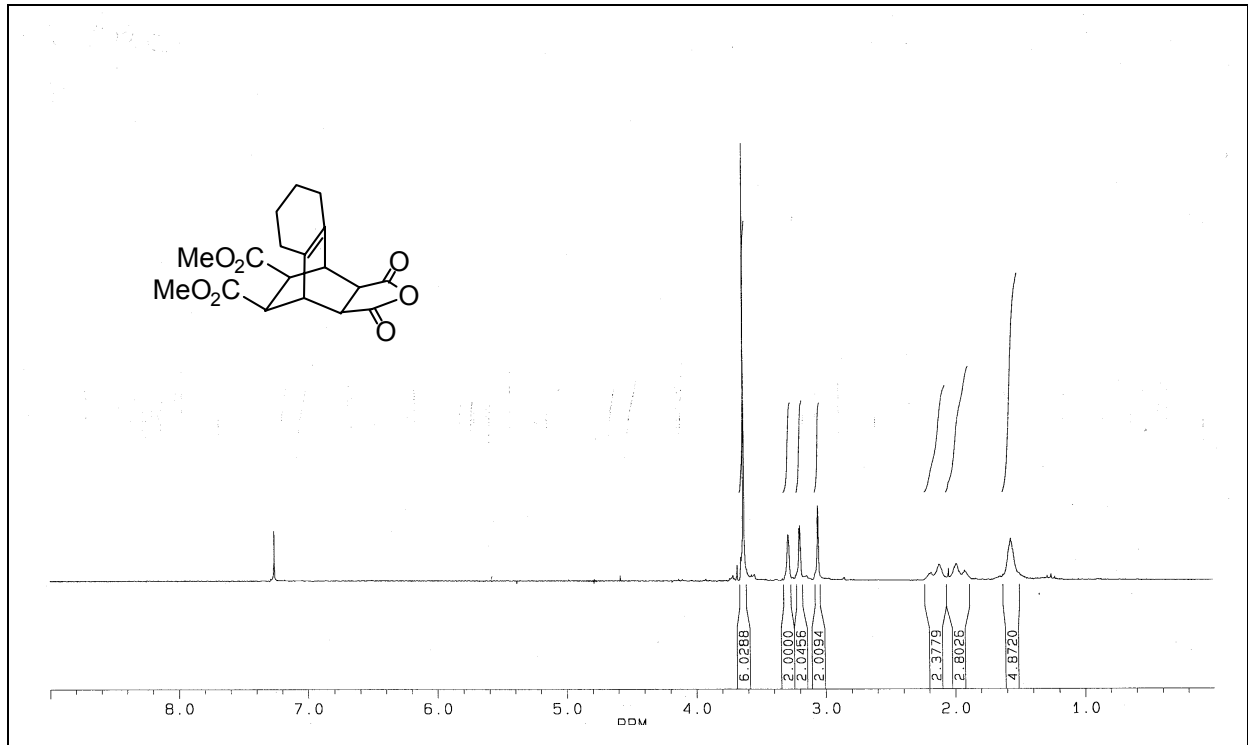
10,10,11,11-Tetracyanotricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-2(6)-en-8,9-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (116b)



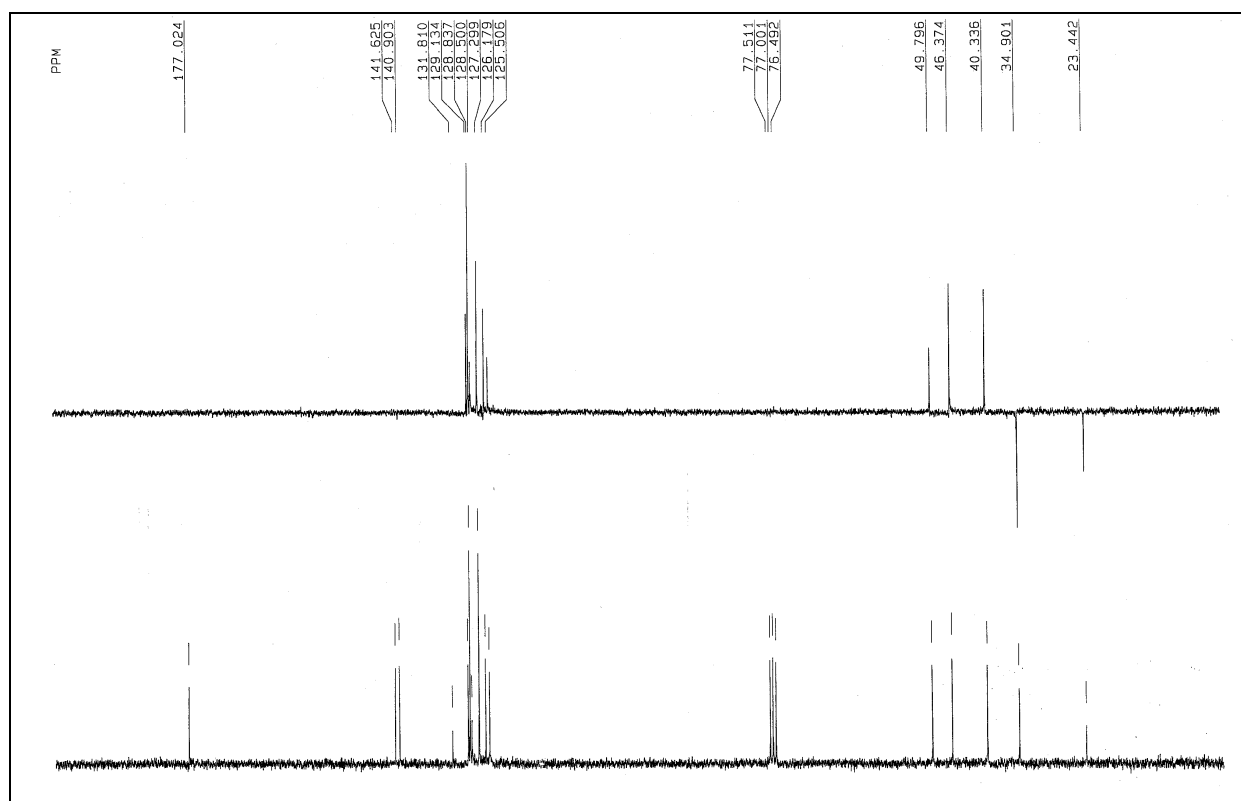
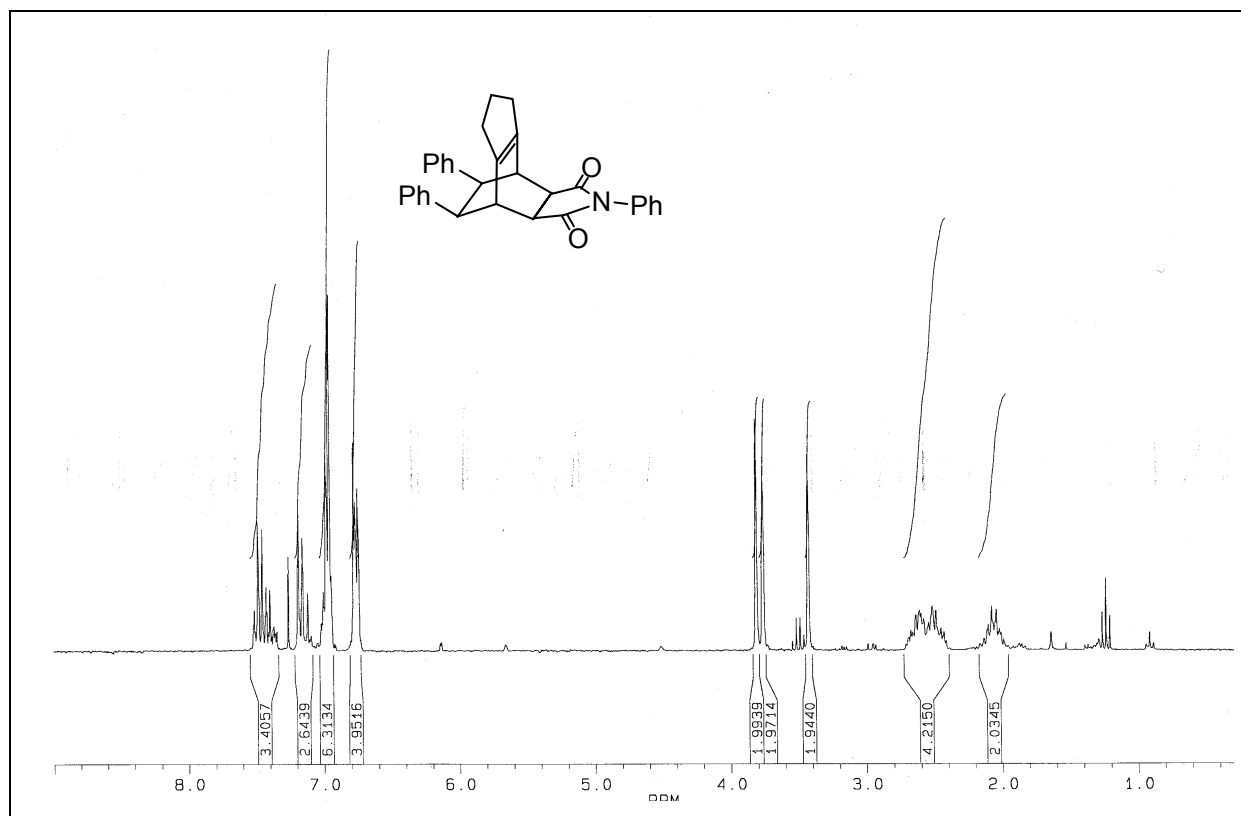
12,12,13,13-Tetracyanotricyclo[7.2.2.0^{2,8}]tridec-2(8)-en-10,11-dicarbonsäuredimethylester
(117a)



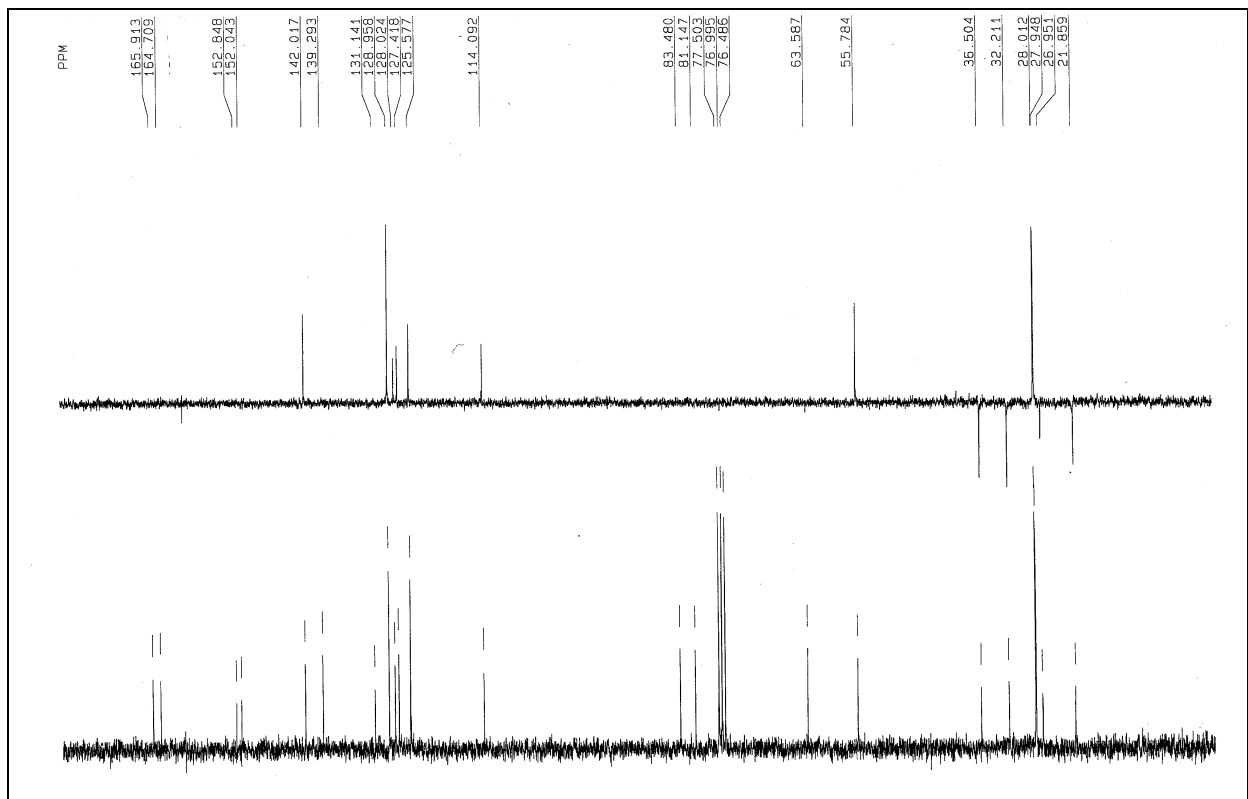
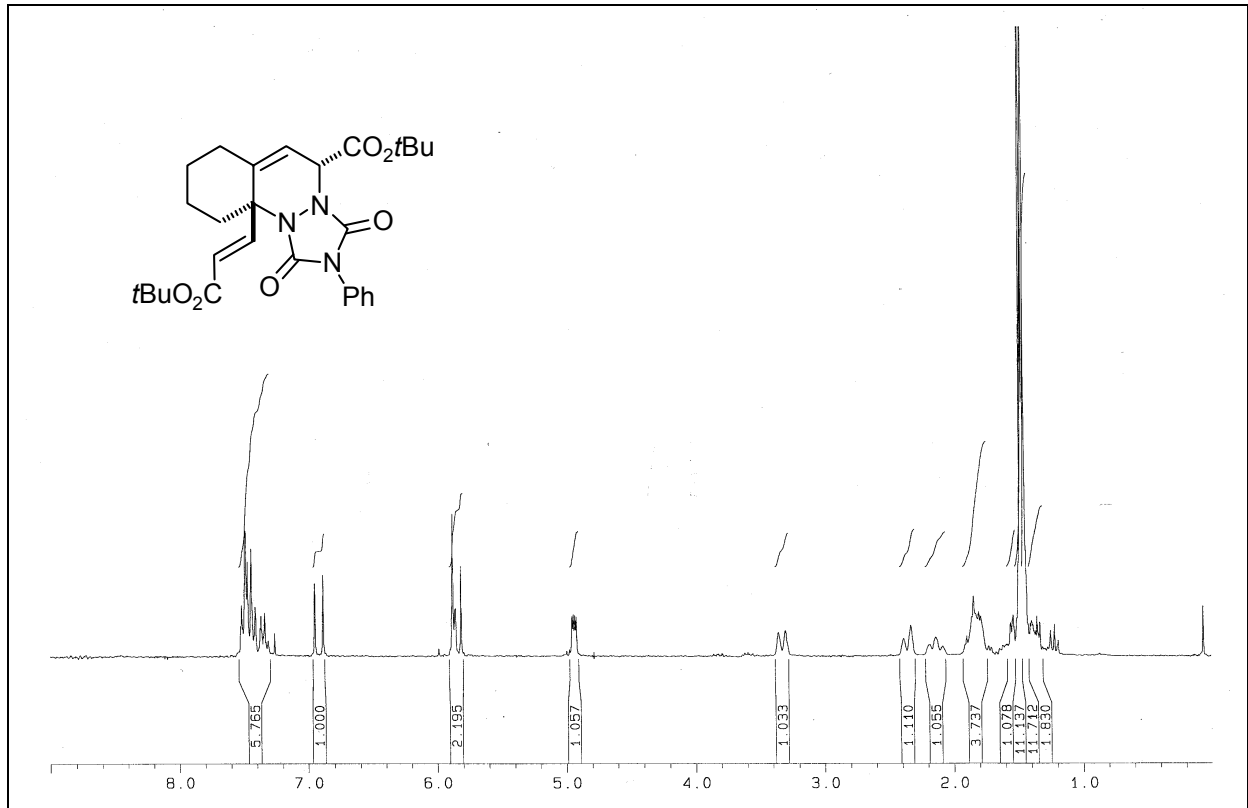
10,12-Dioxo-11-phenyl-11-azatetracyclo[6.5.2.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadec-2(7)-en-14,15-dicarbon-
säuredimethylester (**111a**)



