

**Sesquiterpen-Analoga aus β -Dimethylamino-substituierten α,β -
ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen**

DISSERTATION

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

vorgelegt von

Jelena Milić

aus
Novi Sad
Serbien und Montenegro

Göttingen 2002

D 7

Referent: Prof. Dr. Armin de Meijere

Korreferent: Prof. Dr. Ulf Diederichsen

Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.2002

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Armin de Meijere in der Zeit von Januar 1999 bis Juni 2002 im Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen bearbeitet.

Herrn Prof. Dr. Armin de Meijere danke ich sehr herzlich für die Unterstützung und Förderung meiner Arbeit in den vergangenen Jahren.

Meinem Vater

DISSERTATION	1
A EINLEITUNG	9
B HAUPTTEIL	25
1 β-Dimethylamino-substituierte α,β-ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe und ihre Anwendung in der Fünfringsynthese	25
1.1 Bekannte Methoden zur Darstellung von β -Dimethylamino-substituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen	25
1.2 Optimierung der Eintopfsynthese von β -Dimethylamino-substituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen	27
1.3 Chemoselektivität der Fünfringsynthese und eine interessante Produktpalette	29
1.3.1 Überlegungen zum Mechanismus der Cyclopentadienbildung.....	31
2 Synthese von angularen Triquinane	33
2.1 Erste durchgeführte Synthese eines angularen Triquinans mittels Fischer-Carbenkomplexen	33
2.1.1 Versuche zur Entschützung der Ketofunktion in 82b-d.....	35
2.2 Synthesen einer Reihe von neuen angularen Triquinanen mit Spirocyclopropan–Anellierung.....	36
2.2.1 Synthetische Planungen und Synthese des ersten Vorläufers.....	36
2.2.2 Ein neuer Vorläufer und eine effiziente Triquinan-Synthese.....	39
2.3 Bildung von Spiro[4.4]nonenonen.....	44
2.4 Versuch einer Tricyclisierungs-Kasadenreaktion	46
3 Versuche zur Darstellung des Naturstoffs (+)-Taylorion.....	48
3.1 Synthetische Planungen und Vorüberlegungen	48
3.2 Versuche zur Deoxygenierung der Ketofunktion in Cyclopentenon des Typs 118.....	50
3.2.1 Versuch der Anwendung der Barton-McCombie-Methode.....	50
3.2.2 Versuch zur Deoxygenierung über Hydrazin- bzw. Hydrazon-Derivate.....	51
3.2.3 Versuch zur Anwendung der Gribble-Reduktion	53
3.3 Synthese neuer Guajan Derivate – direkte Vorläufer für Parischin B.....	54
3.3.1 Perspektive für die Synthese von Tridensenon und anderen Aromadendran-Analoga	58
3.4 Versuche zur Eliminierung der Dimethylaminogruppe in Cyclopentenonen des Typs 118.....	60
4 Versuch zur Synthese von linearen Triquinanen.....	62
4.1 Erste synthetische Planungen und Vorläufer-Synthese	62
4.1.1 Synthese des Vorläufer-Alkins	63
4.2 Neue Synthesepanungen und Herstellung entsprechender vorläufiger Cyclopentadienone.....	66
4.2.1 Synthese der Vorläufer.....	67

4.3	Suche nach geeigneten Anellierungsbedingungen.....	70
4.3.1	<i>Versuche zur Zn/Me₃SiCl-vermittelten radikalischen Anellierung</i>	70
4.3.2	<i>Versuch einer Lewis-Säure katalysierten En-Reaktion</i>	71
4.3.3	<i>Versuche zur SmI₂-vermittelten Anellierungsreaktion</i>	72
4.3.4	<i>Addition von Dimethylcupraten an Cyclopentenone</i>	73
4.3.5	<i>Mögliche Cyclisierung der Cyclopentenone unter basischen Bedingungen</i>	74
4.4	Eine neue Idee zur Synthese eines Hirsutan-Analogons.....	75
4.4.1	<i>Synthese von 3-Propargylcyclopentanons</i>	76
4.4.2	<i>Synthese eines neuen Cerapicol-Analogon</i>	78
5	Eliminierungsprodukte aus den hochsubstituierten 4-Dimethylamino-2-cyclopentanonen	82
5.1	Eliminierung der Dimethylaminogruppe unter basischen Bedingungen.....	82
5.2	Eliminierung der Dimethylaminofunktion unter sauren Bedingungen.....	84
C	EXPERIMENTELLER TEIL	86
1	Allgemeines	86
2	Darstellung der Verbindungen	87
2.1	Darstellung der Verbindungen zu Kapitel: β -Dimethylamino α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe und ihre Anwendung in der Fünfringsynthese	87
2.2	Darstellung der Verbindungen zur Kapitel: Synthese der angularen Triquinane	89
2.3	Darstellung der Verbindungen zur Kapitel: Versuche zur Darstellung des Naturstoffs (+)-Taylorion.....	113
2.4	Darstellung der Verbindungen zu Kapitel: Versuch zur Synthese linearer Triquinane	120
2.5	Darstellung der Verbindungen zu Kapitel: Eliminierungsprodukte der hochsubstituierten 4-Dimethylamino-2-cyclopentanone	138
D	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	140
E	LITERATUR UND ANMERKUNGEN	146
F	SPEKTRENANHANG	153
1	¹H- und ¹³C-NMR Spektren	155
1.1	Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-3-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)-butyl]-cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]-chrom (69e)	155
1.2	5-(5R/S)-Dimethylamino-5-{(1'S,3'R)-cis-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-3-ethoxy-1-methyl-1,3-cyclopentadiene (82c)	156
1.3	5-(5R/S)-Dimethylamino-5-{(1'S,3'R)-cis-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-3-ethoxy-2-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien (83d)	157
1.4	5-Dimethylamino-5-{1'-[3'''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1,2-dimethyl-1,3-cyclopentadien (98a).....	158

1.5	3-Dimethylamino-3-[1'-(4"-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4,5-dimethyl-cyclopent-2-enon (102a).....	159
1.6	4-Dimethylamino-4-[1'-(4"-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-2,3-ethyl-cyclopent-2-enon (101b).....	160
1.7	4-Dimethylamino-4-[1'-(4"-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-3-propyl-cyclopent-2-enon (101c) und 4-Dimethylamino-3-[1'-(4"-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4-propyl-cyclopent-2-enon (102c).....	161
1.8	9-Acetyl-8-isopropyl-dispiro[2.0.4.3]undeka-7-en-6-on (105e).....	162
1.9	4-Ethyl-6,7-dimethylspiro{cyclopropan-1,11-(tricyclo[6.3.0.0 ^{1,5}]undeka-4,6-dien-3-on)} (103b).....	163
1.10	6-(3'-Oxo-pentyl)-4,7-dimethylspiro{cyclopropan-1,11-(tricyclo[6.3.0.0 ^{1,5}]undeka-4,6-dien-3-on)} (103i).....	164
1.11	4-acetyl-3,10-dimethylspiro{cyclopropan-1,14-(tetracyclo[6.3.0. ^{1,8} 0. ^{1,11} 0. ^{3,7}]tertadeca-7,9-dien)} (114i).....	165
1.12	4-Dimethylamino-1-{1'-[3''-(2'''-methyl[1''',3''']dioxolan-2'''-yl)propyl]cyclopropyl}-5-methyl-2-cyclopentenon (118c).....	166
1.13	4-Dimethylamino-1-{1'-[3''-(2'''-methyl[1''',3''']dioxolan-2'''-yl)propyl]cyclopropyl}-5-methyl-2-cyclopentenol (120b).....	167
1.14	4-[4'-(2"-methyl[1'',3'']dioxolan-2"-yl)butenyl]-3-methyl-2-cyclopentenon (156).....	168
1.15	4-[but-5'-ol-enyl]-3-methyl-2-cyclopentenon (157).....	169
1.16	2-oxo-3,5,10-guajantrien-12-ol (129).....	170
1.17	2-oxo-3,5-guajandien-10,12-diol (130).....	171
1.18	4-Dymethylamino-3-(2'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon (185a).....	172
1.19	4-Dymethylamino-3-(2'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon (192b).....	173
1.20	5-Dymethylamino-1-(3'-oxo-cyclopentylmethyl)-3-ethoxy-5-methyl-1,3-cyclopentadien (203a*).....	174
1.21	4-Dymethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylmethylen)-4-methyl-2-cyclopentenon (213).....	175
1.22	5-Dymethylamino-1-(3'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethylen)-3-ethoxy-5-cyclopropyl-2-cyclopenten (214b).....	176
1.23	4-Dymethylamino-3-(3'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylpropyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (216b).....	177
1.24	4-Dymethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylpropyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (216c).....	178
1.25	1-cyclopropyl-tricyclo[5.3.0. ^{1,5} 1. ^{10,7}]dodek-4-en-3,7-dion (218a).....	179
1.26	2,9-[1'-(4"-oxo-propyl)-cyclopropyl]-3,4,7,8-tetracyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien-5,10-dion (228).....	180
1.27	4-Methoxy-4-cyclopropyl-2,3-dimethyl-cyclopentenone (223a).....	181
2	2D-Spektren.....	182
2.1	1-cyclopropyl-tricyclo[5.3.0. ^{1,5} 1. ^{10,7}]dodek-4-en-3,7-dion (218a) (C-H-, H-H-COSY).....	182
2.2	4,7-Dimethylspiro{cyclopropan-1,11-tricyclo[6.3.0.0 ^{1,5}]undeka-4,6-dien-3-on} (103a) (C-H-, H-H-COSY).....	183
2.3	4-Dymethylamino-3-(2'-hidroxy-2'-methyl-cyclopentylmethyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (196), (C-H-COSY).....	184

G	RÖNTENGENOGRAPHISCHE DATEN	185
1	6-Ethyl-7-methylspiro{cyclopropan-1,11-(tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undeca-4,6-dien-3-on)} (103c).....	185
2	9-Acetyl-8-isopropyl-dispiro[2.0.4.3]undeka-7-en-6-on (105e).....	187
3	2-oxo-3,5-guajandien-10,12-diol (130).....	189
4	4-Dymethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylmethyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (185c).....	191
5	7-cyclopropyl-tricyclo[6.2.1.0.3,7]undekan-3,(4)-en-5,9-dion (218a)	193

A Einleitung

„Materieller Reichtum bedeutet nicht das vollkommene Glück. Das Glück so untrennbar, einzig und unvergleichbar, das Glück vor allem anderen sind Genie, Tapferkeit und Ehre.“

Jovan Dučić¹

Ein Leben für die Ewigkeit, ein Name, der immer wiederholt und geehrt wird. Eine solche Reise in die Zukunft oder Geschichte, je nachdem wie man es sieht, ist für Naturwissenschaftler durchaus möglich. In Politik oder Philosophie brachte eine schlechte Ideologie den Gründer schnell in Vergessenheit oder ungute Erinnerung. Dabei wurden und werden große Innovatoren und Entdecker bejubelt und für ewig geehrt, obwohl auch sie den Menschen nicht nur Gutes brachten. Alfred Nobel gründete die Nobel-Stiftung^[1] vielleicht auch wegen seines schlechten Gewissens und Albert Hoffman² sprach immer wieder über sein „Problemkind“.^[2] Trotzdem stand das Genie stets über allem und der allgemeinen Meinung, dass man es vorher nicht wissen konnte und dass alles auch seine Vorteile hat. Vielleicht ist es richtig, so zu denken, vielleicht aber auch nicht – es bleibt kommenden Generationen überlassen, hierauf Antworten zu finden.

„Wie weit darf man gehen?“ ist die Frage, die immer wieder gestellt wird. Große Polemik brachten beispielsweise die galoppierenden Entwicklungen in der Biotechnologie. Darf man unter Verwendung von Stammzellen eine neue Form von Heilmitteln aus Embryonen gewinnen? Stetes Vorwärtsdrängen bringt nicht nur die Entwicklung voran, sondern wirft auch ständig neue moralische und ethische Fragen auf. Aber die richtigen Kämpfer für die Fahrt in die Ewigkeit lassen sich nicht stoppen, und dies ist auch nicht zu tadeln, weil es Teil der menschlichen Natur ist. Immer weiter zu streben und immer ferner zu wollen – dieser Trieb ist stärker als alles andere und vielleicht auch der einzige Weg zum richtigen inneren Glück des Menschen.

Im gleichen Zusammenhang betrachtet man den ewigen Kampf, die Natur zu beherrschen, aber stets findet sie einen Weg, origineller und fähiger zu sein, und man entdeckt immer wieder, welche Überraschungen sie noch versteckt hält. Es ist faszinierend und wird sehr hoch bewertet, wenn jemand es schafft, einen in der Natur vorkommenden Stoff zu synthetisieren, diastereo- oder sogar enantiomerenrein, weil häufig nur dann die gewünschte biologische Aktivität erreicht wird. Aus diesem Grund bekommen heute enantioselektive Synthesen eine solch große Anerkennung und im Jahr 2001 sogar den Nobelpreis für W. S. Knowles, R. Noyori und K. B. Sharpless.

¹ Ausgezeichneter Poet und Philosoph der serbischen Moderne.

² Schweizer Chemiker, der 1943 LSD synthetisierte.

Nicolaou und Baran beschreiben eine Totalsynthese als einen Kampf zwischen Theseus und Minotaurus: “Die Totalsynthese kann mit den gefeierten Heldentaten des Theseus verglichen werden, der mit Brillanz, Geschick und Mut den gefürchteten Minotaurus besiegte, nachdem er das bekannte Labyrinth mit Ariadnes Hilfe durchquert hatte.“^[3]

Im Arzneimitteldesign spielt auch die Synthese von Naturprodukt-Analoga eine wichtige Rolle. Seit längerem ist bekannt, dass vielfach nur ein Teil eines Moleküls verantwortlich für dessen Wirkung ist. Daher ist es ausreichend, nur diesen Teil funktionell und geometrisch zu imitieren, um eine wirksame Verbindung zu erhalten. Zur Verstärkung ihrer Wirkung wurden auch biologisch aktive Naturprodukte partial-synthetisch verändert. Von dem Makrolid-Antibiotikum Erythromycin sind bis heute mehr als 10.000 Analoga hergestellt worden, um Resistenzen von Mikroorganismen zu überwinden. So zeigen synthetisch veränderte Erythromycinderivate eine zwei- bis dreimal höhere Wirksamkeit sowie weitere pharmakologische Vorteile.^[5]

Terpene sind Naturprodukte von breiter Vielfalt. Bei der Untergruppe der Sesquiterpene sind 15 Kohlenstoffatome meist in bicyclischen und oligocyclischen Systemen organisiert.^[4] Wegen ihrer anregenden Architektur wurden diese Moleküle zu attraktiven Zielen für Synthetiker. Besonders reizvoll sind Oligoquinane, die nicht nur bei Sesqui- und Diterpenen, sondern auch bei Steroiden zu finden sind.^[6] Wie schon der Name sagt, ist das Gerüst dieser Verbindungen aus zusammenhängenden Fünfringen aufgebaut. Bei Sesquiterpenen sind Triquinane zu finden, bei denen drei Fünfringe linear oder angular verknüpft sind. Oligoquinane sind aber nicht nur anspruchsvolle Ziele für Synthetiker.

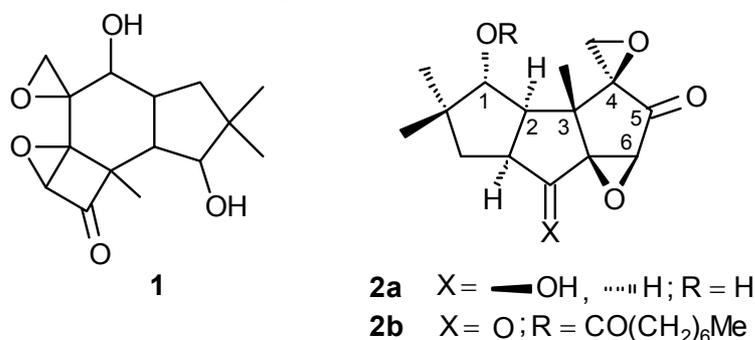


Abbildung 1. Erste vorgeschlagene Struktur **1** und die richtige Struktur des Coriolins **2**.^[8, 9]

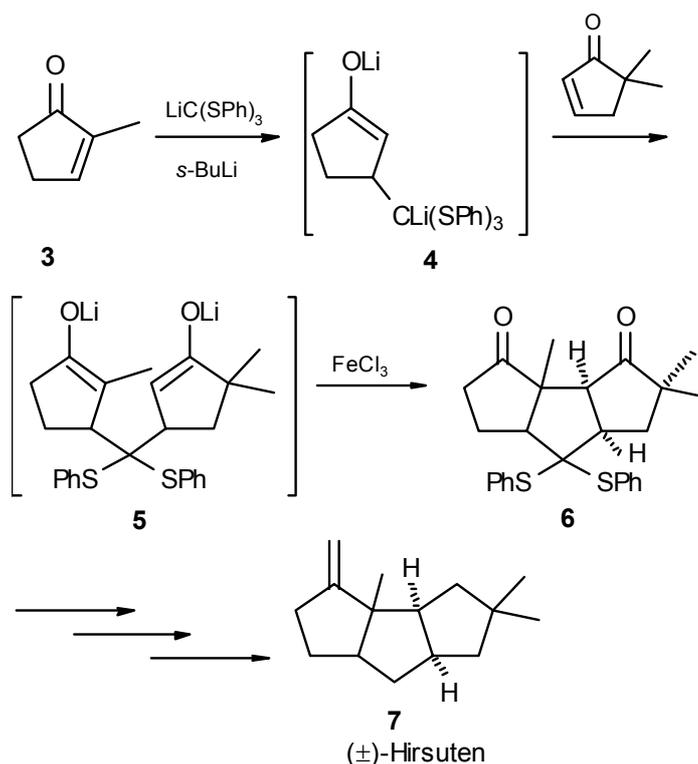
Einige von ihnen, wie z. B. das (±)-Coriolin **2a** zeigen antibiotische und Antitumorwirkung.^[7] Dieses Antibiotikum wurde wegen der in der japanischen Volksmedizin beschriebenen cytotoxischen Wirkung des Basidiomyceten *Coriolus consors* erstmals 1969 als wirksames Prinzip von Umezawa et al. isoliert. Damals wurde eine falsche Illudiolstruktur **1** vorgeschlagen,^[8] aber schon zwei Jahre später stellte dieselbe Arbeitsgruppe fest, dass dieses Sesquiterpen zur Gruppe der Hirsutane gehört und eine Triquinan-Struktur besitzt.^[9] Noch vor dieser Entschlüsselung wusste man bereits von der antibakteriellen Wirkung dieser Verbindung.^[10] Als die wirksamste Antitumorverbindung erwies sich Diketocoriolin B (**2b**),

welches im Gegensatz zu anderen ähnlich wirksamen Substanzen immunosuppressiv wirkt.^[11] Nach der Ermittlung der absoluten Konfiguration wurden auch erste chemische Transformationen durchgeführt, was die Suche nach dem Teil des Moleküls, der für die biologische Aktivität verantwortlich ist, ermöglichte.^[12]

Die besten Ergebnisse zeigten Moleküle, die die Ketofunktion an C-5 enthielten.^[12] Etwa zehn Jahre nach der Entdeckung von (\pm)-Coriolin **2a** führten Danishefsky et al. die erste Totalsynthese in 24 Schritten mit einer Gesamtausbeute von 0.2% durch. Diese stellte keine Konkurrenz zur Natur dar, war aber wegen der interessanten Anellierungsreaktion zum Aufbau von Diquinan-Bausteinen und der Anwendung einer Diels-Alder-Reaktion zum Aufbau des dritten Fünfrings sehr lehrreich für Synthetiker.^[13] Die erste Synthese von (-)-Coriolin wurde in nur noch 14 Stufen durchgeführt und nutzte eine photochemische Erzeugung von bicyclischen Bausteinen aus.^[14] Im Grunde bieten die Synthesen von Naturprodukten und deren Analoga eine Betätigung, mit der sich die Anwendungsmöglichkeiten vieler chemischer Reaktionen beweisen lassen.

Besonders in den achtziger und neunziger Jahren, als Oligoquinan-Terpene eine große Beachtung fanden,^[6,15] wurden immer neue Synthesewege für lineare Triquinane gefunden. Jede Lösung suchte entweder den kürzesten Weg, wie z. B. mittels intramolekularer Diyl-,trapping“-Reaktionen,^[16] oder leicht zugängliche Vorläufer, wie z. B. diejenigen, die von Singh et al. in photochemischen Reaktionen benutzt wurden.^[17]

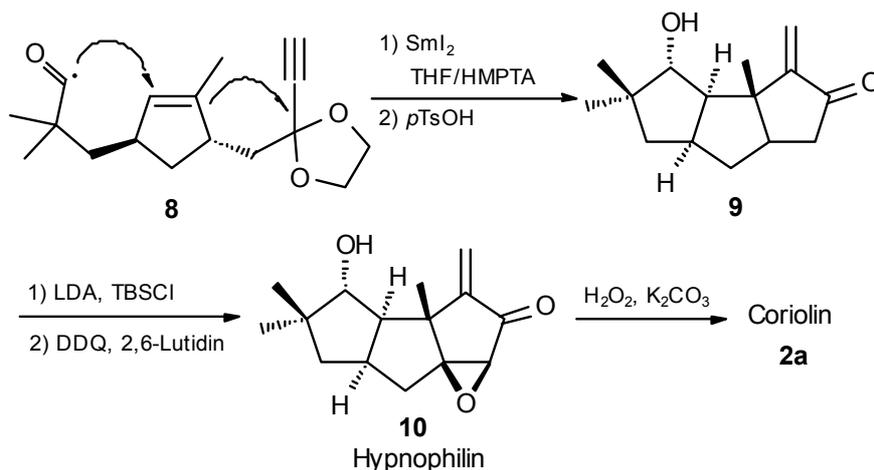
Die durchgeführten Synthesen von angularen und linearen Triquinanen präsentieren größtenteils interessante Ringschlussreaktionen oder Einschnitt-Zugänge zu Diquinan-Zwischenstufen oder sogar Triquinan-Analoga. Dabei fanden elektrochemische Reaktionen ihre Anwendung sowohl als gute Anellierungsmethoden,^[18] als auch als Schlüsselschritte für den Aufbau von Diquinanen aus einfachen Vorläufern.^[19] Es wurde auch gezeigt, dass photochemische Reaktionen aus leicht verfügbaren Aromaten durch einstufige Transformationen Oligoquinane ergeben können. So können z. B. alkenylsubstituierte Aromaten in einer Photocyclisationsreaktion,^[20] 2-Methoxyphenole in einer photochemischen Oxa-di- π -methan-Umlagerung^[21] bzw. Cyclopentadiene und Benzochinone in einer Photothermal-Metathese-Reaktion^[22] als Ausgangsmaterialien zum Aufbau von Triquinanen genutzt werden. Auch klassische Methoden bieten manchmal charmante Lösungen. Ein schönes Beispiel ist die über 20 Jahre alte Synthese des angularen Triquinans (\pm)-Isocomen von Paquette et al.^[23] aus leicht zugänglichen Bicyclo[6.3.0]octenonen oder die Synthese von (\pm)-3-Oxosilphenen von Fukumoto et al.,^[24] in der eine Diels-Alder-Reaktion der entscheidende Schritt ist. Synthetisch interessant ist auch eine stereoselektive Eintopf-Synthese des linearen Triquinans **6**, in der mittels einer FeCl₃-katalysierten radikalischen Cyclopentan-Anellierung in dem Dienolat **5**, welches aus dem Lithiumthioacetylenolat **3** und 4,4-Dimethyl-2-Cyclopentenon dargestellt wurde, der dritte Ring geschlossen wird (Schema 1).



Schema 1. Eintopf-Synthese des (±)-Hirsuten-Vorläufers **6** von Fukumoto et al.^[24]

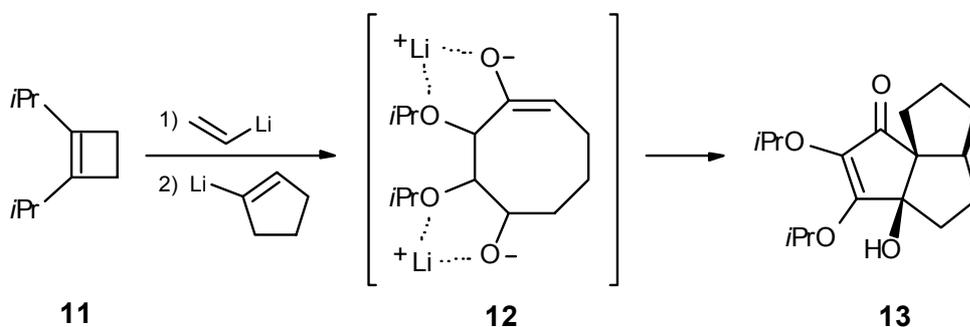
Kürzlich berichteten Rao et al., dass sowohl lineare bzw. angulare Triquinane als auch Propellane mittels einer radikalischen *5-exo-trig*-Cyclisierung aus Cyclohexadienen hergestellt werden können.^[25] Curran et al. benutzten eine radikalische Anellierung für den Aufbau von linear verknüpften Cyclopentadienen, darunter auch das (±)-Coriolin (Schema 2).^[26] Abgesehen davon, dass die Synthese des Vorläufers **8** ziemlich anspruchsvoll ist, handelt es sich um eine elegante und vor allem flexible Strategie. Der stereokontrollierte Ringschluss wurde in einer SmI_2 -vermittelten Domino-Radikalreaktion erreicht. Das Enon **9** wurde erst über ein kreuz-konjugiertes Dienon in einen Silyldienoether überführt und dann selektiv zu (±)-Hypnophilin **10** oder **2a** epoxidiert.

In diesem Artikel, wie auch in einem späteren,^[27] benutzen die Autoren Curran et al. den Begriff Tandemcyclisierung, obwohl in dem α -Oxy-Radikal **8** eine Sequenz von zwei radikalischen Ringschlussreaktionen abläuft. Tandem bezeichnet aber eine gleichzeitige Zusammenarbeit. „Tandem“ beschreibt demnach nicht treffend die Reaktion, bei der man in einer Operation, ohne Isolierung der Zwischenprodukte bzw. Zugabe von neuen Reagenzien, eine Folge von C-C Bindungsknüpfungen durchführt.



Schema 2. Synthese des (\pm)-Coriolins **2a** über eine SmI_2 -vermittelte Domino-Radikalreaktion.^[26]

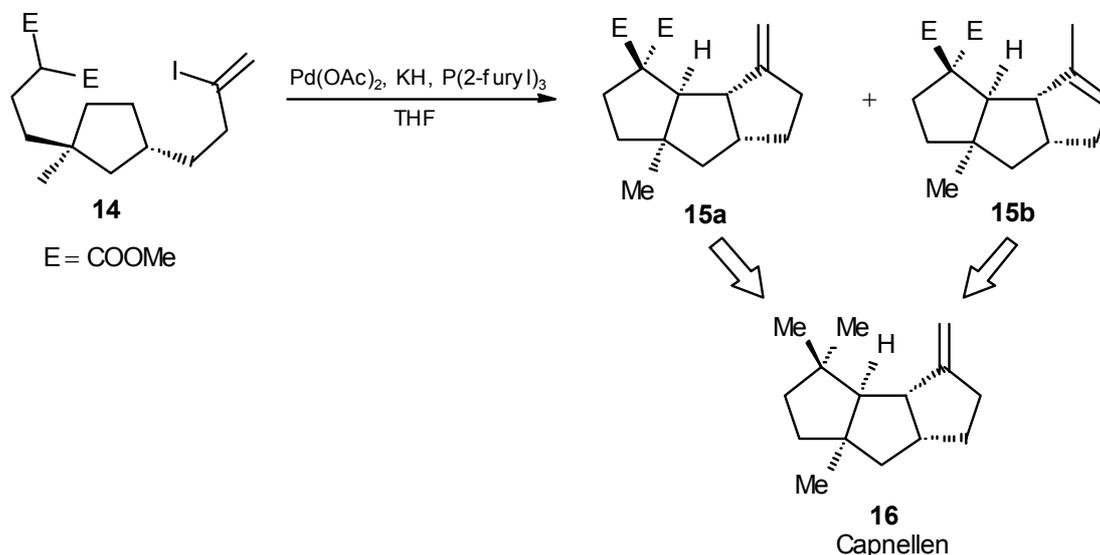
Deswegen wird diese Art von Reaktionen, durch die auch sehr anspruchsvolle Moleküle elegant erschaffen werden können, besser als Dominoreaktion bezeichnet.^[28] Fast ebenso häufig werden diese leistungsfähigen Ringschlussreaktionen auch als Kaskadenreaktionen bezeichnet, was nach Tietze ein nicht entsprechendes Synonym wäre, weil dieser Name bereits für andere natürliche Phänomene verwendet wird. Selbst bei strenger Definition der Dominoreaktion findet der Begriff Kaskadenreaktion doch noch seinen Platz. So nennen Paquette et al. einen ihrer interessanten Wege zu linearen und angularen Triquinanen zu Recht Kaskadenreaktion.^[29] Die beschriebene Addition benötigt eine stufenweise Zugabe von Lithium-Alkenylanionen, was laut Definition bei einer Dominoreaktion nicht zulässig wäre (Schema 3). Diisopropylsquarat **11** bildet mit Lithium-Alkenylanionen einen 8-5-Bicyclus **12**, welcher sich wegen seiner transannularen Wechselwirkung in einer intramolekularen Aldolreaktion in ein angulares Triquinansystem **13** transformiert. Der Begriff Kaskadenreaktion wird auch verwendet, wenn jede folgende chemische Transformation der Sequenz die im vorangehenden Prozess entstandenen funktionellen Gruppen nicht benötigt.



Schema 3. Synthese eines angularen Triquinans in einer Kaskadenreaktion.^[29]

Zusätzlich zu allen bisher besprochenen Strategien zum Aufbau von Triquinanen ist die intramolekulare Heck-Reaktion nicht zu vergessen.^[30] Es ist nicht verwunderlich, dass eine der leistungsfähigsten Reaktionen für C–C-Bindungsknüpfungen schon in der Synthese von

(±)-Capnellen angewendet wurde. Dazu führten Balme et al. eine Dominoreaktion durch, bei der in einem Schritt zwei Ringe geschlossen wurden. Das Vinyliodid **14** ergibt bei der oxidativen Addition an den Pd(0)-Katalysator ein σ -Alkenylpalladium(II)-Zwischenprodukt, das sich an die Cyclopenten-Doppelbindung addiert und den ersten Ring schließt.

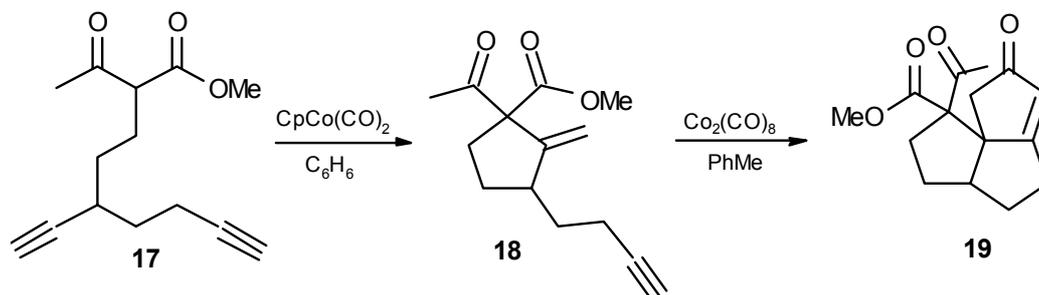


Schema 4. Synthese von (±)-Capnellen mittels einer Heck-Reaktion im entscheidenden Schritt.^[30]

Die Substitution des Malonatenolats an dem Pd-Komplex ist dann für den zweiten Ringschluss verantwortlich und ergibt die Doppelbindungsisomere **15a** und **15b** des Triquinans, welche als direkte Vorläufer des Naturstoffs Capnellen **16** dienen können (Schema 4).^[31]

Aus dem organometallischen Bereich bieten sich noch weitere Reaktionen zur Synthese von Triquinanen an. Als besonders geeignet erweisen sich diejenigen, die einen schnellen Aufbau von Fünfringsystemen ermöglichen. Im Vergleich zu klassischen radikalischen, anionischen und kationischen Zugängen^[32] sind organometallische Wege zu Cyclopentanoiden manchmal nützlicher und liefern eine breitere Vielfalt von Produkten. So kann man durch die Pauson-Khand-Reaktion, die eine der wichtigsten Methoden zum Aufbau von Fünfring-Carbocyclen ist, aus einem Alkinhexacarbonyldicobalt-Komplex und einem Alken viele verschiedene Cyclopentenone herstellen.^[33a,b] Diese formale [2 + 2 + 1]-Cycloaddition wurde z. B. bei einem interessanten Zugang zum angularen Triquinan **19** von Malacria et al. verwendet. Dabei wurde der Vorläufer **18** für die Pauson-Khand-Reaktion in einer Co(I)-katalysierten Cyclisierung erzeugt (Schema 5).^[34] Diese effiziente Methode wird sinnvoll ergänzt durch die von Negishi et al. entwickelte Zirkon-vermittelte Verknüpfung von drei Komponenten, nämlich Alkin, Ethylen und CO, wodurch ebenfalls effizient Cyclopentanone entstehen.^[35] Auch die intramolekulare Carbometallierungsreaktion von Alkinen und Alkenen wurde zu einem wirksamen Mittel, schwerzugängliche Fünfringsysteme darzustellen.^[36] Marek et al. wendeten eine Zink-en-allen Cyclisierung an, um Cyclopentanoid-Ausgangsprodukte

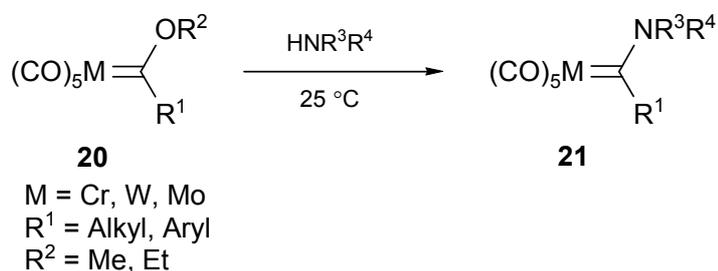
herzustellen, die dann mit Negishis Reagenz umgesetzt wurden und je nach Transformierung lineare oder angulare Triquinane ergaben.^[37]



Scheme 5. Synthese eines angularen Triquinans durch eine Pauson-Khand-Reaktion.^[34]

Durch die Untersuchungen von de Meijere et al. wurden auch Cocyclisierungen von Alkinen mit leicht zugänglichen (2-Aminoethenyl)carben-Komplexen zu einem leistungsfähigen Werkzeug für die Darstellung von Cyclopentenonen.^[38] Bis aber eine solche Anwendung von α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen möglich wurde, war ein langer Entwicklungsweg zurückzulegen.

Im Jahre 1964 berichteten Fischer und Maasböl, dass man bei der Umsetzung von Hexacarbonylwolfram mit Phenyllithium unter Zusatz von Tetramethylammoniumiodid einen Niederschlag mit der Zusammensetzung $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{COC}_6\text{H}_5]$ erhält.^[39] Später wurde gezeigt, dass die anionischen Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_5\text{COC}_6\text{H}_5]^-$, die durch nucleophile Addition von Lithiumorganyle an Metallcarbonyl-Komplexe entstehen, auch durch Alkylierung mit Diazomethan, Methyljodid^[40] oder Trimethyl- bzw. Triethyloxoniumtetrafluorborat^[41] stabilisiert werden können. Als E. O. Fischer vor allem für seine Untersuchungen von Metallcyclopentadienyl- und Metallaren-Komplexen 1973 den Nobelpreis erhielt, wurde wahrscheinlich nicht erwartet, dass sich seine Übergangsmetallcarben-Komplexe als multitalentierete metalloorganische Bausteine in der organischen Synthese erweisen könnten.



Scheme 6. Darstellung von Aminocarben-Komplexen.

Fischer-Carbenkomplexe, wie man heute üblicherweise Verbindungen von Typ **20** bezeichnet, besitzen eine hohe α -CH-Acidität. Wegen des starken elektronenziehenden Charakters der Pentacarbonylmetall-Gruppe kann man diese Verbindungen mit Carbonsäureestern vergleichen. Dabei beträgt die von Wulff et al. für Wasser als Lösungsmittel berechnete Differenz zwischen dem pK_a^{CH} des Komplexes **20** (für M = Cr,

$R^2 = \text{Et}$) und Essigsäureethylester 12.6 pK_a -Einheiten.^[42] Sowohl photochemisch als auch thermisch lässt sich ein CO-Ligand abspalten oder durch andere Liganden, wie z. B. PPh_3 ,^[44] ersetzen, wodurch die α -CH-Acidität sinkt.^[45] Dank der hohen Elektrophilie kann man Komplexe vom Typ **20** durch Addition sekundärer Amine und Eliminierung von Alkoholen einfach in Aminocarben-Komplexe **21** überführen (Schema 6).^[43]

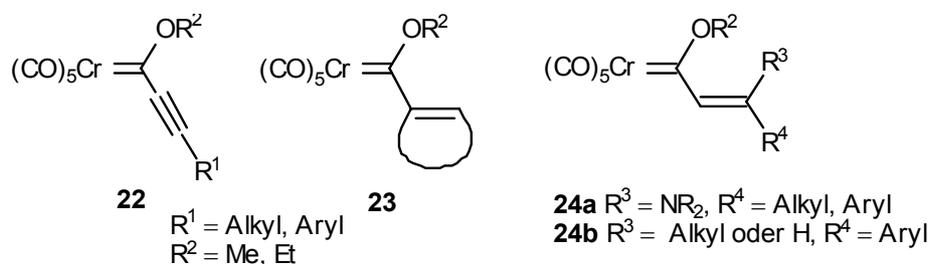


Abbildung 2. Typen von α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen.

Die α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexe vom Typ **22–24** sind aufgrund der stark elektronenziehenden Wirkung der Pentacarbonylchromcarben-Einheit in der β -Position ausgeprägt elektrophil, was breite synthetische Möglichkeiten eröffnet.

Ihren großartigen Einstieg in die synthetische Anwendung bekamen α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe erst durch die Entdeckung der Dötz-Reaktion im Jahre 1975.^[46] Diese Benzannellierung kann als Kaskadenreaktion interpretiert werden, weil sie durch Insertion eines Alkins und eines CO-Liganden in einen Komplex vom Typ **23** erfolgt und anschließend in einer Elektrocyclisierung *p*-Alkoxyphenole ergibt. Der von Dötz vorgeschlagene Mechanismus (Schema 7, Weg *a*)^[47] enthält einige Schlüsselschritte, die noch immer Fragen aufwerfen. Vor allem theoretische und kinetische Untersuchungen haben einige Details ausgeschlossen und andere bewiesen, aber der in jedem Detail bewiesene Mechanismus dieser Dreikomponenten-Cocyclisierungsreaktion, die mittlerweile in zahlreichen Varianten durchgeführt wird, bleibt bis heute ungeklärt.

Dötz postulierte, dass es nach der thermischen Abspaltung eines CO-Liganden zur Coordination des Alkins in *cis*-Position kommt (Schema 7, Weg *a*). Die Bildung des Alkin-carben-Komplexes **26** wurde von Geoffroy et al. für Wolframcarben-Komplexe bewiesen.^[48] Auch ungesättigte Vinylcarben-Komplexe des Typs **25** sind inzwischen isoliert worden.^[49] Diese Startschritte des Reaktionsmechanismus wurden bereits ausführlich diskutiert. So kamen vor einigen Jahren Solà et al. nach Dichte-Funktional-Theorie-Berechnungen zu dem Schluss, dass die Schritte am Start der Dötz-Reaktion eine umgekehrte Reihenfolge haben könnten.^[50] Nach erneuten kinetischen Untersuchungen wurde die Möglichkeit, dass erst eine Alkin-Coordination und dann der CO-Austritt erfolgt, jedoch wieder ausgeschlossen.^[51]

Folgt man dem Mechanismuvorschlag von Dötz weiter, sollte das coordinierte Alkin mit dem Carben in einer [2 + 2]-Cycloaddition ein 1-Chromacyclobuten **27** ergeben. Im nächsten Schritt sollte **27** durch chemoselektive Ringöffnung ein Chromahexatrien **29a** bilden, das unter CO-Insertion in die Chromcarben-Bindung einen η^4 -Vinylketen-Komplex **32** ergibt.

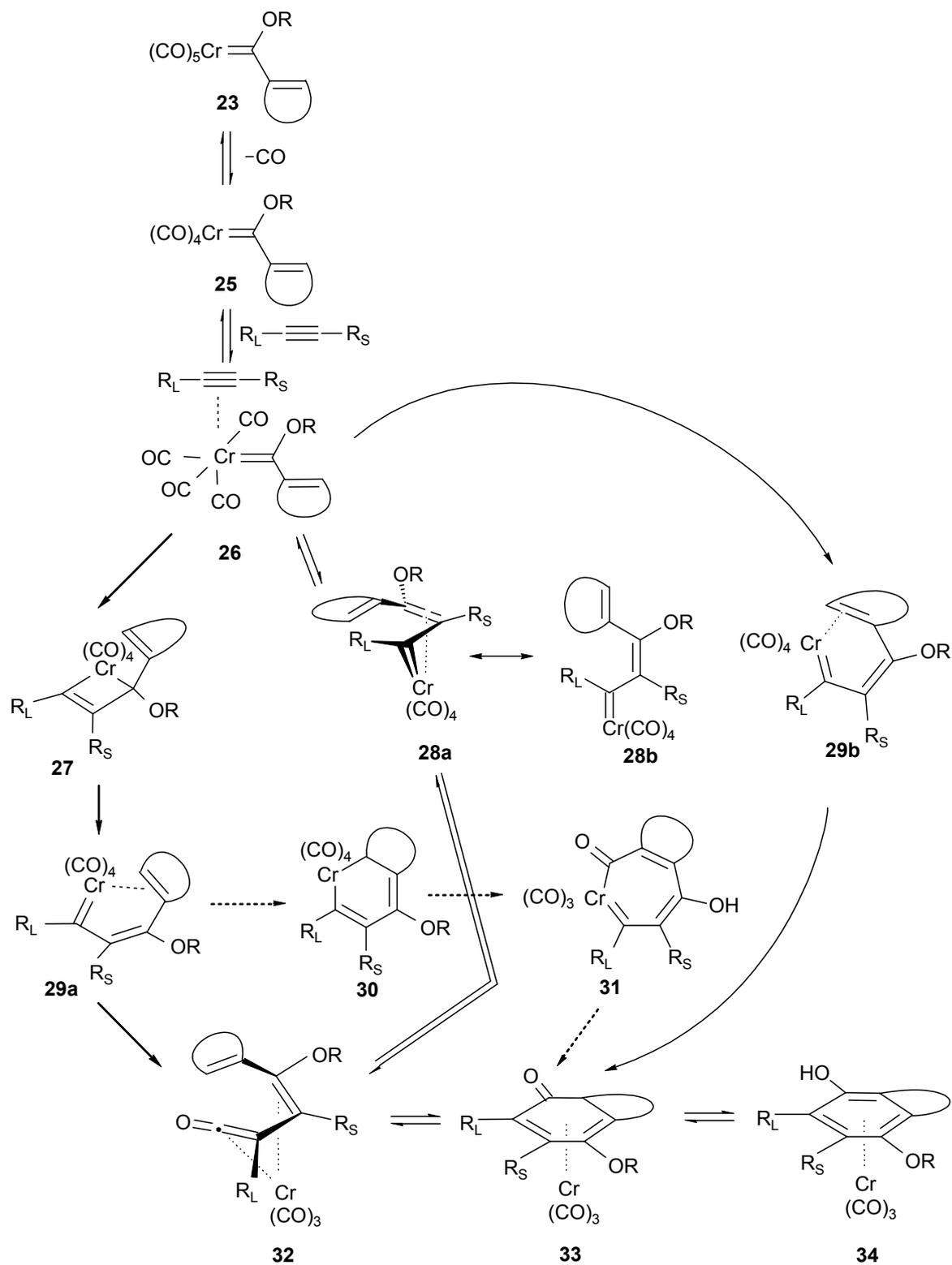
Anschließend findet eine Ringschlussreaktion zu einem η^4 -Cyclohexadienon-Komplex **33** statt, der durch 1,3-Umlagerung in den tautomeren Enol-Komplex **34** übergeht (Schema 7, Weg *a*).

Obwohl von Wulff et al. im Jahre 1988 vorgeschlagen wurde, dass die Zwischenstufe **27** für die Chemoselektivität der Gesamtreaktion verantwortlich sei,^[52] wurde die Bildung des Chromacyclobutens zum nächsten großen Diskussionspunkt bei der Aufklärung dieses Mechanismus. Hofmann et al. führten eine MO-Modellrechnung durch und wiesen darauf hin, dass die Bildung der viergliedrigen Zwischenstufe **27** unwahrscheinlich sei und sich möglicherweise die Alkincarben-Komplexe direkt zu dem bereits von Wulff et al. beschriebenen η^3 -Vinylcarben-Komplex **28** umlagern (Schema 7, Weg *[b]*), der dann über die von Dötz beschriebenen Zwischenstufen **32** und **33** zum Endprodukt **34** reagiert.^[53, 54] Solche η^3 -Vinylcarben-Komplexe sind mehrfach isoliert worden, weswegen **28** als wichtigstes Intermediat der Anellierungsreaktion beschrieben wurde.^[55]

Der Dienylketen-Komplex **32** wurde als ein entscheidendes Zwischenprodukt der Reaktion schon von Dötz et al. untersucht und nachgewiesen.^[56] Trotzdem versucht man auch diesen Schritt der Benzanellierung häufig mit theoretischen Methoden noch genauer zu erfassen. Der von Cosy vorgeschlagene Weg über das Chromacyclohexadien **30** (Schema 7, Weg *[c]*) wurde von Sola et al. ausgeschlossen, da sie unter anderem berechnen konnten, dass das 1-Chromahexatrien **29b**, verglichen mit **32** und **30**, das stabilere Zwischenprodukt sei.^[57]

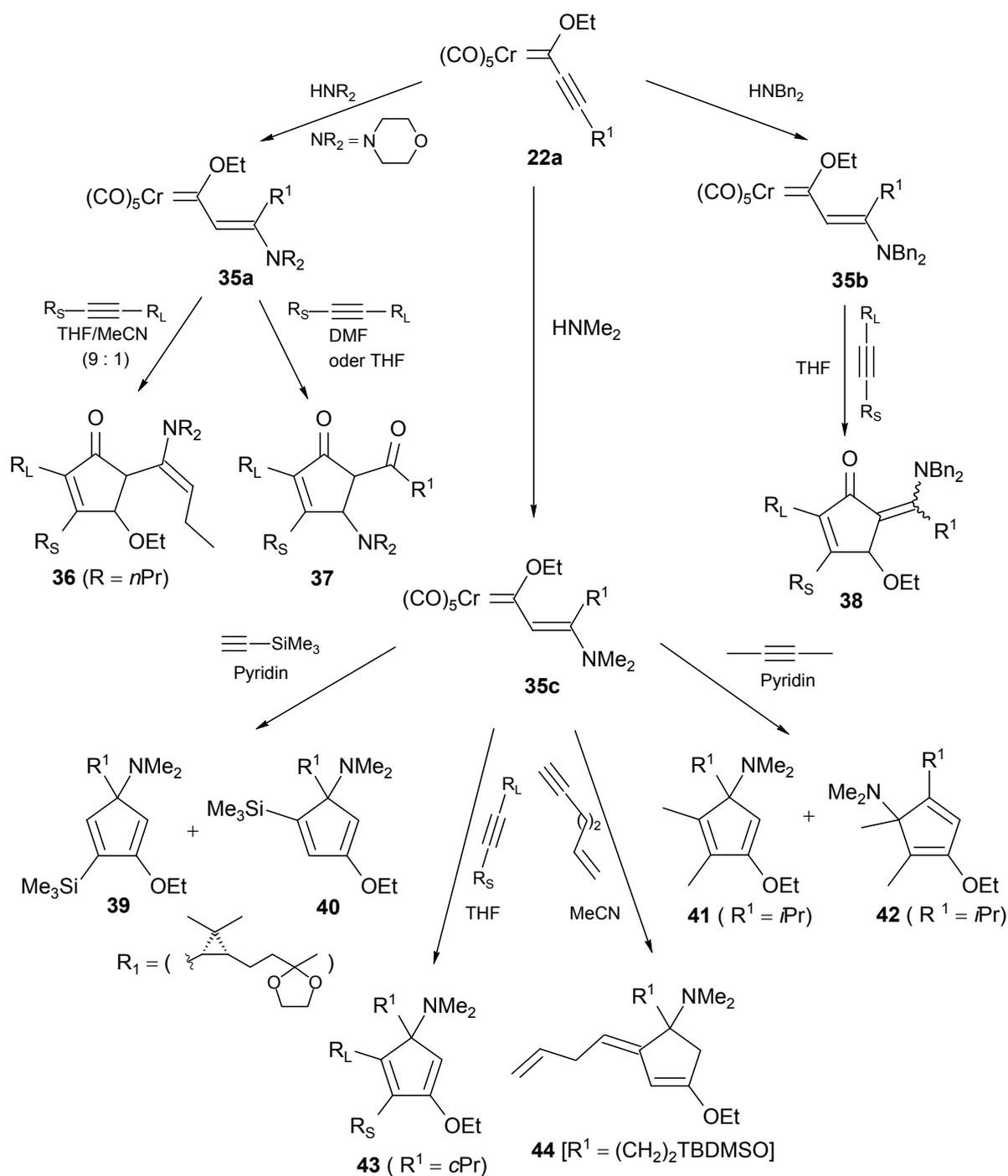
Da bereits einige Komplexe vom Metallahexatrien-Typ **29** isoliert wurden,^[49b, 58] kann man nicht ausschließen, dass die CO-Insertion im Sinne einer Umlagerung des Komplexes **29b** stattfindet und dass die Bildung des Komplexes **33** direkt, d. h. ohne Bildung eines Vinylketen-Komplexes **32**, erfolgt (Schema 7, Weg *[d]*). Für solche theoretischen Überlegungen fehlt allerdings noch der kinetische Beweis.

Summa summarum könnte man als überzeugendste Beschreibung des Mechanismus der Dötz-Reaktion den Weg *[b]* (Schema 7) auswählen. Bezugnehmend auf neueste Beweise, dass alle Zwischenprodukte der Dötz-Reaktion miteinander im Gleichgewicht stehen und dass das erste Produkt der Alkin-Insertion ein Hybrid aus einem η^3 -Vinylcarben-Komplex **28a** und einem η^1 -Vinylcarben-Komplex **28b** ist, verläuft die Benzanellierung über einen neuerdings η^1, η^3 -Vinylcarben genannten Komplex zum η^4 -Vinylketen-Komplex **32**.^[59] Trotz der großen Bemühungen bleibt die Dötz-Reaktion ein Rätsel. Die Vielfalt der Produkte, die bei Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen mit Alkinen entstehen können, wird immer größer. Die Variation der Reaktionsbedingungen und Edukte liefert immer neue und zumeist unerwartete Produkte. Aus diesem Grund ist es so wichtig, den richtigen mechanistischen Verlauf dieser Reaktion weiter zu erforschen. Denn nur dann ist es möglich, diese Reaktion zu steuern und die Produktpalette im Voraus zu bestimmen.



Scheme 7. Überblick über die wichtigsten Erklärungen zum Mechanismus der Dötz-Reaktion.

- \longrightarrow [a] – Von Dötz vorgeschlagener Reaktionsweg.
 \rightleftharpoons [b] – Nach theoretischen Berechnungen von Hofmann et al. vorgeschlagener Weg.
 $\cdots\longrightarrow$ [c] – Von Cosy vorgeschlagener Reaktionsweg.
 \curvearrowright [d] – Nach theoretischen Berechnungen von Solá et al. vorgeschlagener Reaktionsweg.



Scheme 8. Einige Fünfring-Carbocyclen, die durch Cocyclisierung von α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen und Alkinen zugänglich sind.

Zu den unerwarteten Produkten in der Cocyclisierungsreaktion zwischen Fischer-Carbenkomplexen und Alkinen gehören u. a. auch Fünfring-Carbocyclen.

Schon früh fanden Dötz et al., dass (2,6-Dimethylphenyl)carben-Komplexe in der Cocyclisierungsreaktion mit Alkinen vorzugsweise Indene liefern.^[61] Fast zehn Jahre nach

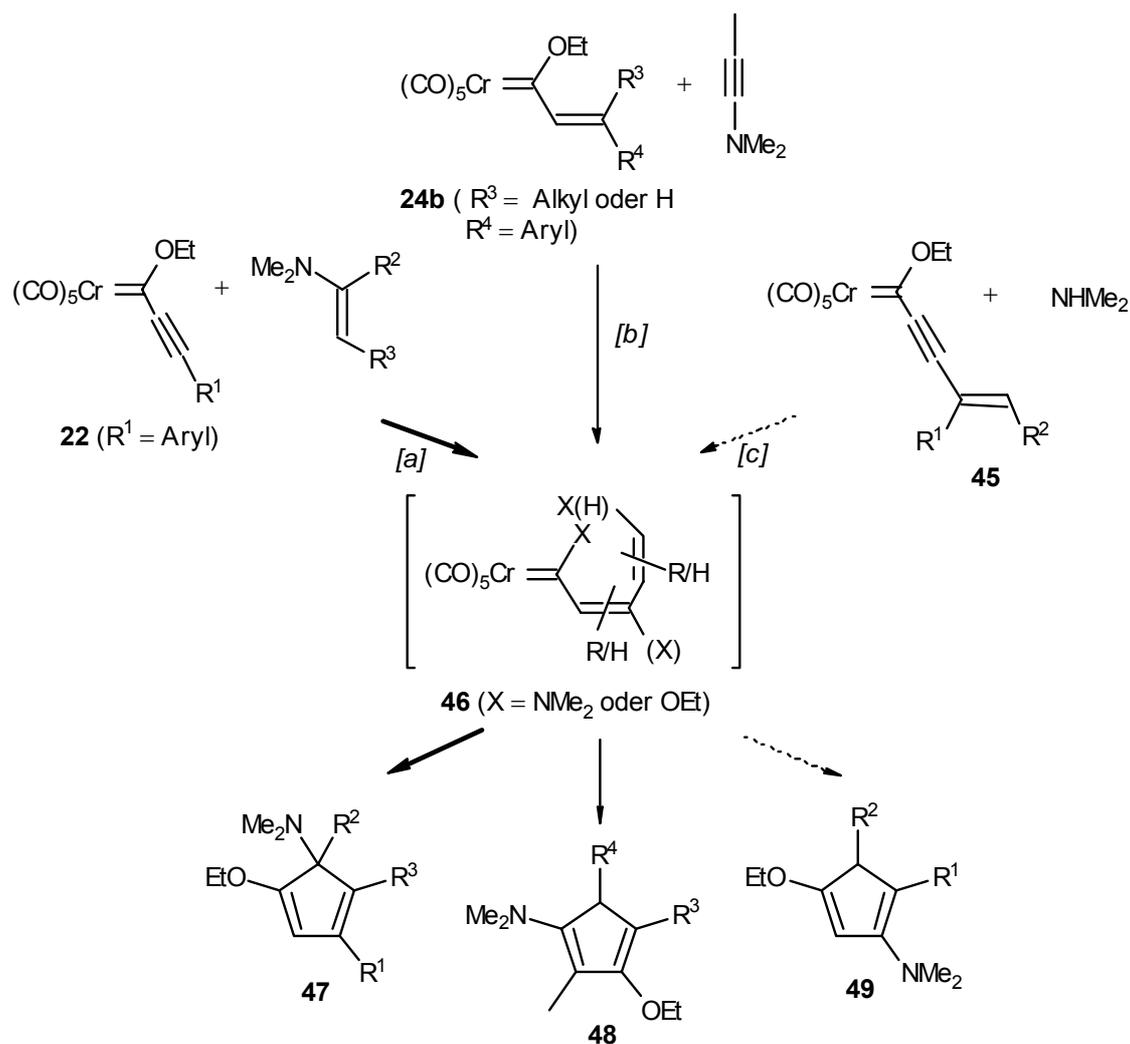
der Entdeckung der Benzanellierung wurde festgestellt, dass polare Lösungsmittel diese Reaktion in Richtung der Inden-Bildung steuern können.^[62]

Von de Meijere et al. wurde festgestellt, dass auch bestimmte (2-Aminoethenyl)carben-Komplexe unter den üblichen Bedingungen einer Dötz-Reaktion (THF, 50–55 °C) ohne CO-Insertion zu 3-Alkoxy-5-dialkylaminocyclopentadienen wie **43** (Schema 8) reagieren.^[63]

Inzwischen wurde in derselben Arbeitsgruppe diese [3 + 2]-Cocyclisierung optimiert und dabei eine breite Palette an Produkten synthetisiert, von denen die wichtigsten fünfgliedrigen Ringe in Schema 8 zusammengestellt sind. Die Komplexe vom Typ **35** sind mittels einer Michael-Addition aus Komplexen vom Typ **22a** leicht zugänglich. Der Cyclopropyl-substituierte Carben-Komplex **35c** ($R^1 = cPr$) lieferte in THF als Lösungsmittel mit guter Ausbeute das Cyclopentadienderivat **43**. Mit anderen alkylsubstituierten Komplexen führte die Reaktion bei Verwendung von Tetrahydrofuran zu wesentlich niedrigeren Ausbeuten.^[63] Bei der Optimierung dieser Reaktion konnte gezeigt werden, dass ein Wechsel des Lösungsmittels von THF zu polarerer Lösungsmitteln wie Pyridin oder Acetonitril bei vielen unterschiedlichen Substituenten im Komplex und Alkin vorteilhaft ist.^[64]

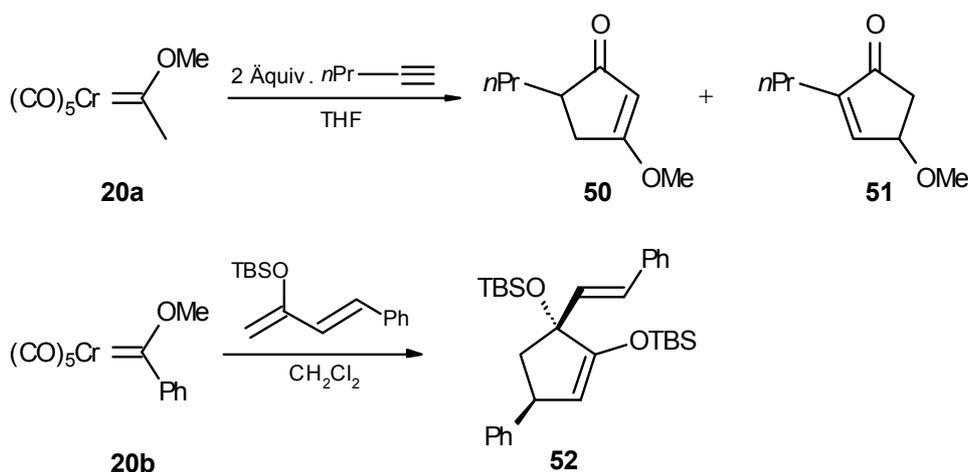
Sobald man ein Michael-Addukt aus Dibenzylamin und einem Alkinylcarben-Komplex **22a** darstellt, bekommt man einen Vorläufer **35b** für einen anderen Typ von Cyclopentenonen. Die Methylcyclopentenone **38** werden statt in einer [3 + 2]- in einer [2 + 2 + 1]-Cocyclisierung gebildet.^[65] Solch eine minimale Änderung bewirkt bereits, dass ein CO-Ligand eingefügt wird, allerdings auf eine andere Art als bei der klassischen Dötz-Reaktion. Der Morpholinyl-substituierte Komplex vom Typ **35a** addiert das Alkin wiederum auf einem anderen Weg und führt zu den Cyclopentenonen **36**^[66] bzw. **37**.^[67] In einigen Fällen erhält man nicht das übliche Produkt, bei dem der größere Substituent des insertierten Alkins sich in Position 1 des Cyclopentadiens befindet, sondern auch Produkte, bei denen die Substituenten umgekehrt angeordnet sind. Die Cocyclisierung mit Trimethylsilylacetylen ergibt als Hauptprodukt das erwartete Cyclopentadien **40** sondern sein Regioisomer **39** mit der Trimethylsilylgruppe an der Position, an der eigentlich der kleinere Substituent erwartet wird (siehe Kapitel 2.1). Komplexe mit der sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppe liefern zusammen mit dem üblichen Produkt **41** auch das unerwartete **42**, welches im Folgenden noch detaillierter behandelt wird.^[68]

Neben β -aminosubstituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen fanden auch die anderen Typen von Fischer-Carbenkomplexen ihre Anwendung in der Fünfringsynthese. Durch die Addition von Enaminen an Alkinylcarben-Komplexe wie **22** (Schema 9, Weg [a]), Einfügen von elektronenreichen Alkinen in die Metall-Carben-Bindung von α -Alkenylcarben-Komplexen wie **24b** (Schema 9, Weg [b]) oder aber die Addition von Aminen an den (3-Buten-1-yn-1-yl)carben-Komplex **45** (Schema 9, Weg [c])^[69] gewinnt man unterschiedlich substituierte 1-Metallahexatriene **46**, die zu einer neuen Palette von hochreaktiven Cyclopentadienen **47**, **48** und **49** weiterreagieren (Schema 9).^[70] Kürzlich wurde für Weg [a] auch eine asymmetrische Variante vorgestellt.^[71]



Schema 9. Unterschiedliche Zugänge zu Aminocyclopentadienen via 1-Metalla-1,3,5-hexatriene, berichtet von Auman et al.^[70]

Schließlich sei noch erwähnt, dass auch einfache nicht ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe wie **20a** und **20b** als Bausteine für die Fünfringsysteme benutzt werden können (Schema 10). Dabei sind die Möglichkeiten aber begrenzt, vor allem weil die Addition der Alkine an den Komplex **20** nicht mit ausreichender Chemoselektivität erfolgt. Wulff et al. zeigten, dass die Cyclopentenonbildung in Hexan mit zwei Äquivalenten 1-Pentin mit der höchsten Ausbeute erfolgt, wobei die Doppelbindungsisomere **50** und **51** entstehen (Schema 10).^[72] Dagegen liefert die thermische Umsetzung des Arylcarben-Komplexes **20b** mit Dienen in einer formalen [3 + 2]-Addition diastereoselektiv ein hochfunktionalisiertes Cyclopenten **52** (Schema 10).^[73]

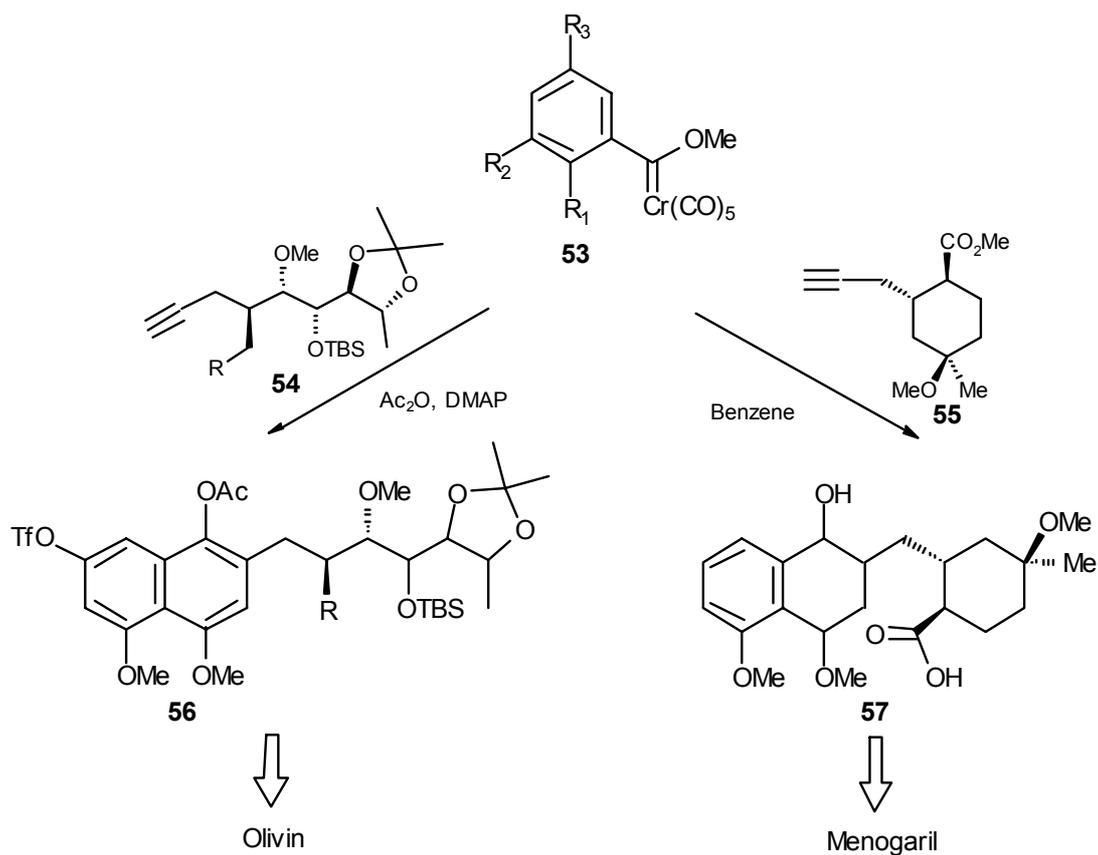


Schema 10. M\u00f6gliche cyclopentanoide Produkte ausgehend von ges\u00e4tigten Fischer-Carbenkomplexen.^[72]

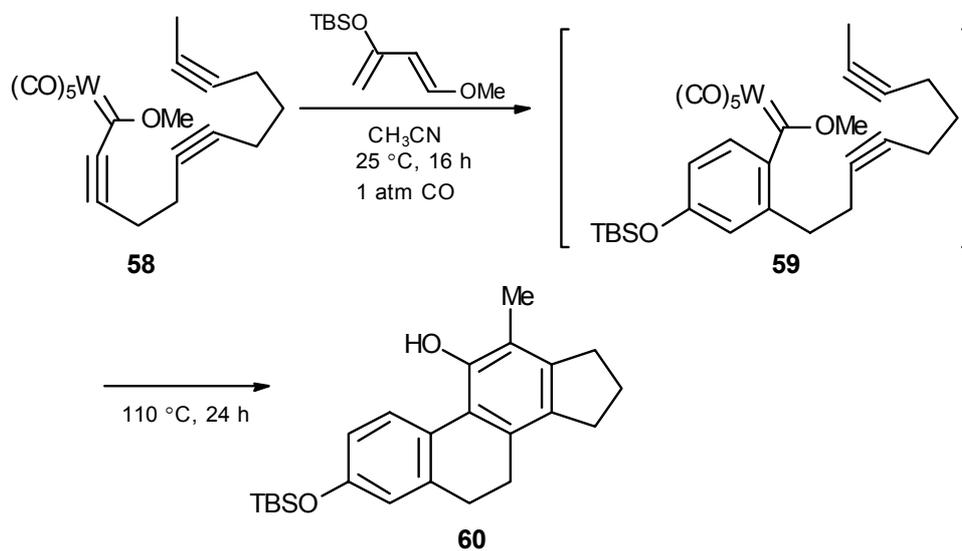
Die Vielseitigkeit der Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen fand auch Anwendung in der Naturstoffsynthese. Bereits Anfang der 80er Jahre nutzte D\u00f6tz die von ihm entdeckte Benzanellierung zur Synthese der Vitamine K und E und zum Aufbau von Anthracyclinon-Ger\u00fcsten.^[47] Au\u00dferdem sind die antibiotisch und anticancerogen aktiven Naphtochinone durch diese Reaktion leicht verf\u00fcgbar, und die m\u00f6glichen Zug\u00e4nge zu diesen Stoffen wurden \u00fcber zehn Jahre intensiv erforscht.^[74] Ein neuerer Beitrag sind die Versuche zur Totalsynthese von Olivin^[75] und Menogaril.^[76] In beiden F\u00e4llen soll die Cocyclisierung eines gezielt synthetisierten Alkins **54** bzw. **55** mit einem Arylcarben-Komplex **53** zu einem direkten Analogon **56** bzw. **57** des entsprechenden Naturstoffs f\u00fchren (Schema 11).

Auch zum Aufbau des Steroid-Ger\u00fcstes erwiesen sich intermolekulare Benzanellierungen von Di- und Triinylcarben-Komplexen als erfolgreich. Der Komplex **59** wurde durch eine Diels-Alder-Reaktion aus dem Komplex **58** dargestellt und thermisch in einer Alkin-Anellierung in das Steroid-Analogon **60** \u00fcberf\u00fchrt (Schema 12).^[77]

Schon seit l\u00e4ngerem sind Prostaglandine^[78] und neuerdings auch Indolalkaloide^[89] aus Fischer-Carbenkomplexen zug\u00e4nglich. Die letzten Ver\u00f6ffentlichungen von D\u00f6tz et al. berichten von der Anwendung Zucker-modifizierter Carben-Komplexe in einer diastereoselektiven Synthese von C-Glykosiden.^[80]



Schema 11. Versuche zur Totalsynthese von natürlich vorkommenden Naphthochinonen.^[75,76]



Schema 12. Synthese eines Steroid-Analoga über einen Triinylcarben-Komplex.^[77]

Warum verwendet man solche komplizierten Wege, und wofür benötigt man die Naturstoff-Synthese, wenn Mikroorganismen wesentlich produktiver und preiswerter sind? Zu einem erheblichem Teil, deshalb weil gerade bei der Entwicklung aufwendiger Synthesen neue interessante Reaktionen entdeckt und optimiert werden und schon bekannte eine neue Anwendung finden. So bleibt der Synthetiker auch weiterhin wichtig, wenn es um die Erforschung von chemischen Reaktionen geht. In der Industrie nehmen diesen Platz immer mehr die Forscher anderer Branchen ein, wie z. B. die Mikro- und Molekularbiologen. Mit Recht oder nicht ist es auch hier wieder eine Frage des Kampfes um Ehre.

Diese Arbeit hat das Ziel, die zu Fünfringsystemen führenden Cocyclisierung von α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen mit Alkinen für den Aufbau von Sesquiterpenanaloga zu nutzen. Dabei soll die hohe Reaktivität von 4-Dimethylamino-2-cyclopentenonen, die aus Cyclopentadienonen wie **40**, **41** bzw. **42** durch Hydrolyse der Enoletherfunktion leicht zugänglich sind, genutzt werden.

- Entsprechend substituierte 4-Dimethylamino-2-cyclopentenone sollen als direkte Vorläufer in der Totalsynthese des Sesquiterpens Taylorion benutzt werden.
- Durch die für die Insertionsreaktion in Komplexe bzw. in der Herstellung des Komplexes benutzten cyclischen und acyclischen Alkine, die eine Carbonylfunktion enthalten, sollen Cyclopentenone dargestellt werden, die sich für intramolekulare Michael- bzw. Aldolreaktionen anbieten und demgemäß für den Aufbau von angularen bzw. linearen Triquinian-Systemen geeignet sind.

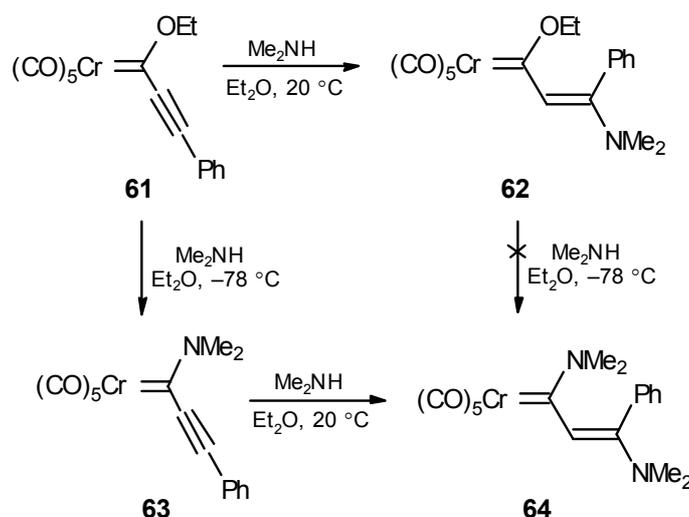
Außerdem soll die Basen-induzierte Eliminierungsreaktion der Dimethylaminofunktion in den 4-Dimethylamino-2-cyclopentenonen erforscht werden.

B Hauptteil

1 β -Dimethylamino-substituierte α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe und ihre Anwendung in der Fünfringsynthese

1.1 Bekannte Methoden zur Darstellung von β -Dimethylamino-substituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen

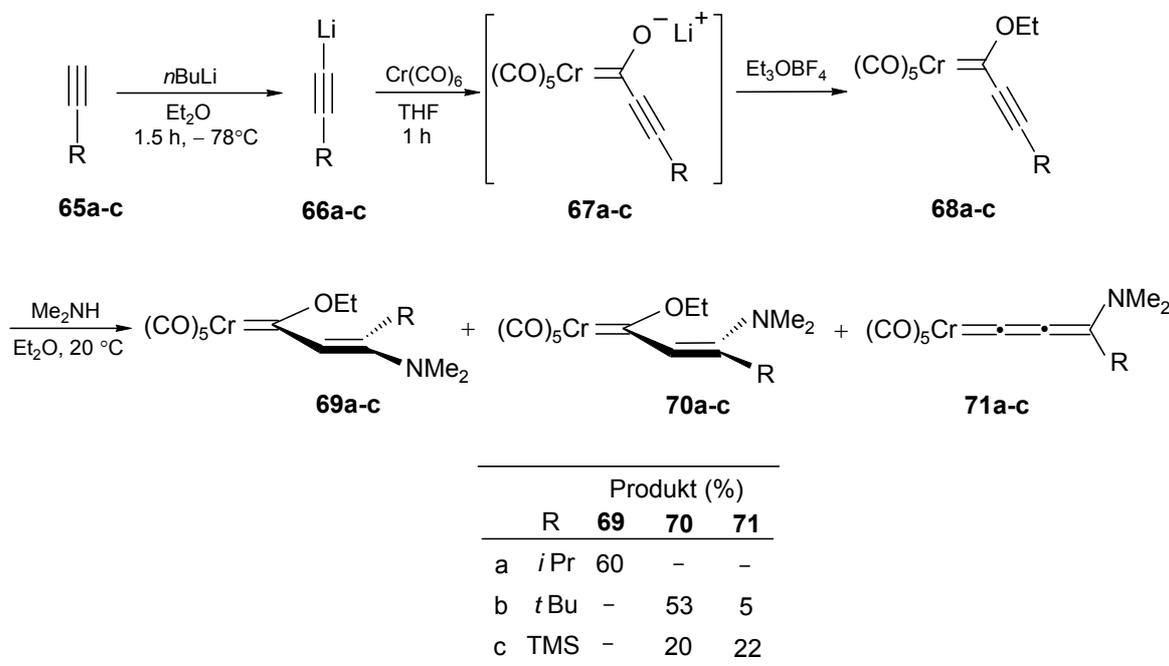
Schon in früheren Arbeiten zeigten Fischer et al., dass der Alkynylcarben-Komplex **61** mit sekundären Aminen reagiert und abhängig von der Temperatur zwei Typen von aminosubstituierten Komplexen liefert (Schema 13).^[42, 81] Bei Raumtemperatur entsteht durch einen 1,4-Angriff überwiegend der β -Dimethylamino-Komplex **62**, während bei tieferen Temperaturen überwiegend durch einen 1,2-Angriff eine Substitution der Ethoxyfunktion erfolgt. Dadurch entsteht ein Dimethylaminocarben-Komplex **63**, der dann bei Erwärmung auf Raumtemperatur eine Michael-Addition zum Dimethylamino(dimethylaminoethenyl)-carben-Komplex **64** eingeht. Der Komplex **62** hingegen reagiert mit Dimethylamin nicht weiter zum Komplex **64**.



Schema 13. Addition von Dimethylamin an den Alkynylcarben-Komplex **61**.^[81]

Duetsch et al. untersuchten die Stereochemie dieser Michael-Additionen.^[82] Dazu wurde eine Reihe von verschiedenen Komplexen nach der von Fischer et al. entwickelten zweistufigen Standardmethode dargestellt.^[83] Anhand von NOE- und NOESY-Experimenten wurde die Konfiguration der C,C-Doppelbindungen bestimmt. Verwendete man Phenyl-, Methyl-, *n*-Propyl-, Cyclopropyl- bzw. Isopropylacetylen für Herstellung des Komplexes vom Typ **68**, wurde überraschenderweise ausschließlich der (*E*)-konfigurierte Komplex **69** isoliert (Schema 14). Der (*Z*)-konfigurierte Komplex **70b** entstand als Hauptprodukt in der Michael-Addition von Dimethylamin an den (*t*-Butylalkinyl)carben-Komplex **68b** zusammen mit sehr

geringen Mengen des Allenyliden-Komplexes **71b**. Dementsprechend ergaben auch andere Komplexe vom Typ **68**, die einen tertiären Alkylsubstituenten in β -Position tragen, hauptsächlich (*Z*)-konfigurierte Komplexe vom Typ **70**. Setzte man Trimethylsilyl-substituierte Alkynylcarben-Komplexe in der Reaktion mit Dimethylamin ein, entstanden die Komplexe **70c** und **71c** im Verhältnis 1 : 1.^[82]



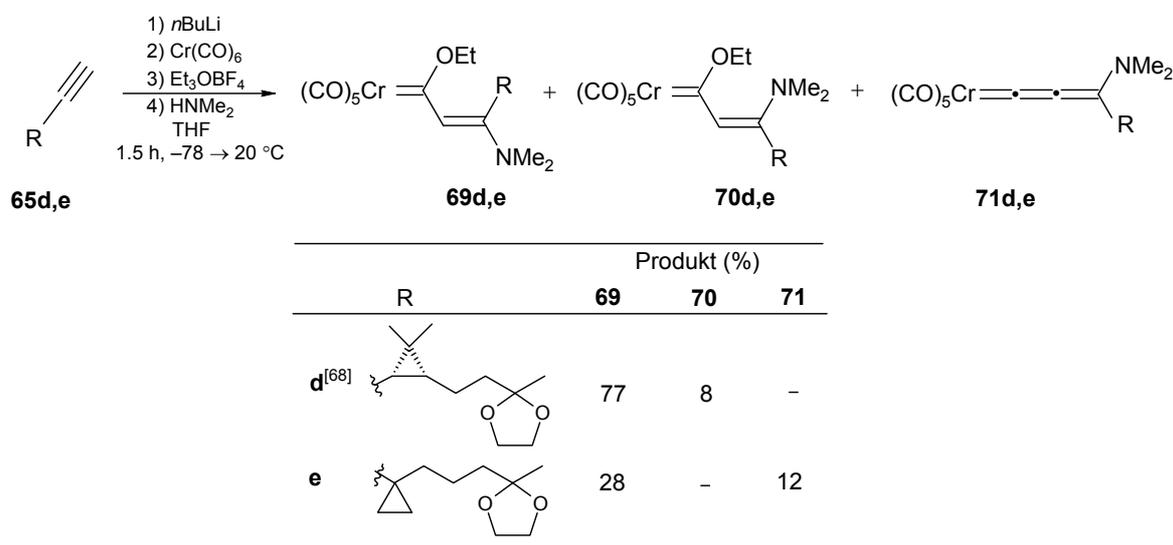
Schema 14. Darstellung von β -Dimethylamino-substituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen im zweistufigen Verfahren.^[82]

Inzwischen erhalten β -Dimethylamino α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe eine immer größere synthetische Bedeutung. Wie auch in dieser Arbeit gezeigt wird, wurden sie zu Ausgangsprodukten für mehrstufige Synthesen, und dementsprechend mussten größere Mengen hergestellt werden. Die beschriebene Synthese von Duetsch et al. konnte diesen Ansprüchen nicht genügen, deshalb wurde eine effizientere und vor allem schnellere Methode gesucht. Dabei gelang es Flynn und Funke, ein Eintopfverfahren für die Darstellung von β -Dimethylamino-substituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen zu entwickeln.^[64] Statt die Alkindeprotonierung in Diethylether durchzuführen und anschließend THF zur Reaktionsmischung zuzugeben, um die Löslichkeit von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zu erhöhen, wurde gleich in THF eine 0.1 M Lösung des Lithium-Addukts vom Typ **66** bei -78°C hergestellt. Schon 10-20 min nach Zugabe des Metallcarbonyls konnte eine intensive gelbe Färbung festgestellt werden, die auf eine schnelle Bildung des anionischen Komplexes **67** hinweist (siehe Schema 13). Anschließend wurde das Metalla-Acylat bei 0°C mit Meerweinsalz neutralisiert. Man erhielt dabei den dunkelroten Alkynyl-Komplex **68**. Da bekannt ist, dass die Trialkyloxoniumion im Meerweinsalz eine Polymerisation von Tetrahydrofuran initiieren kann, war es notwendig, die Reaktionsmischung ab diesem Moment schnell weiter zu verarbeiten und zu kühlen. Anschließendes direktes Einleiten von gasförmigem

Dimethylamin bis zum Farbumschlag zu deutlich hellerem Orange führte zum gewünschten β -Dimethylamino-substituierten Komplex. Diese Methode wurde auf vielfältige Art und Weise angewendet, und hat bei vielen Alkinen, so auch bei sterisch anspruchsvoll substituierten, gute Ausbeuten von über 80% erbracht, wobei fast keine Nebenprodukte gebildet wurden.^[68]

1.2 Optimierung der Eintopfsynthese von β -Dimethylamino-substituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen

Von Schirmer wurde berichtet, dass das enantiomerenreine Alkin **65d** mittels des beschriebenen Eintopfverfahrens den entsprechenden Komplex **69d** in guten Ausbeuten ergibt.^[68] Aber bei dem strukturell vergleichbaren Alkin **65e** erwies sich diese Methode als weniger erfolgreich, denn es wurde ein großer Anteil des für die weitere Synthese nutzlosen Allyliden-Komplexes **71e** isoliert (Schema 15).



Schema 15. Darstellung von β -Dimethylamino-substituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carben-Komplexen im Eintopfverfahren.

Tabelle 1. Optimierung der Synthese des Komplexes **69e** durch Variation des Lösungsmittels bei der Dimethylamin-Addition (siehe Schema 15).

Eintrag	Lösungsmittel	Komplex		
		69e ^b (%)	70e (%)	71e (%)
1	Pentan ^a	38	-	10
2	Pentan	43	-	-
3	Et ₂ O	84	-	-

^a Ohne Filtration durch Celite®.

^b Konfiguration wurde mittels NOESY-Experiment bestimmt (Abbildung 3).

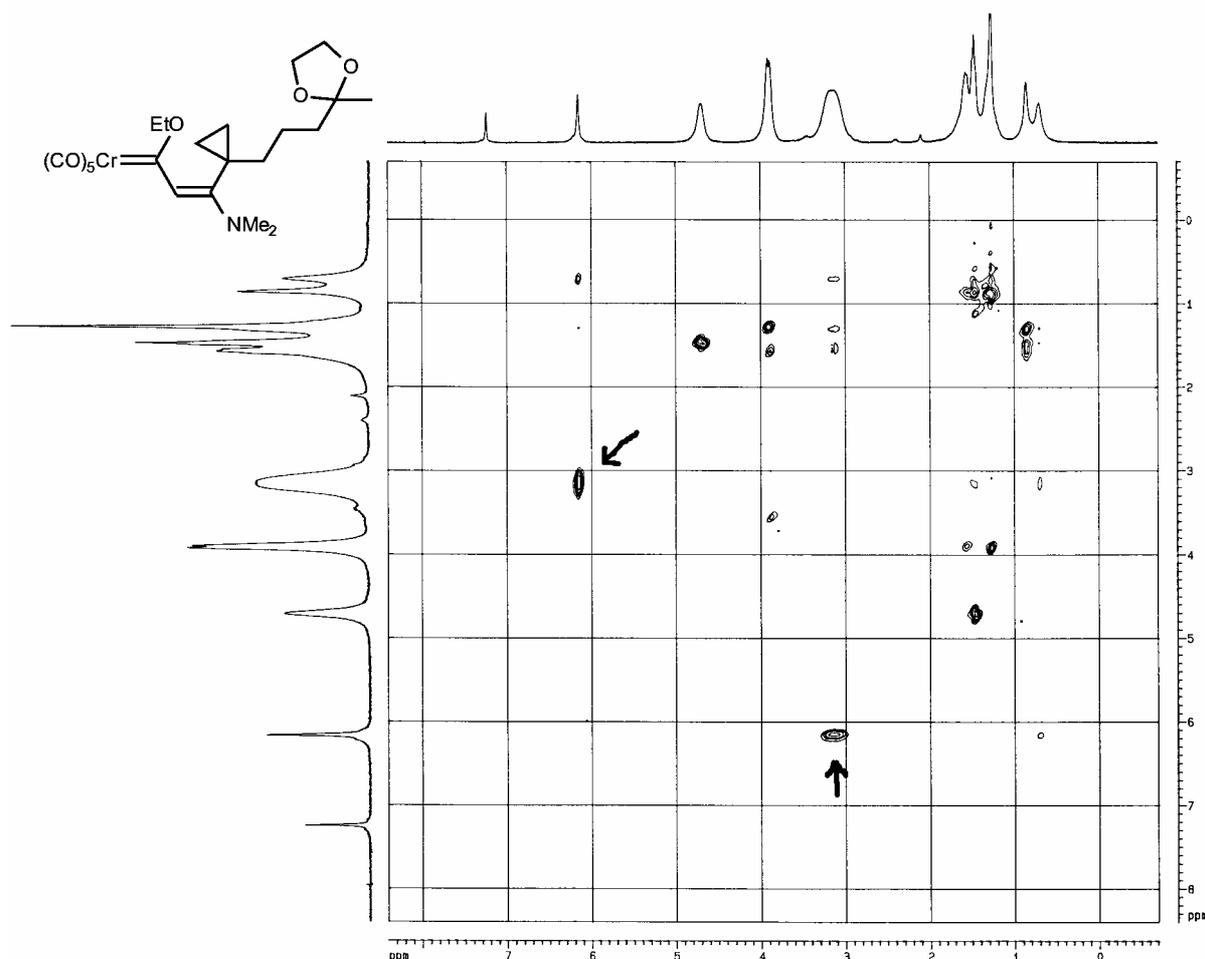
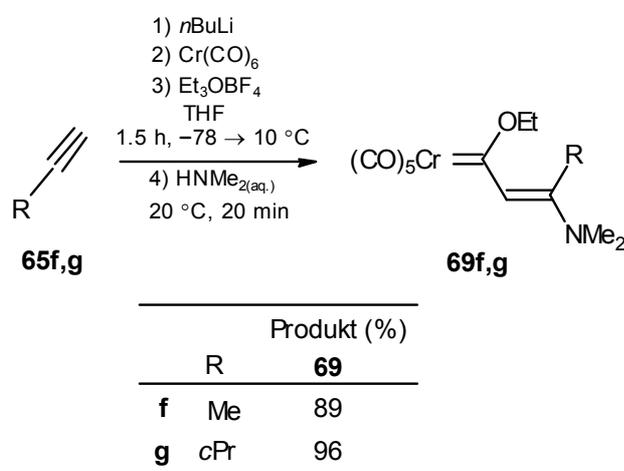


Abbildung 3. NOESY-NMR-Spektrum von (*E*)-**69e** (300 MHz, CDCl_3).