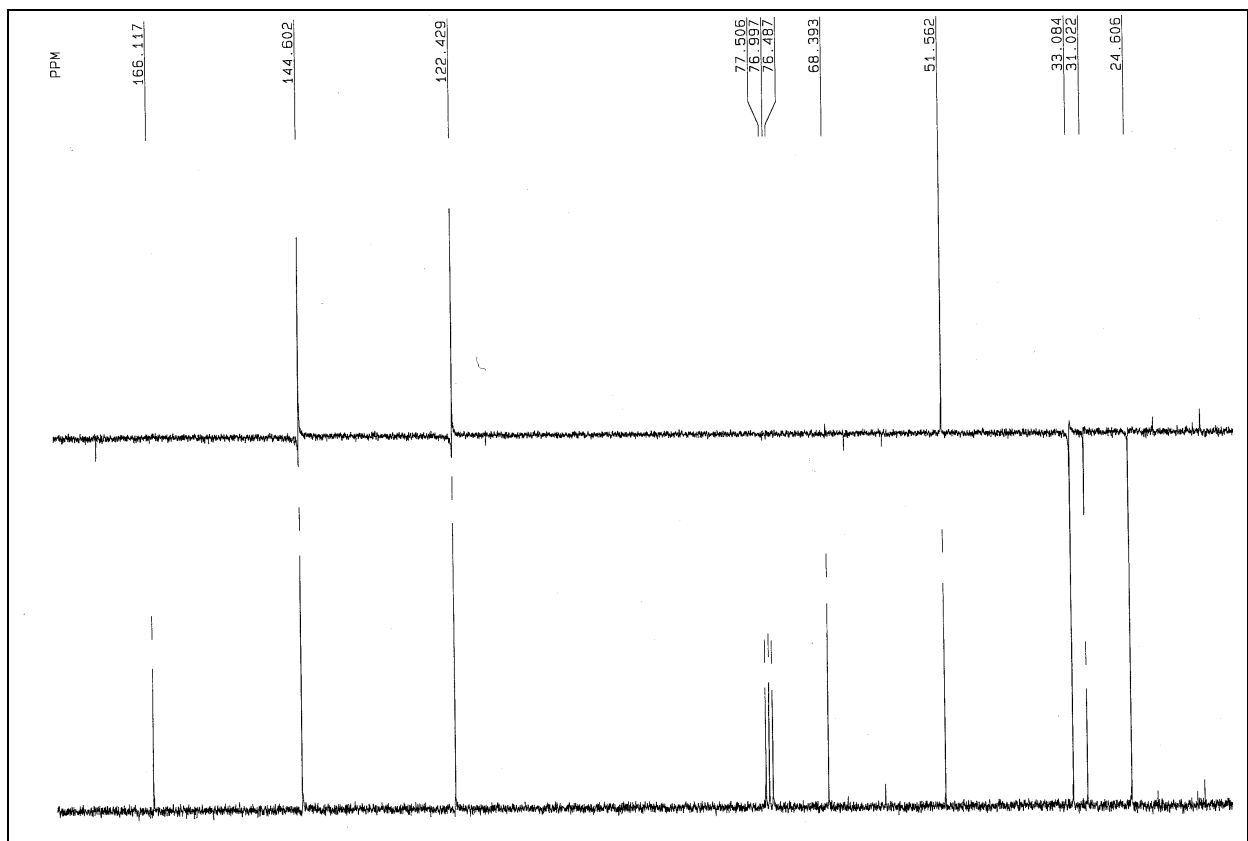
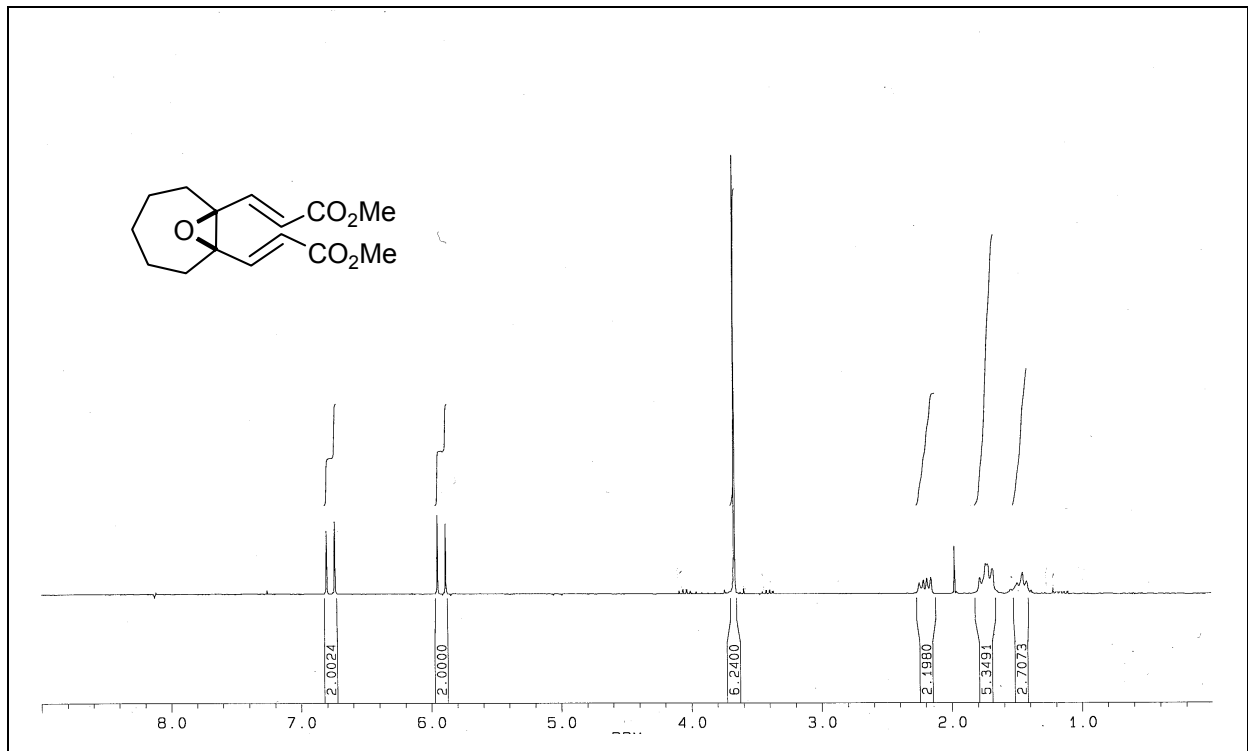
10,12-Dioxo-11-oxatetracyclo[6.5.2.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadec-2(7)-en-14,15-dicarbonsäuredimethylester (**119a**)



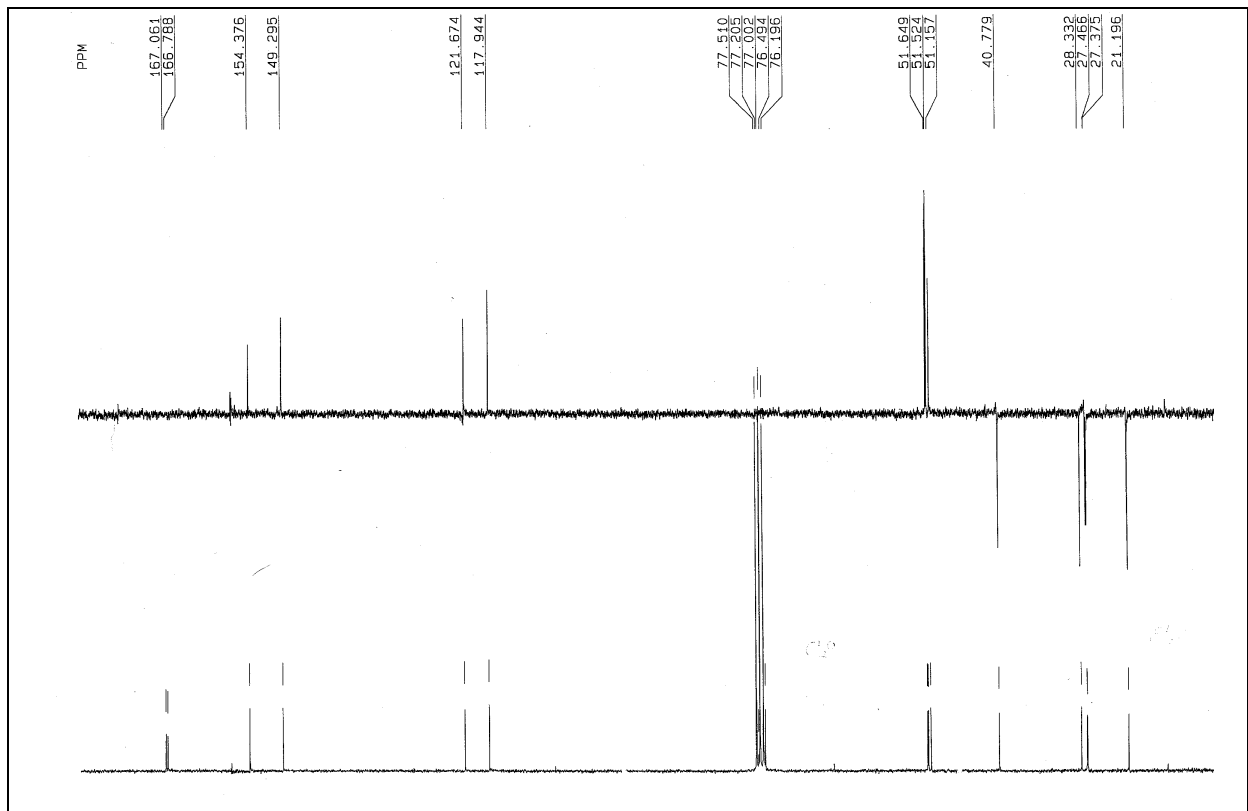
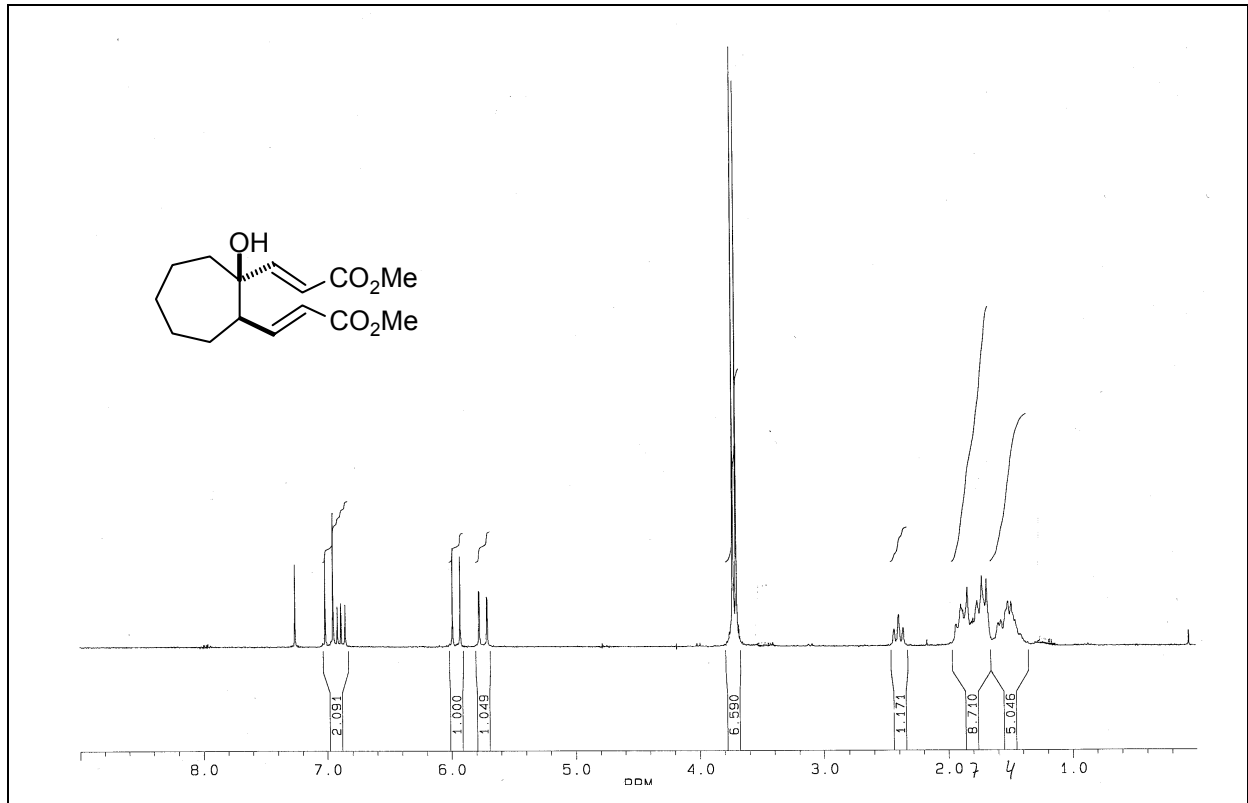
9,11-Dioxo-10,13,14-triphenyl-10-azatetracyco[5.5.2.0^{2,6}.0^{8,12}]tetradec-2(6)-en (120c)



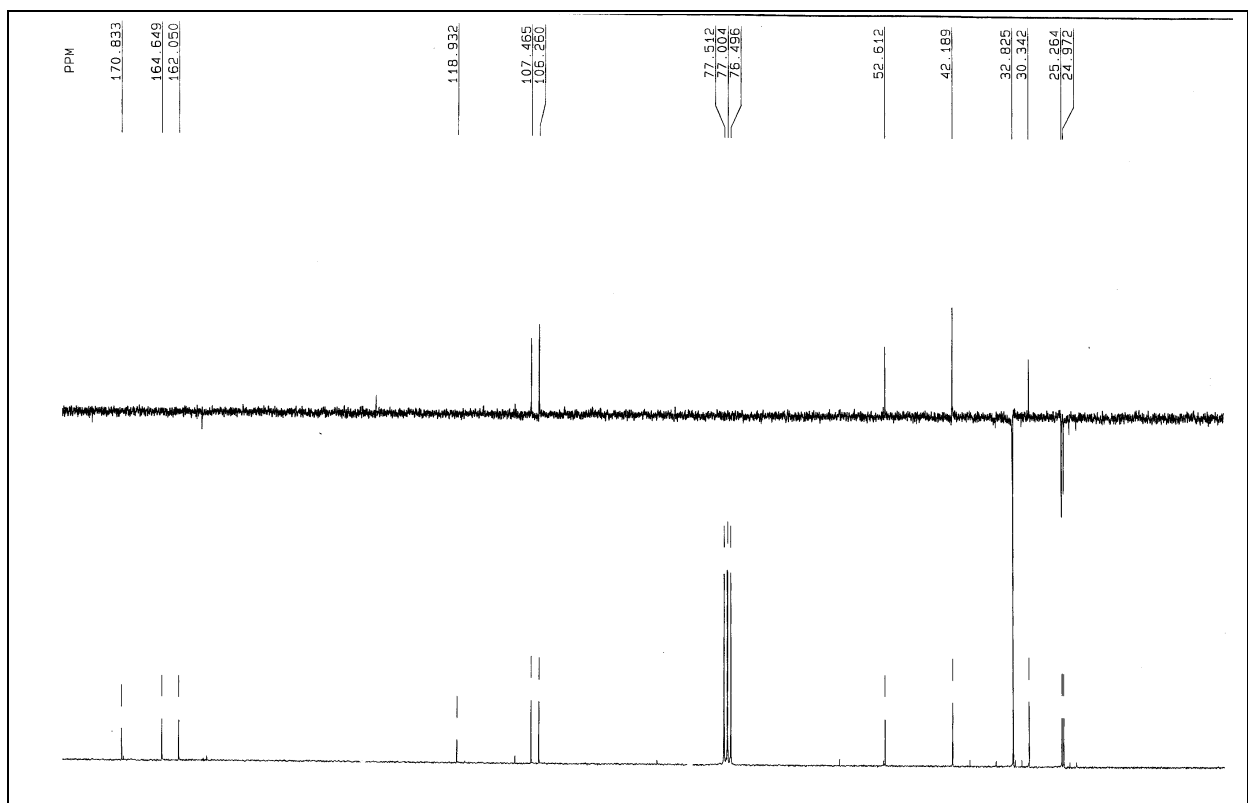
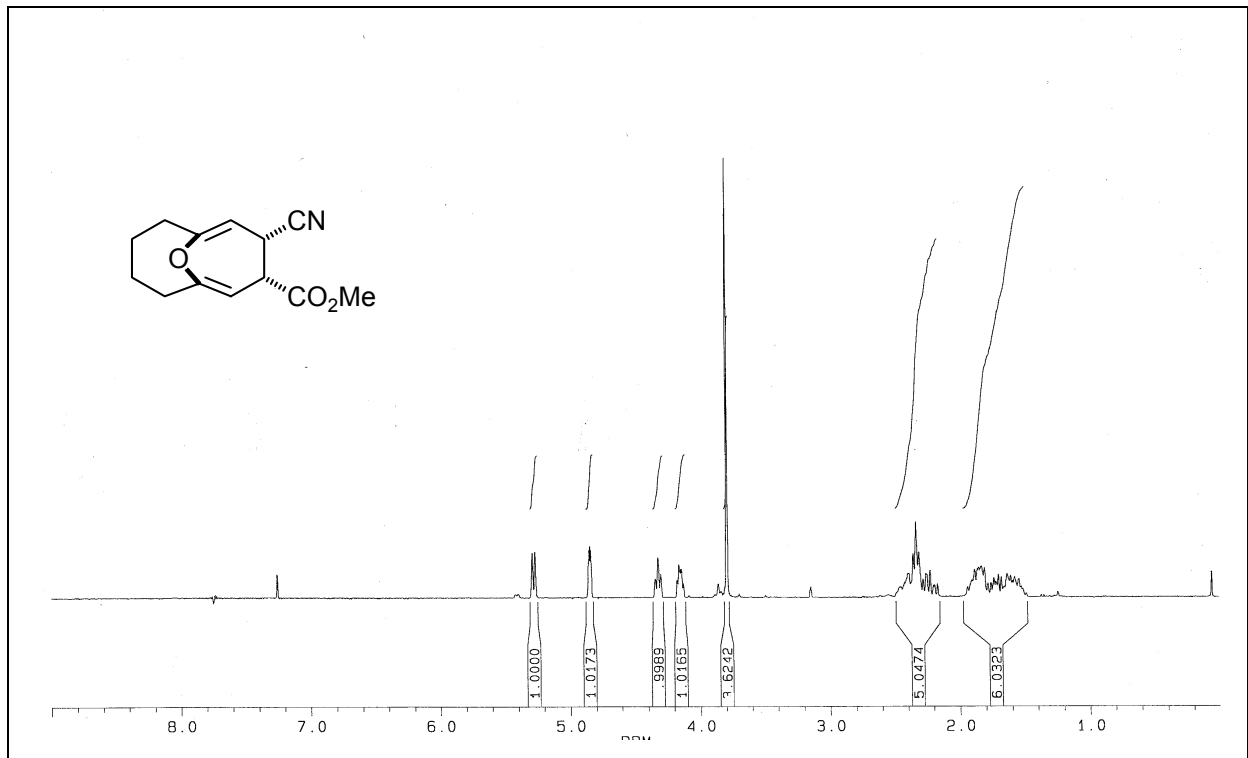
(2R*,9S*)-9-[(E)-2'-tert-Butoxycarbonyl-ethenyl]-11,13-dioxo-12-phenyl-1,10,12-triazol[8.3.0.0^{4,9}]tricyclotridec-3-en-2-carbonsäure-tert-butylester (**121b**)

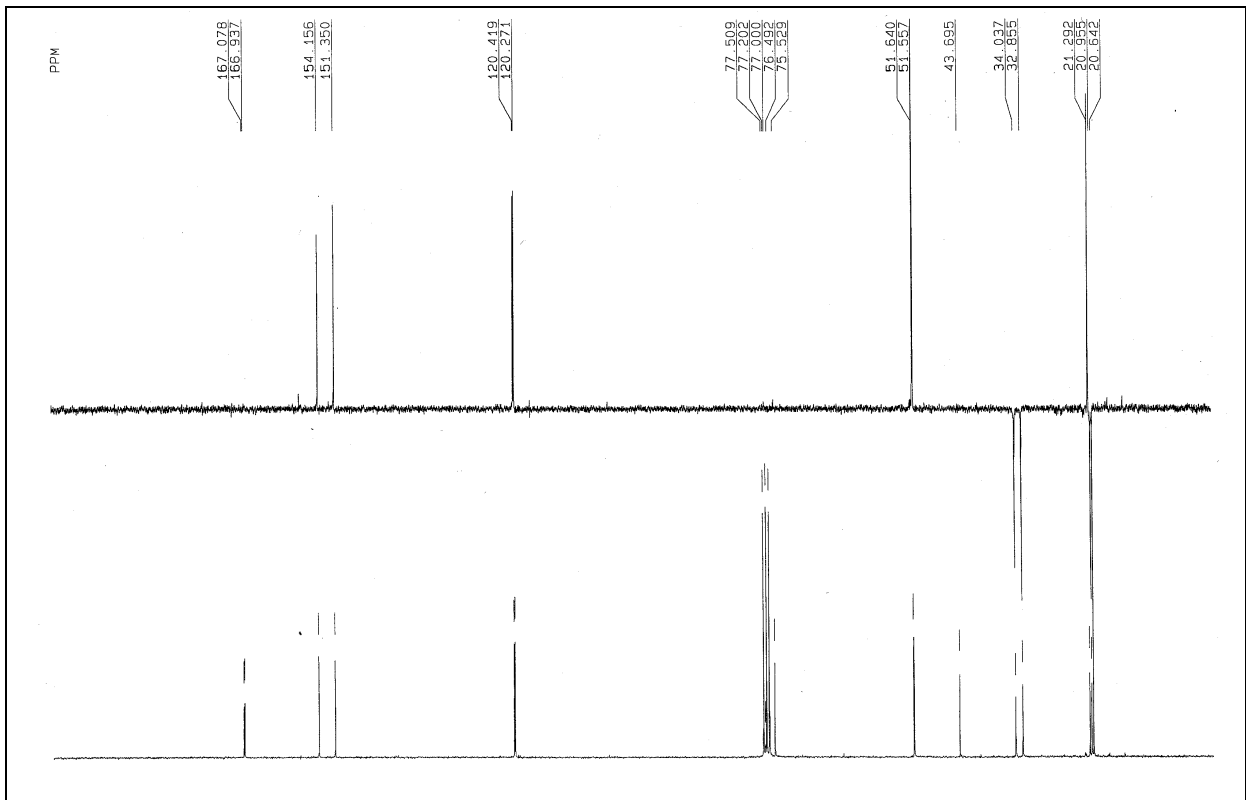
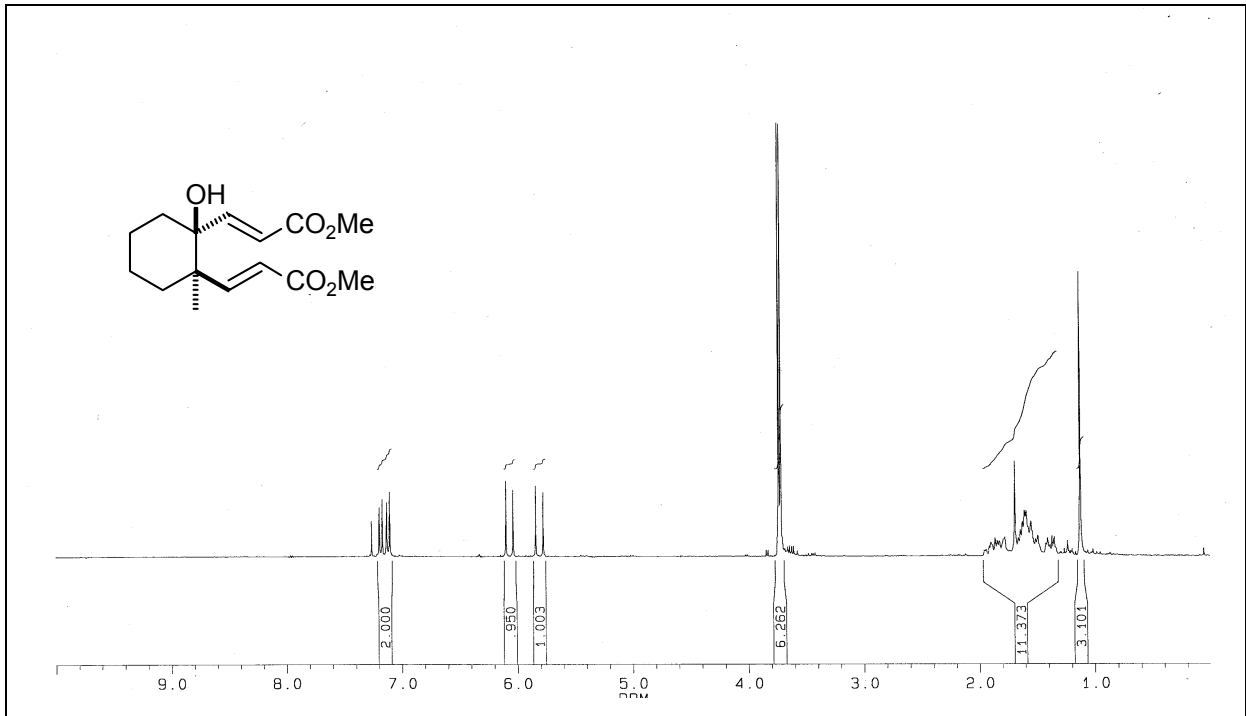


(*E*)-3-{7'-[(*E*)-2''-Methoxycarbonylethenyl]-8'-oxabicyclo[5.1.0]oct-1'-yl}acrylsäuremethyl-ester (**30a**)

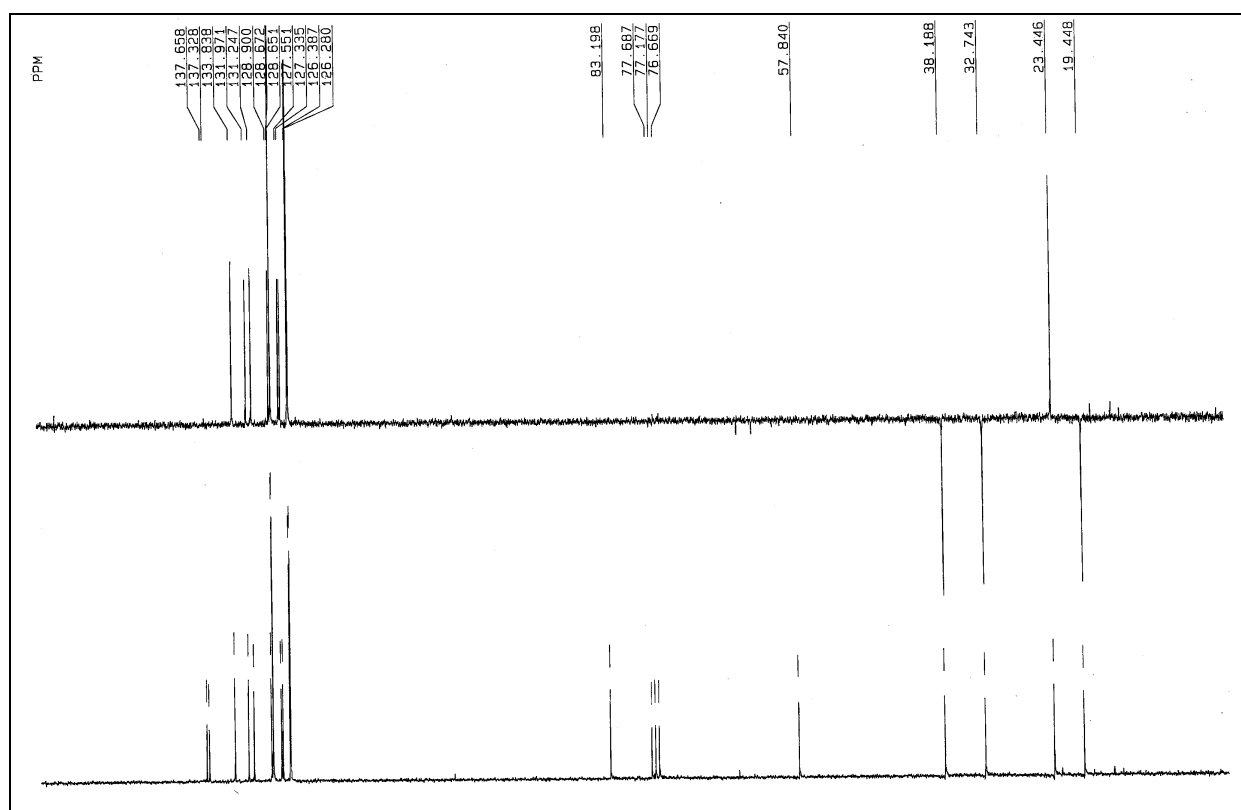
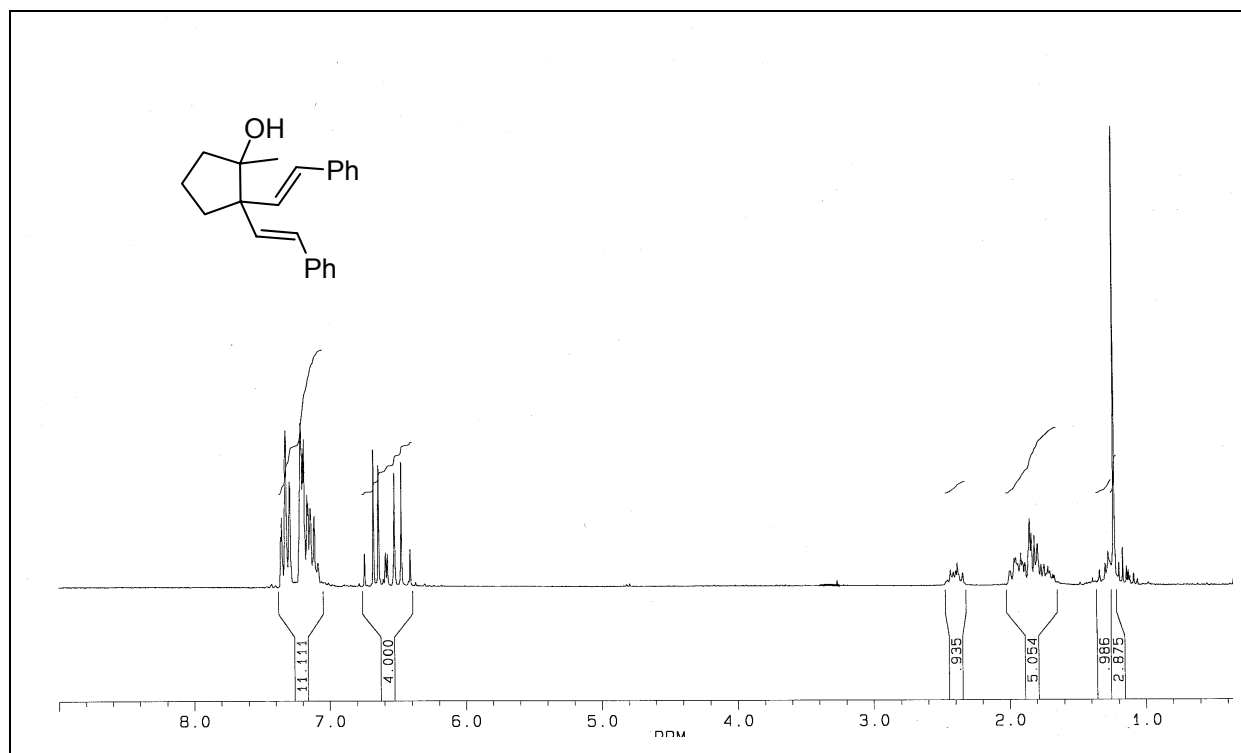


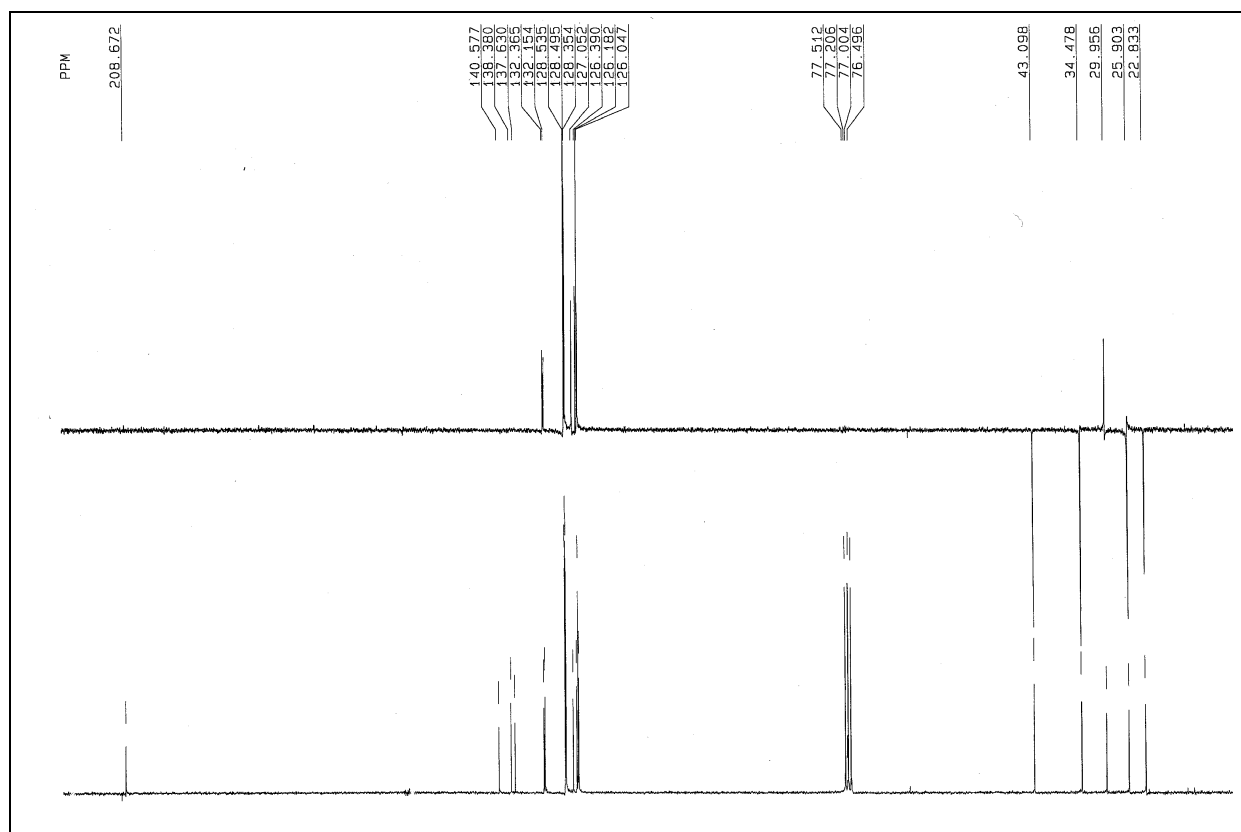
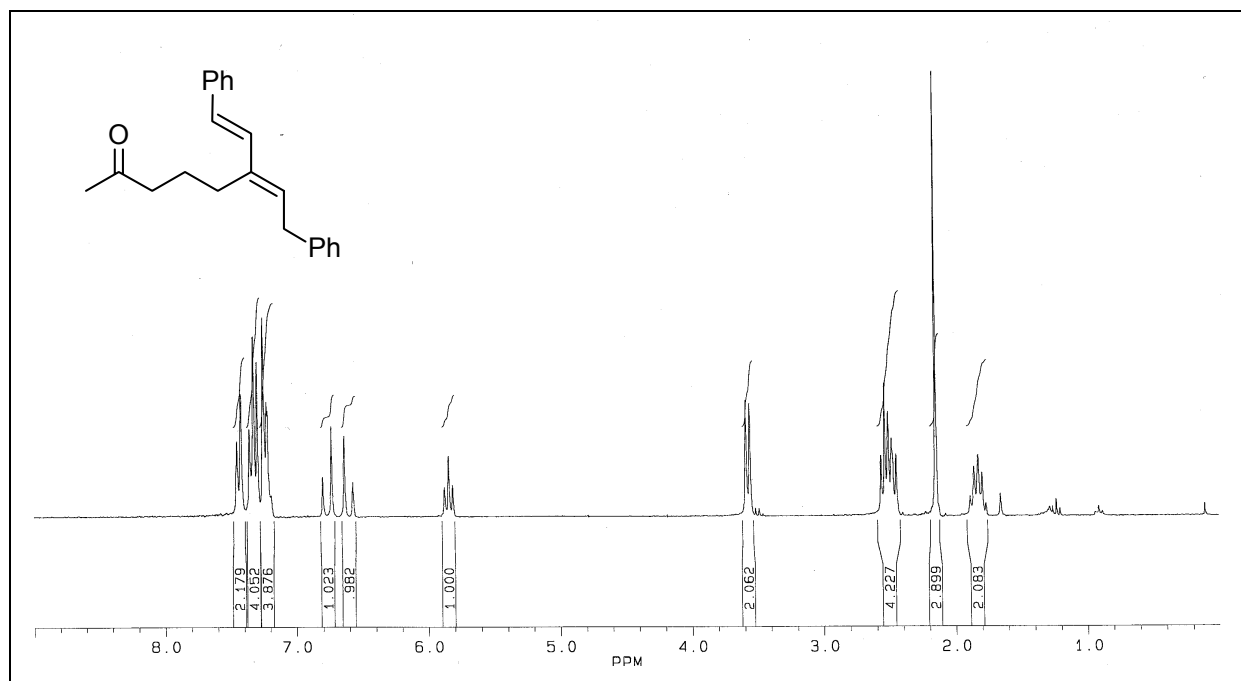
trans-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonyl-ethenyl]cyclohept-1'-yl}acrylsäuremethylester (*trans*-125a)