Um ein präparativ nützliches Verfahren für die Synthese des Komplexes **69e** zu entwickeln, wurden einige Varianten getestet. Unter anderem wurde überlegt, dass man wie beim zweistufigen Verfahren die Dimethylamin-Addition in einem anderen Lösungsmittel durchführen könnte. Nach der Entfernung des THF wurde der rohe Komplex vom Typ **68** in Pentan mit Dimethylamin umgesetzt. Dabei bildete sich wieder der unerwünschte Komplex **71e** (Tabelle 1, Eintrag 1). Wenn man aber vor der Zugabe des Dimethylamins die Lösung Alkynylcarben-Komplex **68** im Pentan über Celite filtrierte, wurde die Bildung des Komplexes **71e** vermieden, und nur der gewünschte Komplex **69e** isoliert, allerdings mit geringer Ausbeute von 43% (Tabelle 1, Eintrag 2). Da die Komplexe vom Typ **68** in Pentan nicht vollständig löslich sind, wurde dann die nachfolgende Amin-Addition in Diethylether durchgeführt, was sich mit einer Ausbeute von 84% als die richtige Wahl erwies.

Es ist bekannt, dass Metallacumulene vom Typ **71** als einzige Produkte entstehen können, wenn man Alkyliden-Komplexe vom Typ **68** mit Lithiumamiden LiNR_2 umsetzt.^[84] Es ist möglich, dass das Lithium-acetylid vom Typ **66** (siehe Schema 14) im Eintopfverfahren nicht rasch genug komplett abreagiert und dadurch der entstandene β -Dimethylamino-substituierte Komplex **69e** in α -Position deprotoniert werden kann. Das so gebildete Vinylanion unterliegt dabei der Eliminierung von Lithiumenolat und ergibt den Allenylidenkomplex **71**. Offenbar

kann die überschüssige starke Base durch Filtrieren des Komplexes **68** über Celite entfernt und damit diese Eliminierung verhindert werden. β -Dimethylamino-substituierte α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe sind in Lösung nicht luftstabil und unterliegen nach einigen Stunden einer oxidativen Zersetzung. Auf der Kieselgel-Dünnschichtchromatographie-Karte findet die Zersetzung schon innerhalb von 10–20 min statt. Dementsprechend ist eine Chromatographie an Kieselgel mit deutlichen Verlusten verbunden. Für die Synthesen, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden, wurden zwei Komplexe, nämlich der Methyl(dimethylamino)ethenylcarben-Komplex **69f** und der Cyclopropyl(dimethylamino)ethenylcarben-Komplex **69g** in größeren Mengen benötigt. Die Vermeidung einer säulenchromatographischen Reinigung geht einher mit einer erheblichen Arbeitszeiterparnis.



Schema 16. Darstellung von β -Dimethylamino-substituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen mit HNMe₂ als 40 proz. wässriger Lösung.

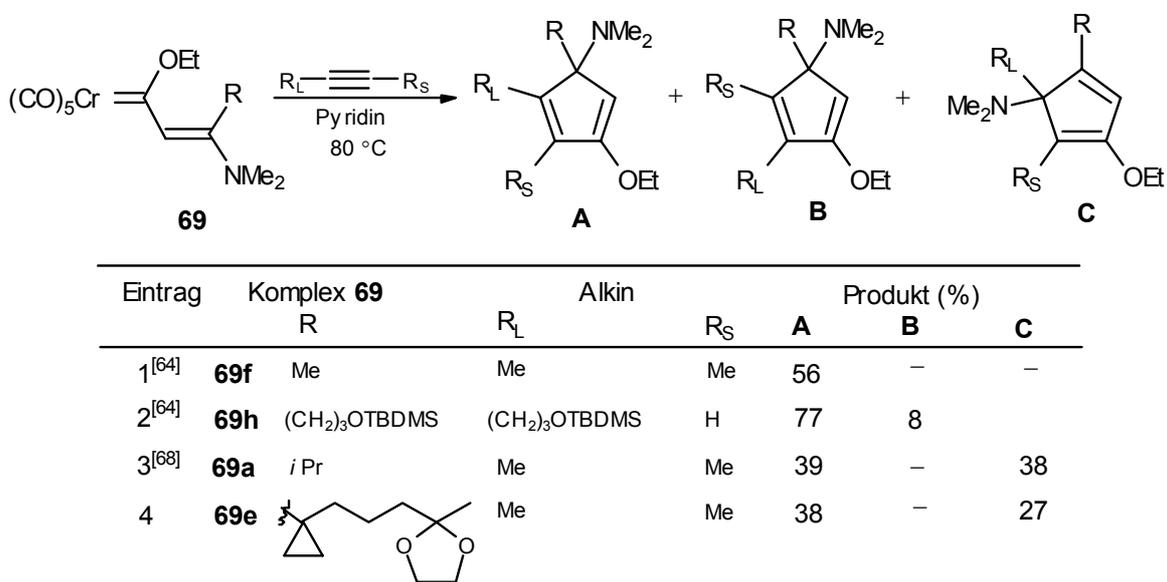
Hegedus et al. benutzten eine Methode für die Herstellung von Methylmethoxycarben-Komplexen vom Typ **20** (Schema 6), bei der die Reaktionsmischung nach Bildung des Acyl-Komplexes (siehe Komplex **67**) mit etwa 50 Äquivalenten Wasser neutralisiert wurde.^[85]

Dieses Verfahren funktioniert hervorragend für den beschriebenen Fall, aber bei der Vorbereitung der Komplexe **69f,g** war es nicht anwendbar. Änderte man aber die Eintropfmethode insofern, dass man Dimethylamin als 40 proz. wässrige Lösung hintropfte, erzielte man sehr gute Ergebnisse. Nach Extraktion mit einer Mischung aus Pentan und Diethylether (1 : 1) erhielt man die Komplex **69e** und **69f** mit sehr guten Ausbeuten von 89 bzw. 96% und in hervorragender Reinheit (Schema 16).

1.3 Chemoselektivität der Fünfringsynthese und eine interessante Produktpalette

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, konnten de Meijere et al. zeigen, dass β -Dimethylamino-substituierte α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe in einer formalen [3 + 2]-Addition mit Alkinen reagieren. Zunächst fand Lackmann, dass nur der Cyclopropyl-

substituierte Komplex **69f** mit sehr guten Ausbeuten Cyclopentadiene vom Typ **A** liefert, wenn die Alkin-Addition in Tetrahydrofuran durchgeführt wurde. Von Flynn wurde diese vielversprechende Fünfringsynthese optimiert. Bei Versuchen mit verschiedenen Alkinsubstituenten R^1 , R_L und R_S erwiesen sich Pyridin und eine Reaktionstemperatur von 80 °C als optimale Reaktionsbedingungen (Schema 17).^[63, 64, 68] Auch unter Verwendung von Dimethylformamid mit Zusatz von Triphenylphosphan erhielt man die Cyclopentadiene in guten Ausbeuten. Bereits 1987 beobachteten Wulff et al., dass Tetracarbonyl(triphenylphosphan)carbonchrom-Komplexe nicht für die Benzanellierung anwendbar sind. Die Donorliganden verhindern die CO-Insertion und destabilisieren den dabei zu bildenden Ketencarben-Komplex, und es kommt stattdessen zur Bildung einer Fünfringes. Die beobachtete Produktpalette bei dieser Cyclopentadien-Bildung wirft einige Fragen, in Bezug auf den Mechanismus auf.



Schema 17. Drei isomere Cyclopentadien-Derivaten aus β -Dimethylamino-substituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen und Alkinen.

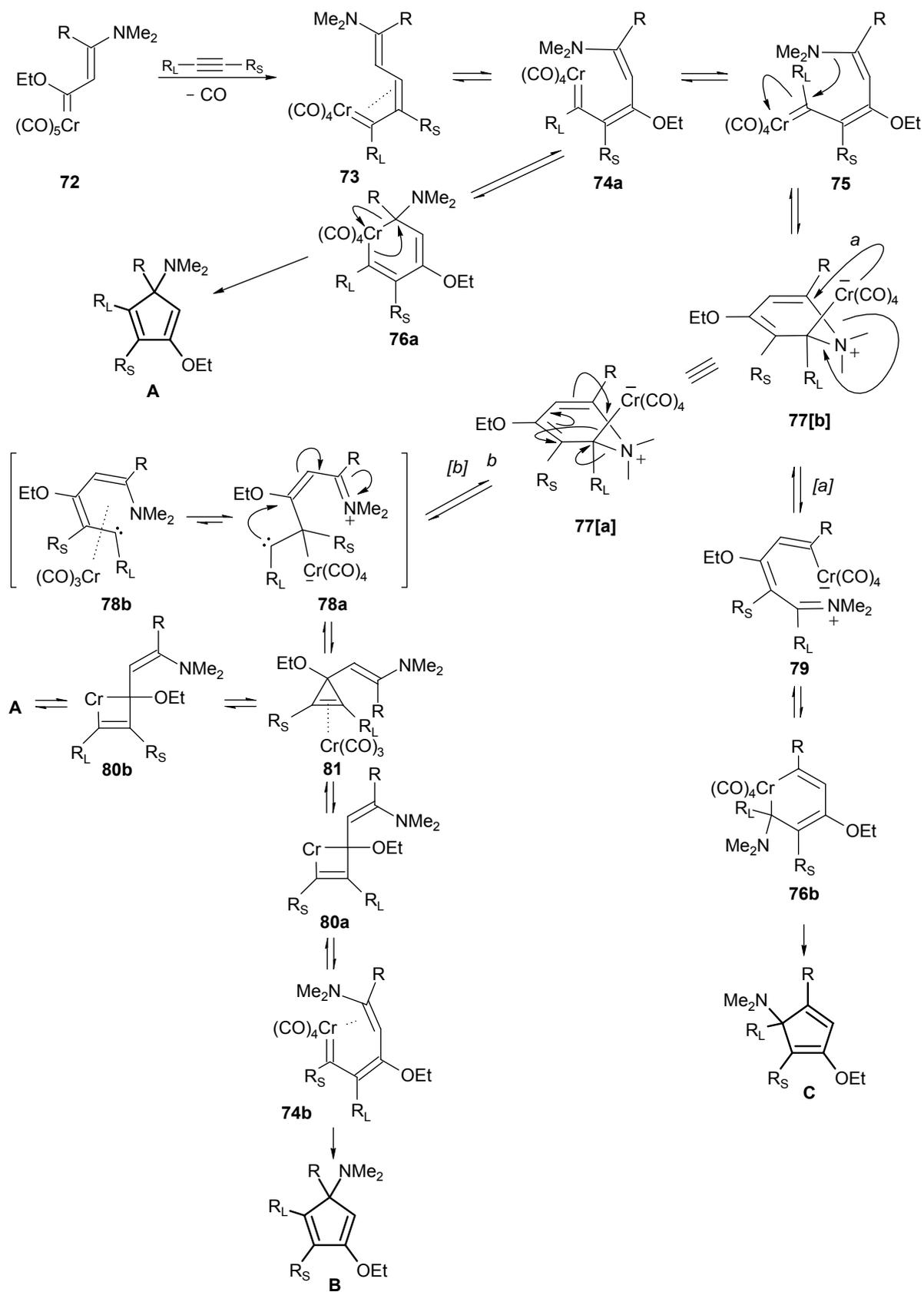
Als Hauptprodukte bilden sich 5-Dimethylamino-3-ethoxycyclopentadiene vom Typ **A** mit dem größeren Substituenten R_L in Position 1. Produkttyp **B** wurde als Nebenprodukt in einigen Fällen isoliert, aber nur in geringen Mengen, z. B. bei der Cocyclisierung des Komplexes **69h**. Die Bildung des Produkttyps **C** ist nur in einem Beispiel bekannt. Bei der Addition von 2-Butin an den (Isopropyl)aminoethenylcarben-Komplex bildete sich eine Mischung der Regioisomeren **A** und **C** im Verhältnis 1 : 1.^[68] Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Cyclopentadien-Synthesen (Kapitel 2.2.2) verliefen meist in dieser Art und eine Mischung von Regioisomeren der Typen **A** und **C** wurde isoliert, wie bei der Cocyclisierung des Komplexes **69e** mit 2-Butin. Die Frage der Cyclopentadien-Bildung, kann zwar mit einer aus experimentellen Teilbefunden zusammengetragenen

Plausibilitätsbetrachtung beleuchtet, jedoch ähnlich wie die nach dem Mechanismus der klassischen Dötz-Anellierung nur unvollständig wirklich beantwortet werden.

1.3.1 Überlegungen zum Mechanismus der Cyclopentadienbildung

Früher angestellte Überlegungen zum Mechanismus der Cyclopentadien-Bindung zielten auf eine Erklärung der Bildung der Regioisomere **A** und **B** und das Entstehen des Regioisomers **C**, welches auf eine Umlagerung des Hauptproduktes **A** zurückgeführt wurde.^[68] Doch liest sich dies im vorliegenden Fall durch Kontrollexperimente nicht bestätigen. Weder Cyclopentadien **A** noch **C** zeigten eine Veränderung bei mehrtägigem Erhitzen in Pyridin auf 80 °C. Auch bei Zugabe des Komplexes **69e** zu einer Mischung aus den zwei Isomeren vom Typ **A** und **C** wurde keine Veränderung des Isomerenverhältnisses beobachtet. In einer parallel durchgeführten Untersuchung wurde vor kurzem jedoch beobachtet, dass ein Produkt des Typs **B** sich beim Erhitzen in Pyridin langsam in ein Cyclopentadien vom Typ **C** umlagern kann.^[86]

Auch, wenn Pyridin als Lösungsmittel benutzt wird und der einleitende Schritt wie bei der bekannten Dötz-Reaktion verläuft, entsteht nach CO-Abspaltung und Alkin-Insertion zunächst der η^1, η^3 -Vinylcarben-Komplex **73**. Dieser Komplex lagert dann an seiner freigewordenen Koordinierungsstelle ein Pyridinmolekül an. Dabei ist interessant zu erwähnen, dass Pyridin als Fischer-Carbenkomplex-Gift beschrieben wurde.^[87] Aber seit sich gezeigt hat, dass die Cyclopentadien Bildung in diesem Lösungsmittel besonders effizient verläuft, kann man sich auch vorstellen, dass Pyridin wie PPh_3 ^[45] auch unter thermischen Bedingungen einen CO-Ligand ersetzen kann. Durch diesen Ligandenumtausch wird die α -Acidität gesenkt und die verbleibenden Chrom-CO-Bindungen verstärkt. Deshalb unterliegt der Komplex nicht einer CO-Insertion zu einem η^4 -Vinylketen-Komplex, sondern einer 6π -Elektrocyclisierung zum Chromahexadien **76a**. Letzteres ergibt durch reduktive Eliminierung, möglicherweise assistiert durch das gut koordinierende Pyridin, das cyclopentadien von Typ **A**. Eine ähnliche Erklärung für den Aufbau eines Fünfringes in einer Cocyclisierungsreaktion zwischen einem 1-Metalla-1,3-Dien und einem Aminoalkin haben auch Auman et al. vorgeschlagen.^[88] Die neu gestellte Frage war hier vor allem die nach der Bildung des Produkts **C**. In Tetrahydrofuran als Lösungsmittel wurde bei α, β -ungesättigten Carbenkomplexen mit anspruchsvolleren Substituenten **R** die intramolekulare Komplexierung zwischen Dimethylaminofunktion und Chromatom beobachtet.^[89] Mit Pyridin als Lösungsmittel sind die Koordinationsstellen bereits besetzt, deshalb könnte der Komplex **75** auch eine Isomerisierung eingehen. Mit dem zusätzlichen starken Donoreffekt der Cyclopropylgruppe in **69e** wird die Nucleophilie der Dimethylaminofunktion erhöht, sodass eine Addition der Aminofunktion an der Chrom-Carbenbindung erfolgen kann. Da der Austausch einen Carbonyl- gegen einen Pyridin-Liganden die Elektrophilie erniedrigt, muss man annehmen, dass der nucleophile Angriff der Aminogruppe dem Ligandenaustausch konkurrieren kann. Der dabei gebildete zwitterionische Dihydropyridinium-Komplex **77** öffnet sich möglicherweise auf zwei Arten.



Schema 18. Überlegungen zum Bildungsmechanismus der isomeren Cyclopentadien-Derivate **A**, **B** und **C** in Schema 17.

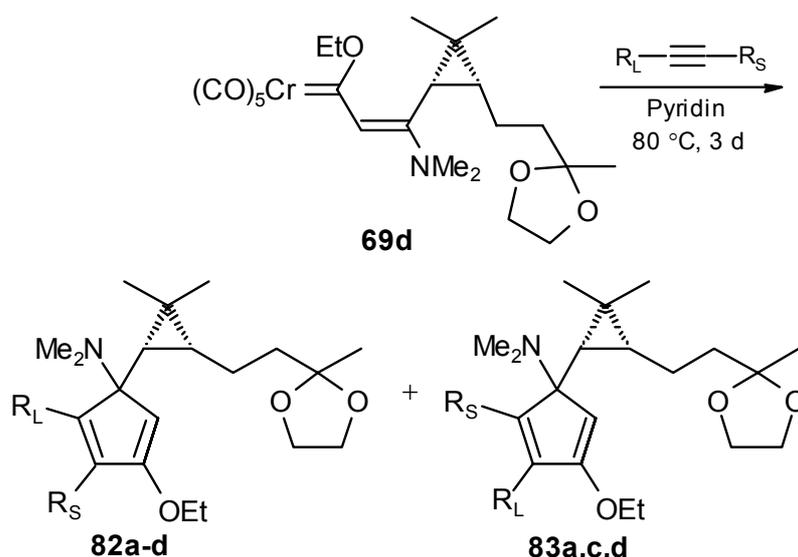
Der Modus [a] wäre dann der Weg zum Produkt **C** über das zwitterische Metallatrien **79** und das Chromahexadien **76b**. Beim Modus [b] würde das Carben-Intermediat **78a** sich nicht zum Dienylcarben-Komplex **78b** sondern zum 3-Alkenylcyclopropen-chrom-Komplex **81** stabilisieren. Ein derartiger Komplex wurde von Wulf als mögliche Schlüsselzwischenstufe vorgeschlagen, die für die Bildung des Produkts **B** verantwortlich sein könnte.^[90, 68]

Weiterführende Untersuchungen sollten die Bildung des Produkts **C** erklären und einen experimentell unterstützten Bildungsmechanismus liefern.

2 Synthese von angularen Triquinane

2.1 Erste durchgeführte Synthese eines angularen Triquinans mittels Fischer-Carbenkomplexen

Mit der Anwendungsseite entwickelten Verfahren zur Darstellung oligofunktioneller Dialkylaminethoxycyclopentadiene, ergaben sich viele neue synthetische Möglichkeiten.



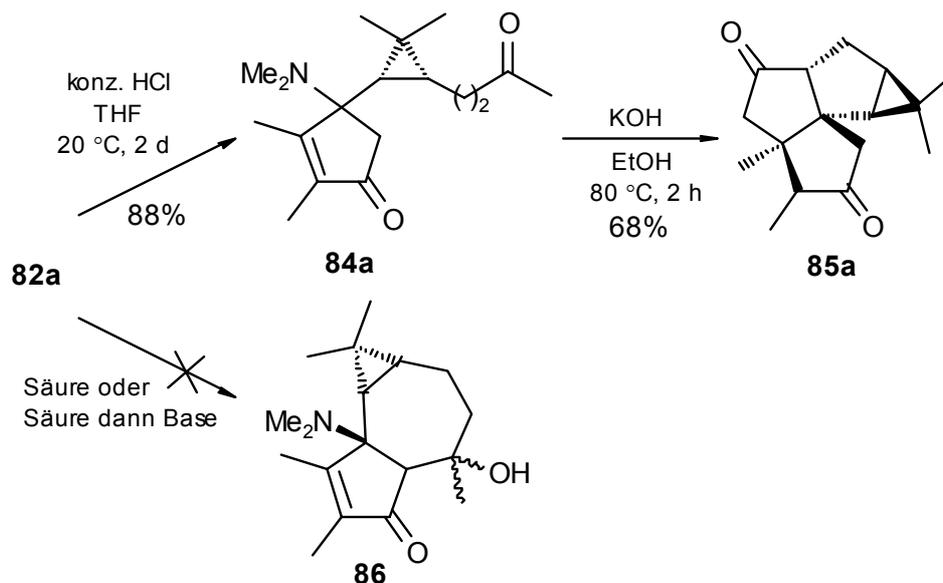
	Alkin		Cyclopentadien (%)	
	R _L	R _S	82	83
a	Me	Me	68	–
b	Et	Et	48	–
c	Me	H	47	20
d	SiMe ₃	H	22	14

Schema 19. Synthese der Vorläufer für die erste Triquinan-Synthese.

Die breite Varianten der Alkine, die für den Aufbau von Komplexen genutzt werden, und derjenigen, die für die Cocyclisierungsreaktionen verwendet werden, ermöglicht die Herstellung sehr unterschiedlicher hochsubstituierter 5-Dimethylaminoethoxycyclopentadiene.

Die Darstellung des Komplexes **69d** folgte einer von Flynn vorgeschlagenen retrosynthetischen Überlegung.^[68]

Dabei wurde erwartet, dass die aus diesem Komplex zugänglichen Cyclopentadiene vom Typ **82** bzw. **83** nach hydrolytischer Freisetzung der beiden Carbonylgruppen in einer intermolekularen Aldolreaktion den Tricyclus **86** liefern könnten. Obwohl solche Transformationen ähnlicher Systeme unter sauren Bedingungen zu Bicyclo mit 5–6 und 5–5–Ringkombinationen bekannt,^[91] entstand bei der Behandlung des Cyclopentadiens **82a** mit konz. Salzsäure nur das deacetalisierte Cyclopentenon **84a**.



Schema 20. Unerwartete Basen-katalysierte Kaskaden-Bicyclisierungsreaktion des Cyclopentenons **85a**.^[68]

Der Versuch, die cyclisierende Aldolreaktion des erhaltenen Diketons **84a** im basischen Medium durchzuführen, ergab überraschenderweise den Tetracyclus **85a**, der abgesehen vom anellierten Dreiring, eine Triquinanstruktur aufweist. Die Bindung von **85a** muss in einer Kaskadenreaktion, in der der erste Ring in einer Michael-Addition und der zweite in einer Aldolkondensation geschlossen wurde erfolgt sein.^[68]

Mehrere Untergruppen der Sesquiterpene weisen ein angulares Triquininanen–Gerüst wie als das von **85a** auf. Die Ringverknüpfung im erhaltenen Cyclisierungsprodukt **85a** ist bei der Gruppe der Isocoman (Isocoman-9-ol, **87**), Silphiperfolan (5-Silphiperfolanon, **88**) und auch bei den Pentalenen (Pentalenen **89**) wiederzufinden (Abbildung 4).

Da der Komplex **69d** leicht zu erhalten war, wurde zunächst versucht, verschiedene Alkine für die Cocyclisierungsreaktion einzusetzen. Die mit 2-Butin einzuführenden zwei Methylgruppen in 4- und 5-Position sind aber bei dem Pentalenen **89** nicht vorhanden. Deshalb wurde das Cyclopentadien **82d** in einer [3 + 2]-Cocyclisierung aus dem Komplex **69d** und Trimethylsilyl-Acetylen hergestellt. Anschließend sollte man dann die Silylgruppe mittels einer der üblichen Methoden entfernen. Andererseits enthält

5-Silphiperfolanon **88** die 4-Methylgruppe. Zum einen Gerüst mit dieser Gruppe zu erhalten, benötigt man das aus Propin zugängliche Cyclopentadien **82c**. Bei den Produkten **82d** und **82c**, sowie bei dem zum Vergleich synthetisierten **82b**, ergab sich unerwarteterweise das Problem, dass sich die Deacetalisierung nicht so leicht durchführbar ließ.

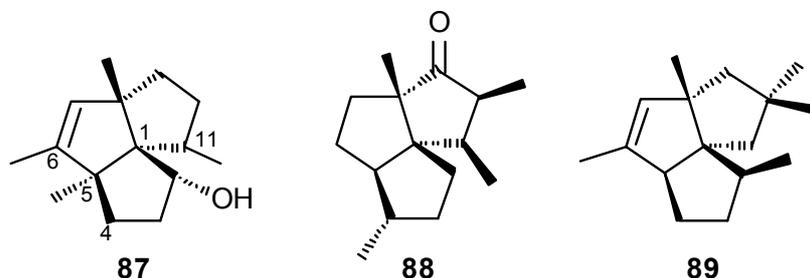
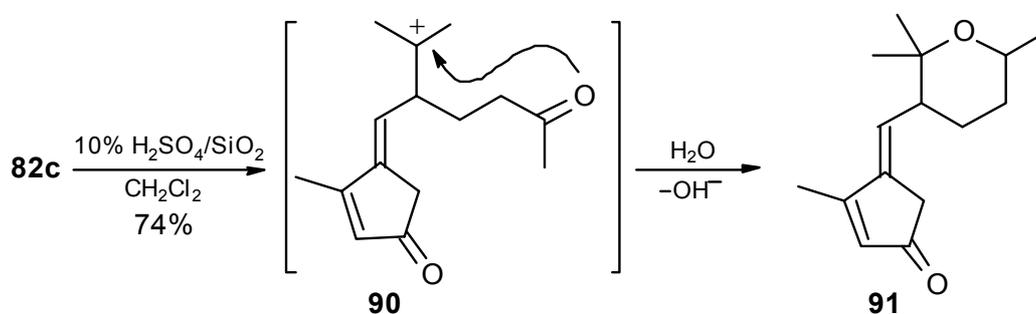


Abbildung 4. Die Hauptvertreter der Sesquiterpenen mit angularer Triquinan–Struktur.

2.1.1 Versuche zur Entschützung der Ketofunktion in **82b-d**

Bei den neu synthetisierten Cyclopentadienen **82b-d** ergab die Behandlung mit konzentrierter Salzsäure in Toluol eine Mischung aus mehreren Produkten, die sich säulenchromatographisch nicht trennen ließen. Offenbar sind die stark sauren Reaktionsbedingungen zu drastisch, so dass eine Folgereaktion der Produkte eintrat. Weitere Versuche mit 1 M HCl in verschiedenen Lösungsmitteln wie Dimethoxyethan oder Ethanol ergaben nur noch drei bis vier Produkte, von denen auch einige in geringen Mengen isoliert werden konnten. Anhand von NMR-Spektren wurde die Eliminierung der Aminofunktion nachgewiesen, aber wegen starker Verunreinigungen war es nicht möglich, über die Struktur der Produkte eine Aussage zu treffen. Conia et al. berichteten über Deacetalisierungen unter sehr milden Bedingungen, nämlich durch Behandlung mit feuchtem Kieselgel.^[92] Benutzte man Wasser oder eine 10 proz. Oxalsäure-Lösung für die Aktivierung des Kieselgels, so wurde nach 12 h das Edukt komplett zurückgewonnen. Es zeigte sich aber, dass 10 proz. Schwefelsäure stark genug war, um die Acetalfunktion zu entfernen. Leider war das isolierte Produkt nicht das erwartete entschützte Diketon.



Schema 21. Bildung des Tetrahydropyranderivats **91**.

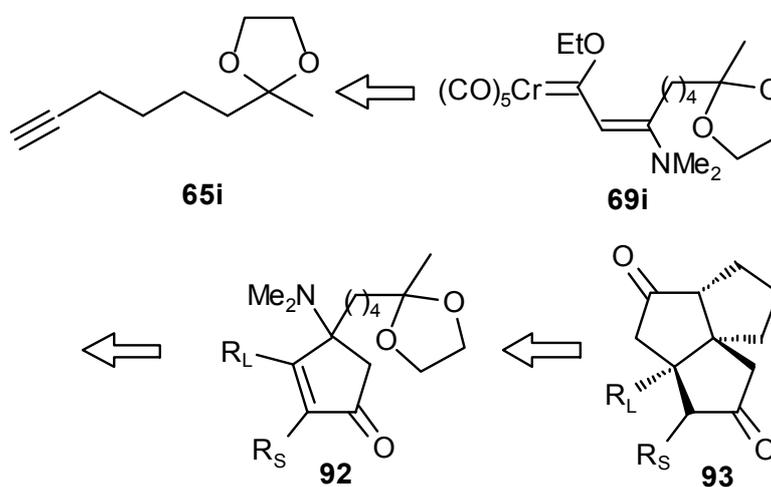
Nach ersten Überlegungen könnte sich durch Eliminierung der Aminofunktion und Öffnung des Dreirings ein tertiäres Carbokation **90** bilden, das durch Addition an die Carbonylfunktion

zu **91** weiter reagieren könnte (Schema 21). Ein durch Hydridübertragung auf **91** entstehendes Tetrahydropyran entstand offenbar nicht, denn zwei Signale bei 208.6 und 204.6 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum deuten auf zwei Ketofunktionen im Molekül hin. Auch das ^1H -NMR-Spektrum enthielt kein Singulett für die Methylengruppe im Cyclopentenon-Teil von **91**. Eine andere Erklärung wurde aber nicht gefunden. In Kapitel 3.3 ist beschrieben, wie sich unter sauren Bedingungen ein Regioisomer des Cyclopentenons aus **82c** verhält. Dort wird auch ausführlich geschildert, wie wichtig die Reihenfolge der einzelnen Prozesse in einer solchen Anellierungskaskade ist. Da diese Transformation nicht zielführend erschien wurde sie nicht weiter untersucht. Ungeklärt ist auch, wie unter den sauren Bedingungen die Aminogruppe aus dem Molekül entfernt werden kann.

2.2 Synthesen einer Reihe von neuen angularen Triquinanen mit Spirocyclopropan-Anellierung

2.2.1 Synthetische Planungen und Synthese des ersten Vorläufers

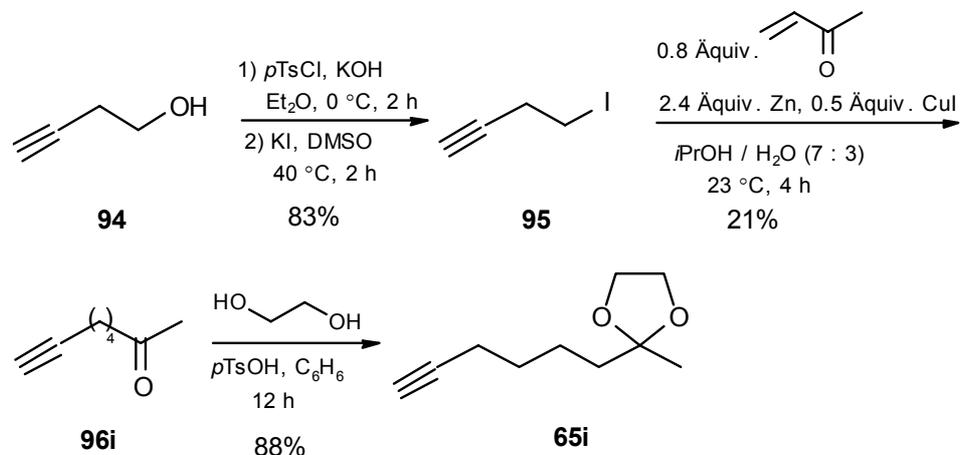
Vergleicht man den entstandenen Tetracyclus **85a** mit seinen Analoga, die in der Natur vorkommen, so ist der auffälligste Unterschied der angefügte Dreiring. Das Triquinan vom Typ **85** hat als substituiertes Tetracyclo[6.4.0.0^{1,5}.0^{10,12}]dodecan ein Gerüst, das in natürlichen Sesquiterpenen nicht vorkommt. Daher sollte als nächstes ein Triquinan mit einem Tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undecan-Gerüst dargestellt werden. Dieser Tricyclus **93** sollte letztlich aus dem acetalgeschützten 7-Octin-2-on **65i** zugänglich sein (Schema 22).



Schema 22. Retrosynthetische Überlegungen zu von einem den natürlich vorkommenden Systemen ähnlicheren Triquinansystem **93**

Das Alkin **65i** sollte aus 1-Butinol (**94**), welches in ein entsprechendes Iodid **95** in zwei Stufen überführt wurde, leicht darstellbar sein (Schema 23). Als entscheidender Schritt für den Aufbau dieses Alkins könnte von Luche et al. entwickelte durch Ultraschall vermittelte Addition eines Alkylhalogenides an eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung im wässrigen Medium dienen.^[93] Allerdings eignet sich dieses Verfahren besser für tertiäre

Alkylhalogenide und bei primären Alkylhalogeniden liegen die höchsten Ausbeuten um 30% (z. B. liefert die Reaktion von *n*-Pentyljodid mit Methylvinylketon das Produkt nur in 12% Ausbeute).



Schema 23. Darstellung von 7-Octin-2-on **65i** nach Methode von Luche.^[93]

Tabelle 2. Optimierung der Darstellung eines 7-Octin-2- on **65i** nach Methode von Luche.^[93]

	Lösungsmittel	Zn / CuI (Äquiv.)	Sonifikations- Zeit (h)	Ausbeute ^[a] (%)	Bemerkung
1	<i>i</i> PrOH / H ₂ O (9 : 1)	1.5 / 0.5	12	17	Als Hauptprodukt wurde Dimer von Methyl-vinylketon in Ausbeute von 22 % gebildet
2	<i>i</i> PrOH / H ₂ O (9 : 1)	1.5 / 0.5	11	15	Reaktanden innerhalb von 1.5 h gleichzeitig zur Reaktionsmischung zugegeben
3	<i>n</i> PrOH / H ₂ O (1 : 3)	1.5 / 0.5	4	16	Keine Nebenprodukte
4 ^b	<i>i</i> PrOH / H ₂ O (3 : 7)	2.0 / 1.5	4	17	Iodid als Lösung in <i>i</i> PrOH innerhalb von 2 h zur Reaktionsmischung zugegeben
5	<i>i</i> PrOH / H ₂ O (7 : 3)	3.0 / 1.5	3	15	Bildung von mehreren Nebenprodukten
6 ^[b]	<i>i</i> PrOH / H ₂ O (7 : 3)	1.5 / 0.5	6	21	Iodid als Lösung in <i>i</i> PrOH innerhalb von 4 h zur Reaktionsmischung zugegeben

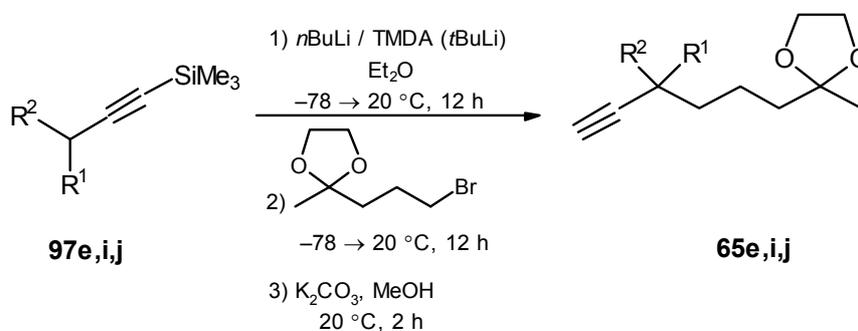
^[a]Ausbeuten wurden auf das Iodid bezogen.

^[b]Anstatt 0.67 Äquiv. wie bei den anderen Versuchen wurden hier 0.8 Äquiv. Methylvinylketon verwendet.

Trotzdem wurden im vorliegenden Fall der Reaktion von Homopropargyliodid **95** mit Methylvinylketon die Lösungsmittelkombination, die Sonifikationszeit und die Menge der eingesetzten Menge Zn und CuI variiert, um eine optimale Ausbeute zu erzielen.

Durch die Verlängerung der Reaktionszeit (Eintrag 1 und 2, Tabelle 2) oder die Erhöhung der Zn / CuI-Menge (Eintrag 5) wurde allerdings der Reaktionsverlauf nicht deutlich beeinflusst. Bei der Erhöhung des Wasseranteils in der Lösungsmittelkombination (Eintrag 3 und 4) wurde die Bildung der Nebenprodukte komplett vermieden. Aber das beste Ergebnis (21% Ausbeute) wurde bei sehr langsamer Zugabe des Iodids zu der Reaktionsmischung erreicht (Eintrag 6, Tabelle 2).

Da das Alkynylketon **65i** im Multigramm-Maßstab gebraucht wurde, erschien eine Ausbeute von nur 21 % nicht akzeptabel. Deshalb wurde eine alternative Synthese des Alkins **65i** gesucht. Tatsächlich ließ sich **65i** in guten Ausbeuten aus Trimethylsilylpropin **97i** und 2-Methyl-2-(3-brom-propyl)-2-dioxolan darstellen (Schema 24).



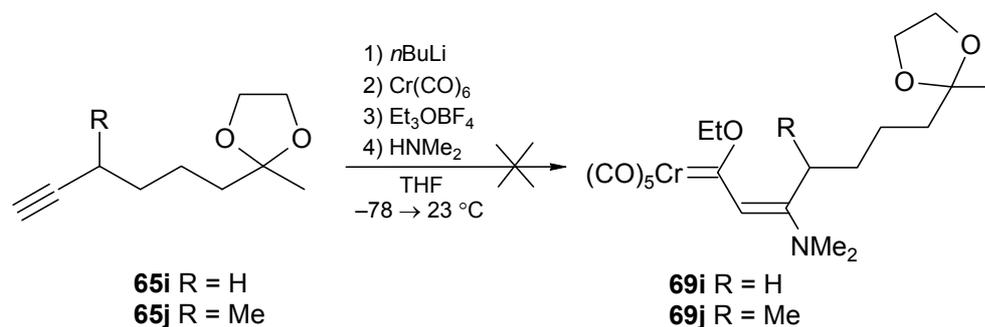
	R ¹	R ²	Produkt (%) 65
i	H	H	95
j	Me	H	52
e	-(CH ₂) ₂ -		76

Schema 24. Synthese der Vorläufer **65e**, **65i** und **65j**.

Der Versuch, den Chromcarbenkomplex **69i** nach dem üblichen Verfahren herzustellen, gelang nicht (Schema 25). Schon wenige Minuten nach Zugabe von *n*BuLi war eine Schwarzfärbung der Reaktionsmischung zu beobachten, und bei weiterer Behandlung mit Cr(CO)₆ trat nicht die übliche gelbe Färbung, was schon darauf hinwies, dass der anionische Komplex vom Typ **67** (siehe auch Schema 14) nicht entstanden war. Es ist bekannt, dass δ - bzw. γ -Ethynylketone rein thermisch oder unter reduktiven Bedingungen cyclisieren können.^[94] Doch wurde ein Angriff des Lithiumacetylids auf den acetalgeschützten Carbonylkohlenstoff ausgeschlossen. Die wurde auch damit belegt, dass bei Aufarbeitung der Reaktionsmischung unmittelbar nach Zugabe Butyllithium wurde das Alkin **65i** vollständig isoliert werden könnte. Als einzige Erklärung bleibt die Möglichkeit der Stabilisierung des Lithiumderivates von **65i** durch Chelatisierung. Tatsächlich konnte bei Verwendung von

Lithium diisopropylamid für die Deprotonierung des Alkins eine geringe Menge des Komplexes **69i** isoliert werden. Wahrscheinlich lässt sich auch für die Darstellung von **69i** eine effiziente Methode durch die richtige Wahl der Base oder die Zugabe von extremen Chelatisierungsreagenzien (TMEDA, HMPA) finden.

Bei natürlichen Sesquiterpenen mit angularen Triquinan Gerüst, wie bei **89** und **90**, ist eine 11-Methylgruppe vorhanden. deshalb wurde das entsprechend methylsubstituierte Alkin **65j** in gleicher Weise wie das Alkin **65i** dargestellt, wobei als Baustein Trimethylsilylbutin verwendet wurde. Leider gelang auch mit dem Acetal aus 6-Methyl-7-octin-2-on **65j** die Darstellung des Cromcarbenkomplexes nicht (Schema 25). Hierfür kommt eine andere Erklärung in Betracht, nämlich eine Isomerisierung der Dreifachbindung. Eine Allenbildung bei Monolithiumderivaten kommt aber normalerweise nicht vor und analoge Alkine mit nur zwei Methylengruppen weniger können problemlos in entsprechende Komplexe überführt werden.^[68] Die Einführung einer weiteren Methylgruppe in 4'-Position könnte vielleicht durch ihren sterischen Anspruch eine unerwünschte Reaktion am benachbarten Lithiumacetylid verhindern. Dies ist aber nicht empfehlenswert, weil Komplexe des Typs **69**, die in γ -Position sterisch anspruchsvolle Substituenten aufweisen, bei der Cocyclisierung mit Alkinen überwiegend Cyclopenta[**b**]pyrane vom Typ **38** (Schema 18) und nicht die Dialkylaminoethoxycyclopentadiene des Typs **82** liefern.

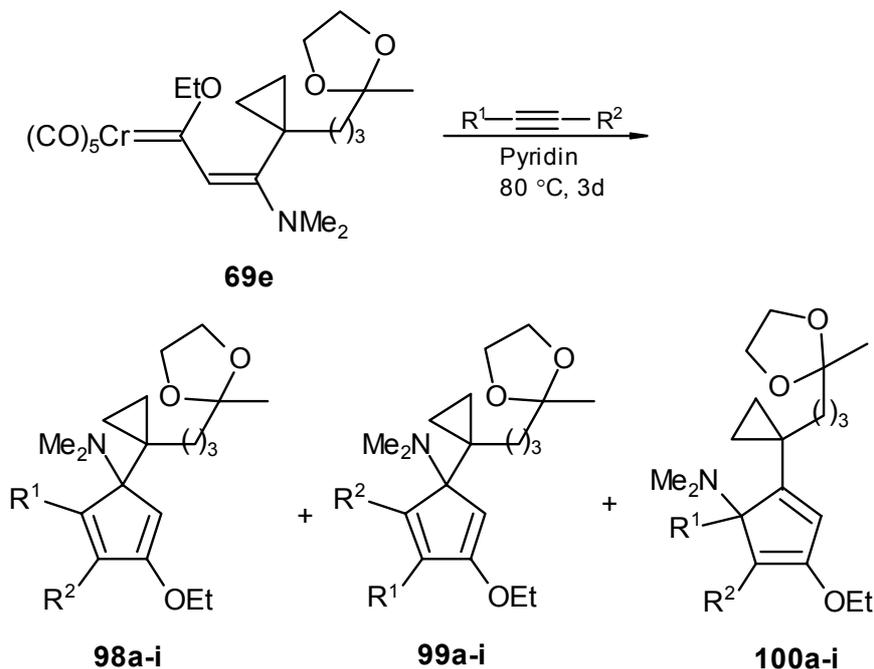


Schema 25. Versuche zur Synthese der Komplexe **69i** und **69j**.

2.2.2 Ein neuer Vorläufer und eine effiziente Triquinan-Synthese

Wenn eine *gem*-Dimethylgruppierung gewünscht wird, bietet sich alternativ ein 1,1-Disubstituierter Cyclopropanring als Substituent an, denn er ließe sich, wie schon an ähnlichen Triquinan-Systemen erfolgreich demonstriert, durch Hydrogenolyse in Essigsäure mit Pt-Katalysatoren in eine *gem*-Dimethylgruppierung überführen.^[95] Deshalb bot sich als nächste Lösung das Alkin **65e** an, welches auf ähnlichem Weg wie die Alkine **65i** bzw. **65j** aus Cyclopropylacetylen **97e** synthetisiert werden konnte (Schema 24). Wie bereits weiter oben in Kapitel 1.3 erwähnt, liefert dieser Komplex in der [3 + 2]-Cocyclisierung mit 1-Butin zwei regioisomere Dimethylaminocyclopentadiene **98a** und **100a**. Analog verläuft die Reaktion von **69e** mit 3-Hexin und mit 1-Pentin verwendet (Schema 26). Die

Cyclopentadiene **98c** und **100c** aus 1-Pentin konnten nicht chromatographisch getrennt werden, sie wurden deshalb in den weiteren Stufen als Gemisch eingesetzt.

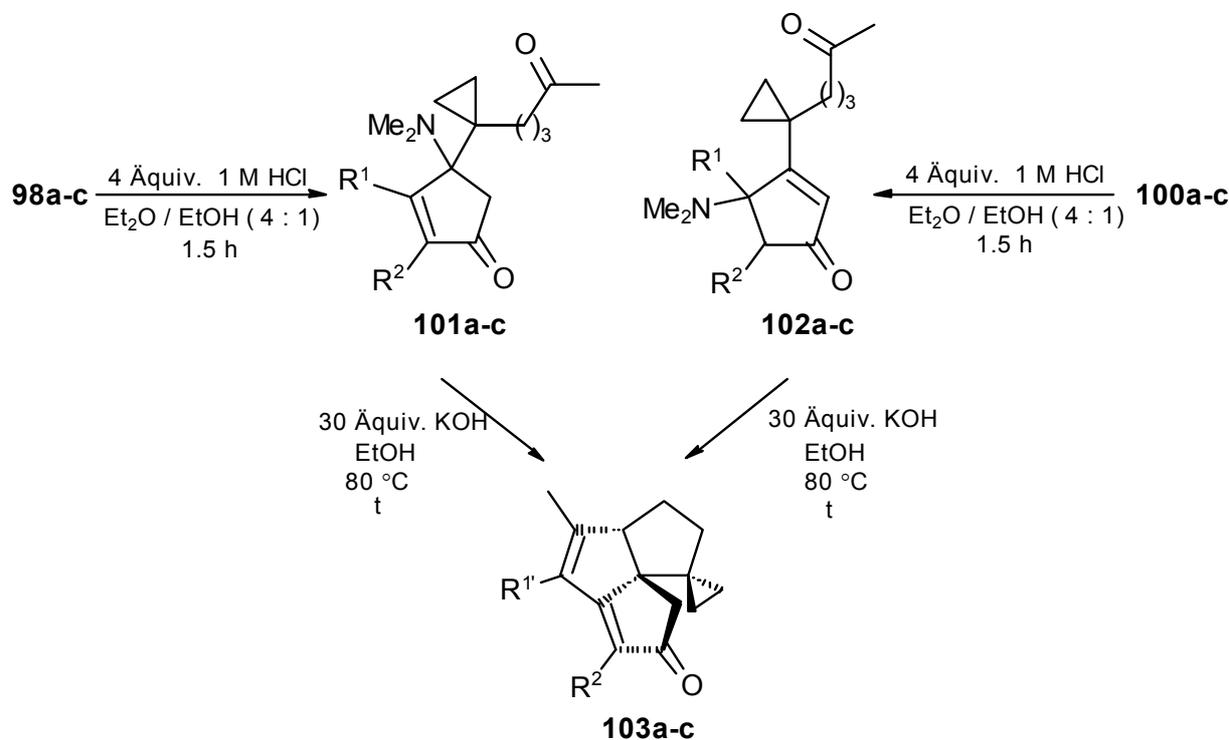


	Alkin		Cyclopentadien (%)		
	R ¹	R ²	98	99	100
a	Me	Me	38	–	30
b	Et	Et	37	–	18
c	Pr	H	41	–	21
d	<i>i</i> Pr	H	20	–	24
e	<i>c</i> Pr	H	36	24	–
f	Ph	Ph	46	–	–
i		Me		40	–

Schema 26. Produktpalette der Cyclisierungsreaktion des Komplexes **63e** und verschiedener Alkine. (In den Fällen **c**, **d**, **e** und **i** waren die entstandenen Regioisomere nicht chromatographisch trennbar in Fällen **c**, **d**, **e** wurden die Ausbeuten der einzelnen Isomere anhand der ¹H-NMR-Spektren der Mischungen berechnet.

Die Abspaltung der Acetal-Schutzgruppe aus den Produkten **98** bzw. **100** brachte wieder einige Schwierigkeiten mit sich. Die Umsetzung mit konzentrierter HCl erwies sich als zu drastisch, bei Behandlung mit feuchtem Kieselgel erfolgte nur unvollständige Entschützung. Das beste Ergebnis brachte die Behandlung mit 1 M HCl in einer Mischung aus Diethylether und Ethanol (Schema 27). Die Cyclopentenone vom Typ **101** bzw. **102** waren mittels dieser

Methode gut verfügbar; eine mit Ausnahme bildete **102b**, welches laut Dünnschichtchromatographie noch andere, nicht isolierbare Produkte enthielt. In allen drei Fällen war die Entschützung des Isomeres **98** (Typ A in Schema 18) effektiver.



			Cyclopentenon (%)			Triquinan (%)	
	R ¹	R ²	101	102	t (h)	R ¹	103
a	Me	Me	96	80	2.5	H	97, 80 ^[a] (47) ^[b]
b	Et	Et	97	46	8	Me	82, 30 (24)
c	Pr	H	90 (1.6 : 1)		1.5	Et	65 (22)

^[a]Jeweilige Ausbeuten an Triquinan **103** aus Cyclopentenon **101** bzw. **102**.

^[b]Gesamtausbeute an Triquinan **103** bezogen auf den Komplex **69e** in Klammern.

Schema 27. Spirocyclopropan-anellierte angulare Triquinane **103** aus Dimethylaminoethoxycyclopentadienen **98** und **100**.

Die Umsetzung von **101a-c** und **102a-c** mit ethanolischer KOH-Lösung bei 80 °C führte jeweils zu einem Produkt, das sich nicht leicht identifizieren ließ. Es war festzustellen, dass ein Sauerstoffsubstituent in der Kaskadenreaktion eliminiert worden sein musste. Doch auch mit Hilfe von C–H und C–C COSY-NMR-Experimenten ließ sich die Struktur der isolierten Produkte nicht mit Sicherheit zuordnen. Auch die Mischung der Regioisomeren **101c** und **102c** ergab nur ein Produkt in einer Ausbeute von 65%. Daraus war abzuleiten, dass offenbar in der ersten Stufe der Transformation der Dimethylaminogruppe eliminiert wird, sodass aus beiden Isomeren das gleiche hochreaktive Cyclopentadienon vom Typ **104** entsteht. Aus diesem Ansatz isolierte man einen farblosen Feststoff, der aus einer etherischen Lösung bei

tropfenweiser Zugabe von Cyclohexan auskristallisierte. Letztendlich ergab eine Einkristall-Strukturanalyse die Aufklärung und wies das Produkt als das Triquinan **103c** aus (Abbildung 1).

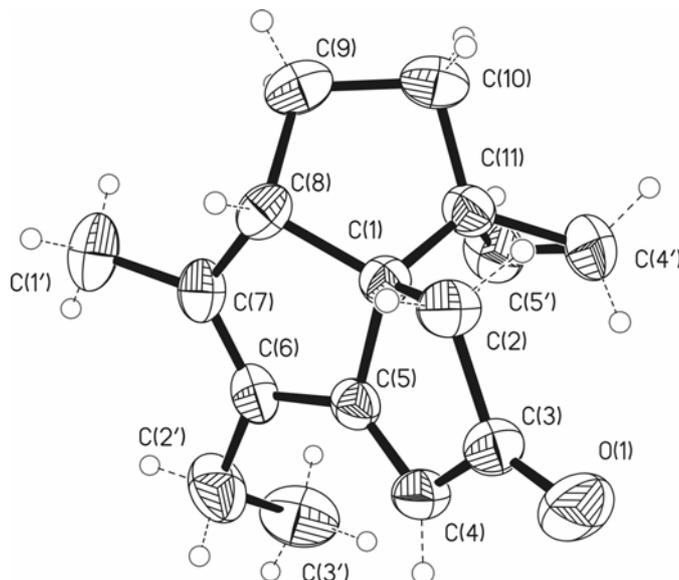
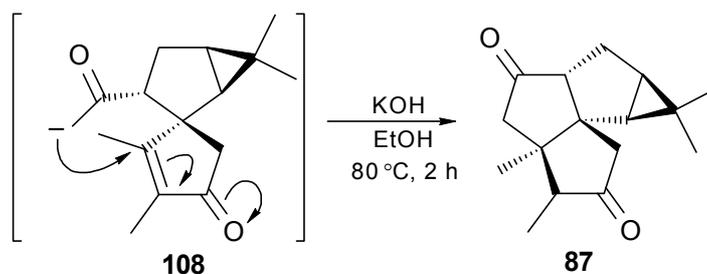


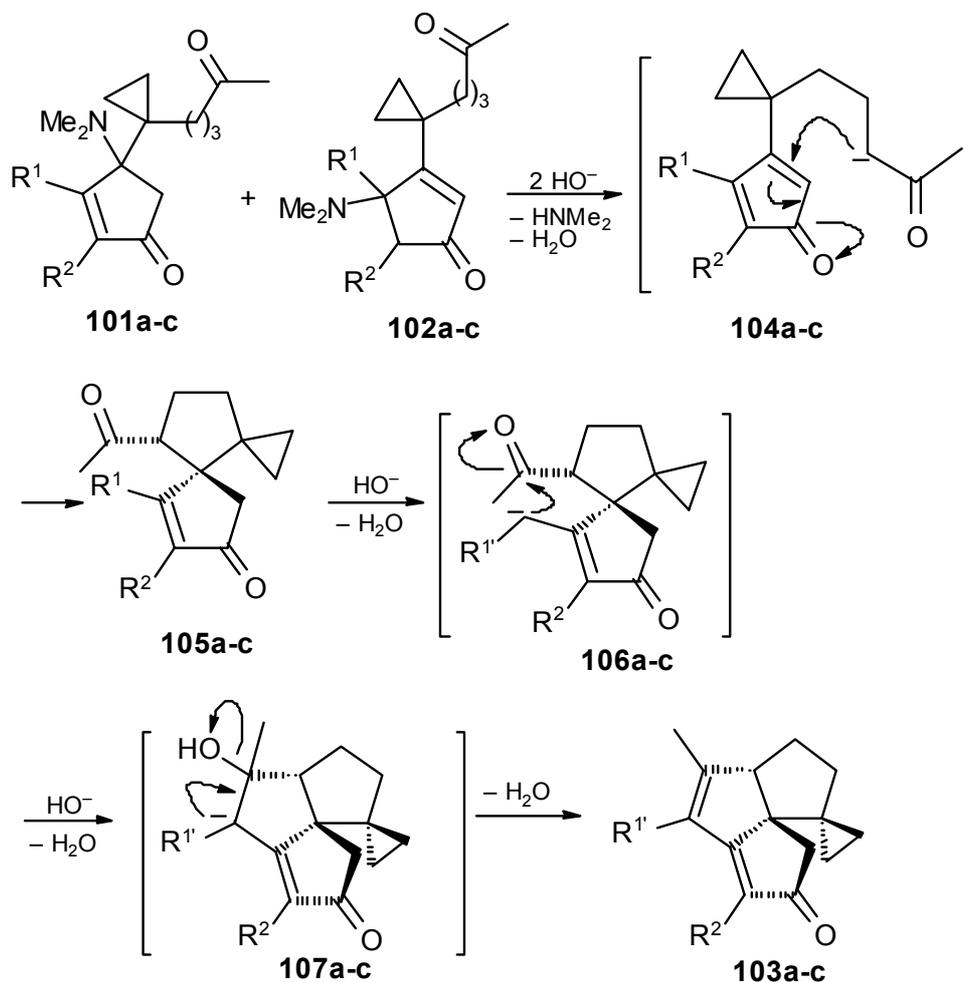
Abbildung 5. Die Struktur des Triquinans **103c** im Kristall.

Noch bevor die richtige Struktur bekannt war, konnte man vermuten, dass die ersten zwei Schritte dieser Kaskadencyclisierung genauso wie bei der Bildung des Produktes **87** verlaufen. Das durch die Eliminierung der Dimethylaminogruppe entstehende hochreaktive Cyclopentadienon vom Typ **104** geht eine intermolekulare Michael-Addition ein und ergibt so zunächst Spiro[4.4]nonenon-Derivate vom Typ **105** (Schema 28), was durch die Isolierung des Derivates **105c** bestätigt wurde. Arbeitete man die Reaktionsmischung nach der Behandlung von **101c** und **102c** mit der Base nach 30 min auf, konnten mit 40% Ausbeute das Spiro[4.4]nonenon **105c** und mit 20% Ausbeute das tricyclische Endprodukt **103c** isoliert werden (s. auch Schema 30). Dies bestätigte, dass die zuvor vorgeschlagenen Mechanismen für die Bildung der Produkte vom Typ **103** und auch für das Produkt **87** zutreffend sind. Im letzten Schritt unterscheidet sich aber die Bildung dieser zwei Triquinantypen, da der dritte Fünfring des substituierten Tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undecans **103** in einer Aldolreaktion geschlossen wird.



Schema 29. Letzter Schritt der Bildung des Triquinans vom Typ **87**.^[68]

Vor der Entschlüsselung der Struktur wurde vermutet, dass die zweite Anellierungsreaktion über einen nucleophilen Angriff des kinetischfavorisierten Enolats an die Carbonylgruppe der Enoneinheit verlaufen könnte. Solch ein vicinales Enolat **108** wird bei der Bildung des Triquinans **87** durchlaufen, doch in diesem Fall reagiert er in Sinne einer Michael-Addition und addiert sich an die Doppelbindung des Cyclopentenons (Schema 29).



Schema 28. Bildungsmechanismus der Triquinane vom Typ **103**.

Käme es zu einer Aldolreaktion des kinetischfavorisierten Enolats, hätte das gebildete Tricyclo[3.2.1.0^{1,2}]undecen ein sp^2 -C-Atom in 1-Position, und das wäre sehr unwahrscheinlich. Die andere Überlegung, dass es sich um eine Aldol-Addition des vinylogenen Vinyl-Enolats mit nucleophilem Angriff am Carbonyl-C-Atom der Acetyl-Gruppe handelt, wurde durch eine Kristall-Strukturanalyse des Produktes **105e** bewiesen (s. Abb. 6). Das, in dieser intermolekularen vinylogenen Aldol-Addition gebildete δ -Hydroxy- α,β -ungesättigte Keton **107** verliert die tertiäre Alkoholfunktion in einer E1_{cb} -Eliminierungsreaktion und liefert das Dienon-Produkt **103** über das vinyloge Enolat eliminiert.

Natürlich stellt sich hierbei die Frage, warum bei der Bildung des Triquinans **87** die zweite Cyclisierung in Sinne einer intermolekularen Michael-Addition verläuft (Schema 29). Mit

Hilfe eines Molekül-Modells ist leicht festzustellen, wie unterschiedlich die sterischen Verhältnisse in den Spiro[4.4]nonenon **105** und **108** sind, je nachdem, ob der Dreiring anelliert oder spiroverknüpft ist. In **108** stehen die zwei spiroverknüpften Fünfringe fast normal zueinander und die nicht-konjugierte Ketofunktion ist weit von der 3-Methylgruppe entfernt. Deswegen erfolgt wohl die Cyclisierung über das kinetischfavorisierte Enolat **108**, welches den ausgeprägte Michael-Acceptor im des Cyclopentenon angreift.

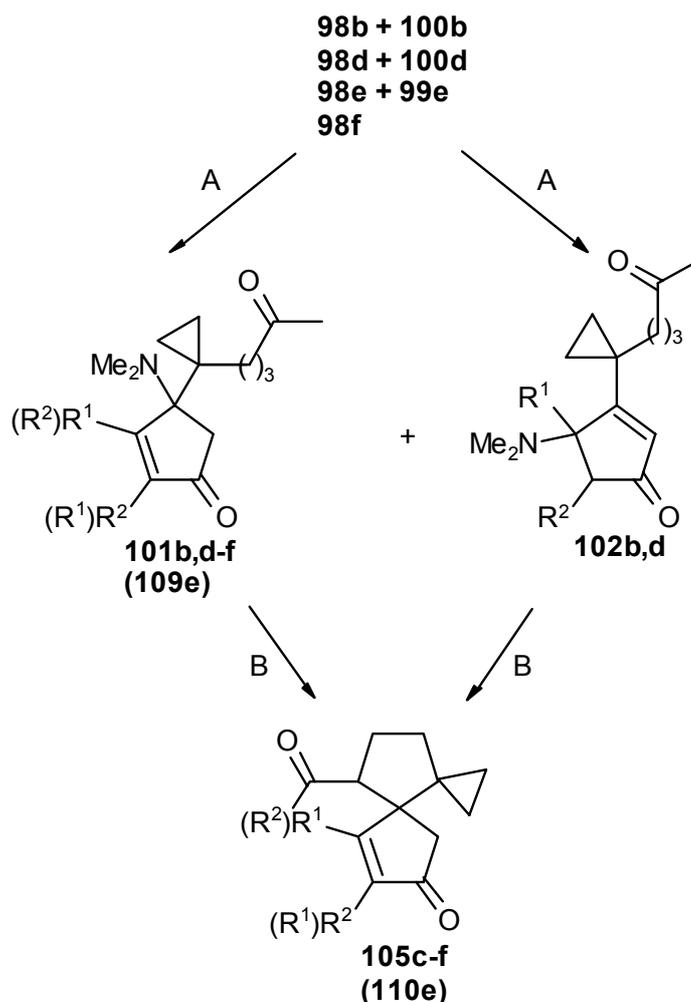
Die Bildung des Triquinans **103** ist eine Kaskadencyclisierung, die als eine Eintopf-Robinson-Anellierung betrachtet werden kann. Denn diese schon seit über hundert Jahren bekannte Reaktion ist auch eine Folge von Michael-Addition und Aldolkondensation^[96]

Die Robinson-Anellierung wird oft in der Naturstoff-Synthese, insbesondere zum Aufbau des Steroid-Gerüsts benutzt. Bemerkenswert ist, dass eine Aldolreaktion zwischen zwei Ketonen eigentlich nicht so oft vorkommt, außer wenn ein intermolekularer Ringschluss zum Fünf- bzw. Sechsring stattfindet. Begünstigt durch den sehr kleinen Entropieunterschied ist die intermolekulare Aldolreaktion öfter als Anellierungsreaktion anzutreffen, wie z. B. in der Totalsynthese des angularen Triquinans Senoxyden von Paquette et al., bei der der dritte Ring in einer Aldolreaktion geschlossen wird.^[97]

2.3 Bildung von Spiro[4.4]nonenonen

Wie schon erwähnt, wurde bei kürzerer Reaktionszeit der Basen-katalysierten Cyclisierungsreaktion der Mischung aus den Cyclopentenonen **101b** und **102b** das Spiro[4.4]nonenon **105b** isoliert. Setzte man die aus dem Komplex **69e** und Cyclopropyl-, Isopropyl- bzw. Diphenylacetylen synthetisierten Cyclopentenonen **101d-f** und **102b** mit ethanolischer KOH-Lösung bei 80 °C um, wurde das Spiro[4.4]nonenon als Endprodukt isoliert (Schema 30).

Die Palette an Cyclopentadienderivaten ist für diese Alkine noch vielfältiger (Schema 25). Aus dem Isopropylacetylen konnten Produkte vom Typ **A** (**98d**) und **C** (**100d**) isoliert werden, während mit Cyclopropylacetylen neben dem Hauptprodukt vom Typ **A** (**98e**) noch weitere Produkte vom Typ **B** (**99e**) isoliert wurden. In beiden Fällen war es nicht möglich, die beiden Regioisomere zu trennen. Diphenylacetylen cocyclisiert mit dem Komplex **69e** regioselektiv und liefert nur den Produkttyp **A** (**98f**). Die Entschützung unter sauren Bedingungen ergab Cyclopentenone vom Typ **101**, **102**. Die Produkte **101d** und **102d** wurden als Gemisch weiterverwendet und ergaben das Spiro[4.4]nonenon **105d**. Bei diesem Produkt wurde versucht, durch einen größeren Überschuss an NaH (10 und 15 Äquivalente) oder längere Reaktionszeit (12 h), das entstandene Spiro[4.4]nonenon **105d** in das entsprechende Triquinan zu überführen, aber in allen Fällen wurde nur das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.



R ¹	R ²	Cyclopentenon (%)			Zeit [h]	Spiro[4.4]nonenon (%) Base	
		109	101	102		NaH	NaOH
c	Et	–	90 (1.6 : 1) ^a	–	4	–	40 ^b
d	<i>i</i> Pr	–	82 (1.8 : 1) ^a	–	0.5	90 (32) ^c	27
e	<i>c</i> Pr	36	52	–	0.2	37, 96 ^d	48, 24 ^c
f	Ph	–	81	–	3	54 (20) ^c	52

Schema 30. Variante A: 3 Äquiv. NaH, 60 °C oder 30 Äquiv. NaOH, 80 °C, Zeit (h), Ethanol.

Variante B: 4 Äquiv. 1M HCl, Et₂O / EtOH (4 : 1), 1.5 h (bei **98f** 12 h).

^aNeben dem Spiro[4.4]nonenon**102a** wurden noch 20 % von **103c** isoliert.

^bDas Gemisch ließ sich säulenchromatographisch nicht trennen.

^cGesamtausbeute an Spiro[4.4]nonenon aus Komplex **63e** in Klammern.

^dNur die Regioisomere **101e** und **109e** sind für die Cyclisierung eingesetzt worden.

Möglicherweise ist die Isopropylgruppe in **105d** sterisch zu stark abgeschirmt, als dass sich das α -Proton abstrahieren lässt. Die Regioisomere **101e** und **109e** ließen sich chromatographisch trennen und einzeln mit Base behandeln. Dabei ergab nur das

Caclopentenon **101e** das entsprechende Spiro[4.4]nonenone **105e** in guten Ausbeuten (Schema 29). Dieses Produkt **105e** wurde als farbloses Feststoff nach der Chromatographie isoliert und er ließ sich aus einem Gemisch aus Diethylether und Pentan (1 : 2) umkristalisieren. Durch langsames Eindampfen der Lösung bei 4 °C wurden Einkristalle erhalten, an denen die Struktur mit Hilfe einer Röntgen-Strukturanalyse eindeutig bestimmt werden konnte (Abbildung 6).

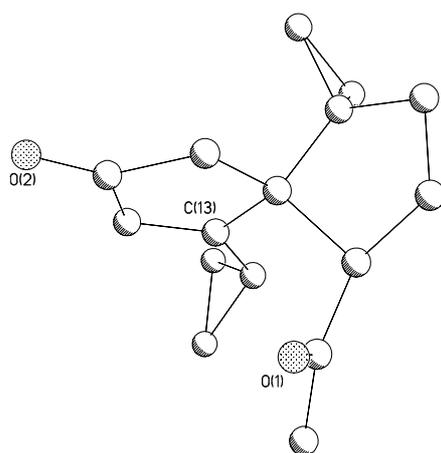


Abbildung 6. Die Struktur des Spiroprodukts **105e** im Kristall.

Für die intermolekularen Michael-Additionen erwies sich NaH als besser geeignete Base. Verglichen mit den in ethanolischer NaOH-Lösung geführten Cyclisierungen stieg die Ausbeute um 250%. Allerdings wurde beim Cyclopentenon **101f** durch die Anwendung von NaH als Base die Ausbeute nicht deutlich verbessert.

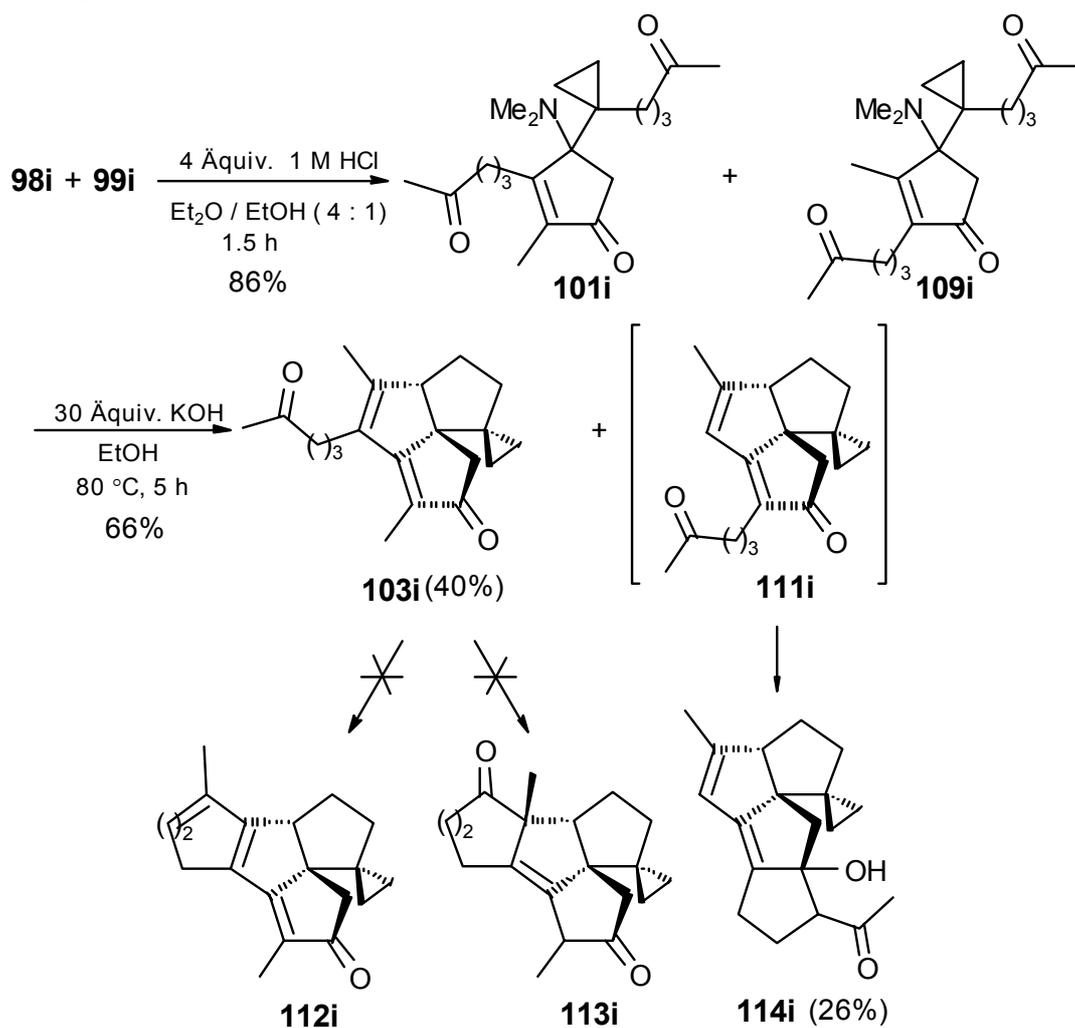
2.4 Versuch einer Tricyclisierungs-Kasadenreaktion

Um das präparative Potential der [3 + 2]-Cocyclisierung der (3-Dialkylaminopropenyliden)chrom-Komplexe mit Alkinen weiter auszuloten, wurde durch Verwendung von 6-Oktin-2-on Cocyclisierung mit dem Komplex **69e** eine neue Carbonylfunktion in das intermediär gebildete Cyclopentenon eingeführt. Die bei der anschließenden Behandlung mit Base gebildeten Triquinane vom Typ **103** bieten sich als 2,4-Dienone sowohl für weitere Michael- als auch Aldolreaktionen an. Das 6-Octin-2-on war aus dem schon verfügbaren Bromid (siehe Schema 23) und Propin leicht zu synthetisieren.

Die Cocyclisierung mit dem Komplex **69e** verlief mit sehr geringen Ausbeuten. Die Reaktion wurde aber nur zweimal mit geringem Überschuss an dem Alkin durchgeführt, deshalb stehen die Möglichkeiten für eine weitere Optimierung offen.

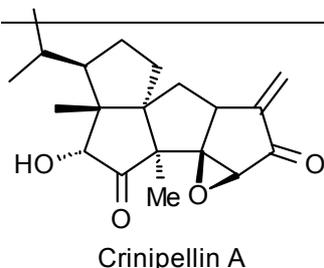
Die erhaltenen Cyclopentadiene **98i** und **99i** (Schema 31) vom Typ **A** und **B** wurden nach dem üblichen Verfahren hydrolysiert. Die Cyclisierung der gebildeten Cyclopentenone **101i** und **109i** in ethanolischer KOH ergab eine Mischung aus den Triquinanen **103i** und **113i** mit einer Gesamtausbeute von 66%.

Das gewählte Model war ungeeignet für weitere Cyclisierung des Triquinans **103i** weil Bildung eines Siebenringes sowohl kinetisch als auch thermodynamisch unfavorisiert ist. Hätten wir aber ein 6-Hexin-2-on für die Cocyclisierung mit dem Komplexen genutzt wäre es möglich beim Triquinan **103i** die dritte Annelierungsreaktion zu erwarten. In einer Michael-Addition ähnlich wie in Spiro[4.4]nonenon **106** (s. auch Schema 28) könnte das Tertacyclus **112i** gebildet werden. Käme es aber zu einer Aldolreaktion wie beim Spiro[4.4]nonenon **108**, würde ein Diketon **113i** isoliert. Solche verzweigten Tetraquinan-Skelette wären allerdings nicht von größerer Bedeutung gewesen, weil die noch nicht in natürlich vorkommenden Systemen gefunden wurden.



Schema 31. Mögliche Tetracyclisierungsprodukte aus den Cyclopentenonen **101i** und **109i**.

Auch bei dem zu **103i** regioisomeren Triquinan **111i** wäre eine intramolekulare über das kinetisch favorisierte Enolat nicht zu erwarten, weil die Bildung eines ein Siebenrings kinetisch benachteiligt ist. Eine vierte Cyclisierung dieses Typs wäre in dem Triquinan vom Typ **111i** eher möglich für den Fall wenn ein 6-Hexin-2-on für die Cocyclisierung mit dem Komplexen genutzt wäre, weil dann ein Fünfring entstehen würde. Immerhin bildete sich in einer intermolekularen Aldolreaktion des thermodynamisch favorisierten Aldols ein vierter Fünfring, und es entstand das nicht uninteressante Tetraquinon **113i** in einer isolierten



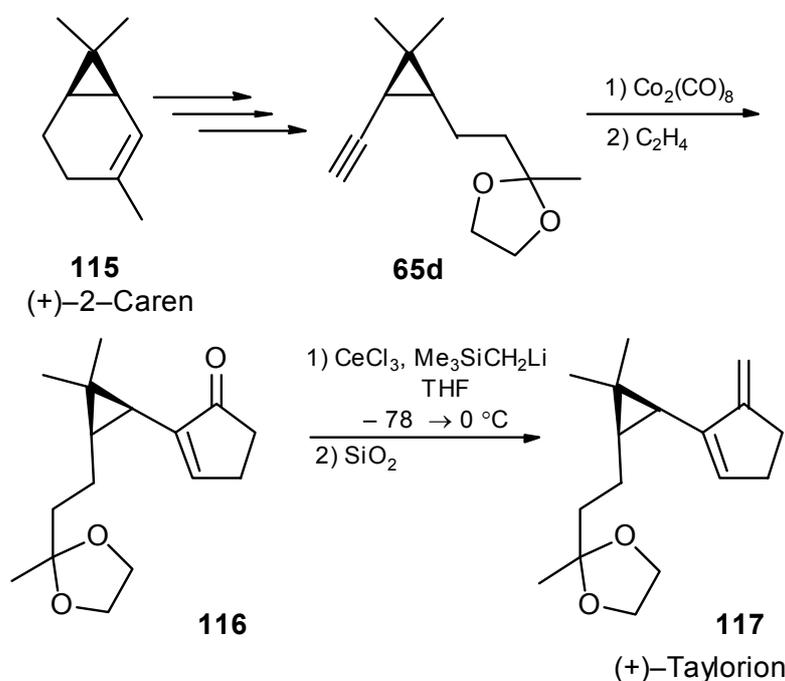
Ausbeute von 26%. Naturprodukte mit einem solchen Gerüst sind seit 1985 bekannt.^[98] Die Diterpenoide wie Crinipellin A, welche ein solches Tetracyclo[6.6.0.0.^{1,11}.0^{3,7}]tetradecan-Skelett haben weisen eine antibiotische Aktivität auf.

Dieser Zugang zu Tetraquin-Gerüsten mit einer Gesamtausbeute von 9% (bezogen auf den eingesetzten α,β -ungesättigten Carbenchrom-Komplex) demonstriert allenfalls das weitere Potential der hochfunktionalisierten Cyclopentenonen und bietet sich somit für weitere Untersuchungen an, hat aber als solcher kaum eine präparative Bedeutung.

3 Versuche zur Darstellung des Naturstoffs (+)-Taylorion

3.1 Synthetische Planungen und Vorüberlegungen

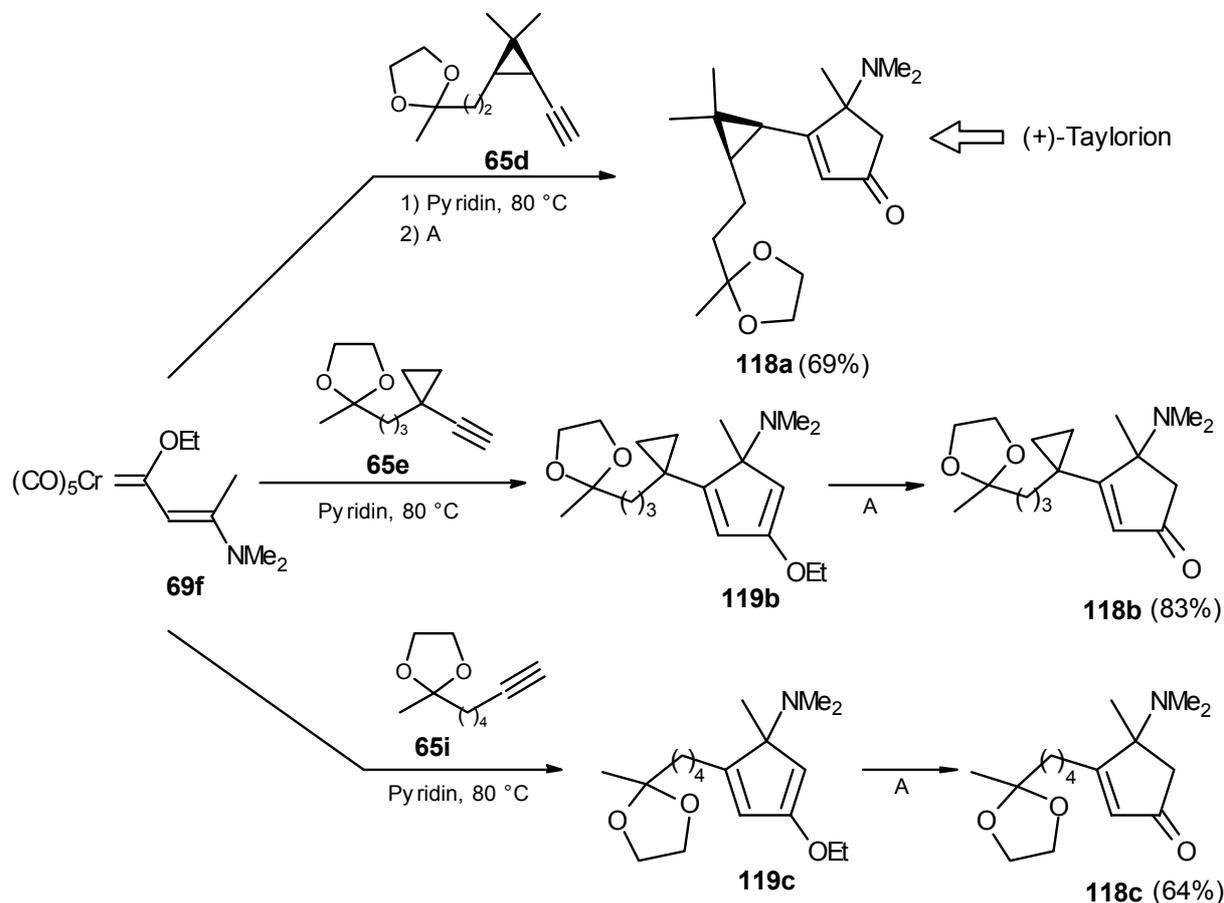
Das Sesquiterpen (+)-Taylorion (**117**) wurde von Hayashi et al. aus den Stämmen *Mylia taylorii* isoliert und charakterisiert.^[99] Eine neuere Totalsynthese dieses Naturstoffs wurde von Kerr et al. berichtet.^[100] Als Schlüsselschritt fand eine Pauson-Khand-Reaktion Anwendung, in der das aus (+)-Caren (**115**) zugängliche Alkin **65d** eingesetzt wurde. Die formale [2 + 2 + 1]-Cycloaddition ergab das Cyclopentenon **116**, das in einer modifizierten Peterson Olefinierungsreaktion direkt in das gewünschte Dien **117** überführt werden konnte (Schema 32).



Schema 32. Synthese des Taylorions nach Kerr et al.^[100]

Dieser rein thermisch initiierte Octacarbonyldicobalt-vermittelte [2 + 2 + 1]-Cocyclisierung mit Ethylen hat den Nachteil, dass man sie in speziellen Autoklaven durchführen muss.

Dieser Umstand konnte mittlerweile durch die Anwendung einer durch ein Amin-N-Oxid initiierten Methode umgangen werden.^[101] Trotzdem war es versuchenswert, bei der Totalsynthese des Taylorions die [3 + 2]-Cocyclisierung von Alkinen mit einem α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplex anzuwenden, da sich damit schlüssen ließe (Schema 32).^[68]



Schema 33. A: Filtration über Kieselgel.

Nachdem die Methode von Kerr et al. zur Synthese des Alkins **69d** von Schirmer verbessert wurde, war es möglich, größere Mengen des Cyclopentenons **118a** herzustellen.^[68]

Das (+)-Taylorion (**117**) sollte sich auf zwei Arten aus **118a** gewinnen lassen: entweder wird zunächst die Aminogruppe durch Hofmann-Eliminierung entfernt und dann die Ketofunktion reaktiv entfernen oder umgekehrt. Dabei könnte die α,β -ungesättigte Ketofunktion durch Anwendung der Luche-Reduktion unter Bildung des Allylalkohols und nachfolgende radikalische Deoxygenierung entfernt werden.^[102]

Neben dem direkten Vorläufer **118a** wurden noch zwei weitere 4-Amino-2-cyclopentenone **118b** und **118c** synthetisiert, die sich nach dem gleichen Verfahren in Taylorion-Analoga transformieren lassen sollten (Schema 33).

Wie Schirmer zeigte, verhalten sich diese hochsubstituierten Cyclopentene abhängig von den Alkylsubstituenten in den Positionen 2, 3 bzw. 4 unter gleichen Hofmann-Eliminierungsbedingungen ganz unterschiedlich.^[68] Dementsprechend wurde erwartet, dass die

strukturverwandten Vorläufer **118b** und **118c** zu Taylorion-Analoga im Vergleich zu **118a** auf dem Wege zum Taylorion selbst gut transformierbar sein sollten.

3.2 Versuche zur Deoxygenierung der Ketofunktion in Cyclopentenon des Typs **118**

Wie bereits erwähnt, sollte im ersten Schritt eine Luche-Reduktion unter Aktivierung in Ketofunktion des Cyclopentenons mit CeCl_3 selektiv zu dem korrespondierenden Allylalkohol durchgeführt werden. Hierbei wird durch die Anlagerung der Lewis-sauren CeCl_3 am Carbonylsauerstoffatom, das Carbonyl-C-Atom wesentlich elektrophiler und die 1,2-Addition gegenüber der 1,4-Addition begünstigt.^[103]

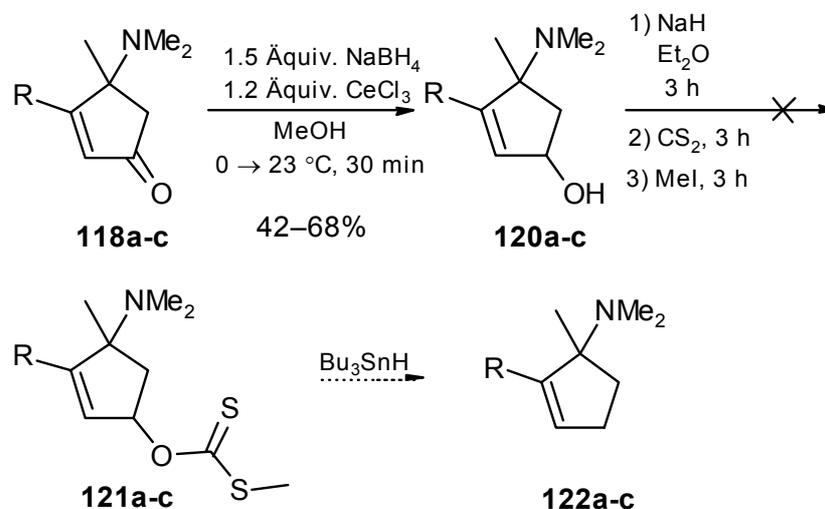
Die Luche-Methode wurde vielfach in dia- und enantioselektiven Synthesen von Naturstoffen und anderen Produkten erfolgreich angewendet. Dabei wurden die von Luche urspurbeschriebenen Reaktionsbedingungen nötigenfalls entsprechend den jeweiligen Gegebenheiten angepasst.^[104] Auch beim Cyclopentenon **118** ergab die Standardmethode eine Mischung von mehreren Produkten (laut Dünnschichtchromatographie und Färbung mit Anisaldehyd wahrscheinlich Alkohole), deshalb wurden zur die Reduktion des Ketons **118** verschiedene Varianten getestet. Aber auch bei kürzerer Reaktionszeit und niedrigeren Temperaturen waren Produkte ohne Amino- oder Acetylfunktion zu finden. Es wurde vermutet, dass es in Anwesenheit von Kristallwasser aus dem CeCl_3 zur Hydrolyse der Zwischenprodukte und somit zu Nebenreaktionen kommen könnte. Tatsächlich lieferte die Verwendung von wasserfreiem CeCl_3 und wasserfreiem Lösungsmittel bessere Ergebnisse (Schema 34). Für eine Methode jedoch, die in den meisten Fällen fast quantitative Ausbeuten liefert, ist die bei den Alkoholen **120** erzielte Ausbeute von 42-68 % nicht befriedigend. Vielleicht liegt das daran, dass sich die Da jedoch alle Versuche zur Deoxygenierung der erhaltenen Alkohole fehlschlagen (siehe unten), war es auch nicht mehr nötig, die Reduktion der Ketone **118** zu optimieren.

3.2.1 Versuch der Anwendung der Barton-McCombie-Methode

Zuerst wurde die Deoxygenierung der Ketone **118** mittels einer Variante der Barton-McCombie-Reaktion versucht. Unter dieser Methode versteht man eine radikalische Reduktion eines O-Alkylthiocarbonyl-Derivats, z. B. Thiocarbonat, Thiobenzoat oder Dithiocarbonat.^[105] Deshalb wurde zunächst versucht, die Allylalkohole **120** in entsprechende Xanthogenate **121** zu überführen, die dann mit Tributylstannan in die Cyclopentene **122** transformiert werden sollten (Schema 34). S-Methylxanthogenate, die auch wichtige Intermediate der Tschugaew-Reaktion sind, können in Eintopfverfahren hergestellt werden.^[106]

Hierbei muss zuerst der Allylalkohol in das Alkoxid und dann nach Zugabe von CS_2 in das Xanthogenation überführt werden, das anschließend mit Methyljodid zum S-Methylxanthogenat metyliert wird. Für die Alkoxid-Bildung wurden Natriumhydrid und

DBU als Basen eingesetzt, aber in beiden Fällen wurde eine Mischung mehrerer Produkte erhalten, die nicht identifiziert werden konnten (Schema 34).



Schema 34. Versuch zur Deoxygenierung der Allylalkohole **120** nach dem Barton-McCombie-Verfahren (Substituenten R entsprechend Schema 33).