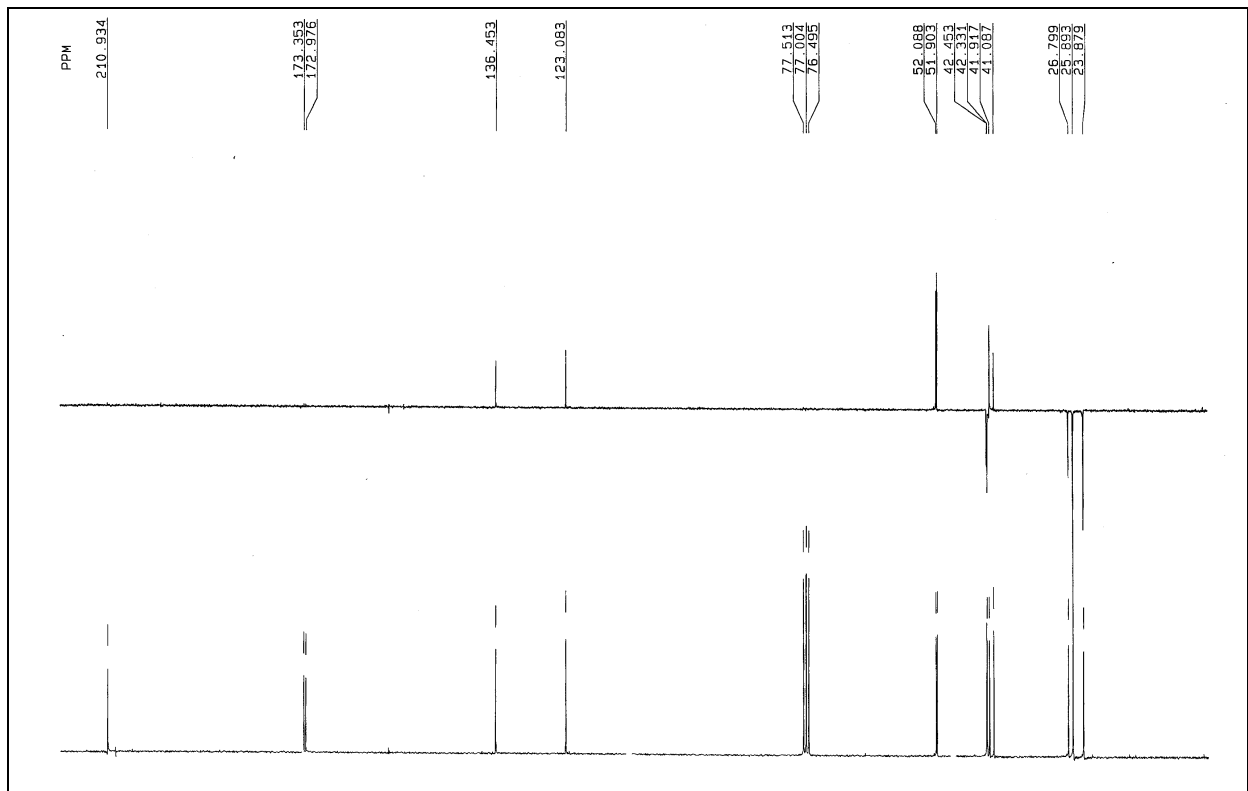
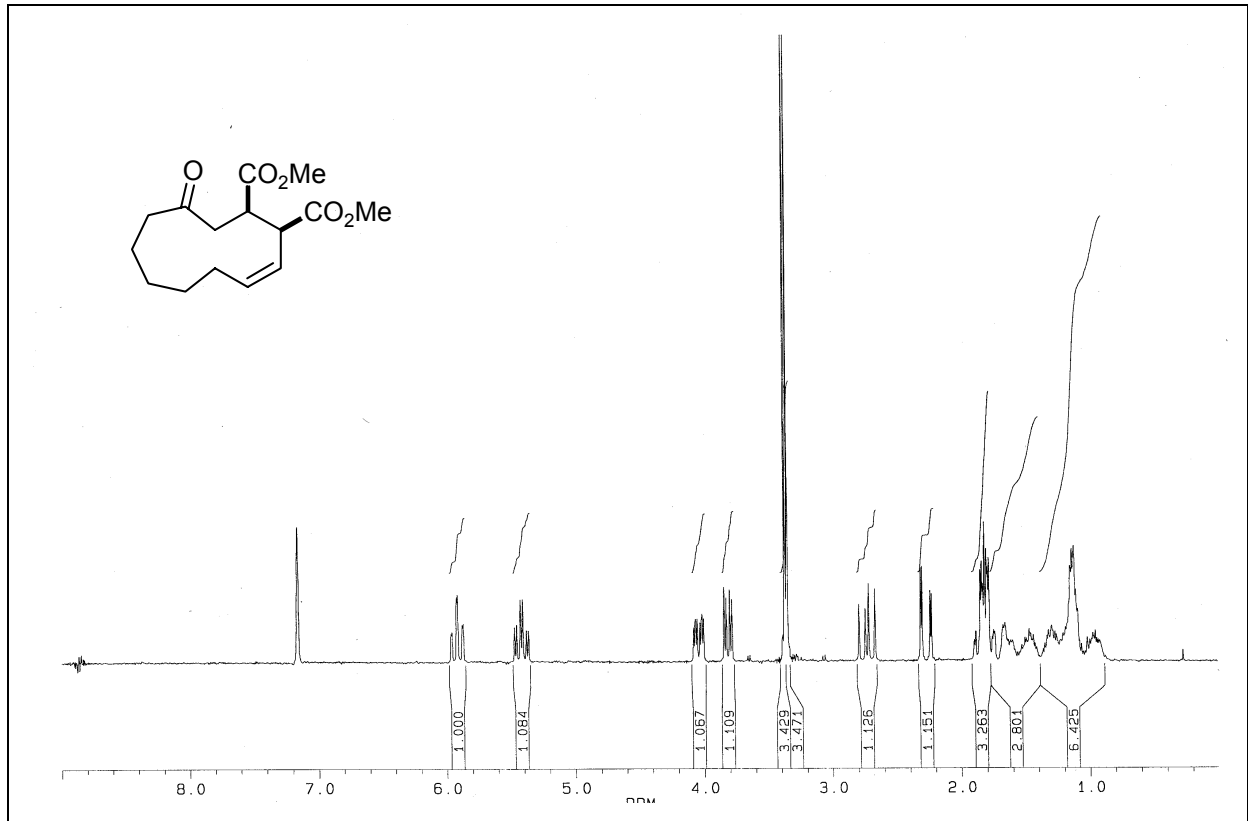
4-Cyano-11-oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,5-dien-3-carbonsäuremethylester (**31j**)



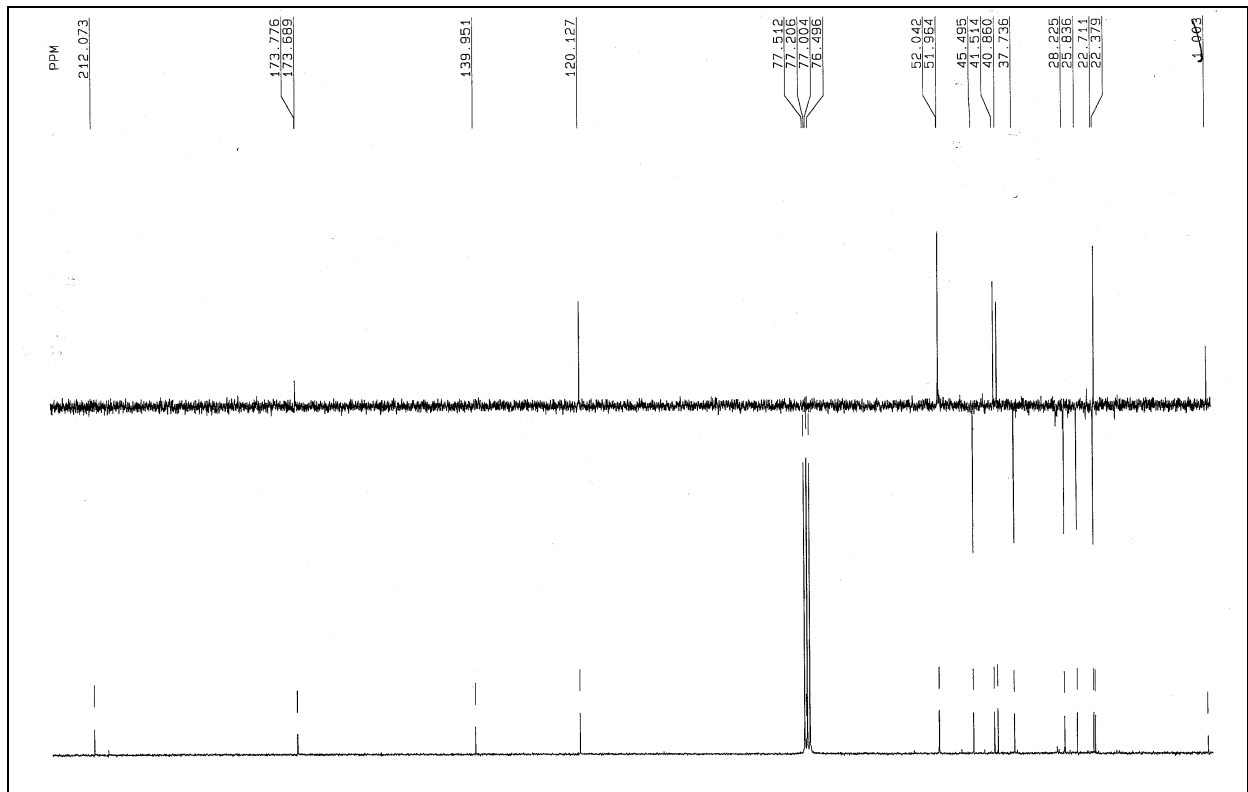
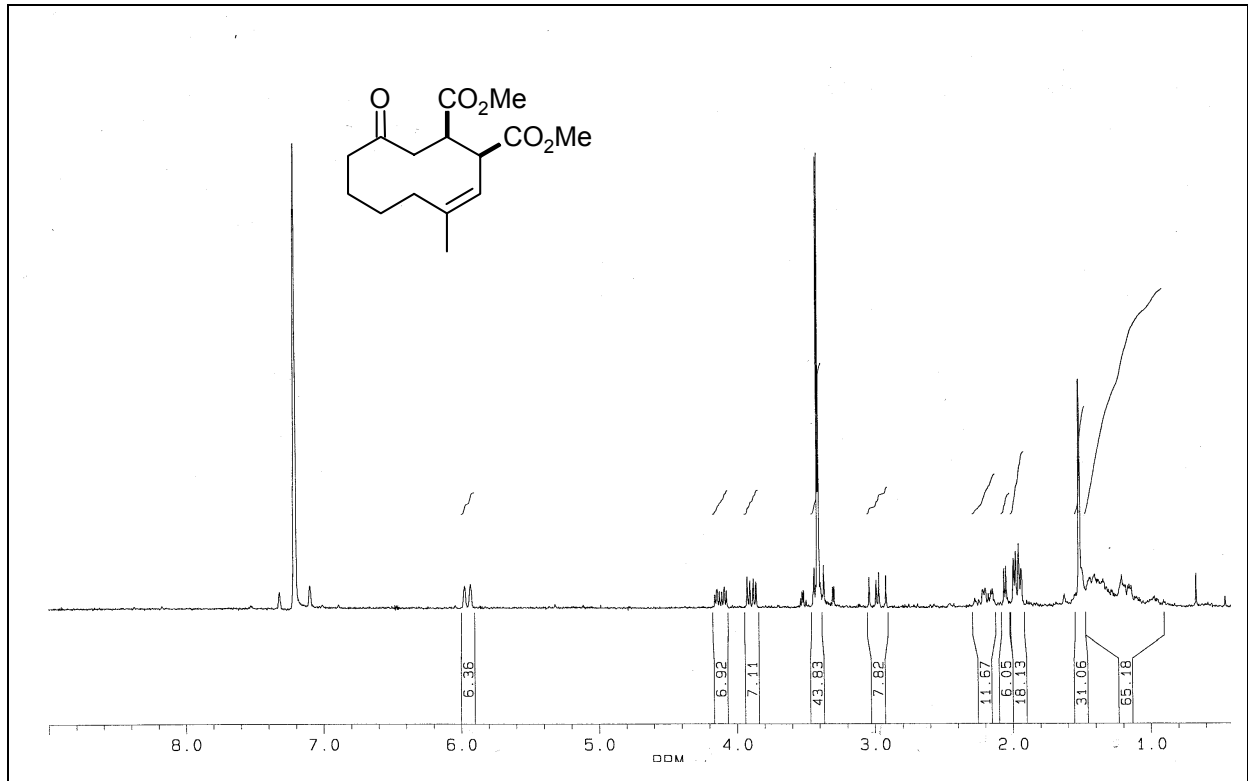
trans-(*E*)-3-{1'-Hydroxy-2'-[(*E*)-2''-methoxycarbonyl-ethenyl]-2'-methylcyclohex-1'-yl}acrylsäuremethylester (**131a**)

1-Methyl-(*E,E*)-2,2-distyrylcyclopentanol (134)

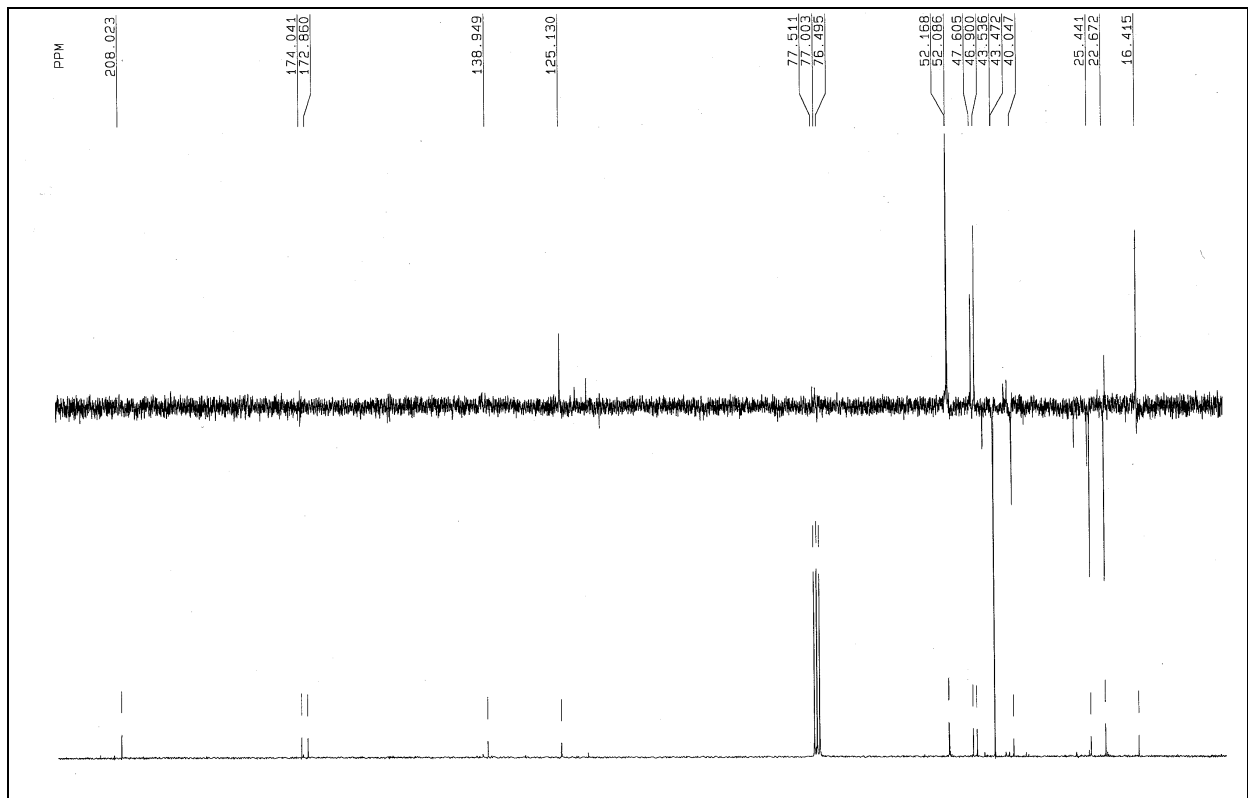
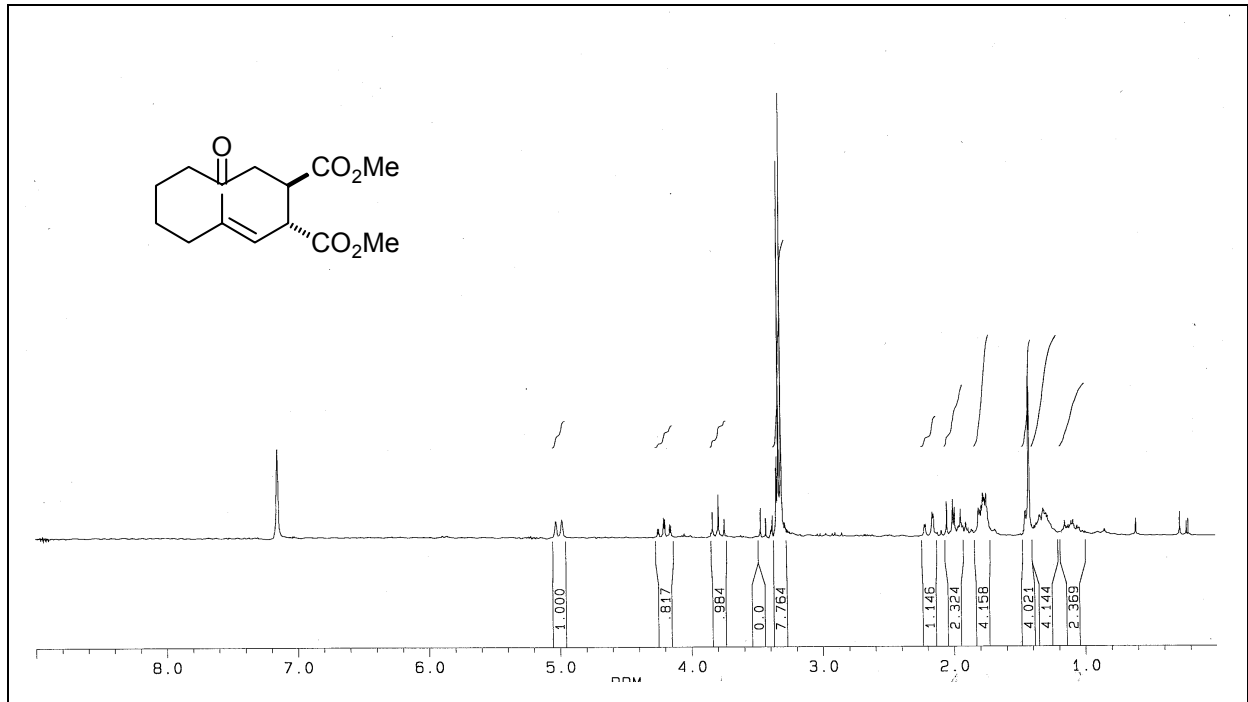
8-Phenyl-(*E*)-6-styryloct-(*E*)-6-en-2-on [(*E,E*)-141]



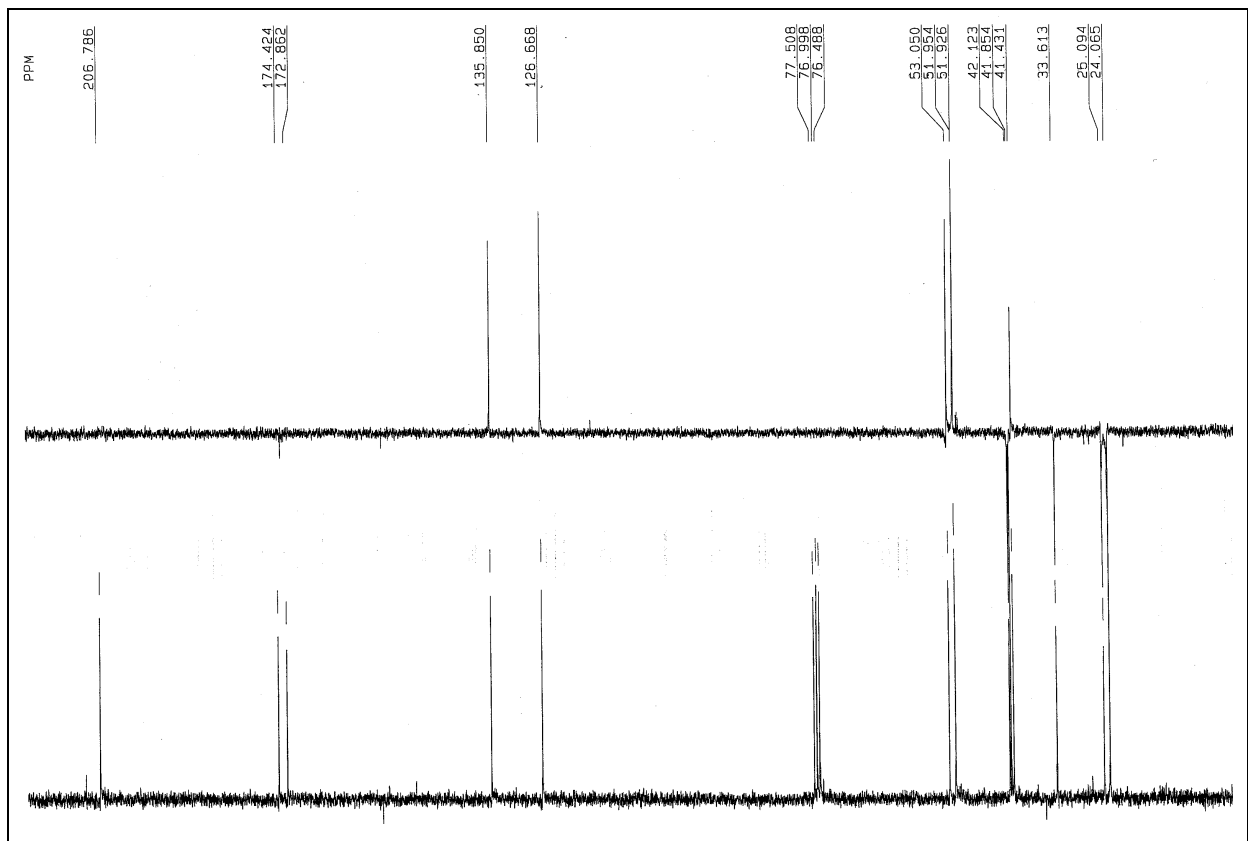
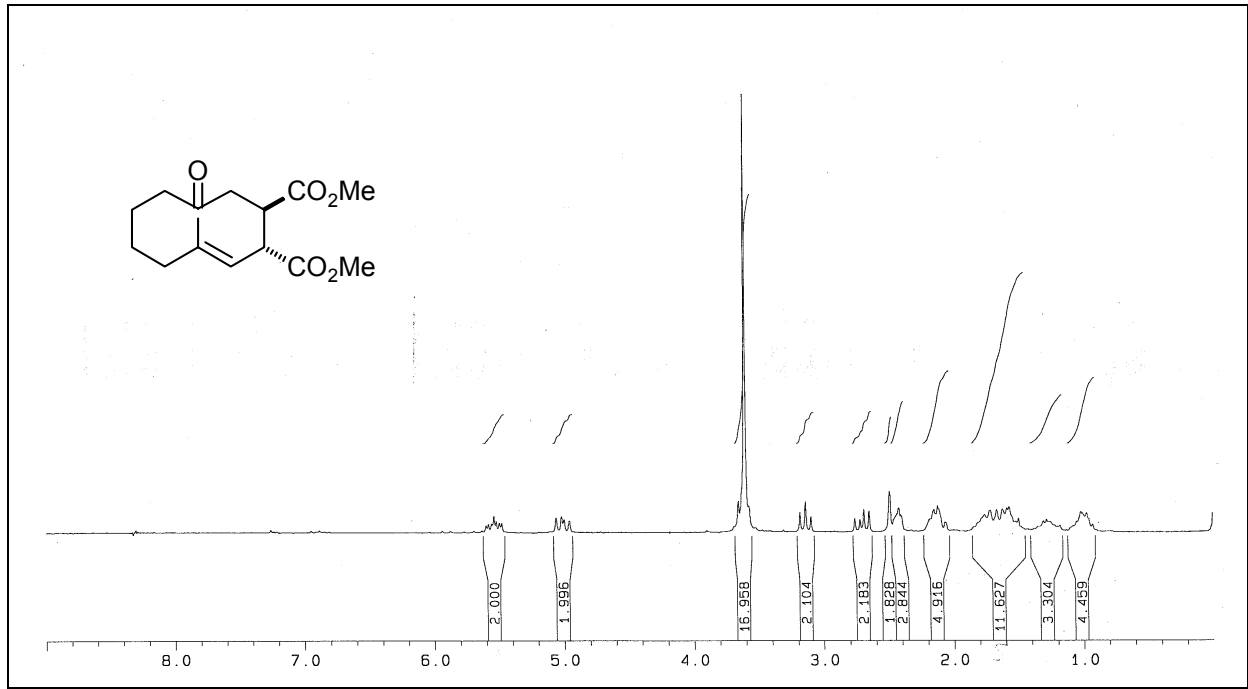
10-Oxocycloundec-(Z)-3-en-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester [(Z)-*cis*-149a]



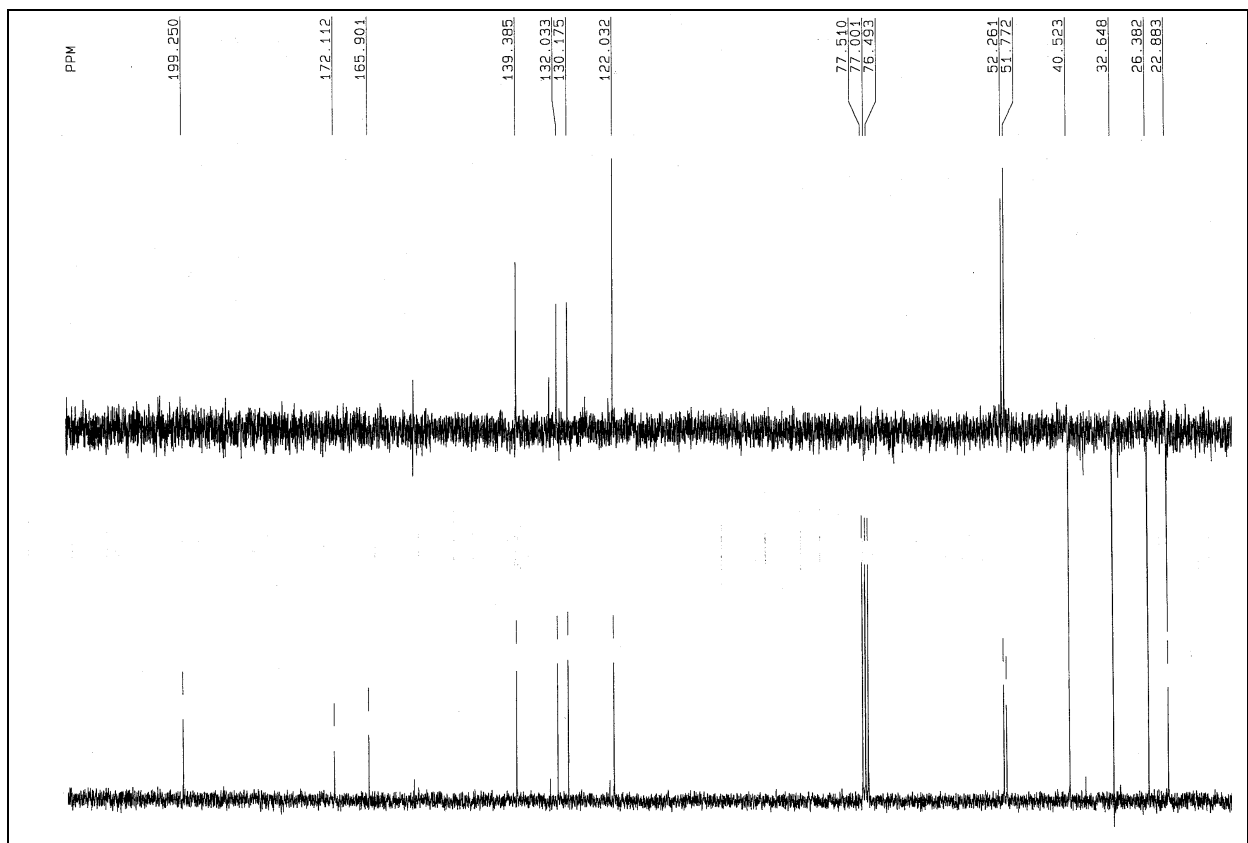
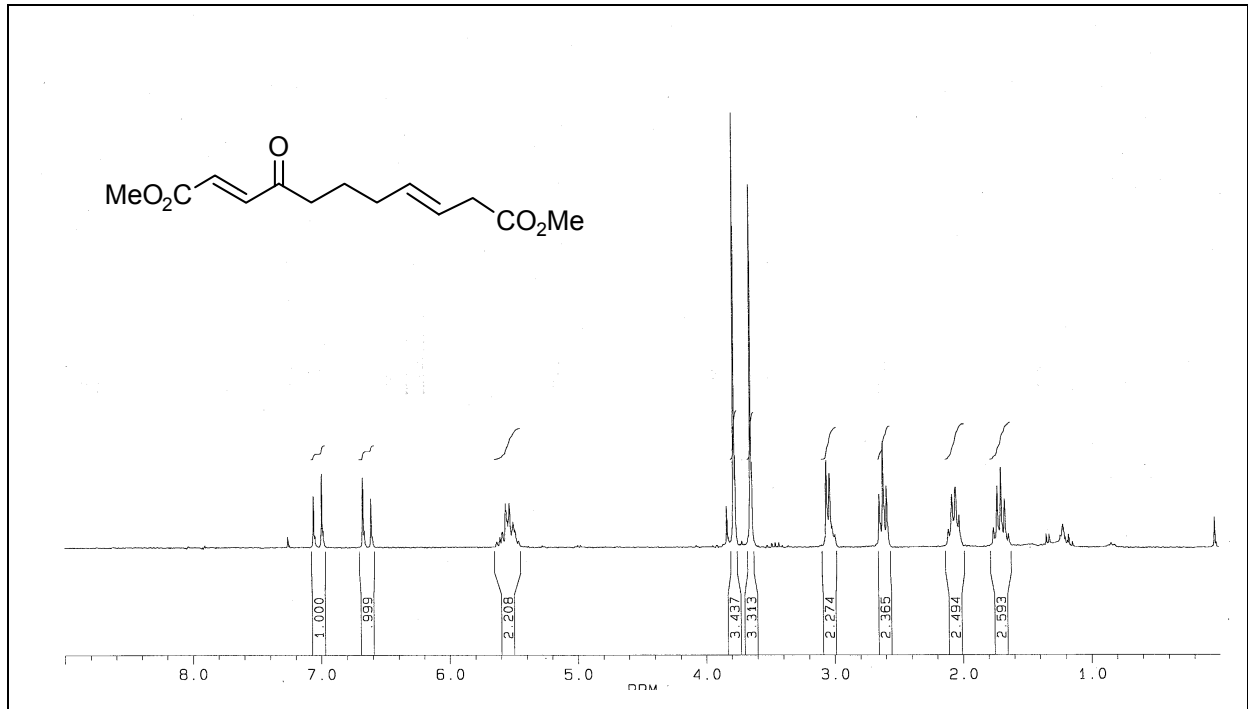
4-Methyl-9-oxocyclodec-(Z)-3-en-cis-1,2-dicarbonsäuredimethylester [(Z)-cis-151a]



4-Methyl-9-oxocyclodec-(*E*)-3-en-*trans*-1,2-dicarbonsäuredimethylester [(*E*)-*trans*-151a]



10-Oxocycloundec-(E)-3-en-trans-1,2-dicarbonsäuredimethylester [(E)-trans-149a]



(E,E)-4-Oxoundeca-2,8-diendisäuremethylester (156)

G. Röntgenographische Daten

1. Röntgenographische Daten für (1*R**,8*R**,9*R**)-9-Methoxy-12-oxatricyclo-[7.2.1.0^{1,6}]dodeca-6,10-dien-8-carbonitril (19j)

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **19j**.

Strukturkennzeichen	ess305
Summenformel	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂
Molmasse	217.26 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n
Zelldimensionen	<i>a</i> = 1236.6(3) pm α = 90° <i>b</i> = 776.69(16) pm β = 110.83(3)° <i>c</i> = 1250.9(3) pm γ = 90°
Zellvolumen, <i>Z</i>	1.1229(4) nm ³ , 4
Berechnete Dichte	1.285 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.087 mm ⁻¹
F(000)	464
Gemessener Θ -Bereich	1.99 bis 24.80°
Indexgrenzen	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Anzahl der gemessenen Reflexe	12024
Unabhängige Reflexe	1914 [<i>R</i> _{int} = 0.0478]
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1631
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	1914 / 0 / 145
Goodness-of-Fit an <i>F</i> ²	1.048
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0369, <i>wR</i> ₂ = 0.0928
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0446, <i>wR</i> ₂ = 0.0971
Größtes Maximum und Minimum	153 und -157 e nm ⁻³

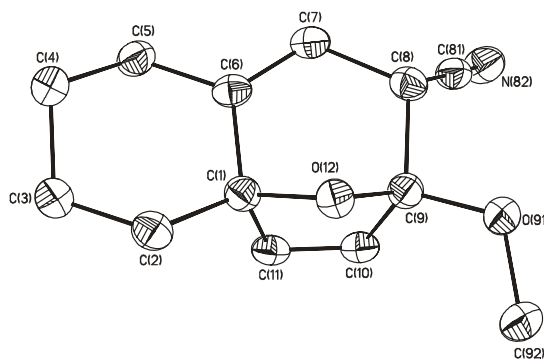


Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **19j**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
N(82)	11309(1)	5201(2)	6766(1)	40.2(4)
O(12)	8875(1)	1200(1)	7723(1)	25.4(2)
O(91)	10068(1)	3297(1)	8882(1)	30.4(3)
C(1)	8964(1)	-48(2)	6897(1)	25.2(3)
C(2)	8158(1)	-1540(2)	6852(1)	30.6(3)
C(3)	7900(1)	-2635(2)	5776(1)	32.1(4)
C(4)	7379(1)	-1546(2)	4706(1)	32.5(4)
C(5)	8240(1)	-157(2)	4672(1)	30.7(3)
C(6)	8679(1)	890(2)	5752(1)	25.5(3)
C(7)	8933(1)	2557(2)	5777(1)	27.2(3)
C(8)	9529(1)	3507(2)	6892(1)	27.0(3)
C(9)	9871(1)	2262(2)	7926(1)	25.7(3)
C(10)	10793(1)	974(2)	7929(1)	27.6(3)
C(11)	10265(1)	-382(2)	7337(1)	26.8(3)
C(81)	10538(1)	4458(2)	6836(1)	29.9(3)
C(92)	10476(1)	2426(2)	9964(1)	34.6(4)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **19j**.