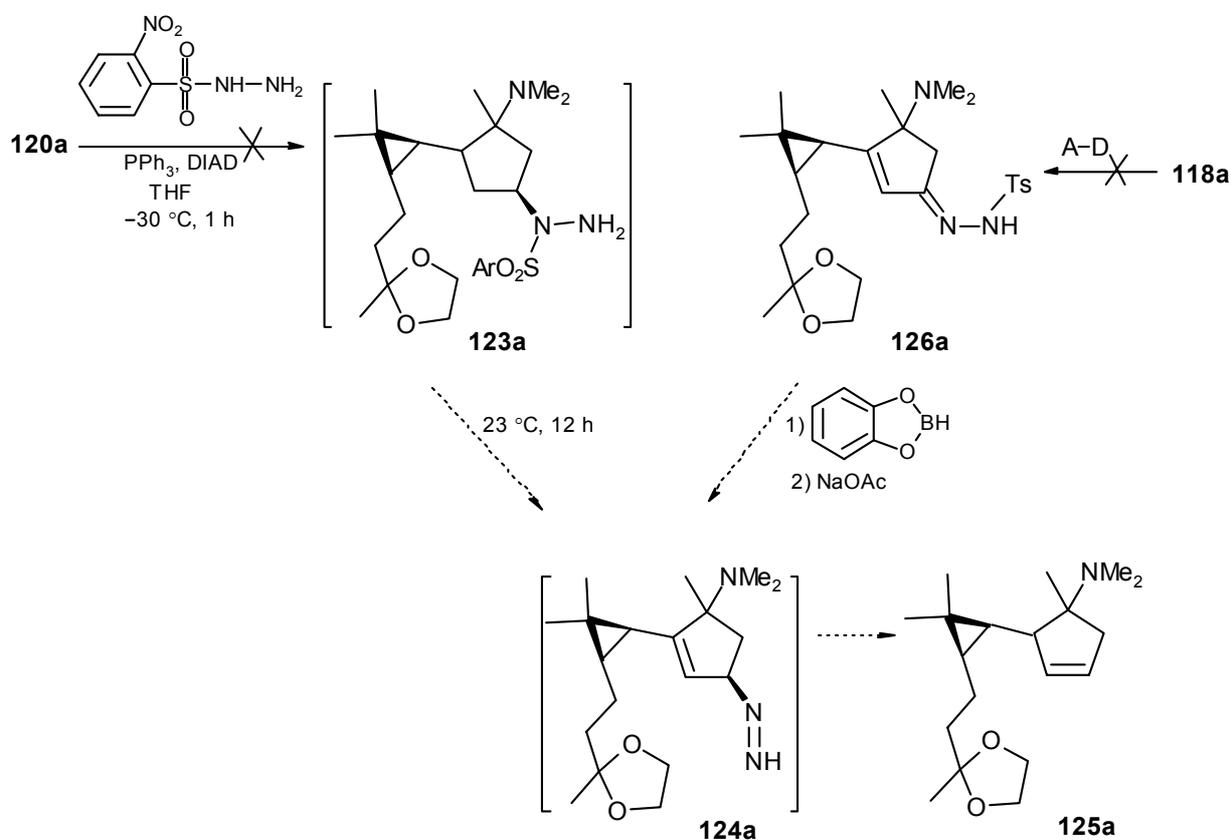
Eigentlich ist bekannt, dass O-(2-Alkenyl)-S-Methyldithiocarbonate unter thermischen Bedingungen einer [3,3]-sigmatropen Umlagerung unterliegen und Allylsulfide liefern, was eine mögliche Erklärung für den Misserfolg sein kann.^[107] Lee et al. entwickelten eine Phasen-Transfer-katalysierte Synthese, die keine hohen Temperaturen erfordert und erfolgreich bei sekundären Alkoholen angewendet wurde.^[108] Diese und auch andere Methoden, wie z. B. die Deoxygenierung über ein Benzoat, die für Allylalkohole geeignet ist,^[109] wurden nicht ausprobiert. Denn es wurde befürchtet, dass bei der radikalischen Reduktion der dreigliedrige Ring geöffnet werden könnte.^[110]

3.2.2 Versuch zur Deoxygenierung über Hydrazin- bzw. Hydrazon-Derivate

Auf der Suche nach einer Methode, bei der Intermediate durchlaufen werden, in denen der Dreiring geöffnet werden könnte stieß man auf eine Variante der Wolff-Kishner-Reduktion. Der Nachteil dieser Methode ist, dass im zweiten Schritt eine Wanderung der Doppelbindung stattfindet. Dies stellt aber auf dem Weg zum Taylorion nicht unbedingt ein Hindernis dar, da die Doppelbindung nach der Hofmann-Eliminierung eventuell wieder in die konjugierte Stellung zurückverschoben werden kann.

Das aus dem Keton **118a** gewinnend Tosylhydrazon **126a** sollte mit Catecholboran reduziert werden. Das dabei entstehende Boran-Derivat könnte dann mit Natriumacetat zum hoch instabilen Diazen-Zwischenprodukt **124a** zersetzt werden, welches unter 1,5-sigmatropen Umlagerung und intramolekularem Hydrid-Transfer das Produkt **125a** liefern sollte.^[111] Die Anwendbarkeit dieser Methode bei hochsubstituierten cyclischen Systemen ist z. B. bei der Totalsynthese des marinen Diterpens (+)-Pachydietylol von Green et al. bewiesen worden.^[112] Aber in vorliegenden Fällen erwiesen sich schon die ersten Schritte als problematisch. Die

Methode zur Bildung von Tosylhydrazonen von Hutchins et al.^[111a] wurde mehrfach, blieb aber ohne Erfolg. In allen Fällen wurden die Ketone teilweise bis vollständig zurückisoliert (Schema 35).



Schema 35. Versuche zur reduktiven Deoxygenierung von α,β -ungesättigten Ketonen über Hydrazone bzw. reduktive Überführung in Allylalkohole via Hydrazin Derivate.

A: 1.2 Äquiv. TsNHNH₂, EtOH, 76 °C, 3 h.

B: 2 Äquiv. TsNHNH₂, 0.1 mol% *p*TsOH, MeOH, 80 °C, 8 h.

C: 3 Äquiv. TsNHNH₂, CH₂Cl₂ / MeOH (2 : 1), 65 °C, 24 h.

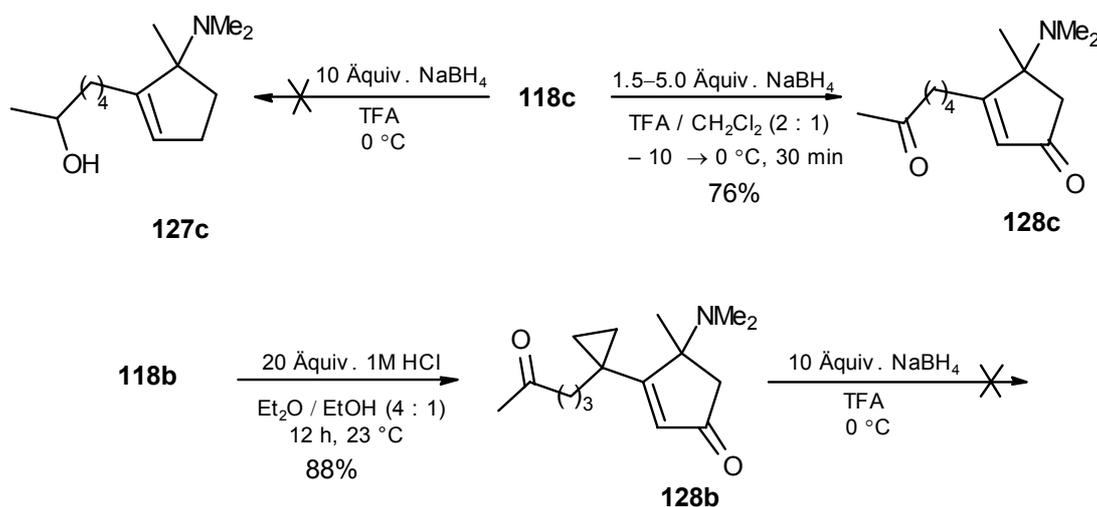
D: 1.2 Äquiv. TsNHNH₂, MeOH, 80 °C, 12 h.

Des Weiteren wurde das von Myers und Zheng entwickelte Verfahren zur reduktiven 1,3-Transposition von Allylalkoholen getestet. Diese Methode hat sich bereits gegenüber vielen funktionellen Gruppen als tolerant erwiesen.^[113] In der Annahme, dass die 4-Dimethylaminofunktion der Cyclopentenprodukte **118** bzw. **120** die Reaktivität stark beeinflusst und die ausprobierten Methoden erfolglos macht, sollte diese Methode die Lösung bringen. Der Allylalkohol **120a** sollte nach Behandlung mit *o*-Nitrosobenzosulfonylhydrazin (NBSH) das *N*-Allyl-Sulfonhydrazin **123a** ergeben, welches beim Aufwärmen das schon erwähnte Diazen **124a** ergäbe. Leider waren auch die hierzu durchgeführten Versuche mit Tetrahydrofuran und mit *N*-Dimethylmorpholin als Lösungsmittel nicht erfolgreich (Schema 35).

3.2.3 Versuch zur Anwendung der Gribble-Reduktion

Schließlich wurde noch die Reduktion mit Natriumborhydrid im sauren Medium ausprobiert. Bei vielen Totalsynthesen von Naturprodukten ist die reduktive Entfernung, dass einer Ketofunktion erforderlich. Winterfeldt berichtete, dass die von Gribble beschriebene Deoxygenierung von Benzylalkoholen in Trifluoressigsäure als Lösungsmittel^[114] auch direkt an Ketonen anwendbar ist. Wendet man dieses Verfahren an einem System wie dem Hajos-Wiechert Keton an, wird die konjugierte Ketofunktion deoxygeniert und die nicht konjugierte Ketofunktion zur Alkoholfunktion reduziert, die dann je nach Bedarf durch eine Swern-Oxidation zurückoxidiert werden kann.^[115]

Beim vorliegenden Cyclopeptonen **118c** war bei dieser Reduktion ein 5-Amino-1-(5'-hydroxyhexyl)-5-methylcyclopenten **127c** zu erwarten, weil in saurem Medium eine Deacetalisierung eintreten dürfte. Abhängig von der Reihenfolge, in der die Substrate und Reagenzien zugegeben wurden, und abhängig von der Menge des Reduktionsmittels wurden unterschiedliche Ergebnisse beobachtet.



Schema 36. Versuche zur vollständigen Reduktion der Ketofunktion in de Cyclopeptonen **118** nach der Gribble Methode.

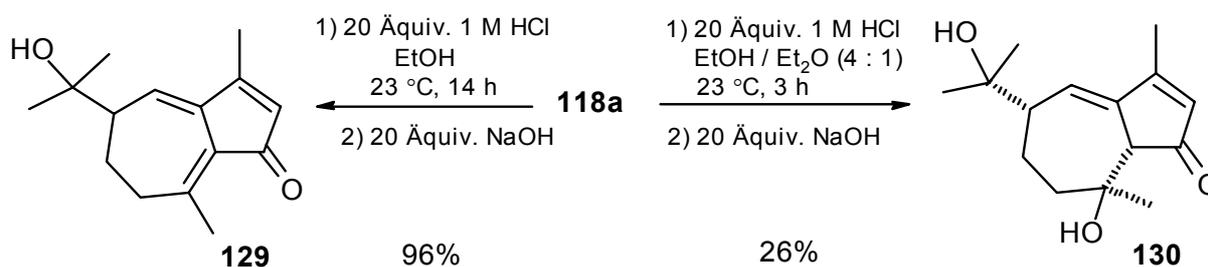
Wenn man eine Lösung des Cyclopeptonens **118c** in Dichlormethan bei -5°C zu einer Lösung von Natriumborhydrid in Trifluoressigsäure gab und 30 min rührte, ließ sich nur das Deacetalisierungsprodukt **128c** isolieren (Schema 36). Nach Verschärfung der Reaktionsbedingungen durch Verwendung einer größeren Menge an Natriumborhydrid und schrittweise Zugabe des Ketons zu einer Lösung aus Natriumborhydrid in Trifluoressigsäure wurde eine Mischung aus verschiedenen Alkoholen isoliert (laut Dünnschichtchromatographie und Färbung mit Anisaldehyd), die leider nicht identifiziert werden können (Schema 36).

Da bei den in der Literatur beschriebenen Methoden die nichtkonjugierten Ketofunktionen nicht geschützt waren, wurde ein Diketon **128b** durch die übliche Entschützung erzeugt und

in die Reduktion eingesetzt. Dabei wurde eine Mischung aus mehreren Alkoholen isoliert, die allerdings nicht identifiziert werden konnten.

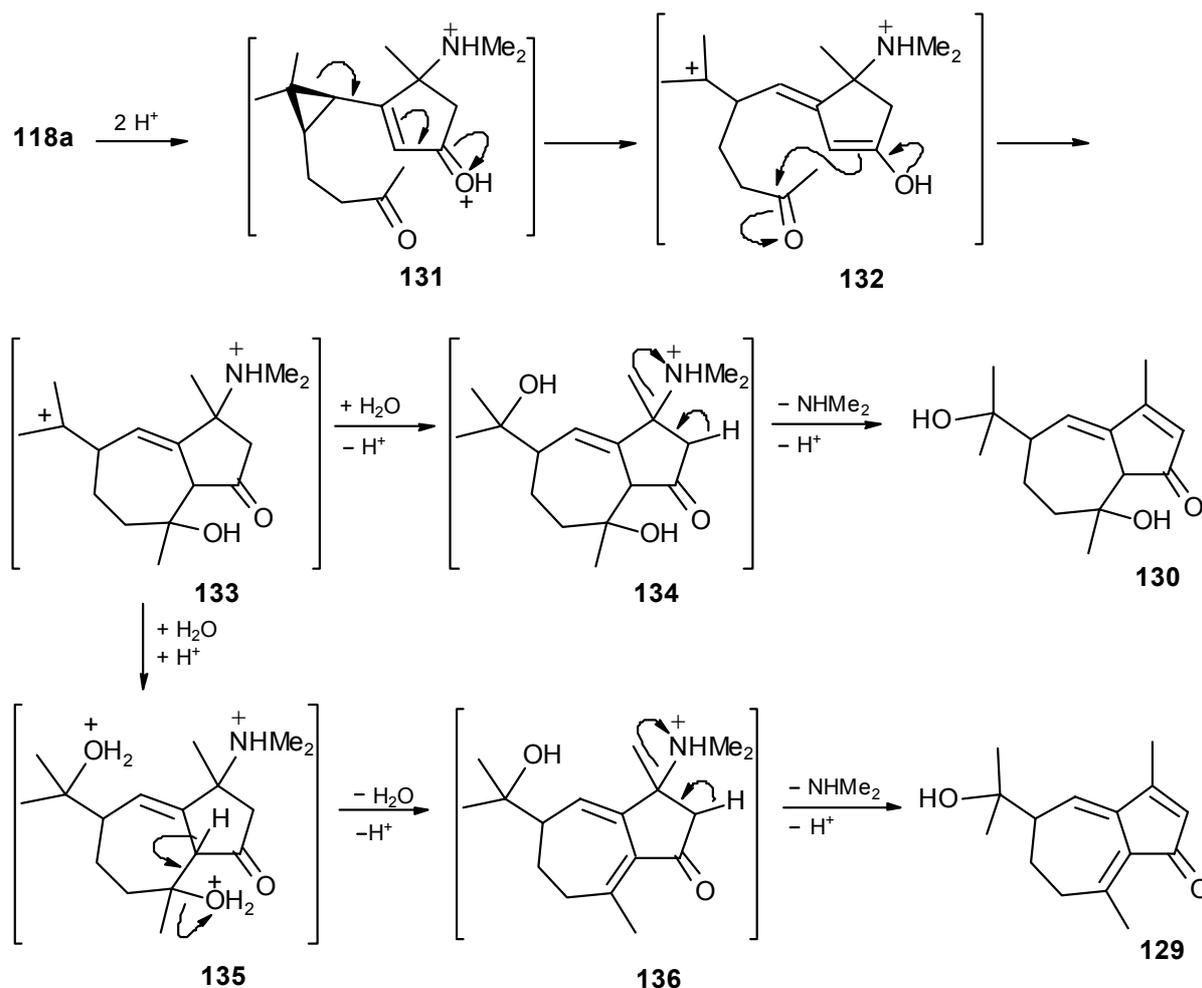
3.3 Synthese neuer Guajan Derivate – direkte Vorläufer für Parischin B

Eine weitere Idee war, die Gribble-Reduktion an deacetalisierten direkten Vorläufern des Taylorions **118a** durchzuführen. Dabei ist bekannt, dass die Hydrolyse des Acetals an diesem System Schwierigkeiten bereitet. Wie weiter oben (s. Kapitel 2.2.1) beschrieben war die unerwünschte Öffnung des Dreirings bei Cyclopentenonen vom Typ **84** unter sauren Bedingungen war schwer zu vermeiden. Der Versuch, die Acetalfunktion des Cyclopentenons **118a** in Benzol mit einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure zu entfernen, verlief unter Ausbildung eines tertiären Carbokations, welches, wie bereits erwähnt, zu einem Dihydropuran-Derivat cyclisierte.^[68] Die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Entschützung der Acetalfunktion lieferte auch nicht das gewünschte Diketon, sondern ein Gemisch aus drei Produkten, die nach dünnschichtchromatographischer Analyse wesentlich polarer als das erwartete Produkt waren (Schema 37). Das Hauptprodukt wurde isoliert, und durch sehr langsames Eindampfen einer Lösung in Et₂O / Pentan (2 : 1) bei 4 °C wurden seine Kristalle davon gewonnen. Anhand der ¹H- und ¹³C-NMR-Experimente war abzuleiten, dass die Aminofunktion eliminiert (kein Singulett bei 2.14 ppm), der Dreiring geöffnet war (keine CH Gruppe bei 27.4 und 37.2 ppm) und dass wahrscheinlich die Ketofunktion der Seitenkette reagiert hatte (nur ein Signal im ¹³C-NMR-Spektrum im Bereich nahe 200 ppm). Es wurde die Bildung eines Bicyclo[5.3.0]decan-Derivats vermutet, und die Röntgen-Strukturanalyse bewies die Struktur **130** endgültig (Abbildung 7). Das substituierte Bicyclo[5.3.0]decadienon **130** trat hier unerwartet auf. Es ist ähnlich dem bicyclischen Produkt **86**, welches in der Aldolcyclisierung der Produkttypen **82** bzw. **83** erwartet wurde (siehe Schema 20, Kapitel 2.1).



Schema 37. Synthese neuer Guajatrien- und Guajadien- Derivate.

Ließ man die ethanolische Lösung des Cyclopentanons **118a** unter sauren Bedingungen länger rühren, war nach der basischen Aufarbeitung nur ein Produkt zu isolieren, und zwar ein 2-Oxo-1(10),3,5-guajatrien-11-ol **129** in 96% Ausbeute(Schema 37).



Schema 38. Überlegungen zum Mechanismus der Bildung des Guajadiens **130** und Gujatriens **129**.

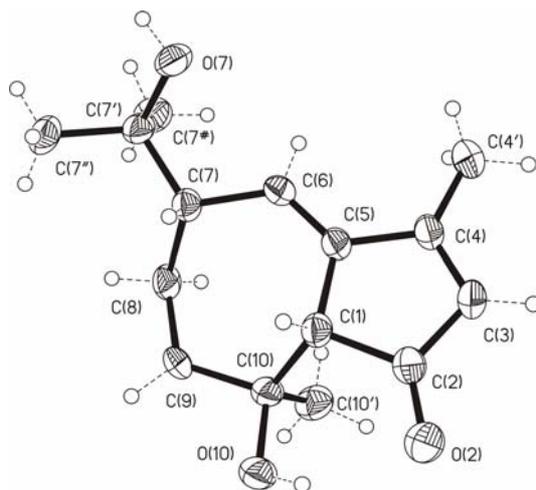
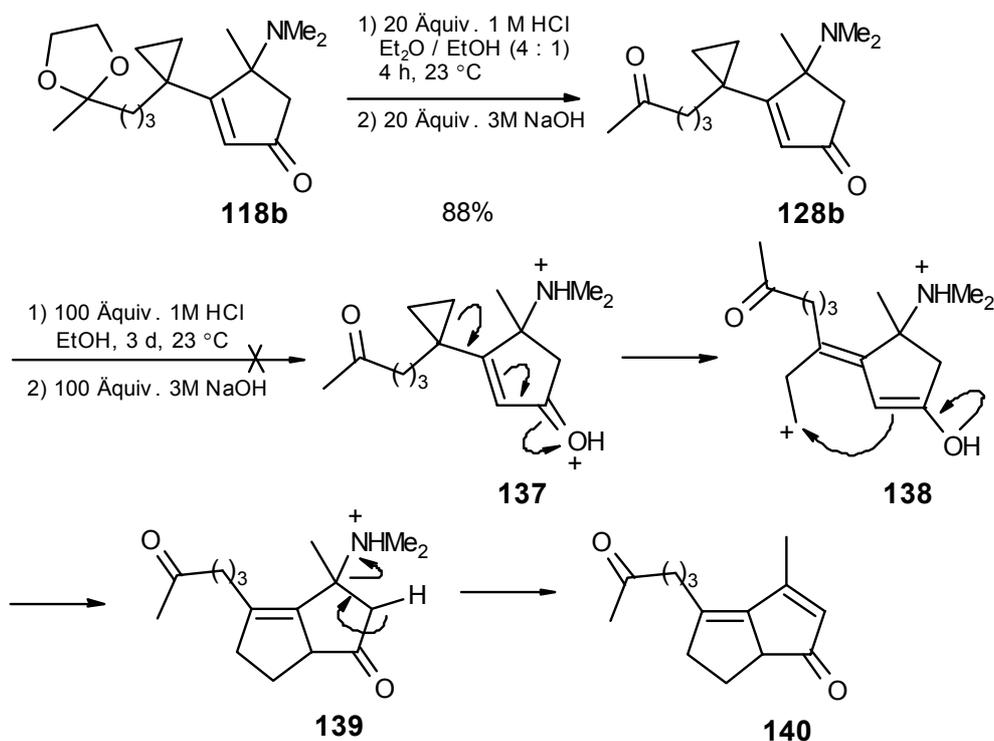


Abbildung 7. Die Struktur des Guajadien-Derivats **130** im Kristall.

Von vornherein wurde angenommen, dass die Dimethylaminofunktion erst bei der Basenbehandlung eliminiert wurde (Schema 38). Unter den zunächst stark sauren Bedingungen wird die Dimethylaminogruppe sicherlich protoniert sowohl als Carbonylgruppe im Fünfring. Dies startet in **131** eine Kaskade, bei der beginnend der

Dreiring geöffnet wird. Im gebildetem Intermediär **132** greift das Enol an der zweiten Carbonylgruppe was ergibt das tertiäre Alkohol **133**. Längere Behandlung mit Saure (s. Schema 37) lässt die Zeit sowohl für Wasseranlagerung an das tertiäre Carbocation als auch für sauerkatalysierte Dehydratisierung in Siebenring des Bicyclo[5.3.0]decadienons **135**, das nach Basenbehandlung der Eliminierung von Dimethylamin unterliegt und über **136** das Gujatrien **129** liefert. Bei früherer basischer Aufarbeitung der Reaktionsmischung findet keine Wassereliminierung im tertiären Alkohol **133** statt, sondern nur die Hydroxylierung des Carbokationes und Eliminierung von Dimethylamin, das über **134** das Gujadien **129** liefert. Um festzustellen, ob die Dreiringöffnung der Schlüsselschritt dieser Anellierungssequenz ist, wurde das Verhalten des Cyclopentadienons **118b** gegenüber Salzsäure getestet. Die Behandlung von **118b** 20 Äquivalenten 1 N HCl führte lediglich unter Acetalspaltung zum Diketon **128b** (Schema 39). Auch eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 3 d bei Erhöhung des Salzsäureüberschusses auf 100 Äquivalenten verursachte keine weiteren Veränderungen (Schema 38).



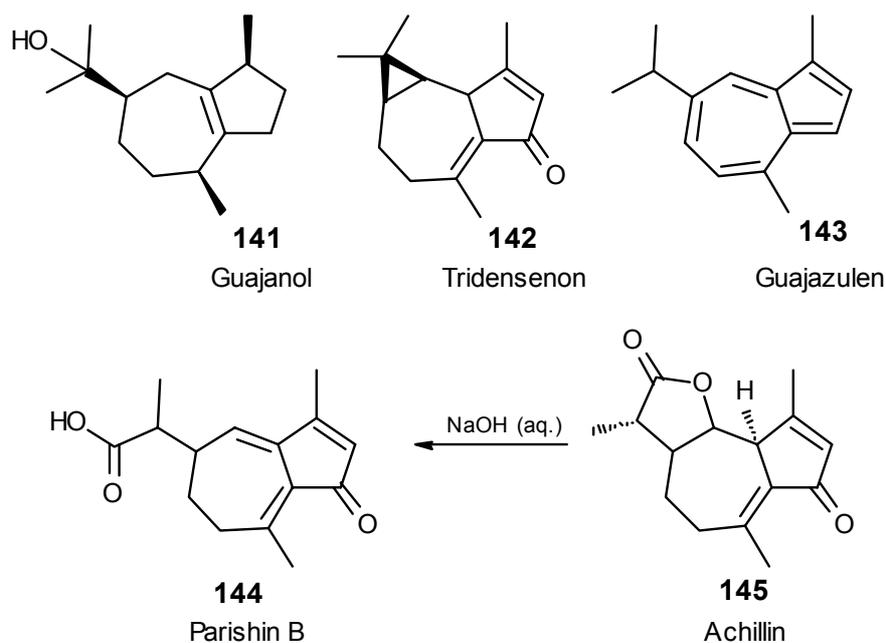
Schema 39. Reaktionsverhalten des Ketons **118b** in Gegenwart starker Säuren.

Möglicherweise erfordert die erwartete Transformation unter Dreiringöffnung und Eliminierung von Dimethylamin über die Zwischenstufen **138** und **139** zum Bicyclo[3.3.0]octadien-Derivat **140** drastischere Bedingungen, die aber nicht ausprobiert wurden.

Um herauszufinden, ob die Eliminierung von Dimethylamin bei Bildung von Guajan-Analogs **129** und **130** tatsächlich erst bei der Basenbehandlung stattfindet, wurde die Reaktionsmischung ohne Neutralisation mit einer Base aufgearbeitet. Hierbei wurde eine

Mischung von wahrscheinlich zwei Doppelbindungsisomeren isoliert, die säulenchromatographisch nicht getrennt werden konnten. Anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten konnte aber festgestellt werden, dass die Produkte keine Dimethylamino- und cyclopropylgruppe mehr enthielten. Es wäre von Bedeutung die Strukturen von diesen Produkten zu entschlüsseln, um über weiteren möglichen Transformationen an Cyclopentenonen **118** überlegen zu können. Fände die Eliminierung von Dimethylamin unter sauren Bedingungen statt, hätte man nach anderen Bildungsmechanismen für Bicyclen **129** und **130** suchen müssen.

Guajane und Guajanolide sind eine größere und sehr wichtige Untergruppe bicyclischer Sesquiterpene. Der Hauptvertreter dieser Gruppe, Guajanol (**141**), ist im Öl des Guajakholzes enthalten, aber auch in den Ölen anderer Pflanzen, wie *Eucalyptus maculate*, *Magnoliace* oder *Bulensia serimenti*. Das Acetat und andere einfache Ester haben von **141** finden in der Parfümindustrie Anwendung.^[116] Zu dieser Gruppe gehört auch das entsprechend trisubstituierte Azulen das sogenannte Guajazulen (**143**), welches in Kamillen-Extrakt zu finden ist und als milderer Anriinfektikum angewendet wird.



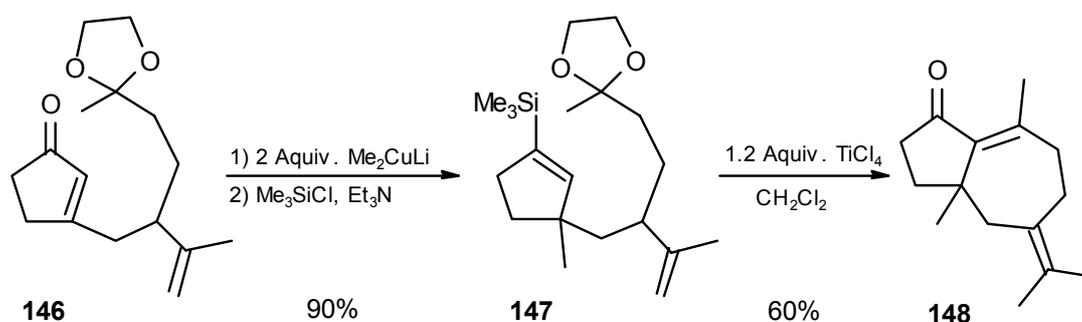
Schema 40. Vertreter der Guajan- und Guajanolid-Untergruppe von Sesquiterpenen

Das Produkt **130** weist eine große strukturelle Ähnlichkeit auch mit einem anderen Vertreter der Gruppe der Guajane auf, der aus *Artemisia Tridentata* isoliert wurde und den Namen Parishin B (**144**) trägt. Es war auffällig, dass das erhaltene Produkt **130** einen besonderen Geruch hat, und es wäre interessant, sein Brauchbarkeit als Parfümkomponente zu testen. Außerdem wäre es interessant zu prüfen, ob die hier beschriebene Methodik auch einen neuen direkten Weg zu 2-Oxo-1(10),3,5-guajatrien-12-carbonsäure (Parishin B) eröffnet. Parishin B entsteht durch eine basischkatalysierte Lactonspaltung aus Achillin **145** (Schema 40) das einer der Hauptvertreter aus der Gruppe der Guajanolide ist.^[117]

3.3.1 Perspektive für die Synthese von Tridensenon und anderen Aromadendran-Analoga

Vor allem stellte sich die Frage, ob die Anellierung des Siebenrings an den Fünfring in **118a** auch ohne Dreiringöffnung durchführbar wäre. In diesem Fall hätte man eine elegante und hocheffiziente Totalsynthese des Sesquiterpens Tridensenon **142** aus der Untergruppe der Aromadendrane zur Hand.

Protische Säuren kommen in der Aldolreaktion wegen unerwünschter Nebenreaktionen nur sehr selten zum Einsatz. Dagegen katalysieren Lewis-Säuren wie Zinkchlorid, Bortrifluorid-Etherat oder Titan-tetrachlorid in aprotischen Lösungsmitteln Aldolreaktionen zwischen Acetalen und Enolethern sehr effizient.^[119] So konnte das Guajan-Derivat **148** in einer TiCl_4 -katalysierten Aldolreaktion aus **147** hergestellt werden (Schema 41).^[120]

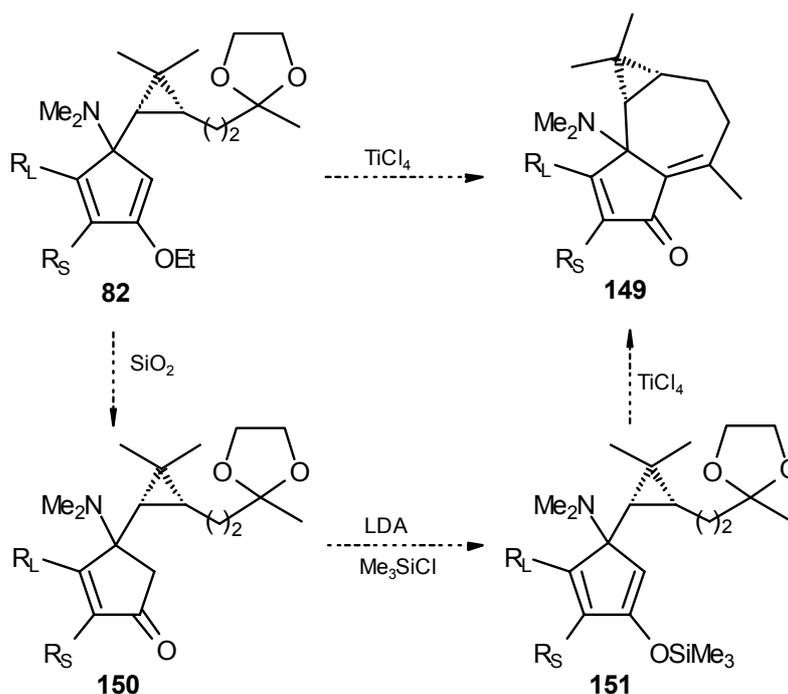


Schema 41. Synthese der Pseudogujanen von Posner et al.^[120]

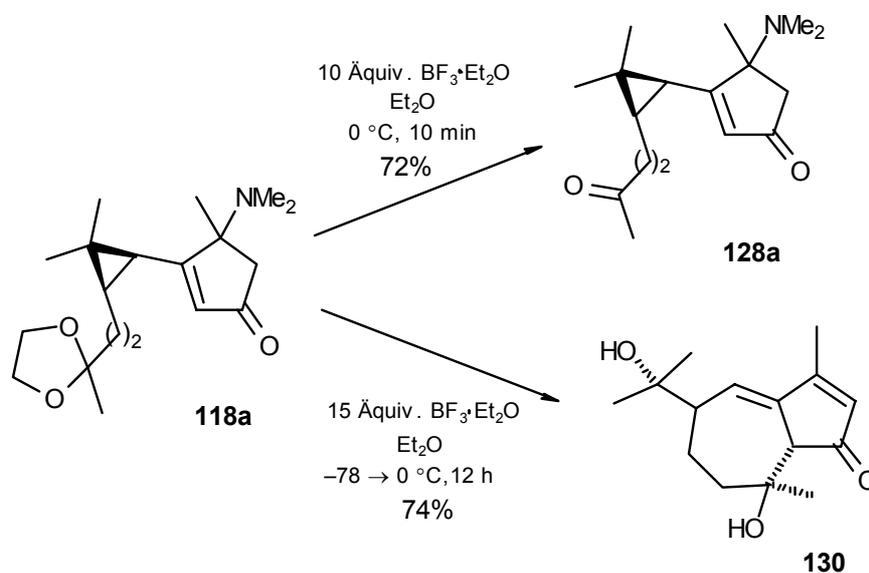
Für derartige Lewis-saure-katalysierte Aldol-Reaktion sollten die Ethoxycyclopentadiene der Typen **82** und **83** geeignet sein (s. Schema 19 und 20). Aus **82** wäre über das Cyclopentenon **150** auch der der Silylenolether **151** zugänglich, der in einer TiCl_4 -katalysierten Aldolreaktion zum aminosubstituierten Tridensenon **149** führen könnte (Schema 42).

Beim Cyclopentenon-Derivat **118a** erwies sich Bortrifluorid-Etherat als effizientes Reagenz. Durch Behandlung einer etherischen Lösung von **118a** mit Bortrifluorid-Etherat für 10 min bei 0 °C gelang die Acetalspaltung zum Diketon **128a**. Nach einer Reaktionszeit von 12 h und basischer Aufarbeitung wurde ausschließlich das 2-Oxo-3,5-guajadien-10,11-diol (**130**) in 74% Ausbeute isoliert (Schema 43).

Der Mechanismus dieser Transformation kann analog wie die Bildung von **130** unter HCl-Katalyse formuliert werden (Schema 44). Durch die Koordinierung der Ketofunktion mit der Lewis-Säure wurde über die Zwischenstufe **152** ein BF_3 -Enolether **153** gebildet, das sich durch die Öffnung des Dreiringes zu Bicyclo[5.3.2]nonenon **154** stabilisiert (Schema 44). Basenbehandlung führt zur Eliminierung der Dimethylaminofunktion und lieferte das Diol **130** in einer Ausbeute von 72 %.



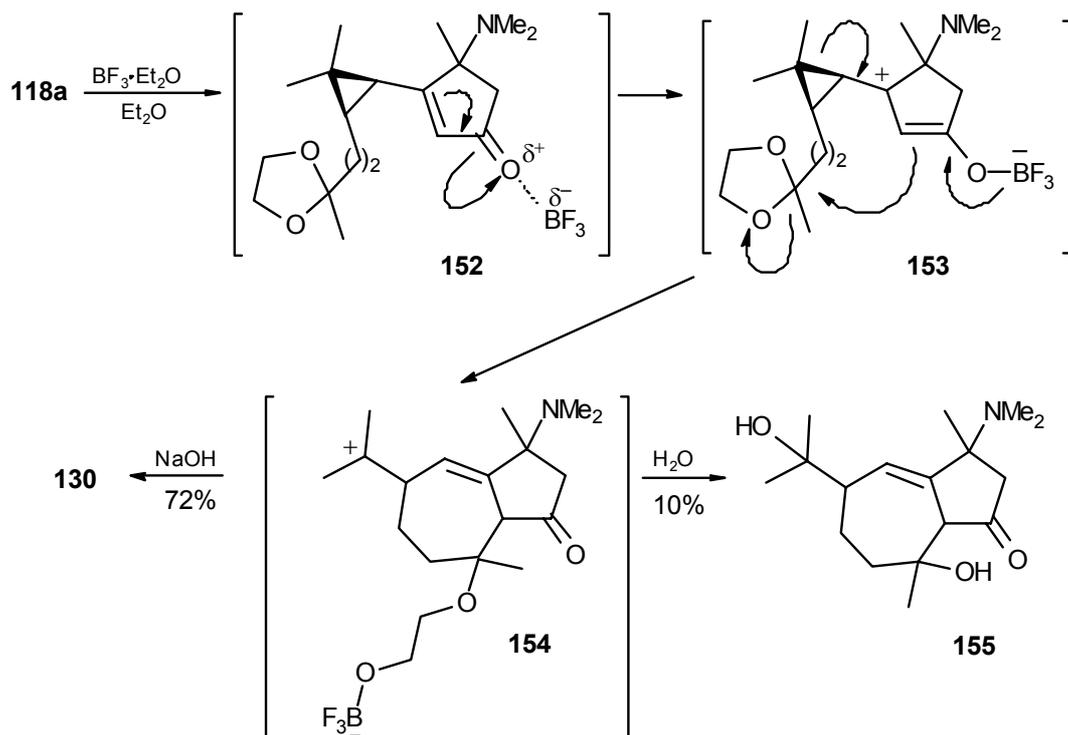
Schema 42. Mögliche Bildung von Tridensenon-Analoga in einer TiCl_4 -vermittelten intramolekularen Aldolreaktion zwischen einem Acetal und einem Silylenolether.



Schema 43. Lewis-Säure katalysierte Ringschlussreaktion.

Aufarbeitung der Reaktionsmischung ohne Neutralisation mit Natriumhydroxid konnte eine kleine Menge (10% Ausbeute) des Amino-Guajans **157** (im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Singulet bei 2.15 ppm: Signal für die Aminofunktion) isoliert werden.

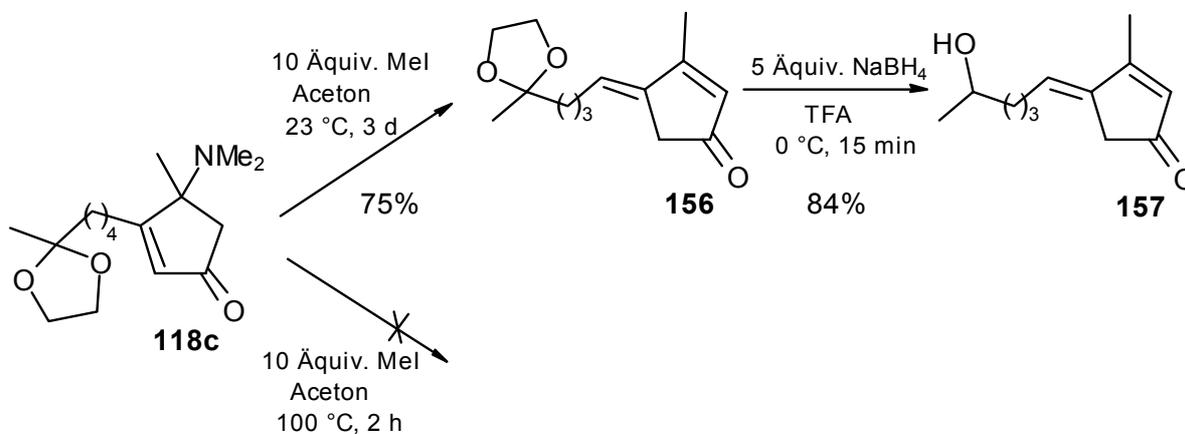
Eine weiterführende Untersuchung möglicher Lewis-Säure-katalysierte Anellierungsreaktionen in den Cyclopentenonen **118** bzw. den vorläufigen Enolethern **84** könnte weitere synthetische Verwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen entdecken.



Schema 44. Überlegungen zum Bildungsmechanismus des substituierten Guajandiols **130** (nach Lewis-Säure-Katalyse).

3.4 Versuche zur Eliminierung der Dimethylaminogruppe in Cyclopentenonen des Typs **118**

Schirmer zeigte, dass 4-Dimethylamino-2,3,4-dimethyl-2-cyclopentenon in Aceton mit Methyljodid bei 100 °C das entsprechende 4-Methylen-Derivat liefern kann.^[68] Dementsprechend könnte aus **118b** das Methylencyclopentenon **158** entstehen.

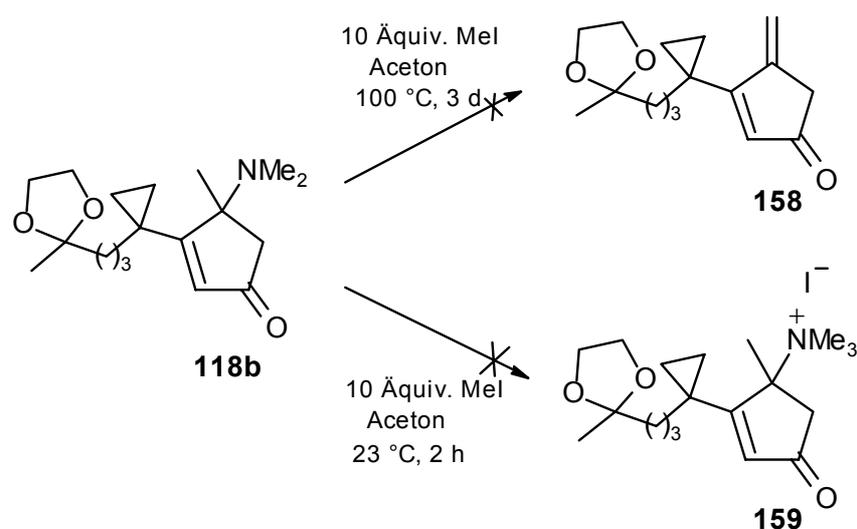


Schema 45. Versuche zur Eliminierung der Dimethylaminogruppe im Cyclopentenon **118c** und Bildung des Eliminierungsprodukts **157**.

Unter diesen Bedingungen entstanden aus dem Cyclopentenon **118c** allerdings Zersetzungsprodukte (Schema 45) und bei dem Cyclopentenon **118b** war das Edukt komplett zurückisolierbar (Schema 46).

Die Anwendung der klassischen Bedingungen zur Hofmann-Eliminierung führte bei der potentiellen Vorstufe zum Taylorion-Analoga **118a** zur kompletten Zersetzung.^[68]

Zum Vergleich wurde auch das Cyclopentenon **118c** in Aceton bei Raumtemperatur 3 d mit Methyljodid behandelt. Bei Zugabe von Et₂O zur Reaktionsmischung wurde die Bildung eines weiß-gelben Niederschlags beobachtet. Das Dünnschichtchromatogramm des Filtrats zeigte im Vergleich zum Edukt weniger polares Produkt an. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bewiesen, dass es sich hierbei um das Eliminierungsprodukt **157** handelte (Schema 45). Das gleiche Verfahren wurde auch an dem Cyclopropyl-substituierten Cyclopentenon **118b** ausprobiert. Dabei war jedoch keine Niederschlagsbildung von dem Ammoniumiodid **159** zu beobachten, und das Edukt **118b** konnte vollständig zurückisoliert werden (Schema 46). Sicherlich wäre es möglich, die Quaternisierung des Edukts **118b** unter hohem Druck zu erzeugen, wobei aber bekanntermaßen der Dreiring geöffnet wird, so dass diese Strategie nicht mehr verfolgt wurde.^[68]



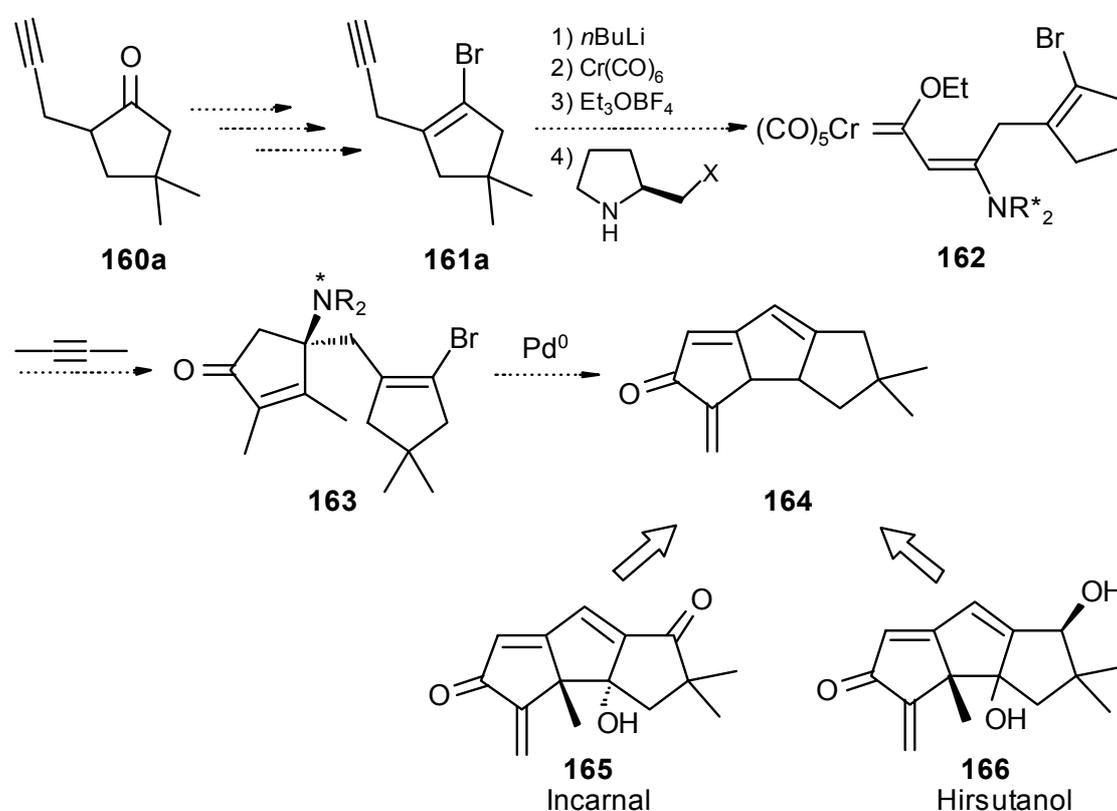
Schema 46. Versuche zur Eliminierung der Aminofunktion im Cyclopentenon **118b**.

Zum Abschluss der Versuche, den Naturstoff Taylorion (**117**) zu synthetisieren, die denn aber zu einer anderen Gruppe der Sesquiterpene führte, abzuschließen, wurde noch das bei der Eliminierung von Dimethylamin aus **118c** gebildete Produkt **156** mit Natriumborhydrid in Trifluoressigsäure reduziert. Dabei wurde unerwartet das 5-Hydroxyhexiliden-Cyclopentenon **157** erhalten. Die konjugierte Ketofunktion wurde nicht angegriffen, sondern das Acetal wurde gespalten und die freigesetzte exocyclische Ketofunktion zum Alkohol reduziert (Schema 45).

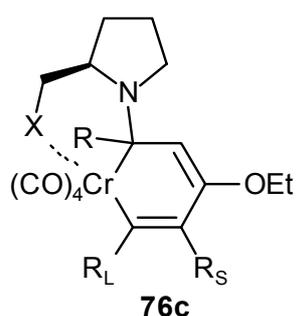
4 Versuch zur Synthese von linearen Triquinanen

4.1 Erste synthetische Planungen und Vorläufer-Synthese

Der erste Vorschlag von Flynn lief auf eine enantioselektive Synthese des Hirsutanol **166** bzw. des Incarnal **165** aus einem β -Dimethylamino-substituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplex hinaus (Schema 47).^[121] Als asymmetrisch steuerndes Auxiliar sollte eine 2-substituierte Pyrolidinnguppe in der β -Position dienen. Der Substituent in der 2-Position dieser Steuereinheit sollte Cyano- oder Pyridylmethylengruppe sein. Zur Schleißung des dritten Ringes im geplanten Zwischenprodukt sollte eine Heck-Reaktion angewendet werden. Das so entstandene Triquinan **164** wäre ein direkter Vorläufer für Hirsutanol **166** und Incarnal **165**.



Schema 47. Flynn's Vorschlag für eine enantioselektive Synthese von Hirsutanol und Incarnal.^[121]



X = CN oder Pyridyl

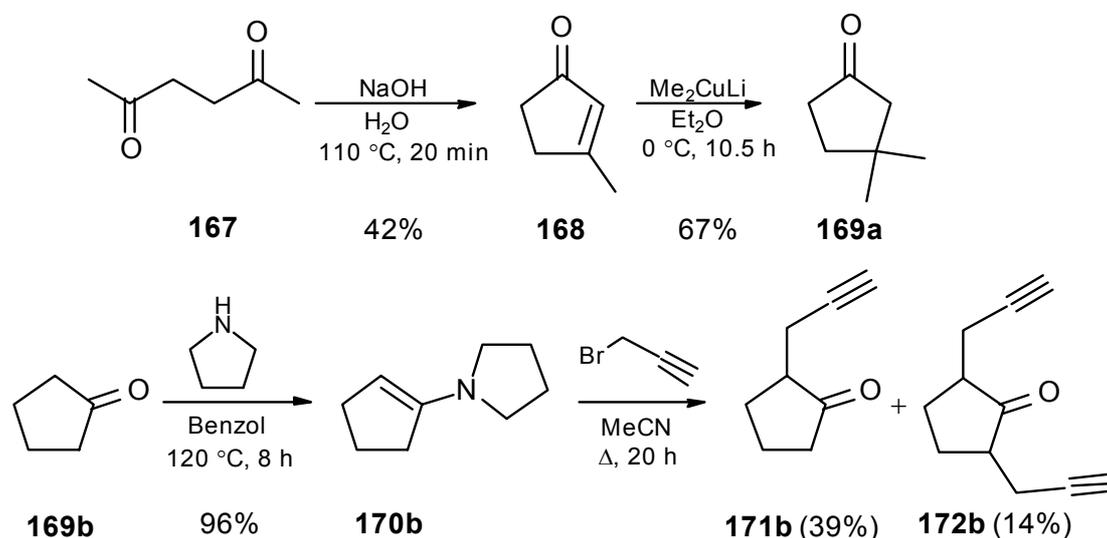
Müller zeigte, dass α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexe mit chiralen Aminogruppen in β -Position bei der Cocyclisierung mit Alkinen die entsprechend Amino-substituierte Ethoxycyclopentadiene mit Diastereo-isomerenüberschuss von 56 % bis 78 % in Ausbeuten von 2 % bis 73 % liefern. mit Alkinen cocyclisieren.^[122]

Um niedrige Ausbeuten zu vermeiden, sollte das chirale Aminogruppe noch eine Donorfunktion enthalten, die mit dem Chromatom koordinieren kann, wodurch das entscheidende

Zwischenstufe in der Fünfringbildung **76c** zusätzlich stabilisiert wird (zu diesem Typ von Zwischenstufen siehe Schema 18).

4.1.1 *Synthese des Vorläufer-Alkins*

Bereits die Synthese des Alkins **161a** benötigte eine längere Suche nach einer effizienten Methode. Das 3,3-Dimethylcyclopentanon **169a** wurde nach Paquette et al. durch Addition von Lithiumdimethylcuprat an das aus Acetylaceton **167** leicht zugängliche 3-Methylcyclopent-2-enon **168** mit einer verbesserten Ausbeute von 67% synthetisiert (Schema 48).^[123] Zunächst wurde versucht, die Propargylgruppe über das Pyrrolidinylenamin einzuführen. Dieses Verfahren wurde von Stork et al. für die Acetylierung und auch Alkylierung von Tetrahydrobenzocycloheptanonen entwickelt.^[124] Die Methode wurde mit Propargylbromid zunächst am einfachen Cyclopentanon **169b** getestet. Das Pyrrolidinylenamin **170a** lieferte dabei das gewünschte Monopropargyl-Derivat **171b** mit einer Ausbeute von 39%.

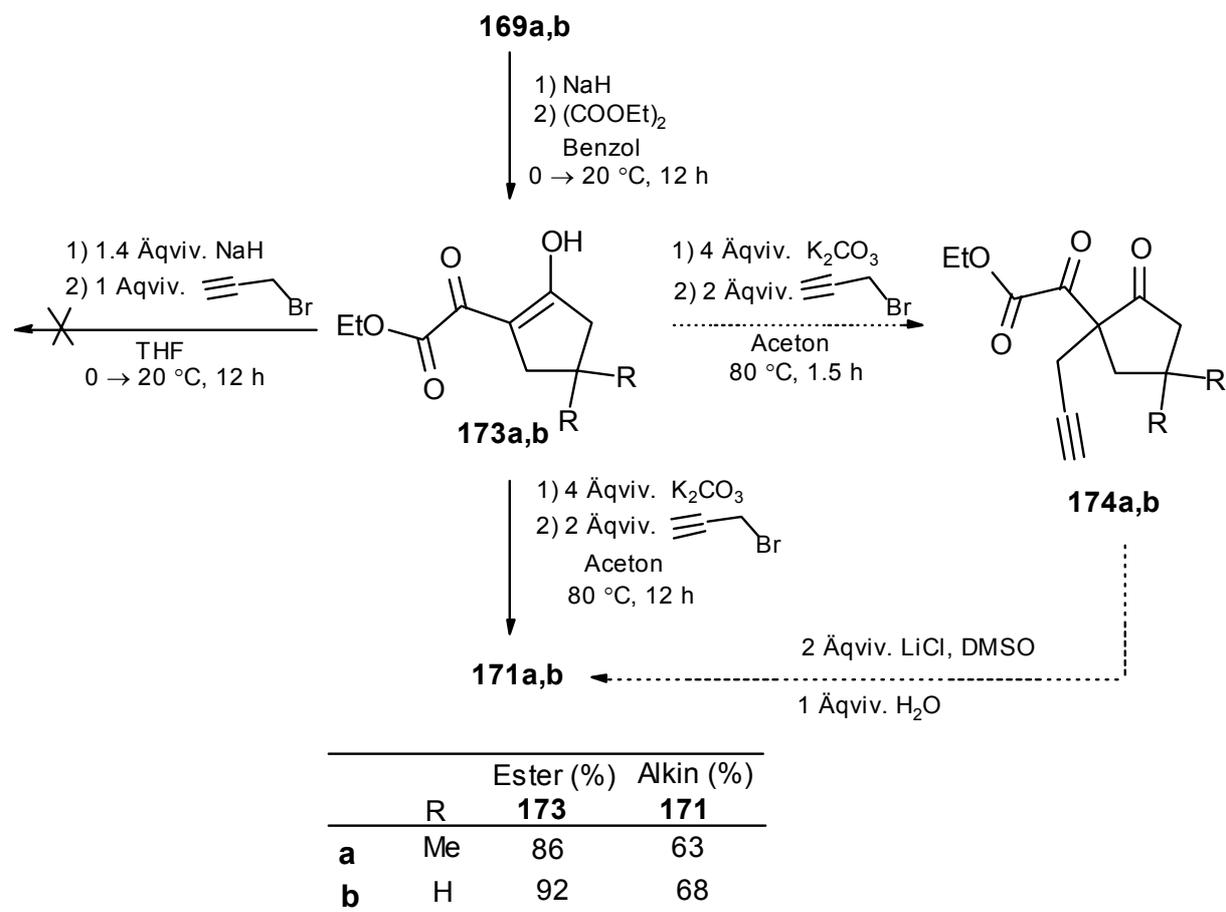


Schema 48. Synthese des 3,3-Dimethylcyclopentanons und Testversuch zur Propargylierung von Cyclopentanon über das Pyrrolidinylenamin.

Doch lieferte die von Davis berichtete Alkylierungsmethode keine ausreichende Selektivität, weil das Monoalkylierungsprodukt zusammen mit dem 2,5-Dipropargylcyclopentanon **172b** (14% Ausbeute) geliefert wurde (Schema 48).^[125]

Deshalb wurde die Alternative getestet. Durch Überführung des Ketons in einen β -Ketoester wurde versucht dessen Nucleophilie in α -Position zu erhöhen. Dazu wurden die Cyclopentanone **169a,b** mit Natriumhydrid in die entsprechenden Enolate überführt und anschließend nach der Methode von Schono et al. mit Oxalsäureethylester acyliert. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 12 h erhöhte dabei die Ausbeute in den Oxocyclopentylglyoxilaten bis auf 80–90%.^[126] Die erhaltenen Ketoester **173** lagen laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren komplett in der jeweilige Enolform vor. Die von Schono et al. Angewendeten Bedingungen zur Alkylierung, wobei Natriumhydrid als Base für die

Deprotonierung des Enolats **173** verwendet wurde, ergab in der Falle von **175a,b** und Propargylbromid aber nur eine Mischungen aus nicht identifizierter Produkte (Schema 49).

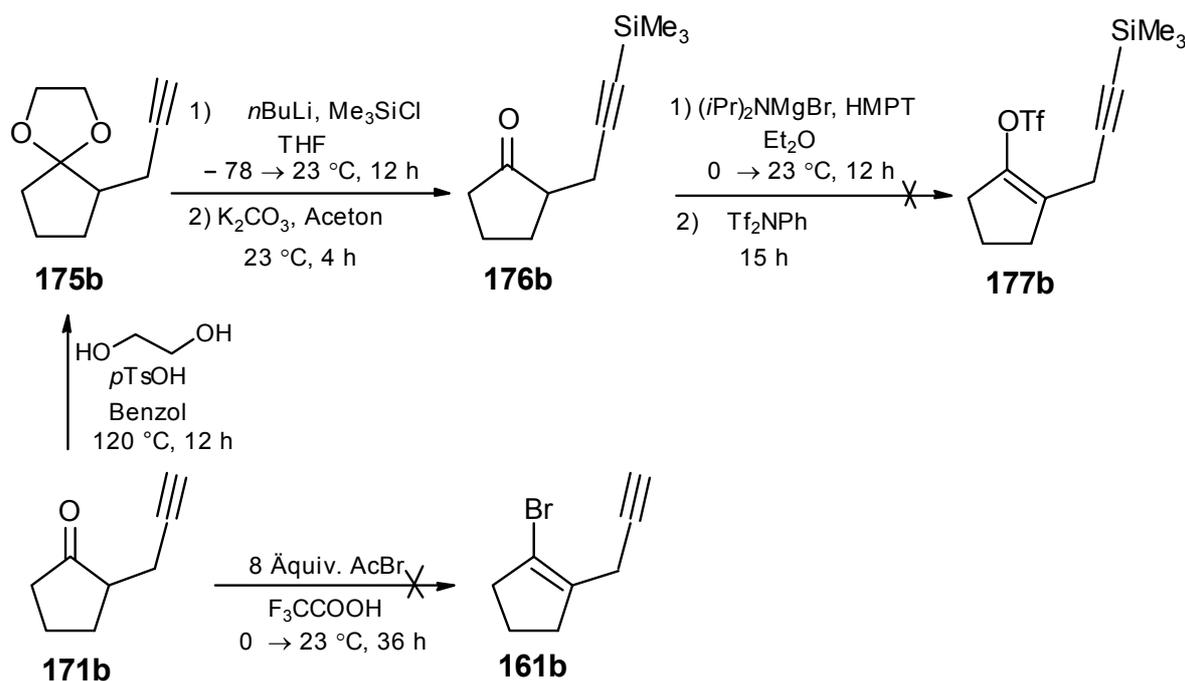


Schema 49. Neue Eintopf-Methode zur Propargylierung

Als Alternative zur Alkylierung von 2-Methoxycarbonylcyclopentanon wurde das von Curran et al. angewendete Verfahren getestet, das Kaliumcarbonat als Base in wasserfreiem Aceton benutzte.^[26] Bei der Anwendung auf **173a,b** sollte nach 1.5 h Erhitzen der Mischung aus **173a** bzw. **173b** mit Kalium-Carbonat und Propargylbromid unter Rückfluss das 2-Propargyl-cyclopentanon vom Typ **174** erhalten werden, das dann durch Behandlung mit Lithiumchlorid in Dimethylsulfoxid decarboxyliert und decarbonyliert werden könnte (Schema 49). Ließ man jedoch die Reaktionsmischung von **173a** bzw. **173b** in Aceton 12 h unter Rückfluss rühren konnte man unerwarteterweise gleich die gewünschte 2-Propargylcyclopentanone **171** mit einer sehr guten Ausbeute isolieren (Schema 49). Durch die längere Reaktionszeit kam es offensichtlich zur basischen Esterspaltung mit ausschließender Decarboxylierung und Decarbonylierung. Beispiele für Desalkoxy-carbonylierung bei Malonestern auch ohne Zugabe eines Salzes, wie Natriumchlorid, Natriumcyanid oder Lithiumchlorid, allein in Gegenwart einer Spur Wasser, sind bekannt.^[127] Im vorliegenden Fällen wurde möglicherweise unvollständig getrocknetes technisches

Kaliumcarbonat verwendet, wodurch eine für die beobachtete Folgerreaktion ausreichende Menge von Wasser in der Reaktionsmischung vorhanden gewesen sein könnte.

Schließlich sollte das Propargylketon vom Typ **171** in das korrespondierende Vinylbromid **161** überführt werden, wofür allerdings nicht viele Möglichkeiten zu finden waren. Eine der wenigen Methoden ist die von Mestdagh et al. beschriebene, bei der man in stark sauren Medien (Trifluoressig- oder Methansulfonsäure) aus Ketonen und Acetylhalogeniden entsprechende Vinylhalogenide erzeugen kann.^[128] Wie bereits vermutet wurde, waren diese Bedingungen für das gegebene System zu drastisch und trotz weiterer Versuche ergaben sich lediglich Mischungen aus nicht isolierbaren Produkten (Schema 50).



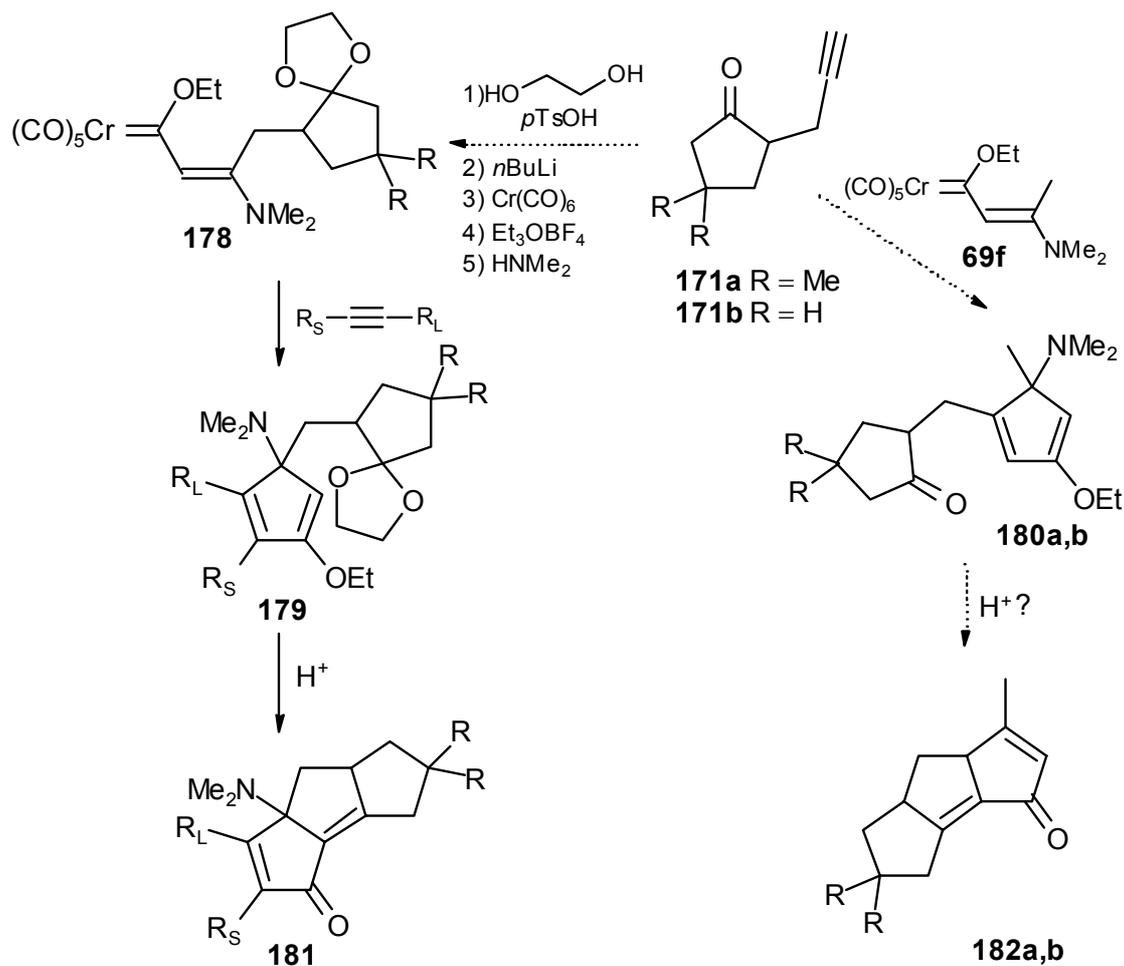
Schema 50. Versuch zur Synthese von Propargyl-Brom-Cyclopenten **161b**.

Da bekannt ist, dass Enoltriflate aus Cyclopentanonen in der Regel gut zugänglich sind und Enoltriflate sind sogar noch reaktiver als entsprechende Vinylbromide in Heck-Reaktionen. Deshalb wurde versucht für die Transformierung des Cyclopentanons **171b** in einen Enoltriflat, das von Skott und Stille erprobte Verfahren anzuwenden.^[129]

Dazu sollte das thermodynamisch begünstigte Enolat von **176b** mit Brommagnesium-diisopropylamid als Base in Anwesenheit von HMPT als Chelatisierungsreagenz hergestellt und dieses dann mit einem Triflyl-Übertragungsreagenz umgesetzt werden (Schema 50). Die Acetylengruppe im Cyclopentanon musste erst geschützt werden. Einführung von Trimethylsilyl-Schutzhütztegruppe verlangte Überführung des Ketons **171b** in Dioxolan **175b**. Nach Hydrolyse des Dioxolanes gewonnene Trimethylsilyl-geschützte Propargylcyclopentanone ergab aber nach der Behandlung mit Magnesiumbromamid-Basis und ausschließlich mit *N*-Phenyltriflimid nicht das Triflat **179b**, sondern wurde vollständig zurückgewonnen.

4.2 Neue Synthesepfanungen und Herstellung entsprechender vorläufiger Cyclopentadienone

Die Idee, ein aus einem α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplex synthetisierte, geeignet substituiertes Ethoxycyclopentadien in einer Heck-Reaktion zu einem linearen Triquinan zu cyclisieren, ist zwar grundsätzlich interessant, wohl aber auch wegen des synthetischen Aufwands auf dem Wege zum Vorläufer nicht sehr ökonomisch.



Schema 51. Mögliche Wege zu Hirsuten-Analoga aus Propargylcyclopentanonen vom Typ **171**.

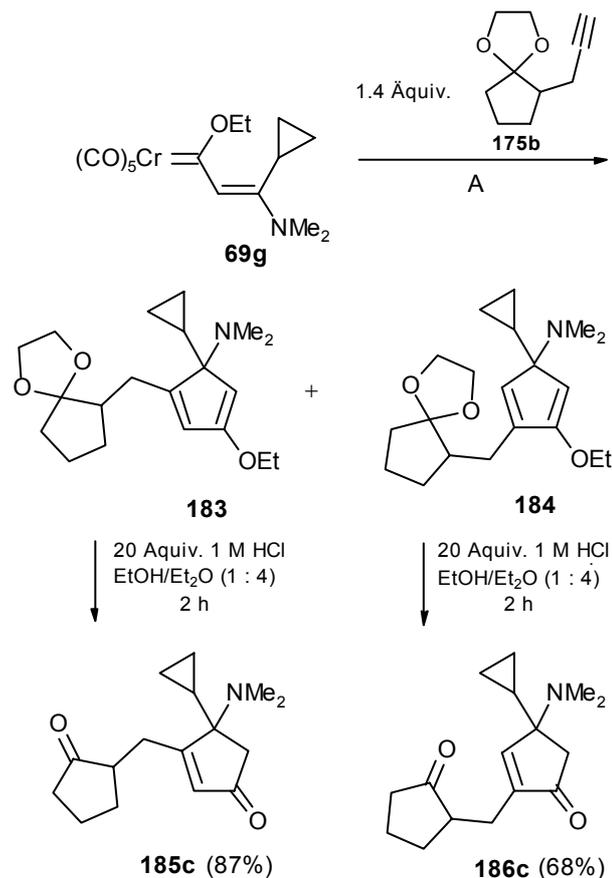
Auch der wenig erfolgreiche Start bei der Vorläufersynthese erzwang, einen anderen Weg. Die Alkine vom Typ **171** standen zur Verfügung und boten die Synthese zweier Typen von geschützten Cyclopentenonen über die Fischer-Carben-Cocyclisierung an. Der eine Typ Vorläufermoleküls das Ethoxycyclopentadien **179** sollte aus dem Komplex **178**, und dieses aus Dioxolangeschützter Form des **171** zugänglich sein. Der andere Typ **180** sollte durch die formale [3 + 2]-Addition mit dem Komplex **69f** entstehen (Schema 51).

Wie erwartet, ergaben die Ethoxycyclopentadiene vom Typ **179** in einer sauer katalysierten Enoletherspaltung und Deacetalisierung mit nachfolgender Aldolreaktion Tricyclen vom Typ **181**.^[88] Schon länger ist bekannt, dass Ethoxycyclopentadiene, die in 5-Position eine mit Acetal-geschützte 3'-Oxopropylgruppe tragen recht glatt solchen Aldolreaktionen unterliegen.^[94] Der Nachteil des Produkts **181** ist, dass die Dimethylaminofunktion während der Cyclisierung nicht eliminiert wurde und ihre Anwesenheit in dem Molekül dessen strukturelle und chemische Eigenschaften stark beeinflusst. Dies unterscheidet **181** von den vergleichbaren natürlich vorkommenden linearen Triquinanen und könnte eine mögliche biologische Wirkung negativ beeinflussen. Schirmer versuchte vergeblich, in einem Bicyclo[3.3.0]octenon eine solche annuläre Dimethylaminogruppe zu eliminieren.^[68] Deswegen wurde der Weg über das (Oxocyclopentylmethyl)ethoxycyclopentadien **180** eingeschlagen, denn das dabei erwartete Triquinan **182** wäre ein Analogon von Sesquiterpenen aus der Gruppe der so genannten Hirsutane.

4.2.1 *Synthese der Vorläufer*

Unerwartetenweise verlief der erste Versuch, das Cyclopentadien von Typ **180** nach dem üblichen Verfahren aus einem Methyl- bzw. Cyclopropyl-substituierten Dimethylaminoethenylcarben-Komplex des Typs **69** und dem Alkin **171b** herzustellen, nicht erfolgreich. Zunächst wurde angenommen, dass die komplexere Struktur des Alkins der Grund für Misserfolg war. Daher wurde in einem zweiten Versuch der Anteil an Alkin erhöht und die Reaktionszeit verlängert. Doch selbst beim Einsatz von 2 Äquivalenten Alkin **171b** mit dem Komplex **69f** und viertägigen Rühren in Pyridin bei 80 °C, konnten aus der Reaktionsmischung nur sehr geringe Mengen des erwarteten Produkts **180b** isoliert werden. Anschließend wurde versucht, eine bessere Qualität der Ausgangsmaterialien zu erreichen. Dafür wurde unter anderem Cr(CO)₆ durch Sublimation zusätzlich gereinigt, und der frisch dargestellte Komplex **69f** wurde für die Cocyclisierungsreaktion eingesetzt. Allerdings blieben auch diese Optimierungsversuche ohne Erfolg. Da bereits bekannt ist, dass der Cyclopropyl-substituierte Komplex **69g** auch in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel 5-Cyclopropyl-3-ethoxy-5-dimethylaminocyclopentadien als Hauptprodukt liefert, wurde auch die Bildung des entsprechenden Cyclopentadiens **182b** aus **69g** getestet, obwohl ein Cyclopropyl-Substituent im finalen Produkt nicht erwünscht war. Weiterhin wurde überprüft, ob gegebenenfalls die freie Ketofunktion mögliche Nebenreaktionen verursacht und daher die Cocyclisierung mit dem entsprechenden Acetal-geschützten Propargyl-Cyclopentanone **175b** (in Tetrahydrofuran bei 55 °C für 3 Tage) durchgeführt. Erfreulicherweise konnte das Produkt **183** in einer mittelmäßigen Ausbeute von 51 % isoliert werden (Schema 52). Dementsprechend wurde vermutet, dass eine zu hohe Reaktionstemperatur den Misserfolg der Reaktion in Pyridin begründen könnte. Tatsächlich brachte die Verringerung der Temperatur auf 60 °C positive Ergebnisse. Die Cocyclisierung in Pyridin verlief mit besserer Gesamtausbeute als die in Tetrahydrofuran, zeigte aber geringere Regioselektivität, d. h. in

Pyridin entstand auch das Regioisomer **184** das zur bereits beschriebenen Produktklasse **B**



Variante A	Cyclopentadienon	
	185c	186c
Pyridin, 60 °C, 4 d	38 (1.2 : 1) ^a	33
THF, 55 °C, 3 d	51	-

(siehe Schema 17)

gehört.

Schema 52. Erste erfolgreiche Cocyclisierung mit dem Acetat-geschütztem Propargylcyclopentanon **175b** und Synthese des Cyclopentenons **185c**.

Da für die Cocyclisierung des Methyl-substituierten Komplexes **69f** Pyridin benutzt werden musste, wurden mehrere Reaktionstemperaturen getestet. Die Cyclisierungen, die bei 65 und bei 70 °C durchgeführt wurden, lieferten nur Zersetzungsprodukte, und diejenigen bei 50 bzw. 55 °C erzielten niedrigere Ausbeuten. So zeigte sich eine Reaktionstemperatur von 60 °C als optimal. Aufgrund der zwei Chiralitätszentren in seiner Struktur ist das Cyclopentadien **183** eine Mischung aus zwei Diastereoisomeren. Durch Dünnschichtchromatographie konnten zwei Produkte identifiziert werden ($R_f(\text{Et}_2\text{O}) = 0.85$, $R_f(\text{Et}_2\text{O}) = 0.68$), die nur bedingt trennbar waren. Das Produkt mit dem größeren R_f -Wert wurde nach Hydrolyse der Enolether- und der Acetalfunktion durch langsames Eindampfen seiner etherischen Lösung bei Raumtemperatur kristallisiert, und die Struktur wurde durch

Röntgen-Strukturanalyse bewiesen (Abbildung 8). Es handelte sich um Cyclopentenon aus der Produktklasse A.

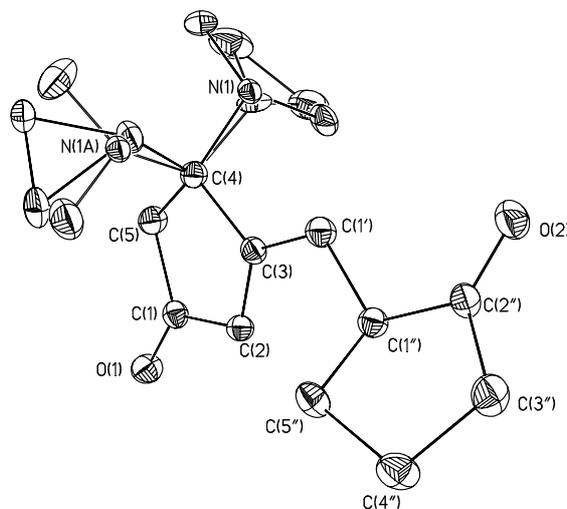
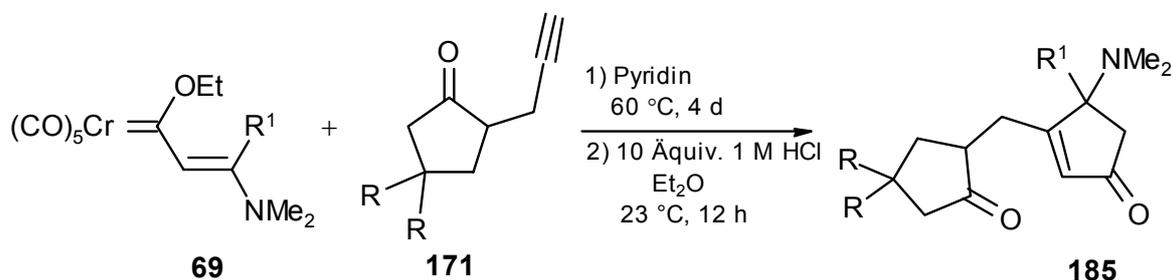


Abbildung 8. Die Struktur des Oxocyclopentylcyclopentenones **185c** im Kristall.

Letztendlich wurde gezeigt, dass das ungeschützte Propargylcyclopentanon ebenso in die Cocyclisierungsreaktion eingesetzt werden kann, und dass dies keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat. So wurde eine Palette von Oxocyclopentylcyclopentenon-Vorläufern **185a-c** für lineare Triquinane zugänglich (Schema 53).



Komplex	R ¹	Alkin	R	Cyclopentenon	Ausbeute (%)
69f	Me	171a	Me	185a	63
69f	Me	171b	H	185b	68
69e	cPr	171c	H	185c	32

Schema 53. Synthese der Oxocyclopentylcyclopentenone für geplante Anellierungen zu linearen Triquinanen

4.3 Suche nach geeigneten Anellierungsbedingungen

Obwohl die Konstitution System **185** derjenigen von **118** (Kapitel 3, Schema 32 und Schema 37) ähnelte, wurde eine analoge Cyclisierung unter sauren Bedingungen nicht erwartet, da das elektrophile Zentrum in Position 2 des Cyclopentenons **118** entstehen muss – entweder durch Öffnung des Dreirings oder durch Eliminierung der Aminofunktion (siehe Kapitel 3.3). Da das Substrat **185** keinen Dreiring enthält, blieb nur die zweite Möglichkeit. In Kapitel 3.1 sowie in Kapitel 5 wurde ebenfalls diskutiert, dass die Dimethylaminofunktion unter sauren sowie auch unter basischen Bedingungen eliminiert werden kann. Um die Eigenschaften der neu synthetisierten Vorläufer zu testen, wurden die Cyclopentenone verschiedenen sauren Bedingungen ausgesetzt (Tabelle 3). Dabei zeigte sich das 4-Methyl-substituierte Cyclopentenon **185b** als überraschend stabil unter sauren Bedingungen und konnte in allen Fällen unverändert vollständig zurückgewonnen werden. In keinem Fall waren Spuren eines Eliminierungsproduktes ohne Dimethylaminofunktion zu finden.

Tabelle 3. Verhalten der Cyclopentenone **187a-c** in Anwesenheit von Brønstedt und von Lewis-Säuren.

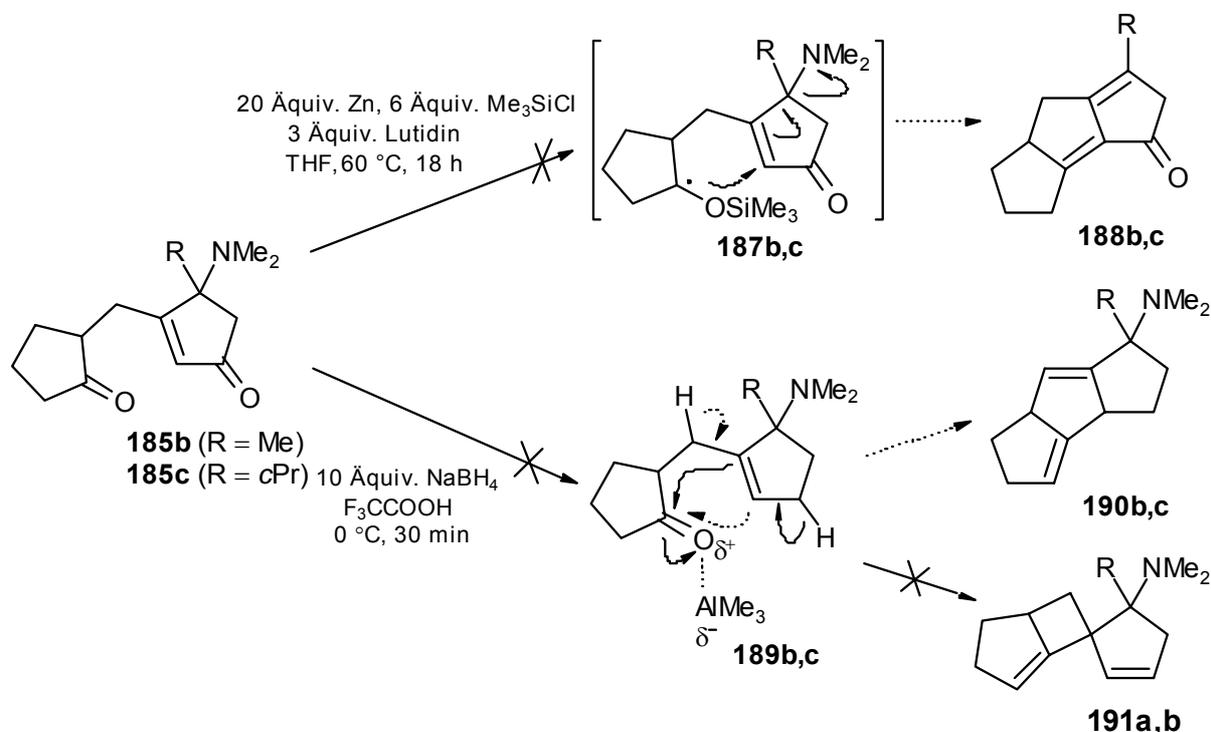
Cyclopentenon	Bedingungen	Bemerkung
185c	10 Äquiv. konz. HCl, THF, 23 °C, 2 d	Zersetzung
185c	3 Äquiv. AlCl ₃ , THF, 0 bis 23 °C, 3 h	Zersetzung
185b	100 Äquiv. konz. HCl, THF, 23 °C, 2 d	keine Reaktion
185b	3 Äquiv. AlCl ₃ , THF, 0 bis 23 °C, 3 h	keine Reaktion
185b	3.4 Äquiv. BF ₃ ·Et ₂ O, Et ₂ O, -78 bis 23 °C, 3 h	keine Reaktion
183	3.2 Äquiv. TiCl ₄ , THF, -78 bis 23 °C, 3 h	keine Reaktion

4.3.1 Versuche zur Zn/Me₃SiCl-vermittelten radikalischen Anellierung

Deshalb wurde nach anderen Möglichkeiten einer anderen Möglichkeit gesucht, eine Bindung zwischen einer Ketocarbonyl-Gruppe und dem α -C-Atom in einem Enon zu bilden. Möglicherweise ist an einem System wie **185** eine von Corey et al. entwickelte Methode radikalischen Anellierung anwendbar.^[130] Dabei wird die Carbonylfunktion zum Radikalanion reduziert und dieses mit Trimethylsilylchlorid am den Carbonylsauerstoff silyliert. Das so erzeugte Radikal greift die δ -ständige Doppelbindung in einem 5-*exo-trig*-Modus an.

Die Methode wurde für δ -Acetyl- bzw. δ -Methoxycarbonyl-Ketone und δ -Keto-Nitrile bzw. -Aldehyde beschrieben.^[130] Obwohl das hier beschriebene System diese strukturelle Anforderungen eigentlich nicht erfüllt, erschie dieser Weg [a] (Schema 54) nicht völlig unmöglich. Nach Addition des Trimethylsilyloxy-substituierten Radikals an die Doppelbindung könnte eventuell auch zur Eliminierung der Dimethylaminogruppe führen

und nach Abspaltung von Trimethylsilanol könnte das Triquinan **189** entstehen. In der Reaktionsmischung nach einer derartigen Umsetzung cyclopropylsubstituierter Cyclopentenon **185c** war eine wenig polare Komponente zu beobachten (DC-Kontrolle), was tatsächlich ein Produkt ohne Dimethylaminogruppe hinwies. Nach der Aufarbeitung konnten jedoch nur Zersetzungsprodukte detektiert werden.



Schema 54. [a] Möglicher Verlauf der radikalischen Zn-SiMe₃Cl-vermittelten Anellierungsmethode.

[b] Möglicher Verlauf der Intermolekularen Lewis-Säure-katalysierten En-Reaktion.

4.3.2 Versuch einer Lewis-Säure katalysierten En-Reaktion

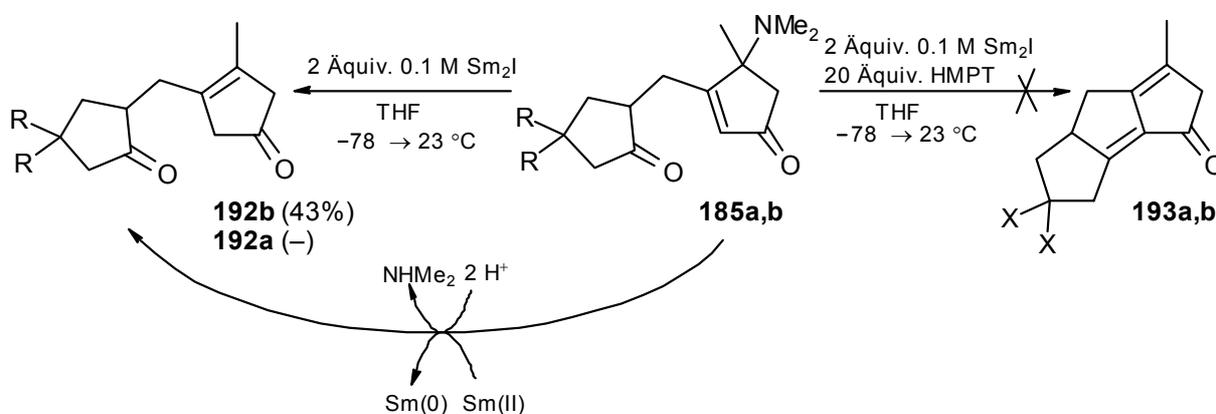
Als nächstes werde die Möglichkeit war einer intermolekularen Lewis-Säure-katalysierten En-Reaktion getestet. Bei dieser von Snider et al. beschriebenen Reaktion greift eine Doppelbindung unter Beteiligung einer allylischen C-H-Bindung an einer elektronenarmer Carbonylfunktion (Schema 54).^[131] In Falle von **189b,c** könnte in einer solchen En-Reaktion anhand zwei Reaktionstypen beschrieben von Sinder et al. entweder eine Spirotricyclisches Gerüst **191**, welches anschließend zu einem linearen Triquinangerüst isomerisiert werden könnte, oder aber Dimethylaminosubstituierte Triquinan **190**. Anellierung zum Triquinan **190** wäre möglicher für ein Oxocyclopentylcyclopentenon, das eine Elektronziehende Gruppe in Position 1' hätte. Als Voraussetzung für Anwendung dieser Reaktion müsste die Carbonylgruppe aus dem Cyclopentenon **185** nach einer bisher besprochenen Deoxygenierungsmethoden entfernt werden (siehe Kapitel 3.2). Da inzwischen ein anderer Weg erfolgsversprechender erschien, wurde lediglich die Gribble Methode

(siehe Kapitel 3.2.3) für die Deoxygenierung getestet und diese erwies sich auch an diesem System als erfolglos.