N(82)-C(81)	114.5(2)	O(12)-C(9)	142.7(2)
O(12)-C(1)	144.9(2)	O(91)-C(9)	138.8(2)
O(91)-C(92)	143.5(2)	C(1)-C(2)	151.6(2)
C(1)-C(11)	152.6(2)	C(1)-C(6)	153.3(2)
C(2)-C(3)	152.7(2)	C(3)-C(4)	152.0(2)
C(4)-C(5)	152.6(2)	C(5)-C(6)	150.3(2)
C(6)-C(7)	133.0(2)	C(7)-C(8)	151.8(2)
C(8)-C(81)	147.3(2)	C(8)-C(9)	154.8(2)
C(9)-C(10)	151.6(2)	C(10)-C(11)	131.9(2)
C(9)-O(12)-C(1)	103.54(10)	C(9)-O(91)-C(92)	115.79(11)
O(12)-C(1)-C(2)	108.81(11)	O(12)-C(1)-C(11)	101.21(11)
C(2)-C(1)-C(11)	118.57(12)	O(12)-C(1)-C(6)	107.35(11)
C(2)-C(1)-C(6)	113.49(11)	C(11)-C(1)-C(6)	106.28(11)
C(1)-C(2)-C(3)	112.77(12)	C(4)-C(3)-C(2)	110.88(12)
C(3)-C(4)-C(5)	109.68(12)	C(6)-C(5)-C(4)	112.94(12)
C(7)-C(6)-C(5)	123.68(13)	C(7)-C(6)-C(1)	117.82(13)
C(5)-C(6)-C(1)	118.22(12)	C(6)-C(7)-C(8)	121.87(13)
C(81)-C(8)-C(7)	110.01(12)	C(81)-C(8)-C(9)	111.66(11)
C(7)-C(8)-C(9)	111.32(11)	O(91)-C(9)-O(12)	111.33(11)
O(91)-C(9)-C(10)	118.59(11)	O(12)-C(9)-C(10)	102.71(11)
O(91)-C(9)-C(8)	105.66(11)	O(12)-C(9)-C(8)	104.48(11)
C(10)-C(9)-C(8)	113.29(12)	C(11)-C(10)-C(9)	107.69(12)
C(10)-C(11)-C(1)	108.31(12)	N(82)-C(81)-C(8)	178.48(15)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **19j**. Der anisotrope Auslenkungsfaktor hat die Form: $-2 \pi^2 [(h a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(82)	38.1(8)	44.0(8)	35.4(7)	6.8(6)	9.3(6)	-10.2(6)
O(12)	26.3(5)	25.9(5)	26.5(5)	-0.3(4)	12.3(4)	-1.2(4)
O(91)	37.7(6)	27.1(5)	25.3(5)	-0.3(4)	9.8(4)	-1.2(4)
C(1)	28.2(7)	24.6(7)	24.2(7)	0.7(5)	10.9(6)	1.3(6)
C(2)	33.7(8)	29.0(7)	29.3(8)	4.0(6)	11.5(6)	-3.9(6)
C(3)	33.6(8)	27.4(7)	33.0(8)	1.0(6)	9.2(7)	-2.4(6)
C(4)	32.2(8)	30.5(8)	30.2(8)	-1.1(6)	5.5(6)	-2.1(6)
C(5)	31.5(8)	33.7(8)	24.4(7)	1.8(6)	6.9(6)	-0.5(6)
C(6)	20.4(6)	30.5(7)	25.7(7)	4.6(6)	8.3(5)	2.3(5)
C(7)	23.1(7)	30.3(7)	26.5(7)	6.9(6)	7.0(6)	0.8(6)
C(8)	26.0(7)	25.1(7)	29.5(8)	3.8(6)	9.6(6)	-0.1(5)
C(9)	26.3(7)	25.9(7)	24.9(7)	0.5(6)	9.2(6)	-1.8(5)
C(10)	24.7(7)	30.7(7)	26.1(7)	6.0(6)	7.5(6)	2.1(6)
C(11)	28.2(7)	26.7(7)	25.8(7)	5.6(6)	9.8(6)	6.4(6)
C(81)	32.8(8)	28.4(7)	25.9(7)	5.0(6)	7.0(6)	-1.0(6)
C(92)	41.4(9)	36.5(8)	24.7(8)	1.6(6)	10.1(7)	-1.2(7)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **19j**.

	x	y	z	U_{eq}
H(2A)	7422	-1083	6882	37
H(2B)	8512	-2277	7533	37
H(3A)	8625	-3174	5774	38
H(3B)	7354	-3566	5779	38
H(4A)	6655	-1001	4706	39
H(4B)	7189	-2285	4019	39
H(5A)	8904	-710	4542	37
H(5B)	7862	621	4018	37
H(7A)	8735	3171	5076	33
H(8A)	8970	4365	6992	32
H(10A)	11605	1118	8291	33
H(11A)	10632	-1395	7207	32
H(92A)	10587	3264	10580	52
H(92B)	11213	1856	10066	52
H(92C)	9905	1564	9986	52

2. Röntgenographische Daten für (1*S**,9*R**,10*R**,11*R**)-Benzotricyclo-
[5.4.0.0^{1,10}]undeca-2,7-dien-9,11-dicarbonsäuredimethylester (97)

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 97.

Strukturkennzeichen	esse307a	
Summenformel	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	
Molmasse	312.35 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 1163.4(2) pm $\alpha = 90^\circ$ <i>b</i> = 821.45(16) pm $\beta = 98.39(3)^\circ$ <i>c</i> = 1661.4(3) pm $\gamma = 90 \text{ deg.}$	
Zellvolumen, <i>Z</i>	1.5707(5) nm ³ , 4	
Berechnete Dichte	1.321 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.092 mm ⁻¹	
F(000)	664	
Gemessener Θ -Bereich	1.77 bis 24.77°	
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13, -9 \leq k \leq 9, -18 \leq l \leq 19$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12317	
Unabhängige Reflexe	2667 [<i>R</i> _{int} = 0.0364]	
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2429	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	2667 / 0 / 208	
Goodness-of-Fit an <i>F</i> ²	1.035	
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0347, <i>wR</i> ₂ = 0.0855	
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0387, <i>wR</i> ₂ = 0.0883	
Größtes Maximum und Minimum	295 und -213 e nm ⁻³	

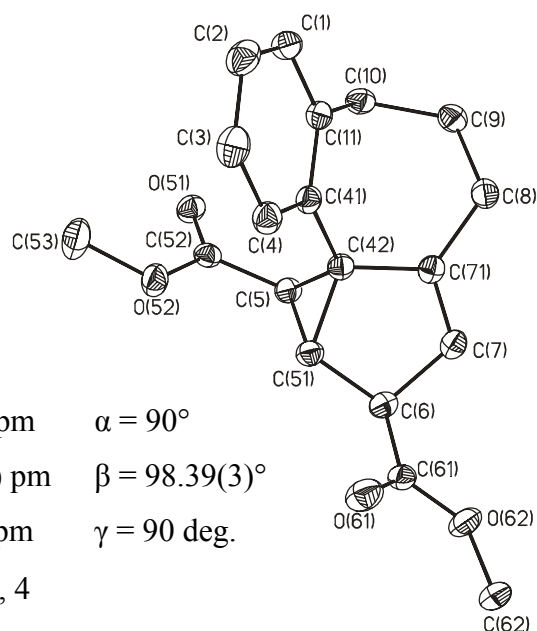


Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **97**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
O(51)	1069(1)	1561(1)	6980(1)	24.6(2)
O(52)	1921(1)	3719(1)	6485(1)	27.8(2)
O(61)	6249(1)	3774(1)	6425(1)	30.5(3)
O(62)	7306(1)	1951(1)	7222(1)	28.9(2)
C(1)	1198(1)	382(2)	4290(1)	24.4(3)
C(2)	1285(1)	1770(2)	3827(1)	28.1(3)
C(3)	2123(1)	2934(2)	4079(1)	27.7(3)
C(4)	2864(1)	2718(2)	4806(1)	22.7(3)
C(5)	3078(1)	1422(2)	6873(1)	20.2(3)
C(6)	5287(1)	1582(2)	7036(1)	21.5(3)
C(7)	5298(1)	-110(2)	6664(1)	21.6(3)
C(8)	4100(1)	-1807(2)	5557(1)	23.2(3)
C(9)	2893(1)	-2587(2)	5542(1)	24.0(3)
C(10)	1868(1)	-1380(2)	5523(1)	22.5(3)
C(11)	1949(1)	131(2)	5012(1)	20.5(3)
C(41)	2779(1)	1334(2)	5273(1)	18.7(3)
C(42)	3550(1)	1049(2)	6062(1)	18.6(3)
C(51)	4129(1)	2294(2)	6651(1)	20.1(3)
C(52)	1928(1)	2218(2)	6798(1)	20.1(3)
C(53)	793(1)	4470(2)	6304(1)	38.5(4)
C(61)	6308(1)	2580(2)	6848(1)	21.5(3)
C(62)	8353(1)	2750(2)	7053(1)	29.2(3)
C(71)	4357(1)	-390(2)	6123(1)	19.0(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **97**.

O(51)-C(52)	121.1(2)	O(52)-C(52)	133.8(2)
O(52)-C(53)	144.2(2)	O(61)-C(61)	120.3(2)
O(62)-C(61)	133.8(2)	O(62)-C(62)	144.6(2)
C(1)-C(2)	138.8(2)	C(1)-C(11)	139.3(2)
C(2)-C(3)	138.5(2)	C(3)-C(4)	138.9(2)
C(4)-C(41)	138.8(2)	C(5)-C(52)	147.9(2)
C(5)-C(51)	150.8(2)	C(5)-C(42)	155.8(2)
C(6)-C(61)	151.3(2)	C(6)-C(7)	152.2(2)
C(6)-C(51)	152.2(2)	C(7)-C(71)	133.2(2)
C(8)-C(71)	149.9(2)	C(8)-C(9)	154.1(2)
C(9)-C(10)	154.6(2)	C(10)-C(11)	151.4(2)
C(11)-C(41)	140.5(2)	C(41)-C(42)	149.4(2)
C(42)-C(71)	150.4(2)	C(42)-C(51)	150.5(2)
C(52)-O(52)-C(53)	115.37(11)	C(61)-O(62)-C(62)	115.64(11)
C(2)-C(1)-C(11)	120.76(13)	C(3)-C(2)-C(1)	120.32(13)
C(2)-C(3)-C(4)	119.63(13)	C(41)-C(4)-C(3)	120.33(13)
C(52)-C(5)-C(51)	121.72(11)	C(52)-C(5)-C(42)	116.34(11)
C(51)-C(5)-C(42)	58.79(8)	C(61)-C(6)-C(7)	111.01(11)
C(61)-C(6)-C(51)	112.27(11)	C(7)-C(6)-C(51)	103.87(11)
C(71)-C(7)-C(6)	112.15(12)	C(71)-C(8)-C(9)	115.51(11)
C(8)-C(9)-C(10)	115.56(11)	C(11)-C(10)-C(9)	115.28(11)
C(1)-C(11)-C(41)	118.57(12)	C(1)-C(11)-C(10)	121.42(12)
C(41)-C(11)-C(10)	119.99(12)	C(4)-C(41)-C(11)	120.35(12)
C(4)-C(41)-C(42)	122.42(12)	C(11)-C(41)-C(42)	117.22(11)
C(41)-C(42)-C(71)	118.11(11)	C(41)-C(42)-C(51)	128.17(11)
C(71)-C(42)-C(51)	105.95(11)	C(41)-C(42)-C(5)	119.04(11)
C(71)-C(42)-C(5)	113.08(10)	C(51)-C(42)-C(5)	58.96(8)
C(42)-C(51)-C(5)	62.26(8)	C(42)-C(51)-C(6)	107.27(11)
C(5)-C(51)-C(6)	114.50(11)	O(51)-C(52)-O(52)	123.34(12)
O(51)-C(52)-C(5)	123.47(12)	O(52)-C(52)-C(5)	113.15(11)
O(61)-C(61)-O(62)	123.91(12)	O(61)-C(61)-C(6)	125.66(12)
O(62)-C(61)-C(6)	110.43(11)	C(7)-C(71)-C(8)	128.79(12)
C(7)-C(71)-C(42)	110.71(12)	C(8)-C(71)-C(42)	120.21(11)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **97**. Der anisotrope Auslenkungsfaktor hat die Form: $-2 \pi^2 [(h a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(51)	19.2(5)	26.9(5)	28.4(5)	0.6(4)	5.5(4)	-1.8(4)
O(52)	20.2(5)	21.9(5)	42.3(6)	3.5(4)	8.1(4)	1.5(4)
O(61)	23.4(5)	30.9(6)	36.1(6)	7.1(5)	1.2(4)	-4.1(4)
O(62)	15.7(5)	31.9(5)	37.8(6)	3.4(4)	-0.1(4)	-1.8(4)
C(1)	20.0(6)	28.6(7)	24.0(7)	-5.1(6)	0.9(5)	0.5(5)
C(2)	25.4(7)	36.1(8)	21.7(7)	2.0(6)	-0.6(6)	6.3(6)
C(3)	29.6(8)	27.9(7)	26.4(7)	8.3(6)	6.3(6)	5.5(6)
C(4)	20.7(7)	21.3(7)	27.1(7)	0.9(5)	6.2(5)	0.5(5)
C(5)	18.9(6)	21.7(7)	20.0(6)	-0.9(5)	2.4(5)	-1.1(5)
C(6)	18.2(7)	25.2(7)	20.8(7)	-0.4(5)	2.1(5)	-1.5(5)
C(7)	18.6(6)	22.0(7)	24.7(7)	3.1(5)	4.3(5)	1.4(5)
C(8)	22.3(7)	21.3(7)	26.3(7)	-1.3(6)	4.9(5)	1.0(5)
C(9)	25.4(7)	18.4(6)	27.9(7)	-0.9(5)	2.6(6)	-2.5(5)
C(10)	20.0(7)	21.1(7)	26.2(7)	-0.7(5)	2.6(5)	-4.8(5)
C(11)	17.9(6)	21.6(7)	22.5(7)	-2.2(5)	4.7(5)	0.9(5)
C(41)	16.9(6)	20.2(6)	19.5(6)	-1.0(5)	4.1(5)	1.8(5)
C(42)	17.2(6)	18.5(6)	20.4(6)	0.7(5)	4.1(5)	-1.6(5)
C(51)	17.8(6)	21.2(7)	21.2(6)	-1.3(5)	2.5(5)	-2.0(5)
C(52)	20.9(7)	21.7(7)	17.8(6)	-3.8(5)	2.8(5)	-2.1(5)
C(53)	24.1(8)	28.2(8)	64.1(11)	12.4(8)	9.6(7)	5.7(6)
C(61)	18.5(7)	24.6(7)	20.6(6)	-5.4(6)	0.0(5)	-1.2(5)
C(62)	16.0(7)	32.8(8)	39.0(8)	-6.4(7)	4.4(6)	-3.7(6)
C(71)	17.8(6)	18.9(6)	21.2(6)	3.0(5)	58(5)	-09(5)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **97**.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	619	-407	4112	29
H(2A)	768	1924	3335	34
H(3A)	2190	3874	3756	33
H(4A)	3432	3520	4984	27
H(5A)	3236	576	7307	24
H(6A)	5309	1494	7638	26
H(7A)	5905	-878	6803	26
H(8A)	4697	-2654	5711	28
H(8B)	4175	-1443	4999	28
H(9A)	2913	-3286	6029	29
H(9B)	2739	-3301	5058	29
H(10A)	1140	-1960	5313	27
H(10B)	1815	-1039	6087	27
H(51A)	4074	3475	6505	24
H(53A)	876	5559	6078	58
H(53B)	443	4558	6804	58
H(53C)	294	3805	5906	58
H(62A)	9032	2204	7354	44
H(62B)	8343	3892	7224	44
H(62C)	8391	2696	6469	44

3. Röntgenographische Daten für 10,12-Dioxo-11-phenyl-11-azatetracyclo-[6.5.2.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadec-2(7)-en-14,15-dicarbon säuredimethylester (111a)

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **111a**.

Strukturkennzeichen	esse332
Summenformel	C ₂₄ H ₂₅ NO ₆
Molmasse	423.45 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n
Zelldimensionen	<i>a</i> = 1303.44(16) pm α = 90° <i>b</i> = 1335.20(13) pm β = 113.848(9)° <i>c</i> = 1319.48(16) pm γ = 90°
Zellvolumen, <i>Z</i>	2.1003(4) nm ³ , 4
Berechnete Dichte	1.339 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.096 mm ⁻¹
F(000)	896
Gemessener Θ -Bereich	1.71 bis 24.75°
Indexgrenzen	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Anzahl der gemessenen Reflexe	11791
Unabhängige Reflexe	3519 [<i>R</i> _{int} = 0.0787]
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2288
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	3519 / 0 / 282
Goodness-of-Fit an F ²	1.009
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0483, <i>wR</i> 2 = 0.0945
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0839, <i>wR</i> 2 = 0.1037
Größtes Maximum und Minimum	227 und -219 e nm ⁻³

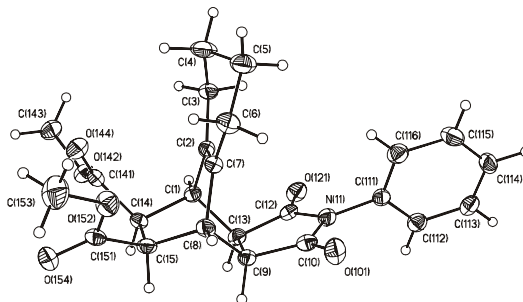


Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **111a**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	1431(2)	-1531(2)	3588(2)	18.0(5)
C(2)	2652(2)	-1750(2)	4293(2)	17.5(5)
C(3)	3508(2)	-1813(2)	3798(2)	24.3(6)
C(4)	4684(2)	-1672(2)	4687(2)	32.9(7)
C(5)	4862(2)	-2300(2)	5690(3)	33.3(7)
C(6)	4064(2)	-1997(2)	6239(2)	27.0(6)
C(7)	2904(2)	-1809(2)	5376(2)	20.3(5)
C(8)	1910(2)	-1650(2)	5678(2)	20.4(6)
C(9)	1002(2)	-2433(2)	5043(2)	21.5(6)
C(10)	1437(2)	-3485(2)	5350(2)	21.9(6)
O(101)	1783(2)	-3865(1)	6256(2)	31.0(4)
N(11)	1390(2)	-3979(1)	4399(2)	21.5(5)
C(111)	1794(2)	-4989(2)	4460(2)	21.1(6)
C(112)	1051(2)	-5763(2)	3993(2)	23.9(6)
C(113)	1447(2)	-6740(2)	4133(2)	25.2(6)
C(114)	2574(2)	-6935(2)	4746(2)	27.2(6)
C(115)	3310(2)	-6150(2)	5208(2)	30.5(6)
C(116)	2926(2)	-5173(2)	5066(2)	26.5(6)
C(12)	987(2)	-3374(2)	3456(2)	19.8(5)
O(121)	910(2)	-3630(1)	2550(2)	26.6(4)
C(13)	701(2)	-2356(2)	3789(2)	20.7(5)
C(14)	1139(2)	-511(2)	3986(2)	19.9(5)
C(141)	1840(2)	280(2)	3745(2)	20.0(6)
O(142)	1380(1)	518(1)	2664(2)	25.6(4)
C(143)	2051(2)	1146(2)	2275(2)	31.6(6)
O(144)	2721(2)	605(1)	4391(2)	28.7(4)
C(15)	1348(2)	-626(2)	5234(2)	20.4(5)
C(151)	1912(2)	271(2)	5935(2)	22.2(6)
O(152)	2919(2)	63(1)	6726(2)	29.6(4)
C(153)	3485(3)	895(2)	7420(3)	43.5(8)
O(154)	1475(2)	1087(1)	5822(2)	32.8(5)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **111a**.

C(1)-C(2)	151.2(3)	C(1)-C(13)	154.8(3)
C(1)-C(14)	156.0(3)	C(2)-C(7)	133.2(3)
C(2)-C(3)	150.6(3)	C(3)-C(4)	151.8(4)
C(4)-C(5)	150.4(4)	C(5)-C(6)	154.2(3)
C(6)-C(7)	150.2(4)	C(7)-C(8)	151.7(3)
C(8)-C(9)	154.7(3)	C(8)-C(15)	155.0(3)
C(9)-C(10)	150.7(3)	C(9)-C(13)	154.2(3)
C(10)-O(101)	120.6(3)	C(10)-N(11)	139.6(3)
N(11)-C(12)	139.6(3)	N(11)-C(111)	143.9(3)
C(111)-C(112)	138.0(3)	C(111)-C(116)	138.7(4)
C(112)-C(113)	138.7(3)	C(113)-C(114)	138.6(4)
C(114)-C(115)	138.5(4)	C(115)-C(116)	138.3(4)
C(12)-O(121)	120.8(3)	C(12)-C(13)	152.1(3)
C(14)-C(141)	151.3(3)	C(14)-C(15)	156.4(3)
C(141)-O(144)	120.0(3)	C(141)-O(142)	134.3(3)
O(142)-C(143)	144.7(3)	C(15)-C(151)	151.1(3)
C(151)-O(154)	121.1(3)	C(151)-O(152)	133.4(3)
O(152)-C(153)	143.9(3)		
C(2)-C(1)-C(13)	108.89(19)	C(2)-C(1)-C(14)	107.56(19)
C(13)-C(1)-C(14)	108.23(18)	C(7)-C(2)-C(3)	123.8(2)
C(7)-C(2)-C(1)	114.4(2)	C(3)-C(2)-C(1)	121.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)	110.6(2)	C(5)-C(4)-C(3)	111.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)	111.9(2)	C(7)-C(6)-C(5)	110.5(2)
C(2)-C(7)-C(6)	124.0(2)	C(2)-C(7)-C(8)	114.0(2)
C(6)-C(7)-C(8)	121.9(2)	C(7)-C(8)-C(9)	108.15(19)
C(7)-C(8)-C(15)	110.33(19)	C(9)-C(8)-C(15)	104.51(19)
C(10)-C(9)-C(13)	104.78(19)	C(10)-C(9)-C(8)	111.2(2)
C(13)-C(9)-C(8)	110.02(18)	O(101)-C(10)-N(11)	123.7(2)
O(101)-C(10)-C(9)	127.4(2)	N(11)-C(10)-C(9)	108.9(2)
C(12)-N(11)-C(10)	113.12(19)	C(12)-N(11)-C(111)	126.1(2)
C(10)-N(11)-C(111)	120.7(2)	C(112)-C(111)-C(116)	121.1(2)
C(112)-C(111)-N(11)	120.2(2)	C(116)-C(111)-N(11)	118.6(2)
C(111)-C(112)-C(113)	119.3(2)	C(114)-C(113)-C(112)	120.3(2)
C(113)-C(114)-C(115)	119.8(2)	C(116)-C(115)-C(114)	120.4(3)
C(115)-C(116)-C(111)	119.2(2)	O(121)-C(12)-N(11)	124.8(2)
O(121)-C(12)-C(13)	127.4(2)	N(11)-C(12)-C(13)	107.9(2)
C(12)-C(13)-C(9)	105.35(19)	C(12)-C(13)-C(1)	110.34(18)
C(9)-C(13)-C(1)	108.91(19)	C(141)-C(14)-C(1)	106.73(18)
C(141)-C(14)-C(15)	115.3(2)	C(1)-C(14)-C(15)	107.84(18)
O(144)-C(141)-O(142)	123.8(2)	O(144)-C(141)-C(14)	126.1(2)
O(142)-C(141)-C(14)	109.9(2)	C(141)-O(142)-C(143)	116.1(2)
C(151)-C(15)-C(8)	115.4(2)	C(151)-C(15)-C(14)	113.67(19)
C(8)-C(15)-C(14)	109.80(18)	O(154)-C(151)-O(152)	123.3(2)
O(154)-C(151)-C(15)	123.3(2)	O(152)-C(151)-C(15)	113.3(2)
C(151)-O(152)-C(153)	115.2(2)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **111a**. Der anisotrope Auslenkungsfaktor hat die Form: $-2 \pi^2 [(h a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	18.3(12)	19.5(12)	17.1(14)	0.0(10)	8.2(11)	-0.7(10)
C(2)	19.1(12)	16.2(11)	19.2(15)	-1.1(10)	10.0(12)	-0.8(9)
C(3)	23.7(13)	24.6(13)	31.7(17)	3.2(11)	18.5(13)	2.1(10)
C(4)	20.8(14)	43.0(17)	40.1(19)	5.1(13)	17.5(14)	5.2(12)
C(5)	21.6(14)	41.1(16)	3.8(2)	5.8(13)	13.3(14)	4.9(12)
C(6)	23.3(13)	31.7(14)	25.5(17)	0.3(11)	9.3(13)	3.0(11)
C(7)	19.4(12)	18.9(12)	24.9(16)	-0.7(10)	11.4(12)	0.7(10)
C(8)	24.5(13)	21.6(13)	18.9(15)	-0.5(10)	12.7(12)	1.8(10)
C(9)	24.4(13)	19.8(12)	27.1(16)	-2.3(10)	17.3(13)	-1.0(10)
C(10)	21.8(13)	26.3(13)	21.9(16)	0.3(11)	13.3(13)	-1.4(10)
O(101)	48.5(12)	26.1(10)	23.4(12)	3.0(8)	19.7(10)	4.2(8)
N(11)	24.9(11)	20.2(10)	23.4(13)	-0.9(9)	14.0(10)	-1.4(9)
C(111)	25.9(13)	20.0(12)	23.2(16)	0.9(10)	15.9(13)	0.9(10)
C(112)	25.7(13)	25.6(14)	22.5(16)	0.3(10)	12.0(13)	-1.1(10)
C(113)	32.7(14)	21.7(13)	25.6(17)	-3.8(11)	16.3(14)	-7.4(11)
C(114)	36.4(15)	20.3(13)	32.9(18)	1.0(11)	22.3(14)	6.5(11)
C(115)	24.6(14)	33.3(15)	36.4(18)	-2.0(12)	15.2(14)	5.2(11)
C(116)	27.1(14)	25.2(14)	30.3(17)	-4.7(11)	14.9(13)	-4.6(11)
C(12)	17.2(12)	21.3(12)	22.0(16)	0.0(10)	9.2(12)	-4.6(9)
O(121)	34.8(11)	27.8(10)	22.1(12)	-4.2(8)	16.5(9)	-5.9(7)
C(13)	17.4(12)	21.5(13)	23.5(16)	0.7(10)	8.5(12)	-1.7(10)
C(14)	15.2(12)	20.0(12)	24.6(15)	0.6(10)	8.1(11)	3.1(9)
C(141)	20.2(13)	18.1(12)	23.2(17)	-1.2(10)	10.2(13)	3.2(10)
O(142)	26.6(9)	26.3(9)	26.6(12)	1.9(8)	13.6(9)	-3.9(7)
C(143)	37.1(15)	30.6(14)	35.9(18)	5.0(12)	23.7(15)	-3.7(12)
O(144)	24.9(10)	29.8(10)	29.9(12)	-0.3(8)	9.6(10)	-5.8(8)
C(15)	18.5(12)	24.2(13)	22.8(15)	-0.7(11)	12.8(12)	0.1(10)
C(151)	23.6(13)	24.7(14)	24.5(16)	-0.9(10)	16.1(13)	1.9(11)
O(152)	30.2(10)	28.1(10)	27.1(12)	-6.5(8)	8.0(10)	-2.6(8)
C(153)	46.6(19)	36.5(17)	3.9(2)	-11.7(14)	9.4(17)	-7.6(14)
O(154)	34.7(10)	23.1(10)	44.7(14)	-6.1(8)	20.1(10)	1.9(8)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **111a**.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	1294	-1497	2787	22
H(3A)	3353	-1289	3224	29
H(3B)	3454	-2473	3439	29
H(4A)	5240	-1861	4387	40
H(4B)	4801	-957	4904	40
H(5A)	5648	-2226	6235	40
H(5B)	4738	-3014	5470	40
H(6A)	4040	-2537	6742	32
H(6B)	4350	-1383	6686	32
H(8A)	2137	-1706	6496	24
H(9A)	318	-2329	5196	26
H(11A)	277	-5628	3579	29
H(11B)	943	-7277	3807	30
H(11C)	2841	-7606	4850	33
H(11D)	4083	-6284	5625	37
H(11E)	3432	-4634	5379	32
H(13A)	-115	-2204	3375	25
H(14A)	327	-361	3546	24
H(14B)	1684	1205	1467	47
H(14C)	2795	846	2486	47
H(14D)	2129	1813	2610	47
H(15A)	586	-663	5246	25
H(15B)	4221	678	7960	65
H(15C)	3037	1141	7811	65
H(15D)	3581	1433	6961	65

4. Röntgenographische Daten für (2*R,9*S**)-9-[(*E*)-2'-Methoxycarbonyl-ethenyl]-11,13-dioxo-12-phenyl-1,10,12-triaza[8.3.0.0^{4,9}]tricyclo-tridec-3-en-2-carbonsäuremethylester (121a)**

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **121a**.

Strukturkennzeichen	esse 364	
Summenformel	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₆	
Molmasse	425.43 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 816.83(6)$ pm	$\alpha = 80.583(6)^\circ$
	$b = 855.21(6)$ pm	$\beta = 89.993(6)^\circ$
	$c = 1495.43(11)$ pm	$\gamma = 84.631(6)^\circ$
Zellvolumen, <i>Z</i>	1.02593(13) nm ³ , 2	
Berechnete Dichte	1.377 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.102 mm ⁻¹	
F(000)	448	
Gemessener Θ -Bereich	2.42 bis 24.70°	
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10, -17 \leq l \leq 17$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15354	
Unabhängige Reflexe	3451 [$R_{\text{int}} = 0.0349$]	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3236	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	3451 / 0 / 282	
Goodness-of-Fit an F^2	1.026	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0305, wR_2 = 0.0791$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0327, wR_2 = 0.0807$	
Größtes Maximum und Minimum	224 und -159 e nm ⁻³	

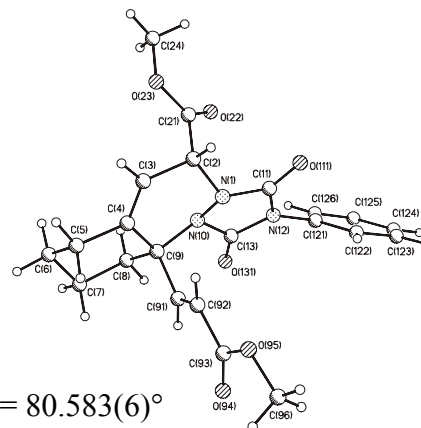


Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **121a**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	3037(1)	3702(1)	2190(1)	17.4(2)
C(2)	2537(1)	5376(1)	1891(1)	17.9(2)
C(21)	1996(1)	5680(1)	890(1)	18.4(2)
O(22)	2168(1)	4692(1)	402(1)	26.8(2)
O(23)	1342(1)	7176(1)	645(1)	21.4(2)
C(24)	911(2)	7639(2)	-313(1)	26.9(3)
C(3)	1198(1)	5887(1)	2503(1)	18.7(2)
C(4)	355(1)	4868(1)	3042(1)	18.7(2)
C(5)	-974(2)	5412(2)	3656(1)	24.4(3)
C(6)	-2589(2)	4701(2)	3518(1)	28.1(3)
C(7)	-2297(2)	2895(2)	3638(1)	26.1(3)
C(8)	-1015(1)	2382(1)	2974(1)	21.0(3)
C(9)	634(1)	3065(1)	3088(1)	17.9(2)
C(91)	1526(1)	2268(1)	3961(1)	20.6(3)
C(92)	2732(2)	2864(1)	4344(1)	22.3(3)
C(93)	3657(2)	1954(2)	5148(1)	23.3(3)
O(94)	3304(1)	724(1)	5584(1)	39.7(3)
O(95)	4956(1)	2707(1)	5326(1)	25.7(2)
C(96)	5974(2)	1938(2)	6093(1)	34.0(3)
N(10)	1687(1)	2752(1)	2306(1)	16.7(2)
C(11)	4304(1)	2905(1)	1788(1)	18.4(2)
O(111)	5540(1)	3444(1)	1480(1)	24.9(2)
N(12)	3860(1)	1357(1)	1835(1)	18.3(2)
C(121)	4918(1)	75(1)	1578(1)	17.9(2)
C(122)	6523(2)	-165(2)	1901(1)	24.1(3)
C(123)	7575(2)	-1373(2)	1638(1)	29.6(3)
C(124)	7011(2)	-2358(2)	1083(1)	27.5(3)
C(125)	5396(2)	-2113(2)	770(1)	25.2(3)
C(126)	4341(2)	-883(1)	1011(1)	21.6(3)
C(13)	2290(1)	1221(1)	2189(1)	16.9(2)
O(131)	1602(1)	14(1)	2356(1)	22.3(2)

Tabelle 3: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **121a**.