4.3.3 Versuche zur SmI_2 -vermittelten Anellierungsreaktion

Zuletzt und gleichzeitig als vielversprechendste Methode wurde eine SmI_2 -vermittelte Aldol-Reaktion getestet. Diese Methode wird oft angewendet, um Fünfringe zu schliessen realisieren (siehe auch Schema 2).^[26] Arseniyadis et al. benutzten Samariumjodid in einem dem vorliegenden Fall relativ ähnlichen Beispiel, wobei allerdings anstelle eines Cyclopentenons ein Cyclohexadien als Donor fungierte.^[132] In vorliegendem Fall sollte Cyclopentenon **185a,b** in einem wohl radikalisch verlaufenden Prozess zu dem Triquinan **193a,b** (Schema 55).

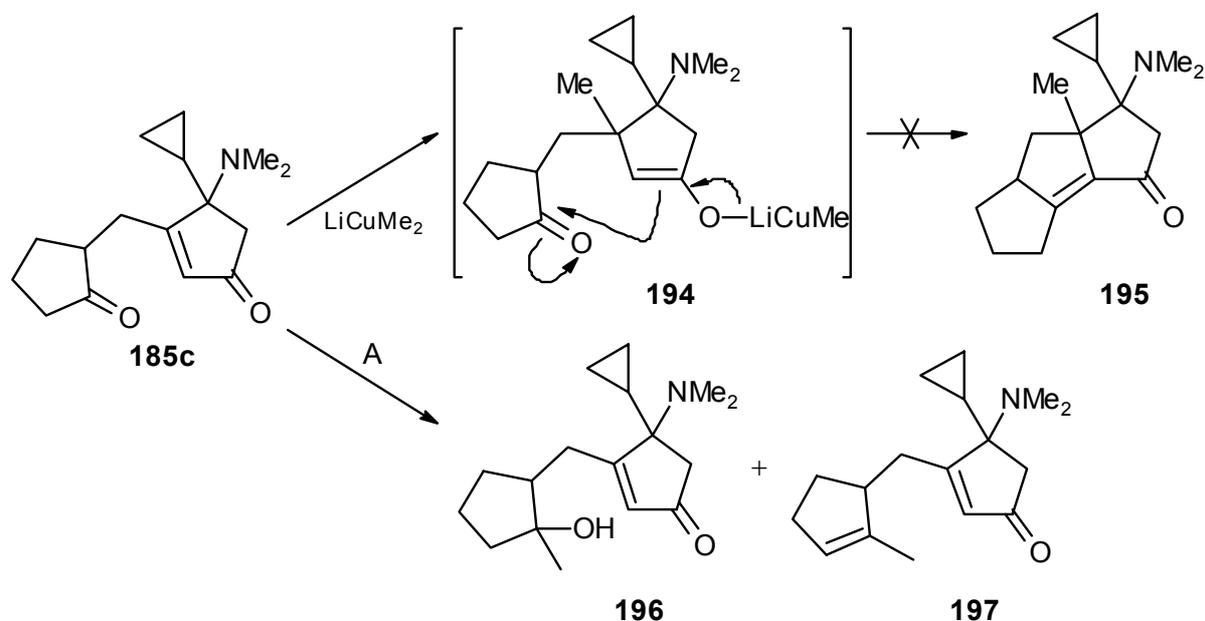
Der Strukturtyp **193a,b**, welcher auch als Produkt des $\text{Zn}/\text{Me}_3\text{SiCl}$ -vermittelten radikalischen Prozesses erwartet wurde, konnte allerdings mit Samariumjodid nicht zugänglich gemacht werden. Statt zur Bildung eines α -Sm(I)-oxy-Radikals (ähnlich **187**) kam es zur Reduktion des 3-Oxo-1-en-cyclopentyl-Restes unter Eliminierung der Dimethylaminogruppe und Bildung des nicht konjugierten Cyclopentenons **192b** (Schema 55). In der Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Fällen wurde noch HMPT eingesetzt, wahrscheinlich um das α -Sm(I)-oxy Radikal durch Chelatisierung zu stabilisieren. Überraschenderweise reagierte das Substrat **185b** bei Zugabe von HMPT nicht und konnte vollständig zurückgewonnen werden. Deshalb wurde die erste Variante ohne HMPT-Zugabe an dem dimethylsubstituierten Cyclopentenon **185a** erprobt, doch auch hier wurde keine Veränderung des Substrates beobachtet. Einige weitere erfolglose Versuche mit der verfügbaren SmI_2 -Lösung und das Ausbleiben der Reaktion von **185a** wiesen auf eine Zersetzung des Reagenz hin. Lediglich bei der ersten Anwendung des Reagenzes, bei der das Cyclopentenon **185b** in das Produkt **192b** überführt wurde, war eine blaue Färbung nach Zugabe der SmI_2 -Lösung zu beobachten. Bei jedem weiteren Versuch war dies aber nicht mehr der Fall. Die offensichtlich geringe Stabilität dieses sehr teuren Reagenzes machte eine Suche nach anderen Lösungen notwendig.



Schema 55. Reduktion des Cyclopentenons **185a,b** durch SmI_2 .

4.3.4 Addition von Dimethylcupraten an Cyclopentenone

Verschiedene Organkupferverbindungen reagieren mit α,β -ungesättigten Ketonen unter 1,4-Addition.^[133] Die Reaktivität von Cuprat-Reagenzien ist abhängig von der Zusammensetzung, der Temperatur, den verwendeten Lösungsmitteln bzw. Additiven sowie natürlich auch von der sterischen Betrachtung des Ketons, an das sie addiert werden.



Schema 56. Addition von Cupraten an Cyclopentenon **185c** (s. Tabelle 4).

Tabelle 4. Reaktionsbedingungen (A) für die Addition Dimethylcupraten an das Cyclopentenon **185c**.

Reaktionsbedingungen (A)	Ergebnis
1 Äquiv. Me_2CuLi , Et_2O , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h	keine Reaktion
3 Äquiv. Me_2CuLi , Et_2O , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h	keine Reaktion
3 Äquiv. Me_2CuLi , THF, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h	keine Reaktion
3 Äquiv $\text{Me}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$, Et_2O , -78 bis $0\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h	mehrere nicht identifizierte Produkte
3 Äquiv. $\text{Me}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$, Et_2O , -78 bis $0\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, 5 Äquiv. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	mehrere nicht identifizierte Produkte
3 Äquiv. $\text{Me}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$, Et_2O , -78 bis $0\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h, 5 Äquiv. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	196 (23%), 197 (8%)
6 Äquiv. $\text{Me}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$, Et_2O , -78 bis $0\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, 5 Äquiv. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	196 (68%)

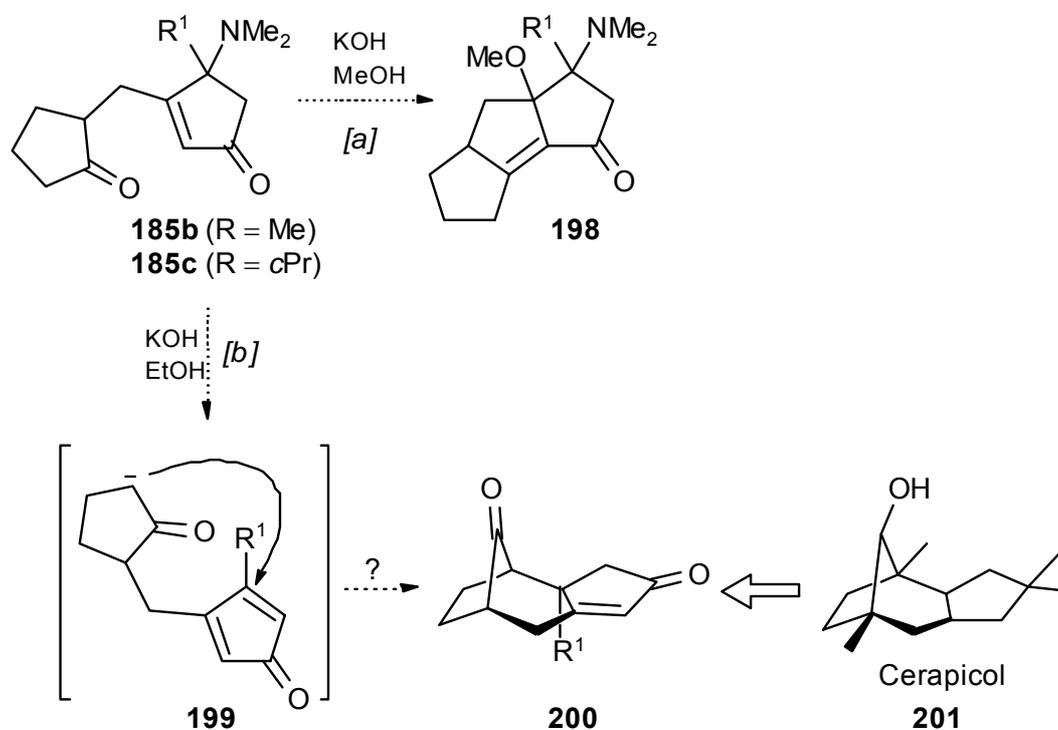
Trotz der sterisch anspruchsvollen Nachbargruppen nahe der Doppelbindung in **185** wurde erwartet dass Reaktion mit Lithiumdimethylcuprat einer 1,4-Addition an die Doppelbindung

zu dem Enolat **193** führen sollte, dieses in einer formalen Aldolreaktion ein lineares Triquinan **195** ergeben könnte. Die Anwendung des Homocuprates Me_2CuLi , das aus CuI und 2 Äquivalenten MeLi zugänglich ist, ergab jedoch nicht das gewünschte Produkt. Cuprate höherer Ordnung, wie $\text{Me}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ erwiesen sich in höherer Konzentration als reaktiver, allerdings erst nach Zugabe einer Lewis-Säure.

Leider stellten sich die erhaltenen Verbindungen als die Produkte **196** einer 1,2-Addition an die unkonjugierte Ketofunktion von **185c** heraus. Interessant dabei ist, dass auch die Behandlung des Ketons **185c** mit 6 Äquivalenten Kupferorganyl keine Produkte der 1,4-Addition ergab. Bei einem Versuch mit 3 Äquivalenten $\text{Me}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ war noch ein Produkt zu finden, welches sich laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Massenspektrum als Dehydratisierungsprodukt **197** erwies. Wendete man zur hydrolytischen Aufarbeitung und innerhalb einer Stunde Ammoniumchlorid-Lösung an, wurde nur der tertiäre Alkohol **196** erhalten

4.3.5 Mögliche Cyclisierung der Cyclopentenone unter basischen Bedingungen

Bull und Sickle cyclisierten ein System ähnlich dem vom Typ **185** mit methanolischer KOH -Lösung.^[135] Sie beobachteten dabei eine 1,4-Addition von Methanolat an das Cyclopentenon, und dies löste die eine intramolekulare Aldolreaktion aus. Erfolgreich angewendet auf Cyclopentenone vom Typ **185** sollte diese Anellierungsreaktion zu einem Triquinan des Typs **198** führen (Schema 57).



Schema 57. Cyclisierung des Oxycyclopentylcyclopentenon-Systems **185** im basischen Medium als ein möglicher Weg Gerüst des zum Sesquiterpens Cerapicol.

Aber Bull und Sickle führten eine solche Anellierung mit einem *seco*-Steroid Derivat durch, bei dem die Cyclisierung sterisch begünstigt war. Dies war im vorliegenden Fall anders, weshalb eher eine Eliminierung Dimethylaminogruppe und ausschließende Bildung eines Tricyclus per Michael-Addition erwartet werden könnte (vgl. erste Ringschlussreaktion bei der Bildung Triquinan **95** das Kapitel 2.2, Schema 27). Die Bildung eines kinetischen Enolats **199** war bei diesen starken basischen Bedingungen zu erwarten. Zusätzlich machte die Tatsache, dass Tricyclen **200** in der Natur vorkommen, einen Versuch zur Cyclisierung noch reizvoller. Solch ein Tricyclo[6.2.1.0^{2,6}]undecan-Gerüst ist bei dem tricyclischen Sesquiterpen Cerapicol (**201**) aus der Untergruppe Miscellaneous zu finden (Schema 57). Jedoch erwiesen sich die Cyclopentenone **185** als nicht stabil die der Behandlung mit Basen (Tabelle 5). Die Umsetzung mit Natriummethylat bei höheren Temperaturen lieferten Mischungen von drei bis vier Produkten, die sich aber nicht trennen und deshalb auch nicht vollständig charakterisieren ließen. Die aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren ließen darauf schließen, dass die Dimethylaminogruppe eliminiert wurde.

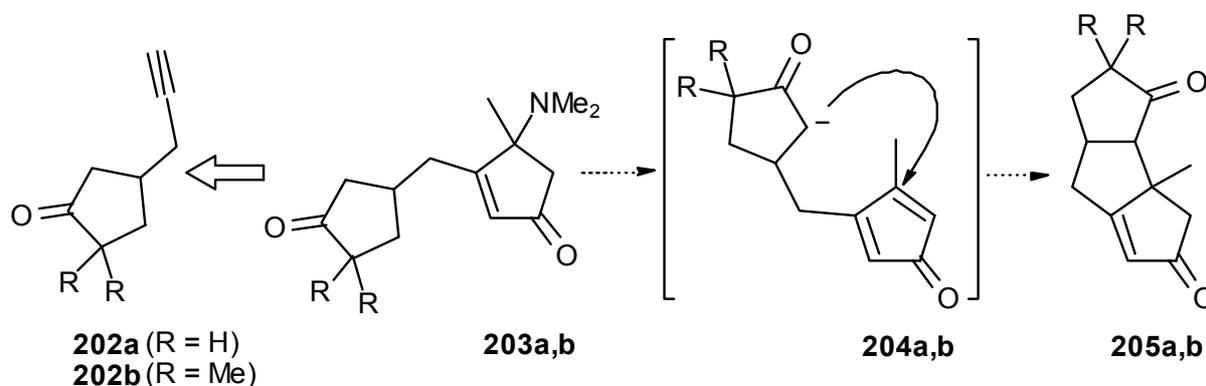
Tabelle 5. Verhalten der Cyclopentenone **187** in Anwesenheit von Basen.

Cyclopentenon	Bedingungen	Ergebnis
185c	20 Äquiv. KOH, EtOH, 80 °C, 45 min	Zersetzung
185c	5 Äquiv. KOH, EtOH, 23 °C, 12 h	Zersetzung
185c	3 Äquiv. NaOMe, EtOH, 80 °C, 3 h	nicht identifizierte Produkte
185b	3 Äquiv. NaOMe, EtOH, 23 °C, 12 h	kein Umsatz
185b	3 Äquiv. NaOMe, EtOH, 60 °C, 3 d	mehrere nicht identifizierte Produkte

4.4 Eine neue Idee zur Synthese eines Hirsutan-Analogons

Die Überlegungen über das mögliche Reaktionsverhalten von Cyclopentenonen des Typs **185** unter basischen Bedingungen und der Rückblick auf die Bicyclisierungskaskade, die zum Triquinan **103** führte (Schema 28), ließen eine neue Idee aufkommen. Betrachtet man das Enolation **199** als mögliche Zwischenstufe auf dem gescheiterten Weg zu **200** (Schema 57), ist deutlich zu erkennen, dass es bei Vertauschung der Positionen des Carbanions und der Ketofunktion leicht zu einem Fünfringschluss kommen könnte. Dafür wäre ein Vorläufer vom Typ **203** nötig. Unter stark basischen Bedingungen könnte daraus das Enolat **204** entstehen und dann direkt zum linearen Triquinan **205** reagieren (Schema 58). Dabei würde eine Michael-Addition des Enolats an das nach der Dimethylamin-Eliminierung

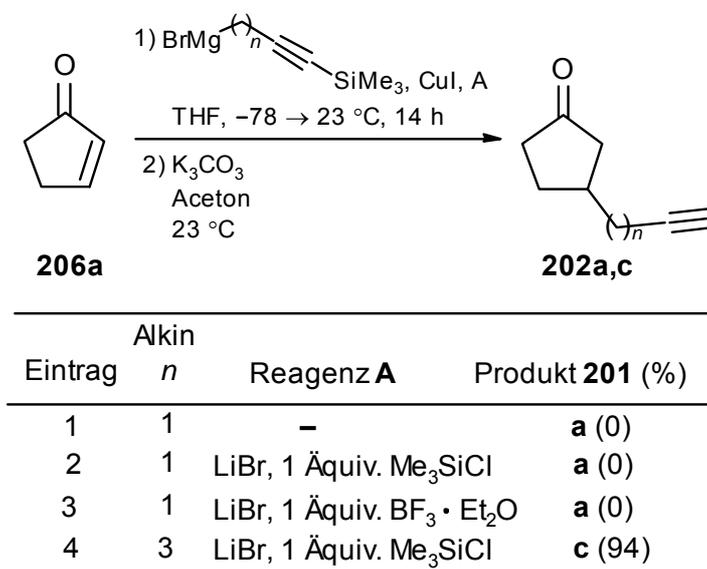
neu formierte elektrophile Zentrum erfolgen. Diese intramolekulare Michael-Addition Cyclisierung wäre eine *5-exo-trig*-Anellierungsreaktion, die auch nach den Baldwin-Regeln begünstigt wäre.



Schema 58. Planung für die Synthese eines 4-substituierten 6-Triquinan-1,5-dions **205**.

4.4.1 Synthese von 3-Propargylcyclopentanons

Für die Synthese eines 3-Alkylcyclopentanons bietet sich natürlich die Alkylierung durch eine Cuprataddition an Cyclopentenon an. Die erste Idee war die Anwendung eines Normant-Cuprats, für dessen Herstellung sich Propargylbromid als Ausgangsmaterial anbieten würde.

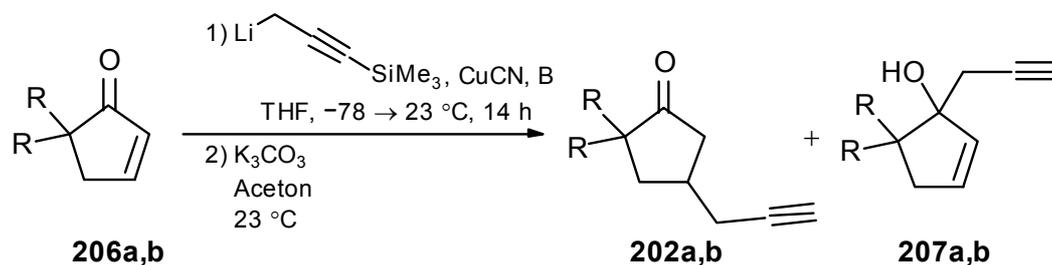


Schema 59. Synthese des Vorläufers von Typ **202** mittels Normant-Cupraten.

In der Literatur war allerdings kein Beispiel für eine kupfervermittelte Propargylierung zu finden. Der Grund dafür ist, dass bereits die Herstellung des Propargylmagnesiumbromids ein Problem darstellt und es unter normalen Bedingungen zur Bildung von Allenylmagnesiumbromid kommt. Eine elegante Methode, die dies durch Bereitung des Grignard-Reagenz bei $5\text{--}10 \text{ }^\circ\text{C}$ dies verhindern kann, wurde von Brandsma entwickelt.^[135]

Die Anwendung dieser Methode ergab aber leider nicht das gewünschte Ergebnis (Eintrag 1-3, Tabelle in Schema 59). Bereitet man jedoch aus dem Trimethylsilyl-geschützten 5-Brom-1-pentin das entsprechende Grignard-Reagenz, wurde das gewünschte ω -Pentinylcyclopentanon **202c** in sehr guter Ausbeute erhalten (Eintrag 4, Tabelle in Schema 59). Dabei war sie am höchsten, wenn ein Metallaustausch durchgeführt (Zugabe von LiBr) und Trimethylsilylchlorid zugegeben wurde. Trimethylsilylchlorid bildet aus dem, bei der 1,4-Addition gebildeten Enolat, einen Trimethylsilylenolether, wodurch das Produkt stabilisiert wird.

Dadurch, dass diese Reaktion mit dem 5-Brom-1-trimethylsilylpentin erfolgreich verlief, wurde die Vermutung bestätigt, dass der Misserfolg bei der versuchten Synthese von **202a** an der Sensibilität des Propargylmagnesiumbromides lag. Deshalb wäre die einzige Lösung die Anwendung von Gilman-Cupraten. Dafür braucht man ein entsprechendes Lithium-Derivat und das wäre das Trimethylsilyl-geschützte Lithium-Propargylid. Die Deprotonierung des Trimethylsilyl-propins mit *n*BuLi erfordert die Zugabe von TMEDA als chelatisierenden Liganden (siehe Schema 23, Kapitel 2.2). Ein Zusatz von Bortrifluorid-Etherat erwies sich als notwendig, um eine 1,2-Addition zu vermeiden, siehe (Eintrag 1, Tabelle in Schema 60). Die Erhöhung des Anteils an $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ brachte immer bessere Ausbeuten, bei Zugabe von 3 Äquivalenten stieg die Ausbeute auf 95% (Eintrag 4, Tabelle in Schema 60).

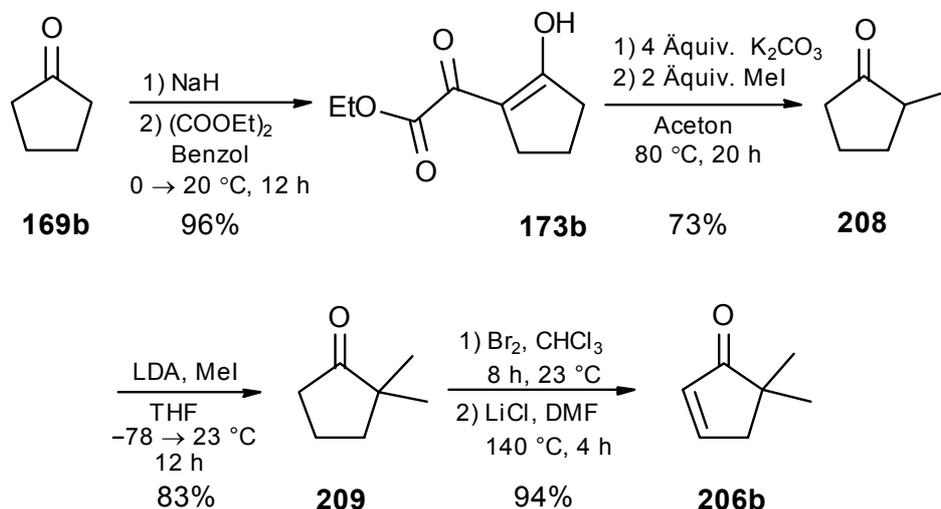


Eintrag	Edukt		Reagenz B	Produkt (%)	
	206	R		202	207
1	a	H	-	41	16
2	a	H	0.1 Äquiv. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	50	-
3	a	H	1 Äquiv. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	58	-
4	b	Me	3 Äquiv. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	95	-

Schema 60. Synthese des Vorläufers vom Typ **202** mittels Gilman-Cupraten.

Das als potentiell Vorläufermolekül entscheidende 2-Propargyl-4,4-dimethylcyclopentanon **202b** wurde so aus 4,4-Dimethylcyclopenten-3-on **208b** in guten Ausbeuten verfügbar (Eintrag 4, Tabelle in Schema 60). Dazu wurde **206b** in vier Stufen aus Cyclopentanon in einer Gesamtausbeute von 54% synthetisiert (Schema 61). In den ersten zwei Stufen wurde 2-Methylcyclopentanon **208** auf die gleiche Weise wie 2-Propargylcyclopentanon vom Typ **173** (siehe Schema 49) über Derivat **173b** dargestellt. Das thermodynamische Enolat des

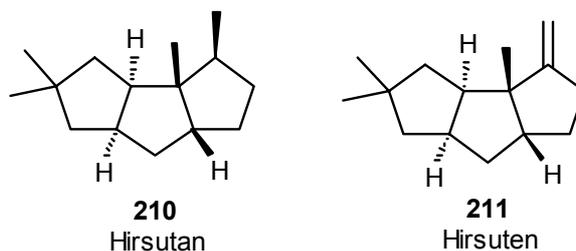
Methylcyclopentanons **208** wurde mit LDA erzeugt und mit MeI in das Dimethylderivat **209** überführt. Nach einer Vorschrift von Haschimoto et al. wurde das Dimethylketon **209** zunächst α -ständig zur Carbonylgruppe bromiert und das Bromketon dann mit Lithiumchlorid in DMF zum Endprodukt **206b** dehydrobromiert.^[136]



Schema 61. Synthese von 4,4-Dimethylcyclopentanon **206b**.

4.4.2 Synthese eines neuen Cerapicol-Analogen

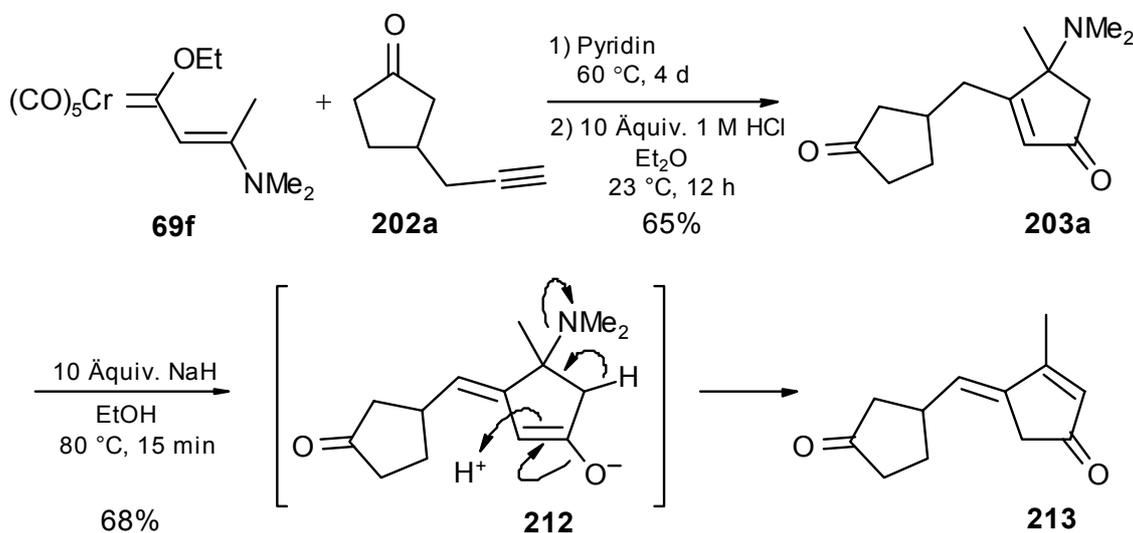
Der erste Vorläufer **202a** für die Cyclisierung wurde aus dem methylsubstituierten Dimethylaminoethenylcarben-Komplex **69f** synthetisiert (Schema 62). Dieser Komplex wurde nicht zufällig ausgesucht. Die mit diesem Komplex eingebrachte Methylgruppe befindet sich in dem geplanten Endprodukt **205** (Schema 56) genau in Position, wo sie in dem Sesquiterpenen Hirsutan **210** und Hirsuten **211** mit ihrem 1,4,4-Trimethyltricyclo[6.3.0.0^{2,6}]undecan-Grundgerüst aufzutreffen ist.



Bei der Behandlung mit Natrium Ethylat in Ethanol (erzeugt aus Natrium Hydrid) cyclisierte Cyclopentenon **203a** aber nicht. Das isolierte Alkyldicyclopentenon **213** war nur das Produkt einer Eliminierung von Dimethylamin. Wahrscheinlich wird bevorzugt das vinyloge-Enolat **212** gebildet, welches anschließend im Sinne einer E_{1CB} Eliminierung die Dimethylaminogruppe verliert und bei der Aufarbeitung zum Keton **213** protoniert wird.

Dabei stellt sich die Frage, warum bei der Bildung des Triquinans **95** zuerst die Dimethylaminogruppe eliminiert wurde (Schema 27, Kapitel 2.2.2) und bei

Oxocyclopentylcyclopentenon **203a** zuerst Position 1'' deprotoniert wurde. Die Vermutung, dass der benachbarte Cyclopropyl-Substituent den Austritt der Dimethylaminofunktion erleichtert ist mehrfach beobachtet worden (siehe Kapitel 5). Deswegen wurde auch die Reihe der Cyclopropyl-substituierten Cyclopentenone **216** aus dem Komplex **69f** synthetisiert (Schema 63).

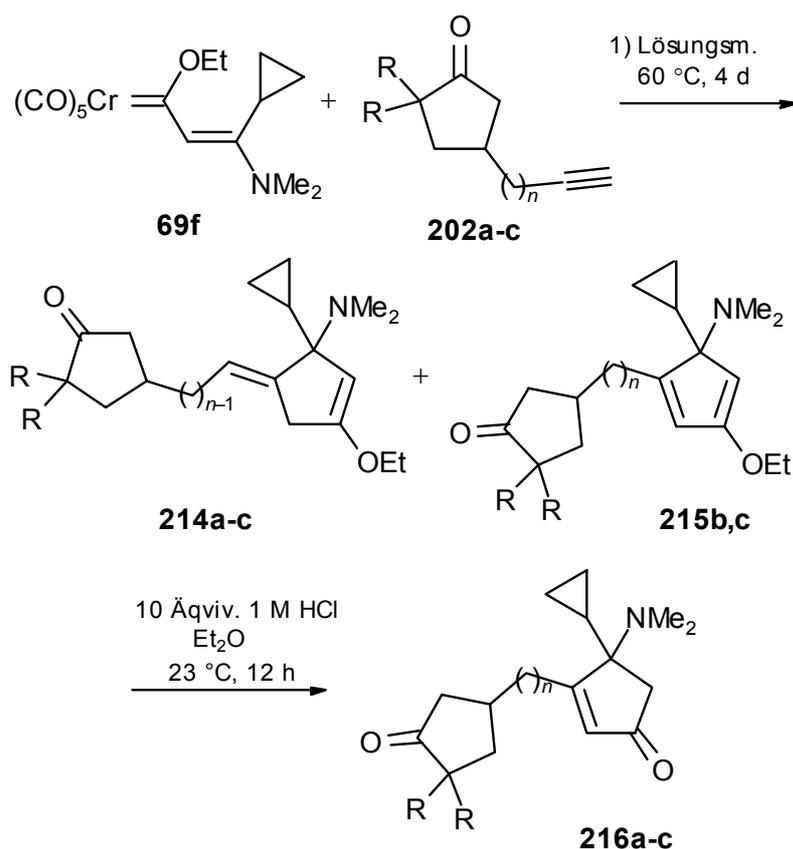


Schema 62. Mechanismus der Bildung des Alkylidencyclopentanons **213**.

Die Cocyclisierung von **69f** mit **202a-c** wurde nur einmal durchgef\u00fchrt. F\u00fchrte man diese Reaktion mit **202a** in THF durch, wurde das Cyclopentadien vom Typ **215** gar nicht isoliert, sondern nur das isomere Alkylidencyclopentan **214a**. In Pyridin entstanden aus **202b,c** die jeweils zwei Doppelbindungsisomere **214b,c** und **215b,c**, allerdings in geringen Ausbeuten (35-45 %). Durch die Anwendung eines, zwei- bis dreifachen \u00dcberschusses an dem Alkin k\u00f6nnte man die Ausbeute sicherlich verbessern.

Das Oxocyclopentylcyclopentenon **216a** wurde mit Natriumethylat umgesetzt, und schon nach wenigen Minuten wurde mittels D\u00fcnnschichtchromatographie das Entstehen eines polareren Produkts beobachtet. Das NMR- und das Massenspektrum wiesen zun\u00e4chst auf das erwartete Triquinan-Derivat von Typ **220** hin, aber die R\u00f6ntgenstrukturanalyse widerlegte dies und bewies die Bildung des Tricyclo[6.2.1.0^{3,7}]undecadion-Derivates **219b** (Abbildung 9).

Anhand dieser Struktur war leicht zu erkennen, dass das Enolat vor der Michael-Addition offenbar in 4'-Position erzeugt wurde und dann statt einer 5- einer 6-*exo-trig*-Anellierung erfolgte (Schema 64). W\u00e4re der Cyclopentanonring an das Bicyclo[3.2.1]octanon *endo*-anelliert, w\u00e4re das Ger\u00fcst analog demjenigen im Sesquiterpen Cerapicol **201**.



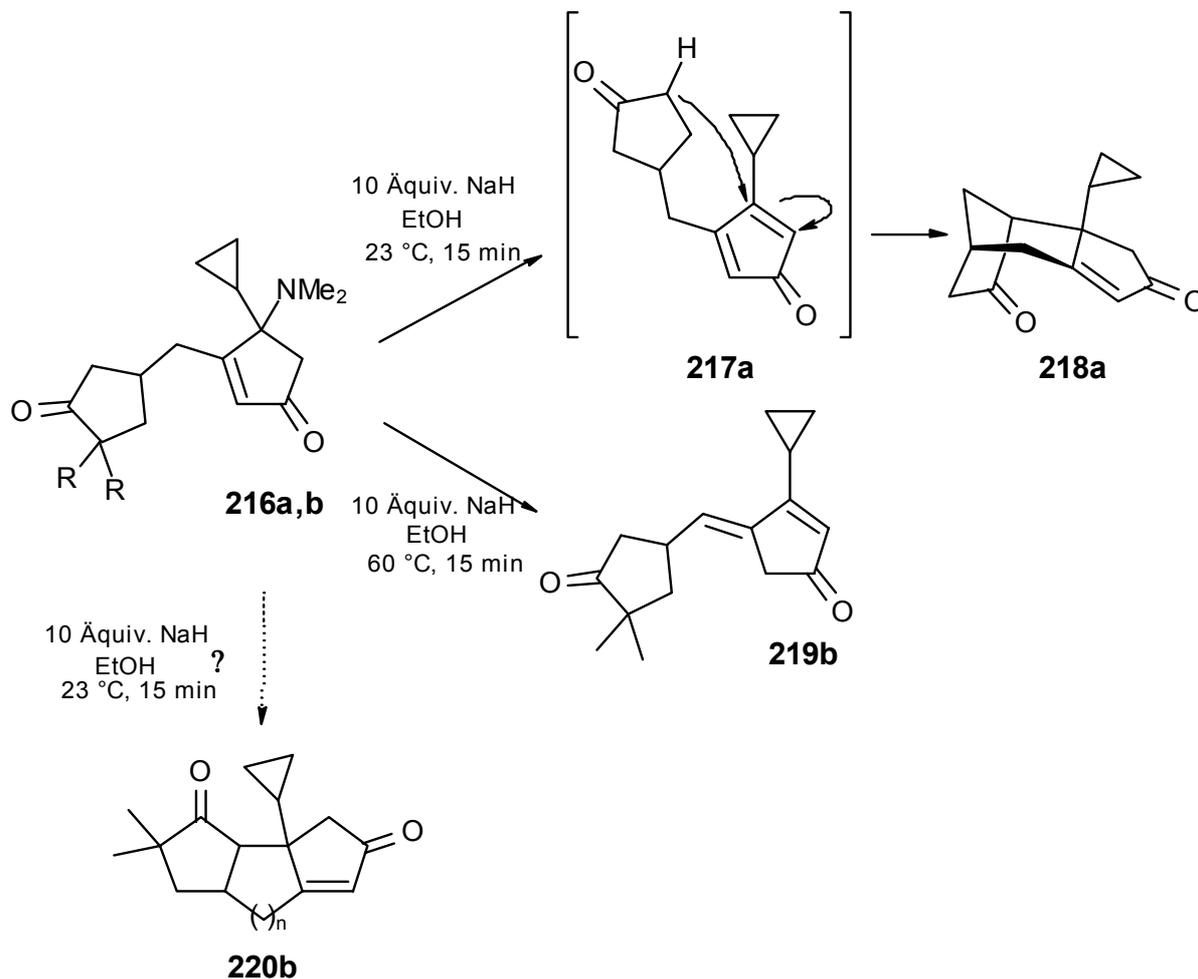
R	n	Lösungsm.	Cyclopentadien (%)		Cyclopentenon (%)	
			214	215	216	
a	H	1	THF	52	–	88
b	Me	1	Pyridin	45 (3.5 : 1)		95
c	H	3	Pyridin	35 (1.5 : 1)		92

Schema 63. Synthese des Oxocyclopentylcyclopentanons **216** als Vorläufer zu linearen Triquinanen.

Bei dem 4', 4'-Dimethyl-substituierten Cyclopentenon **216b** wäre ausschließlich die Bildung des für die Bildung des linearen Triquinans nötigen Enolats in 2'-Position möglich. Da nach 15 min bei Raumtemperatur keine Umsatz zu beobachten war, wurde die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht. Leider entstand sich hierbei nur das Eliminierungsprodukt **219b** (Schema 64). Dies macht deutlich, dass die Regioselektivität der Bildung der möglichen Enolate im System **216** nicht nur von den vorhandenen Substituenten sondern auch von der Temperatur abhängt. Dies müsste unbedingt weiter untersucht werden, möglicherweise durch Optimierung der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Base, Lösungsmittel) aus dem Oxocyclopropylcyclopentenon **216b** doch noch das Triquinan **220b** entstehen kann.

Dieses Triquinan ist von Bedeutung, weil es mit seinem Cyclopentenon-Teil eine große Ähnlichkeit mit dem Coriolin **2** aufweist. Da dieser Fünfring in dem Naturstoff die

Verantwortung für dessen antibiotische und Antitumorwirkung trägt, ist es denkbar, dass auch aus **220b** biologisch aktive Verbindungen erhalten werden können.



Schema 64. Synthese des Tricyclo[6.2.1.0^{3,7}]undec-3,(4)-en-5,9-dions **217a**.

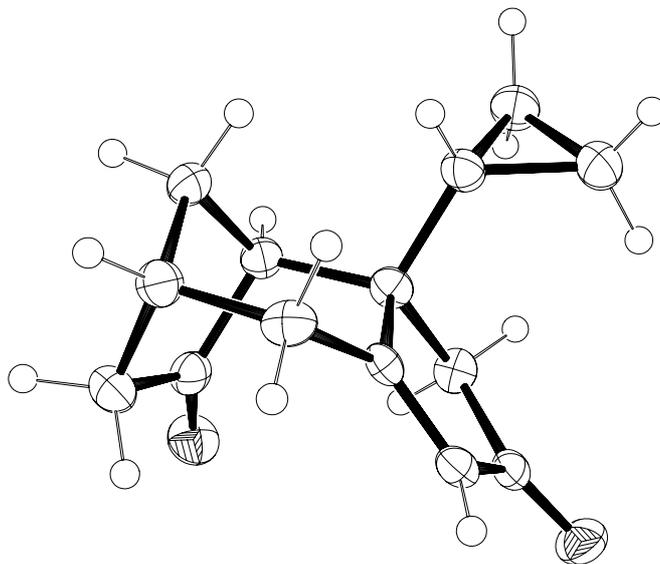
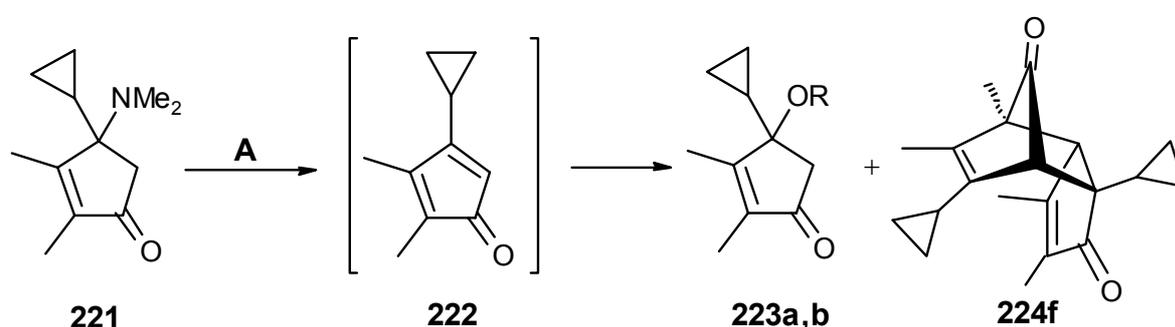


Abbildung 9. Struktur des Produktes **218a** im Kristall.

5 Eliminierungsprodukte aus den hochsubstituierten 4-Dimethylamino-2-cyclopentanonen

5.1 Eliminierung der Dimethylaminogruppe unter basischen Bedingungen

Bei der Synthese angularer Triquinane aus 5-Dimethylamino-3-ethoxy-1,3-2-cyclopentadien wurde im basischen Medium immer wieder eine Eliminierung der Dimethylaminogruppe beobachtet (Kapitel 2). Früher wurde diese Eliminierung nur nach Überführung in die entsprechenden quartären Ammoniumsalze durchgeführt. Um die Möglichkeiten die Eliminierungsreaktion zu testen, wurde 4-Dimethylamino-2,3-dimethyl-4-cyclopropyl-2-cyclopentanon **221** in verschiedenen Lösungsmitteln mit Basen behandelt.



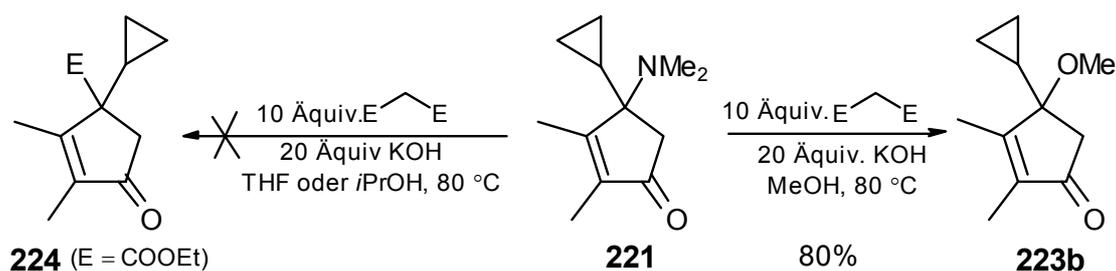
Bedingungen A		Produkt (%)		Bemerkung	
		R	223		224
a	30 Äquiv. KOH, EtOH, 80 °C, 15 min	Et	75	–	
b	30 Äquiv. KOH, MeOH, 80 °C, 15 min	Me	94	–	
c	30 Äquiv. KOH, THF, 80 °C, 4 h	–	–	–	keine Reaktion
d	30 Äquiv. KOH, DME, 80 °C, 4 h	–	–	–	keine Reaktion
e	2 Äquiv. <i>t</i> BuOK, <i>t</i> BuOH, THF, 40 °C, 15 min	–	–	–	Zersetzung
f	30 Äquiv. KOH, DME / EtOH (10:1), 80 °C, 20 h	–	–	78	

Schema 65. Eliminierung von Dimethylamin aus dem 4-Cyclopropyl-4-dimethylamino-2,3-dimethyl-2-cyclopentenons unter basischen Bedingungen.

Beim Cyclopentenon **221** ließ sich die Dimethylaminogruppe unter basischen Bedingungen erfolgreich eliminieren. Benutzt man dabei Ethanol oder Methanol als Lösungsmittel, entsteht durch Addition des jeweiligen Alkohols an das bei Eliminierung gebildete hochreaktive Cyclopentadienon **222** das formale Substitutionsprodukt vom Typ **223** (Schema 65). Es ist bekannt, dass das hochreaktive Cyclopentadienon **222**, welches auch bei der Reaktion eines quartären Ammoniumsalzes aus **221** mit Natriummethanolat entstehen kann, schnell in einer Diels-Alder-Reaktion zu einem *endo*-Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4,8-dien-3,10-dion dimerisiert.^[68] Bei Verwendung von Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan trat keine Reaktion an. Weil sich das Kaliumhydroxyd in Dimethoxyethan kaum löst, wurde in einem

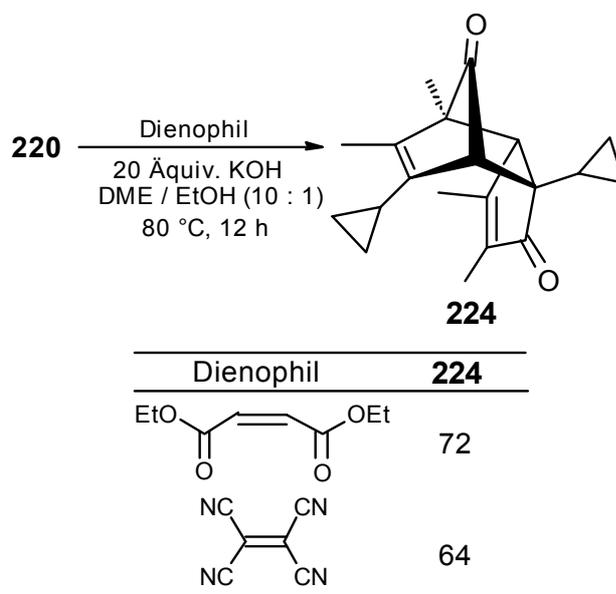
Versuch eine Zugabe von 10% Ethanol zur Verbesserung der Löslichkeit getestet. Schon nach 2 h war in der Reaktionsmischung kein Ausgangsmaterial mehr zu finden, und ein wesentlich polareres Produkt hatte sich gebildet. Dabei handelte sich um das erwartete *endo*-Dimerisierungsprodukt **224f** (Schema 65).

In einem Versuch wurde das Cyclopentenon **221** mit Kaliumhydroxid in Methanol in Gegenwart von Diethylmalonat umgesetzt. Dabei entstand jedoch ebenfalls ausschließlich das Methoxycyclopentanon **223b** und nicht das Alkylierungsprodukt des Malonates **225** (Schema 66). In Tetrahydrofuran oder Isopropanol als Lösungsmittel wurde überhaupt keine Reaktion beobachtet.



Schema 66. Versuch zur Darstellung des Oxocyclopentylmalons\u00e4urediethylesters **225**.

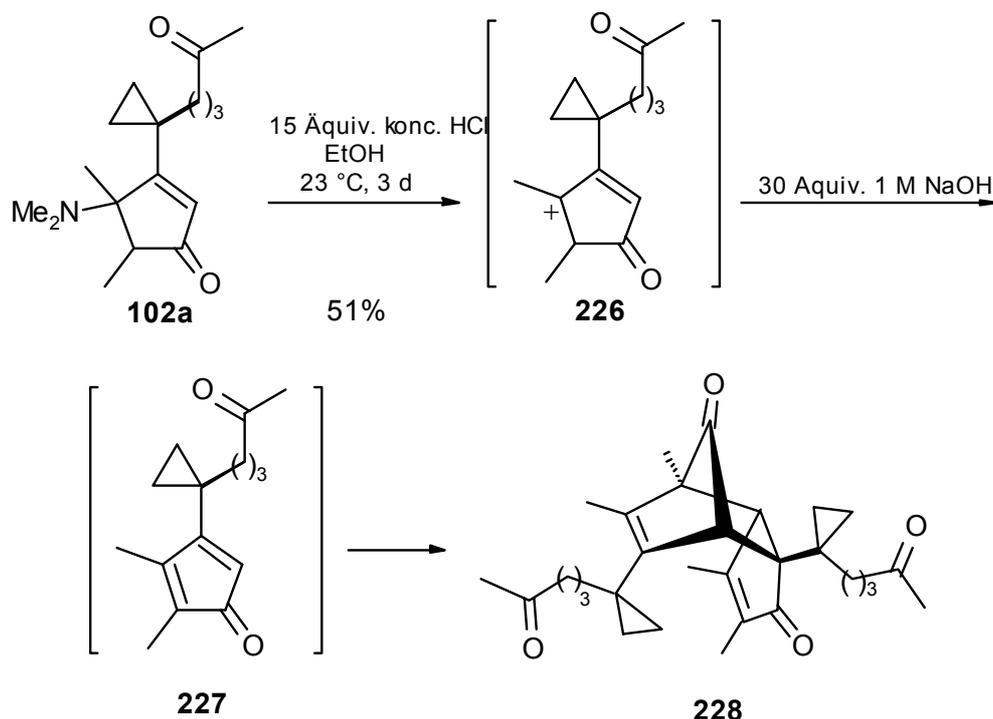
Des Weiteren wurde es versucht, das aus dem Cyclopentenon **221** gebildete Cyclopentadienon mit sehr guten Dienophilen abzufangen. Aber auch dabei wurde nur das Dimer **224** isoliert. Das spricht f\u00fcr eine hohe Reaktivit\u00e4t und ausgepr\u00e4gt hohe Dienophilie des Cyclopentadiens **222**.



Schema 67. Versuche zur Diels-Alder-Reaktion von **220** mit verschiedenen Dienophilen.

5.2 Eliminierung der Dimethylaminofunktion unter sauren Bedingungen

Setzte man das Cyclopentadiene **102a** mit 15 Äquivalenten konzentrierter Salzsäure um, konnte man nach 3 Tagen vollständigen Umsatz beobachten. Überraschenderweise war das nach basischer Bearbeitung isolierte Produkt das Dimer **228** (Schema 68). Offensichtlich wurde auch unter sauren Bedingungen das Cyclopentadienon **227** gebildet, welches dann in einer [4 + 2]-Addition das Dimer **228** liefert. Den eindeutigen Beweis, dass auch hierbei das *endo*-Dimer entsteht, erbrachte eine Röntgen-Kristall (Abbildung 10). Die Einkristalle konnten aus einem Gemisch von Pentan und Diethylether im Verhältnis 10 : 1 gewonnen werden.



Schema 68. Bildung des Dimerisierungsprodukts **228** unter sauren Bedingungen.

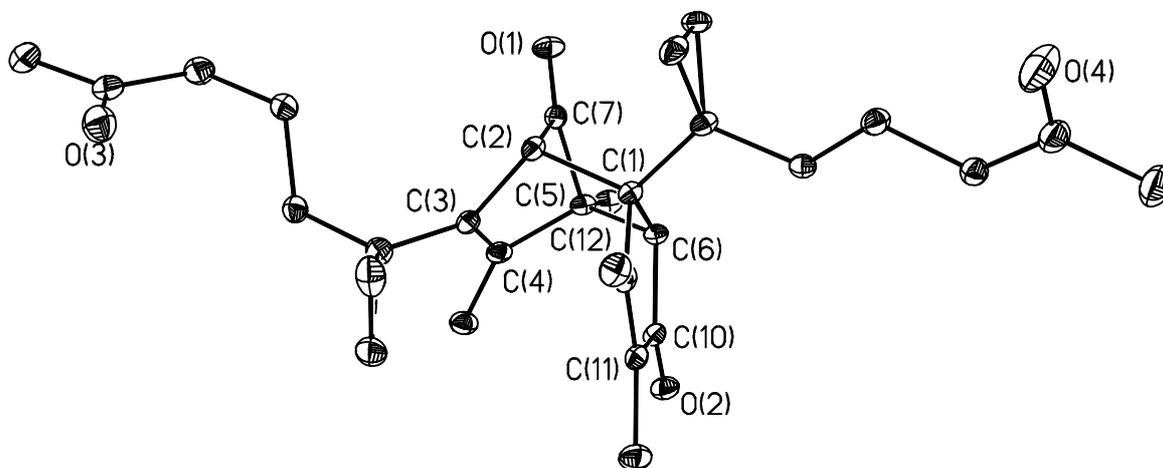
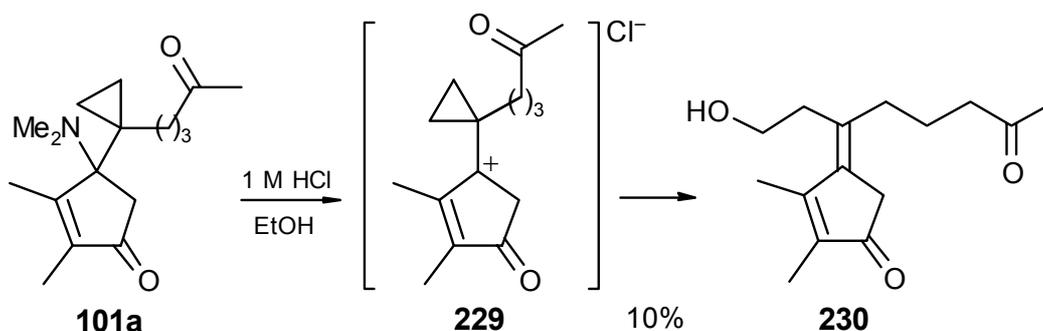


Abbildung 10. Struktur **228** Dimers im Kristall.

Die Bildung eines Cyclopentadienons **222** wie unter basischen Bedingungen ist leicht erklärbar. Durch Deprotonierung in Position 5 entsteht ein Cyclopentadienenolat, welches durch Eliminierung der Dimethylaminogruppe das Cyclopentadienon liefert (Schema 65). Unter stark sauren Bedingungen kommt es offensichtlich zur Eliminierung der Aminogruppe nach Protonierung unter und Bildung des Carbokations **226**, welches spätestens bei der basischen Aufarbeitung zum Cyclopentadienon deprotoniert wird.

Die Bildung eines intermediären Carbocations wurde durch die Behandlung des isomeren Cyclopentenones **101a** mit konzentrierter Salzsäure, bestätigt denn dabei entstand unter anderen auch eine geringe Menge des Produkts **230** lieferte (Schema 69). Dabei wurde offensichtlich das Cyclopropyl-substituierte Carbocation unter Öffnung des Dreirings und Bildung eines Homoallyl-Derivates nucleophil angegriffen. Von Schirmer wurde bereits gezeigt, dass es bei der Umsetzung des Cyclopentenons **221** mit Methyljodid bei Raumtemperatur auch zur Dreiringöffnung kommt und ein Iodpropyliden-Cyclopentanon entsteht.



Schema 69. Bildung des Alkylden-Cyclopentenons **230**.

C Experimenteller Teil

1 Allgemeines

Schmelzpunkte: Schmelzpunktsapparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi); die gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. – IR: Bruker IFS 66 (FT-IR). – $^1\text{H-NMR}$: Bruker AM 250 (250 MHz), Bruker AMX 300 (300 MHz), Varian Inova 500 (500 MHz); Referenzen: $\delta = 0$ für Tetramethylsilan, 7.26 für [D]Chloroform. Charakterisierung der Signalaufspaltung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, pent = Quintuplett, m = Multiplet, dd = doppeltes Dublett, AB = Signalaufspaltung entspricht einem AB-Spektrum. Die Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet; die entsprechenden Kopplungskonstanten sind als Betrag angegeben. – Abkürzungen für die Zuordnung der Signale: *c*-Pr-H = cyclopropylisch, Ph-H = phenylisch, *i*Pr-H = isopropylisch. – $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker AM 250 (62.9 MHz); Referenzen: $\delta = 77.0$ für [D]Chloroform. Die Multiplizität der Signale wurde durch die DEPT- (distorsionless enhancement by polarisation transfer) Aufnahmetechnik bestimmt und ist wie folgt angegeben; DEPT: + = primäre oder tertiäre C-Atome (positives DEPT-Signal), – = sekundäre C-Atome (negatives DEPT-Signal), C_{quart} = quartäre C-Atome (DEPT-Signalintensität Null). Abkürzungen und Zuordnung der Signale: *c*Pr-C = cyclopropylisch, Ph-C = phenylisch, *i*Pr-C = isopropylisch. – MS: Varian MAT CH 7, MAT 731. – HRMS (Hochauflösende MS): Varian MAT 311 A; korrekte HRMS = vorgewählter Ionen-Peak stimmt mit $R \gg 10000$ mit der Fehlerbreite von ± 2 ppm mit der exakten Masse überein. – Säulenchromatographie (SC): Chromatographische Trennungen erfolgten an Merck Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm, 230–400 mesh) und ICN-Aluminiumoxid N (neutral) Super I der Aktivitätsstufe nach Brockman.^[137] Die Säulendimensionen sind als Säulendurchmesser \times Höhe der Säule angegeben. Alle Laufmittel wurden destilliert verwendet, benutzte Abkürzungen Diethylether = Et_2O , Dichlormethan = CH_2Cl_2 , Essigsäureethylester = EtOAc, Methanol = MeOH, THF = Tetrahydrofuran, EtOH = Ethanol. – Dünnschichtchromatographie (DC): Macherey-Nagel Fertigfolien: Alugram[®] Sil G / UV₂₅₄. Detektion unter UV-Licht bei 254 nm, Entwicklung mit Ninhydrin-Tauchreagenz (0.3 proz. Lsg. in *n*-Butanol), Molybdätosphorsäure-Tauchlösung (5 proz. Lsg. in Ethanol), *p*-Anisaldehyd-Lösung (5 proz. *p*-Anisaldehyd-Lösung in 90 ml Methanol, 10 ml Eisessig, 1 ml konz. H_2SO_4), Iod (Iodkammer). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Universität Göttingen. – Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach den üblichen Laboratoriumsmethoden gewonnen. Alle Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen und Alkalimetallen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Inertgas (Argon) und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Lösungsmittel wurden generell bei möglichst tiefer Temperatur im Rotationverdampfer entfernt. Nicht gesondert aufgeführte Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. – Einkristall-

Röntgenstruktur-Analysen wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt. Die Daten wurden mit einem Siemens-CCD-Flächendetektor gesammelt.

Triethyloxoniumtetrafluorborat wurde nach Meerwein,^[138] Trimethylsilylethin, 4-Butinol (**94**), 4-Iodbuten (**95**), 5-Brom-1-trimethylsilylpentin, Trimethylsilylacetylen nach Brandsma,^[135] (1*S*,3*R*)-*cis*-1-Ethinyl-2,2-dimethyl-3-[2'-(2"-methyl-[1",3"]-dioxolan-2"-yl)ethyl]cyclopropen (**65d**), Pentacarbonyl[(2*E* / *Z*)-3-dimethylamino-3{(1'*S*,3'*R*)-*cis*-2',2'-dimethyl-3'-[2'-(2"-methyl-[1",3"]-dioxolan-2"-yl)ethyl]cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69d**), 4-(4*R* / *S*)-Dimethylamino-3-{(1'*S*,3'*R*)-*cis*-2',2'-dimethyl-3'-[2'-(2"-methyl-[1",3"]-dioxolan-2"-yl)ethyl]-cyclopropyl}-4-methyl-2-cyclopentanon (**118a**) nach Schirmer,^[68] 5-Brompentan-2-on nach Cornisch,^[139] hergestellt.

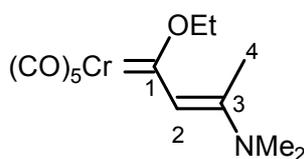
2 Darstellung der Verbindungen

2.1 Darstellung der Verbindungen zu Kapitel: β -Dimethylamino α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe und ihre Anwendung in der Fünfringsynthese

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Pentacarbonyl(3-dialkylamino-alkenyliden)carbenchrom-Komplexen (AAV 1):

Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung des terminalen Alkins (10 mmol) in THF (100 ml) wurde *n*-Butyllithium (10 mmol) in *n*-Hexan zugetropft. Die resultierende Mischung wurde für weitere 2 h auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur mit Hexacarbonylchrom (12 mmol) versetzt. Danach wurde bei gleichbleibender Temperatur weitere 15 min gerührt und anschließend Triethyloxoniumtetrafluorborat (14 mmol) hinzugegeben. Die schwarz-rote Lösung wurde 1 min gerührt, auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und über Celite (10 g, Et_2O) filtriert. Die erhaltene Mischung wurde i. Vak. bei niedriger Temperatur (ca. $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) auf 50 ml konzentriert. Anschließend gab man bei Raumtemperatur 0.2 mol HNMe_2 (40 % Lösung in Wasser) hinzu und ließ 20 min rühren. Nach Zugabe von 80 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und dreimal mit 80 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Man erhielt Pentacarbonyl(2-dialkylamino-ethenyl)carbenchrom-Komplex als oranges Öl, welches bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer festen, kristallinen Substanz wurde.

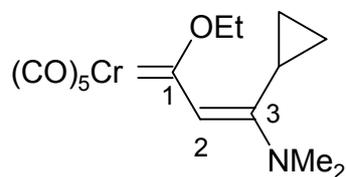
*Pentacarbonyl[(2*E*)-3-dimethylamino-1-ethoxy-2-buten-1-yliden]chrom (**69f**):* Nach AAV 1



wurden 1.2 g (30 mmol) Propin, 8.73 ml (20 mmol) *n*BuLi (2.29 M in *n*-Hexan), 5.28 g (24 mmol) Hexacarbonylchrom, 4.56 g (24 mmol) Triethyloxoniumtetrafluorborat in 200 ml THF umgesetzt. Nach Filtration über Celite (20 g, Et_2O) und Konzentration auf 100 ml wurde 45 g HNMe_2 (40 % Lösung in Wasser) zugegeben. Es wurde 5.9 g (89 %) **69f** ($R_f = 0.58$, Et_2O) als einen gelb-orange

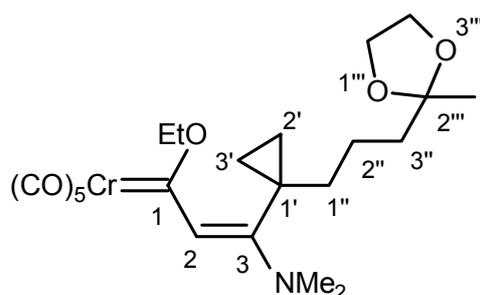
Feststoff erhalten. Diese Substanz wurde durch einen Vergleich ihres $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit Literaturdaten^[140] identifiziert.

Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-3-cyclopropyl-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom



(69g): Nach AAV 1 wurden 990 mg (15 mmol) Cyclopropylethin, 8.1 ml (13 mmol) *n*BuLi (1.60 M in *n*-Hexan), 3.30 g (15 mmol) Hexacarbonylchrom, 3.00 g (15 mmol) Triethyloxonium-tetrafluorborat in 130 ml THF umgesetzt. Nach der Filtration über Celite (13 g, Et₂O) und Konzentration auf 65 ml wurde 29.2 g HNMe₂ (40 % Lösung in Wasser) zugeben. Aufarbeitung ergab 4.4 g (95 %) **69g** (*R_f* = 0.47, Et₂O) als gelb-orange Feststoff. Die Substanz wurde durch Vergleich ihres $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit Literaturdaten^[141] identifiziert.

Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-3-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)butyl]-cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69e**): Nach AAV 1 wurden 3.3 g (17 mmol)



69e 6.8 ml (17 mmol) *n*BuLi (2.5 M in *n*-Hexan), 4.2 g (19 mmol) Hexacarbonylchrom, 3.6 g (19 mmol) Triethyloxonium-tetrafluorborat in 170 ml THF umgesetzt. Nach einer Filtration über Celite (13 g, Et₂O) wurde das Lösungsmittel i. Vak. bei niedriger Temperatur (ca. 10 °C) abdestilliert und das zurückgebliebene Öl in 70 ml Et₂O gelöst.

Anschließend wurde HNMe₂ als Gas zugegeben bis ein deutlicher Farbumschlag von dunkelrot in orange zu erkennen war. Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und das erhaltene Öl wurde 30 min i. Vak. getrocknet. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel (75 g, Säule 3 × 30 cm, Pentan / Et₂O 2 : 1) ergab 6.9 g (83 %) **69e** (*R_f* = 0.56, Et₂O) als orange Feststoff (Schmp. 72 °C). – IR (KBr): ν = 2943 cm⁻¹ (C–H), 2769 (C–H), 2044 (C=O), 1880 (C=O), 1527 (C=C), 1440, 1325, 1969 (C=O), 1700 (C=O), 1653 (C=C), 1558 (C=C), 1540, 1506, 1457, 1374, 1136, 1067, 982, 860. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.33–1.00 (m, 4 H, 2'-H, 3'-H), 1.21 (s, 3 H, CH₃), 1.07–1.40 (m, 9 H, OCH₂CH₃, 1''-H, 2''-H, 3''-H,), 3.15 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 3.88 (m, 4 H, OCH₂CH₂O), 4.95 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 6.25 (s, 1 H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl₃, zusätzl. ATP): δ = 15.10 (–, *c*-Pr-C), 15.68 (+, OCH₂CH₃), 20.28 (–, C-1''), 22.81 (C_{quart}, C-1'), 23.76 (+, CH₃), 34.99 (–, C-2''), 35.25 (–, C-3''), 39.14 [+ , N(CH₃)₂], 64.58(–, OCH₂CH₂O), 73.69 (–, OCH₂CH₃), 109.59 (C_{quart}, C-2'''), 118.59 (+, C-2), 162.78 (C_{quart}, C-3), 219.25, 224.42 (C_{quart}, C=O), 288.00, 296.31 (C_{quart}, C=O) – MS (70 eV), *m/z* (%): 487 (10) [M⁺], 459 (13) [M⁺ – CO], 431 (10) [M⁺ – 2 CO⁺], 403 (15) [M⁺ – 3 CO⁺], 375 (5) [M⁺ – 4 CO⁺], 318 (11) [M⁺ – CO⁺ – CH₂CH₃], 285 (92), 259 (32), 241 (36), 234 (46), 231 (37), 190 (64), 178 (27), 136 (21), 95 (47), 87 (80), 52 (38), 43 (18). – CrC₂₂H₂₈NO₈ (486.4): ber. C 54.32, H 5.80; gef. C 54.58, H 5.80.

2.2 Darstellung der Verbindungen zur Kapitel: Synthese der angularen Triquinane

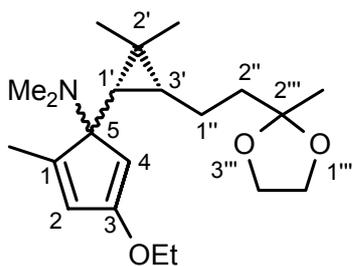
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Cyclopentadienen durch Cycloaddition von β -dimethylamino α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexen an Alkine (AAV 2):

Eine 0.05 M Lösung des Pentacarbonyl(3-dialkylamino-1-ethoxy-2-alken-1-yliden)chrom-Carbenkomplexes und 1.2 bis 2 Äquivalenten des Alkins in Pyridin bzw. THF wurden 3 bis 4 Tage in einer Pyrex-Flasche bei 55–80 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, zum Destillationsrückstand Et₂O gegeben und die Mischung 1 h an der Luft stehen gelassen. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Super II) ergab die gelben bis roten Substanzen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrolyse der Dioxolan- und Ethylether-Gruppe der Cyclopentadienonen (AAV 3):

Zu einer 0.015 M Lösung eines Ethoxycyclopentadiens in Et₂O / EtOH (4 : 1) wurden 10–20 Äquivalenten 1 M HCl-Lösung zugegeben. Nach bis zu 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 20-40 Äquivalenten 3 M NaOH gegeben, die organische Phase abgetrennt und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographie des Rohprodukts an Kieselgel ergab die hellgelben bis farblosen Cyclopentenone.

(5R/S)-Dimethylamino-5-{(1'S,3'R)-cis-2',2'-dimethyl-3'-[2'-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-3-ethoxy-1-methyl-1,3-cyclopentadiene (82c) und 5-(5R/S)-Dimethylamino-5-{(1'S,3'R)-cis-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-3-ethoxy-2-methyl-1,3-cyclopentadien (83c): Nach AAV 2 wurden



1.35 g (2.71 mmol) Pentacarbonyl[(2E/Z)-3-dimethylamino-3-{(1'S,3'R)-cis-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69d**), 433 mg (10.8 mmol) 1-Propin und 50 ml Pyridin 3 d auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (50 g, Säule 2.0 × 20 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1 bis Et₂O) ergab:

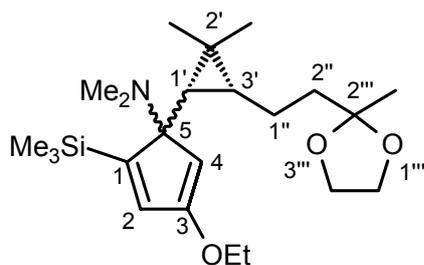
Fraktion I: – 254 mg (26 %) **82c** ($R_f = 0.43$, auf Aluminiumoxid Et₂O) als hellgelbes Öl – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.36$ (ddd, ³J = 9.8, ³J = 7.6, 1 H, 3'-H), 0.67 (d, ³J = 9.8, 1 H, 1'-H), 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.01 (s, 3 H, CH₃), 1.15–1.37 (m, 2 H, 1''-H), 1.21 (s, 3 H, CH₃), 1.29 (t, ³J = 7.1, 3 H, OCH₂CH₃), 1.36–1.57 (m, 2 H, 2''-H), 1.83 (s, 3 H, CH₃), 2.16 [s, 6 H, N(CH₃)₂] 3.44–3.91 (m, 6 H, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 4.81 (s, 1 H, H-4), 5.63 (s, 1 H, H-2). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.72$ (+, CH₃), 14.60 (+, CH₃), 16.88 (–, C-1''), 17.10 (+, CH₃), 18.48 (C_{quart}, C-2'), 23.87 (+, CH₃), 25.50 (+, C-3'), 30.48 (+, CH₃), 32.36 (+, C-1'),

39.32 [+ , N(CH₃)₂], 40.25 (- , C-2'') 64.66, 64.68 (- , 3 C, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 76.24 (C_{quart}, C-5), 93.05 (+ , C-4), 110.00 (C_{quart}, C-2'''), 122.75 (+ , C-2), 153.21 (C_{quart}, C-1), 160.15 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), *m/z* (%): 349 (4) [M⁺], 320 (17) [M⁺ – CH₂CH₃], 304 (37) [M⁺ – N(CH₃)₂], 359 (5) [M⁺ – CH₂CH₃ – OCH₂CH₃], 234 (14), 213 (8), 203 (11), 172 (9), 87 (56) [CH₃C(OCH₂CH₂O)⁺], 86 (100), 43 (16). – C₂₁H₃₅NO₃ (349.5): ber. C 72.08, H 10.10; gef. C 71.90, H 10.31.

Fraktion II: – 131 mg (14 %) des anderen Diastereoisomers von **82c** (*R_f* = 0.21, auf Aluminiumoxid in Et₂O) als hellgelbes Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.40 (m_c, 1 H, 3'-H), 0.71 (s, 3 H, CH₃), 0.75 (d, ³*J* = 9.8, 1 H, 1'-H), 0.97 (s, 3 H, CH₃), 1.17 (s, 3 H, CH₃), 1.15–1.37 (m, 2 H, 1''-H), 1.30 (t, ³*J* = 7.1, 3 H, OCH₂CH₃), 1.22–1.35 (m, 2 H, 2''-H), 1.79 (s, 3 H, CH₃), 2.17 [s, 6 H, N(CH₃)₂] 3.80–3.94 (m, 6 H, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 4.74 (s, 1 H, H-4), 5.61 (s, 1 H, H-2). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 12.06 (+, CH₃), 12.63 (+, CH₃), 14.57 (+, CH₃), 16.08 (C_{quart}, C-2'), 21.43 (-, C-1''), 23.60 (+, CH₃), 27.91 (+, C-3'), 30.97 (+, CH₃), 32.02 (+, C-1'), 39.42 (+, N(CH₃)₂), 39.86 (-, C-2'') 64.37, 64.48 (-, 3 C, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 75.78 (C_{quart}, C-5), 92.88 (+, C-4), 109.94, (C_{quart}, C-2'''), 122.68 (+, C-2), 152.66 (C_{quart}, C-1), 160.12 (C_{quart}, C-3).

Fraktion III: – 214 mg (22 %) der Mischung aus zwei Diastereoisomeren **83c** (*R_f* = 0.09 und 0.04, auf Aluminiumoxid in Et₂O), keine spektroskopische Daten vorhanden.

5-(5*R/S*)-Dimethylamino-5-[(1'*S*,3'*R*)-*cis*-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-3-ethoxy-1-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien (**82d**) und 5-(5*R/S*)-Dimethylamino-5-[(1'*S*,3'*R*)-*cis*-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-3-ethoxy-2-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien (**83d**): Nach AAV 2



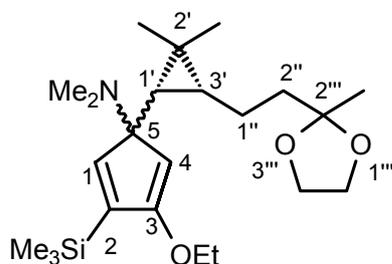
wurden 1.24 g (2.47 mmol) Pentacarbonyl[(2*E/Z*)-3-dimethylamino-3-[(1'*S*,3'*R*)-*cis*-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]-chrom, 728 mg (7.41 mmol) Trimethylsilylethin und 50 ml Pyridin 3 d auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (50 g, Säule 2.0 × 20 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über

Et₂O / Pentan 1 : 1 bis Et₂O) ergab:

Fraktion I: – 225 mg (22 %) einer Mischung der zwei Diastereoisomeren von **82d** (*R_f* = 0.52 und 0.40, auf Aluminiumoxid Pentan / Et₂O 2 : 1) als hellgelbes Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.18 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.88 (m_c, 1 H, 3'-H), 0.90 (d, ³*J* = 8.9, 1 H, 1'-H), 1.08 (s, 3 H, CH₃), 1.12 (s, 3 H, CH₃), 0.98–1.34 (m, 2 H, 1''-H), 1.26 (s, 3 H, CH₃), 1.32 (t, ³*J* = 7.1, 3 H, OCH₂CH₃), 1.34–1.59 (m, 2 H, 2''-H), 2.18 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 3.53–3.92 (m, 6 H, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 5.11 (s, 1 H, H-4), 6.21 (s, 1 H, H-2). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = -1.16 [+ , Si(CH₃)₃], 14.51 (+, CH₃), 16.60 (-, C-1''), 16.47 (+, CH₃), 18.68 (C_{quart}, C-2'), 23.68 (+, CH₃), 26.54 (+, C-3'), 30.77 (+, CH₃), 33.14 (+, C-1'), 39.89 (+, N(CH₃)₂), 40.27 (-, C-2''), 64.57, 64.67 (-, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 81.43 (C_{quart}, C-5), 99.87

(+, C-4), 109.86 (C_{quart}, C-2'''), 136.97 (+, C-2), 158.77 (C_{quart}, C-1), 159.61 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), *m/z* (%): 407 (4) [M⁺], 378 (13) [M⁺ – CH₂CH₃⁺], 362 (28) [M⁺ – N(CH₃)₂⁺], 334 (5) [M⁺ – CH₂CH₃⁺ – OCH₂CH₃⁺], 298 (20), 271 (6), 231 (8), 208 (4), 172 (6), 87 (34) [CH₃C(OCH₂CH₂O)⁺], 86 (100), 73 (30), 59 (3), 43 (16).

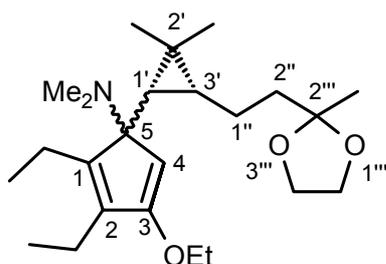
Fraktion II: – 138 mg (14 %) einer Mischung der zwei Diastereoisomeren von **83d** (*R_f* = 0.34



und 0.23, auf Aluminiumoxid Pentan / Et₂O 1 : 1) als hellgelbes Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.13 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.43 (m_c, 1 H, 3'-H), 0.90 (m_c, 1 H, 1'-H), 1.01 (s, 3 H, CH₃), 1.07 (s, 3 H, CH₃), 1.21 (s, 3 H, CH₃), 1.30 (t, ³*J* = 7.1, 3 H, OCH₂CH₃), 1.18–1.66 (m, 4 H, 2''-H, 1''-H), 2.25 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 3.76–3.90 (m, 6 H, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 4.81 (s, 1 H, H-4), 6.33 (s, 1 H, H-

2). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = -1.48 [+ , Si(CH₃)₃], 14.61 (+, CH₃), 15.35 (+, CH₃) 17.51 (–, C-1''), 17.72 (C_{quart}, C-2'), 23.84 (+, CH₃), 26.39 (+, C-3'), 30.58 (+, CH₃) 31.32. (+, C-1'), 39.81 [+ , N(CH₃)₂], 40.00 (–, C-2''), 64.47, 64.64 (–, 3 C, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 77.37 (C_{quart}, C-5), 95.97 (+, C-4), 109.83 (C_{quart}, C-2'''), 140.67 (+, C-2), 152.69 (C_{quart}, C-1), 163.48 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), *m/z* (%): 407 (36) [M⁺], 378 (100) [M⁺ – CH₂CH₃], 362 (9) [M⁺ – N(CH₃)₂], 334 (5) [M⁺ – CH₂CH₃ – OCH₂CH₃], 292 (26), 263 (3), 224 (4), 172 (2), 87 (18) [CH₃C(OCH₂CH₂O)⁺], 86 (16), 73 (3), 43 (1).

(5*R/S*)-Dimethylamino-5-[(1*S*,3'*R*)-*cis*-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl]-3-ethoxy-1,2-diethyl-1,3-cyclopentadien (**82b**): Nach AAV 2 wurden 532 g (1.06 mmol) Pentacarbonyl[(2*E/Z*)-3-dimethylamino-3{(1'*S*,3'*R*)-*cis*-2',2'-Dimethyl-3'-



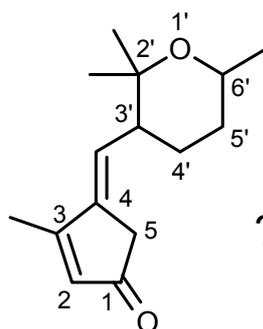
[2''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom, 260 mg (3.18 mmol) 3-Hexin und 25 ml Pyridin 3 d auf 80 °C erhitzt. Säulen chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (30 g, Säule 2.0 × 20 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1 bis Et₂O) ergab:

Fraktion I: – 165 mg (39 %) einer Diastereoisomers von **82b** (*R_f* = 0.40, auf Aluminiumoxid Et₂O) als hellgelbes Öl. – IR

(Film): – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.26 (m_c, 1 H, 3'-H), 0.69 (s, 3 H, CH₃), 0.80 (d, ³*J* = 8.9, 1 H, 1'-H), 0.84 (s, 3 H, CH₃), 0.97 (t, ³*J* = 7.7, 3 H, CH₂CH₃), 1.13 (t, ³*J* = 7.7, 3 H, CH₂CH₃), 1.13 (q, ³*J* = 7.7, 2 H, CH₂CH₃), 1.20–1.50 (m, 2 H, 1''-H), 1.28 (s, 3 H, CH₃), 1.29 (t, ³*J* = 7.1, 3 H, OCH₂CH₃), 1.57–1.71 (m, 2 H, 2''-H), 2.17 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.19 (q, ³*J* = 7.7, 2 H, CH₂CH₃), 3.79–3.91 (m, 6 H, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 4.40 (s, 1 H, 4-H), 4.69 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 12.54 (+, CH₃), 13.61 (+, CH₃), 13.78 (+, CH₃), 14.53 (+, CH₃), 16.51 (C_{quart}, C-2'), 17.44 (–, CH₂CH₃), 18.23 (–, CH₂CH₃), 21.18 (–, C-1''), 23.67 (+, CH₃), 28.71 (+, C-3'), 31.17 (+, CH₃), 32.32 (+, C-1'), 39.40 (+, N(CH₃)₂), 40.00 (–, C-2'') 64.48, 64.53 (–, 3 C, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 75.30 (C_{quart}, C-5), 92.24 (+, C-

4), 109.98 (C_{quart}, C-2''), 135.61 (+, C-2), 148.00 (C_{quart}, C-1), 160.53 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), *m/z* (%): 392 (37) [M⁺ + H⁺], 348 (22) [M⁺ + H⁺ – N(CH₃)₂], 347 (100) [M⁺ – N(CH₃)₂], 338 (6), 319 (5); C₂₄H₄₁NO₃ (391.4): ber. C 73.34, H 10.44; gef. C 72.76, H 10.10. Fraktion II: – 142 mg (34 %) des zweiten Diastereoisomers von **82b** (*R_f* = 0.11, auf Aluminiumoxid Et₂O) als hellgelbes Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.36 (m_c, 1 H, 3'-H), 0.76 (d, ³*J* = 8.9, 1 H, 1'-H), 0.97 (s, 3 H, CH₃), 1.05 (t, ³*J* = 7.7, 3 H, CH₂CH₃), 1.12 (t, ³*J* = 7.7, 3 H, CH₂CH₃), 1.13 (q, ³*J* = 7.7, 2 H, CH₂CH₃), 1.20–1.50 (m, 2 H, 1''-H), 1.28 (s, 3 H, CH₃), 1.29 (t, ³*J* = 7.1, 3 H, OCH₂CH₃), 1.57–1.71 (m, 2 H, 2''-H), 2.13 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.17 (q, ³*J* = 7.7, 2 H, CH₂CH₃), 3.79–3.91 (m, 6 H, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 4.42 (s, 1 H, 4-H), 4.52 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 12.54 (+, CH₃), 13.40 (+, CH₃), 13.58 (+, CH₃), 14.64 (+, CH₃), 16.53 (C_{quart}, C-2'), 17.44 (–, CH₂CH₃), 18.27 (–, CH₂CH₃), 21.17 (–, C-1''), 22.79 (+, CH₃), 28.72 (+, C-3'), 31.15 (+, CH₃), 32.25 (+, C-1'), 39.39 [+ , N(CH₃)₂], 40.00 (–, C-2'') 64.50, 64.59 (–, 3 C, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 75.40 (C_{quart}, C-5), 92.21 (+, C-4), 109.97 (C_{quart}, C-2'') 135.68 (C_{quart}, C-2), 147.96 (C_{quart}, C-1), 160.58 (C_{quart}, C-3).

3-Methyl-4-(2',2',6'-trimethyl-3',4',5',6'-tetrahydro-2'[H]puran-3'-methylen)cyclopent-2-enon-

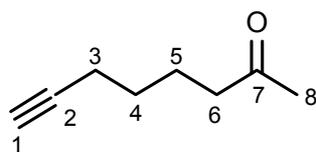


?

(**91**): Die 5 Äquivalenten 10 % H₂SO₄ (1.5 g) wurde zu einer Suspension von 200 mg Kieselgel in 15 ml CH₂Cl₂ gegeben. Nachdem die Wasserphase vom Kieselgel adsorbiert wurde, gab man 108 mg (0.31 mmol) 5-(5*R/S*)-Dimethylamino-5-{(1'*S*,3'*R*)-cis-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-3-ethoxy-1-methyl-1,3-cyclopentadiene (**76c**) in 3 ml CH₂Cl₂ dazu. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 3 M NaOH-Lösung neutralisiert, dreimal mit je 15 ml Et₂O extrahiert,

die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, Säule 3.0 × 30 cm, Pentan / Et₂O 1 : 1 bis Et₂O) ergab 54 mg (74 %) **91** (*R_f* = 0.08 in Et₂O) als farbloses Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (s, 6 H, CH₃), 2.08 (s, 3 H, CH₃), 2.15 (s, 3 H, CH₃), 1.55–1.62 (m, 1 H,), 1.90–2.21 (m, 2 H,), 2.08 (s, 3 H, CH₃), 2.15 (td, ³*J* = 5.2, ⁴*J* = 1.0 Hz, 3 H, CH₃), 2.22–2.30 (m, 2 H, ----), 2.84 (q, ²*J* = 21.7, ³*J* = 11.8, 2 H, H-4'), 5.53 (d, ³*J* = 10.8, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 14.28 (+,), 23.60 (–,), 26.84 (+,), 28.25 (–,), 30.02 (+,), 38.54 (–,), 41.87 (–,), 51.42 (–,), 72.96 (C_{quart},), 127.51 (–,), 132.78 (–,), 140.81 (C_{quart},), 169.66 (C_{quart},), 204.60 (C_{quart},), 208.60 (C_{quart},). – MS (70 eV), *m/z* (%): 233 (10), 232 (62), 162 (100), 147 (64), 134 (28), 119 (14), 91 (22), 77 (10), 59 (8), 43 (24).

7-Oktin-2-on (96i): Eine Lösung von 326 mg (4.37 mmol) Zn, 286 mg (1.50 mmol) CuI in *i*-PrOH / H₂O 7 : 3 wurde 30 min unter Ultraschall homogenisiert. Zu dieser Mischung wurde

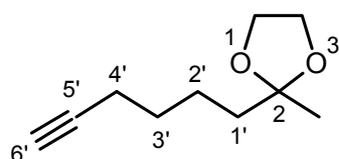


eine Lösung von 105 mg (1.5 mmol) Methylvinyl-Ketonen in 1 ml des gleichen Lösungsmittel-Gemischs zugegeben. Nach weiteren 10 min Rühren bei 20–30 °C wurde innerhalb von 90 min eine Lösung aus 540 mg (3 mmol) 4-Iod-butin in 2 ml *i*-PrOH zugegeben. Die Sonifikation auf 30–40 °C wurde für

weitere 4 h durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde auf ges. NaCl Lösung (50 ml, 5 °C) gegossen, die wässrige Phase mit Pentan (15 ml) viermal extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an Kieselgel (25 g, Säule 3.0 × 30 cm, Pentan / Et₂O 10 : 1 bis Pentan / Et₂O 4 : 1) ergab 37 mg (20 %) **96i**, (*R*_f = 0.43, in Pentan / Et₂O 4 : 1) ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (quint, ³*J* = 6.9 Hz, 2 H, 5-H), 1.65 (quint, ³*J* = 6.9 Hz, 2 H, 4-H), 1.91 (t, ⁴*J* = 4.1 Hz, 1 H, H-1), 2.08 (s, 3 H, CH₃), 2.13–2.23 (m, 2 H, 3-H), 2.41 (t, ³*J* = 6.9, 2 H, 6-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 18.11 (–, C-3), 22.69 (–, C-4), 27.71 (–, C-5), 29.76 (+, CH₃), 45.61 (–, C-6), 68.47 (C_{quart}, C-2), 83.94 (+, C-1), 208.59 (C_{quart}, C-7).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Alkine 65i-e (AAV 4): Zu einer 0.5 M Lösung des TMS-geschützten Alkins wurde 1 Äquivalent bei –78 °C der entsprechenden Alkylolithiumlösung zugegeben und unter Rühren innerhalb von 14 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die resultierende Lösung des Li-Aduktes wurde erneut auf –78 °C gekühlt und 0.9 Äquivalenten des 2-(3'-Brompropyl)-2-methyl-1,3-dioxolans zugegeben. Die resultierende Mischung wurde innerhalb von 14 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend eine eiskalte ges. NH₄Cl-Lösung zugegeben. Es wurde mit Pentan extrahiert und das Lösungsmittel entfernt. Eine 0.7 M Lösung des erhaltenen Produkts in MeOH wurde mit 5 Äquivalenten K₂CO₃ versetzt und 3 h bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Anschließend wurde der MeOH i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Pentan / Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel ergab eine farblose Flüssigkeit mit starkem Geruch.

2-Methyl-2(hex-4'-ynyl)-[1,3]dioxolan (65i): Nach AAV 4 wurden 7.3 g (65.2 mmol)

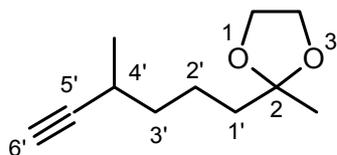


Tmethylsilyl-Propin (**97i**), 26 ml (65 mmol) *n*BuLi (2.5 M in Hexan), 9.7 ml (65 mmol) TMEDA und 9.4 g (48.2 mmol) 2-(3'-Brompropyl)-2-methyl-1,3-dioxolan in 130 Et₂O umgesetzt. Das isolierte Produkt wurde in 100 ml MeOH gelöst und mit 45 g (0.3 mol) K₂CO₃ versetzt.

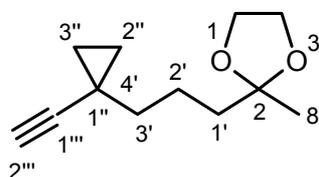
Säulenchromatographie an Kieselgel (250 g, Säule 7.0×40 cm, Pentan / Et₂O 10 : 1 bis Pentan / Et₂O 4 : 1) ergab 6.8 g (95 %) **65i** (*R*_f = 0.74, in Pentan / Et₂O 3 : 1) ¹H-NMR

(250 MHz, CDCl₃): δ = 1.15 (s, 3 H, CH₃), 1.55–1.75 (m, 6 H, 2'-H, 3'-H, 4'-H), 1.94 (t, ⁴J = 4.1 Hz, 1 H, H-6'), 2.10 (m, 2 H, 1'-H), 3.92–4.03 (m, 4 H OCH₂CH₂O). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 18.32 (–, C-4'), 23.24 (–, C-3'), 23.73 (+, CH₃), 28.62 (–, C-2'), 38.61 (–, C-1'), 64.61 (–, 2 C, OCH₂CH₂O), 68.25 (C_{quart}, C-5'), 84.10 (+, C-6'), 109.90 (C_{quart}, C-2). Andere spektroskopische Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[142]

2-Methyl-2-(4-methylhex-5'-inyl)-[1,3]dioxolan (65j): Nach AAV 4 wurden 1.5 g (11.9 mmol) 1-Trimethylsilyl-Butin (**97i**), 10 ml (13.2 mmol) *t*-BuLi (1.3 M in Hexan), 1.9 ml (13 mmol) TMEDA und 2.1 g (10 mmol) 2-(3'-Brompropyl)-2-methyl-1,3-dioxolan in 30 Et₂O umgesetzt. Das isolierte Produkt wurde in 20 ml MeOH gelöst und mit 6.5 g (47.6 mmol) K₂CO₃ eingesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 3.0 × 30 cm, Pentan / Et₂O 10 : 1 bis Pentan / Et₂O 4 : 1) ergab 946 mg (52 %) (**65j**) (*R*_f = 0.90, in Pentan / Et₂O 2 : 1) ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 20.88 (+, CH₃), 21.74 (–, C-3'), 23.66 (+, CH₃), 25.58 (+, C-4'), 36.74 (–, C-2'), 36.80 (–, C-1'), 64.53 (–, 2 C, OCH₂CH₂O), 68.25 (C_{quart}, C-5'), 88.82 (+, C-6'), 109.92 (C_{quart}, C-2).



2-[4'-(1''-Ethynyl-cyclopropyl)-propyl]-2-methyl-[1,3]dioxolan (65e): Nach AAV 4 wurden 10 g (72 mmol) Trimethylsilyl-cyclopropylacetylene **97e**, 29 ml (72 mmol) *n*BuLi (2.5 M in Hexan) und 14 g (65 mmol) 2-(3'-Brompropyl)-2-methyl-1,3-dioxolans in 150 Et₂O eingesetzt. Das isolierte Produkt wurde in 120 ml MeOH gelöst und mit 52 g (360 mmol) K₂CO₃ eingesetzt.



Säulenchromatographie an Kieselgel (300 g, Säule 7.0×30 cm, Pentan / Et₂O 10 : 1) ergab 9.7 g (77 %) **65e** (*R*_f = 0.75, in Pentan / Et₂O 1 : 1) ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.58 (m_c, 2 H, *c*-Pr-H, AA'-teil eines AA'BB' Systems), 0.88 (m_c, 2 H, *c*-Pr-H, AA'-teil eines AA'BB' Systems), 1.32 (s, 3 H, CH₃), 1.20–1.40 (m, 2 H, 2'-H), 1.63–1.67 (m, 4 H, 1'-H, 3'-H), 1.83 (s, 1 H, 2'''-H), 3.91–3.95 (m, 4 H, OCH₂CH₂O). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 11.50 (C_{quart}, C-4'), 15.17 (–, C-2'', C-3''), 22.23 (–C-3'), 23.73 (+, CH₃), 37.88 (–, C-2'), 38.77 (–, C-1'), 64.41 (C_{quart}, C-1'''), 64.59 (–, 2 C, OCH₂CH₂O), 73.67 (+, C-2'''), 110.05 (C_{quart}, C-2). – MS (DCI, NH₃, 200 eV), *m/z* (%): 406 (100) [2M⁺ + NH₄⁺], 344 (22), 229 (72), [M⁺ + NH₄⁺ + NH₄⁺], 212 (74) [M⁺ + NH₄⁺], 195 (32) [M⁺ + 1H⁺], 167 (20) [M⁺ + 1H⁺ – CH₂CH₂], 150 (17) [M⁺ – CH₂CH₂O], 134 (16) [M⁺ – OCH₂CH₂O].

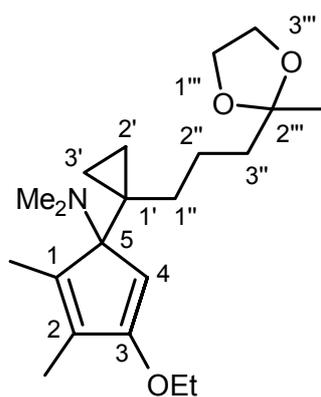
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur basischen Cyclisierungsreaktion der Cyclopentadienone (AAV 5):

Einer 0.04 M Lösung des Cyclopentenons in EtOH wurde mit 20-30 Äquivalenten NaOH bzw. 3-10 Äquivalenten NaH 30 %-ige Suspension in Mineralöl versetzt und für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur Pyrex-Flasche gerührt. Nachdem

dünnschichtchromatographisch kein Startmaterial mehr nachgewiesen werden konnte, wurde 15 ml Wasser zugegeben und die wässrige Phase wurde dreimal mit 20 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Nachfolgende Säulenchromatographie des Rohprodukts an Kieselgel ergab farblose Öle oder Feststoffe.

5-Dimethylamino-5-{1'-[3'''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1,2-dimethyl-1,3-cyclopentadien (**98a**) und 5-Dimethylamino-4-{1'-[3'''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1,5-dimethyl-1,3-cyclopentadien (**100a**): Nach AAV 2 wurden 1.05 g (2.15 mmol) Pentacarbonyl[(2*E*)-3-dimethylamino-3-{1'-[3'''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]-chrom (**69e**), 1.3 g (25 mmol) Propin und 50 ml Pyridin für 3 d auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (50 g, Säule 2.0 × 20 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1 bis Et₂O) ergab:

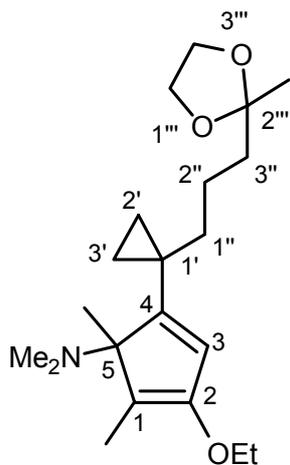
Fraktion I: – 0.28 g (38 %) **98a** (*R_f* = 0.39, auf Aluminiumoxid Pentan / Et₂O 1 : 1) als



hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2943 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1653 (C=C), 1558 (C=C), 1540, 1447, 1419, 1395, 1136, 1067, 860. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.25$ –(-0.17) (m, 1 H, *cPr*-H), 0.06–0.16 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.39–0.46 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.00–1.13 (m, 2 H, 1''-H), 1.28 (s, 3 H, CH₃), 1.30 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.56–1.65 (m, 2 H, C-2''), 1.65 (d, ⁴*J* = 1.1 Hz, 3 H, CH₃), 1.78 (d, ⁴*J* = 1.1 Hz, 3 H, CH₃), 1.80–2.10 (m, 2 H, C-3''), 2.16 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 3.78 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 3.87–3.93 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 4.44 (s, 1 H, 4-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 4.24$ (–, *cPr*-C), 8.54 (+, CH₃), 12.61 (+, CH₃), 13.07 (–, *cPr*-C), 14.38 (+, OCH₂CH₃), 20.54 (–, C-1''), 20.61 (C_{quart}, C-1'), 23.75 (+, CH₃), 29.87 (–, C-2''), 39.55 (–, C-3''), 40.29 [+ , N(CH₃)₂], 64.23 (–, OCH₂CH₃), 64.54 (–, OCH₂CH₂O), 78.11 (C_{quart}, C-5), 90.05 (+, C-4), 110.04 (C_{quart}, C-2'''), 131.60 (C_{quart}, C-2), 144.04 (C_{quart}, C-1), 161.85 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), *m/z* (%): 349 (6) [M⁺], 321 (5) [M⁺ – CH₂CH₃⁺], 304 (29) [M⁺ – N(CH₃)₂⁺], 261 (6) [M⁺ – CH₂C(OCH₂CH₃O)⁺], 213 (11), 203 (31), 175 (15), 152 (12), 145 (8), 115 (12), 99 (8), 87 (85), 71 (10), 58 (100), 43 (37) [CH₃CO⁺]. – C₂₁H₃₅NO₃ (349.5): ber. C 72.17, H 10.09; gef. C 71.90, H 9.83.

hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2943 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1653 (C=C), 1558 (C=C), 1540, 1447, 1419, 1395, 1136, 1067, 860. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.25$ –(-0.17) (m, 1 H, *cPr*-H), 0.06–0.16 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.39–0.46 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.00–1.13 (m, 2 H, 1''-H), 1.28 (s, 3 H, CH₃), 1.30 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.56–1.65 (m, 2 H, C-2''), 1.65 (d, ⁴*J* = 1.1 Hz, 3 H, CH₃), 1.78 (d, ⁴*J* = 1.1 Hz, 3 H, CH₃), 1.80–2.10 (m, 2 H, C-3''), 2.16 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 3.78 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 3.87–3.93 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 4.44 (s, 1 H, 4-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 4.24$ (–, *cPr*-C), 8.54 (+, CH₃), 12.61 (+, CH₃), 13.07 (–, *cPr*-C), 14.38 (+, OCH₂CH₃), 20.54 (–, C-1''), 20.61 (C_{quart}, C-1'), 23.75 (+, CH₃), 29.87 (–, C-2''), 39.55 (–, C-3''), 40.29 [+ , N(CH₃)₂], 64.23 (–, OCH₂CH₃), 64.54 (–, OCH₂CH₂O), 78.11 (C_{quart}, C-5), 90.05 (+, C-4), 110.04 (C_{quart}, C-2'''), 131.60 (C_{quart}, C-2), 144.04 (C_{quart}, C-1), 161.85 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), *m/z* (%): 349 (6) [M⁺], 321 (5) [M⁺ – CH₂CH₃⁺], 304 (29) [M⁺ – N(CH₃)₂⁺], 261 (6) [M⁺ – CH₂C(OCH₂CH₃O)⁺], 213 (11), 203 (31), 175 (15), 152 (12), 145 (8), 115 (12), 99 (8), 87 (85), 71 (10), 58 (100), 43 (37) [CH₃CO⁺]. – C₂₁H₃₅NO₃ (349.5): ber. C 72.17, H 10.09; gef. C 71.90, H 9.83.

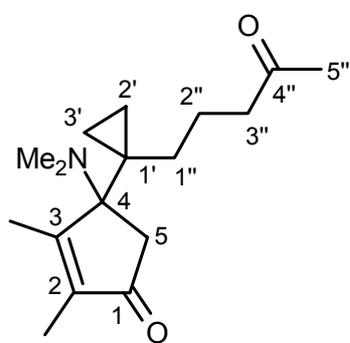
Fraktion II: 0.13 g (30 %) **100a** ($R_f = 0.56$, auf Aluminiumoxid, Pentan / Et₂O 1 : 1) als hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2943 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1653 (C=C), 1558



(C=C), 1540, 1447, 1419, 1395, 1136, 1067, 860. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.38\text{--}0.43$ (m, 2 H, *cPr*-H), 0.73–0.80 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.80–0.96 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.21 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.24 (s, 3 H, CH₃), 1.27 (s, 3 H, CH₃), 1.29–1.60 (m, 6 H, 2'-H, 3'-H, 4'-H), 1.63 (s, 3 H, CH₃), 2.24 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 3.61–3.89 (m, 6 H, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 5.93 (s, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 9.42$ (+, CH₃), 12.85 (–, *cPr*-C), 14.06(–, *cPr*-C), 15.31(+, CH₃), 21.61 (+, CH₃), 21.70 (C_{quart}, C-1'), 21.96 (–, C-1''), 23.75 (+, OCH₂CH₃), 38.33 (–, C-2''), 39.11 (–, C-3''), 39.13 [+ , N(CH₃)₂], 64.45 (–, OCH₂CH₃),

69.92 (–, OCH₂CH₂O), 73.45 (C_{quart}, C-5), 110.03 (C_{quart}, C-2'''), 121.35 (C_{quart}, C-2), 123.97 (+, C-3), 149.61 (C_{quart}, C-1), 154.36 (C_{quart}, C-2). – MS (70 eV), *m/z* (%): 349 (35) [M⁺], 320 (50) [M⁺ – CH₂CH₃], 304 (66) [M⁺ – N(CH₃)₂⁺], 289 (18), 261 (19) [M⁺ – CH₂C(OCH₂CH₃O)⁺], 215 (13), 203 (59), 175 (15), 175 (24), 145 (16), 115 (20), 912 (17), 87 (66), 71 (10), 58 (100), 43 (23) [CH₃CO⁺]. – C₂₁H₃₅NO₃ (349.5): ber. C 72.17, H 10.09; gef. C 72.07, H 10.01.

4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-2,3-dimethyl-cyclopent-2-enon (**101a**):

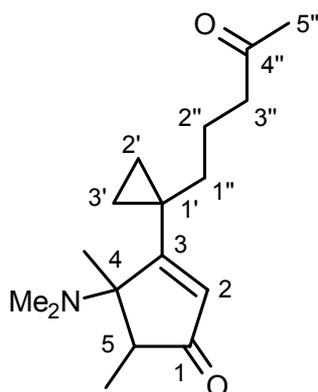


Nach AAV 3 wurden 48 mg (0.13 mmol) 5-Dimethylamino-5-{1'-[3'''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1,2-dimethyl-1,3-cyclopentadien (**98a**)

mit 1.5 ml 1 M HCl in 15 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 1.5 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, Säule 1.5 × 20 cm, Et₂O) ergab 34 mg (96 %) **101a** ($R_f = 0.12$, Et₂O) als hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2943 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1700 (C=O), 1653 (C=C), 1558 (C=C),

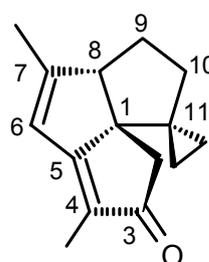
1540, 1506, 1457, 1437, 1419, 1374, 1136, 1067, 860. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.30\text{--}(-0.26)$ (m, 1 H, *cPr*-H), 0.21–0.26 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.51–0.58 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.17–1.34 (m, 2 H, 1''-H), 1.42 (AB, d, ²*J* = 18.7 Hz, 1 H, 5-H), 1.47–1.58 (m, 2 H, C-2''), 1.60 (s, 3 H, CH₃), 1.78 (s, 3 H, CH₃), 2.04 (s, 3 H, CH₃), 2.04 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.09 (AB, d, ²*J* = 18.7 Hz, 1 H, 5-H), 3.30–3.37 (m, 2 H, 3''-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 6.25$ (–, *cPr*-C), 7.79 (+, CH₃), 12.61 (–, *cPr*-C), 15.47 (+, CH₃), 20.22 (–, C-1''), 22.93 (C_{quart}, C-1'), 29.89 (+, CH₃), 30.41 (–, C-2''), 32.55 (–, C-3''), 39.96 [+ , N(CH₃)₂], 43.78 (–, C-5), 72.97 (C_{quart}, C-5), 137.60 (C_{quart}, C-3), 173.38 (C_{quart}, C-2), 206.35 (C_{quart}, C-4''), 208.60 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 277 (4) [M⁺], 233 (9) [M⁺ – N(CH₃)₂⁺], 175 (7), 152 (100), [M⁺ – N(CH₃)₂⁺ – (CH₂)₃COCH₃⁺], 138 (7), 123 (3), 91 (4), 55 (3), 43 (16) [COCH₃⁺].

3-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-propyl)-cyclopropyl]-4,5-dimethyl-cyclopent-2-enon (102a):



Nach AAV 3 wurden 101 mg (0.29 mmol) 5-Dimethylamino-4-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1,5-dimethyl-1,3-cyclopentadien (**100a**) mit 1.5 ml 1 M HCl in 15 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 1.5 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, Säule 1.5 × 20 cm, Et₂O) ergab 63 mg (80 %) **102a** (*R_f* = 0.10, Pentan / Et₂O 1 : 1) als hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2943 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1700 (C=O), 1653 (C=C), 1635 (C=C), 1559, 1540, 1457, 1437, 1419, 1362. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.59\text{--}0.77$ (m, 2 H, *cPr*-H), 1.00 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 3 H, CH₃), 1.22 (s, 3 H, CH₃), 1.24–1.71 (m, 6 H, *cPr*-H, 1''-H, 2''-H), 2.02 (s, 3 H, CH₃), 2.07 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.30 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, 3''-H), 2.50 (q, ³*J* = 7.4 Hz, 1 H, 5-H), 3.30–3.37 (m, 2 H, 3''-H), 5.92 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 13.25$ (+, CH₃), 15.50 (–, *cPr*-C), 16.86 (–, *cPr*-C), 21.13 (–, C-1''), 21.79 (+, CH₃), 22.84 (C_{quart}, C-1'), 29.82 (+, CH₃), 38.54 (–, C-2''), 39.96 [+ , N(CH₃)₂], 41.66 (+, C-5), 43.31 (–, C-3''), 71.11 (C_{quart}, C-4), 129.83 (+, C-2), 186.08 (C_{quart}, C-3), 208.31 (C_{quart}, C-1), 208.31 (C_{quart}, C-2''). – MS (70 eV), *m/z* (%): 277 (27) [M⁺], 262 (8) [M⁺ – CH₃⁺], 233 (100) [M⁺ – CH₃⁺ – N(CH₃)₂⁺], 232 (10), 220 (6), 189 (10), 175 (15), 161 (9), 147 (10), 133(8), 119 (6), 105 (7), 99 (83), 91 (9), 84 (8), 56 (7), 43 (26). – C₁₇H₂₇NO₂ (277.4): ber. C 73.61, H 9.81; gef. C 73.50, H 9.74.

4,7-Dimethylspiro{cyclopropan-1,11-tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undeca-4,6-dien-3-on} (103a):



VARIANTE I:

Nach AAV 5 wurden 60 mg (0.22 mmol) 4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-propyl)-cyclopropyl]-2,3-dimethyl-cyclopent-2-enone (**101a**), mit 364 mg (6.50 mmol) KOH in 5 ml EtOH umgesetzt und innerhalb von 2.5 h auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g, Säule 1.5 × 20 cm, Pentan / Et₂O 2 : 1 bis Et₂O) ergab 46 mg (97 %) **103a** (*R_f* = 0.53, Pentan / Et₂O 2 : 1) als farbloses gelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 3066 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2915 (C–H), 1695 (C–H), 1641 (C=O), 1587, 1436, 1336, 1246, 1014, 971, 843, 728, 668, 529. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.65\text{--}(-0.25)$ (m, 1 H, *cPr*-H), 0.08–0.13 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.16–0.20 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.33–0.38 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.20–1.30 (m, 1 H, 10-H), 1.60 (s, 1 H, 8-H), 1.65 (s, 3 H, CH₃), 1.63–1.73 (m, 1 H, 10-H), 1.92 (s, 3 H, CH₃), 1.96–2.08 (m, 2 H, 9-H), 2.32 (AB, d, ²*J* = 16.0 Hz, 1 H, 3-H), 2.48 (AB, d, ²*J* = 16.0 Hz, 1 H, 2-H), 3.00–3.07 (m, 1 H, 8-H), 6.10 (s, 1 H, 6-H). – ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 4.88$ (–, *cPr*-C), 8.66 (+, CH₃), 14.08 (–, *cPr*-C), 16.48 (+, CH₃), 26.50 (–, C-10), 31.78 (C_{quart}, C-11), 36.90 (–, C-9), 48.69 (–, C-2), 58.14 (+, C-8), 59.93 (C_{quart}, C-1), 120.89 (+, C-6), 124.79 (C_{quart}, C-7), 162.84 (C_{quart}, C-5), 179.46 (C_{quart}, C-4), 209.56 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), *m/z* (%): 214 (100) [M⁺], 199 (19) [M⁺ – CH₃⁺], 185 (16), 171 (35), 159 (38),

143 (21), 132 (18), 115 (17), 91 (16), 77 (10), 65 (4), 53 (4), 41 (4). – C₂₁H₃₅NO₃ (214.3): ber. C 84.07, H 8.46; gef. C 84.18, H 0.58.

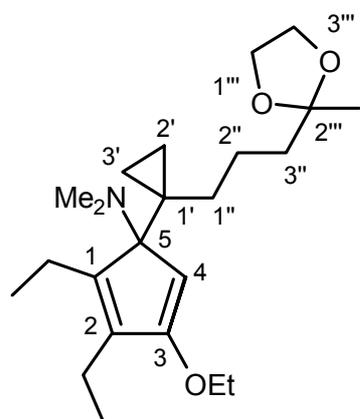
VARIANTE II:

Nach AAV 5 wurde, 4-Dimethylamino-4-[1'-(4"-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-2,3-dimethylcyclopent-2-enone (**102a**) 63 mg (0.23 mmol) mit 386 mg (6.90 mmol) KOH in 5 ml EtOH umgesetzt und innerhalb von 2.5 h auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g, Säule 1.5 × 20 cm, Pentan / Et₂O 2 : 1 bis Et₂O) ergab 40 mg (80 %) **103a** (R_f = 0.53, Pentan / Et₂O 2 : 1) als farbloses Öl.

5-Dimethylamino-5-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3''']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1,2-ethyl-1,3-cyclopentadien (**98b**) und 5-Dimethylamino-4-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3''']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1,5-ethyl-1,3-cyclopentadien (**100b**):

Nach AAV 2 wurden 0.97 g (2.0 mmol) Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-3-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3''']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69e**), 0.7 ml (6.0 mmol) 3-Hexin und 40 ml Pyridin 3 d auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (50 g, Säule 2.0 × 20 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1 bis Et₂O) ergab:

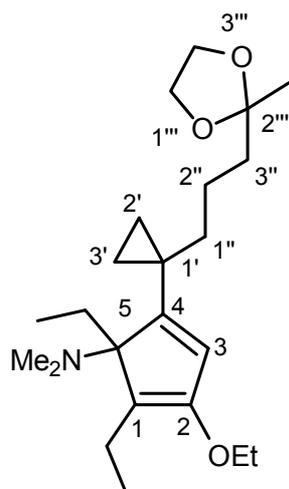
Fraktion I: -0.29 g (38 %) **98b** (R_f = 0.11, Et₂O) als hellgelbes Öl. – IR (Film): ν = 2943 cm⁻¹



(C–H), 1700 (C=O), 1653 (C=C), 1558 (C=C), 1540, 1457, 1437, 1419, 1362. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -0.22–(-0.20) (m, 1 H, cPr-H), 0.11–0.14 (m, 1 H, cPr-H), 0.36–0.45 (m, 2 H, cPr-H), 0.98 (t, ³J = 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.06 (t, ³J = 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.27 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.00–1.13 (m, 2 H, 1''-H), 1.27 (s, 3 H, CH₃), 1.60 (dd, ³J = 6.0 Hz, ³J = 10.0 Hz, 2 H, 1''-H), 1.98–2.25 (m, 8 H, 2''-H, 3''-H, CH₂CH₃), 2.15 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 3.76 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 3.80–3.92 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 4.40 (s, 1 H, 4-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl.

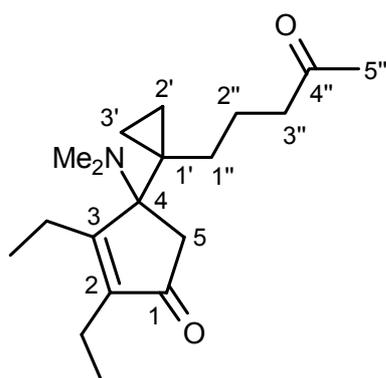
DEPT): δ = 3.87 (–, cPr-C), 12.12 (–, cPr-C), 13.36, 13.72, 13.90 (+, OCH₂CH₃, CH₂CH₃), 16.89 (–, CH₂CH₃), 18.68 (–, CH₂CH₃), 19.68 (–, C-1''), 19.82 (C_{quart}, C-1'), 23.24 (+, CH₃), 29.62 (–, C-2''), 39.14 (–, C-3''), 40.02 [+ , N(CH₃)₂], 63.60 (–, OCH₂CH₃), 64.02 (–, OCH₂CH₂O), 77.58 (C_{quart}, C-5), 89.56 (+, C-4), 109.53 (C_{quart}, C-2'''), 135.70 (C_{quart}, C-2), 148.18 (C_{quart}, C-1), 161.05 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), m/z (%): 377 (7) [M⁺], 348 (22) [M⁺ – CH₂CH₃⁺], 332 (27) [M⁺ – N(CH₃)₂⁺], 241 (6), 231 (19), 217 (12), 209 (9), 115 (13), 99 (10), 87 (100), 71 (8), 58 (78), 43 (32).

Fraktion II: 0.13 g (18 %) (**100b**) ($R_f = 0.40$, Et₂O) als hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2943 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1653 (C=C), 1535 (C=C), 1559, 1540, 1447, 1305. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.37\text{--}0.41$ (m, 2 H, *cPr*-H), 0.05 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 0.74–0.89 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.80–0.96 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.08 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.21 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.25 (s, 3 H, CH₃), 1.28–1.88 (m, 6 H, 1''-H, 2''-H, CH₂CH₃), 1.99 (q, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H, CH₂CH₃), 2.28 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.02–2.28 (m, 2 H, 3''-H), 3.61–3.87 (m, 6 H, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 6.03 (s, 1 H, 3-H).



– ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 7.61$ (+, CH₂CH₃), 11.68 (+, CH₂CH₃), 11.78(–, *cPr*-C), 12.17 (–, *cPr*-C), 14.86 (+, OCH₂CH₃), 17.68 (–, CH₂CH₃), 21.14 (–, C-1''), 21.28 (C_{quart}, C-1''), 23.14 (+, CH₃), 24.77 (–, C-2''), 38.35 (–, C-3''), 38.58 [+ N(CH₃)₂], 63.86 (–, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 78.00 (C_{quart}, C-5), 109.54 (C_{quart}, C-2'''), 123.57 (C_{quart}, C-2), 125.21 (+, C-3), 150.05 (C_{quart}, C-1), 151.07 (C_{quart}, C-2).

4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-2,3-ethyl-cyclopent-2-enon (**101b**):



Nach AAV 3 wurden 143 mg (0.42 mmol) 5-

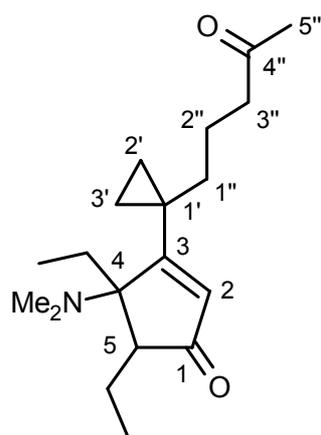
Dimethylamino-5-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1,2-ethyl-1,3-

cyclopentadien (**98b**) mit 5 ml 1 M HCl in 25 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 1.5 h bei Raumtemperatur umgesetzt.

Säulenchromatographie an Kieselgel (25 g, Säule 2 × 20 cm, Et₂O) ergab 124 mg (97 %) **101b** ($R_f = 0.09$, Et₂O) als hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2943 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1700 (C=O), 1653 (C=C), 1635 (C=C), 1559, 1540, 1457, 1457,

1437, 1362. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.28\text{--}(-0.24)$ (m, 1 H, *cPr*-H), 0.32 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.58 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.95 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.16 (t, ³*J* = 7.6 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.20–1.32 (m, 2 H, C-1''), 1.40 (AB, d, ²*J* = 18.7 Hz, 1 H, 5-H), 1.95–2.19 (m, 4 H, CH₂CH₃), 2.05 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.07 (s, 3 H, CH₃), 2.34–2.51 (m, 4 H, C-2'', C-3''). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 6.10$ (–, *cPr*-C), 11.83 (–, *cPr*-C), 12.79 (+, CH₂CH₃), 12.86 (+, CH₂CH₃), 16.55, 21.25, 22.35 (–, CH₂CH₃, C-1''), 22.35 (C_{quart}, C-1'), 29.85 (+, CH₃), 29.97 (–, C-2''), 32.79 (–, C-3''), 40.15 [+ N(CH₃)₂], 43.80 (–, C-5), 73.02 (C_{quart}, C-5), 143.13 (C_{quart}, C-3), 177.33 (C_{quart}, C-2), 206.83 (C_{quart}, C-1), 208.51 (C_{quart}, C-4'').

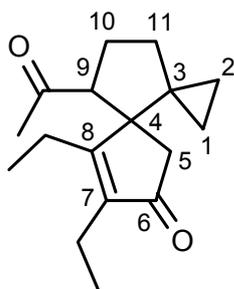
4-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4,5-ethyl-cyclopent-2-enone (**102b**):



Nach AAV 3 wurden 128 mg (0.34 mmol) 5-Dimethylamino-4-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1,5-ethyl-1,3-cyclopentadien (**100b**) mit 4 ml 1 M HCl in 25 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 1.5 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (25 g, Säule 2 × 20 cm, Et₂O) ergab 124 mg (97 %) **102b** (*R_f* = 0.33, Et₂O) als hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2943 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1700 (C=O), 1653 (C=C), 1635 (C=C), 1559, 1540, 1457, 1437, 1419, 1362. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.61$ (t, ³*J* = 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 0.84–0.90 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.24 (t, ³*J* = 7.3 Hz,

3 H, CH₂CH₃), 1.30–1.62 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.63–1.73 (m, 4 H, CH₂CH₃), 1.73–1.96 (m, 2 H, 1''-H), 2.06–2.13 (m, 1 H, 5-H), 1.17 (s, 3 H, CH₃), 2.25 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.39–2.48 (m, 4 H, 2''-H, 3''-H), 6.19 (s, 1 H, H-5). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 10.78$, 13.90 (+, CH₂CH₃), 16.79 (–, *cPr*-C), 18.17 (–, *cPr*-C), 20.11, 20.81 (–, CH₂CH₃, C-1''), 23.66 (C_{quart}, C-4), 26.55 (–, CH₂CH₃), 29.99 (+, CH₃), 38.61 (–, C-2''), 39.82 [+ , N(CH₃)₂], 43.50 (–, C-3''), 49.41 (+, C-5), 75.90 (C_{quart}, C-4), 131.82 (+, C-2), 181.39 (C_{quart}, C-4), 206.83 (C_{quart}, C-1), 208.48 (C_{quart}, C-4''). – MS (70 eV), *m/z* (%): 305 (17) [M⁺], 290 (10), 276 (31), 261 (100) [M⁺ – N(CH₃)₂⁺], 220 (8), 217 (11), 203 (12), 189 (26), 175 (18), 161 (9), 127 (209), 112 (17), 91 (12), 71 (7), 57 (15), 43 (31) [CH₃CO⁺].

9-Acetyl-7,8-Diethyl-dispiro[2.0.4.3]undeka-7-en-6-on (**105b**): Nach AAV 5 wurde



4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-2,3-ethyl-cyclopent-2-enone (**101b**) 62 mg (0.20 mmol) mit 336 mg (6.00 mmol) KOH in 5 ml EtOH umgesetzt und innerhalb von 4 h auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g, Säule 1.5 × 20 cm, Pentan / Et₂O 2 : 1 bis Et₂O) ergab:

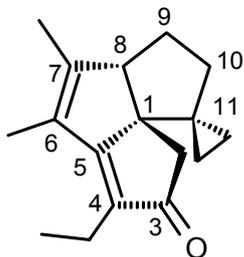
Fraktion I: 22 mg (40 %) **105b** (*R_f* = 0.40, Pentan / Et₂O 1 : 1) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2969 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 2933 (C-H), 1700

(C=O), 1685 (C=C), 1653 (C=C), 1559, 1540, 1457, 1437, 1419, 1362, 1158, 1051, 1017, 946. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.05$ –0.10 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.27–0.43 (m, 3 H, *cPr*-H), 0.99 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.12 (t, ³*J* = 7.6 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.75–1.84 (m, 1 H, 11-H), 1.84–2.08 (m, 2 H, 10-H, 11-H), 2.09 (s, 3 H, CH₃), 2.09–2.26 (m, 5 H, CH₂CH₃, 5-H), 2.44 (AB, d, ²*J* = 18.0 Hz, 1 H, 5-H), 2.26–2.47 (m, 1 H, 10-H), 3.32 (dd, ³*J* = 7.2 Hz, ³*J* = 10.9 Hz, 1 H, 9-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 8.09$ (–, *cPr*-C), 13.16 (+, CH₃), 13.32 (+, CH₃), 15.47 (–, *cPr*-C), 16.91 (–, CH₂CH₃), 22.08 (–, CH₂CH₃), 27.25 (–, C-11), 30.42 (+, CH₃), 31.44 (C_{quart}, C-3), 35.12 (–, C-10), 45.06 (–, C-5), 55.66 (C_{quart}, C-4), 57.81 (+, C-9), 144.65 (C_{quart}, C-8), 173.66 (C-7), 207.65, 208.33 (C_{quart}, C-6, COCH₃). – MS (70 eV), *m/z* (%): 269 (24) [M⁺], 232 (11) [M⁺ – CH₂CH₃⁺], 218 (12), 217 (84), 189 (100), 164 (20), 105 (9), 91 (12), 43 (18) [CH₃CO⁺].

Fraktion II: 10 mg (20 %) **103b** ($R_f = 0.85$, Pentan / Et₂O 1 : 1) als farbloses Öl.

4-Ethyl-6,7-dimethylspiro{cyclopropan-1,11-(tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undeka-4,6-dien-3-on)}

(103b):



VARIANTE I: Nach AAV 5 wurde 4-Dimethylamino-4-[1'-(4"-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-2,3-ethyl-cyclopent-2-enone (**101b**) 68 mg (0.22 mmol) mit 364 mg (6.5 mmol) KOH in 5 ml EtOH umgesetzt und innerhalb von 8 h auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g, Säule 1.5 × 20 cm, Pentan / Et₂O 2 : 1 bis Et₂O) ergab 44 mg (82 %) **103b** ($R_f = 0.85$, Pentan / Et₂O 1 : 1) als farblosen

Feststoff. – IR (KBr): $\nu = 2965\text{ cm}^{-1}$ (C-H), 2870 (C-H), 1694 (C=O), 1664 (C=C), 1607 (C=C), 1456, 1389, 1354, 1281, 1224, 1160, 1081, 1019, 977, 933, 913, 873, 827, 774, 731. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.47$ – (-0.10) (m, 1 H, *cPr*-H), 0.06–0.17 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.34–0.44 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.99 (t, ³*J* = 7.6 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.24–1.31 (m, 1 H, 10-H), 1.57 (s, 1 H, 8-H), 1.66–1.71 (m, 1 H, 10-H), 1.82 (s, 3 H, CH₃), 1.92 (s, 3 H, CH₃), 1.93–2.05 (m, 2 H, 9-H), 2.29 (AB, d, ²*J* = 16.0 Hz, 1 H, 2-H), 2.26 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H, CH₂CH₃), 3.00–3.07 (m, 1 H, 8-H). – ¹³C-NMR (69.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 4.58$ (–, *cPr*-C), 11.36 (+, CH₃), 13.55 (+, CH₃), 13.62 (–, *cPr*-C), 15.11 (+, CH₃), 16.30 (–, CH₂CH₃), 26.84 (–, C-10), 32.00 (C_{quart}, C-11), 36.99 (–, C-9), 48.64 (–, C-2), 57.93 (+, C-8), 58.35 (C_{quart}, C-1), 129.11 (C_{quart}, C-6), 131.61 (C_{quart}, C-7), 155.52 (C_{quart}, C-5), 179.46 (C_{quart}, C-4), 209.46 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), *m/z* (%): 243 (20) [M⁺ + H⁺], 242 (100) [M⁺], 277 (21) [M⁺ – CH₃⁺], 213 (7), 199 (18), 188 (29), 185 (20), 173 (14), 145 (16), 129 (9), 91 (8), 77 (3), 41 (3). – C₁₇H₂₂O (242.4): ber. C 84.25; H 9.15; gef. C 84.06, H 9.17.

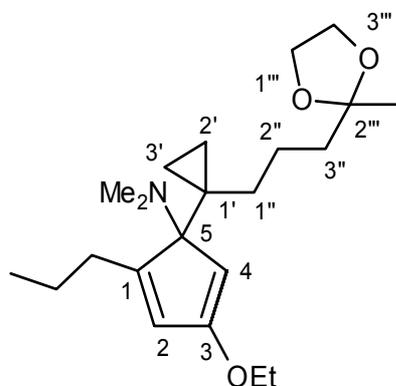
VARIANTE II:

Nach AAV 5 wurden, 43 mg (0.14 mmol) 4-Dimethylamino-4-[1'-(4"-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-2,3-dimethyl-cyclopent-2-enone (**102b**) mit 156 mg (2.80 mmol) KOH in 3 ml EtOH umgesetzt und innerhalb von 8 h auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (8 g, Säule 1.5 × 20 cm, Pentan / Et₂O 2 : 1 bis Et₂O) ergab 10 mg (30 %) **103b** ($R_f = 0.53$, Pentan / Et₂O 1 : 1) als farbloses gelbes Öl.

5-Dimethylamino-5-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1-propyl -1,3-cyclopentadien (**98c**) und *5-Dimethylamino-4-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1-propyl-1,3-cyclopentadien* (**100c**): Nach AAV 2 wurden 562 mg (1.15 mmol) Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-3-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69e**), 1 ml (7.55 mmol) 1-Pentin und 20 ml Pyridin 3 d auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (20 g, Säule 2.0 × 20 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1 bis Et₂O) ergab 259 mg (62 %) einer Mischung aus **100c** und **98c** (2 : 1) ($R_f = 0.27$, Et₂O) als hellgelbes Öl. – IR (Film):

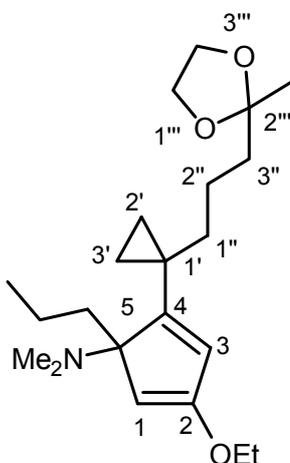
$\nu = 2886 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 2882 (C-H), 1684, 1653 (C=C), 1635 (C=C), 1559, 1540, 1506, 1457, 1457, 1437, 1362. –

Isomer **98c**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.48$ – (-0.38) (m, 1 H, *cPr*-H), 0.02–0.14 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.26–0.40 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.89 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.26 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.20 (s, 3 H, CH_3), 0.90–1.03 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1''-H), 1.30–1.90 (m, 4 H, 2''-H, 3''-H), 2.10 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.64–3.84 (m, 6 H, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.39 (s, 1 H, 4-H), 5.43 (s, 1 H, 2-H). –



$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , zusätzl. ATP und C-H-Korelation): $\delta = 4.35$ (–, *cPr*-C), 13.23 (–, *cPr*-C), 14.12, 14.35 (+, OCH_2CH_3 , $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 16.99, 21.74 [–, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 20.41 (–, C-1''), 20.64 (C_{quart} , C-1'), 23.59 (+, CH_3), 30.80 (–, C-2''), 39.45 (–, C-3''), 40.05 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 64.15 (–, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 79.65 (C_{quart} , C-5), 90.81 (+, C-4), 109.53 (C_{quart} , C-2'''), 121.14 (+, C-1), 157.93 (C_{quart} , C-1), 160.09 (C_{quart} , C-3).

Isomer **100c**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.26$ –0.40 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.73 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 0.92–1.70 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.10–1.30 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.40 (s, 3 H, CH_3), 1.46 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 0.90–1.03 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1''-H), 1.30–1.90 (m, 4 H, 2''-H, 3''-H), 2.10 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.64–3.84 (m, 6 H, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.53 (s, 1 H, 4-H), 5.69 (s, 1 H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 11.59$ (–, *cPr*-C), 12.13 (–, *cPr*-C), 14.27, 14.46 (+, OCH_2CH_3 , $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 16.99, 21.74 [–, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 20.14 (–, C-1''), 21.46 (C_{quart} , C-1'), 23.58 (+, CH_3), 38.87 (–, C-2''), 39.27 (–, C-3''), 40.05 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 64.08, 64.40 (–, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 78.13 (C_{quart} , C-5), 96.71 (+, C-4), 109.91 (C_{quart} , C-2'''), 126.41 (+, C-2), 154.33 (C_{quart} , C-1), 158.36 (C_{quart} , C-3).



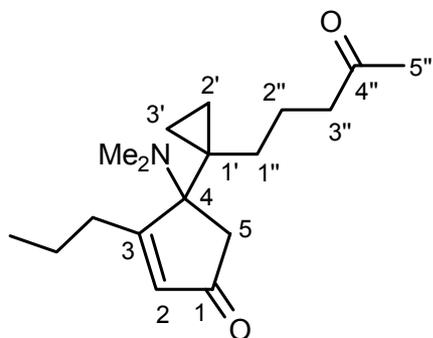
C-2), 154.33 (C_{quart} , C-1), 158.36 (C_{quart} , C-3).

MS (70 eV), m/z (%): 363 (38) [M^+], 334 (87) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3^+$], 318 (94) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_3^+$], 303 (18), 275 (24), 248 (6), 232 (16), 216 (30), 204 (18), 176 (7), 87 (57), 58 (100). – $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_3$ (363.5): ber. C 72.70, H 10.20; gef. C 72.72, H 10.20.

4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-3-propyl-cyclopent-2-enon (**101c**) und 4-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4-propyl-cyclopent-2-enon (**102c**)

Nach AAV 3 wurden 190 mg (0.73 mmol) der Mischung aus 5-Dimethylamino-5-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1-propyl-1,3-cyclopentadien (**98c**) und 5-Dimethylamino-4-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1-propyl-1,3-cyclopentadien (**100c**): mit 7.5 ml 1 M HCl in 30 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 1.5 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 2 × 20 cm, Et₂O) ergab 138 mg (90 %) eine Mischung aus **102c** und **101c** 1.6 : 1 (*R_f* = 0.09, Et₂O) als hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2871 (C–H), 2782 (C–H), 1684 (C=O), 1577 (C=C), 1465, 1374, 1290, 1234, 1115, 1042, 916, 870, 79.

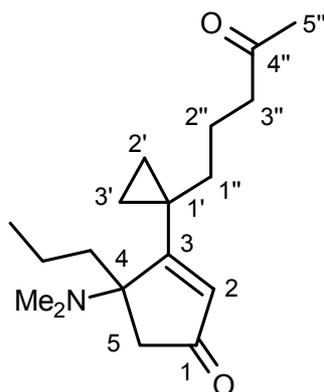
Isomer **101c**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.13$ –(–0.08) (m, 1 H, *cPr*-H), 0.30–0.36 (m,



1 H, *cPr*-H), 0.50–0.56 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.79–0.81 (m, 3 H, (CH₂)₂CH₃), 1.04–2.09 (m, 9 H, CH₂CH₂CH₃, 1''-H, 3''-H, 5-H), 2.01 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.02 (s, 3 H, CH₃), 2.21 (AB, d, ²*J* = 18.7 Hz, 1 H, 5-H), 2.27–2.37 (m, 2 H, 3''-H), 5.87 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 2.17$ (–, *cPr*-C), 6.24 (–, *cPr*-C), 14.08, 14.21 [+ , OCH₂CH₃, (CH₂)₂CH₃] 17.03, 20.72 [–, (CH₂)₂CH₃], 21.06 (–, C-1''), 22.31 (C_{quart}, C-1'), 29.87 (+, CH₃), 30.01 (–,

C-2''), 33.54 (–, C-3''), 40.03 [+ , N(CH₃)₂], 43.72 (–, C-5), 74.82 (C_{quart}, C-4), 129.38 (+, C-2), 184.84 (C_{quart}, C-3), 208.21, 209.39 (C_{quart}, C-4'', C-1).

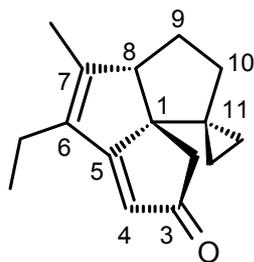
Isomer **102c**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.66$ –0.76 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.79–0.95 [m,



5 H, *cPr*-H, (CH₂)₂CH₃], 1.40–1.70 (m, 8 H, CH₂CH₂CH₃, 1''-H, 2''-H), 1.77 (AB, d, ²*J* = 18.4 Hz, 1 H, 5-H), 2.01 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.02 (s, 3 H, CH₃), 2.27–2.37 (m, 2 H, 3''-H), 2.60 (AB, d, ²*J* = 18.4 Hz, 1 H, 5-H), 6.04 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 12.47$ (–, *cPr*-C), 17.15 (–, *cPr*-C), 18.12, 20.72 [–, (CH₂)₂CH₃], 20.06 (–, C-1''), 23.90 (C_{quart}, C-1'), 29.86 (+, CH₃), 32.58 (–, C-2''), 38.50 (–, C-3''), 39.49 [+ , N(CH₃)₂], 43.29 (–, C-5), 72.51 (C_{quart}, C-5), 132.54 (+, C-2), 186.26 (C_{quart}, C-3), 206.43, 205.74 (C_{quart}, C-1, C-4'').

MS (70 eV), *m/z* (%): 291 (30) [M⁺], 248 (47) [M⁺ – CH₂CH₂CH₃⁺], 220 (11), 189 (7), 166 (99), 113(36), 98 (15), 85 (100), 77 (6), 46 (9), 43 (34), 41 (10). – C₁₈H₂₉NO₂ (307.5): ber. C 70.35, H 9.50; gef. C 70.40, H 9.86.

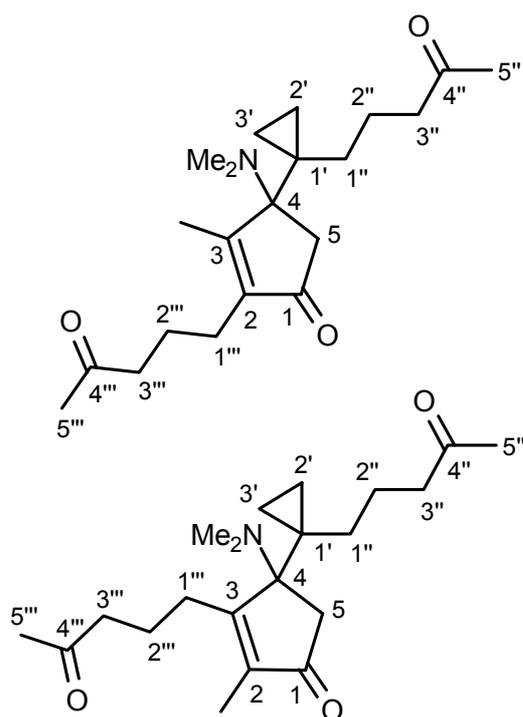
6-Ethyl-7-methylspiro{cyclopropan-1,11-(tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undeca-4,6-dien-3-on)} (103c):



Nach AAV 5 wurde eine Mischung aus 98 mg (0.34 mmol) 4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-3-propyl-cyclopent-2-enon (101c) und 4-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4-propyl-cyclopent-2-enon (102c) mit 602 mg (10.08 mmol) KOH in 10 ml EtOH umgesetzt und innerhalb von 1.5 h auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 2 × 20 cm, Pentan / Et₂O 2 : 1 bis Et₂O) ergab 50 mg (65 %)

103c ($R_f = 0.42$, Pentan / Et₂O 1 : 1) als farblosen Feststoff (Schmp. 80 °C). – IR (Film): $\nu = 2936 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 3064 (C–H), 2959 (C–H), 2855 (C–H), 1696 (C=O), 1593 (C=C), 1419, 1406, 1382, 1226, 1181, 1061, 1181, 1061, 1003, 973, 952, 900, 857, 816, 707. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.00\text{--}0.15$ (m, 1 H, cPr-H), 0.15–0.30 (m, 2 H, cPr-H), 0.30–0.42 (m, 1 H, cPr-H), 1.02 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H, CH₂CH₃), 1.21–1.32 (m, 1 H, 10-H), 1.60 (s, 1 H, 8-H), 1.65–1.74 (m, 1 H, 10-H), 1.83 (s, 3 H, CH₃), 1.97–2.14 (m, 1 H, 9-H), 2.05 (t, ³J = 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 2.14–2.33 (m, 1 H, 9-H) 2.36 (AB, d, ²J = 15.8 Hz, 1 H, 2-H), 2.50 (AB, d, ²J = 15.8 Hz, 1 H, 2-H), 3.05–3.08 (m, 1 H, 8-H), 5.59 (s, 1 H, 4-H). – ¹³C-NMR (69.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 5.01$ (–, cPr-C), 13.12 (+, CH₃), 13.53 (–, cPr-C), 13.65 (+, CH₃), 18.91 (–, CH₂CH₃), 26.90 (–, C-11), 31.78 (C_{quart}, C-11), 37.21 (–, C-9), 49.45 (–, C-2), 58.79 (+, C-8), 60.10 (C_{quart}, C-1), 115.34 (+, C-4), 135.24 (C_{quart}, C-7), 156.74 (C_{quart}, C-5), 188.32 (C_{quart}, C-6). – MS (70 eV), m/z (%): 228 (14) [M⁺], 213 (18) [M⁺ – CH₃⁺], 199 (100) [M⁺ – (CH₃)₂⁺], 173 (11), 171 (18), 143 (13), 115(10), 91 (7), 41 (2). – C₂₁H₃₅NO₃ (228.3): ber. C 84.16, H 8.83; gef. C 84.30, H 8.54.

4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-3-(4'''-oxo-pentyl)-2-methyl-cyclopent-2-enone (101i) und 4-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4-propyl-cyclopent-2-enone (109i):



Nach AAV 2 wurden 1.14 g (2.3 mmol) Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-3-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2''-yl)propyl]-cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (69e), 0.83 g (4.9 mmol) 2-Methyl-2-(hex-4'-ynyl)-[1,3]dioxolan und 40 ml Pyridin 4 d auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (20 g, Säule 2.0 × 20 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1 bis Et₂O) ergab 319 mg (40 %) einer Mischung aus 98i und 99i ($R_f = 0.42$, Et₂O) als hellgelbes Öl. Nach AAV 3 wurden diese Mischung mit 3 ml 1 M HCl in

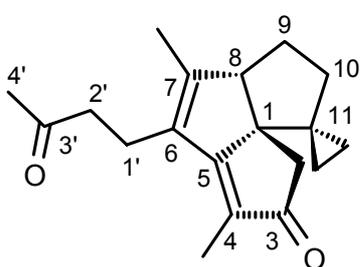
15 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) für 1.5 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 2 × 20 cm, Et₂O) ergab 210 mg (86 %) eine Mischung aus **101i** und **108c** (*R_f* = 0.13, Et₂O) als hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2937 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 2782 (C-H), 2782 (C-H), 1711 (C=O), 1640 (C=C), 1409, 1366, 1260, 1163, 1043.

Isomer I: – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.28$ –(– 0.19) (m, 1 H, *cPr*-H), 0.32–0.41 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.54–0.62 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.09–1.38 (m, 4 H, 1''-H, 1'''-H), 1.47 (AB, d, ²*J* = 18.7 Hz, 1 H, 5-H), 1.55–1.67 (m, 2 H, 2''-H, 2'''-H), 1.74 (s, 3 H, CH₃), 1.77–2.13 (m, 3 H, 2''-H, 2'''-H, 5-H), 2.08 (s, 3 H, CH₃), 2.12 [s, 3 H, N(CH₃)₂], 2.18 (s, 3 H, CH₃), 2.55 (m_c, 4 H, 3''-H, 3'''-H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, zusätzl. ATP, C-H-Korelation): 6.09 (–, *cPr*-C), 12.79 (–, *cPr*-C), 15.13 (+, CH₃), 20.03, 21.94, 22.31, 23.00 (–, C-1'', C-1''', C-2'', C-2'''), 28.42, 29.91 (+, CH₃), 30.45, 32.54 (–, C-3'', C-3'''), 39.99 [+ , N(CH₃)₂], 42.98 (–, C-5), 73.18 (C_{quart}, C-4), 138.74 (C_{quart}, C-2), 175.88 (C_{quart}, C-3), 206.83, 207.89 (C_{quart}, C-4'', C-1).

Isomer II: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.28$ –(– 0.19) (m, 1 H, *cPr*-H), 0.32–0.41 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.54–0.62 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.09–1.38 (m, 4 H, 1''-H, 1'''-H), 1.47 (AB, d, ²*J* = 18.7 Hz, 1 H, 5-H), 1.55–1.67 (m, 2 H, 2''-H, 2'''-H), 1.77–2.13 (m, 3 H, 2''-H, 2'''-H, 5-H), 2.07 (s, 3 H, CH₃), 2.08 (s, 3 H, CH₃), 2.12 (s, 3 H, CH₃), 2.18 (s, 3 H, CH₃), 2.44 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, 3'''-H), 2.44 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, 3'''-H, 3''-H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, zusätzl. ATP): $\delta = 6.36$ (–, *cPr*-C), 12.82 (–, *cPr*-C), 15.13 (+, CH₃), 20.32, 21.32, 22.13, 23.04 (–, C-1'', C-1''', C-2'', C-2'''), 29.93, 29.99 (+, CH₃), 30.50, 32.85 (–, C-3'', C-3'''), 40.03 [+ , N(CH₃)₂], 43.84 (–, C-5), 72.99 (C_{quart}, C-4), 140.93 (C_{quart}, C-2), 174.28 (C_{quart}, C-3), 206.39, 208.60 (C_{quart}, C-4'', C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 347 (6) [M⁺], 303 (10) [M⁺ – CH₂CH₃⁺], 276 (4), 222 (100), 208 (30), 161(4), 117 (10), 85 (5), 59 (12), 43 (199). – C₂₁H₃₅NO₃ (228.3): ber. C 84.16, H 8.83; gef. C 84.30, H 8.54.

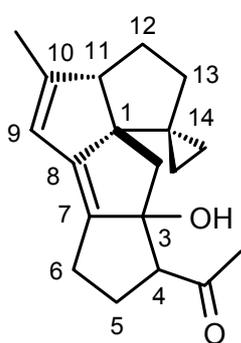
6-(3'-Oxo-pentyl)-4,7-dimethylspiro{cyclopropan-1,11-(tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undeca-4,6-dien-3-on)} (**103i**) und 4-acetyl-3,10-dimethylspiro{cyclopropan-1,14-(tetracyclo[6.3.0.1.8.0.1.11.0.3,7]tertadeca-7,9-dien)} (**114i**): Nach AAV 5 wurde eine Mischung aus 50 mg (0.14 mmol) 4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-3-(4'''-oxo-pentyl)-2-methyl-cyclopent-2-enone (**101i**) und 4-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4-propyl-cyclopent-2-enone (**109i**) mit 242 mg (4.31 mmol) KOH in 6 ml EtOH umgesetzt und für 5 h auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, Säule 1.5 × 20 cm, Pentan / Et₂O 2 : 1 bis Et₂O) ergab:

Fraktion I: 16 mg (40 %) **103i** (*R_f* = 0.29, Et₂O) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1684 (C=O), 1653 (C=C), 1635 (C=C), 1617, 1559, 1540, 1506, 1457, 1437, 1419, 1387. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.08$ (m_c, 1 H, *cPr*-H), 0.14 (m_c, 2 H, *cPr*-H), 0.28 (m_c, 2 H, *cPr*-H), 1.04–1.22 (m, 2 H, 10-H), 1.54–1.64 (m, 2 H, 9-H), 1.59 (s, 1 H, 8-H),



1.76 (s, 3 H, CH₃), 1.84 (s, 3 H, CH₃), 1.88–2.08 (m, 2 H, 2'-H), 2.18 (s, 3 H, CH₃), 2.28 (AB, d, ²J = 15.8 Hz, 1 H, 2-H), 2.46 (AB, d, ²J = 15.8 Hz, 1 H, 2-H), 2.40–2.60 (m, 2 H, 2'-H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, zusätzl. ATP, C-H-Korelation): δ = 5.34 (–, cPr-C), 8.44 (+, CH₃), 13.58 (–, cPr-C), 13.66 (+, CH₃), 19.99 (–, C-1'), 26.98 (–, C-10), 30.01 (+, CH₃), 31.89 (C_{quart}, C-11), 36.91 (–, C-9), 42.86 (C-2'), 48.51 (–, C-2), 58.39 (+, C-8), 58.41 (C_{quart}, C-1), 124.54 (+, C-4), 132.82 (C_{quart}, C-7), 156.33 (C_{quart}, C-5), 179.37 (C_{quart}, C-6), 207.10, 210.00 (C_{quart}, C-3, C-3'). – MS (70 eV), m/z (%): 284 (100) [M⁺], 256 (4), 241 (12) [M⁺ – COCH₃⁺], 227 (37), 198 (13), 185 (20), 184 (20), 159 (21), 155 (10), 129 (12), 91 (8), 59 (13), 43 (21) [CH₃CO⁺]. – C₁₉H₂₄O₂ (284.2): ber. C 80.30, H 8.50; gef. C 80.06, H 8.37.

Fraktion II: 10 mg (26 %) **114i** (R_f = 0.23, Et₂O) als farblosen Öl. – IR (Film): ν = 1700 cm⁻¹

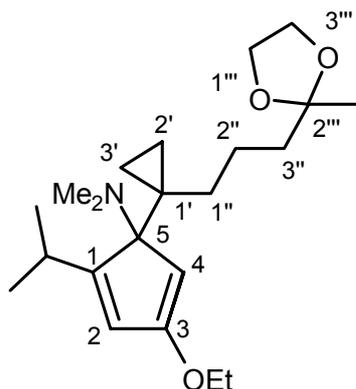


(C=O), 1684 (C=O), 1653 (C=C), 1635 (C=C), 1617, 1559, 1540, 1506, 1457, 1437, 1419, 1387. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.00 (m_c, 1 H, cPr-H), 0.14 (m_c, 1 H, cPr-H), 0.24 (m_c, 1 H, cPr-H), 0.40 (m_c, 1 H, cPr-H), 1.08–1.40 (m, 4 H, 13-H, 6-H), 1.60–1.90 (m, 3 H, 12-H, 5-H), 1.97 (s, 1 H, 11-H), 2.00–2.24 (m, 3 H, 5-H, 2-H), 2.11 (s, 3 H, CH₃), 2.16 (s, 3 H, CH₃), 2.24–2.40 (m, 3 H, 2-H, 4-H), 3.72 (m_c 1 H, OH), 5.30 (s, 1 H, 9-H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, zusätzl. ATP): δ = 4.93 (–, cPr-C), 14.31 (–, cPr-C), 16.83 (+, CH₃), 23.06 (–, C-5),

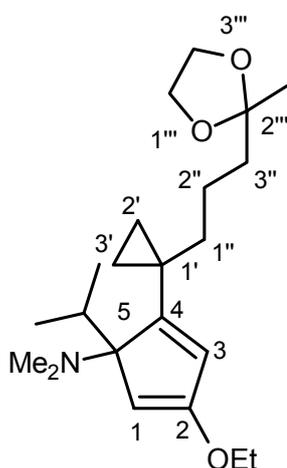
26.58 (–, C-13), 29.96 (+, CH₃), 30.92 (+, C-4), 31.92 (C_{quart}, C-14), 37.03 (–, C-12), 43.10 (–, C-6), 48.92 (–, C-2), 58.20 (+, C-8), 60.17 (C_{quart}, C-1), 67.97 (C_{quart}, C-3), 121.13 (+, C-4), 128.81 (C_{quart}, C-7), 163.78 (C_{quart}, C-5), 180.89 (C_{quart}, C-6), 209.28 (C_{quart}, COCH₃). – MS (70 eV), m/z (%): 284 (62) [M⁺], 256 (4), 241 (14) [M⁺ – COCH₃⁺], 226 (100) [M⁺ – COCH₃⁺ – CH₃⁺], 184 (25), 171 (37), 159 (26), 143 (20), 129 (276), 117 (22), 115 (20), 91 (22), 71 (11), 59 (34), 43 (57) [CH₃CO⁺], 41 (16).

5-Dimethylamino-5-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1-isopropyl-1,3-cyclopentadien (**98d**) und *5-Dimethylamino-4-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-2-ethoxy-5-isopropyl-1,3-cyclopentadien* (**100d**): Nach AAV 2 wurden 1.35 g (2.8 mmol) Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-3-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]-chrom (**69e**), 0.61 mg (9.0 mmol) 2-Methyl-butin und 60 ml Pyridin 3 d auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (20 g, Säule 2.0 × 20 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1 bis Et₂O) ergab 0.45 mg (44 %) einer Mischung aus **100d** und **98d** (1.2 : 1) (R_f = 0.32, Et₂O) als hellgelbes Öl. – ν = 2948 cm⁻¹ (C–H), 2874 (C–H), 1647 (C=C), 1632 (C=C), 1573, 1461, 1373, 1344, 1215, 1066, 947, 871, 803.

Isomer **98d**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.85$ – (-0.95) (m, 1 H, *cPr*-H), 0.39–0.59 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.35–0.46 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.82 [d, $^3J = 6.7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], 1.12–1.31 (m, 6 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$, 1''-H, *iPr*-H), 1.29 (s, 3 H, CH_3), 1.31 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.32–1.72 [m, 5 H, 2''-H, 3''-H, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], 2.17 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.87–3.93 (m, 6 H, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.19 (s, 1 H, 4-H), 5.67 (s, 1 H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 4.70$ (–, *cPr*-C), 12.87 (–, *cPr*-C), 14.41 (+, OCH_2CH_3), 14.52 (+, CH_3), 20.27 (–, C-1''), 21.86 (C_{quart} , C-1'), 22.59 (+, CH_3), 23.49 (+, CH_3), 24.24 [+ , $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], 29.93 (–, C-2''), 39.46 (–, C-3''), 41.04 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 64.24, 64.30 (–, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 80.65 (C_{quart} , C-5), 90.80 (+, C-2), 109.85 (C_{quart} , C-2''), 153.73 (C_{quart} , C-1), 160.84 (C_{quart} , C-3).



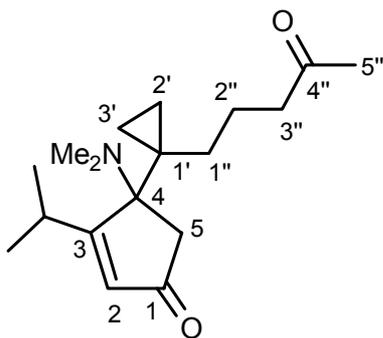
Isomer **100d**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ – 0.86 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.43–0.48 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.97 [d, $^3J = 6.7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], 1.10–1.40 (m, 5 H, 1''-H, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$, *iPr*-H), 1.28 (s, 3 H, CH_3), 1.31 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.40–1.54 [m, 5 H, 2''-H, 3''-H, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], 2.36 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.87–3.93 (m, 6 H, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.58 (s, 1 H, 4-H), 5.82 (s, 1 H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 13.30$ (–, *cPr*-C), 14.05 (–, *cPr*-C), 14.49 (+, OCH_2CH_3), 17.29 (+, CH_3), 21.63 (–, C-1''), 21.86 (C_{quart} , C-1'), 23.72 (+, CH_3), 23.79 (+, CH_3), 26.57 [+ , $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], 30.25 (–, C-2''), 39.46 (–, C-3''), 39.66 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 64.53, 64.55 (–, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 81.81 (C_{quart} , C-5), 100.00 (+, C-3), 109.99 (C_{quart} , C-2''), 157.68 (C_{quart} , C-3), 164.50 (C_{quart} , C-3).



MS (70 eV), m/z (%): 363 (17) [M^+], 334 (28) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3^+$], 320 (63), 303 (18), 275 (11), 275 (21), 232 (11), 216 (29), 204 (16), 176 (12), 99 (12), 91 (14), 87 (100), 58 (54), 43 (11).

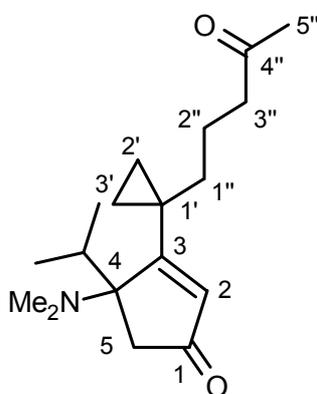
4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-3-isopropyl-etan-cyclopent-2-enone (**101d**) und *4*-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4-isopropyl-etan-cyclopent-2-enone (**102d**): Nach AAV 3 wurden 106 mg (0.29 mmol) der Mischung aus 5-Dimethylamino-5-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1-isopropyl-1,3-cyclopentadien (**98d**) und 5-Dimethylamino-4-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-2-ethoxy-5-isopropyl-1,3-cyclopentadien (**100d**): mit 3 ml 1 M HCl in 10 ml Et_2O / EtOH (4 : 1) 1.5 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 2 × 20 cm, Et_2O) ergab 56 mg (82 %) eine Mischung **98d** und **100d** 1.1 : 1 ($R_f = 0.10$, Et_2O) als hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2958$ cm^{-1} (C–H), 2888 (C–H), 1736 (C=O), 1692 (C=C), 1632 (C=C), 1581, 1462, 1366, 1259, 1159, 1027.

Isomer **101d**: – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.15$ (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.55 (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.73 (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.83 [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], 1.0 [d, $^3J = 6.9$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], $1.16 - 1.35$ (m, 3 H, $1''\text{-H}$, $i\text{Pr-H}$), $1.43 - 1.73$ (m, 2 H, $2''\text{-H}$), 2.12 (s, 3 H, CH₃), 2.15 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], $2.27 - 2.47$ (m, 4 H, $3''\text{-H}$, 5-H), 5.92 (s, 1 H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 6.35$ (–, $c\text{Pr-C}$), 11.64 (–, $c\text{Pr-C}$), 18.70 (+, CH₃), 19.97 (–, C-1''), 22.14 (C_{quart} , C-1'), 24.30 (+, CH₃), 29.51 (–, C-2''), 29.88 [+ , $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], 36.73 (–, C-3''), 40.54 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 43.73 (–, C-5), 75.50



(C_{quart} , C-4), 129.19 (+, C-2), 193.90 (C_{quart} , C-3), 206.75 (C_{quart} , C-1), 208.50 (C_{quart} , C-4'').

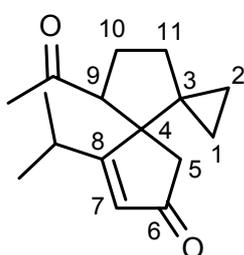
Isomer **102d**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.75$ (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.90 (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 1.15 [d, $^3J = 6.8$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], 1.18 [d, $^3J = 6.7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], $1.16 - 1.32$ (m, 3 H, $1''\text{-H}$, $i\text{Pr-H}$), $1.43 - 1.73$ (m, 2 H, $2''\text{-H}$), 2.07 (s, 3 H, CH₃), 2.08 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], $2.27 - 2.47$



(m, 4 H, $3''\text{-H}$, 5-H), 5.97 (s, 1 H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 14.25$ (–, $c\text{Pr-C}$), 17.51 (–, $c\text{Pr-C}$), 17.58 (+, CH₃), 21.04 (–, C-1''), 23.01 (C_{quart} , C-1'), 23.62 (+, CH₃), 27.91 (+, CH₃), 32.97 [+ , $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$], 30.25 (–, C-2''), 39.46 (–, C-3''), 39.85 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 43.35 (–, C-5), 76.49 (C_{quart} , C-4), 134.82 (+, C-2), 184.63 (C_{quart} , C-3), 206.65 (C_{quart} , C-1), 208.39 (C_{quart} , C-4'').

MS (70 eV), m/z (%): 291 (6) [M^+], 248 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2^+$], 234 (18), 320 (8), 176 (5), 166 (29), 152 (8), 113 (18), 98 (15), 85 (18), 43 (23). – $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ (349.5): ber. C 74.18; H 10.03; gef. C 73.04, H 9.47.

9-Acetyl-8-isopropyl-dispiro[2.0.4.3]undeca-7-en-6-on (105d): Nach AAV 5 wurden eine



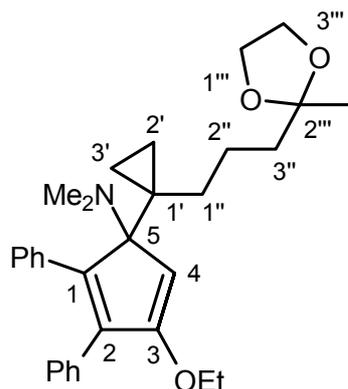
Mischung aus 4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-3-isopropyl-etan-cyclopent-2-enone (**101d**) und 4-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4-isopropyl-etan-cyclopent-2-enone (**102d**) 37 mg (0.13 mmol) mit 26 mg (0.38 mmol) NaH als 60 %-ige Suspension in Mineralölen in 5 ml EtOH umgesetzt und innerhalb

von 30 min auf 60 °C erhitzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, Säule 1.5 × 20 cm, Pentan / Et₂O 2 : 1 bis Et₂O) ergab: 25 mg (90 %) **105d** ($R_f = 0.54$, Pentan / Et₂O 1 : 1) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2969$ cm^{-1} (C-H), 2933 (C-H), 1700 (C=O), 1684 (C=C), 1653 (C=C), 1635 , 1617 , 1559 , 1540 , 1506 , 1457 , 1437 , 1419 . –

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.15 - 0.21$ (m, 1 H, $c\text{Pr-H}$), $0.22 - 0.48$ (m, 3 H, $c\text{Pr-H}$), 1.06 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3 H, CH₃), 1.16 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3 H, CH₃), $1.44 - 1.79$ (m, 3 H, 11-H, C-10), 2.13 (s, 3 H, CH₃), 2.23 (AB, d, $^2J = 17.8$ Hz, 1 H, 5-H), $2.23 - 2.48$ (m, 1 H, 10-H), 2.54 (q, $^2J = 6.7$ Hz, 1 H, $i\text{Pr-H}$), $3.27 - 3.48$ (m, 1 H, 9-H), 6.00 (s, 1 H, H-2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz,

CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 7.64 (–, *cPr*-C), 14.81 (–, *cPr*-C), 22.12 (+, CH₃), 24.33 (+, CH₃), 26.67 (C_{quart}, C-3), 27.58 (–, C-11), 28.60 (+, *iPr*-C), 30.22 (+, CH₃), 35.13 (–, C-10), 45.61 (–, C-5), 57.28 (C_{quart}, C-4), 57.61 (+, C-9), 130.00 (+, C-7), 188.65 (C_{quart}, C-8), 207.65, 208.33 (C_{quart}, C-6, COCH₃). – MS (70 eV), *m/z* (%): 246 (9) [M⁺], 218 (18) [M⁺ – CH₂CH₃⁺], 203 (42) [M⁺ – CH₂(CH₃)⁺], 175 (100), 161 (32), 150 (22), 133 (20), 119 (6), 105 (10), 91 (12), 43 (32).

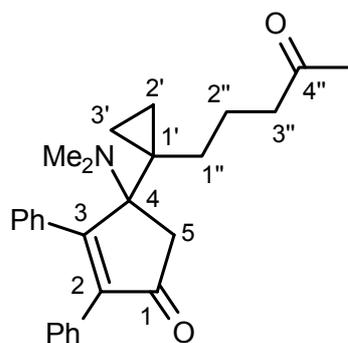
5-Dimethylamino-5-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-



ethoxy-1,2-diphenyl-1,3-cyclopentadien (**98f**): Nach AAV 2 wurden 1.13 g (2.30 mmol) Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-3-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69e**), 1.42 (8 mmol) Diphenylacetylen und 50 ml Pyridin 3 d auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (20 g, Säule 2.0 × 20 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1 bis Et₂O) ergab 501 mg (46 %) von **98f** (*R_f* = 0.66, Et₂O) als hellgelben Feststoff. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.08–0.21(m, 2 H, *cPr*-H), 0.41–0.58

(m, 3 H, *cPr*-H, 1''-H), 0.87–0.97 (m, 3 H, 1''-H, 3''-H), 1.12 (s, 3 H, CH₃), 1.12–1.24 (m, 1 H, 3''-H), 1.32 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.35–1.48 (m, 1 H, 3''-H), 2.48 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 3.46–3.95 (m, 6 H, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 4.82 (s, 1 H, 4-H), 7.09–7.18 (m, 8 H, Ph-H), 7.18–7.28 (m, 8 H, Ph-H) – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 4.47 (–, *cPr*-C), 13.81 (–, *cPr*-C), 14.20 (+, OCH₂CH₃), 20.53 (C_{quart}, C-1'), 20.67 (–, C-1''), 23.46 (+, CH₃), 29.47 (–, C-2''), 39.15 (–, C-3''), 40.96 [+ , N(CH₃)₂], 64.33, 64.37, 64.70 (–, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 80.61 (C_{quart}, C-5), 92.97 (+, C-4), 109.88 (C_{quart}, C-2'''), 126.55, 126.58, 127.45, 127.54, 130.15 (+, Ph-C), 123.52, 136.29, 137.61 (C_{quart}, Ph-C, C-1), 148.34 (C_{quart}, C-2). – MS (70 eV), *m/z* (%): 474 (62) [M⁺ + H⁺], 429 (100) [M⁺ – N(CH₃)₂⁺]. – C₃₁H₃₉NO₃ (473.7): ber. C 78.51; H 8.30; gef. C 77.99, H 8.05.

4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-2,3-diphenyl-cyclopent-2-enone (**101f**)

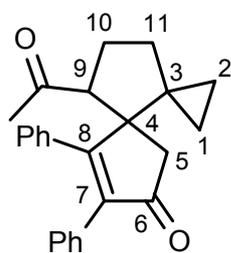


Nach AAV 3 wurden 311 mg (0.72 mmol) der 5-Dimethylamino-5-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1,2-diphenyl-1,3-cyclopentadien (**98f**) mit 3 ml 1 M HCl in 10 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 48 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (35 g, Säule 3 × 40 cm, Et₂O) ergab 235 mg (82 %) **101f** (*R_f* = 0.24, Et₂O / Pentan 1 : 1) als weißen Feststoff (Schmp. 119 °C).

IR (Film): ν = 3083 cm⁻¹ (C-H), 3064 (C-H), 3021 (C-H), 2954 (C-H), 2918 (C-H), 2863 (C-H), 2821 (C-H), 2779 (C-H) 1700 (C=O), 1653 (C=C),

1624, 1593, 1581, 1488, 1456, 1437, 1369, 1344, 1232, 1204, 1153, 1180, 1094, 1077, 1043, 1028, 935, 748. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.19 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.44 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.52–0.85 (m, 4 H, *cPr*-H, 1"-H), 0.77–1.16 (m, 1 H, 2"-H), 1.37–1.57 (m, 1 H, 2"-H), 1.69 (AB, 2J = 19 Hz, 1 H, 5-H), 1.72–1.98 (m, 2 H, 3"-H), 1.92 (s, 3 H, CH_3), 2.39 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.50 (AB, 2J = 19 Hz, 1 H, 5-H), 7.00–7.20 (m, 2 H, Ph-H), 7.22–1.32 (m, 8 H, Ph-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = 5.74 (–, *cPr*-C), 12.34 (–, *cPr*-C), 20.17 (–, C-1"), 21.47 (C_{quart} , C-1'), 29.52 (–, C-2"), 29.86 (+, CH_3), 32.54 (–, C-3"), 40.63 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 43.59 (–, C-5), 74.35 (C_{quart} , C-4), 127.58, 127.85, 128.25, 129.46, 129.82 (+, Ph-C), 131.04, 136.67, 131.56 (C_{quart} , Ph-C), 141.33 (C_{quart} , C-3), 172.22 (C_{quart} , C-2), 205.17 (C_{quart} , C-4"), 208.71 (C_{quart} , C-1).

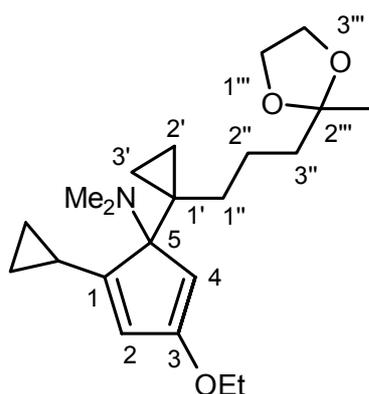
9-Acetyl-7,8-phenyl-dispiro[2.0.4.3]undeka-7-en-6-on (105f): Nach AAV 5 wurde eine 86 mg (0.23 mmol) 4-Dimethylamino-4-[1'-(4"-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-2,3-diphenyl-cyclopent-2-enone (**101f**) mit 387 mg KOH in 10 ml EtOH umgesetzt und für 4 h auf 80 °C erhitzt.



Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, Säule 1.5 × 20 cm, Pentan / Et₂O 2 : 1 bis Et₂O) ergab: 42 mg (54 %) **105f** (R_f = 0.35, Pentan / Et₂O 1 : 1) als farbloses Feststoff (Schmp. 93 °C). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.47–0.59 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.59–0.74 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.79–0.93 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.83 (s, 3 H, CH_3), 1.83–2.15 (m, 4 H, 10-H, 11-H), 2.51 (AB, d, 2J = 17.6 Hz, 1 H, 5-H), 2.73 (AB, d, 2J = 17.6 Hz, 1 H, 5-H), 3.45–3.52 (m, 1 H, 9-H), 7.01–7.47 (m, 10-H, Ph-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): δ = 11.96 (–, *cPr*-C), 17.26 (–, *cPr*-C), 26.86 (–, C-11), 30.36 (+, CH_3), 32.65 (C_{quart} , C-3), 35.44 (–, C-10), 47.58 (–, C-5), 55.93 (C_{quart} , C-4), 58.38 (–, C-9), 127.11, 127.96, 128.17, 129.30, 130.03, 130.06 (+, Ph-C), 131.39, 132.00 (C_{quart} , Ph-C), 141.53 (C_{quart} , C-8), 170.37 (C_{quart} , C-7), 205.05, 208.45 (C_{quart} , C-6, COCH_3). – MS (70 eV), m/z (%): 365 (100) [M^+], 328 (7) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3^+$], 313 (15), 256 (9), 237 (18), 223 (34), 178 (24), 165 (16), 135 (10), 115 (309, 105 (100), 91 (38), 77 (30), 43 (6).

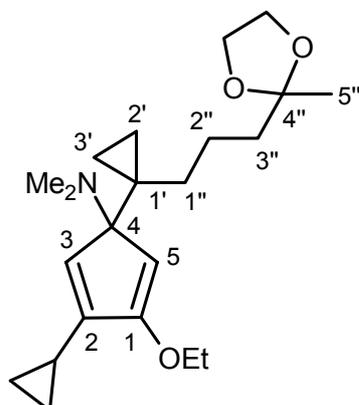
5-Dimethylamino-5-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1-cyclopropyl-1,3-cyclopentadien (98e) und *5-Dimethylamino-5-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-2-cyclopropyl-1,3-cyclopentadien (99e)*: Nach AAV 2 wurden 1.23 g (2.5 mmol) Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-3-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]-chrom (**69e**), 530 mg (10.00 mmol) Cyclopropylacetylene und 50 ml Pyridin 3 d auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (20 g, Säule 2.0 × 20 cm, Pentan / CH_2Cl_2 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1 bis Et₂O) ergab 541 mg (60 %) einer Mischung aus **100e** und **98de** (1.5 : 1) (R_f = 0.44, Et₂O) als hellgelbes Öl. – ν = 2925 cm^{-1} (C–H), 2877 (C–H), 1696 (C=C), 1630 (C=C), 1583, 1457, 1372, 1372, 1343, 1195, 1067.

Isomer **98e**: – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.34$ – (0.13) (m, 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.10 – 0.20 (m, 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.24 – 0.36 (m, 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.36 – 0.54 (m, 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.54 – 1.00 (m, 2 H, $c\text{Pr-H}$), 1.00 – 1.18 (m, 2 H, $1''\text{-H}$), 1.29 (s, 3 H, CH_3), 1.38 (m, 3 H, OCH_2CH_3), 1.42 – 1.80 (m, 4 H, $2''\text{-H}$, $3''\text{-H}$), 2.25 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.71 – 3.95 (m, 6 H, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.38 (s, 1 H, 4-H), 5.66 (s, 1 H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 1.02$ (–, $c\text{Pr-C}$), 7.23 (–, $c\text{Pr-C}$), 9.52 (–, $c\text{Pr-C}$), 11.31 (–, $c\text{Pr-C}$), 14.35 (+, $c\text{Pr-C}$), 14.92 (+, OCH_2CH_3), 22.01 (–, C-1''), 22.03 (C_{quart} , C-1'), 23.67 (+, CH_3), 29.64 (–, C-2''),



39.11 (–, C-3''), 40.75 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 63.80 , 64.59 (–, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 78.89 (C_{quart} , C-5), 89.76 (+, C-4), 110.14 (C_{quart} , C-2'''), 124.61 (+, C-2), 160.87 (C_{quart} , C-3).

Isomer **99e**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.10$ – 0.20 (m, 2 H, $c\text{PrH}$), 0.24 – 0.36 (m, 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.36 – 0.54 (m, 4 H, $c\text{Pr-H}$), 0.54 – 1.00 (m, 2 H, $c\text{Pr-H}$), 1.00 – 1.18 (m, 2 H, $1''\text{-H}$), 1.24 (s, 3 H, CH_3), 1.20 – 1.38 (m, 3 H, OCH_2CH_3), 1.42 – 1.80 (m, 4 H, $2''\text{-H}$, $3''\text{-H}$), 2.27 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.71 – 3.95 (m, 6 H, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.47 (s, 1 H, 4-H), 5.26 (s, 1 H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , zusätzl. ATP): $\delta = 0.81$ (–, $c\text{Pr-C}$), 8.57 (–, $c\text{Pr-C}$), 10.86 (–, $c\text{Pr-C}$), 13.84 (–, $c\text{Pr-C}$), 13.90 (+, $c\text{Pr-C}$), 14.92 (+, OCH_2CH_3), 20.88 (–, C-1''), 21.13 (C_{quart} , C-1'), 23.75 (+, CH_3), 29.83 (–, C-2''), 39.26 (–, C-3''), 40.44 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$],

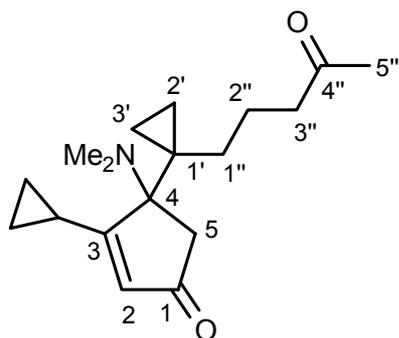


64.29 , 64.51 (–, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 80.22 (C_{quart} , C-5), 91.08 (+, C-2), 110.07 (C_{quart} , C-2'''), 117.15 (+, C-1), 160.87 (C_{quart} , C-3).

MS (70 eV), m/z (%): 361 (9) [M^+], 332 (12) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)$], 316 (20), 273 (10), 214 (11), 214 (11), 201 (11), 115 (6), 87 (25), 58 (100), 43 (12).

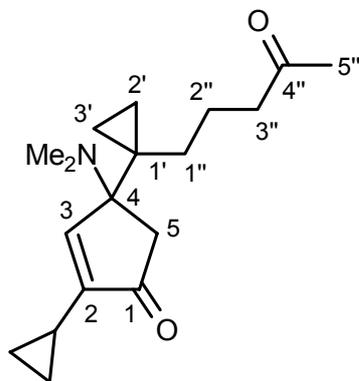
4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-3-cyclopropyl-etan-cyclopent-2-enone (**101e**) und *4-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4-cyclopropyl-etan-cyclopent-2-enone* (**109e**): Nach AAV 3 wurden 280 mg (0.77 mmol) der Mischung aus 5-Dimethylamino-5-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1-cyclopropyl-1,3-cyclopentadien (**98e**) und 5-Dimethylamino-5-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-2-cyclopropyl-1,3-cyclopentadien (**99e**) mit 3 ml 1 M HCl in 10 ml Et_2O / EtOH (4 : 1) 1.5 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 2 × 20 cm, Et_2O) ergab:

Fraktion I: 134 mg (52 %) **101e** ($R_f = 0.33$, Et₂O) als hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2925 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2777 (C–H), 1696 (C=O), 1630 (C=C), 1583, 1581, 1457, 1372, 1343, 1195, 1067. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.31$ –(–0.25) (m, 1 H, *cPr*-H), 0.30–0.49 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.56–0.90 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.10 (AB, d, ² $J = 18.7$ Hz, 1 H, 5-H), 1.08–1.21 (m, 3 H, *cPr*-H), 1.25–1.43 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.43–1.60 (m, 2 H, 1''-H), 1.60–1.90 (m, 2 H, 2''-H), 2.03 (s, 3 H, CH₃), 2.07 (AB, d, ² $J = 18.7$ Hz, 1 H, 5-H), 2.09 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.31 (d, ³ $J = 7.0$ Hz, 2 H, 3''-H), 5.88 (s, 1 H,



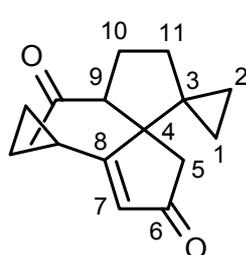
2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 1.11$ (–, *cPr*-C), 6.75 (–, *cPr*-C), 14.35 (–, *cPr*-C), 16.18 (+, *cPr*-C), 16.88 (–, *cPr*-C), 21.34 (–, C-1''), 22.67 (C_{quart}, C-1'), 29.70 (+, CH₃), 30.70 (–, C-2''), 38.46 (–, C-3''), 39.60 [+ , N(CH₃)₂], 43.31 (–, C-5), 72.72 (C_{quart}, C-4), 130.78 (+, C-2), 186.46 (C_{quart}, C-3), 206.15 (C_{quart}, C-1), 208.33 (C_{quart}, C-4''). – MS (70 eV), m/z (%): 289 (21) [M⁺], 245 (31) [M⁺ – N(CH₃)₂], 218 (5), 201 (9), 173 (6), 158 (7), 111 (100), 110 (74), 96 (48), 91 (13), 77 (7), 46 (7), 43 (30). – C₁₈H₂₇NO₂ (349.5): ber. C 74.74; H 9.41, N 4.79; gef. C 75.06, H 9.60, N 4.69.

Fraktion II: 75 mg (36 %) **109e** ($R_f = 0.33$, Et₂O) IR (Film): $\nu = 2925 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2777 (C–H), 1696 (C=O), 1630 (C=C), 1583, 1581, 1457, 1372, 1343,



1195, 1067. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.20$ –(–0.13) (m, 1 H, *cPr*-H), 0.16–0.24 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.55–0.72 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.72–0.85 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.07–1.31 (m, 4 H, *cPr*-H, C-1''), 1.31–1.92 (3 H, *cPr*-H, C-2''), 1.53 (AB, d, ² $J = 18.6$ Hz, 1 H, 5-H), 2.02 (s, 3 H, CH₃), 2.16 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.17 (AB, d, ² $J = 18.6$ Hz, 1 H, 5-H), 2.27–2.32 (m, 2 H, 3''-H), 5.30 (s, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 6.89$ (–, *cPr*-C), 12.46 (+, *cPr*-C), 13.16 (–, *cPr*-C), 15.00 (–, *cPr*-C), 15.50 (–, *cPr*-C), 20.31 (–, C-1''), 23.80 (C_{quart}, C-1'), 29.87 (+, CH₃), 31.04 (–, C-2''), 34.52 (–, C-3''), 40.16 [+ , N(CH₃)₂], 43.98 (–, C-5), 75.30 (C_{quart}, C-4), 121.67 (+, C-2), 191.17 (C_{quart}, C-3), 205.84 (C_{quart}, C-1), 208.66 (C_{quart}, C-4''). – MS (70 eV), m/z (%): 289 (20) [M⁺], 245 (15) [M⁺ – N(CH₃)₂], 164 (100), 152 (8), 124 (4), 111 (7), 91 (6), 43 (9). – C₁₈H₂₇NO₂ (349.5): ber. C 74.74; H 9.41, N 4.79; gef. C 74.84, H 9.58, N 4.67.