N(1)-C(11)	137.9(2)	N(1)-N(10)	142.4(1)
N(1)-C(2)	144.8(1)	C(2)-C(3)	150.5(2)
C(2)-C(21)	153.5(2)	C(21)-O(22)	120.1(2)
C(21)-O(23)	133.2(1)	O(23)-C(24)	145.7(1)
C(3)-C(4)	132.9(2)	C(4)-C(5)	151.1(2)
C(4)-C(9)	152.7(2)	C(5)-C(6)	153.2(2)
C(6)-C(7)	152.2(2)	C(7)-C(8)	152.8(2)
C(8)-C(9)	153.8(2)	C(9)-N(10)	149.7(1)
C(9)-C(91)	152.2(2)	C(91)-C(92)	132.2(2)
C(92)-C(93)	148.5(2)	C(93)-O(94)	120.3(2)
C(93)-O(95)	134.0(2)	O(95)-C(96)	144.5(2)
N(10)-C(13)	139.3(2)	C(11)-O(111)	120.8(1)
C(11)-N(12)	139.6(2)	N(12)-C(13)	139.5(2)
N(12)-C(121)	143.4(1)	C(121)-C(122)	138.3(2)
C(121)-C(126)	138.3(2)	C(122)-C(123)	138.9(2)
C(123)-C(124)	138.2(2)	C(124)-C(125)	138.6(2)
C(125)-C(126)	139.1(2)	C(13)-O(131)	121.2(1)
C(11)-N(1)-N(10)	108.97(9)	C(11)-N(1)-C(2)	121.92(9)
N(10)-N(1)-C(2)	113.05(9)	N(1)-C(2)-C(3)	108.23(9)
N(1)-C(2)-C(21)	110.65(9)	C(3)-C(2)-C(21)	112.58(9)
O(22)-C(21)-O(23)	125.62(11)	O(22)-C(21)-C(2)	123.71(10)
O(23)-C(21)-C(2)	110.66(9)	C(21)-O(23)-C(24)	115.45(9)
C(4)-C(3)-C(2)	123.27(10)	C(3)-C(4)-C(5)	122.19(11)
C(3)-C(4)-C(9)	123.18(10)	C(5)-C(4)-C(9)	114.63(10)
C(4)-C(5)-C(6)	111.74(10)	C(7)-C(6)-C(5)	110.04(10)
C(6)-C(7)-C(8)	110.82(10)	C(7)-C(8)-C(9)	111.98(10)
N(10)-C(9)-C(91)	108.35(9)	N(10)-C(9)-C(4)	107.59(9)
C(91)-C(9)-C(4)	111.48(9)	N(10)-C(9)-C(8)	107.61(9)
C(91)-C(9)-C(8)	111.70(10)	C(4)-C(9)-C(8)	109.93(9)
C(92)-C(91)-C(9)	124.32(11)	C(91)-C(92)-C(93)	121.58(11)
O(94)-C(93)-O(95)	124.35(11)	O(94)-C(93)-C(92)	125.61(12)
O(95)-C(93)-C(92)	110.04(10)	C(93)-O(95)-C(96)	115.71(10)
C(13)-N(10)-N(1)	106.86(8)	C(13)-N(10)-C(9)	122.46(9)
N(1)-N(10)-C(9)	112.68(8)	O(111)-C(11)-N(1)	126.63(11)
O(111)-C(11)-N(12)	128.23(11)	N(1)-C(11)-N(12)	105.12(9)
C(13)-N(12)-C(11)	111.14(9)	C(13)-N(12)-C(121)	125.10(10)
C(11)-N(12)-C(121)	123.72(9)	C(122)-C(121)-C(126)	121.09(11)
C(122)-C(121)-N(12)	118.57(10)	C(126)-C(121)-N(12)	120.34(10)
C(121)-C(122)-C(123)	119.18(12)	C(124)-C(123)-C(122)	120.43(12)
C(123)-C(124)-C(125)	119.80(11)	C(124)-C(125)-C(126)	120.30(12)
C(121)-C(126)-C(125)	119.16(11)	O(131)-C(13)-N(10)	127.53(10)
O(131)-C(13)-N(12)	126.62(10)	N(10)-C(13)-N(12)	105.85(9)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **121a**. Der anisotrope Auslenkungsfaktor hat die Form: $-2 \pi^2 [(h a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	16.4(5)	13.0(5)	22.8(5)	-3.0(4)	1.0(4)	-2.2(4)
C(2)	18.8(6)	13.0(6)	21.8(6)	-2.9(4)	-1.7(5)	-1.2(4)
C(21)	16.8(6)	17.6(6)	21.5(6)	-3.6(5)	2.9(4)	-3.9(4)
O(22)	35.4(5)	23.1(5)	23.3(5)	-8.4(4)	2.3(4)	-1.8(4)
O(23)	25.3(4)	18.1(4)	19.9(4)	-1.6(3)	-3.1(3)	-0.4(3)
C(24)	29.9(7)	29.2(7)	19.7(6)	1.5(5)	-3.6(5)	-2.4(5)
C(3)	22.0(6)	15.6(6)	18.7(6)	-5.3(4)	-4.3(5)	2.4(4)
C(4)	21.1(6)	18.8(6)	16.2(6)	-4.9(4)	-4.6(4)	2.6(5)
C(5)	30.9(7)	20.8(6)	20.7(6)	-4.8(5)	3.2(5)	4.0(5)
C(6)	25.8(7)	28.7(7)	29.0(7)	-6.1(5)	8.2(5)	4.7(5)
C(7)	23.2(6)	27.7(7)	27.6(7)	-5.4(5)	6.6(5)	-1.5(5)
C(8)	19.6(6)	21.0(6)	22.9(6)	-5.5(5)	2.2(5)	-1.6(5)
C(9)	19.2(6)	18.1(6)	16.2(6)	-3.9(4)	2.3(4)	0.3(4)
C(91)	24.1(6)	17.0(6)	19.5(6)	-1.8(5)	2.8(5)	1.9(5)
C(92)	27.7(6)	18.3(6)	19.9(6)	-1.8(5)	-0.6(5)	1.2(5)
C(93)	28.5(6)	20.8(6)	20.1(6)	-4.9(5)	-1.4(5)	2.9(5)
O(94)	51.6(6)	29.8(6)	33.8(5)	9.0(4)	-14.8(5)	8.9(5)
O(95)	26.6(5)	27.6(5)	21.8(4)	-3.3(4)	-6.1(3)	1.8(4)
C(96)	35.6(7)	36.4(8)	28.0(7)	-4.2(6)	-13.6(6)	5.6(6)
N(10)	15.9(5)	15.2(5)	19.3(5)	-4.0(4)	1.8(4)	-2.2(4)
C(11)	17.5(6)	16.6(6)	20.7(6)	-2.9(4)	-1.5(4)	0.1(4)
O(111)	18.5(4)	20.0(4)	36.4(5)	-4.9(4)	4.8(4)	-3.1(3)
N(12)	17.1(5)	14.8(5)	23.5(5)	-5.2(4)	2.0(4)	0.0(4)
C(121)	19.3(6)	13.9(5)	19.8(6)	-1.4(4)	4.1(4)	0.3(4)
C(122)	23.0(6)	23.0(6)	26.6(6)	-6.6(5)	-2.7(5)	1.5(5)
C(123)	22.3(6)	28.6(7)	35.7(7)	-3.7(6)	-0.5(5)	6.6(5)
C(124)	31.4(7)	18.6(6)	30.9(7)	-3.1(5)	10.5(5)	4.5(5)
C(125)	32.9(7)	18.3(6)	26.1(6)	-6.9(5)	7.8(5)	-5.4(5)
C(126)	21.7(6)	19.7(6)	23.8(6)	-4.0(5)	2.3(5)	-2.9(5)
C(13)	17.7(5)	16.6(6)	16.5(5)	-3.5(4)	-1.0(4)	-0.5(4)
O(131)	22.0(4)	16.4(4)	29.5(5)	-5.8(3)	4.7(3)	-3.7(3)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **121a**.

	x	y	z	U_{eq}
H(2A)	3500	5992	1957	21
H(24A)	553	8780	-440	40
H(24B)	17	7036	-466	40
H(24C)	1873	7412	-679	40
H(3A)	943	6993	2504	22
H(5A)	-1163	6589	3532	29
H(5B)	-602	5092	4295	29
H(6A)	-3404	5011	3963	34
H(6B)	-3039	5124	2902	34
H(7A)	-3343	2447	3536	31
H(7B)	-1914	2471	4267	31
H(8A)	-1435	2747	2346	25
H(8B)	-837	1205	3071	25
H(91A)	1194	1276	4250	25
H(92A)	3014	3898	4099	27
H(96A)	6944	2518	6129	51
H(96B)	6323	840	6017	51
H(96C)	5344	1934	6651	51
H(12C)	6901	489	2299	29
H(12E)	8690	-1523	1840	36
H(12D)	7729	-3199	917	33
H(12B)	5008	-2789	388	30
H(12A)	3238	-704	790	26

5. Röntgenographische Daten für 4-Methyl-9-oxocyclodec-(E)-3-en-trans-1,2-dicarbonsäuredimethylester [(E)-trans-151a]

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (E)-trans-151a.

Strukturkennzeichen	esse217b	
Summenformel	C ₁₅ H ₂₂ O ₅	
Molmasse	282.33 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 1504.5(3) pm	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 688.66(14) pm	$\beta = 110.39(3)^\circ$
	<i>c</i> = 1544.6(3) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, <i>Z</i>	1.5001(5) nm ³ , 4	
Berechnete Dichte	1.250 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.093 mm ⁻¹	
F(000)	608	
Gemessener Θ -Bereich	3.28 bis 24.71°	
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 16, -8 \leq k \leq 7, -12 \leq l \leq 18$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	3441	
Unabhängige Reflexe	2326 [<i>R</i> _{int} = 0.0497]	
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1845	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an <i>F</i> ²	
Daten / Restraints / Parameter	2326 / 0 / 181	
Goodness-of-Fit an <i>F</i> ²	1.065	
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0510, w <i>R</i> 2 = 0.1432	
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0634, w <i>R</i> 2 = 0.1505	
Größtes Maximum und Minimum	562 und -263 e nm ⁻³	

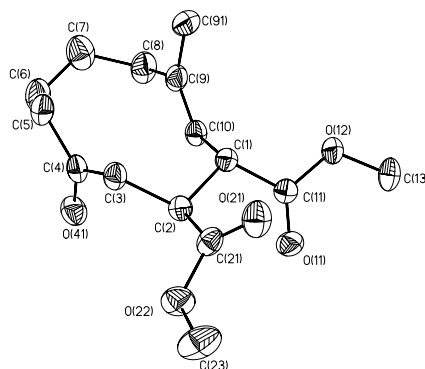


Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für (*E*)-*trans*-**151a**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
O(12)	1794(1)	1408(2)	6638(1)	32.8(4)
O(41)	2732(1)	4084(2)	3463(1)	40.1(4)
O(11)	3239(1)	2089(2)	6598(1)	37.4(4)
O(21)	2763(1)	-2159(2)	5426(1)	39.5(4)
O(22)	3913(1)	-1188(2)	4904(1)	39.0(4)
C(11)	2415(2)	1717(3)	6206(2)	26.4(5)
C(1)	1937(2)	1577(3)	5171(1)	25.5(5)
C(3)	2180(2)	930(3)	3657(2)	29.4(5)
C(4)	2071(2)	2948(3)	3224(2)	31.5(5)
C(10)	1504(2)	3513(3)	4785(2)	28.7(5)
C(2)	2658(2)	1001(3)	4714(2)	26.5(5)
C(13)	2160(2)	1568(3)	7639(2)	39.0(6)
C(9)	622(2)	3871(3)	4230(2)	34.9(5)
C(21)	3098(2)	-955(3)	5066(2)	29.6(5)
C(5)	1164(2)	3416(3)	2454(2)	38.5(6)
C(8)	380(2)	5908(4)	3826(2)	49.3(7)
C(91)	-169(2)	2412(4)	3965(2)	47.9(7)
C(23)	4364(2)	-3071(4)	5146(2)	50.0(7)
C(7)	146(2)	6098(4)	2793(2)	54.8(8)
C(6)	876(2)	5569(4)	2382(2)	46.7(7)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für (*E*)-*trans*-**151a**.

O(12)-C(11)	134.2(3)	O(12)-C(13)	145.2(3)
O(41)-C(4)	121.8(3)	O(11)-C(11)	120.2(3)
O(21)-C(21)	120.3(3)	O(22)-C(21)	134.3(3)
O(22)-C(23)	145.1(3)	C(11)-C(1)	151.1(3)
C(1)-C(10)	151.2(3)	C(1)-C(2)	153.9(3)
C(3)-C(4)	152.6(3)	C(3)-C(2)	153.8(3)
C(4)-C(5)	150.0(4)	C(10)-C(9)	132.9(3)
C(2)-C(21)	151.5(3)	C(9)-C(91)	150.1(4)
C(9)-C(8)	152.7(3)	C(5)-C(6)	153.8(3)
C(8)-C(7)	151.4(4)	C(7)-C(6)	149.4(4)
C(11)-O(12)-C(13)	116.43(18)	C(21)-O(22)-C(23)	115.8(2)
O(11)-C(11)-O(12)	124.0(2)	O(11)-C(11)-C(1)	125.02(19)
O(12)-C(11)-C(1)	111.01(18)	C(11)-C(1)-C(10)	110.01(16)
C(11)-C(1)-C(2)	110.48(17)	C(10)-C(1)-C(2)	108.79(16)
C(4)-C(3)-C(2)	112.06(17)	O(41)-C(4)-C(5)	121.6(2)
O(41)-C(4)-C(3)	120.0(2)	C(5)-C(4)-C(3)	118.2(2)
C(9)-C(10)-C(1)	127.9(2)	C(21)-C(2)-C(3)	109.70(16)
C(21)-C(2)-C(1)	110.74(17)	C(3)-C(2)-C(1)	110.55(18)
C(10)-C(9)-C(91)	124.8(2)	C(10)-C(9)-C(8)	118.4(2)
C(91)-C(9)-C(8)	116.8(2)	O(21)-C(21)-O(22)	124.08(19)
O(21)-C(21)-C(2)	125.3(2)	O(22)-C(21)-C(2)	110.61(18)
C(4)-C(5)-C(6)	114.9(2)	C(7)-C(8)-C(9)	116.4(2)
C(6)-C(7)-C(8)	119.4(3)	C(7)-C(6)-C(5)	115.7(2)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für (*E*)-*trans*-**151a**. Der anisotrope Auslenkungsfaktor hat die Form: $-2 \pi^2 [(h a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(12)	35.0(10)	41.6(9)	23.5(8)	1.5(6)	12.5(7)	2.0(6)
O(41)	44.2(11)	39.7(9)	41.0(10)	2.6(7)	20.5(8)	-6.7(7)
O(11)	30.3(10)	49.1(10)	29.6(9)	-6.7(7)	6.2(7)	-1.7(7)
O(21)	54.2(11)	28.4(8)	37.9(9)	4.8(7)	18.6(8)	5.0(7)
O(22)	36.4(10)	36.6(9)	44.0(10)	-2.6(7)	14.0(8)	11.6(7)
C(11)	29.7(13)	22.4(9)	27.9(11)	-0.1(8)	10.9(10)	4.6(8)
C(1)	25.9(12)	26.7(10)	23.9(10)	-0.4(8)	8.5(9)	0.0(8)
C(3)	34.0(13)	31.3(10)	24.5(11)	-1.8(8)	12.1(9)	1.8(8)
C(4)	38.3(14)	35.9(11)	25.3(11)	0.1(9)	17.3(10)	1.4(10)
C(10)	34.4(13)	27.9(10)	26.3(11)	0.5(8)	13.5(10)	3.1(9)
C(2)	28.3(12)	25.3(10)	26.3(11)	-1.0(8)	10.0(9)	-0.1(8)
C(13)	56.1(16)	38.8(12)	24.1(11)	0.1(9)	16.5(11)	1.7(11)
C(9)	35.2(14)	45.4(13)	26.0(12)	3.0(9)	13.0(10)	11.7(10)
C(21)	33.7(13)	29.7(10)	22.6(10)	-4.2(8)	6.2(9)	4.1(9)
C(5)	47.3(16)	41.2(13)	27.8(12)	5.5(9)	14.2(11)	2.9(10)
C(8)	54.3(18)	54.9(15)	41.7(15)	13.6(12)	20.4(13)	24.8(13)
C(91)	29.7(14)	76.9(18)	33.1(13)	4.8(12)	5.9(11)	6.7(12)
C(23)	46.7(17)	41.2(13)	51.6(16)	-10.7(11)	3.6(13)	20.5(11)
C(7)	66(2)	49.3(15)	55.0(18)	16.2(13)	29.1(16)	14.4(13)
C(6)	59.1(18)	44.7(14)	38.2(14)	16.5(11)	19.4(13)	12.1(12)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für (*E*)-**trans-151a**.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	1425	574	5025	31
H(3A)	2563	110	3394	35
H(3B)	1546	324	3499	35
H(10A)	1913	4606	4961	34
H(2A)	3173	1999	4873	32
H(13A)	1648	1315	7880	58
H(13B)	2410	2879	7816	58
H(13C)	2668	617	7896	58
H(5A)	647	2637	2538	46
H(5B)	1227	3013	1863	46
H(8A)	-168	6393	3977	59
H(8B)	924	6769	4139	59
H(91A)	68	1167	4263	72
H(91B)	-410	2243	3293	72
H(91C)	-682	2874	4167	72
H(23A)	4950	-3093	5004	75
H(23B)	3934	-4084	4790	75
H(23C)	4514	-3307	5808	75
H(7A)	-422	5290	2487	66
H(7B)	-39	7464	2625	66
H(6A)	1451	6355	2687	56
H(6B)	633	5936	1721	56

Danksagungen

Für den wissenschaftlichen Unterricht an der Georg-August-Universität zu Göttingen und der Università degli Studi di Padova danke ich den Herren Professoren und Dozenten U. Beifuß, R. Brückner, A. Gansäuer, G. F. Kahl, H. Laatsch, M. Maggini (Padova), J. Magull, A. Meller, A. de Meijere, E. Puschmann, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, M. Suhm, L. F. Tietze, J. Troe, K. H. Tytko und A. Zeeck.

Bei Prof. Dr. J. Magull und bei Denis Vidović bedanke ich mich für die Ausführung der Röntgenstrukturanalysen und den hilfreichen Diskussionen. Frau E. Pfeil danke ich für die Aufnahme der UV-Vis-Spektren. Bei Herrn Dr. H. Frauendorf und Frau G. Udvarnoki bedanke ich mich für die Aufnahmen der Massenspektren. Herrn F. Hambloch sei für die Durchführung der Elementaranalysen gedankt. Herrn Dr. R. Machinek und seinen Mitarbeitern, insbesondere Frau C. Zolke, gilt der Dank für die Aufnahmen von NMR-Spektren.

Bei Computerproblemen aller Art standen mir die Herren Stefan Beußhausen, Michael Schelper und Heiko Schill hilfreich zur Seite.

Bei Farina Brackmann, Mario Knoke, Michael Schelper, Heiko Schill und insbesondere bei Stefan Redlich möchte ich mich ganz herzlich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Ich danke den vielen F-Praktikanten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Laborgemeinschaft in dem ehemaligen „Frauenlabor“ möchte ich mich an dieser Stelle bei Stefan Redlich und Michael Schelper sowie unseren Gästen Abbey, Alberto, Bahaa und Swen bedanken.

Ich danke auch den übrigen Abteilungsmitgliedern aus dem dritten Stock für die gute Zusammenarbeit.

Außerdem möchte ich mich bei meinen guten Freunden bedanken, die immer ein offenes Ohr für mich hatten und mir über so manche schwere Zeit geholfen haben.

Ein besonderes Dankeschön geht an meine Mutter, ohne deren Hilfe dieses Studium nicht möglich gewesen wäre, und schließlich an meine Schwester, die mir immer zur Seite stand.

Lebenslauf

Am 25. Mai 1976 wurde ich als erste Tochter von Gisela von Essen, geb. Schwarting und Hans-Georg von Essen in Delmenhorst geboren.

Von Oktober 1982 bis Juli 1986 besuchte ich die Grundschule Habbrügge in Falkenburg und von September 1986 bis Juli 1988 die Orientierungsstufe Ganderkesee. Im Anschluss daran besuchte ich ab September 1988 das Gymnasium Ganderkesee, an dem ich am 15. Mai 1995 die allgemeine Hochschulreife erlangte.

Zum Wintersemester 1995/96 begann ich das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität zu Göttingen und legte dort am 24. Oktober 1997 das Vordiplom ab. Von November 1998 bis Januar 1999 absolvierte ich einen Teil des Hauptstudium im Rahmen des SOCRATES-Projektes an der Università degli Studi di Padova in Padua, Italien, wo ich von Prof. M. Maggini betreut wurde.

Von April 2000 bis November 2000 fertigte ich den praktischen Teil meiner Diplomarbeit zu dem Thema „Versuche zur Palladium-katalysierten enantioselektiven reduktiven Öffnung von Dialkenylepoxiden“ unter der Anleitung von Prof. Dr. A. de Meijere an. Am 7. Februar 2001 wurde mir der Titel „Diplom-Chemikerin“ zuerkannt. Seit April 2001 arbeite ich im Arbeitskreis von Prof. de Meijere an meiner Dissertation zum Thema „Synthetisch interessante Transformationen von Ring-anellierten (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen“.

Seit April 2001 bin ich als wissenschaftliche Angestellte am Institut für Organische und Biomolekulare Chemie der Georg-August-Universität zur Betreuung von Studenten im organisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikum beschäftigt. Außerdem betreue ich seitdem regelmäßig im Sommersemester Studenten in den Übungen zur organischen Experimentalchemie.

Von April bis Mai 2003 nahm ich erfolgreich an einem Kurs zur „allgemeinen Pharmakologie und Toxikologie“ teil.