9-Acetyl-8-isopropyl-dispiro[2.0.4.3]undeka-7-en-6-on (**105b**): Nach AAV 5 wurden 75 mg

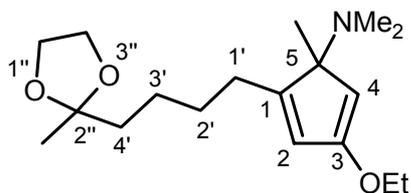


(0.26 mmol) 4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-3-cyclopropyl-etan-cyclopent-2-enone (**101e**) mit 2.88 mg (0.72 mmol) NaH (als 60 %-ige Suspension in Mineralölem Öl) in 5 ml EtOH umgesetzt und innerhalb von 30 min auf 60 °C erhitzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, Säule 1.5 × 20 cm,

Pentan / Et₂O 2 : 1 bis Et₂O) ergab: 61 mg (93 %) **105b** (*R_f* = 0.34, Pentan / Et₂O 1 : 1) als farblosen Feststoff (Schmp. 71 °C). – IR (Film): $\nu = 3068 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 3004 (C–H), 2957 (C–H), 2864 (C–H), 1741 (C=O), 1698 (C=O), 1604 (C=C), 1436, 1402, 1265, 1195, 1054, 1018, 950, 864, 834. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.16\text{--}0.24$ (m, 1 H, *c*Pr-H), 0.38–0.53 (m, 2 H, *c*Pr-H), 0.74–0.94 (m, 3 H, *c*Pr-H), 1.22–1.38 (m, 3 H, *c*Pr-H), 1.60–1.80 (m, 2 H, H-11), 1.90–2.09 (m, 2 H, 10-H), 2.10 (s, 3 H, CH₃), 2.23 (s, 2 H, 5-H), 3.58 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 10.8 Hz, 1 H, 9-H), 5.48 (s, 1H, 7-H) – MS (70 eV), *m/z* (%): 244 (18) [M⁺], 216 (9) [M⁺ – CH₂CH₃⁺], 202 (35), 201 (100), [M⁺ – CH₃CO⁺], 173 (86), 159 (40), 148 (30), 145 (824), 117 (22), 115 (16), 91 (33), 77 (18), 65 (12), 43 (18) [CH₃CO⁺], 41 (18).

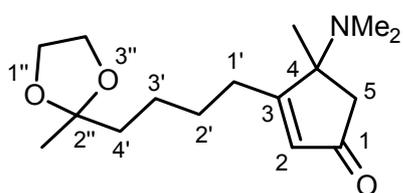
2.3 Darstellung der Verbindungen zur Kapitel: Versuche zur Darstellung des Naturstoffs (+) –Taylorion

5-Dimethylamino-3-ethoxy-5-methyl-1-[4'-(2''-methyl[1'',3'']dioxolan-2''-yl)butyl]-1,3-cyclopentadien (**119c**): Nach AAV 2 wurden 1.56 g (4.90 mmol) Pentacarbonyl[(2*E*)-3-dimethylamino-1-ethoxy-2-buten-1-yliden]chrom (69f) und 1.64 g (9.75 mmol), 2-Methyl-2(pent-4'-inyl)-[1,3]dioxolan (65i) in 100 ml Pyridin 4 d auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid



(80 g, Säule 2.0 × 30 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1 bis Et₂O) ergab 1.13 g (74 %) **119c** (*R_f* = 0.38, auf Aluminiumoxid Et₂O) als ein hell oranges Öl. – IR (Film): $\nu = 2978 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2944 (C–H), 2871 (C–H), 1635 (C=C), 1616 (C=C), 1457, 1375, 1339, 1258, 1220, 1063, 976, 948, 853. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.27$ (s, 3 H, CH₃), 1.31 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.36–1.85 (m, 6 H, 1'-H, 2'-H, 3'-H), 1.93–1.13 (m, 1 H, 4'-H), 2.11 (s, 3 H, CH₃), 2.13 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.22–2.59 (m, 1 H, 4'-H), 3.84 (q, 2 H, OCH₂CH₃), 3.89 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂O), 4.81 (d, ⁴*J* = 1.1 Hz, 4-H), 5.61 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.46$ (+, CH₂CH₃), 22.44 (+, CH₃), 23.87 (+, CH₃), 24.04 (–, C-1'), 26.11 (–, C-2'), 26.84 (–, C-3'), 39.09 (–, C-4'), 39.88 (+, N(CH₃)₂), 64.39, 64.59 (–, 3 C, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂O), 72.91 (C_{quart}, C-5), 96.46 (+, C-4), 109.84 (C_{quart}, C-2''), 120.24 (+, C-2), 158.14 (C_{quart}, C-1), 158.48 (C_{quart}, C-3). – MS (70 eV), *m/z* (%): 309 (54) [M⁺], 280 (100) [M⁺ – CH₂CH₃], 249 (8), [M⁺ – OCH₂CH₃ – CH₃], 166 (9), 163 (29), 146 (30), 115 (10), 99 (5), 87 (44), 71 (5), 43 (8). – C₁₇H₃₁NO₃ (309.4): ber. C 68.65, H 10.50; gef. C 68.78, H 10.06.

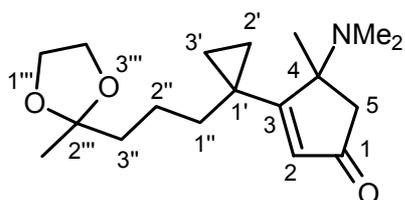
4-Dimethylamino-3-[4'-(2''-methyl[1'',3'']dioxolan-2''-yl)butyl]-4-methyl-2-cyclopentenon



(**118c**): Säulenchromatographie von 480 mg (1.55 mmol) des 5-Dimethylamino-3-ethoxy-5-methyl-1-[4'-(2''-methyl[1'',3'']dioxolan-2''-yl)butyl]-1,3-cyclopentadien **119c** an Kieselgel (10 g, Säule 2.0 × 20 cm, Et₂O) ergab

410 mg (94 %) **118c** ($R_f = 0.16$, Et₂O) als hellgelbes Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.16$ – 1.33 (1 H, 1'-H), 1.27 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (s, 3 H, CH₃), 1.42– 1.68 (7 H, 2'-H, 3'-H, 4'-H), 1.88 (AB, d, ² $J = 18.5$ Hz, 1 H, 5-H), 2.10 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.33 (m_c, 1 H, 4'-H), 2.60 (AB, d, ² $J = 18.5$ Hz, 1 H, 5-H), 3.84– 3.92 (m, 4 H OCH₂CH₂O), 5.85 (t, ⁴ $J = 1.0$ Hz, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 23.69$ (+, CH₃), 23.85 (–, C-1'), 26.00 (+, CH₃), 27.02 (–, C-2'), 27.49 (–, C-3'), 38.60 (–, C-5), 39.09 (–, C-4'), 39.42 (+, N(CH₃)₂), 64.53, 64.57 (–, OCH₂CH₂O), 67.55 (C_{quart}, C-4), 109.82 (C_{quart}, C-2''), 128.14 (+, C-2), 187.23 (C_{quart}, C-3), 206.57 (C_{quart}, C-1).

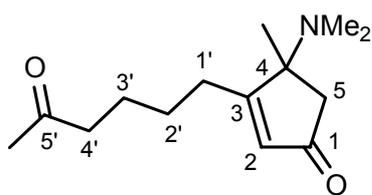
4-Dimethylamino-1-{1'-[3''-(2'''-methyl[1''',3''']dioxolan-2'''-yl)propyl]cyclopropyl}-5-methyl-2-cyclopentenon (**118b**): Nach AAV 2 wurden 477 mg



(1.50 mmol) Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-1-ethoxy-2-buten-1-yliden]chrom (**69f**), 505 mg (3.00 mmol) 2-[4'-(1''-Ethynyl-cyclopropyl)-propyl]-2-methyl-[1,3]dioxolan (**65e**) und 40 ml Pyridine 4 d auf 80 °C erhitzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g,

Säule 2.0 × 30 cm, Et₂O / Pentan 3 : 1 bis Et₂O) ergab 380 mg (83 %) **118b** ($R_f = 0.14$, Et₂O) als helloranges Öl. – IR (Film): $\nu = 2983$ cm⁻¹(C–H), 2949 (C–H), 1691 (C=O), 1635 (C=C), 1455, 1376, 1339, 1220, 1114, 1065, 976. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.65$ (m_c, 2 H, AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, *c*Pr-H), 1.15 (m_c, 2 H, BB'-Teil eines AA'BB'-Systems, *c*Pr-H), 1.17 (s, 3 H, CH₃), 1.23– 1.51 (m, 6 H, 1''-H, 2''-H, 3''-H), 1.36 (s, 3 H, CH₃), 1.77 (AB, d, ² $J = 18.4$ Hz, 1 H, 5-H), 2.02 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 1.77 (AB, d, ² $J = 18.4$ Hz, 1 H, 5-H), 3.81 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂O), 5.89 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.61$ (–, *c*Pr-H), 16.89 (–, *c*Pr-H), 21.54 (–, C-1''), 22.93 (+, CH₃), 23.52 (C_{quart}, C-1'), 26.38 (+, CH₃), 38.97 (–, C-2''), 39.11 (–, C-3''), 39.45 [+ , N(CH₃)₂], 39.97 (–, C-5), 64.35 (–, OCH₂CH₂O), 68.75 (C_{quart}, C-4), 109.61 (C_{quart}, C-2'''), 130.6 (+, C-2), 187.23 (C_{quart}, C-3), 206.39 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 307 (10) [M⁺], 292 (4), 262 (6), 247 (5), 220 (3), 192 (4), 160 (4), 120 (4), 91 (5), 85 (100), 46 (9), 43 (14). – C₁₈H₂₉NO₃ (307.4): ber. C 70.35, H 9.50; gef. C 70.40, H 9.86.

4-Dimethylamino-4-methyl-3-(5'-oxo-hexyl)-2-cyclopentenon (**128c**): Unter Ar-Atmosphäre

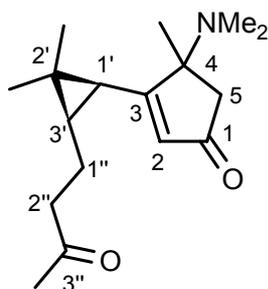


wurden 36 mg (0.54 mol) 60 %-ige NaH-Suspension in Mineralem Öl in 5 ml Trifluoressigsäure gelöst. Bei –10 bis –5 °C wurde eine Lösung von 77 mg (0.27 mmol) Dimethylamino-3-[4'-(2''-methyl[1''',3''']dioxolan-2''-yl)butyl]-4-methyl-2-cyclopentenon (**118c**) in 3 ml CH₂Cl₂

innerhalb von 20 min zugegossen. Man ließ noch 30 min bei derselben Temperatur rühren und goss die Reaktionsmischung dann auf 20 ml eiskalte 3 M NaOH-Lösung. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an

Kieselgel (20 g, Säule 1.0 × 15 cm, Et₂O bis Et₂O / MeOH 3 : 1) ergab 49 mg (76 %) **128c** ($R_f = 0.54$, Et₂O / MeOH 1 : 1) als farbloses Öl. – IR (Film): $\nu = 2936 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2784 (C–H), 1707 (C=O), 1616 (C=C), 1456, 1410, 1372, 1262, 1224, 1065, 978. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.34$ (s, 3 H, CH₃), 1.46–1.68 (6 H, 1'-H, 2'-H, 3'-H), 0.90 (AB, d, ² $J = 18.5$ Hz, 1 H, 5-H), 2.11 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.13 (s, 3 H, CH₃), 2.47 (t, ³ $J = 7$ Hz, 2 H, 4'-H), 2.63 (AB, d, ² $J = 18.5$ Hz, 1 H, 5-H), 5.85 (t, ⁴ $J = 1.6$ Hz, 1 H, H-2). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 23.39$ (–, C-1'), 26.02 (+, CH₃), 26.33 (–, C-2'), 27.39 (–, C-3'), 29.95 (+, CH₃), 38.60 (–, C-5), 39.43 [+ , N(CH₃)₂], 43.18 (–, C-4'), 67.52 (C_{quart}, C-4), 128.19 (+, C-2), 186.75 (C_{quart}, C-3), 208.41, 209.43 (C_{quart}, C-1, C-5'). – MS (70 eV), m/z (%): 237 (45) [M⁺], 222 (41), 194 (25), 193 (100) [M⁺ – N(CH₃)₂], 166 (5) [M⁺ – N(CH₃)₂ – CH₂CH₃], 152 (26), 135 (36), 109 (18), 96 (10), 85 (54) [CH₃COCH₂CH₂CH₂], 70 (26), 56 (13), 43 (62).

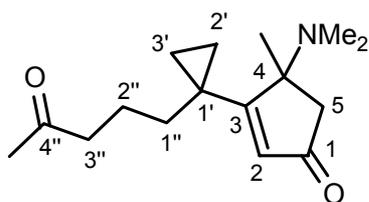
4-Dimethylamino-3-*[(1'S,3'R)-cis-2',2'-dimethyl-3'-[3''-oxo-butyl]cyclopropyl]-4-methyl-2-cyclopentanon* (**128a**): Unter Argon-Atmosphäre wurde zu einer auf



0 °C gekühlten Lösung von 86 mg (0.27 mmol) 4-(4*R/S*)-Dimethylamino-3-*[(1'S,3'R)-cis-2',2'-dimethyl-3'-[3''-oxo-butyl]cyclopropyl]-4-methyl-2-cyclopentanon* (**118a**) in 15 ml Et₂O 1 ml (2.76 mmol) BF₃·Et₂O langsam zugetropft. Nach 10 min rühren goss man die Reaktionsmischung auf 20 ml eiskalte 3 M NaOH-Lösung. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 10 ml EtOAc extrahiert, die

vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 2.0 × 30 cm, Et₂O bis Et₂O / MeOH 3 : 1) ergab 56 mg (74 %) **128a** ($R_f = 0.29$, Et₂O / MeOH 3 : 1) als farblose Öl. – IR (Film): $\nu = 2961 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2870 (C–H), 2783 (C–H), 1717 (C=O), 1684 (C=O), 1653 (C=C), 1604, 1457, 1374, 1261, 1109, 864, 798, 668. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.96$ (s, 3 H, CH₃), 1.07 (m_c, 1 H, 3'-H), 1.24 (s, 3 H, CH₃), 1.28 (s, 3 H, CH₃), 1.30–1.58 (m, 1 H, 1'-H), 1.61–1.77 (m, 1 H, 1''-H), 1.77–1.90 (m, 1 H, 1''-H), 1.89 (AB, d, ² $J = 18.4$ Hz, 1 H, 5-H), 2.12 (s, 3 H, CH₃), 2.18 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.49 (t, ³ $J = 7.4$ Hz, 2 H, 4'-H), 2.64 (AB, d, ² $J = 18.4$ Hz, 1 H, 5-H), 5.41 (t, ⁴ $J = 1.6$ Hz, 1 H, H-2). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.32$ (+, CH₃), 21.39 (+, CH₃), 23.18 (–, C-1''), 23.46 (C_{quart}, C-2'), 30.03 (+, CH₃), 30.79 (+, C-1'), 34.23 (+, C-1'), 39.38 [+ , N(CH₃)₂], 43.31 (–, C-2''), 67.17 (C_{quart}, C-4), 121.36 (+, C-2), 185.13 (C_{quart}, C-3), 208.14, 209.46 (C_{quart}, C-1, C-5). – MS (70 eV), m/z (%): 277 (20) [M⁺], 262 (4) [M⁺ – CH₃], 233 (8) [M⁺ – N(CH₃)₂], 151 (24), 128 (2), 91 (6), 85 (100), 70 (12), 43 (14), 41 (5). – C₁₇H₂₇NO₂ (277.4): ber. C 73.60, H 9.81; gef. C 73.46, H 9.51.

4-Dimethylamino-4-methyl-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)cyclopropyl]-2-cyclopentenon (128b): Nach AAV 3 wurden 140 mg (0.46 mmol) 4-Dimethylamino-1-



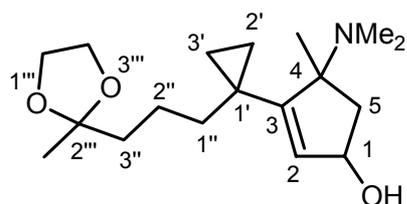
{1'-[3''-(2'''-methyl[1''',3''']dioxolan-2'''-yl)propyl]cyclopropyl}-5-methyl-2-cyclopentanone (**118b**) und 4.5 ml 1 M HCl-Lösung in 10 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 12 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an

Kieselgel (20 g, Säule 2.0 × 20 cm, Et₂O) ergab 97 mg (88 %) **128b** ($R_f = 0.37$, Et₂O / MeOH 1 : 1). – IR (Film): $\nu = 2949$ cm⁻¹(C–H), 1690 (C=O), 1653 (C=C), 1457, 1363, 1274, 1069, 976, 684. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.68$ (m_c, 2 H, AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, cPr-H), 1.10–1.34 (m, 3 H, cPr-H, 1''-H), 1.44 (s, 3 H, CH₃), 1.38–1.48 (m, 1 H, 1''-H), 1.56 (m_c, 2 H, 2''-H), 1.84 (AB, d, ²J = 18.4 Hz, 1 H, 5-H), 2.09 [s, 6 H, N(CH₃)₂, CH₃], 2.09 (s, 3 H, CH₃), 2.41 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H, 3'-H), 2.69 (AB, d, ²J = 18.4 Hz, 1 H, 5-H), 5.76 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.81$ (–, cPr-H), 17.12 (–, cPr-H), 21.29 (–, C-1''), 22.94 (C_{quart}, C-1'), 26.53 (+, CH₃), 29.89 (+, CH₃), 38.46 (–, C-2''), 39.63 [+ , N(CH₃)₂], 40.11, 43.34 (–, C-3'', C-5), 68.92 (C_{quart}, C-4), 130.85 (+, C-2), 187.17 (C_{quart}, C-3), 208.43 (C_{quart}, C-4). – MS (70 eV), m/z (%): 263 (21) [M⁺], 218 (7) [M⁺ – N(CH₃)₂], 194 (4), 161 (5), 131 (2), 86 (5), 85 (100) [CH₃CO(CH₂)₃], 70 (9), 43 (7). – C₁₈H₂₉NO₃ (309.4): ber. C 70.35, H 9.50; gef. C 70.40, H 9.86.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Allylalkoholen vom Typ 120 (AAV 6):

Zu 20 ml einer 0.025 M auf –50 °C gekühlten Lösung CeCl₃ in wasserfreiem MeOH/CH₂Cl₂ (2 : 1) wurde eine Lösung von 0.42 mmol Cyclopentenonen vom Typ **109** in 5 ml desselben Lösungsmittel gegeben. Nach weiteren 10 min gab man 0.55 mmol NaBH₄ in 4 Portionen innerhalb von 30 min hinzu. Man ließ die Reaktionsmischung auf 0 °C erwärmen und gab 20 ml eiskaltes Wasser zur Reaktionsmischung hinzu. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 10 ml CH₂Cl₂ und zweimal mit je 15 ml EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit dem Lösungsmittel an Kieselgel gereinigt.

4-Dimethylamino-1-{1'-[3''-(2'''-methyl[1''',3''']dioxolan-2'''-yl)propyl]cyclopropyl}-5-methyl-2-cyclopentenol (120b): Nach AAV 6 wurden 101 mg

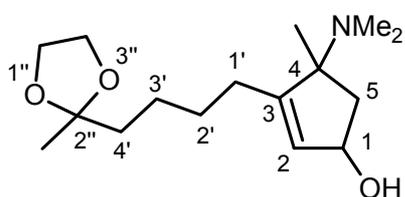


(0.41 mmol) wasserfreies CeCl₃ in 20 ml MeOH/CH₂Cl₂ (2 : 1) mit einer Lösung von 125 mg (0.41 mmol) 4-Dimethylamino-4-methyl-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-2-cyclopentenon **118b** in 5 ml desselben Lösungsmittelsgemisches und 18 mg (0.48 mmol) NaBH₄

umgesetzt. Nach 30 min wurde, wie in AAV 6 beschrieben wässrig aufgearbeitet. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 2.0 × 20 cm, Et₂O bis Et₂O / MeOH 2 : 1) ergab 98 mg (78 %) **120b** als farblose kristalline Flüssigkeit ($R_f = 0.38$, MeOH/Et₂O 2 : 1). – IR (Film): $\nu = 2939$ cm⁻¹(C–H), 2868 (C–H), 2779 (C–H), 1644 (C=C), 1454, 1378, 1257,

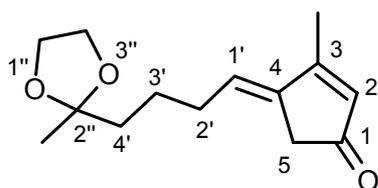
1213 (O–H), 1111, 1060 (C–O), 979, 948, 859, 668, 593, 523. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (m_c , 2 H, $c\text{Pr-H}$), 0.86 (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.98 (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 1.28 (s, 3 H, CH_3), 1.31 (s, 3 H, CH_3), 1.33–1.58 (m, 7 H, $1''\text{-H}$, $2''\text{-H}$, $3''\text{-H}$, 1-H), 1.81–1.98 (m, 2 H, 5H), 2.16 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.90 (m_c , 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.62 (m_c , 1 H, OH), 5.56 (d, 4J = 1.3 Hz 1 H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , zusätz. ATP): δ = 12.47 (–, $c\text{Pr-H}$), 13.62 (–, $c\text{Pr-H}$), 20.49 (C_{quart} , C-1'), 21.81 (–, C-1''), 23.68 (+, CH_3), 27.58 (+, CH_3), 39.08, 39.20, 39.21 (–, C-2'', C-3'', C-5), 40.85 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 64.55 (–, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 72.33 (C_{quart} , C-4), 72.73 (+, C-1), 110.07 (C_{quart} , C-2'''), 130.80 (+, C-2), 154.30 (C_{quart} , C-3). – MS (70 eV), m/z (%): 309 (18) [M^+], 294 (17) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 280 (5), 264 (6), 194 (8), 163 (9), 115 (8), 85 (100), [$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3$], 17 (9), 55 (6), 46 (20), 43 (25).

4-Dimethylamino-4-methyl-3-(5'-oxo-hexyl)-2-cyclopentenol (120c) Nach AAV 6 wurden



93.7 mg (0.38 mmol) wasserfreies CeCl_3 in 15 ml $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2 : 1) mit einer Lösung von 91 mg (0.32 mmol) 4-Dimethylamino-4-methyl-3-(5'-oxo-hexyl)-2-cyclopentenon **118c** in 5 ml desselben Lösungsmittelsgemischs und 15.2 mg (0.4 mmol) NaBH_4 eingesetzt. Nach 30 min wurde, wie in AAV 5 beschrieben, wässrig aufgearbeitet. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 2.0×20 cm, Et_2O bis $\text{Et}_2\text{O} / \text{MeOH}$ 2 : 1) ergab 75 mg (81 %) **120c** (R_f = 0.19, $\text{Et}_2\text{O} / \text{MeOH}$ 2 : 1) als farblose kristalline Flüssigkeit. – IR (Film): ν = 2981 cm^{-1} (C–H), 2943 (C–H), 2774 (C–H), 1653, 1609 (C=C), 1457, 1376, 1337, 1212 (O–H), 1157, 1041 (C–O), 980, 947, 854, 807, 727. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.19 (s, 3 H, CH_3), 1.30 (s, 3 H, CH_3), 1.27–1.42 (m, 6 H, $1'\text{-H}$, $2'\text{-H}$, $3'\text{-H}$), 1.44–1.59 (m, 2-H, $4'\text{-H}$), 1.63–1.69 (m, 1-H, 1-H), 1.76–1.95 (m, 2-H, 5-H), 2.13 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.91 (m_c , 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.71 (m_c , 4 H, OH), 5.43 (d, 3J = 1.9 Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (69.2 MHz, CDCl_3 , zusätz. DEPT): δ = 23.72 (+, CH_3), 24.18 (–, C-1'), 26.08 (–, C-2'), 26.27 (+, CH_3), 27.76 (–, C-3'), 37.59 (–, C-4'), 39.11 (–, C-5), 39.53 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 64.55 (–, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 73.94 (C_{quart} , C-4), 82.73 (+, C-1), 110.06 (C_{quart} , C-2''), 130.80 (+, C-2), 154.3 (C_{quart} , C-3).

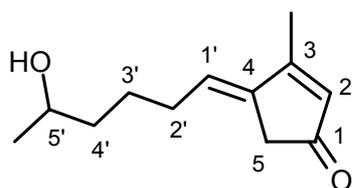
4-[4'-(2''-methyl[1'',3'']dioxolan-2''-yl)butenyl]-3-methyl-2-cyclopentenon (156): Zu einer Lösung von 172 mg (0.56 mmol) 5-Dimethylamino-3-ethoxy-5-methyl-1-[4'-(2''-methyl[1'',3'']dioxolan-2''-yl)butyl]-1,3-cyclopentadien



(**118c**) in 25 ml Aceton wurde 0.21 ml (3.3 mmol) MeI zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 3 d gerührt und anschließend mit 20 ml Et_2O verdünnt. Nach 2 h wurde der formierte Niederschlag abfiltriert und zum Filtrat 20 ml Wasser gegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 15 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g,

Säule 3.0×40 cm, Et₂O / Pentan 1 : 1 bis Et₂O) ergab 98 mg (75 %) **156** ($R_f = 0.56$, Et₂O) als farbloses Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.27$ (s, 3 H, CH₃), 1.48–1.66 (m, 4 H, 2'-H, 3'-H), 2.10 (s, 3 H, CH₃), 2.13 (q, ³ $J = 7.2$ Hz, 2 H, 4'-H), 2.86 (s, 2 H, 5-H), 3.99 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂O), 5.74 (t, ³ $J = 7.4$ Hz, 1 H, 1'-H), 5.99 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.03$ (+, CH₃), 23.34 (–, C-2'), 23.73 (+, CH₃), 30.04 (–, C-3'), 37.87 (–, C-4'), 38.67 (–, C-5), 64.55, 64.57 (–, OCH₂CH₂O), 109.70 (C_{quart}, C-2''), 126.88 (+, C-1'), 131.89 (+, C-2), 138.24 (C_{quart}, C-4), 170.02 (C_{quart}, C-3), 204.82 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), m/z (%): 236 (57) [M⁺], 221 (29) [M⁺ – CH₃], 163 (10), 148 (15), 135 (26), 134 (47) [M⁺ – CH₃CO(CH₂)₃], 121 (8), 102 (6), 91 (12), 87 (100) [CH₃CO(CH₂)₃], 77 (6), 59 (42), 43 (29).

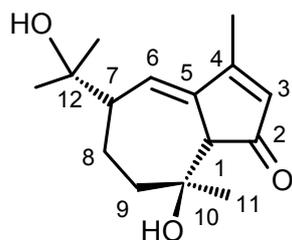
4-[but-5'-ol-enyl]-3-methyl-2-cyclopentenon (**157**): Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 40 mg (0.17 mmol) 4-[4'-(2''-methyl[1''',3''']dioxolan-2''-yl)butenyl]-3-methyl-2-cyclopentenon (**156**) in 2 ml



CF₃COOH wurden 32 mg (0.85 mmol) NaBH₄ in 3 Portionen innerhalb von 30 min zugegeben. Man ließ 15 min bei derselben Temperatur rühren und gab 10 ml eiskaltes Wasser dazu. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 10 ml EtOAc

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, Säule 2.0×20 cm, Et₂O bis Et₂O / MeOH 3 : 1) ergab 28 mg (84 %) **157** ($R_f = 0.41$, Et₂O / MeOH 3 : 1) als farbloses Öl. – IR (Film): – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.19$ (d, ³ $J = 6.2$ Hz, 3 H, CH₃), 1.23–1.63 (m, 4 H, 2'-H, 3'-H), 2.13 (s, 3 H, CH₃), 2.16 (m_c, 2 H, 4'-H), 2.90 (s, 2 H, 5-H), 3.80 (tq, ³ $J = 5.9$ Hz, ³ $J = 6.2$ Hz, 1 H, 5'-H), 5.79 (t, ³ $J = 7.6$ Hz, 1 H, 1'-H), 6.03 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.11$ (+, CH₃), 23.62 (+, CH₃), 25.24 (–, C-2'), 30.03 (–, C-3'), 37.94 (–, C-4'), 38.73 (–, C-5), 67.80 (+, C-5'), 127.03 (+, C-1'), 131.95 (+, C-2), 138.28 (C_{quart}, C-4), 170.18 (C_{quart}, C-3), 204.99 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), m/z (%): 194 (58) [M⁺], 176 (14), 160 (8), 147 (14), 134 (85), 109 (100), 91 (24), 77 (10).

2-oxo-3,5-guajandien-10,12-diol (**130**): VARIANTE I: Nach AAV 3 wurden 136 mg (0.39 mmol) 4-(4*R/S*)-Dimethylamino-3-{(1'*S*,3'*R*)-cis-2',2'-



dimethyl-3'-[-(2''-(2'''-methyl[1''',3''']dioxolan-2'''-ylethyl)cyclopropyl]-4-methyl-2-cyclopentenon (**118a**) und 4.0 ml 1 M HCl-Lösung in 10 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 3 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, Säule 3.0×20 cm, Et₂O) ergab:

Fraktion I: 20 mg ($R_f = 0.50$, Et₂O) – Mischung aus

Degradationsprodukten.

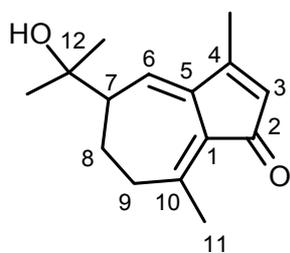
Fraktion II: 26 mg (33 %) des **130** ($R_f = 0.30$, Et₂O) als farblose Kristalle. (Schmp. 151 °C) – IR (KBr): $\nu = 2968$ cm⁻¹(C–H), 2940 (C–H), 2858 (C–H), 1665 (C=O), 1574 (C=C), 1407 (O–H), 1377 (O–H), 1343, 1303, 1261 (C–O), 1188 (C–O), 1089, 1018, 947, 933, 912, 881,

863, 803. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.97 (s, 3 H, CH_3 , 11-H), 1.25 (s, 3 H, CH_3), 1.29 (s, 3 H, CH_3), 1.62 (s, 1 H, 1-H), 1.82–2.03 (m, 4 H, 8-H, 9-H), 2.18 (s, 3 H, CH_3 , 13-H), 2.29 (dd, 3J = 4.8 Hz, 3J = 10.6 Hz, 1 H, 7-H), 3.05 (s, 1 H, OH), 5.10 (s, 1 H, OH), 6.05 (s, 1 H, 3-H), 6.30 (d, 3J = 7.6 Hz, 1 H, 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 14.33 (+, CH_3), 21.59 (+, CH_3), 24.27 (–, C-8), 26.47 (+, CH_3), 27.62 (+, CH_3), 45.28 (–, C-9), 51.70 (+, C-1), 56.44 (+, C-7), 72.13 (C_{quart} , C-12), 72.40 (C_{quart} , C-10), 131.06 (+, C-3), 140.90 (C_{quart} , C-5), 158.24 (C_{quart} , C-4), 172.10 (+, C-3), 209.61 (C_{quart} , C-2). – MS (70 eV), m/z (%): 250 (5) [M^+], 217 (9), 192 (94) [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$], 174 (56), 159 (14), 135 (58), 134 (22), 131 (12), 105 (8), 91 (13), 77 (7), 59 [$\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$], 43 (32), 41 (8).

Fraktion III: 23 mg (R_f = 0.16, Et_2O) Mischung aus mehreren Produkten (möglicherweise Regioisomere), deren Identifikation nicht möglich war.

VARIANTE II: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 85 mg (0.26 mmol) 4-(4*R/S*)-Dimethylamino-3- $\{$ (1*S*,3*R*)-cis-2',2'-dimethyl-3'- $\{$ -(2''-(2'''-methyl[1''',3''']dioxolan-2'''-ylethyl)cyclopropyl)-4-methyl-2-cyclopentanon (**118a**) in 20 ml Et_2O wurden 0.5 ml (3.9 mmol), $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ langsam zugetropft. Man ließ die Reaktionsmischung innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur unter Rühren erwärmen und goss die Reaktionsmischung auf 10 ml 3 M NaOH-Lösung. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 10 ml EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an Kieselgel ergab 49 mg (81 %) des **130** als weißen Feststoff.

2-oxo-3,5,10-guajantrien-12-ol (**129**): Nach AAV 3 wurden 76 mg (0.24 mmol) 4-(4*R/S*)-

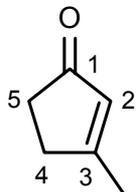


Dimethylamino-3- $\{$ (1*S*,3*R*)-cis-2',2'-dimethyl-3'- $\{$ -(2''-(2'''-methyl[1''',3''']dioxolan-2'''-ylethyl)cyclopropyl)-4-methyl-2-cyclopentanon (**118a**) und 2 ml 1 M HCl-Lösung in 10 ml $\text{Et}_2\text{O} / \text{EtOH}$ (4 : 1) 12 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 2.0 \times 20 cm, Et_2O) ergab 54 mg (97 %) **129** (R_f = 0.43, Et_2O) als hellgelbes Öl.

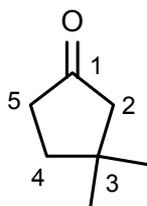
– IR (Film): ν = 2968 cm^{-1} (C–H), 1703 (C=O), 1673 (C=C), 1626 (C=C), 1383 (O–H), 1260 (C–O), 1198, 1028, 798, 608. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.22 (s, 3 H, CH_3), 1.29 (s, 3 H, CH_3), 1.59–1.72 (m, 1 H, 8-H), 2.01–2.08 (m, 1 H, 8-H), 2.12 (d, 4J = 1.1 Hz, 3 H, CH_3), 2.35 (s, 3 H, CH_3), 2.45 (m_c , 1 H, 7-H), 2.56 (m_c , 2 H, 9-H), 3.2 (s, 1 H, OH), 6.02 (d, 4J = 0.8 Hz, 1 H, 3-H), 6.25 (d, 3J = 1.8 Hz, 1 H, 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 14.23 (+, CH_3), 21.26 (+, CH_3), 26.17 (+, CH_3), 26.51 (–, C-8), 28.36 (+, CH_3), 39.41 (–, C-9), 52.22 (+, C-7), 73.11 (C_{quart} , C-12), 128.40 (+, C-3), 130.72 (+, C-6), 138.11 (C_{quart} , C-5), 153.33 (C_{quart} , C-4), 163.05 (C_{quart} , C-1), 209.43 (C_{quart} , C-1). – MS (DCI, NH_3 , 200 eV), m/z (%): 465 [$2\text{M}^+ + \text{H}^+$], 250 [$\text{M}^+ + \text{NH}_3$], 233 [$\text{M}^+ + 1$], 192 (8). – $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_3$ (232.3): ber. C 77.40, H 8.68; gef. C 77.40, H 8.46.

2.4 Darstellung der Verbindungen zu Kapitel: Versuch zur Synthese linearer Triquinane

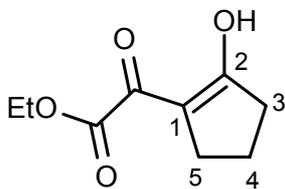
3-Methyl-2-Cyclopentenon (168): Zu 250 ml einer kochenden 0.25 M NaOH-Lösung wurde schnell 30.0 g (263 mol) Acetylaceton **167** zugegeben und 15 min unter Reflux reagieren gelassen. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde 250 ml gesetz. NaCl-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 150 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Nach der Vakuumdestillation über einer 40 cm Vigreux-Kolonnen erhielt man 8.6 g (34 %) **168** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 96 °C/80 Torr. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.09 (s, 3 H, CH₃), 2.37 (m, 2 H, 4-H), 2.52 (m, 2 H, 5-H), 5.89 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 19.31 (+, CH₃), 32.91 (–, C-4), 35.61 (–, C-5), 130.57 (+, C-2), 178.88 (C_{quart}, C-3), 210.13 (C_{quart}, C-1).



3,3-Dimethyl-cyclopentanon (169a): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 7.08 g (37.2 mmol) CuI in 250 ml wasserfreiem Et₂O wurde tropfenweise innerhalb von 3 h 45.3 ml einer 1.7 M MeLi-Lösung in Et₂O hinzugegeben. Nach 1 h mechanischen Rührens bei gleich bleibender Temperatur wurde eine Lösung aus 2.97 g (31 mmol) 3-Methyl-2-Cyclopentenon (**168**) in 30 ml wasserfreiem Et₂O innerhalb von 5 h zugegeben. Man ließ noch weitere 2 h bei 0 C rühren. Anschließend wurde tropfenweise 120 ml ges. NH₄Cl-Lösung (pH = 8, mit Zugabe von NH₃-Lösung erreicht) zugegeben und 1 h intensiv gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und dreimal mit 150 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml ges. NH₄Cl -Lösung und 100 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Nach der Vakuumdestillation erhielt man 2.3 g (67 %) **169a** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 92°C/100 Torr. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.01 (s, 6 H, CH₃), 1.77 (t, ³J = 7.9 Hz, 2 H, 4-H), 2.03 (s, 2 H, 2-H), 2.29 (t, ³J = 7.9 Hz, 2 H, 5-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 28.16 (+, 2 C, CH₃), 36.38 (C_{quart}, C-3), 36.82 (–, C-4), 37.28 (–, C-5), 53.39 (–, C-2), 210.13 (C_{quart}, C-1).

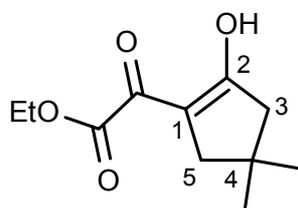


Oxo(-2-hydroxy-cyclopentenyl)-essigsäure-ethylester (173b): Zu einer auf 0 C gekühlten Lösung von 17.1 g (0.20 mol) Cyclopentanon wurde 36.5 g (0.25 mol) Diethyloxalat und anschließend portionsweise (7-10 Portionen) innerhalb von 30 min 6.0 g (0.25 mmol) NaH (60 %-ige Suspension in Mineralöl) hinzugegeben. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h gerührt. Danach wurde 200 ml eiskalte 30 %-ige Essigsäure-Lösung zugegeben.



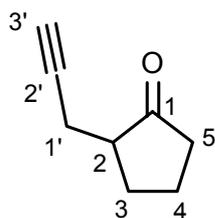
Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 150 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde mit 100 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Nach der Vakuumdestillation erhielt man 34.4 g (92 %) **173b** als gelbe Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 128 °C/10 Torr. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (t, ³J = 7.2 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.98 (m_c, 2 H, 4-H), 2.47 (t, ³J = 8.0 Hz, 2 H, 3-H), 2.95 (t, ³J = 7.3 Hz, 2 H, 5-H), 4.33 (q, ³J = 7.2 Hz, 2 H, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 14.06 (+, CH₂CH₃), 20.41 (–, C-4), 27.35 (–, C-3), 38.03 (–, C-5), 62.04 (–, OCH₂CH₃), 116.84 (C_{quart}, C-2), 162.45 (C_{quart}, C-1), 213.44 (C_{quart}, C-1'), 238.92 (C_{quart}, C-2').

Oxo-(-2-hydroxy-4,4-dimethyl-cyclopentenyl)-essigsäure-ethylester (**173a**): Nach der gleichen Vorschrift wie bei der Synthese von **173b** wurden 3.37 g (30.3 mmol) 3,3-Dimethyl-cyclopentenon (**169a**), 5.30 g (36.3 mmol) Diethyloxalat und 1.45 g (36.3 mmol) NaH (60 %-ige Suspension in Mineralöl) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Vakuumdestillation erhielt man 4.01 g (90 %) **173a** als gelbe Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 132 °C/7 Torr. – ¹H-NMR



(250 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (s, 6 H, CH₃), 1.37 (t, ³J = 6.9 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 2.31 (s, 2 H, 3-H), 2.76 (s, 2 H, 5-H), 4.33 (q, ³J = 6.9 Hz, 2 H, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 14.10 (+, CH₂CH₃), 28.71 (+, CH₃), 35.27 (C_{quart}, C-4), 42.34 (–, C-3), 52.81 (–, C-5), 62.08 (–, OCH₂CH₃), 117.45 (C_{quart}, C-2), 152.38 (C_{quart}, C-1), 213.62 (C_{quart}, C-1'), 238.99 (C_{quart}, C-2'). – MS (70 eV), *m/z* (%): 212 (20) [M⁺], 139 (100) [M⁺ – COOCH₂CH₃].

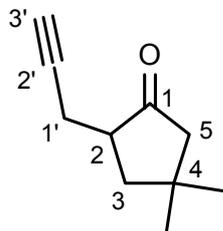
2-(Prop-2'-inyl)-cyclopentenon (**171b**): 30.44 g (220 mmol) technisches K₂CO₃ wurde im Vakuum bei 150 °C/0.1 Torr. für 3 h unter intensivem Rühren erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde 100 ml trockenes Aceton, 8.5 g (46 mmol) Oxo-(-2-hydroxy-cyclopentenyl)-essigsäure-ethylester (**173b**) und 12.8 g (108 mmol) Propargylbromid hinzugegeben. Die Suspension wurde 12 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und zur erhaltenen Suspension wurden 150 ml



Wasser und 50 ml Et₂O hinzugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit 70 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an Kieselgel (50 g, Säule 5.0 × 30 cm, Pentan / Et₂O 5 : 1 bis Et₂O) ergab 9.0 g (68 %) **171b** (*R_f* = 0.54, Pentan / Et₂O 1 : 1) als farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.71–1.83 (m, 2 H, 1'-H), 1.92 (m_c, 2 H, 3-H), 1.99–2.15 (m, 2 H, 4-H), 2.20–2.30 (m, 2 H, 5-H), 2.54 (m_c, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl.

DEPT): $\delta = 18.48$ (–, C-4), 20.35 (–, C-3), 28.00 (–, C-1'), 37.92 (–, C-5), 47.55 (+, C-2), 69.39 (C_{quart}, C-2'), 81.60 (+, C-3'), 218.69 (C_{quart}, C-1).

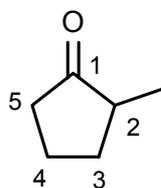
2-(Prop-2'-inyl)-4,4-dimethyl-cyclopentenon (171a): Nach der gleichen Vorschrift wie bei der



Synthese von **171b** wurden 4.1 g (19 mmol) von Oxo-(-2-hydroxy-4,4-dimethyl-cyclopentenyl)-essigsäure-ethylester (**173a**) mit 10.4 g (75 mmol) K₂CO₃ und 4.6 g (38 mmol) Propargylbromid in 40 ml Aceton umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (50 g, Säule 5.0 × 30 cm, Pentan / Et₂O 5 : 1 bis Et₂O) ergab 1.63 mg (58 %) **171a** ($R_f = 0.50$, Pentan / Et₂O 1 : 1) als farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.05$ (s, 3 H, CH₃), 1.19 (s, 3 H, CH₃), 1.93

(m_c, 1 H, 3-H), 2.05 (m_c, 1 H, 2-H), 2.09–2.21 (m, 3 H, 1'-H, 3'-H, 3-H), 2.38–2.57 (m, 3 H, 1'-H, 5-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 18.96$ (–, C-3), 27.90 (+, CH₃), 29.59 (+, CH₃), 33.86 (C_{quart}, C-4), 42.45 (–, C-1'), 46.59 (+, C-2), 53.16 (–, C-5), 69.56 (C_{quart}, C-2'), 81.53 (+, C-3'), 218.77 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), m/z (%): 150.2 (21) [M⁺], 135 (18) [M⁺ – CH₃], 107 (12), 94 (100), 91 (18), 83 (24), 79 (16), 66 (30), 56 (71), 51 (6), 41 (10).

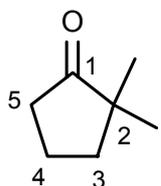
2-Methyl-Cyclopentanon (209): Nach der gleichen Vorschrift wie bei der Synthese von **171b**



wurden 7.0 g (38 mmol) Oxo-(-2-hydroxy-4,4-dimethyl-cyclopentenyl)-essigsäure-ethylester (**173b**), 20.7 g (150 mmol) K₂CO₃ und 11 g (76 mmol) MeI in 100 ml Aceton umgesetzt. Nach der Vakuumdestillation erhielt man 2.7 g (73 %) **209** als farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.97$ (d, ³J = 9.0 Hz, 3 H, CH₃), 1.31–1.44 (m, 1 H, 4-H), 1.59–1.73 (m, 1 H, 4-H), 1.82–2.24 (m, 5 H, 3-H, 2-H, 5-H). – ¹³C-NMR

(62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 13.94$ (+, CH₃), 20.47 (–, C-3), 31.71 (–, C-4), 37.48 (–, C-5), 43.84 (+, C-2), 210.22 (C_{quart}, C-1).

2,2-Dimethyl-Cyclopentanon (210): Zur einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 3.0 g

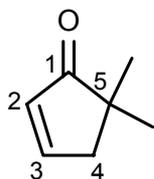


(30 mmol) (*i*-Pr)₂NH in 30 ml THF wurden 18.8 ml (30 mmol) einer 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Man kühlte auf –78 °C ab und gab 2.7 g (28 mmol) 2-Methyl-Cyclopentanon (**209**) zu. Innerhalb von 3 h wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf 0 °C aufgewärmt und anschließend 6.8 g (48 mmol) MeI zugegeben. Man ließ weitere 18 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wurden 120 ml ges. NH₄Cl-Lösung

hinzugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 70 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Nach der Vakuumdestillation erhielt man 2.6 g (83 %) **210** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 90 °C/100 Torr. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.99$ (m, 6 H, CH₃), 1.71–

1.87 (m, 4 H, 3-H, 4-H), 2.11–2.24 (m, 2 H, 5-H). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 18.56$ (–, C-3), 23.60 (+, 2 C, CH_3), 31.75 (–, C-4), 37.51 (–, C-5), 47.57 (C_{quart} , C-2), 212.54 (C_{quart} , C-1).

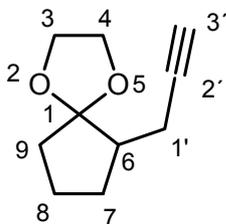
5,5-Dimethyl-2-Cyclopentenon (206b): Nach einer Methode von Haschimoto et al.^[136] wurde



zu einer Lösung von 1.1 g (10 mmol) 2,2-Dimethyl-Cyclopentanon (**209**) in 25 ml Chloroform eine Lösung aus 1.6 g (10 mmol) Brom in 10 ml Chloroform innerhalb von 5 h zugetropft und die Reaktionsmischung für zusätzliche 5 h gerührt. Anschließend wurde sie zweimal mit 100 ml ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Die so erhaltene schwarze Flüssigkeit

wurde in 13 ml DMF gelöst und mit 1.2 g (27 mmol) LiCl unter Rückfluss für 12 h erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur goss man die Mischung in 250 ml Wasser und extrahierte viermal mit 50 ml Et_2O . Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 80 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ohne weitere Reinigung erhält man 1.0 g (91 %) **206b**. – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.09$ (m, 6 H, CH_3), 2.47 (m_c , 2 H, 4-H), 6.11 (m_c , 1 H, 3-H), 7.60 (m_c , 1 H, 2-H). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 24.86$ (+, 2 C, CH_3), 42.64 (–, C-4), 45.54 (C_{quart} , C-5), 131.84 (+, C-3), 161.91 (+, C-2), 208.58 (C_{quart} , C-5).

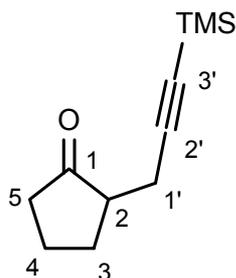
6-(Propyl-2'-ynyl)-1,4-dioxaspiro[4.4]-nonane (175b): Zu einer Lösung von 6.56 g



(53.7 mmol) 2-(Prop-2'-inyl)-cyclopentenon (**171b**) und 50 mg *p*-TsOH in 50 mol Benzol gab man 6.67 g (107.4 mmol) Ethan-1,2-diol und erhitzte 12 h am Wasserabscheider. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und zur erhaltenen Suspension wurde 100 ml Wasser und 30 ml Et_2O zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal

mit 20 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, Säule 3.0×30 cm, Pentan / Et_2O 5 : 1 bis Et_2O) ergab 8.03 g (90 %) **175b** ($R_f = 0.32$, Pentan / Et_2O 1 : 1) als farblose Flüssigkeit. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.41$ – 1.71 (m, 3 H, 7-H, 8-H), 1.71– 1.93 (m, 1 H, 8-H), 1.92 (m_c , 2 H, 1'-H), 1.95– 2.10 (m, 2-H, 9-H, 3'-H), 2.10– 2.25 (m, 2 H, 6-H, 9-H), 3.86– 3.95 (m, 4 H, 3-H, 4-H). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 18.37$ (–, C-8), 20.48 (–, C-7), 29.23 (–, C-1'), 35.68 (–, C-9), 45.29 (+, C-6), 64.47, 64.77 (–, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68.09 (C_{quart} , C-2'), 70.02 (+, C-3'), 117.32 (C_{quart} , C-1). – MS (70 eV), m/z (%): 166 (12) [M^+], 165 (24), 151 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 139 (4), 138 (46), 123 (27), 99 (100), 93 (4), 86 (10), 79 (4), 55 (6).

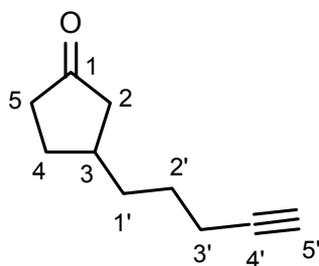
2-(3'-Trimethylsilylprop-2'-inyl)-cyclopentenon (176b): Zu einer Lösung von 7.8 g (47 mmol) 6-(Propyl-2'-ynyl)-1, 4-dioxa-spiro[4.4]-nonane (**175b**) in 50 ml



THF wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 24.5 ml einer 2.29 M *n*BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach 2 h wurde 6.1 g (56 mmol) TMSCl zugetropft. Man ließ die Reaktionsmischung dann für 12 h ohne Kühlung rühren. Anschließend wurde 100 ml ges. NH_4Cl -Lösung zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und dreimal mit 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden

über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde nach AAV 3 mit 50 ml 1 M HCl in 100 ml Et_2O / EtOH (4 : 1) 18 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (45 g, Säule 5.0×30 cm, Pentan / Et_2O 10 : 1 bis Pentan / Et_2O 2 : 1) ergab 8.8 g (96 %) **178b** ($R_f = 0.51$, Pentan / Et_2O 5 : 1) als farblose Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.11$ [s, 9 H, Si (CH_3) $_3$] (1.68–1.93 (m, 2 H, 3-H), 1.93–2.15 (m, 2 H, 1'-H), 2.15–2.43 (m, 4 H, 4-H, 5-H), 2.43–2.60 (m, 1-H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 0.02$ [+ , Si (CH_3) $_3$], 19.95 (–, C-4), 20.47 (–, C-3), 28.64 (–, C-1'), 38.13 (–, C-5), 47.54(+, C-2), 85.86 (C_{quart} , C-2'), 104.30 (C_{quart} , C-3'), 218.91 (C_{quart} , C-1). – MS (70 eV), m/z (%): 179 (100) [M^+], 166 (16) [$\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 149 (17), 123 (4), 97 (6), 75 (42), 58 (4), 43 (10).

3-(Pent-4-inyl)-cyclopentanon (202c): Nach einer von Becker^[143] berichteten Methode wurde

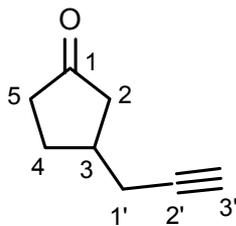


eine Lösung von 2.01 g (9.1 mmol) 5-Brom-1-trimethylsilylpentin in 5 ml THF zu 0.44 g (18.8 mmol) Mg gegeben und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Man kühlte auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ herab und tropfte über eine Kanüle eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 1.92 g (10.1 mmol) CuI und 0.88 g (10 mmol) LiBr in 10 ml THF zu. Anschließend wurden 0.6 ml (4.5 mmol) Trimethylsilylchlorid und 0.49 g (4.5 mmol) Cyclopentenon

zugetropft. Man ließ noch 2 h bei dieser Temperatur rühren. Dann wurden 100 ml ges. NH_4Cl -Lösung (pH = 8, mit Zugabe von NH_3 -Lösung erreicht) zugegeben. Nach 1 h intensiven Rührens färbte sich die Reaktionsmischung blau. Nach Zugabe von 70 ml Et_2O wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml ges. NH_4Cl -Lösung und 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde in 80 ml Aceton gelöst und mit 19.3 g (139.6 mmol) K_2CO_3 eingesetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Zur so erhaltenen Suspension gab man 100 ml Wasser und 40 ml Et_2O . Die organische Phase wurde abgetrennt und dreimal mit 50 ml Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an Kieselgel (40 g, Säule 3.0×30 cm, Pentan / Et_2O 10 : 1 bis Pentan / Et_2O 2 : 1) ergab 636 mg (94 %) **202c** ($R_f = 0.68$,

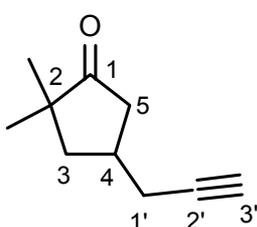
Pentan / Et₂O 1 : 1) als farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.38–1.49 (m, 5 H, 3'-H, 2'-H, 4-H), 1.64–1.76 (m, 1 H, 2-H), 1.86 (m_c, 1 H, 3-H), 1.86–2.22 (m, 6 H, 2-H, 1'-H, 3-H, 5-H), 2.22–2.34 (m, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 18.36 (–, C-2'), 26.59 (–, C-3'), 29.34 (–, C-1'), 34.55 (–, C-4), 36.67 (–, C-2), 38.39 (+, C-3), 45.02 (–, C-5), 68.52 (C_{quart}, C-4'), 84.05 (+, C-5'), 219.46 (C_{quart}, C-1).

3-(Prop-2'-inyl)-cyclopentenon (202a): Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 3.40 g (30.3 mmol) Trimethylsilylpropin und 3.96 g (34.1 mmol) TMEDA in 30 ml Et₂O wurde 18.8 ml (30 mmol) einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde dann für 12 h ohne Kühlung gerührt. Anschließend wurde wieder auf –78 °C gekühlt und zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 2.32 g (12.2 mmol) CuI in 25 ml Et₂O zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C aufgewärmt und nach 30 min wieder auf –78 °C gekühlt, anschließend wurden



0.99 g (12.0 mmol) Cyclopentenon und 1.5 ml (12.0 mmol) BF₃·Et₂O zugegeben und für 4 h auf tiefer Temperatur weitergerührt. Dann wurden 150 ml ges. NH₄Cl-Lösung (pH = 8, mit Zugabe von NH₃-Lösung erreicht) zugegeben. Nach 1 h intensiven Rührens färbte sich die Reaktionsmischung blau. Nach Zugabe von 50 ml Et₂O wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 70 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml ges. NH₄Cl -Lösung und 100 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde in 20 ml Aceton gelöst und mit 3 g (22.5 mmol) K₂CO₃ umgesetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und zur so erhaltenen Suspension gab man 50 ml Wasser und 15 ml Et₂O. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 20 ml Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 3.0 × 30 cm, Pentan / Et₂O 10 : 1 bis Pentan / Et₂O 2 : 1) ergab 0.80 g (55 %) **202a** (*R_f* = 0.44, Pentan / Et₂O 5 : 1) als farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.59–1.73 (m, 2 H, 4-H), 1.73–2.46 (m, 8 H, 1'-H, 3'-H, 3-H, 2-H, 5-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 23.32 (–, C-4), 28.09 (–, C-1'), 35.39 (+, C-3), 38.25 (–, C-5), 43.66 (–, C-2), 70.62 (C_{quart}, C-2'), 81.45 (+, C-3'), 218.46 (C_{quart}, C-1).

3-(Prop-2'-inyl)-2,2-dimethyl-cyclopentenon (202b): Nach der gleichen Vorschrift wie bei der Synthese von **202a** wurden 3.4 g (30 mmol) Trimethylsilylpropin und 3.9 g (34 mmol) TMEDA mit 18.8 ml (30 mmol) einer 1.6 M *n*-BuLi-Lösung umgesetzt. Dann wurde das so vorbereitete Li-Adukt zu einer Lösung von 1.9 g (10 mmol) CuI in 25 ml Et₂O zugegeben. Anschließend gab man 1.0 mg (9 mmol) 2,2-Dimethyl-



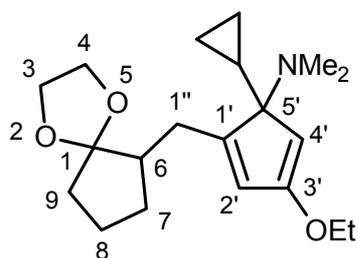
cyclopentenon und 2.2 ml (18 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 3.0×30 cm, Pentan / Et_2O 10 : 1 bis Pentan / Et_2O 2 : 1) ergab 1.3 g (96 %) **203b** ($R_f = 0.35$, Pentan / Et_2O 5 : 1) als farblose Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.01$ (s, 3 H, CH_3), 1.07 (s, 3 H, CH_3), 1.51–1.60 (m, 2 H, 1'-H), 1.94–2.11 (m, 3 H, 4-H, 3-H), 2.31–2.56 (m, 3 H, 5-H, 3'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 23.61$ (–, C-1'), 24.07 (+, CH_3), 24.27 (+, CH_3), 31.46 (+, C-4), 42.76 (–, C-3), 43.93 (–, C-5), 46.50 (C_{quart} , C-2), 70.12 (C_{quart} , C-2'), 81.54 (+, C-3'), 212.6 (C_{quart} , C-1).

6-[5'-Dimethylamino-3'-ethoxy-5'-cyclopropyl-1',3'-cyclopentadienylmethyl]-1,4-dioxaspiro[4.4]-nonane (**183**), und 9-[5'-Dimethylamino-3'-ethoxy-5'-cyclopropyl-2',5'-cyclopentadienylmethyl]-1,4-dioxaspiro[4.4]-nonane (**184**):

VARIANTE I:

Nach AAV 2 wurden 999 g (2.78 mmol) Pentacarbonyl[(2*E*)-3-dimethylamino-3-cyclopropyl-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69g**), 693 g (4.17 mmol) 6-(propyl-2'-ynyl)-1,4-dioxaspiro[4.4]-nonane (**175b**) und 50 ml Pyridin 4 d bei 60 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (75 g, Säule 3.0×40 cm, Pentan / CH_2Cl_2 20 : 1 über Et_2O / Pentan 1 : 1, Et_2O bis Et_2O / MeOH 10 : 1) ergab:

Fraktion I: Diastereoisomer I des Regioisomers **183** – 43 mg (5 %) ($R_f = 0.85$, auf



Aluminiumoxid Et_2O) als weißer Feststoff. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.36$ (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.13 (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.32 (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.55 (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.90 (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 1.30 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 0.92–1.43 (m, 2 H, 8-H), 1.54–1.68 (m, 2 H, 7-H), 1.74 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, 1''-H), 1.95–2.45 (m, 3 H, 3'-H, 6-H), 2.24 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.72–4.33 (m, 6 H, OCH_2CH_3 , 3-H, 4-H), 4.36 (s,

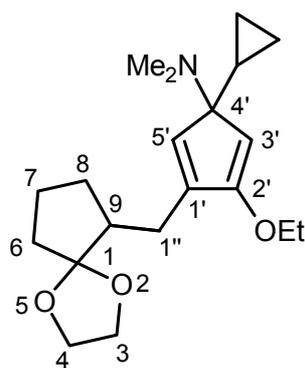
1 H, 2'-H), 5.56 (s, 1 H, 4'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -1.07$ (–, $c\text{Pr-C}$), 7.41 (–, $c\text{Pr-C}$), 14.35 (+, OCH_2CH_3), 15.84 (+, $c\text{Pr-C}$), 20.51 (–, C-7), 25.82 (–, C-1''), 29.65 (–, C-8), 35.37 (–, C-9), 40.19 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 43.48 (+, C-6), 64.54, 64.44 (–, C-3, C-4, OCH_2CH_3), 76.95 (C_{quart} , C-5'), 88.20 (+, C-4'), 118.09 (C_{quart} , C-1), 120.47 (+, C-2'), 131.88 (C_{quart} , C-1'), 162.22 (C_{quart} , C-3'). – MS (70 eV). – m/z (%): 333 (41) [M^+], 305 (12), 304 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$], 289 (28), 276 (8), 227 (8), 206 (20), 176 (25), 133 (10), 99 (23), 58 (100), 55 (6).

Fraktion II: – 257 mg (28 %) einer Mischung aus zwei Diastereoisomeren des **183** (2 : 1).

Fraktion III: – 50 mg (5 %) einer Mischung aus dem zweiten Diastereoisomer des **183** und Diastereoisomer II des Regioisomers **184** (3 : 1): ($R_f = 0.68$, auf Aluminiumoxid, Et_2O). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.40$ (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.11 (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.28 (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.53 (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 0.87 (m_c , 1 H, $c\text{Pr-H}$), 1.24 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 0.13–1.34 (m, 2 H, 8-H), 1.45–1.89 (m, 2 H, 7-H), 1.70 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, 1''-H), 1.89–2.47 (m, 3 H, 9-H, 1'-H), 2.22 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.56–4.34 (m, 6 H, OCH_2CH_3 , C-3, C-4), 4.34

(s, 1 H, 9-H), 5.51 (s, 1 H, -H). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = -1.11$ (–, *cPr*-C), 7.35 (–, *cPr*-C), 14.12 (+, OCH_2CH_3), 15.44 (+, *cPr*-C), 20.43 (–, C-8), 26.13 (–, C-1''), 29.60 (–, C-7), 35.14 (–, C-9), 40.20 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 43.15 (+, C-6), 64.25, 60.38 (–, OCH_2CH_3 , C-4, C-3), 76.43 (C_{quart} , C-5'), 87.85 (+, C-4'), 117.99 (C_{quart} , C-1), 120.25 (+, C-2'), 131.77 (C_{quart} , C-1'), 162.09 (C_{quart} , C-3').

Fraktion IV – 300 mg (32 %) einer Mischung aus zwei Diastereoisomeren des Regioisomers **184** als weißer Feststoff ($R_f = 0.35$, $R_f = 0.22$ auf Aluminiumoxid Et_2O).



Diastereoisomer I: ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.09$ (m_c , 1 H, *cPr*-H), 0.05 (m_c , 1 H, *cPr*-H), 0.28 (m_c , 1 H, *cPr*-H), 0.43 (m_c , 1 H, *cPr*-H), 0.63 (m_c , 1 H, *cPr*-H), 1.13–1.50 (m, 2 H, 7-H), 1.28 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.51–1.68 (m, 2 H, 8-H), 1.75 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, 1''-H), 1.80–2.88, (m, 3 H, 9-H, 6-H), 2.32 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.73–3.72 (m, 6 H, OCH_2CH_3 , 3-H, 4-H), 4.55 (t, $^4J = 2.5$ Hz, 1 H, 5'H), 5.73 (s, 1 H, 3'-H). –

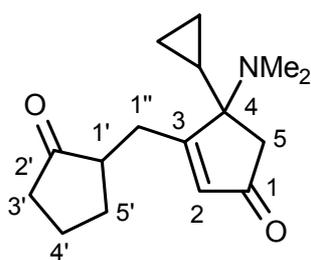
^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 1.22$ (–, *cPr*-C), 4.29 (–, *cPr*-C), 14.31 (+, OCH_2CH_3), 15.31 (+, *cPr*-C), 20.31 (–, C-7), 25.81 (–, C-1''), 29.01 (–, C-8), 35.23 (–, C-6), 40.34 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 44.05 (+, C-9), 64.45, 64.54 (–, OCH_2CH_3 , C-3, C-4), 73.72 (C_{quart} , C-4'), 94.98 (+, C-5'), 117.69 (C_{quart} , C-1), 133.54 (+, C-3'), 140.44 (C_{quart} , C-1'), 160.62 (C_{quart} , C-2').

Diastereoisomer II: – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.84$ (m_c , 1 H, *cPr*-H), 1.04 (m_c , 1 H, *cPr*-H), 1.18 (m_c , 1 H, *cPr*-H), 1.29 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.18–1.50 (m, 4 H, *cPr*-H, 7-H), 1.51–1.68 (m, 2 H, 8-H), 1.77 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H, 1''-H), 1.80–2.88, (m, 3 H, 6-H, 9-H), 2.22 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.73–3.72 (m, 6 H, OCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.55 (t, $^4J = 2.5$ Hz, 1 H, 5'-H), 5.73 (s, 1 H, 3'-H) – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 1.49$ (–, *cPr*-C), 4.57 (–, *cPr*-C), 14.31 (+, OCH_2CH_3), 15.48 (+, *cPr*-C), 20.34 (–, C-8), 25.65 (–, C-1''), 29.09 (–, C-7), 35.26 (–, C-6), 40.37 [+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 44.39 (+, C-9), 64.56, 64.58 (–, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, OCH_2CH_3), 73.77 (C_{quart} , C-5'), 95.42 (+, C-1'), 117.98 (C_{quart} , C-1), 133.92 (+, C-3'), 140.40 (C_{quart} , C-1'), 160.82 (C_{quart} , C-3').

VARIANTE II:

Nach AAV 2 wurden 718 mg (2 mmol) Pentacarbonyl[(2*E*)-3-dimethylamino-3-cyclopropyl-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69f**) 382 mg (2.30 mmol) 6-(propyl-2'-ynyl)-1, 4-dioxa-spiro[4.4]-nonane (**175**) und 50 ml THF 4 d auf 50–55 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (50 g, Säule 3.0 × 40 cm, Pentan / CH_2Cl_2 20 : 1 über Et_2O / Pentan 1 : 1, Et_2O bis Et_2O / MeOH 10 : 1) ergab 346 mg (52 %) einer Mischung aus den zwei Diastereoisomeren des Hauptregioisomers **183**.

4-Dimethylamino-3-(2'-oxo-cyclopentylmethyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (185c) Nach



AAV 3 wurden 257 mg (0.77 mmol) 6-[5'-Dimethylamino-3'-ethoxy-5'-cyclopropyl-1',3'-cyclopentadienylmethyl]-1,4-dioxaspiro[4.4]-nonane (**183**) und 8 ml 1 M HCl in 15 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 12 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, Säule 3.0 × 30 cm, Et₂O) ergab 184 mg (92 %) **185c** (*R_f* = 0.33, EtOAc) als weißen

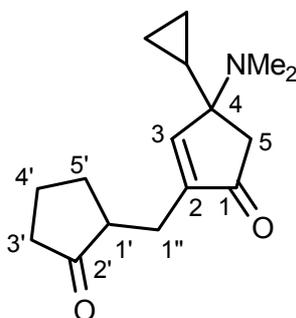
Feststoff (Schmp. 104 °C).

Diastereoisomer I: – IR (KBr): $\nu = 2972 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2943 (C–H), 2778 (C–H), 1736 (C=O), 1692 (C=O), 1615 (C=C), 1410, 1405, 1236, 1161, 1113, 1041, 929, 886. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.36$ (m_c, 1 H, cPr-H), 0.38 (m_c, 2 H, cPr-H), 0.67 (m_c, 1 H, cPr-H), 1.00 (m_c, 1 H, cPr-H), 1.20 (m, 1 H, 1''-H), 1.95–1.16 (m, 3 H, 5-H, 5'-H), 2.11 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.19–2.39 (5 H, 3'-H, 5-H, 4'-H), 2.80–3.00 (m, 1 H, 1'-H), 5.78 (t, 1 H, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = -0.88$ (–, cPr-C), 6.18 (–, cPr-C), 16.32 (+, cPr-C), 20.40 (–, C-5'), 27.98 (–, C-4'), 29.75 (–, C-1''), 30.09 (–, C-5), 37.40 (–, C-3'), 39.57 [+ , N(CH₃)₂], 46.86 (+, C-1'), 71.14 (C_{quart}, C-4), 127.71 (+, C-2), 184.04 (C_{quart}, C-3), 206.00 (C_{quart}, C-1), 219.03 (C_{quart}, C-2').

Diastereoisomer II: – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.36$ (m_c, 1 H, cPr-H), 0.38 (m_c, 2 H, cPr-H), 0.67 (m_c, 1 H, cPr-H), 1.00 (m_c, 1 H, cPr-H), 1.13 (m_c, 1-H, 1''-H), 1.42–1.48 (m, 1-H, 4'-H), 1.72–1.94 (m, 1-H, 4'-H), 1.95–2.16 (m, 4 H, 5-H, 5'-H, 1''-H), 2.13 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.19–2.39 (m, 3 H, 3'-H, 5-H) 2.80–3.00 (m, 1 H, 1'-H), 5.78 (t, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = -0.83$ (–, cPr-C), 6.23 (–, cPr-C), 16.38 (+, cPr-C), 20.45 (–, C-5'), 28.12 (–, C-4'), 30.13 (–, C-5), 31.01 (–, C-1''), 37.45 (–, C-3'), 39.64 [+ , N(CH₃)₂], 46.96 (+, C-1'), 71.24 (C_{quart}, C-4), 127.93 (+, C-2), 184.27 (C_{quart}, C-3), 206.15 (C_{quart}, C-1), 219.15 (C_{quart}, C-2').

MS (70 eV), *m/z* (%): 261 (23) [M⁺], 220 (12) [M⁺ – cPr], 217 (100) [M⁺ – N(CH₃)₂], 178 (9), 150 (4), 135 (4), 110 (5). – C₁₆H₂₃NO₂ (261.3): ber. C 73.53, H 8.86; gef. C 73.73, H 8.53.

4-Dimethylamino-2-(2'-oxo-cyclopentylmethyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (186c) Nach



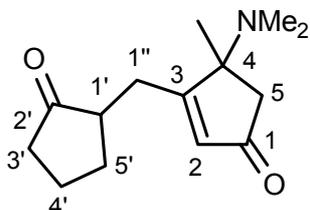
AAV 3 wurden 221 mg (0.66 mmol) 9-[5'-Dimethylamino-3'-ethoxy-5'-cyclopropyl-2', 5'-cyclopentadienylmethyl]-1, 4-dioxaspiro[4.4]-nonane (**186**) und 7 ml 1 M HCl in 15 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 12 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, Säule 3.0 × 30 cm, Et₂O) ergab 147 mg (87 %) **186c** (*R_f* = 0.27, Et₂O / MeOH 3 : 1) als hellgelbes Öl.

Diastereoisomer I: – IR (Film): $\nu = 2955 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2875 (C–H), 2784 (C–H), 1734 (C=O), 1700 (C=O), 1653 (C=C), 1599, 1540, 1506, 1457, 1437, 1405, 1156, 1034, 816. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.05$ (m_c, 1 H, cPr-H), 0.20 (m_c, 2 H,

cPr-H), 0.42 (m_c , 1 H, *cPr*-H), 0.58 (m_c , 1 H, *cPr*-H), 1.13 (m_c , 1 H, 4'-H), 1.42 (m_c , 1 H, 4'-H), 1.76 (m, 1 H, 1''-H), 1.80–2.24 (m, 5 H, 5'-H, 3'-H, 5-H), 2.29 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.30–2.40 (m, 3 H, 5-H, 1''-H), 2.55–2.64 (m, 1 H, 1'-H), 7.02 (s, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 1.18 (–, *cPr*-C), 3.75 (–, *cPr*-C), 17.28 (+, *cPr*-C), 20.40 (–, C-4'), 24.48 (–, C-5'), 29.47 (–, C-1''), 36.53 (–, C-3'), 37.70 (–, C-5), 39.98 [+ , N(CH₃)₂], 47.35 (+, C-1'), 67.21 (C_{quart}, C-4), 143.15 (+, C-3), 160.84 (C_{quart}, C-2), 206.82 (C_{quart}, C-1), 219.58 (C_{quart}, C-2').

Diastereoisomer II: – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = –0.05 (m_c , 1 H, *cPr*-H), 0.20 (m_c , 2 H, *cPr*-H), 0.42 (m_c , 1 H, *cPr*-H), 0.58 (m_c , 1 H, *cPr*-H), 1.13 (m_c , 1 H, 4'-H), 1.42 (m_c , 1 H, 4'-H), 1.69 (m, 1 H, 1'-H), 1.80–2.24 (m, 5 H, 5'-H, 3'-H, 5-H), 2.28 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.30–2.40 (m, 3 H, 5-H, 1''-H), 2.55–2.64 (m, 1 H, 1'-H), 7.02 (s, 1 H, 3-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 1.22 (–, *cPr*-C), 3.91 (–, *cPr*-C), 17.42 (+, *cPr*-C), 20.40 (–, C-4'), 24.52 (–, C-5'), 29.53 (–, C-1''), 36.73 (–, C-3'), 37.77 (–, C-5), 39.98 [+ , N(CH₃)₂], 35.57 (+, C-1'), 67.21 (C_{quart}, C-4), 143.36 (C_{quart}, C-3), 161.06 (C_{quart}, C-2), 206.89 (C_{quart}, C-1), 222.64 (C_{quart}, C-2'). – MS (70 eV), *m/z* (%): 261 (28) [M⁺], 220 (100) [M⁺ – *cPr*], 217 (58) [M⁺ – N(CH₃)₂], 199 (4), 178 (4), 150 (6), 137 (2), 91 (4).

4-Dimethylamino-3-(2'-oxo-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon (185b): Nach



AAV 2 wurden 636 mg (1.91 mmol) Pentacarbonyl[(2*E*)-3-dimethylamino-3-methyl-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69g**), 294 g (2.41 mmol) 2-(prop-2-ynyl)-cyclopentanon (**171b**) und 50 ml Pyridin 4 d auf 60 °C erhitzt. Nach Filtration an neutralem Aluminiumoxid (15 g, Säule 3.0 × 40 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1, Et₂O bis

Et₂O / MeOH 10 : 1) wurde das Rohprodukt nach AAV 3 mit 2.5 ml 1 M HCl in 10 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 12 h bei Raumtemperatur umgesetzt.

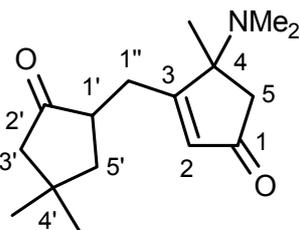
Säulenchromatographie an Kieselgel (25 g, Säule 3.0 × 30 cm, Et₂O) ergab 304 mg (68 %) **185b** (*R_f* = 0.27, Et₂O / MeOH 3 : 1).

Diastereoisomer I: – IR (Film): ν = 2973 cm⁻¹(C–H), 1734 (C=O), 1700 (C=O), 1653 (C=C), 1559, 1540, 1506, 1457, 1419, 1084. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (m_c , 1 H, 5'-H), 1.35 (s, 3 H, CH₃), 1.48 (m_c , 1 H, 5'-H), 1.89 (AB, d, ²*J* = 18.5 Hz, 1 H, 5-H), 2.02–2.24 (m, 3 H, 4'-H, 1''-H), 2.08 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.24–2.40 (m, 3 H, 1''-H, 3'-H), 2.72 (AB, d, ²*J* = 18.5 Hz, 1 H, 5-H), 2.81 (m_c , 1 H, 1'-H), 5.83 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 20.46 (–, C-5'), 25.91 (+, CH₃), 28.25 (–, C-4'), 29.85 (–, C-3'), 37.44 (–, C-1''), 37.82 (–, C-5), 39.22 [+ , N(CH₃)₂], 46.98 (+, C-1'), 67.61 (C_{quart}, C-4), 128.28 (+, C-2), 184.80 (C_{quart}, C-3), 206.16 (C_{quart}, C-1), 219.05 (C_{quart}, C-2').

Diastereoisomer II: – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (m_c , 1 H, 5'-H), 1.32 (s, 3 H, CH₃), 1.48 (m_c , 1 H, 5'-H), 1.90 (AB, d, ²*J* = 18.5 Hz, 1 H, 5-H), 2.02–2.24 (m, 3 H, 4'-H, 1''-H), 2.12 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.24–2.40 (m, 3 H, 1''-H, 3'-H), 2.72 (AB, d, ²*J* = 18.5 Hz, 1 H, 5'-H), 2.87 (m, 1 H, 1'-H), 5.83 (s, 1 H, 1'-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 20.52 (–,

C-5), 25.95 (+, CH₃), 27.99 (–, C-4'), 30.06 (–, C-3'), 37.46 (–, C-1''), 37.82 (–, C-5), 39.38 [+ , N(CH₃)₂], 46.77 (+, C-1'), 67.49 (C_{quart}, C-4), 128.28 (+, C-2), 184.75 (C_{quart}, C-3), 206.18 (–, C-1), 218.91 (C_{quart}, C-2'). MS (70 eV), *m/z* (%): 236 (7) [M⁺], 235 (40), 220 (18), 192 (17) [M⁺ – N(CH₃)₂], 173 (4), 152 (30), 138 (14), 85 (19), 70 (11), 44 (6). – C₁₄H₂₁NO₂ (236.3): ber. C 71.45, H 8.99; gef. C 71.67, H 8.82.

4-Dimethylamino-3-(2'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon



(185a): Nach AAV 2 wurden 922 mg (2.80 mmol)

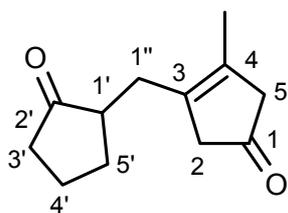
Pentacarbonyl[(2*E*)-3-dimethylamino-3-methyl-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69f**) 533 g (3.55 mmol) 2-(prop-2-ynyl)-4,4-dimethyl-cyclopentanon (**171a**) und 50 ml Pyridin 4 d auf 60 °C erhitzt. Nach Filtration an neutralem Aluminiumoxid (15 g, Säule 3.0 × 40 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1, Et₂O bis Et₂O / MeOH 10 : 1) wurde das

Rohprodukt nach AAV 3 mit 3 ml 1 M HCl in 10 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 12 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, Säule 3.0 × 30 cm, Et₂O) ergab 464 mg (63 %) **185a** (*R_f* = 0.28, Et₂O / MeOH 3 : 1).

Diastereoisomer I: IR (Film): $\nu = 2952 \text{ cm}^{-1}$ (C–H) 2869 (C–H), 2784 (C–H), 1734 (C=O), 1700 (C=O), 1685 (C=C), 1653, 1617, 1599, 1457, 1405, 1369, 1266, 1195, 1124, 979, 881. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.01$ (s, 6 H, CH₃), 1.22 (s, 3 H, CH₃), 1.19–1.29 (m, 1 H, 5'-H), 1.75 (AB, d, ²*J* = 18.5 Hz, 1 H, 5-H), 1.95 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 1.86–2.23 (m, 3 H, 3'-H, 1''-H), 2.49 (AB, d, ²*J* = 18.5 Hz, 1 H, 5-H), 2.45–2.52 (m, 1 H, 1''-H), 2.69 (m_c, 1 H, 1'-H), 5.69 (s, 1 H, H-2). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 25.77$ (+, CH₃), 27.72 (+, CH₃), 28.64 (–, C-5'), 29.48 (+, CH₃), 33.83 (C_{quart}, C-4'), 38.42 (–, C-1''), 39.20 [+ , N(CH₃)₂], 43.91 (–, C-5'), 45.56 (+, C-1'). 52.31 (–, C-3'), 67.40 (C_{quart}, C-4), 128.10 (+, C-2), 184.51 (C_{quart}, C-3), 205.85 (C_{quart}, C-1), 218.50 (C_{quart}, C-2').

Diastereoisomer II: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.93$ (s, 6 H, CH₃), 1.19 (s, 3 H, CH₃), 1.19–1.29 (m, 2 H, 5'-H), 1.75 (AB, d, ²*J* = 18.5 Hz, 1 H, 5-H), 1.96 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 1.86–2.23 (m, 3 H, 3'-H, 1''-H), 2.49 (AB, d, ²*J* = 18.5 Hz, 1 H, 5-H), 2.45–2.52 (m, 1 H, 3'-H), 2.78 (m_c, 1 H, 1'-H) 5.69 (s, 1 H, H-2). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 25.77$ (+, CH₃), 27.75 (+, CH₃), 28.95 (–, C-5'), 33.90 (C_{quart}, C-4'), 38.42 (–, C-1''), 39.08 [+ , N(CH₃)₂], 44.18 (–, C-5'), 45.78 (+, C-1'), 52.31 (–, C-3'), 67.27 (C_{quart}, C-4), 128.33 (+, C-2), 184.55 (C_{quart}, C-3), 205.87 (–, C-1), 218.50 (C_{quart}, C-2'). – MS (70 eV), *m/z* (%): 263 (38) [M⁺], 248 (16), [M⁺ – CH₃], 219 (100) [M⁺ – N(CH₃)₂], 152 (24), 138 (10), 85 (10), 70 (4), 46 (5).

4-Dimethylamino-3-(2'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon



(**192b**): Zu einer Lösung von 45 mg (0.17 mmol)

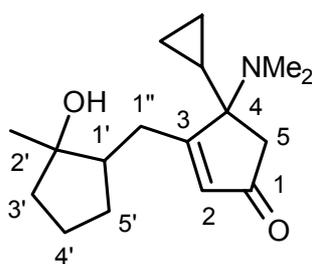
4-Dimethylamino-3-(2'-oxo-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon (**185b**) in 20 ml THF wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3.6 ml (0.36 mmol) einer 1 M SmI₂-Lösung zugetropft. Man ließ die dunkelblaue Reaktionsmischung 6 h bei gleichbleibender Temperatur rühren. Dann wurde innerhalb von 6 h auf

Raumtemperatur erwärmt und 20 ml Eiswasser zugegeben, die wässrige Phase wurde dreimal mit je 10 ml Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an Kieselgel (25 g, Säule 1.0 × 15 cm, Et₂O bis Pentan / Et₂O 3 : 1 bis Et₂O) ergab:

Fraktion I: 14 mg des (**185b**):

Fraktion II: 18 mg (79 %), **192b** ($R_f = 0.18$, Pentan / Et₂O 2 : 1) als weißen Feststoff – IR (Film): $\nu = 2965\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2876 (C–H), 1734 (C=O), 1695 (C=O), 1622 (C=C), 1559, 1437, 1404, 1331, 1243, 1160, 1113, 1006, 970, 853. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, zusätzl. C-H-Korrelation): $\delta = 1.46\text{--}1.58$ (m, 1 H, 5'-H), 1.75 (t, ⁴J = 1.1 Hz, 3 H, CH₃), (1.92–2.04 (m, 2-H, 4'-H), 2.04–2.24 (m, 4-H, 1''-H, 5'-H, 1'-H, 3'-H), 2.24–2.40 (m, 1-H, 3'-H), 2.48–2.64 (m_c, 1-H, 1''-H), 2.83 (m_c, 1 H, 2-H), 2.87 (t, ⁴J = 1.1 Hz, 5 H). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 13.86$ (+, CH₃), 20.50 (–, C-4'), 27.98 (–, C-1''), 29.55 (–, C-5'), 37.83 (–, C-3'), 46.10 (–, C-2), 47.78 (+, C-1'), 48.38 (–, C-5), 130.94 (C_{quart}, C-3), 131.12 (C_{quart}, C-4), 216.12 (C_{quart}, C-2'), 220.29 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), m/z (%): 192 (100) [M⁺], 163 (2), 149 (32), 109 (56), 93 (25), 84 (20), 79 (17), 53 (6), 41 (14).

4-Dimethylamino-3-(2'-hydroxy-2'-methyl-cyclopentylmethyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon

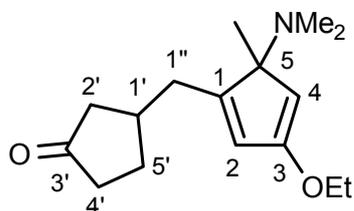


(**196**): Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.22 mg (2.4 mmol) CuCN in 30 ml THF wurde 4.8 ml (4.8 mmol) einer 1.0 M MeLi-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 4 h bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Anschließend tropfte man eine Lösung von 0.11 mg (0.4 mmol) 4-Dimethylamino-3-(2'-oxo-cyclopentylmethyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (**185c**) in 10 ml THF und 1.0 ml BF₃·Et₂O

(8.0 mmol) zu. Man ließ die Reaktionsmischung noch 12 h auf Raumtemperatur rühren. Dann wurden 50 ml ges. NH₄Cl-Lösung (pH = 8, mit Zugabe von NH₃-Lösung erreicht) zugegeben und 1 h intensiv gerührt, bis die Reaktionsmischung sich blau färbte. Nach Zugabe von 20 ml EtOAc wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 15 ml EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 30 ml ges. NH₄Cl -Lösung und 30 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (20 g, Säule 2.0 × 30 cm) ergab 75 mg (68 %) **196** ($R_f = 0.34$, EtOAc) als farbloses Öl. – IR (Film): – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.09$ (m_c, 1 H, cPr-H), 0.33 (m_c, 2 H, cPr-H), 0.59 (m_c, 1 H,

cPr-H), 0.95 (m_c, 1 H, *cPr*-H), 0.84 (AB, d, $^2J = 15.3$ Hz, 1-H, 5-H), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.42–1.64 (m, 1-H, 3'-H), 1.70 (AB, d, $^2J = 15.3$ Hz, 1-H, 5-H), 1.75–2.07 (m, 4 H, 5'-H, 4'-H), 2.11 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.19–2.39 (m, 3 H, 3'-H, 1''-H), 2.80–3.00 (m, 1 H, 1'-H), 3.41 (s, 1 H, OH), 5.23 (t, $^4J = 1.7$ Hz, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT, ATP und C-H-Korrelation): 0.18 (–, *cPr*-C), 4.95 (–, *cPr*-C), 16.86 (+, *cPr*-C), 20.55 (–, C-5'), 26.28 (–, C-4'), 28.31 (+, CH₃), 30.03 (30.36) (–, C-3'), 33.86 (–, C-5), 37.78 (–, C-1''), 39.56 [+ , N(CH₃)₂], 47.35 (+, C-1'), 76.74 (C_{quart}, C-4), 79.69 (C_{quart}, C-2'), 130.38 (+, C-2), 148.95 (C_{quart}, C-3), 220.45 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 277 (22) [M⁺], 236 (56) [M⁺ – *cPr*], 233 (81) [M⁺ – N(CH₃)₂], 220 (26), 194 (100), 173 (13), 149 (57), 131 (42), 107 (40), 91 (29), 79 (18), 55 (17), 43 (65), 41 (27).

5-Dimethylamino-1-(3'-oxo-cyclopentylmethyl)-3-ethoxy-5-methyl-1,3-cyclopentadien

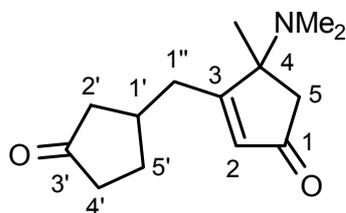


(**203a***): Nach AAV 2 wurden 666 mg (2.0 mmol)

Pentacarbonyl[(2*E*)-3-dimethylamino-3-methyl-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69f**), 337 g (2.76 mmol) 2-(prop-2-ynyl)-cyclopentanon (**202a**) und 50 ml THF 4 d bei 55 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (50 g, Säule 3.0 × 40 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über

Et₂O / Pentan 1 : 1, Et₂O bis Et₂O / MeOH 10 : 1) ergab 340 mg (64 %) **203a*** (*R*_f = 0.47, Et₂O / MeOH 3 : 1) als hellgelbes Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.12 (s, 3 H, CH₃), 1.24 (t, $^3J = 7$ Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.47–1.51 (m, 1 H, 5'-H), 1.69–1.85 (m, 1 H, 5'-H), 2.05 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.00–2.32 (m, 5 H, 1'-H, 1''-H, 4'-H), 2.35–2.50 (m, 2 H, 2'-H), 3.76 (q, $^3J = 7$ Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 4.76 (s, 1 H, 4-H), 5.57 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 14.38 (+, CH₃), 22.4 (+, CH₃), 29.49 (29.62) (–, C-5'), 32.34 (32.39) (–, C-1''), 34.21 (34.26) (+, C-1'), 38.09 (–, C-4'), 39.80 [+ , N(CH₃)₂], 45.23 (45.36) (–, C-2'), 64.42 (–, OCH₂CH₃), 72.99 (C_{quart}, C-5), 96.82 (96.84) (+, C-2), 121.19 (+, C-4), 155.69 (155.73) (C_{quart}, C-1), 159.05 (C_{quart}, C-3), 219.29 (C_{quart}, C-3').

4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon (**203a**): nach

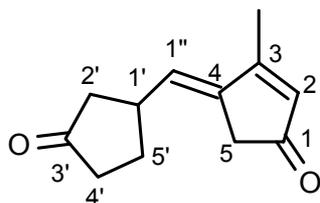


AAV 3 wurde 175 mg (0.66 mmol) *5-Dimethylamino-1-(3'-oxo-cyclopentylmethyl)-3-ethoxy-5-methyl-1,3-cyclopentadien* (**203a***) mit 7 ml 1 M HCl in 10 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 12 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, Säule 3.0 × 30 cm, Et₂O bis Et₂O / MeOH 10 : 1) ergab 137 mg (88 %) **203a** (*R*_f = 0.04, Et₂O) als

helloranges Öl. – IR (Film): ν = 2955 cm⁻¹(C–H), 2784 (C–H), 1739 (C=O), 1700 (C=O), 1616 (C–H), 1457, 1404, 1259, 1161, 979. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (1.25) (s, 3 H, CH₃), 1.47 (m_c, 1 H, 5'-H), 1.67–1.77 (m, 1 H, 5'-H), 1.80 (AB, d, $^2J = 18.5$ Hz, 1 H, 5-H), 1.99 (2.01) [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.04–2.24 (m, 4 H, 4'-H, 1''-H), 2.28–2.40 (m, 3-H, 1'-H, 2'-H), 2.53 (AB, d, $^2J = 18.5$ Hz, 1 H, 5-H), 5.78 (d, $^4J = 1.2$ Hz, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR

(62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 25.86 (+, CH₃), 29.24 (29.43) (–, C-5'), 33.10 (33.39) (–, C-4'), 34.17 (34.22) (+, C-1'), 37.92 (37.94) (–, C-1''), 37.24 (37.26) (–, C-5), 39.12 [+ , N(CH₃)₂], 44.75 (44.97) (–, C-2'), 67.45 (C_{quart}, C-4), 128.54 (128.55) (+, C-2), 184.24 (C_{quart}, C-3), 205.98 (C_{quart}, C-1), 218.19 (C_{quart}, C-3') – MS (70 eV), m/z (%): 235 (13) [M⁺], 220 (27) [M⁺ – CH₃], 207 (3), 191 (100) [M⁺ – N(CH₃)₂], 153 (20), 152 (30), 138 (21), 124 (14), 108 (40) 91 (15), 85 (70), 70 (23), 55 (22), 44 (14) [N(CH₃)₂]. – C₁₄H₂₁NO₂ (235.3): ber. C 71.45, H 8.99; gef. C 71.67, H 8.82.

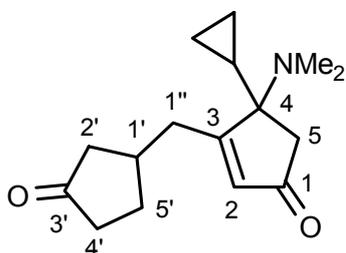
4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon (213): Nach AAV 5 wurde 53 mg (0.22 mmol) von 4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon (**203a**) mit



88 mg (2.2 mmol) NaH (60 %-ige Suspension in Mineralöl) umgesetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographie an Kieselgel (30 g, Säule 3.0 × 30 cm, Pentan / Et₂O 1 : 1 bis Et₂O) ergab 29 mg (68 %) **213** (R_f = 0.22,

Et₂O) als weißen Feststoff (Schmp. 63 °C). – IR (KBr): ν = 2961 cm⁻¹ (C–H), 2928 (C–H), 2361 (C–H), 2337 (C–H), 1734 (C=O), 1684 (C=O), 1576 (C=C), 1559 (C=O), 1457, 1419, 1388, 1262, 1243, 1090, 860, 803. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.54–1.77 (m, 2 H, 5'-H), 1.91–2.03 (m, 1 H, 4'-H), 2.09 (d, ⁴J = 1.0 Hz, 3 H, CH₃), 2.12–2.46 (m, 4 H, 1'-H, 4'-H, 2'-H), 2.89 (t, ⁴J = 0.7 Hz, 5 H), 5.64 (d, ³J = 10.7 Hz, 1 H, 1''-H), 6.02 (q, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, 2 H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 14.12 (+, CH₃), 29.77 (–, C-5'), 37.76 (–, C-4'), 37.94 (+, C-1'), 38.06, 44.74 (–, C-5, C-2') 128.37 (+, C-2), 132.86 (+, C-1''), 138.65 (C_{quart}, C-4), 169.51 (C_{quart}, C-3), 204.09 (C_{quart}, C-1), 217.55 (C_{quart}, C-3'). – MS (70 eV), m/z (%): 190 (42) [M⁺], 162 (6), 147 (12), 133 (13), 119 (9), 108 (100), 105 (11), 91 (25), 77 (10), 55 (7), 41 (8).

4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylmethyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (216a): Nach



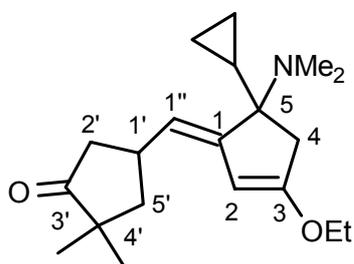
AAV 2 wurden 540 mg (1.50 mmol) Pentacarbonyl[(*2E*)-3-dimethylamino-3-cyclopropyl-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69g**), 311 mg (2.55 mmol) 3-(prop-2-ynyl)-cyclopentanon (**202a**) und 30 ml THF 4 d bei 60 °C erhitzt. Nach Filtration an neutralem Aluminiumoxid (10 g, Säule 2.0 × 30 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1,

Et₂O bis Et₂O / MeOH 10 : 1) wurde das Rohprodukt nach AAV 3 mit 2 ml 1 M HCl in 10 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 12 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 2.0 × 20 cm, Et₂O bis Et₂O / MeOH 5 : 1) ergab 198 mg (52 %) **216a** (R_f = 0.28, Et₂O / MeOH 3 : 1) als weißen Feststoff. – IR (Film): ν = 2946 cm⁻¹ (C–H), 22781 (C–H), 1734 (C=O), 1695 (C=O), 1616 (C=C), 1559, 1437, 1404, 1237, 1161, 1040, 986, 668. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = –0.34 (m_c, 1 H, *cPr*-H), 0.38 (m_c, 2 H, *cPr*-H), 0.69 (m_c, 1 H, *cPr*-H), 0.95 (m_c, 1 H, *cPr*-H), 0.98–1.22 (m, 1-H, 5'-H), 1.55–1.88 (m, 4 H, 5'-H,

1''-H, 4'-H), 2.03 (AB, d, $^2J = 18.5$ Hz, 1 H, 5-H), 2.13 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.12–2.47 (m, 5 H, 5-H, 1''-H, 4'-H, 2''-H), 5.83 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 0.86$ (–, cPr-C), 6.41 (–, cPr-C), 16.55 (–, cPr-C), 23.46 (23.76) (–, 5'-C), 28.20 (–, C-1''), 35.52 (+, C-1'), 39.82 [+ , N(CH₃)₂], 38.10 (38.39) (–, C-5), 45.00 (45.12) (–, C-4'), 46.40 (–, C-2'), 68.06 (C_{quart}, C-4), 131.59 (+, C-2), 185.13 (C_{quart}, C-3), 206.34 (C_{quart}, C-1), 211.36 (C_{quart}, C-3') – MS (70 eV), *m/z* (%): 261 (24) [M⁺], 244 (4) [M⁺ – CH₂CH₂], 217 (100) [M⁺ – N(CH₃)₂], 187 (15), 147 (6), 117 (7), 110 (18), 91 (15), 79 (8), 55 (13), 41 (8). – C₁₆H₂₃NO₂ (261.3): ber. C 73.53, H 8.87; gef. C 73.03, H 8.03.

5-Dimethylamino-1-(3'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethylen)-3-ethoxy-5-cyclopropyl-2-cyclopenten (**214b**) und *5-Dimethylamino-1-(3'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethyl)-3-ethoxy-5-cyclopropyl-1,3-cyclopentadien* (**215b**): Nach AAV 2 wurden 776 mg (2.16 mmol) Pentacarbonyl[(*2E*)-3-dimethylamino-3-cyclopropyl-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69g**) 381 mg (2.54 mmol) 2,2-dimethyl-4-(prop-2-ynyl)-cyclopentanon (**202b**) und 50 ml Pyridin 4 d bei 60 °C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (50 g, Säule 3.0 × 40 cm, Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1, Et₂O bis Et₂O / MeOH 10 : 1) ergab

Fraktion I: 143 mg (21 %) **214b** (*R_f* = 0.78, Et₂O auf Aluminiumoxid) als farbloses Öl. – IR



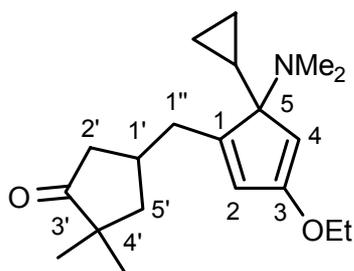
(Film): ν 2931 cm⁻¹(C–H), 2861 (C–H), 2771 (C–H), 1735 (C=O), 1616 (C=C), 1559 (C=C), 1457, 1340, 1205, 1112, 1040, 933, 891, 803. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.05$ (m_c, 1 H, cPr-H), 0.28 (m_c, 2 H, cPr-H), 0.47 (m_c, 1 H, cPr-H), 0.98 (m_c, 1 H, cPr-H), 1.01 (s, 3 H, CH₃), 1.04 (s, 3 H, CH₃), 1.30 (t, $^3J = 7$ Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.48 (AB, d, $^2J = 18.5$ Hz, 1 H, 5-H), 1.50–1.59 (m, 2 H, 5'-H), 1.91–1.99 (m, 2 H, 2'-H),

2.21 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.40 (AB, d, $^2J = 18.5$ Hz, 1 H, 5-H), 2.53–2.97 (m, 1 H, 1'-H), 3.85 (q, $^3J = 7$ Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 4.93 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, 1''-H), 5.21 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = -0.72$ (–, cPr-C), 3.52 (–, cPr-C), 14.38 (+, OCH₂CH₃), 19.60 (+, cPr-C), 24.19, 24.30 (+, CH₃), 29.01 (–, C-5'), 32.66 (+, C-1'), 39.42 [+ , N(CH₃)₂], 44.93 (–, C-4), 45.88, (46.04) (–, C-2'), 47.47 (47.50) (C_{quart}, C-4'), 65.12 (–, OCH₂CH₃), 68.11 (C_{quart}, C-5), 97.72 (+, C-2), 117.40 (+, C-1''), 147.52 (C_{quart}, C-1), 164.31 (C_{quart}, C-3), 212.44 (C_{quart}, C-3').

Fraktion II: 129 mg (19 %) einer Mischung (**214b**) / (**215b**) 3 : 1 als farbloses Öl.

Fraktion III: 89 mg (13 %) einer Mischung (**214b**) / (**215b**) 1 : 1 als farbloses Öl;

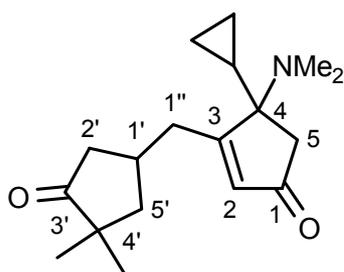
Isomer (**215b**): ($R_f = 0.63$, Et₂O auf Aluminiumoxid). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): –



$\delta = 0.51$ (m_c, 1 H, cPr-H), 0.83 (m_c, 2 H, cPr-H), 0.47 (m_c, 1 H, cPr-H), 0.96–1.07 (m, 2 H, cPr-H), 1.00 (s, 3 H, CH₃), 1.05 (s, 3 H, CH₃), 1.28 (t, ³J = 7 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.43–1.60 (m, 2 H, 5'-H), 1.91–1.99 (m, 2 H, 2'-H), 2.24 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.40–2.97 (m, 1 H, 1'-H), 3.85 (q, ³J = 7 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 4.39 (s, 1 H, 1''-H), 5.58 (d, ²J = 1.7 Hz, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT):

$\delta = -0.74$ (–, cPr-C), 3.53 (–, cPr-C), 14.33 (+, OCH₂CH₃), 19.68 (+, cPr-C), 24.19, 24.37 (+, CH₃), 29.99 (–, C-5'), 32.72 (+, C-1'), 40.20 [+ , N(CH₃)₂], 44.75 (–, C-4), 45.55, (45.87) (–, C-2'), 47.43 (C_{quart}, C-4'), 64.54 (–, OCH₂CH₃), 77.13 (C_{quart}, C-5), 88.42 (+, C-2), 120.59 (+, C-4), 155.8 (C_{quart}, C-1), 161.91 (C_{quart}, C-3), 209.46 (C_{quart}, C-3'). – MS (70 eV), *m/z* (%): 317 (82) [M⁺], 288 (100) [M⁺ – N(CH₃)₂], 274 (72) [M⁺ – N(CH₃)₂ – CH₃], 245 (8), 206 (20), 188 (18), 163 (30), 161 (22), 135 (13), 111 (20), 91 (17), 58 (36), 41 (18).

4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylpropyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon



(**216b**) Nach AAV 3 wurden 68 mg (0.21 mmol) einer Mischung aus (**214b**) und (**215b**) mit 2 ml 1 M HCl in 7 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 12 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach der wässrigen Aufarbeitung und Extraktion mit EtOAc erhielt man ohne weiteren Reinigung 58 mg (96 %) **216b** ($R_f = 0.23$, EtOAc) als hellgelbes Öl. – IR (Film): $\nu = 2960$ cm^{–1}(C–H), 2780 (C–H), 1737 (C=O), 1693 (C=O), 1614 (C=C), 1467,

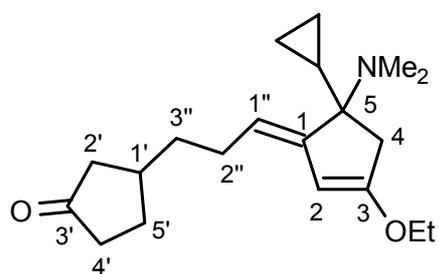
1403, 1381, 1235, 1111, 1040, 840.– ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.32$ (m_c, 1 H, cPr-H), 0.40 (m_c, 2 H, cPr-H), 0.71 (m_c, 1 H, cPr-H), 0.99 (s, 3 H, CH₃), 1.03 (s, 3 H, CH₃), 0.95–1.06 (m, 1 H, cPr-H), 1.19 (AB, d, ²J = 18.7 Hz, 1 H, 5-H), 1.40 (m_c, 1 H, 1''-H), 1.85–1.98 (m, 1 H, 1''-H), 2.03–2.15 (m, 2 H, 5-H, 5'H), 2.15 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.50–2.63 (m, 4 H, 1'-H, 2'-H, 5'-H), 5.85 (s, 1 H, 2-H), – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 0.02$ (–, cPr-C), 6.29 (–, cPr-C), 16.47 (+, cPr-C), 24.06 (+, CH₃), 24.15 (+, CH₃), 30.02 (–, C-1''), 30.32 (+, CH₃), 34.14 (–, 5'), 39.73 [+ , N(CH₃)₂], 43.95 (–, C-5), 45.45 (C_{quart}, C-4'), 46.06 (–, C-2'), 71.22 (C_{quart}, C-4), 128.19 (+, C-2), 183.90 (+, C-3), 206.03 (C_{quart}, C-3), 221.40 (C_{quart}, C-3') – MS (70 eV), *m/z* (%): 289 (18), 246 (20), 245 (100) [M⁺ – N(CH₃)₂], 179 (6), 164 (7), 111 (16), 91 (6), 55 (8), 41 (8).

5-Dimethylamino-1-(3'-oxo-cyclopentylpropyl)-3-ethoxy-5-cyclopropyl-2-cyclopenten

(**214c**) und 5-Dimethylamino-1-(3'-oxo-cyclopentylpropyl)-3-ethoxy-5-cyclopropyl-1,3-cyclopentadien (**215c**): Nach AAV 2 wurden 1.40 g (3.9 mmol) Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-3-cyclopropyl-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]chrom (**69g**) 0.9 mg (6.0 mmol) 3-(Pent-4-ynyl)-cyclopentanon (**202c**) und 80 ml Pyridin 4 d auf 65°C erhitzt. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (75 g, Säule 3.0 × 40 cm,

Pentan / CH₂Cl₂ 20 : 1 über Et₂O / Pentan 1 : 1, Et₂O) ergab 398 mg (35 %) einer Mischung (**214c**) / (**215c**) 1.5 : 1 ($R_f = 0.42$, Et₂O / Pentan 2 : 1 auf Aluminiumoxid) als farbloses Öl.

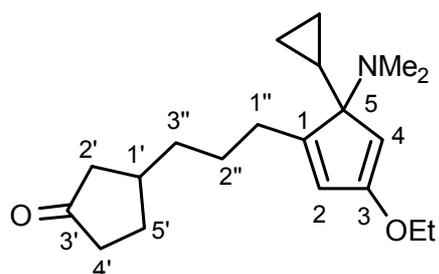
Isomer **214c** – IR (Film): $\nu = 2933 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2774 (C–H), 1740 (C=O), 1635 (C=O), 1613



(C=C), 1585, 1457, 1405, 1374, 1336, 1206, 1150, 1040, 934, 806. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.38$ (m_c, 1 H, cPr-H), 0.19–0.31 (m_c, 2 H, cPr-H), 0.41–0.52 (m, 1 H, cPr-H), 0.98 (m_c, 1 H, cPr-H), 1.27 (t, ³J = 7 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.38–1.62 (m, 4 H, 2''-H, 5'-H), 1.45 (AB, d, ²J = 18.5 Hz, 1 H, 4-H), 1.70–1.81 (m, 1 H, 2'-H), 2.21 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.03–2.17 (m,

5 H, 3''-H, 4'-H, 4-H) 2.28–2.40 (m, 2 H, 1'-H, 2'-H), 4.98 (q, ³J = 7.4 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 4.93 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H, 1''-H), 5.17 (s, 1 H, C-2). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = -0.23$ (–, cPr-C), 3.47 (–, cPr-C), 14.35 (+, OCH₂CH₃), 19.65 (+, cPr-C), 26.19 (–, C-3''), 29.43 (–, C-5'), 35.37 (–, C-2''), 37.03 (+, C-1'), 38.46 (–, C-4'), 39.44 [+ , N(CH₃)₂], 45.11 (–, C-2'), 64.96 (–, OCH₂CH₃), 68.07 (C_{quart}, C-5), 97.79 (+, C-2), 113.84 (+, C-1''), 147.03 (C_{quart}, C-1), 163.61 (C_{quart}, C-3), 219.95 (C_{quart}, C-3').

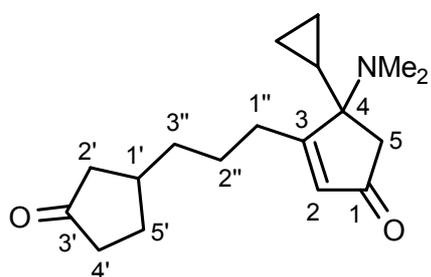
Isomer **215c**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.19$ –0.31 (m_c, 1 H, cPr-H), 0.41–0.52 (m_c,



2 H, cPr-H), 0.83 (m_c, 1 H, cPr-H), 0.98 (m_c, 1 H, cPr-H), 1.28 (t, ³J = 7 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.38–1.62 (m, 6 H, 1''-H 2''-H, 5'-H), 1.70–1.81 (m, 1 H, 2'-H), 2.19 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.03–2.17 (m, 4 H, 3''-H, 4'-H), 2.28–2.40 (m, 2 H, 1'-H, 2'-H), 3.80 (q, ³J = 7 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 4.35 (d, ²J = 1.5 Hz, 1 H, 4-H), 5.58 (d, ²J = 1.8 Hz, 1 H, 2-H), 5.58 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR

(62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = -1.25$ (–, cPr-C), 7.41 (–, cPr-C), 14.30 (+, OCH₂CH₃), 15.69 (+, cPr-C), 24.93 (–, C-1''), 27.45 (–, C-2''), 28.98 (–, C-3''), 29.39 (–, C-5'), 36.61 (+, C-1'), 38.50 (–, C-4'), 40.20 [+ , N(CH₃)₂], 45.16 (–, C-2'), 64.41 (–, OCH₂CH₃), 76.79 (C_{quart}, C-5), 88.11 (+, C-2), 119.73 (+, C-4), 157.76 (C_{quart}, C-1), 162.09 (C_{quart}, C-3), 219.76 (C_{quart}, C-3'). – MS (70 eV), *m/z* (%): 317 (66) [M⁺], 288 (100) [M⁺ – N(CH₃)₂], 273 (52) [M⁺ – N(CH₃)₂ – CH₃], 260 (8), 220 (7), 212 (9), 206 (18), 192 (14), 175 (40), 162 (16), 133 (12), 95 (12), 73 (32), 69 (35), 58 (80), 41 (18). – C₂₀H₃₁NO₂ (317.5): ber. C 75.68, H 9.84; gef. C 74.70, H 9.07.

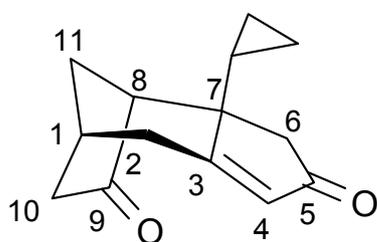
4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylpropyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (216c): Nach



AAV 3 wurden 134 mg (0.42 mmol) einer Mischung aus (**214c**) und (**215c**) mit 4 ml 1 M HCl in 15 ml Et₂O / EtOH (4 : 1) 12 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g, Säule 2.0 × 20 cm, Et₂O bis Et₂O / MeOH 5 : 1) ergab

108 mg (89 %) **216c** ($R_f = 0.71$, MeOH / Et₂O 2 : 1) als weißen Feststoff. – IR (Film): $\nu = 2933 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2774 (C–H), 1740 (C=O), 1700 (C=O), 1635 (C=O), 1613 (C=C), 1585, 1457, 1405, 1374, 1336, 1206, 1159, 1113, 1040, 934, 806. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.34$ (m_c, 1 H, cPr-H), 0.34 (m_c, 2 H, cPr-H), 0.68 (m_c, 1 H, cPr-H), 0.99 (m_c, 1 H, cPr-H), 1.17 (AB, d, ²J = 18.7 Hz, 1 H, 5-H), 1.40–1.80 (m, 6 H, 1''-H, 2''-H, 3''-H, 5'-H), 2.13 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.01–2.40 (m, 5 H, 3''-H, H-4', 5-H, 1''-H), 2.43 (m, 2 H, 2'-H), 5.80 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 2-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = -0.12$ (–, cPr-C), 6.18 (–, cPr-C), 16.49 (+, cPr-C), 25.15 (–, C-3''), 27.47 (–, C-2''), 29.29 (–, C-5'), 30.11 (–, C-4'), 36.81 (+, C-1'), 38.32 (–, C-5), 39.75 [+ , N(CH₃)₂], 44.97 (–, C-2'), 71.11 (C_{quart}, C-4), 127.62 (+, C-2), 186.22 (+, C-3), 206.37 (C_{quart}, C-3), 219.22 (C_{quart}, C-3') – MS (70 eV), m/z (%): 289 (19) [M⁺], 246 (22), 245 (100) [M⁺ – N(CH₃)₂], 164 (6), 111 (10), 96 (4), 55 (2).

1-cyclopropyl-tricyclo[6.2.1.0.3,7]undekan-3,(4)-en-5,9-dion (**218a**): nach AAV 5 wurde

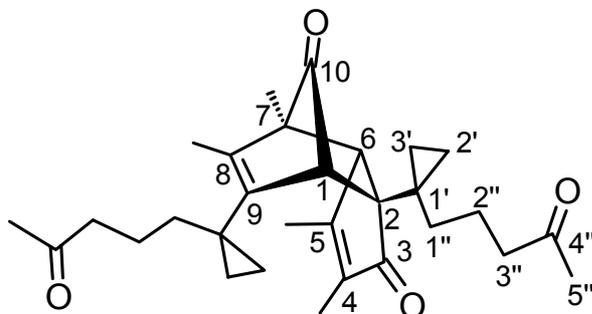


78 mg (0.30 mmol) 4-Dimethylamino-3-(3'-oxocyclopentylmethyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (**216a**) mit 36 mg (0.90 mmol) NaH (60 %-ige Suspension in Mineralöl) in 8 ml EtOH umgesetzt und innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographie an Kieselgel (10g, Säule 1.0 × 20 cm, Pentan / Et₂O 1 : 1 bis Et₂O) ergab 55 mg

(87 %) **186** ($R_f = 0.48$, Et₂O) als farblose Kristalle. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, zusätzl. Cosy): $\delta = 0.05$ (m_c, 1 H, cPr-H), 0.19 (m_c, 2 H, cPr-H), 0.45 (m_c, 1 H, cPr-H), 1.25 (m_c, 1 H, cPr-H), 1.86 (AB, d, ²J = 18.2 Hz, 1 H, 6-H), 1.85–1.95 (m, 1 H, 2-H), 1.95–2.06 (m, 1 H, 11-H), 2.25–2.35 (m_c, 1 H, 11-H), 2.37 (m_c, 1 H, 8-H), 2.39 (AB, d, ²J = 18.2 Hz, 1 H, 6-H), 2.57–2.71 (m, 2 H, 2-H, 10-H), 2.82 (m_c, 1 H, 1-H), 2.85 (m_c, 1 H, 10-H), 5.83 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, 4-H). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, zusätzl. C–H Korrelation): $\delta = 1.06$ (–, cPr-C), 3.99 (–, cPr-C), 17.61 (–, cPr-C), 31.68 (–, C-2), 33.03 (+, C-1), 35.47 (–, C-10), 42.80 (–, C-6), 43.06 (–, C-11), 49.57 (C_{quart}, C-7), 55.91 (+, C-8), 132.49 (+, C-4), 178.43 (C_{quart}, C-3), 205.91 (C_{quart}, C-5), 216 (C_{quart}, C-9). – MS (70 eV), m/z (%): 216 (100) [M⁺], 188 (78) [M⁺ – (CH₂)₂], 173 (6), 160 (10), 144 (32), 131 (21), 117 (22), 105 (9), 91 (16), 79 (4), 55 (2), 41 (2).

2.5 Darstellung der Verbindungen zu Kapitel: Eliminierungsprodukte der hochsubstituierten 4-Dimethylamino-2-cyclopentanone

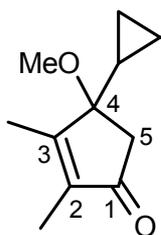
2,9-[1'-(4''-oxo-propyl)-cyclopropyl]-3,4,7,8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-5,8-dien-3,10-dion



(**228**): Zu einer Lösung von 51 mg (0.18 mmol) 4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-propyl)-cyclopropyl]-2,3-dimethyl-cyclopent-2-enone (**102a**) in 15 ml EtOH wurde 1 ml konz. HCl zugegeben. Nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur wurde 10 ml 3 M NaOH-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und

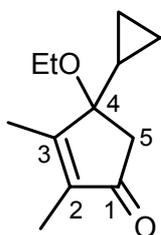
dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g, Säule 1.5 × 20 cm, Pentan / Et₂O 4 : 1 bis Et₂O) ergab 19 mg (51 %) **228** (*R_f* = 0.44, Et₂O) als farblosen Feststoff (Schmp. 117 °C). – IR (Film): $\nu = 2936\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1768 (C=O), 1685 (C=O), 1653 (C=C), 1635 (C=C), 1559, 1540, 1457, 1437, 1384, 1161, 1021. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.34$ (m_c, 2 H, cPr-H), 0.46 (m_c, 3 H, cPr-H), 0.61 (m_c, 1 H, cPr-H), 0.79 (m_c, 2 H, cPr-H), 2.06 (s, 3 H, CH₃), 2.07 (s, 3 H, CH₃), 2.27 (m_c, 3''-H), 2.44 (s, 1 H, 6-H), 2.60 (s, 1 H, 1-H), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 1.64 (s, 3 H, CH₃), 1.61 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 3 H, CH₃), 1.36 (s, 3 H, CH₃), 1.19–1.34 (m, 6 H, 1''-H, 2''-H), 1.34–1.64 (m, 2 H, 1''-H, 2''-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta = 8.02$ (–, cPr-C), 8.04 (–, cPr-C), 8.09 (+, CH₃), 10.94 (+, CH₃), 12.45 (+, CH₃), 12.66 (–, cPr-C), 13.26 (–, cPr-C), 16.35 (+, CH₃), 19.65 (–, 1''-C), 20.53 (C_{quart}, C-1'), 20.73 (C_{quart}, C-1'), 21.46 (–, C-1''), 29.82 (+, CH₃), 29.95 (+, CH₃), 33.35 (–, C-2''), 38.13 (–, C-2''), 43.31 (–, C-3''), 43.43 (–, C-3''), 55.21 (+, C-6), 55.58 (+, C-1), 57.32 (C_{quart}, C-2), 57.53 (C_{quart}, C-7), 138.64 (C_{quart}, C-8), 139.71 (C_{quart}, C-5), 143.10 (C_{quart}, C-9), 170.48 (C_{quart}, C-4), 205.38 (C_{quart}, C-3), 208.13 (C_{quart}, C-10). – MS (70 eV), *m/z* (%): 464 (66) [M⁺], 449 (26) [M⁺ – CH₃⁺], 436 (90) [M⁺ – (CH₂)₂⁺], 421 (28) [M⁺ – (CH₂)₂CH₃⁺], 407 (9), 351 (20), 311 (48), 293 (16), 253 (25), 199 (26), 162 (21), 131 (17), 91 (18), 85 (26), 43 (100).

4-Methoxy-4-cyclopropyl-2,3-dimethyl-2-cyclopentenone (**223b**): Zu einer Lösung von 110 mg (0.57 mmol) 4-Amino-4-cyclopropyl-2,3-dimethyl-cyclopentenone (**221**) in 10 ml MeOH wurden 1.50 g (28.5 mmol) KOH zugegeben. Reaktionmischung wurde in einer Pyrexflasche für 15 min auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde 10 ml Wasser zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.



Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, Säule 2.0 × 20 cm, Pentan / Et₂O 5 : 1 bis Pentan / Et₂O 1 : 1) ergab 91 mg (94 %) **223b**, ($R_f = 0.62$, in Pentan / Et₂O 4 : 1). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.04–0.12 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.32–0.40 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.55–0.63 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.92–1.05 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.17 (s, 3 H, CH₃), 1.96 (AB, ²*J* = 18.6 Hz, 3 H, CH₃), 1.99 (s, 3 H, CH₃), 2.36 (AB, ²*J* = 18.6 Hz, 3 H, CH₃), 3.07 (s, 3 H, CH₃). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = –0.53 (–, *cPr*-C), 2.76 (–, *cPr*-C), 7.82 (+, *cPr*-C), 11.93 (+, CH₃), 16.73 (+, CH₃), 39.55 (–, C-5), 50.70 (+, CH₃), 82.87 (C_{quart}, C-4), 138.02 (C_{quart}, C-3), 170.15 (C_{quart}, C-2), 205.38 (C_{quart}, C-1).

4-Methoxy-4-cyclopropyl-2,3-dimethyl-cyclopentenone (223a): Analog zur Darstellung von (**223b**) wurde 94 mg (0.49 mmol) von 4-Amino-4-cyclopropyl-2,3-dimethyl-cyclopentenon (**221**) mit 0.80 g (14.7 mmol) KOH in 10 ml EtOH umgesetzt.



Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g, Säule 2.0 × 20 cm, Pentan / Et₂O 5 : 1 bis Pentan / Et₂O 1 : 1) ergab 91 mg (94 %) **223a**, ($R_f = 0.56$, in Pentan / Et₂O 4 : 1). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.04–0.12 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.32–0.43 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.55–0.63 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.13 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H, CH₃), 1.64 (s, 3 H, CH₃), 1.98 (AB, ²*J* = 18.6 Hz, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 2.36 (AB, ²*J* = 18.6 Hz, 3 H, CH₃), 3.08 (m_c, 2 H, OCH₂CH₃), 3.38 (m_c, 2 H, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = –0.51 (–, *cPr*-C), 2.93 (–, *cPr*-C), 7.82 (+, *cPr*-C), 11.98 (+, CH₃), 15.64 (+, CH₃), 16.94 (+, CH₃), 40.38 (–, C-5), 58.35 (–, OCH₂CH₃), 82.41 (C_{quart}, C-4), 137.44 (C_{quart}, C-3), 170.87 (C_{quart}, C-3), 205.65 (C_{quart}, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 194 (23) [M⁺], 179 (8), [M⁺ – CH₃], 166 (14), 153 (69), 149 (56), 138 (23), 125 (100) [M⁺ – OCH₂CH₃⁺ – CH₂CH₂⁺], 121 (24), 110 (109, 105 (20), 95 (12), 93 (17), 91 (29), 79 (24), 77 (31), 69 (14), 55 (18), 53 (25), 43 (29), 41 (41).

D Zusammenfassung und Ausblick

Vor nunmehr dreißig Jahren entstiegen die α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexe dem Umfeld der anorganischen und organo-metallischen Chemie und nahmen ihren Platz in der organischen Synthese ein. Als mächtiger Vermittler zum Aufbau aromatischer Systeme wurden diese mittlerweile leicht zugänglichen Komplexe die Bausteine für eine Reihe von Produkten. Viele der Cocyclisierungsprodukte aus den Reaktionen zwischen α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen und Alkinen sind durch klassische synthetische Methoden schwer zu erhalten. In koordinierenden Lösungsmitteln wie Pyridin addieren sich Alkine an Aminocarben-Komplexe vom Typ **24a** in einer formalen [3 + 2]-Addition und ergeben geschützte hochreaktive Cyclopentenone. Wie bei den Naturprodukten, die häufig erst etwa zehn Jahre nach der Entdeckung und Bestimmung der Absolutstruktur synthetisch aufgebaut werden, müssen diese neuen Reaktionen manchmal eine lange Phase der Optimierung durchlaufen, um ihre Anwendung in der Naturstoffsynthese zu finden.

Die Untergruppen der Isocomane, Silphiperfolane und Pentalenene der Sesquiterpene haben, abgesehen vom anellierten Cyclopropanring, ein angulares Triquinan-Ringsystem als Grundgerüst. Daher sollte als Synthesziel dieser Arbeit ein Triquinan **93** mit einem Tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undecan-Gerüst dargestellt werden.

Der dafür benötigte Komplex **69i** war leider nicht zugänglich. Das alternative Alkin **65e** mit einem 1,1-verknüpften Dreiring, welcher eine *gem*-Dimethylfunktion imitieren soll, ergab in einer variierten Methode, bei der die Dimethylamin-Addition in Diethylether durchgeführt wurde, den Komplex **69e** in Ausbeuten von bis zu 84 %. Überraschenderweise lieferte **69e** in einer formalen [3 + 2]-Addition mit 1-Butin, 3-Hexin und 1-Pentin neben dem erwarteten 5-Dimethylamino-3-ethoxycyclopentadien **98a-c** auch das regioisomere **100a-c** in guten Ausbeuten von 55-68 %. Nach der Deacetylierung lieferten beide regioisomere Cyclopentenone **101a-c** und **102a-c** in einer Basen-katalysierten Cyclisierungsreaktion das gleiche Triquinandion **103a-c** in relativ guten Ausbeuten von 22-47 %, bezogen auf den Komplex **69e**.

Die Palette an Cyclopentadien-Produkten ist für Cyclopropyl-, Isopropyl- bzw. Diphenylacetylen als cocyclisierende Alkine noch vielfältiger. Setzte man die aus diesen Alkinen und dem Komplex **69e** synthetisierten Cyclopentenone **101d-f** und **102d** mit NaH im Ethanol bei 80 °C um, wurde das Spiroprodukt **105d-f** mit Ausbeuten von 57-96 % isoliert. Dessen Bildung unterstützt den vorgeschlagenen Mechanismus, nach dem die Bildung des Triquinans vom Typ **103** als eine Eintopf-Robinson-Anellierung betrachtet werden kann. Diese Bicyclisierungsreaktion kann als eine Kaskadenreaktion bezeichnet werden.

Trotz verschiedener Versuche zur Deoxygenisierung gelangen leider keine größeren Fortschritte in der Totalsynthese des Taylorions (**117**). Bei dem Versuch, den Naturstoffvorläufer **118a** zu deacetylieren, wurde das substituierte Bicyclo[5.3.0]decan **130** bzw. sein Dehydratisierungsprodukt 2-Oxo-1(10),3,5-gujantrien-11-ol (**129**) in Ausbeuten

von 26 bzw. 96 % erhalten. Der Bicyclus **129** weist eine sehr große Ähnlichkeit zu Parishin B **142** auf, das ein Vertreter der Sesquiterpen-Unterruppe der Guajane ist. Weiterführende Untersuchungen dieser Reaktion können eventuell auch ihre mögliche Anwendung in der Synthese von Guajan- und sogar Aromadendren-Analoga ausloten. Der Taylorion-Vorläufer **118a** und seine Analoga **118b** und **118c** verhielten sich unter sauren, Aminoquaternisierungs- oder Gribble-Reduktions-Bedingungen unterschiedlich. Überraschenderweise ergab **118c** bei der Umsetzung mit Methyljodid statt des Trimethylammonium-Salzes das Alkylidencyclopentenon **157**, während **118b** unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion einging.

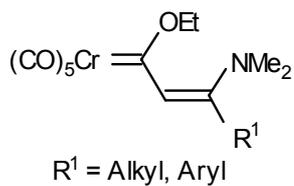
Ein weiterer Beweis für die ungeahnten, aber vielversprechenden Reaktionsmöglichkeiten der aus 3-Cyclopropyl-substituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen **69g** bzw. **69e** zugänglichen Cyclopentenone war die Entdeckung, dass die Dimerisierung zum *endo*-Cyclisierungsprodukt **224** nach der Eliminierung der Dimethylaminofunktion beim Testsystem **221** nicht nur über ein quartäres Ammoniumsalz, sondern auch einfach durch Behandlung von **221** mit KOH in DME/EtOH 10:1 möglich ist. Ein ähnliches Cyclisierungsprodukt **228** einer Diels-Alder-Reaktion entstand auch unter starken sauren Bedingungen aus den Cyclopentenonen **102a** in Ausbeuten von 51 %.

Die Idee, lineare Triquinane aus dem (Bromcyclopentenylmethyl)cyclopentenon **163** in einer Heck-Reaktion zu erhalten, war zu aufwendig und kompliziert und brauchte eine elegantere Lösung. Der Versuch eine Anellierung des (2-Oxocyclopentylmethyl)cyclopentenons von Typ **185** durchzuführen erschien effizienter, vor allem weil die vorläufigen Propargyl-Cyclopentanone **171a,b** durch eine neu entwickelte Eintopf-Propargylierungs-Methode in großen Mengen vorhanden waren. Die Cyclopentadiene **185**, die nur bei Temperaturen von 60 °C statt wie üblich bei 80 °C aus den Komplexen **69f,e** zugänglich waren, erwiesen sich als labil im basischem, aber als relativ stabil im sauren Medium. Die angewendeten Ringschlussreaktionen, sowohl durch Zink-Trimethylchlorsilan-vermittelter Anellierungsreaktion als auch die Lewis-Säure-katalysierte En-Reaktion ergaben im Falle des Systems **185** lediglich Zersetzungsprodukte, während die versuchte SmI₂-vermittelte Anellierungsreaktion lediglich das Reduktionsprodukt **192b** ergab. Die Überlegung, dass die Vorläufer **203a,b**, die die Ketofunktion in 3'-Position, statt wie **185** in 2'-Position enthalten, unter basischen Bedingungen eine Michael-Addition zu einem linearen Triquinan eingehen können, erwies sich als richtig. Dabei unterlag aber nur das aus dem Komplex **69f** zugängliche Cyclopropyl-substituierte Cyclopentenon **216a** der Cyclisierung – leider nicht zum gewünschten Triquinan **220** sondern zu einem Tricyclus **218b**, während sein Analogon **216a** nur einer Basen-katalysierten Dimethylamino-Eliminierung zum **219b** unterlag. Das erhaltene Produkt **218b** wies durch Ringverknüpfung eine gewisse Ähnlichkeit mit dem tricyclischen Sesquiterpen Cerapicol **201** auf. Das Verhalten des Systems **216a-c** im basischen Medium zeigt die starke Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Es besteht eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit, dass Änderungen an den Reaktionsbedingungen die Triquinansysteme wie **220**, die durch den

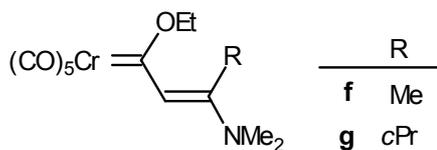
Cyclopentenon-Teil eine große Ähnlichkeit mit dem Sesquiterpen Coriolin **2a,b** aufweisen, zugänglich machen könnten.

Die Anwendung der von de Meijere et al. entwickelten [3 + 2]-Cocyclisierungsreaktion zwischen Alkinen und α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen zur Darstellung von angularen Sesquiterpenanaloga vom Triquinan- **103**, Guajan- wie **129** oder **130** und Miscellanen-Typ **218b** beweist die Leistungsfähigkeit dieser Fünfringanellierungsreaktion und vor allem die Reaktionsmöglichkeiten der mit dieser Methode zugänglichen hochfunktionalisierten Cyclopentenonen.

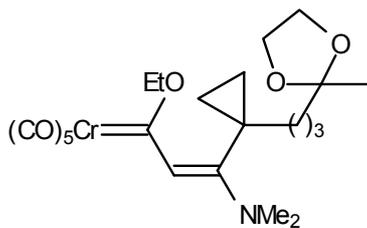
Molekülverzeichnis



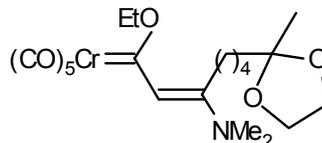
24a



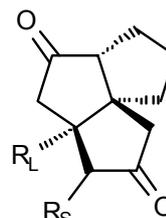
69f,g



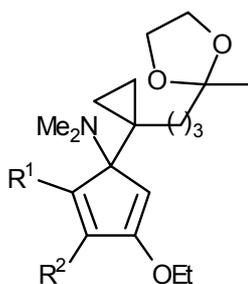
69e



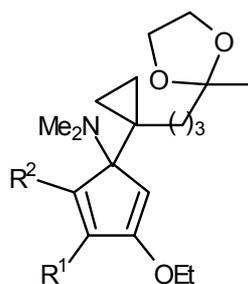
69i



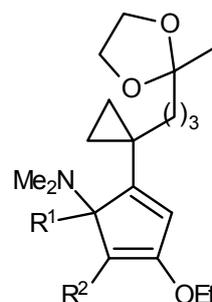
93



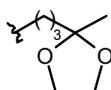
98a-i

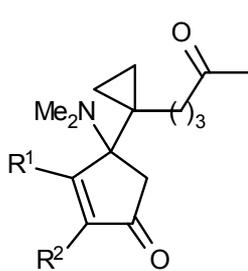


99a-i

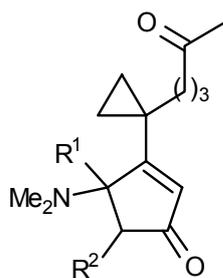


100a-i

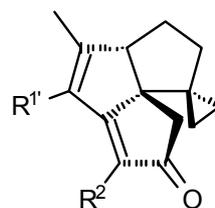
	R^1	R^2
a	Me	Me
b	Et	Et
c	Pr	H
d	iPr	H
e	cPr	H
f	Ph	Ph
i		Me



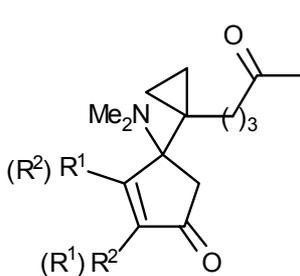
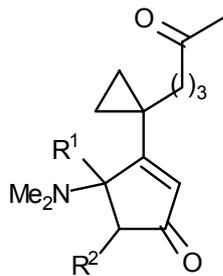
101a-c



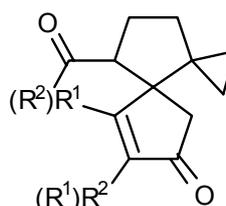
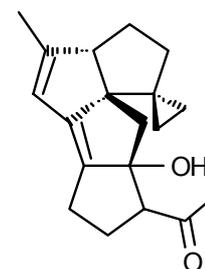
102a-c



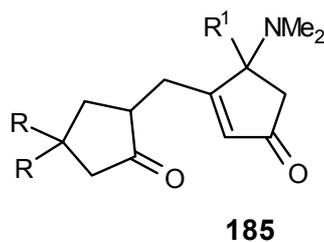
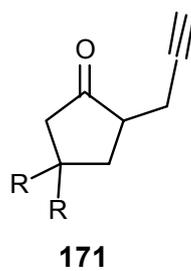
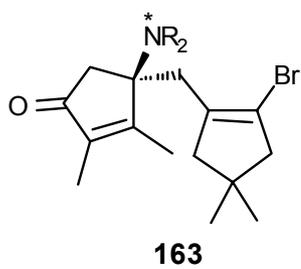
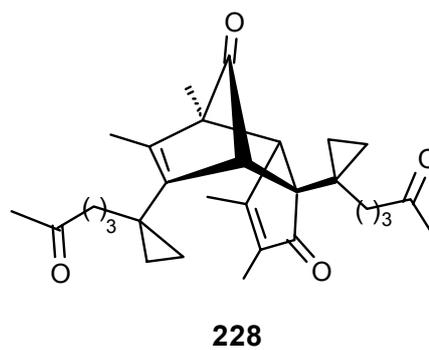
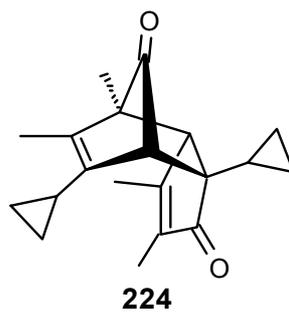
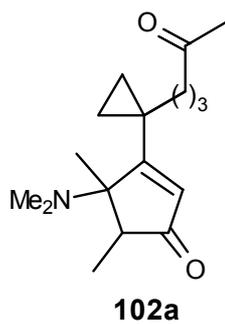
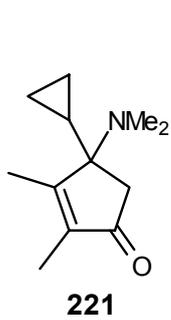
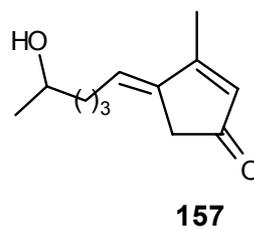
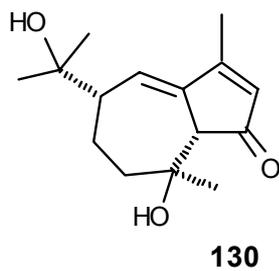
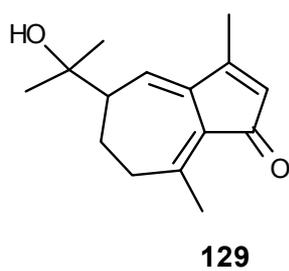
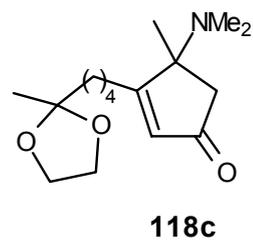
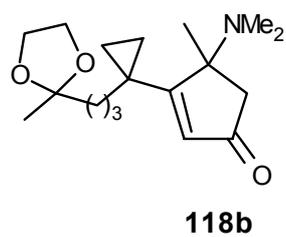
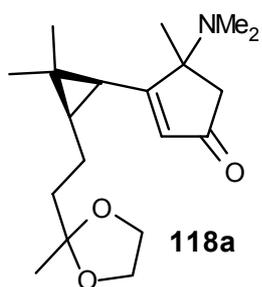
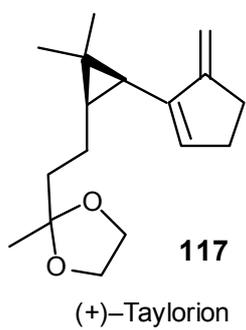
103a-c

101b,d-f
(109e)

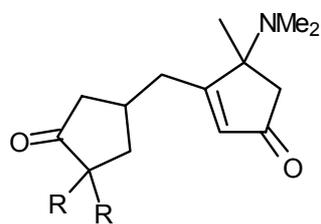
102b,d

105c-f
(110e)

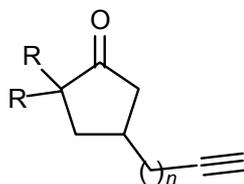
114i



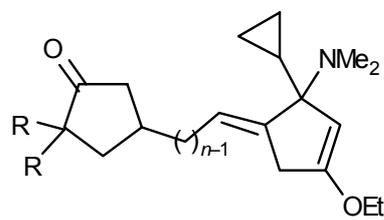
R ¹	R	
Me	Me	a
Me	H	b
cPr	H	c



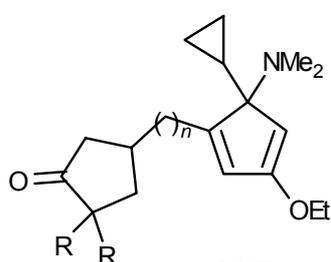
203a (R = H)
203b (R = Me)



202a-c

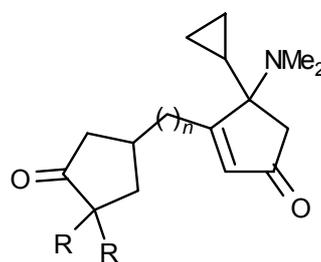


214a-c

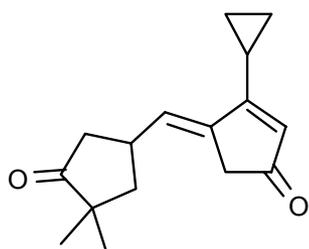


215b,c

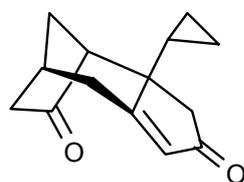
	R	n
a	H	1
b	Me	1
c	H	3



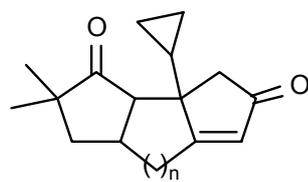
216a-c



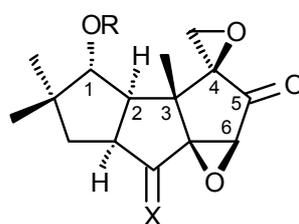
219b



218a



220b



2a X = —OH, - - - - H; R = H

2b X = O; R = CO(CH₂)₆Me

Coriolin

E Literatur und Anmerkungen

- [1] www.nobel.se
- [2] ^[2a]www.steinblue.com. – ^[2b]www.erowid.org
- [3] K. C. Nicolaou, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2800–2843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2678–2720.
- [4] Für eine Übersicht über die Strukturen von Sesquiterpenen siehe J. D. Connolly, R. A. Hill *Dictionary of Terpenoids*, Volume 1, Chapman & Hall, London **1991**.
- [5] U. Dräfe, *Biochemie der Antibiotika*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1992**.
- [6] G. Metha, A. Srikrishna, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 671–719.
- [7] H. Umezawa, *Heterocycles* **1979**, *13*, 23.
- [8] S. Takahashi, H. Iinuma, T. Takita, K. Meada, H. Umezawa, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *53*, 4663–4666.
- [9] S. Takahashi, H. Naganawa, H. Iinuma, T. Takita, K. Meada, H. Umezawa, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *55*, 1955–1958.
- [10] T. Takeuchi, H. Iinuma, I. Iwanaga, S. Takahashi, T. Takita, H. Umezawa, *J. Antibiotics* **1969**, *22*, 215–217.
- [11] M. Ishizuka, H. Iinuma, T. Takeuchi, H. Umezawa, *J. Antibiotics* **1972**, *25*, 320–321.
- [12] Y. Nishimura, Y. Koyama, H. Umezawa, *J. Antibiotics* **1980**, *33*, 393–403.
- [13] S. Danishefsky, R. Zamboni, M. Kahn, S. J. Etheredge, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3460–3467.
- [14] M. Demuth, P. Ritterskamp, E. Weigt, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4149–4154.
- [15] ^[15a]L. A. Paquette, A. Doherty, *Polyquinane Chemistry*, Springer Verlag, New York **1987**, *26*, 1–225. – ^[15b]V. Singh, B. Thomas, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3647–3692.
- [16] ^[16a]L. v. Hijfte, R. D. Little, J. L. Petereson, K. D. Möller, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4647–4661. – ^[16b]R. D. Little, M. M. Ott, *Stud. In Nat. Prod. Chem.* **2000**, *22*, 195–243.
- [17] Für die Synthese des (±)-Coriolins siehe: ^[17a]V. Singh, B. Samanta, V. V. Kane, *Tetrahedron*, **2000**, 7785–7795. (±)-Hirsutene siehe: ^[17b]V. Singh, P. Vedantham, P. K. Sahu, *Tetrahedron. Lett.* **2002**, 519–522. T. Schonon, N. Kise, T. Fujimoto, N. Tominaga, H. Morita, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7175–7187.
- [18] T. Schonon, N. Kise, T. Fujimoto, N. Tominaga, H. Morita, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7175–7187.
- [19] Y. Schiuri, S. Maki, M. Ohkubo, S. Yammamura, *Tetrahedron. Lett.* **1990**, *31*, 7167–7168.

- [20] [20a]P. A. Wender, J. J. Howbert, *Tetrahedron. Lett.* **1982**, 23, 3983–3986. – [20b]S. Danishefsky, R. Zamboni, S. J. Eterfdge, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2097–2098. – [20c]P. A. Wender, T. M. Dore, *Tetrahedron. Lett.* **1998**, 39, 8589–8592.
- [21] D.-S. Hsu, P. D. Rao, C.-C. Liao, *Chem. Commun.* **1998**, 1795–1796.
- [22] G. Mehta, A. N. Murthy, D. S. K. Reddy, A. V. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3443–3452.
- [23] L. A. Paquette, Y.-K. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1835–1838.
- [24] M. Ihara, A. Kawaguchi, H. Ueda, M. Chihiro, K. Fukumoto, T. Kametani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1987**, 1331–1337.
- [25] [25a]P. J. Biju, G. S. R. S. Rao, *Tetrahedron. Lett.* **1999**, 40, 9379–9382, – [25b]P. J. Biju, M. S. Laxmisha, G. S. R. S. Rao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2000**, 4512–4519.
- [26] T. L. Fevig, R. L. Elliott, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5064–5067.
- [27] A. Balog, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 337–344 beschreibt ebenfalls einen Zugang zu angularen Triquinanen bzw. bicyclischen Systemen aus cyclischen Silyl-acyloinen und ω -Alkynyl Acetals in dreistufiger Sequenz.
- [28] L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115–136.
- [29] L. A. Paquette, J. Doyon, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1723–1729.
- [30] J. T. Link, L. E. Overman, *Metal-catalysed Cross-coupling Reactions*; (Hrsg. F. Diederich, P. J. Stang) WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, ss. 231–269. – zur Heck-Reaktion siehe auch S. Bräse, A. de Meijere, ebenda, ss. 99–166.
- [31] G. Balme, D. Bouyssi, *Tetrahedron* **1994**, 50, 403–414.
- [32] T. Hudlicky, J. D. Price, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1467–1486.
- [33] [33a]N. E. Schore in *Comprehensive Organic Synthesis*; (Hrsg. B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette) Pergamon Press: Oxford, **1991**, Vol. 5, ss. 1163. – [33b]P. L. Pauson in *Organometallics in Organic Synthesis. Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*; (Eds. A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1988**, ss. 223.
- [34] J.-L. Renauard, C. Aubert, M. Malacria, *Tetrahedron* **1999**, 55, 5113–5128.
- [35] T. Takahashi, Z. Xi, Y. Nischihara, S. Huo, K. Kasai, K. Aoyagi, V. Denisov, E.-I. Negishi, *Tetrahedron* **1997**, 53, 9123–9134.
- [36] I. Marek, J.-F. Normant in *Metal-Catalysed Cross-coupling Reactions*; (Hrsg. F. Diederich, P. J. Stang); WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, ss. 271–337.
- [37] C. Meyer, I. Marek, J.-F. Normant, *Tetrahedron.Lett.* **1996**, 37, 857–860.
- [38] Für eine Übersicht siehe [38a]A. de Meijere, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, 68, 61–72. [38b]A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4124–4162. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3964.
- [39] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angw. Chem.* **1964**, 76, 645–645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580–580.
- [40] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2445–2456.
- [41] E. O. Fischer, F. R. Krissel, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, C47–C51.

- [42] C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, M. L. Ragains, Y. Shi, H. Wang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8632–8639.
- [43] ^[43a]E. O. Fischer, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 657–672. – ^[43b]L. S. Hegedus, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4150–4128.
- [44] Y.-C. Xu, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3263–375.
- [45] Für einen Phenyl(amino)carben-Chrom-Komplex **13** ($R_1 = \text{Ph}$) siehe: ^[45a]A. Yamaschita, *Tetrahedron. Lett.* **1986**, *27*, 5915–5918, und dort zit. Lit.; für ($R^1 = \text{Me}$) siehe: H. Rudler, A. Parlier, R. Jefsah, B. Denise, J. C. Daran, V. Vissermann, C. Knobler, *J. Organometal. Chem.* **1988**, *358*, 245–272. – Es wurde bereits herausgefunden, dass man den Dimethylamino(methyl)carben-Komplex ($M = \text{Cr}$, $R^1 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$) in einer Eintopf-Reaktion darstellen kann. ^[45b]B. L. Flynn, A. Meyer, unveröffentlichte Ergebnisse. – Für die Vorbereitung komplizierterer Aminocarben-Komplexe siehe die Methode von Hegedus et al.: ^[45c]M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics*, **1990**, *9*, 2815–2819.
- [46] K. H. Dötz, *Angw. Chem.* **1975**, *87*, 672–673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644–645.
- [47] K. H. Dötz in *Organometallics in Organic Synthesis. Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*; (Hrsg. A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1988**, 85–104.
- [48] H. C. Foley, L. M. Strubinger, T. S. Targos, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3064–3073.
- [49] Für kinetische Untersuchungen siehe: ^[49a]H. Fischer, J. Muhleimer, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1355–1362. für den ersten isolierten η^3 -Vinylcarben-Komplex dieses Typs siehe: ^[49b]J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, S. Garzía-Granada, E. P.-Carreño, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11191–11192 und dort zit. Lit.
- [50] M. Torrent, M. Duran, M. Solà, *Organometallics*, **1998**, *17*, 1492–1501.
- [51] H. Fischer, P. Hofmann, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2590–2592.
- [52] J. S. McCallum, F.-A. Kunng, S. R. Gilbertson, W. D. Wulff, *Organometallics*, **1988**, *7*, 2346–2360.
- [53] ^[53a]P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940–942. – ^[53b]P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New. J. Chem.* **1991**, *15*, 769–789.
- [54] K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandvold, K. L. Faron, C. A. Challner, C. Hyldahl, W. D. Wulff *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 9–56.
- [55] T.-a. Mitsudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1525–1538.
- [56] ^[56a]K. H. Dötz, B. Fungen-Köster, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1449–1457. – ^[56b]K. H. Dötz, B. Fungen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 489–498.

- [57] [57a] M. Torrent, M. Duran, M. Solà, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 999–1000. – [57b] M. Torrent, M. Duran, M. Solà, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1309–1316. – Dötz sprach vorzugsweise über die Z-Konformation dieser Zwischenstufe, aber er definierte nicht genau den Typ der Bindung zwischen Chrom und C-4 bzw. C-5. Diese Bindung wurde später von Barluenga experimentell und von Sola theoretisch beschrieben.
- [58] [58a] J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, I. Gutierrez, A. Martín, S. Garzía-Granada, M. A. Llorca-Baragaño *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1314–1324, – [58b] J. Barluenga, L. A. López, S. Martínez, M. Tomás, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 4967–4975.
- [59] M. L. Waters, M. E. Bos, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6403–6413.
- [60] Für die neueste Übersicht siehe: J. W. Herndon, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1257–1280.
- [61] K. H. Dötz, R. Dietz, D. Kappenstein, D. Neugebauer, V. Schubert, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3682–3690.
- [62] M. E. Boss, W. D. Wulff, R. A. Meller, S. Chamberlin, T. A. Brandvold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9293–9319.
- [63] M. Duetsch, R. Lackmann, F. Stein, A. de Meijere, *Synlett* **1991**, 324–326.
- [64] B. L. Flynn, F. J. Funke, C. C. Silveira, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 1007–1010.
- [65] M. Duetsch, S. Vidoni, F. Stein, F. Funke, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1679–1680.
- [66] B. L. Flynn, C. C. Silveira, A. de Meijere *Synlett* **1995**, 1007–1010.
- [67] B. L. Flynn, F. F. Funke, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11141–11148.
- [68] H. Schirmer, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1999**.
- [69] Für eine Übersicht über "Metallaheptatriene" siehe R. Aumann, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2545–2561.
- [70] Siehe R. Aumann, I. Göttker-Schetmann, R. Fröhlich, O. Meyer, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2545–2561 und dort zit. Lit.
- [71] J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaria, C. Brillet, S. Garzía-Granada, A. Piñera-Nicolás, J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4516–4517.
- [72] C. A. Challner, W. D. Wulff, B. A. Anderson, S. Chamberlin, K. L. Faron, O. K. Kim, C. K. Murray, Y-C. Xu, D. C. Yang, S. D. Darling, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1359–1376.
- [73] M. Hoffmann, M. Buchert, H-U. Reißig, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 281–283.
- [74] [74a] M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, L. Keller, T. Sato, E. J. Spiess, W. Wulff, A. Zask, *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 5803–5812. – [74b] W. D. Wulff, *Advances in Metal-Organic Chemistry*, **1989**, *1*, 209–393.
- [75] V. P. Liptak, W. D. Wulff, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 10229–10247.
- [76] W. D. Wulff, J. Su, P-C. Tang, Y-C. Xu, *Synthesis* **1999**, *3*, 410–414.
- [77] [77a] J. Bao, V. Dragisich, S. Wangelowsky, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9873–9875, – [77b] J. Bao, W. D. Wulff, V. Dragisich, S. Wangelowsky, R. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7616–7630.

- [78] C. K. Murray, D. C. Yang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5660–5662.
- [79] J. F. Quinn, M. E. Bos, W. D. Wulff, *Org. Lett.* **1999**, 161–164.
- [80] ^[80a]B. Weyershausen, M. Nieger, K. H. Dötz, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4201–4210, –
^[80b]K. H. Dötz, C. Jäkel, W. Haase, M. Klumpe OMCOS, **2002**.
- [81] Für die erste beobachtete 1,4-Addition des Amins siehe Lit. St. 42 und für Temperaturabhängigkeit siehe ^[81]E. O. Fischer, F. R. Krissel, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 57–64.
- [82] M. Duetsch, F. Stein, R. Lackmann, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2051–2065.
- [83] E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine, H. Fischer *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 164–172.
- [84] E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Koler, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 683–684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 623–624.
- [85] L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 140–145.
- [86] Y. T. Wu, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [87] E. O. Fischer, A. Maasböl *Organomet. Chem.* **1969**, *12*, P15.
- [88] R. Auman, H. Heinen, M. Dartmann, B. Krebs, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2343–2347.
- [89] M. Duetsch, F. Stein, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *37*, 5875–5878.
- [90] Es wurde gezeigt, dass 3-Arylcyclopropane in Reaktionen mit Hexacarbonylchrom-Komplexen ähnliche Produkte wie die Dötz-Reaktion ergeben können. Dies wurde durch Einfügen von Metallkomplexen in Cyclopropen-Doppelbindungen ermöglicht. Dafür siehe: M. F. Sammelhack, S. Ho, D. Cohen, M. Steigerwald, M. C. Lee, G. Lee, A. M. Gilbert, W. D. Wulff, R. Ball *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7108–7122; für die Erklärung der Bildung von zwei isomeren Cyclopentadienonen mit ausgetauschten kleinen und großen Substituenten siehe Lit. St. 68.
- [91] H. Schirmer, F. J. Funke, S. Müller, M. Noltemeyer, B. L. Flynn and A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2025–2031.
- [92] F. Huet, L. Lechevallier, M. Pellet, J. M. Conia, *Synthesis* **1978**, 63–65.
- [93] J. L. Luche, C. Allavena, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *42*, 5369–5372.
- [94] Für Thermische Cyclisierung siehe ^[95a]R. Bloch, P. le Perchee, F. Rouessac, J.-M. Conia, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5971–5989; für reduktive Cyclisierung siehe ^[95b]G. Stork, S. Malhotra, H. Thompson, M. Uchibayashi *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1148–1149. ^[95c]G. Stork, R. K. Boeckmann, D. F. Taber, W. C. Still, J. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7107–7109.
- [95] E. Piers, V. Karunarante, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, 959–960.
- [96] Für Übersicht siehe ^[96a]R. E. Galwey, *Synthesis* **1976**, 777–794; ^[99b]M. E. Jung *Tetrahedron* **1976**, *32*, 3–31.
- [97] L. A. Paquette, R. A. Galembo, J.-C. Caille, R. S. Valpey *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 686–695.
- [98] T. Anke, J. Heim, F. Knoch, U. Mocek, B. Steffan, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1985**, *24*, 714–716; *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 709–711.

- [99] Für die Isolierung siehe ^[99a]A. Matuso, S. Sato, M. Nakayama, S. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *24*, 3681–3684. Für die Charakterisierung siehe ^[99b]A. Matuso, S. Sato, M. Nakayama, S. Hayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **1979**, 2652–2656.
- [100] ^[100a]C. Johnstone, W. J. Kerr, U. Lange, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 457; – ^[100b]J. G. Donkervoort, A. R. Gordon, C. Johnstone, W. J. Kerr, U. Lange, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7391–7420.
- [101] A. R. Gordon, C. Johnstone, W. J. Kerr, *Synlett* **1995**, 1083–1084.
- [102] W. Hartwig, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2609–2645.
- [103] ^[103a]J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2226–2227; – ^[103b]J.-L. Luche, L. Rodrigues-Hahn, P. Grabbe, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 601–602.
- [104] Wie bei der Anwendung dieser Methode bei der (+)-Negamycin Synthese wurde die Reaktion bei –50 °C durchgeführt, siehe: J. J. Masters, L. S. Hegedusch *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4547–4554.
- [105] ^[105a]D. H. R. Barton, W. B. Monterwell, A. Stange, *Synthesis* **1981**, 743–745; – ^[105b]D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1975**, 1574–1585.
- [106] H. R. Nice, *Organic Reactions* **1962**, *12*, 57100.
- [107] K. Harano, N. Ohizumi, T. Hisano, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *35*, 4203–4206.
- [108] A. W. M. Lee, W. H. Chan, H. C. Wong, M. S. Wong, *Synthetic Commun.* **1989**, *19*, 547–552.
- [109] L. E. Khoo, H. H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *18*, 4351–4354.
- [110] Mündliche Mitteilung von Prof. Max Malacria.
- [111] ^[111a]R. O. Hutchins, C. A. Milewski, B. E. Maryanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *93*, 3662–3668; – ^[111b]R. O. Hutchins, M. Kacher, L. Rua, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 923–926; – ^[111c]G. W. Kabalka, D. T. C. Yang, J. D. Becker, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 574–576.
- [112] A. E. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5337–5343.
- [113] ^[113a]A. G. Meyers, B. Zheng, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4841–4844; – ^[113b]A. G. Meyers, B. Zheng, *J. Org. Chem.* **1997**, *52*, 7507.
- [114] G. W. Gribble, R. M. Leese *Synthesis* **1977**, 173–176.
- [115] E. Winterfeldt, *Chem. Rew.* **1993**, *93*, 827–843.
- [116] B. Lj. Milić, *Terpene Universität Novi Sad* **1997**, siehe auch Lit. St. 4.
- [117] J. N. Marx, E. H. White, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 2117–2120.
- [118] M. P. Plovinka, A. A. Schal'ko, D. V. Korchagina, Y. V. Gatilov, V. V. Shcherbukin, V. A. Barkash, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2631–2632.
- [119] T. Mykaiyama, *Organic Reaction*, **1978**, *28*, 203–331.
- [120] A. Alexis, M. J. Chapdelaine, G. H. Posner, A. W. Runquist, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *44*, 4205–4208.
- [121] B. L. Flynn, ein Forschungsplan
- [122] Stefan Müller, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1998**.

- [123] L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5738.
- [124] G. Strok, A. Bizzolara, H. Landesmann, J. Szmuszkowicz, R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 207–222.
- [125] H. J. Davies, B. G. Main, *J. Chem. Soc., Org. Comm.* **1970**, 327–329.
- [126] T. Schono, N. Kise, T. Fujimoto, N. Tominaga, H. Morita, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7175–7187.
- [127] Die gleiche Propargylierungsmethode wurde an 2-Carbomethoxy-cyclopentanone angewendet: L. H. P. Teixeira, E. J. Barreiro, C. A. M. Farga, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 3241–3258.
- [128] K. Moughamir, B. Mezgueldi, A. Atmani, H. Mestdagh, C. Rolando, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 59–62.
- [129] W. J. Skott, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3033–3040.
- [130] E. J. Corey, S. Pyne, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2821–2824.
- [131] A. C. Jackson, B. E. Goldman, B. B. Sinder, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3988–3994.
- [132] S. Aseniyadis, D. V. Yashunsky, M. Munos Dorado, R. Brondi Alves, E. Toromanoff, L. Toupet, P. Potier, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4927–4930.
- [133] G. H. Posner, *Org. React.* **1972**, *19*, 1–113. – B. H. Lipchutz, *Org. React.* **1992**, *41*, 135–631.
- [134] J. R. Bull, E. S. Sickie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **2000**, 4476–4487.
- [135] L. Brandsma, *Preparativ Acetylenic Chemistry* Elsevier Science Publishers Amsterdam, **1988**.
- [136] T. Matsumoto, H. Shirahama, A. Ichihara, H. Shin, S. Kagawa, F. Sakan, S. Nishida, S. Matsumoto, K. Saito, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1140–1144.
- [137] H. Brockmann, H. Schodder, *Chem. Ber.*, **1941**, *74*, 73–78.
- [138] H. Meerwein, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.* **1965**, Bd. VI/3, 325–365.
- [139] C. A. Cornisch, S. Waren, *Tetrahedron. Lett.* **1983**, *27*, 2603–2606.
- [140] R. Auman, P. Hinterdig, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 611–620.
- [141] R. Lackmann, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1989**.
- [142] Rouessac, P. le Perche, J-L. Bouket, J-M. Conia, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **1967**, 3554–3559.
- [143] H. Becker, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1996**.

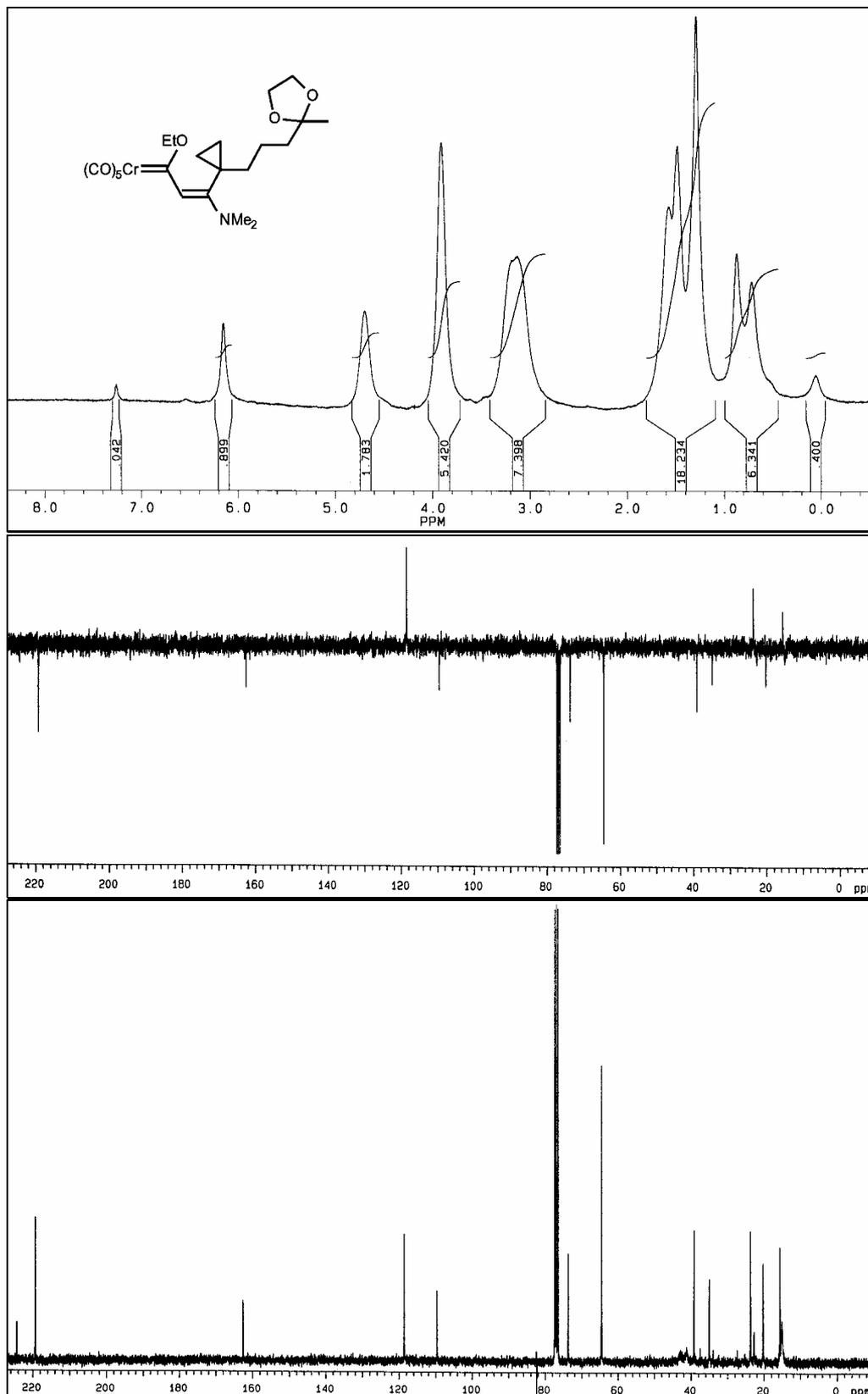
F Spektrenanhang

1	¹H- und ¹³C-NMR Spektren	155
1.1	Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-3-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)-butyl]-cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]-chrom (69e)	155
1.2	5-(5R/S)-Dimethylamino-5-{(1'S,3'R)-cis-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-3-ethoxy-1-methyl-1,3-cyclopentadiene (82c)	156
1.3	5-(5R/S)-Dimethylamino-5-{(1'S,3'R)-cis-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-3-ethoxy-2-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien (83d)	157
1.4	5-Dimethylamino-5-{1'-[3'''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1,2-dimethyl-1,3-cyclopentadien (98a)	158
1.5	3-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4,5-dimethyl-cyclopent-2-enon (102a)	159
1.6	4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-2,3-ethyl-cyclopent-2-enon (101b)	160
1.7	4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-3-propyl-cyclopent-2-enon (101c) und 4-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4-propyl-cyclopent-2-enon (102c)	161
1.8	9-Acetyl-8-isopropyl-dispiro[2.0.4.3]undeka-7-en-6-on (105b)	162
1.9	4-Ethyl-6,7-dimethylspiro {cyclopropan-1,11-(tricyclo[6.3.0.0 ^{1,5}]undeka-4,6-dien-3-on)} (103b)	163
1.10	6-(3'-Oxo-pentyl)-4,7-dimethylspiro {cyclopropan-1,11-(tricyclo[6.3.0.0 ^{1,5}]undeka-4,6-dien-3-on)} (103i)	164
1.11	4-acetyl-3,10-dimethylspiro {cyclopropan-1,14-(tetracyclo[6.3.0. ^{1,8} 0. ^{1,11} 0. ^{3,7}]tertadeca-7,9-dien)} (113i)	165
1.12	4-Dimethylamino-1-{1'-[3''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]cyclopropyl}-5-methyl-2-cyclopentenon (118b)	166
1.13	4-Dimethylamino-1-{1'-[3''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]cyclopropyl}-5-methyl-2-cyclopentenol (120b)	167
1.14	4-[4'-(2''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2''-yl)butenyl]-3-methyl-2-cyclopentenon (158)	168
1.15	4-[but-5'-ol-enyl]-3-methyl-2-cyclopentenon (159)	169
1.16	2-oxo-3,5,10-guajantrien-12-ol (129)	170
1.17	2-oxo-3,5-guajandien-10,12-diol (130)	171
1.18	4-Dimethylamino-3-(2'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon (187b)	172
1.19	4-Dimethylamino-3-(2'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon (193b)	173
1.20	5-Dimethylamino-1-(3'-oxo-cyclopentylmethyl)-3-ethoxy-5-methyl-1,3-cyclopentadien (204a*)	174
1.21	4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylmethylen)-4-methyl-2-cyclopentenon (214)	175
1.22	5-Dimethylamino-1-(3'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethylen)-3-ethoxy-5-cyclopropyl-2-cyclopenten (215b)	176
1.23	4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylpropyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (217b)	177

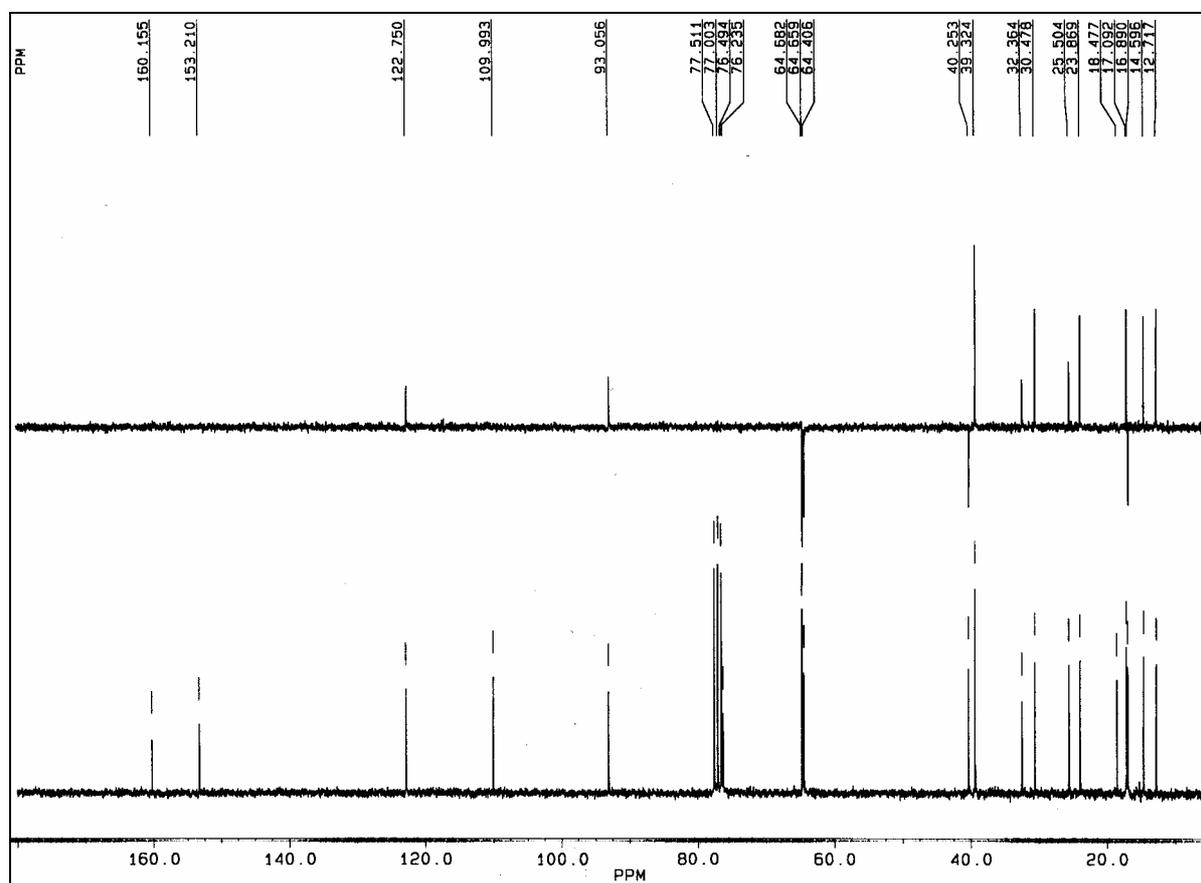
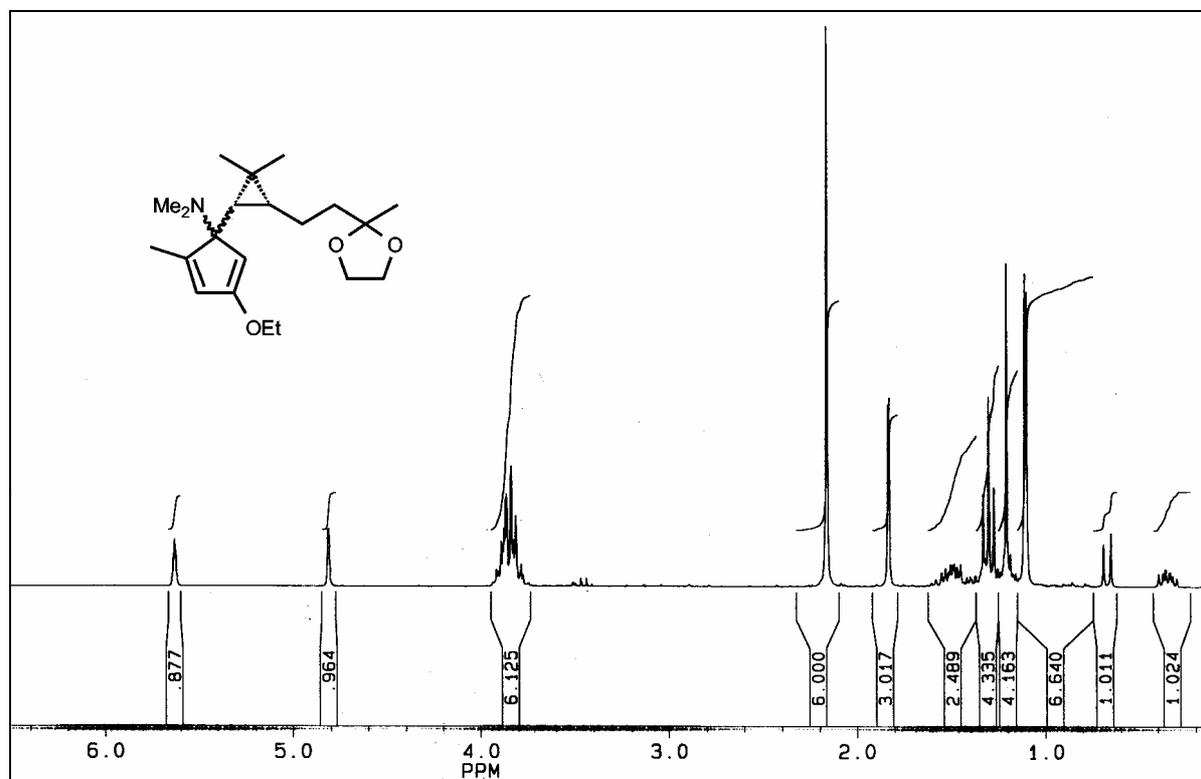
1.24	4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylpropyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (217c).....	178
1.25	1-cyclopropyl-tricyclo[5.3.0. ^{1,5} 1. ^{10,7}]dodek-4-en-3,7-dion (218a)	179
1.26	2,9-[1'-(4''-oxo-propyl)-cyclopropyl]-3,4,7,8-tetracyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien-5,10-dion (228)	180
1.27	4-Methoxy-4-cyclopropyl-2,3-dimethyl-cyclopentenone (223a)	181
2	2D-Spektren.....	182
2.1	1-cyclopropyl-tricyclo[5.3.0. ^{1,5} 1. ^{10,7}]dodek-4-en-3,7-dion (218a) (C-H-, H-H-COSY).....	182
2.2	4,7-Dimethylspiro {cyclopropan-1,11-tricyclo[6.3.0.0 ^{1,5}]undeca-4,6-dien-3-on} (103a) (C-H-, H-H-COSY)	183
2.3	4-Dimethylamino-3-(2'-hidroxy-2'-methyl-cyclopentylmethyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (197), (C-H-COSY).....	184

1 ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren

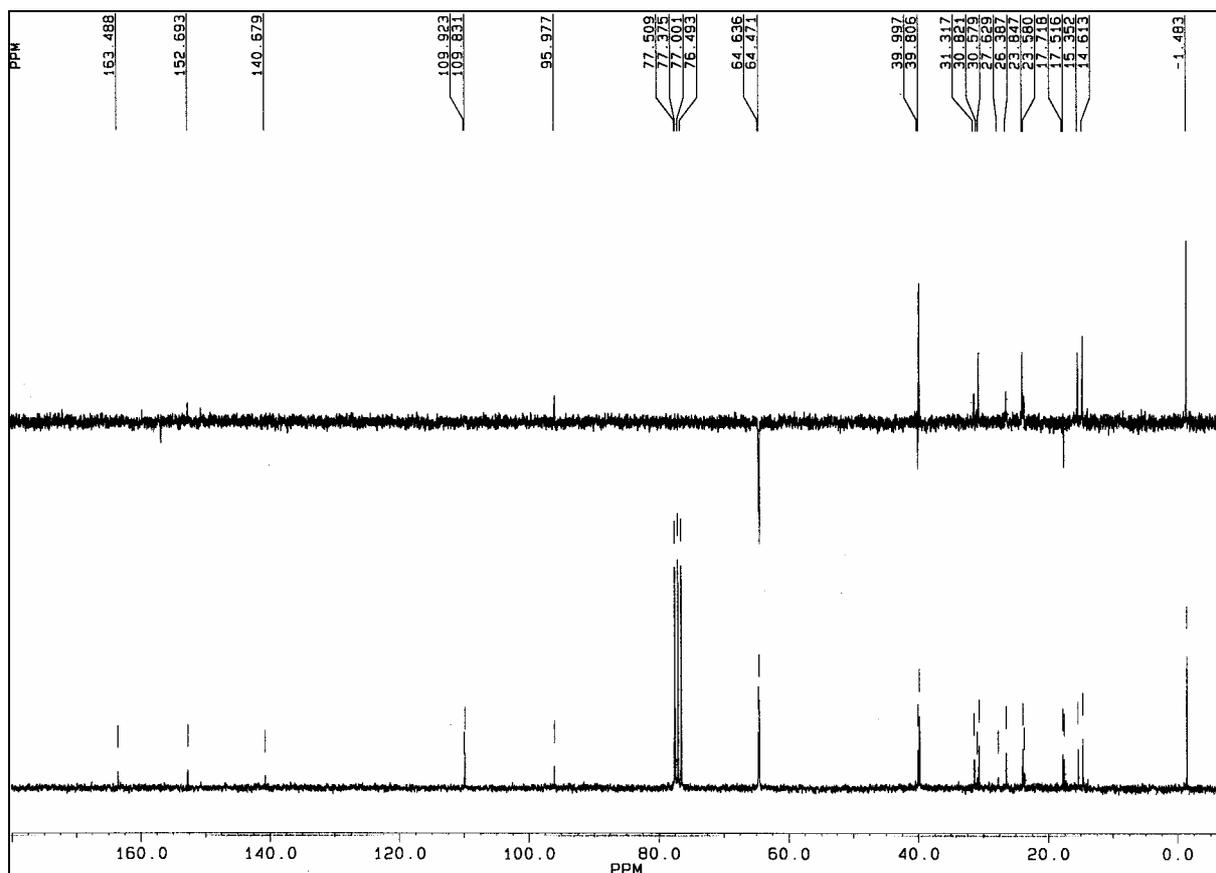
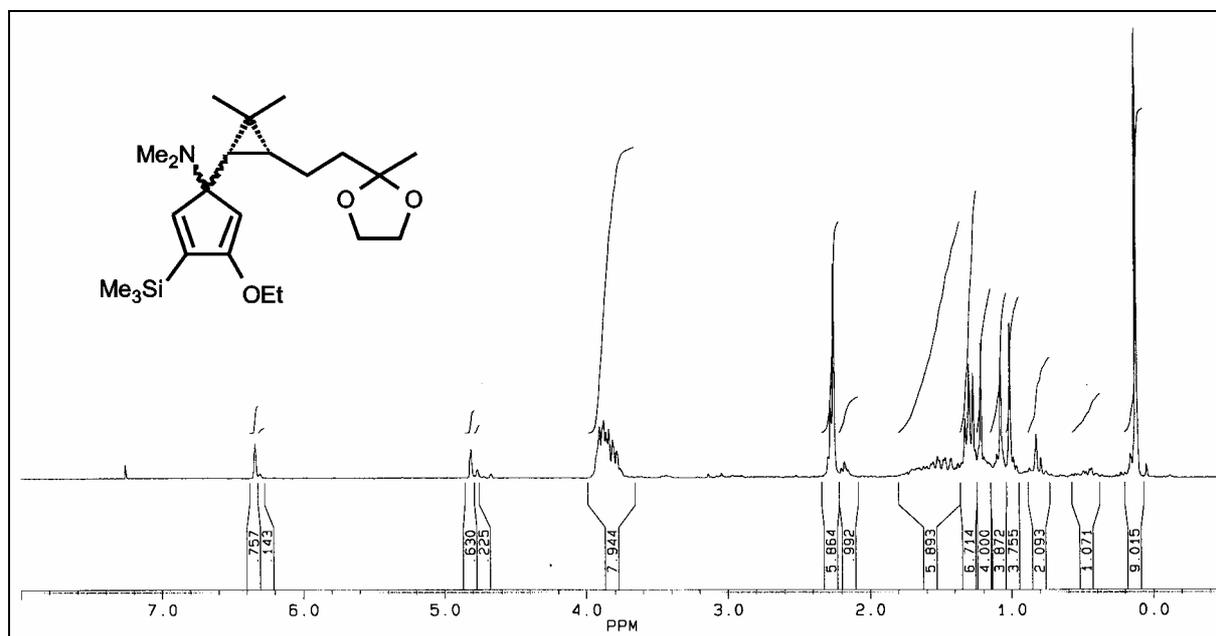
1.1 Pentacarbonyl[(2E)-3-dimethylamino-3-{1'-[3''-(2'''-methyl-[1'',3''']-dioxolan-2'''-yl)-butyl]-cyclopropyl}-1-ethoxy-2-propen-1-yliden]-chrom (69e)



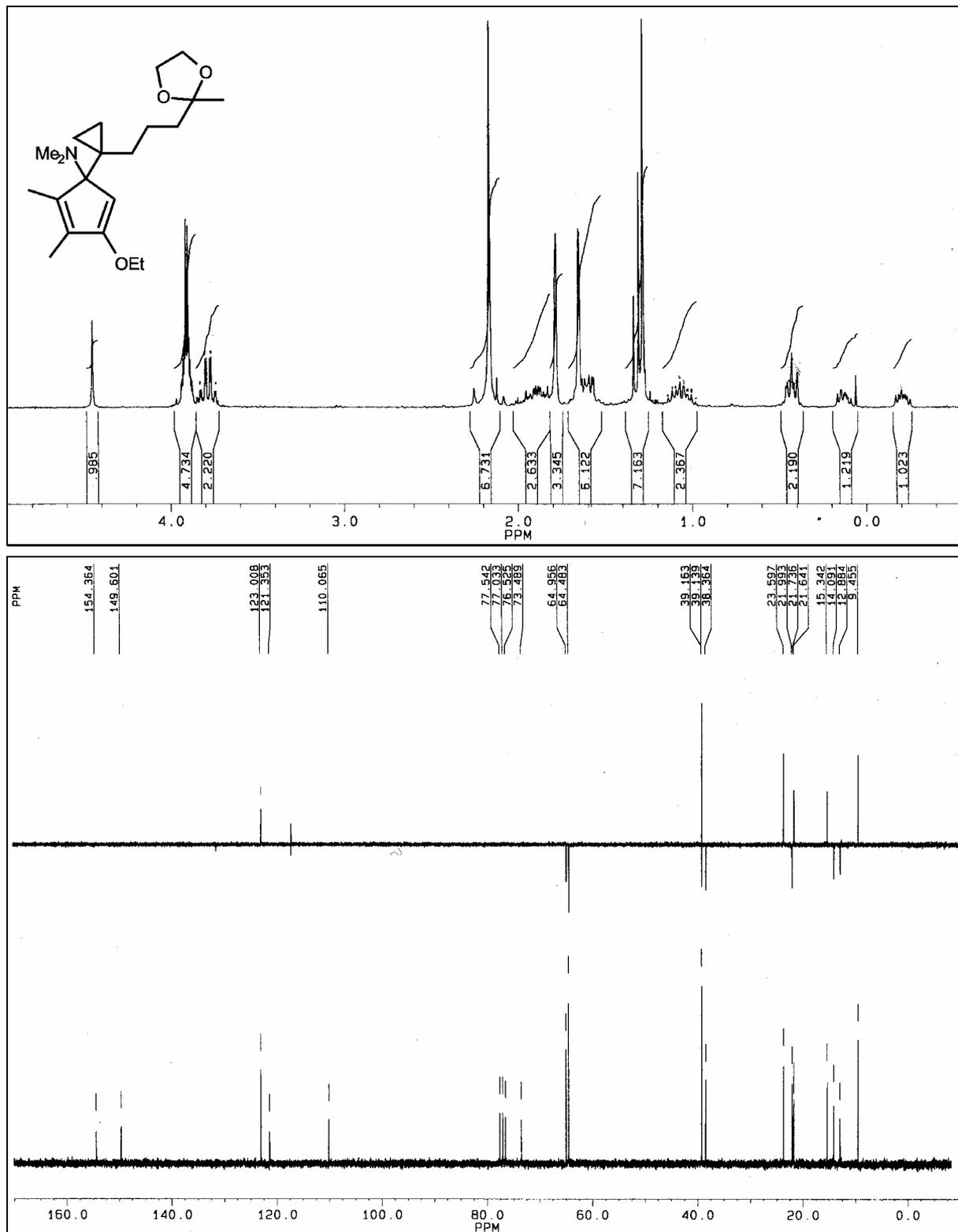
1.2 5-(5R/S)-Dimethylamino-5-((1'S,3'R)-cis-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl}-3-etoxy-1-methyl-1,3-cyclopentadiene (82c)



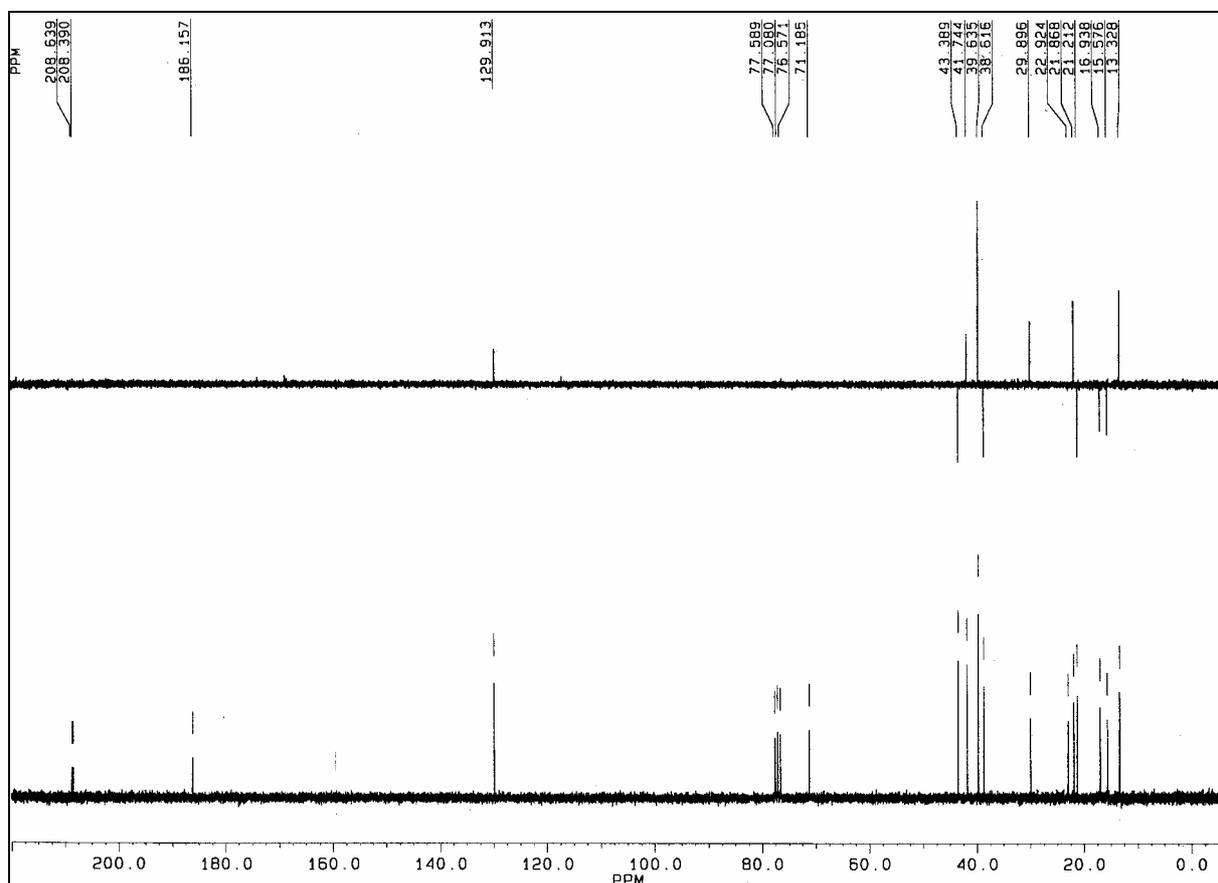
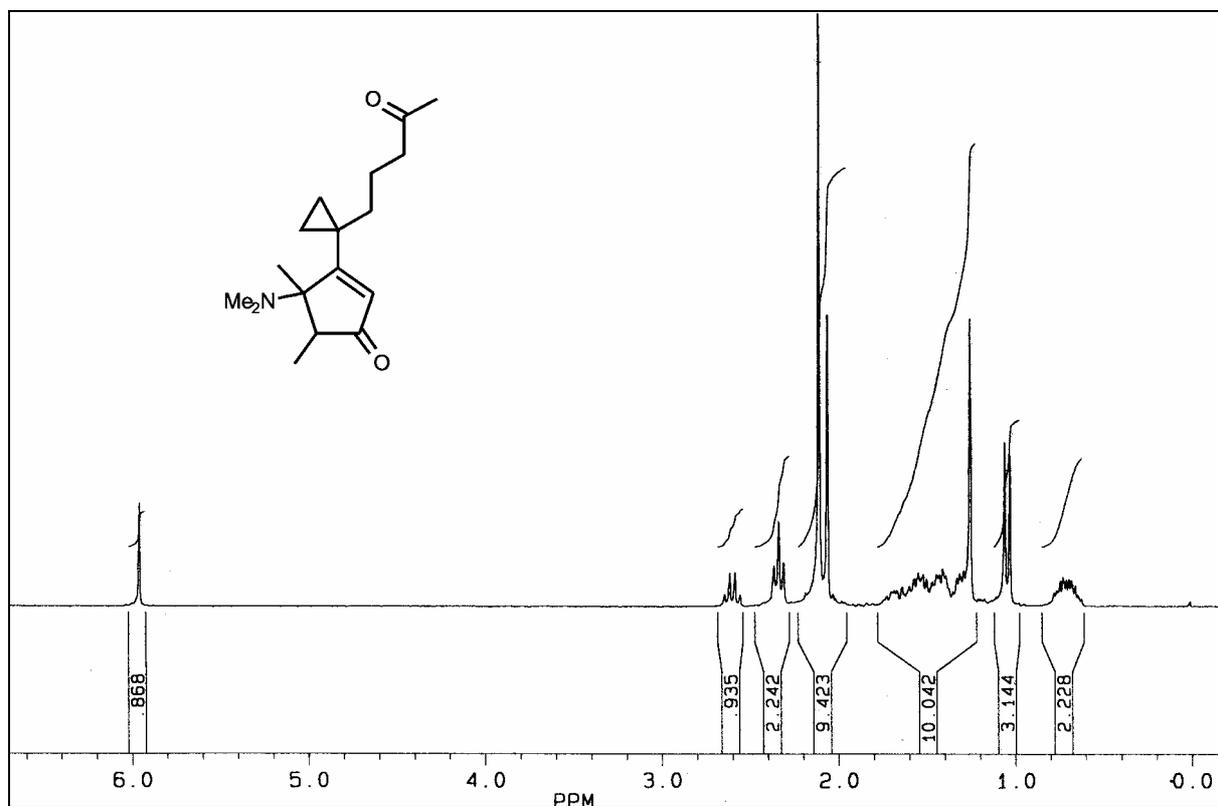
1.3 5-(5R/S)-Dimethylamino-5-[(1'S,3'R)-cis-2',2'-dimethyl-3'-[2''-(2'''-methyl[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)ethyl]cyclopropyl]-3-ethoxy-2-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien (83d)



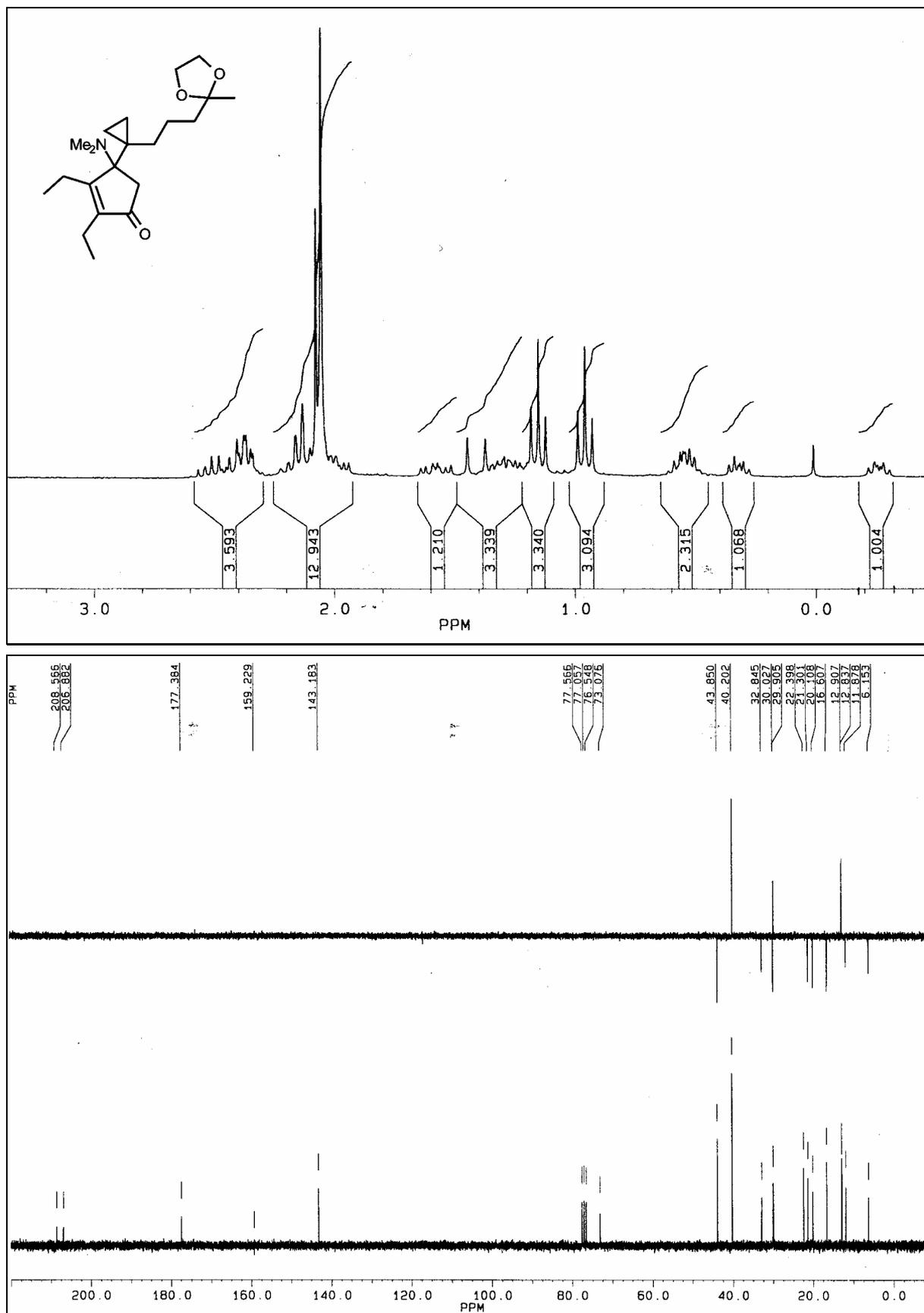
1.4 5-Dimethylamino-5-{1'-[3'''-(2'''-methyl-[1'',3'']-dioxolan-2'''-yl)propyl]-cyclopropyl}-3-ethoxy-1,2-dimethyl-1,3-cyclopentadien (98a)



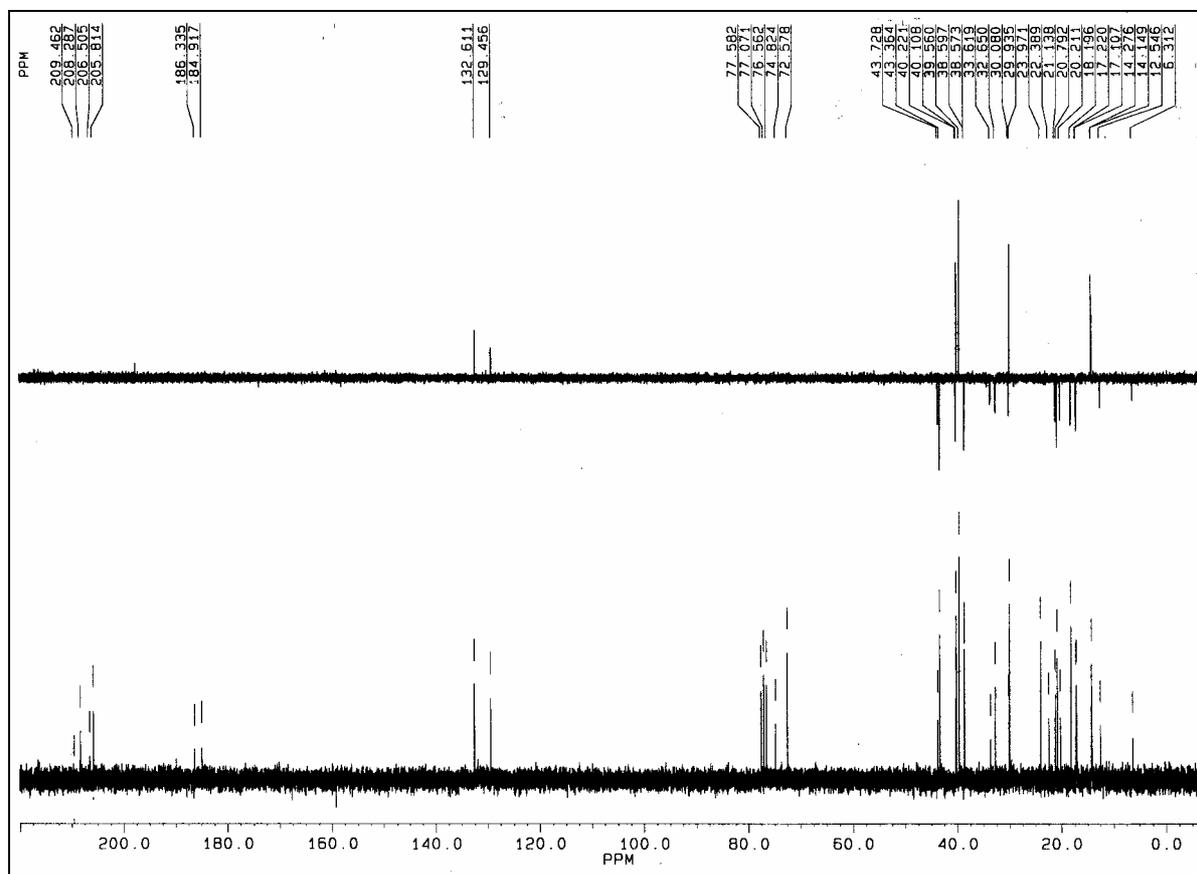
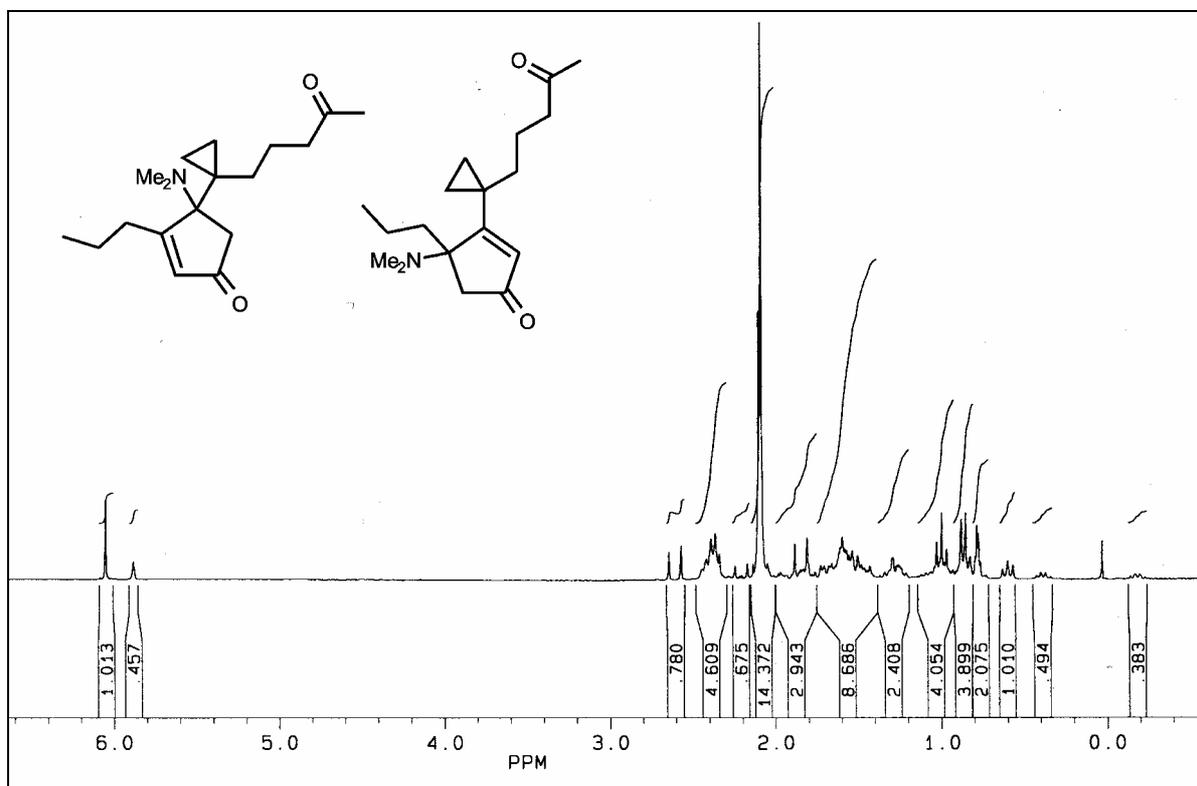
1.5 3-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4,5-dimethyl-cyclopent-2-enon (102a)



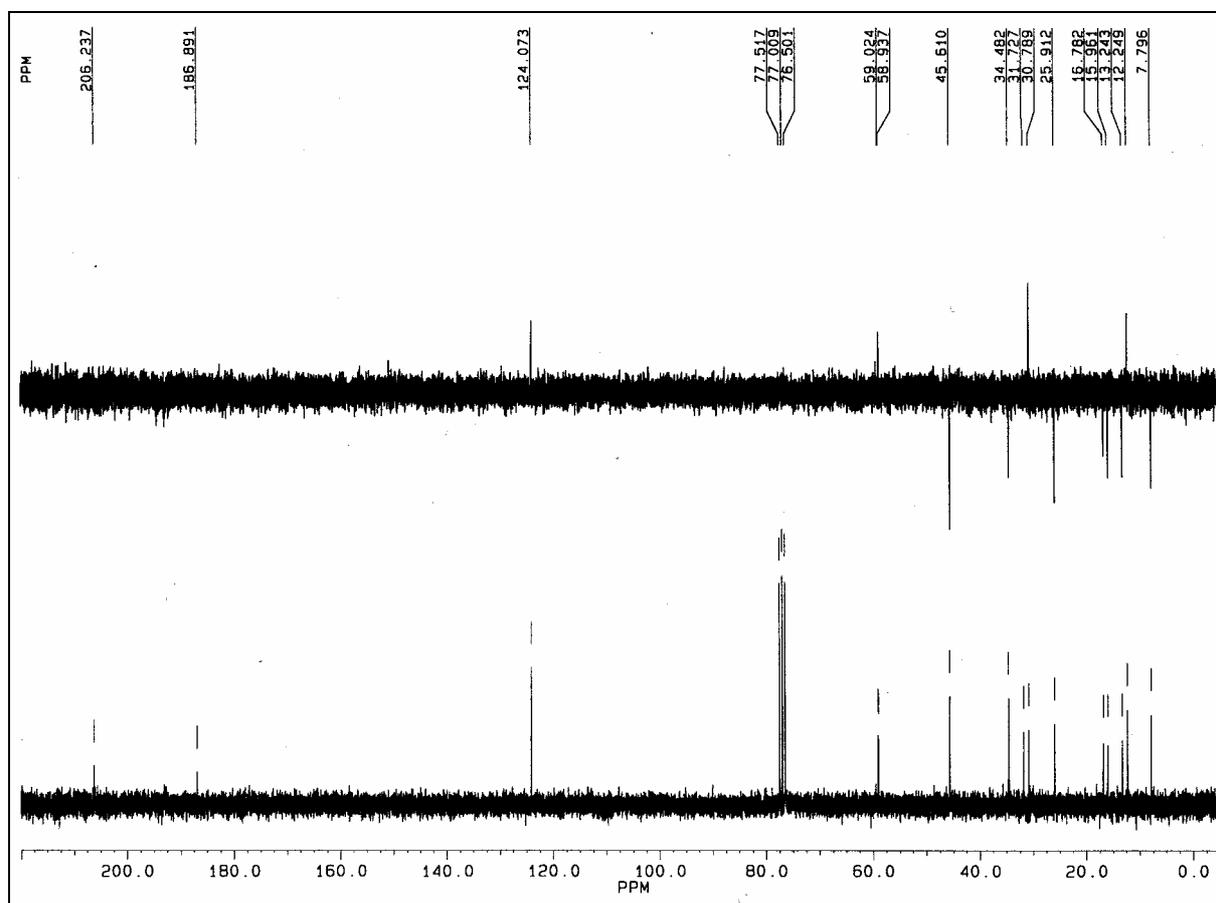
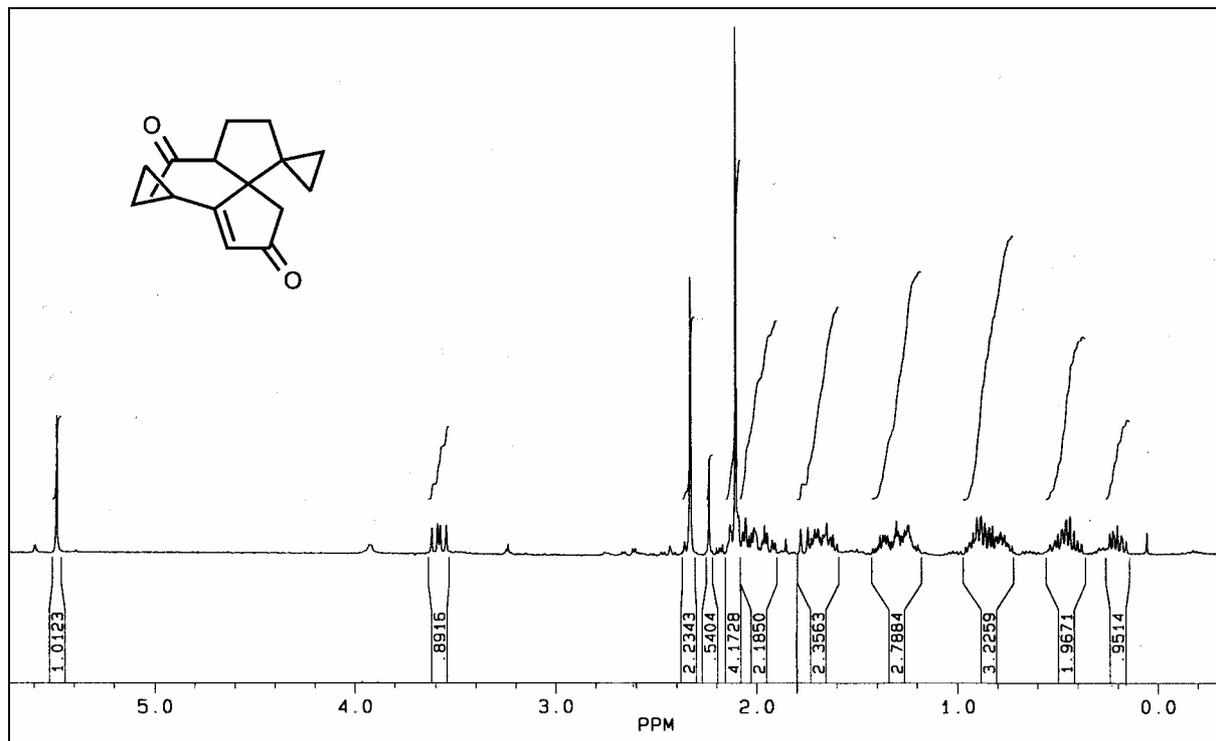
1.6 4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-2,3-ethyl-cyclopent-2-enon
(101b)



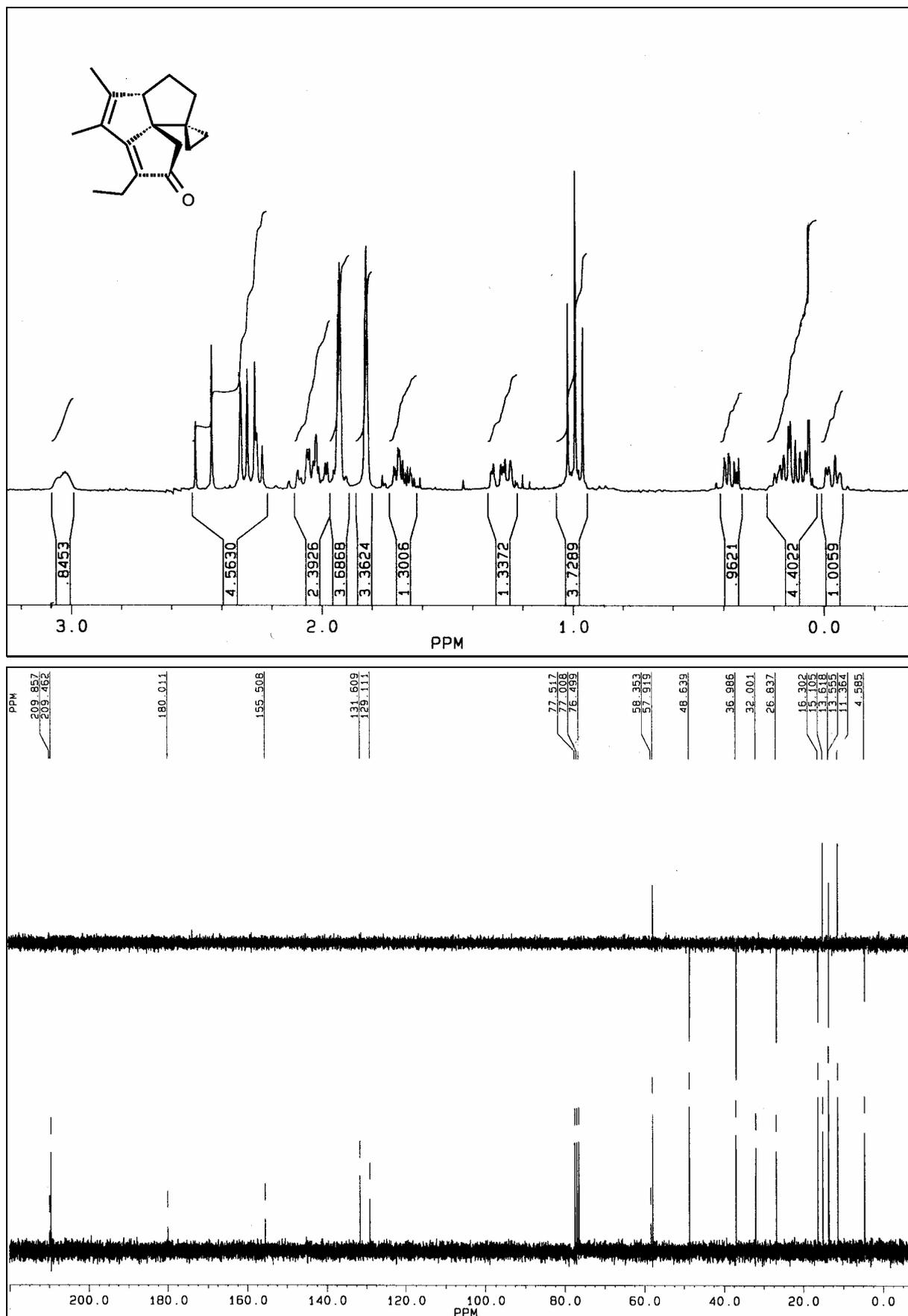
1.7 4-Dimethylamino-4-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-3-propyl-cyclopent-2-enon (101c) und 4-Dimethylamino-3-[1'-(4''-oxo-pentyl)-cyclopropyl]-4-propyl-cyclopent-2-enon (102c)



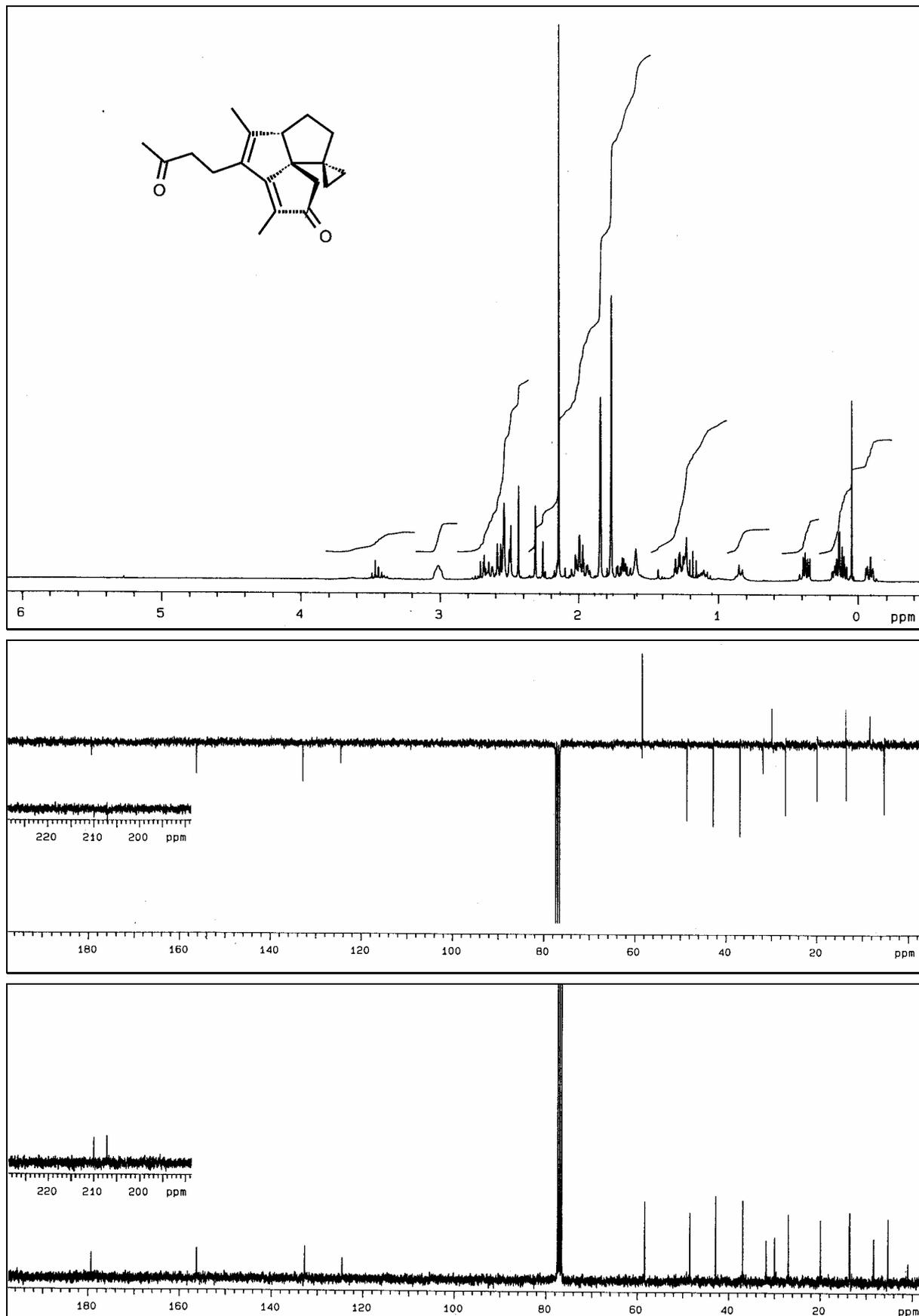
1.8 9-Acetyl-8-isopropyl-dispiro[2.0.4.3]undeka-7-en-6-on (105e)



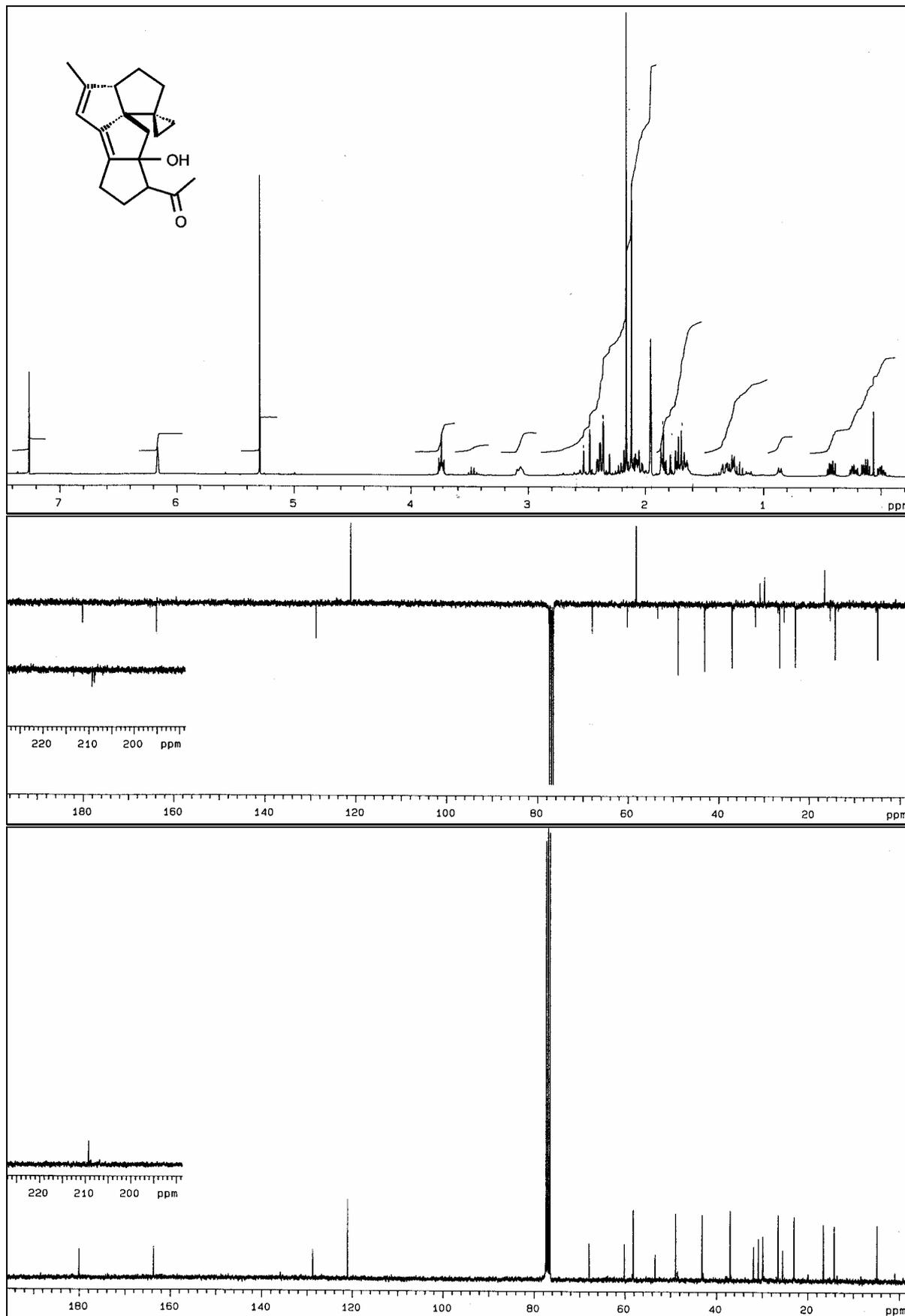
1.9 4-Ethyl-6,7-dimethylspiro{cyclopropan-1,11-(tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undeka-4,6-dien-3-on)} (103b)



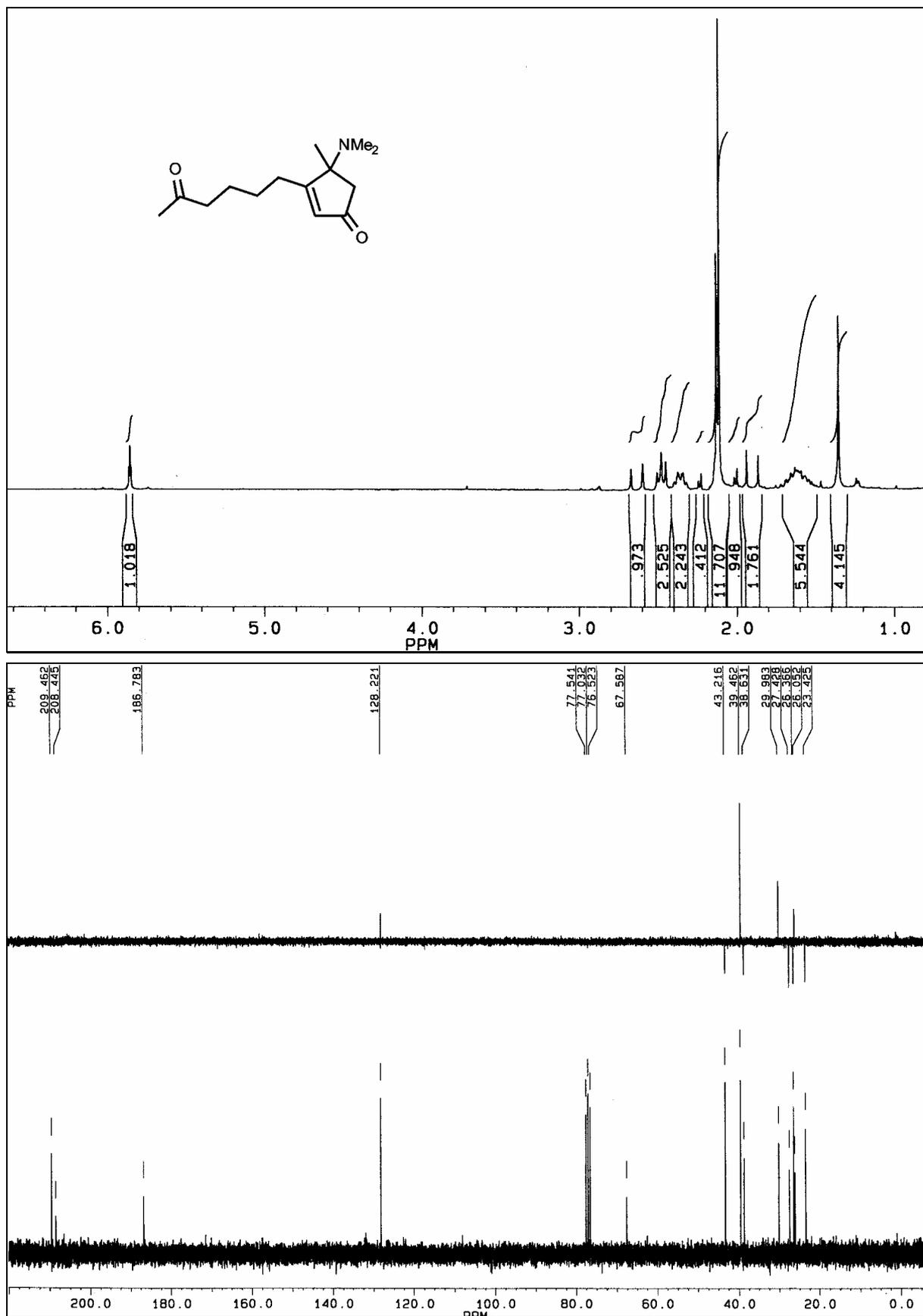
1.10 6-(3'-Oxo-pentyl)-4,7-dimethylspiro{cyclopropan-1,11-(tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undeca-4,6-dien-3-on)} (103i)



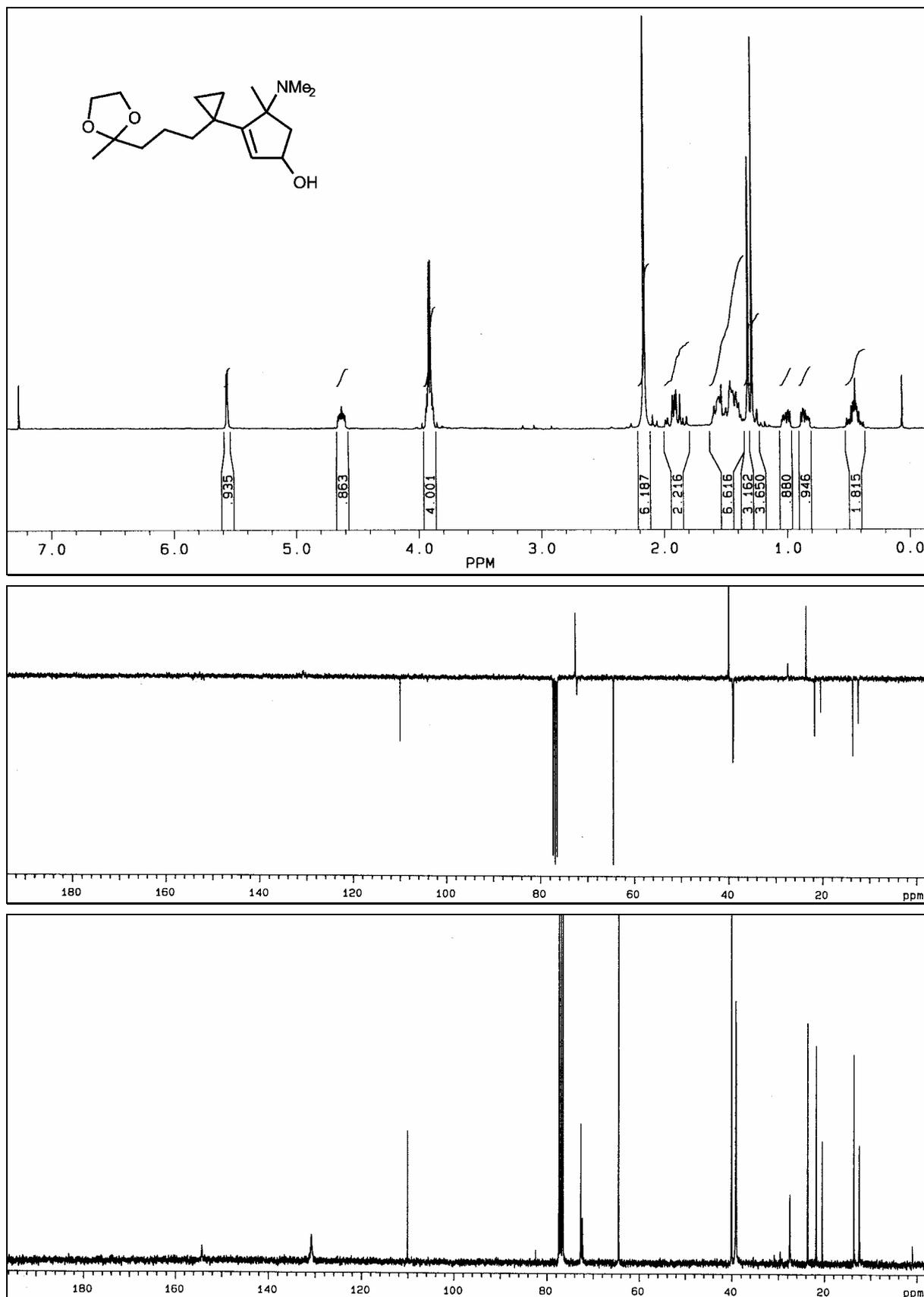
1.11 4-acetyl-3,10-dimethylspiro{cyclopropan-1,14-(tetracyclo[6.3.0.^{1,8}0.^{1,11}0.^{3,7}]tertadeca-7,9-dien)} (114i)



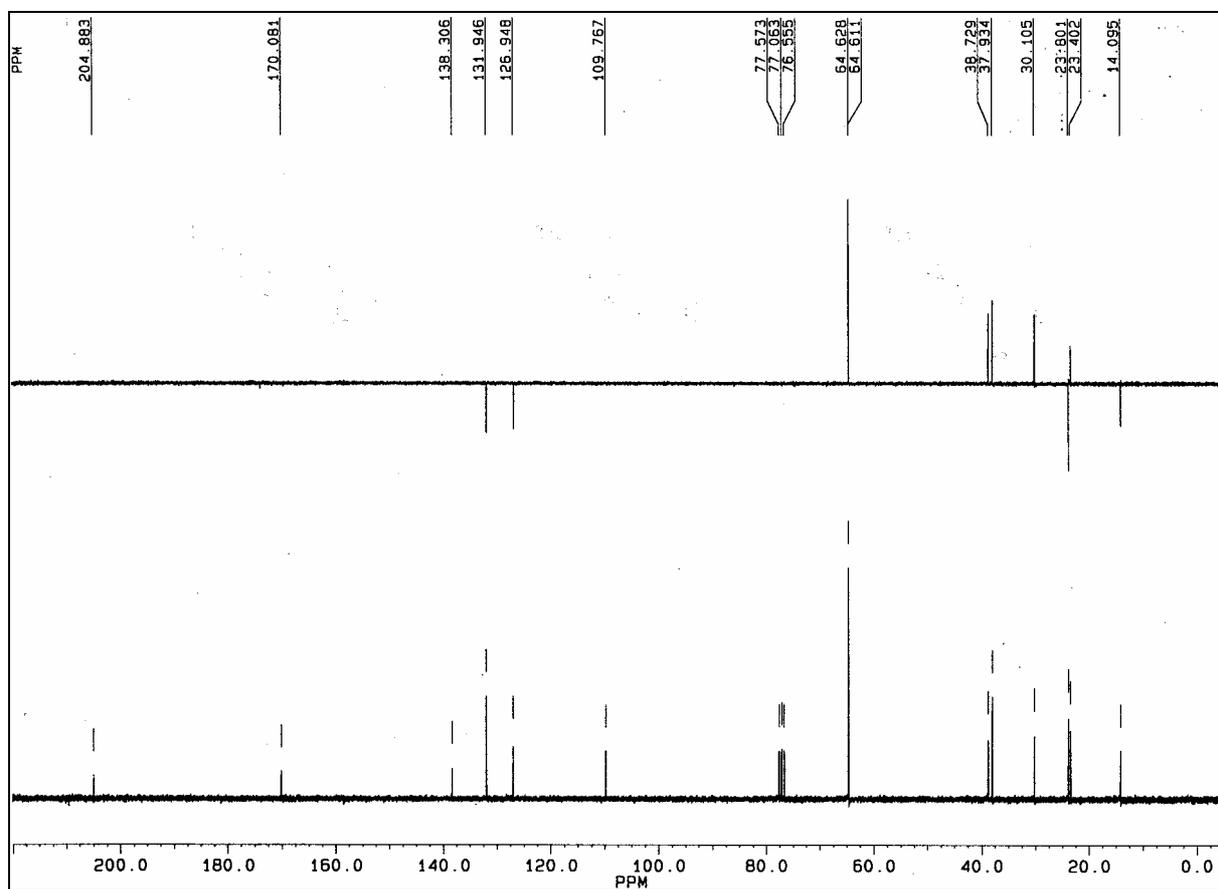
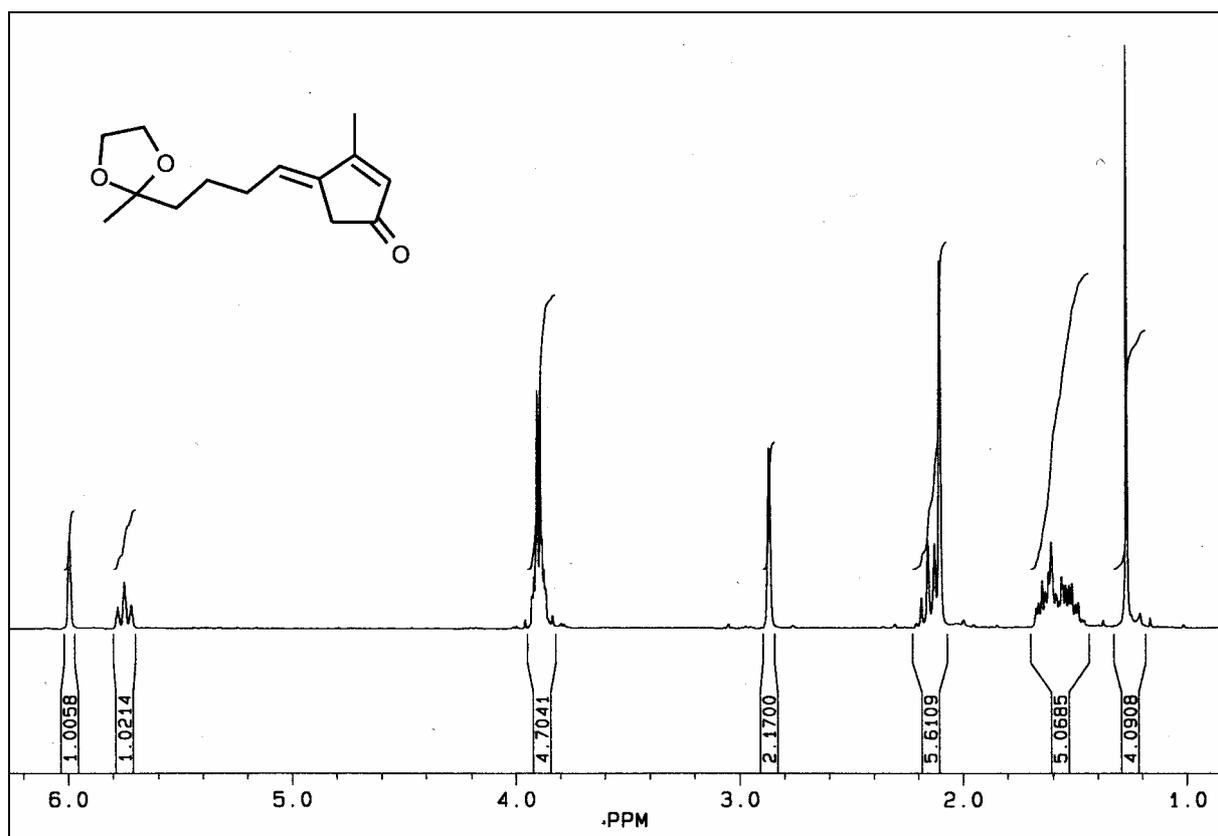
1.12 4-Dimethylamino-1- $\{1'-[3''-(2'''-methyl[1''',3''']dioxolan-2'''-yl)propyl]cyclopropyl\}$ -5-methyl-2-cyclopentenon (118c)



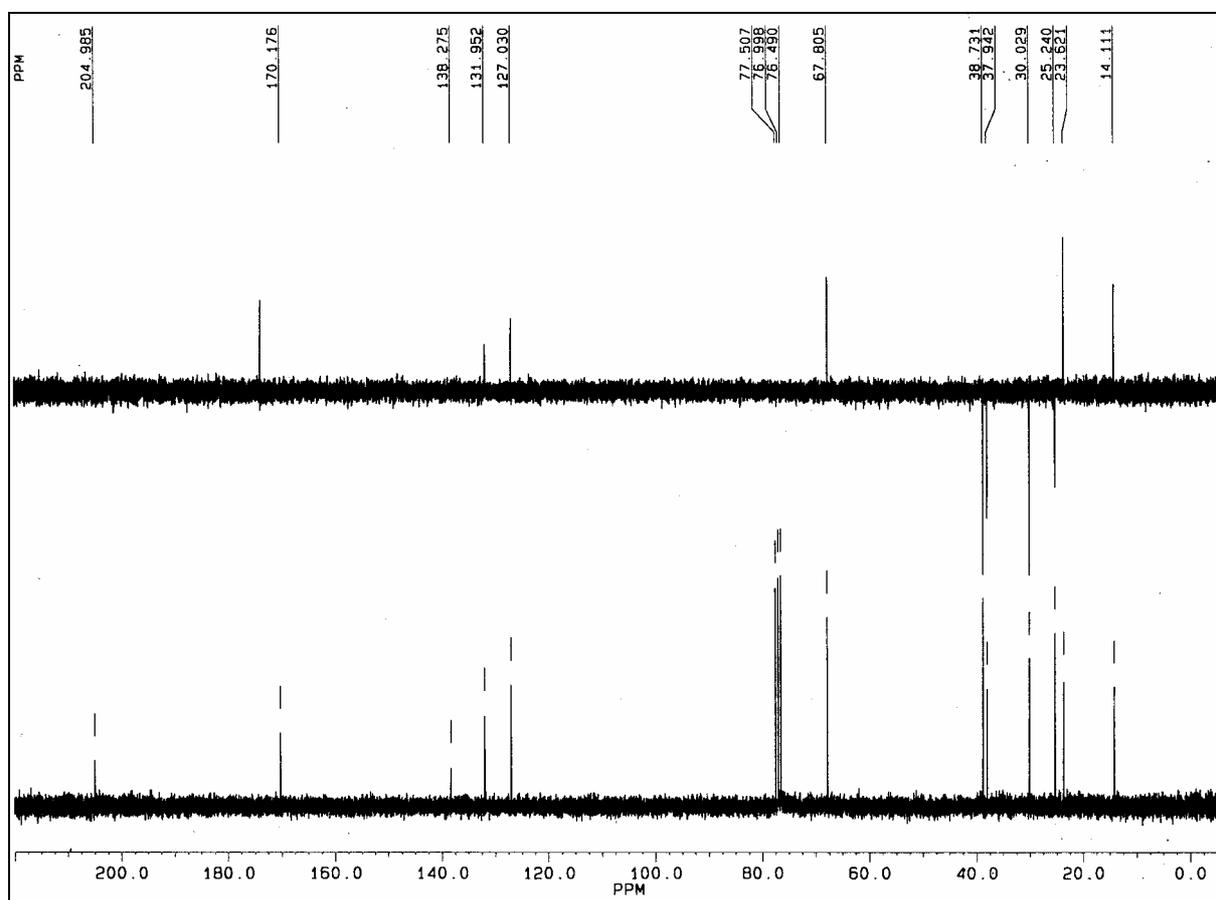
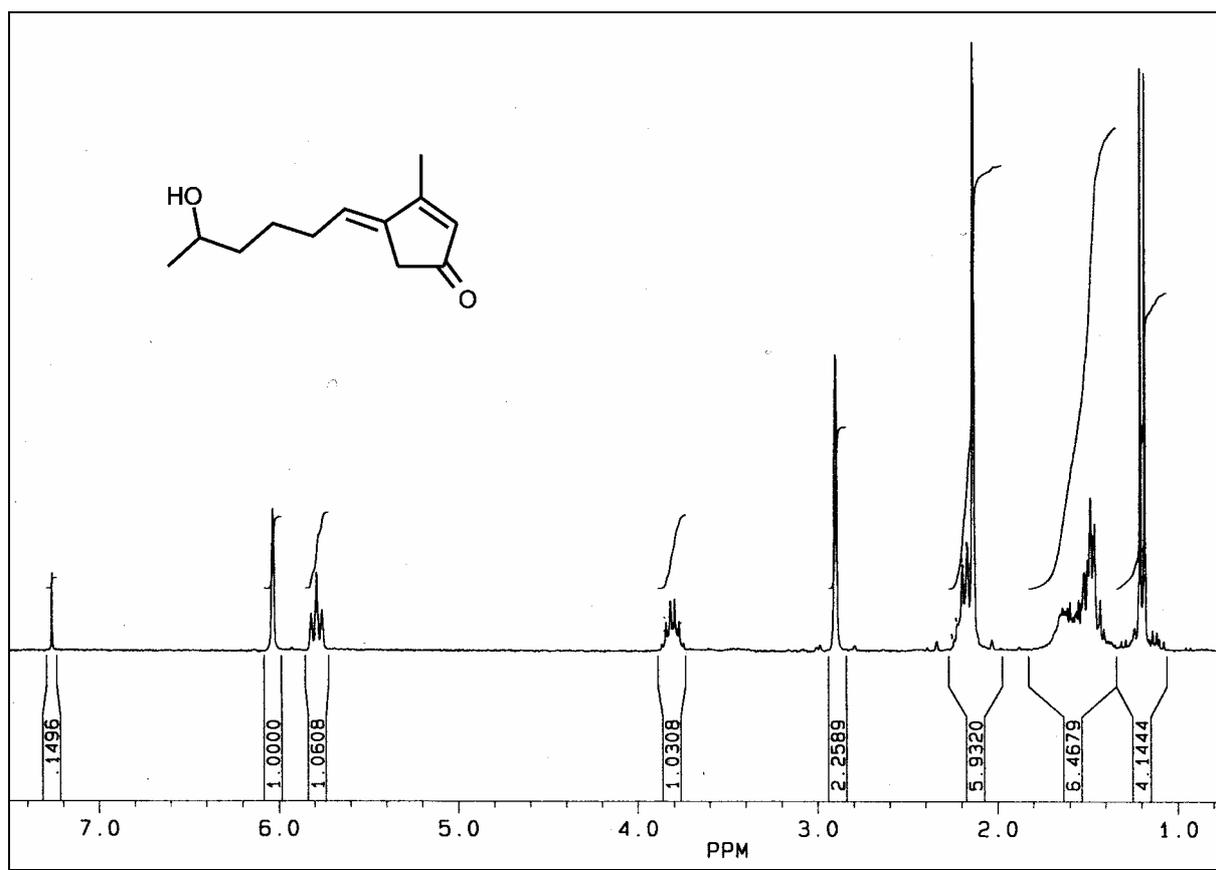
1.13 4-Dimethylamino-1-{1'-[3''-(2'''-methyl[1''',3''']dioxolan-2'''-yl)propyl]cyclopropyl}-5-methyl-2-cyclopentenol (120b)



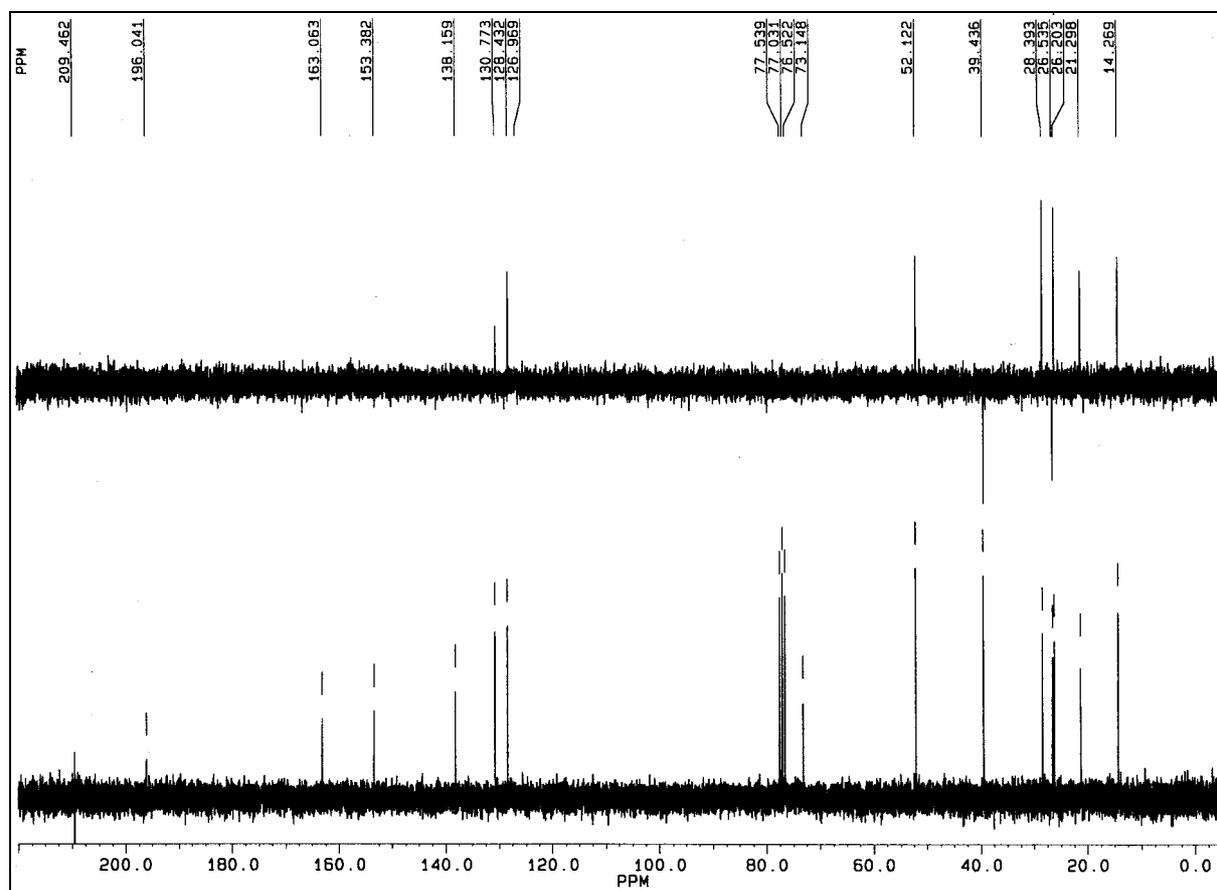
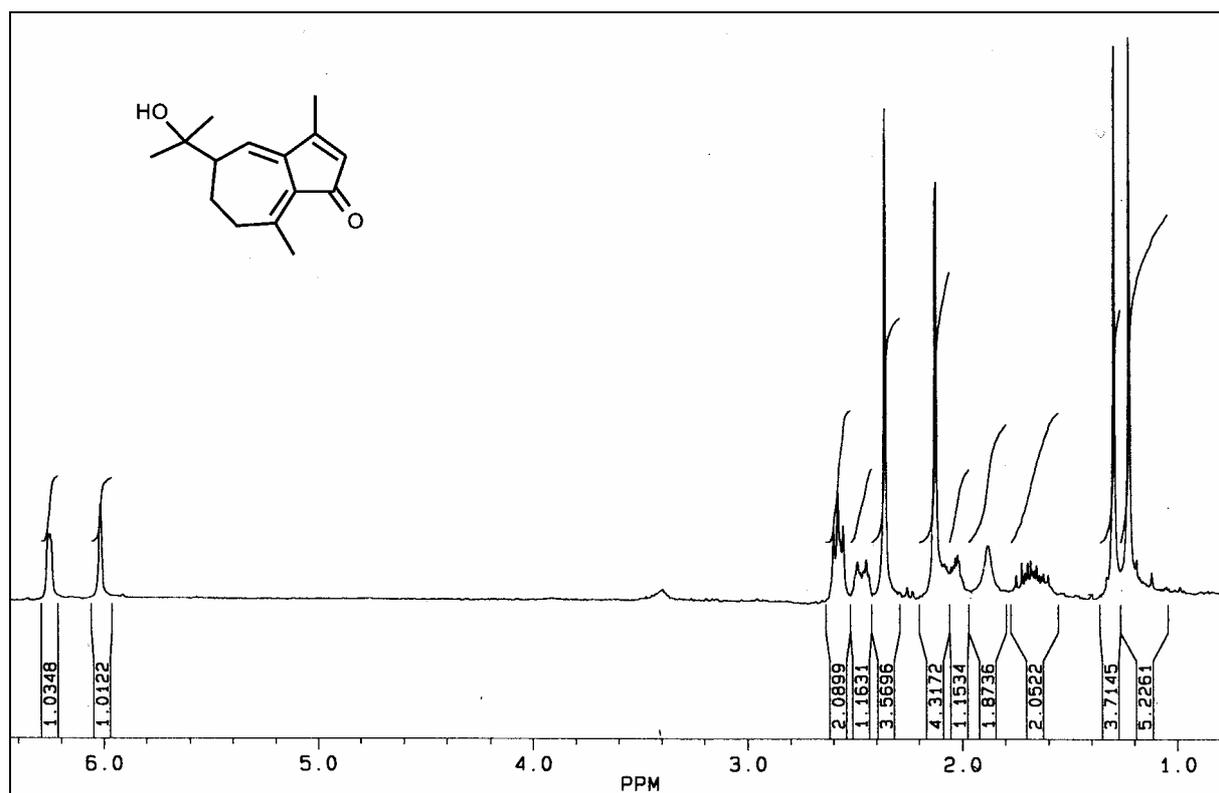
1.14 4-[4'-(2''-methyl[1'',3'']dioxolan-2''-yl)butenyl]-3-methyl-2-cyclopentenon (156)



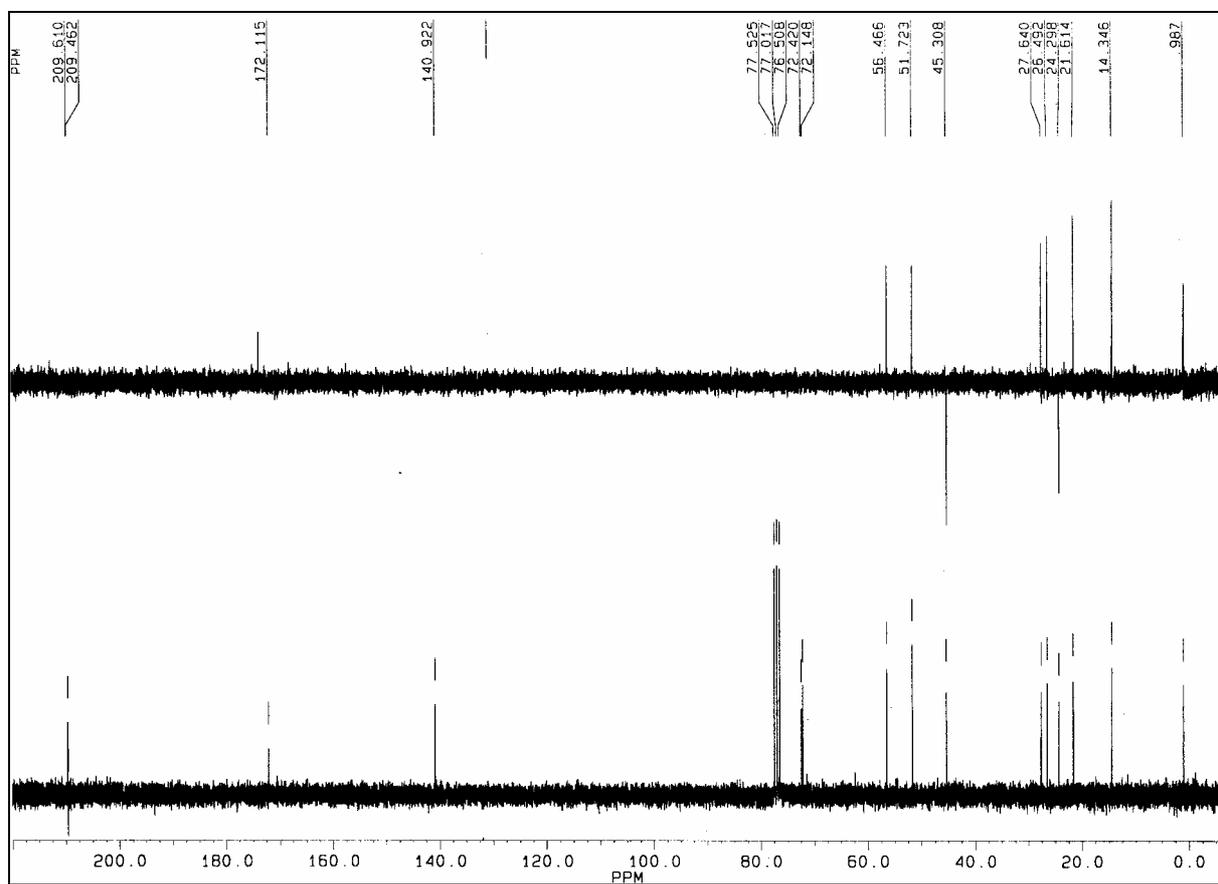
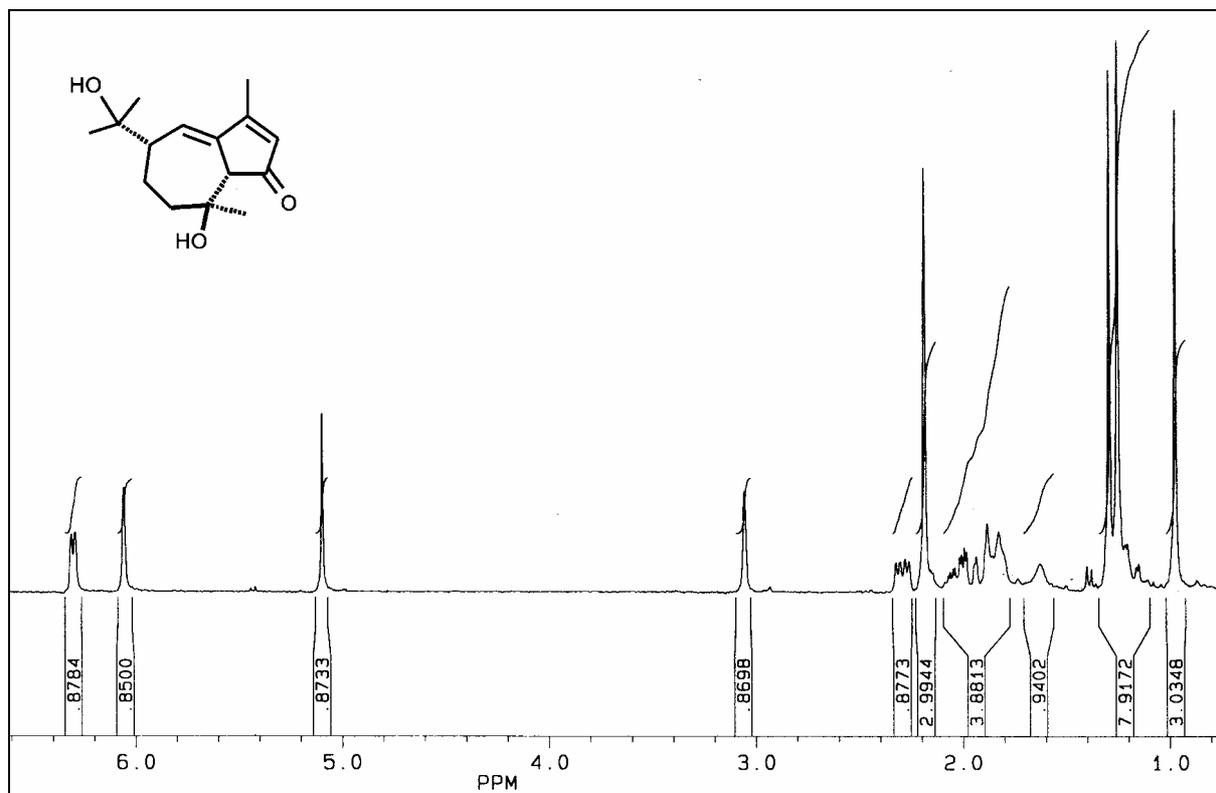
1.15 4-[but-5'-ol-enyl]-3-methyl-2-cyclopentenon (157)



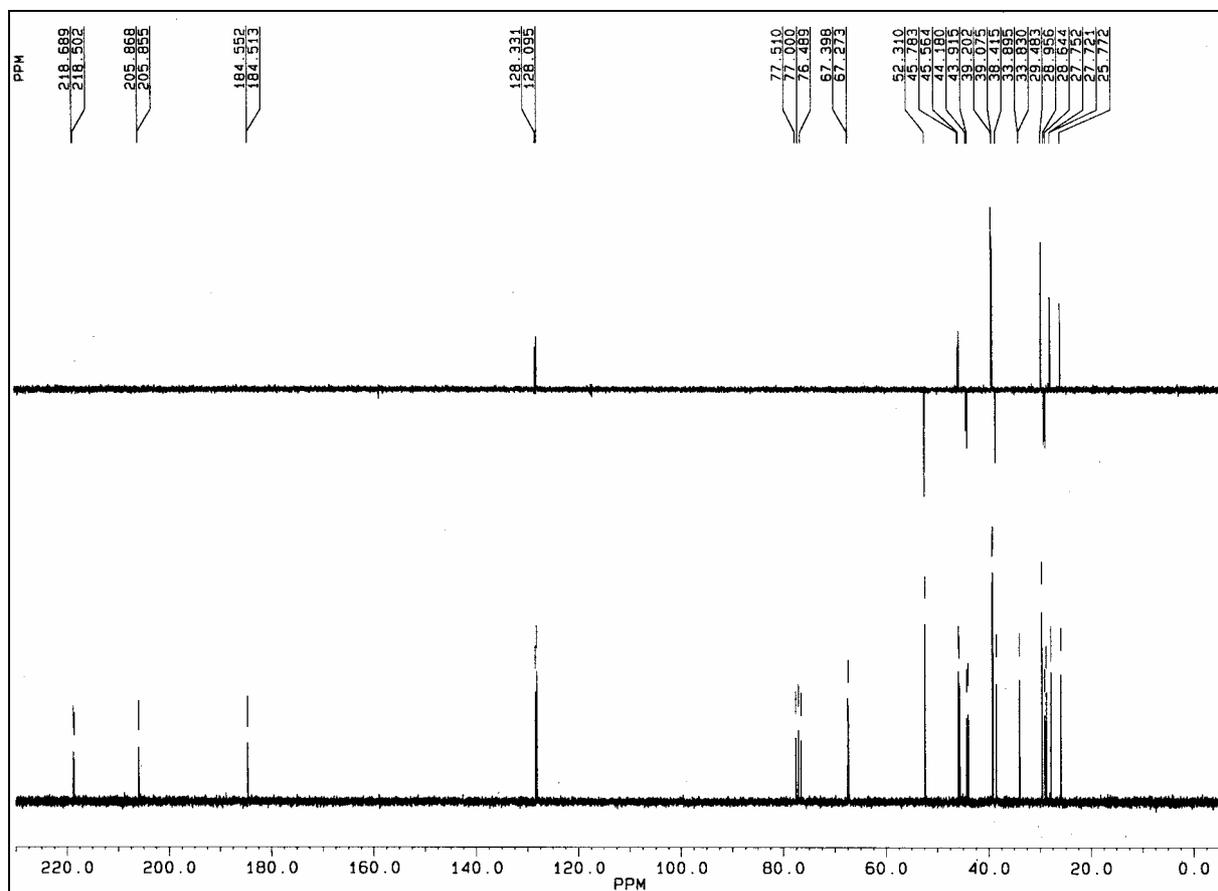
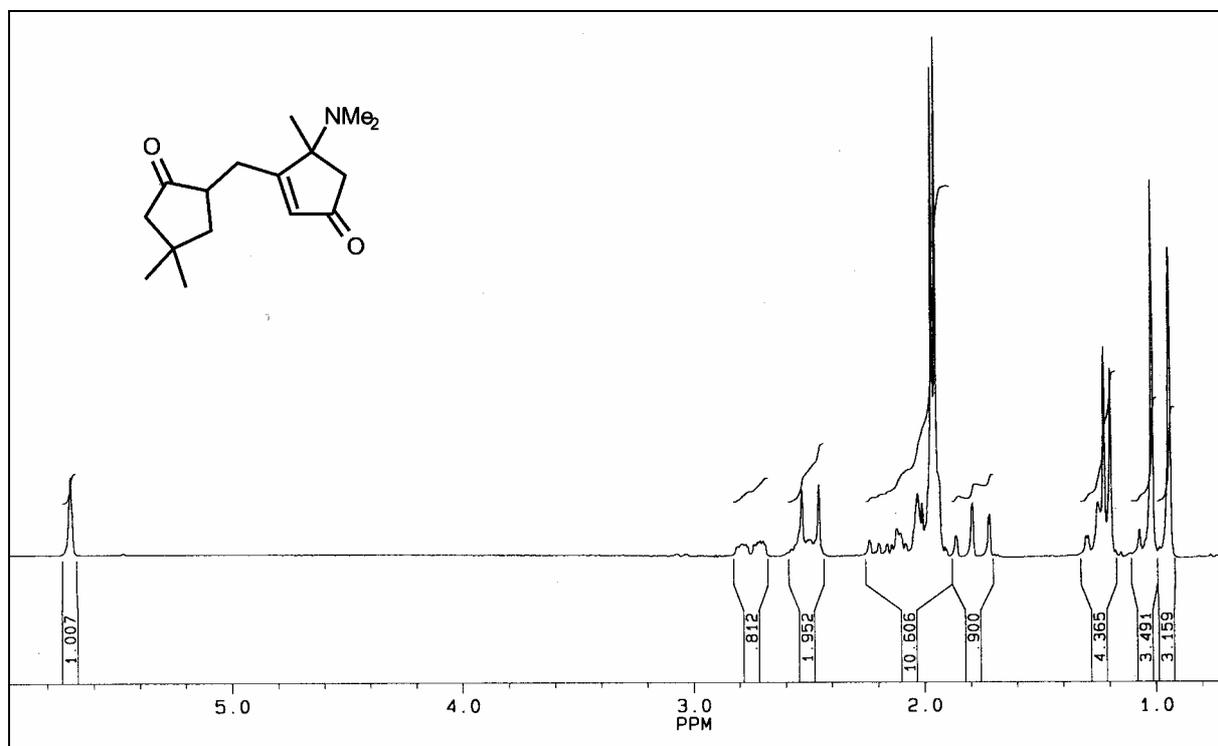
1.16 2-oxo-3,5,10-gujantrien-12-ol (129)



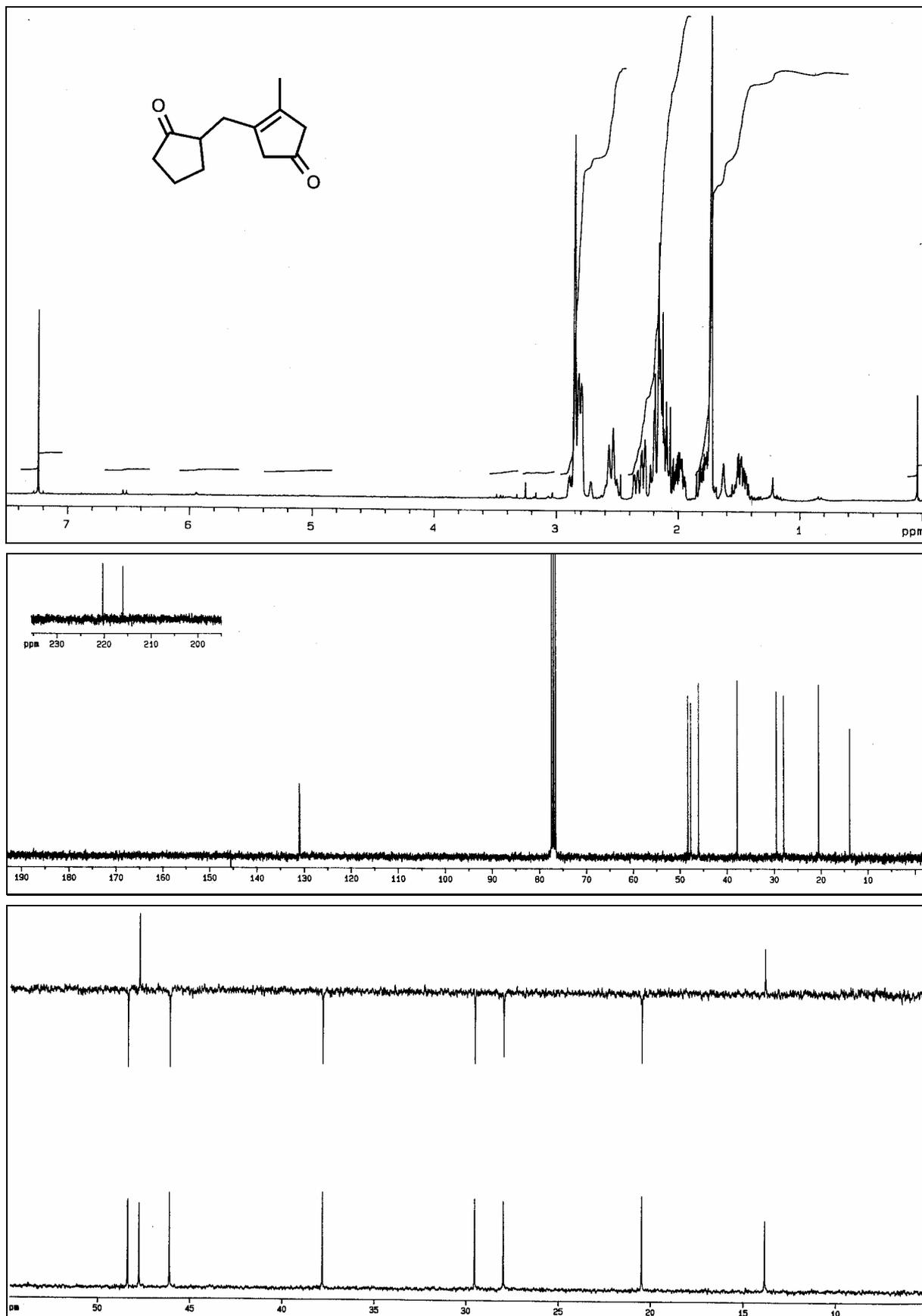
1.17 2-oxo-3,5-guajandien-10,12-diol (130)



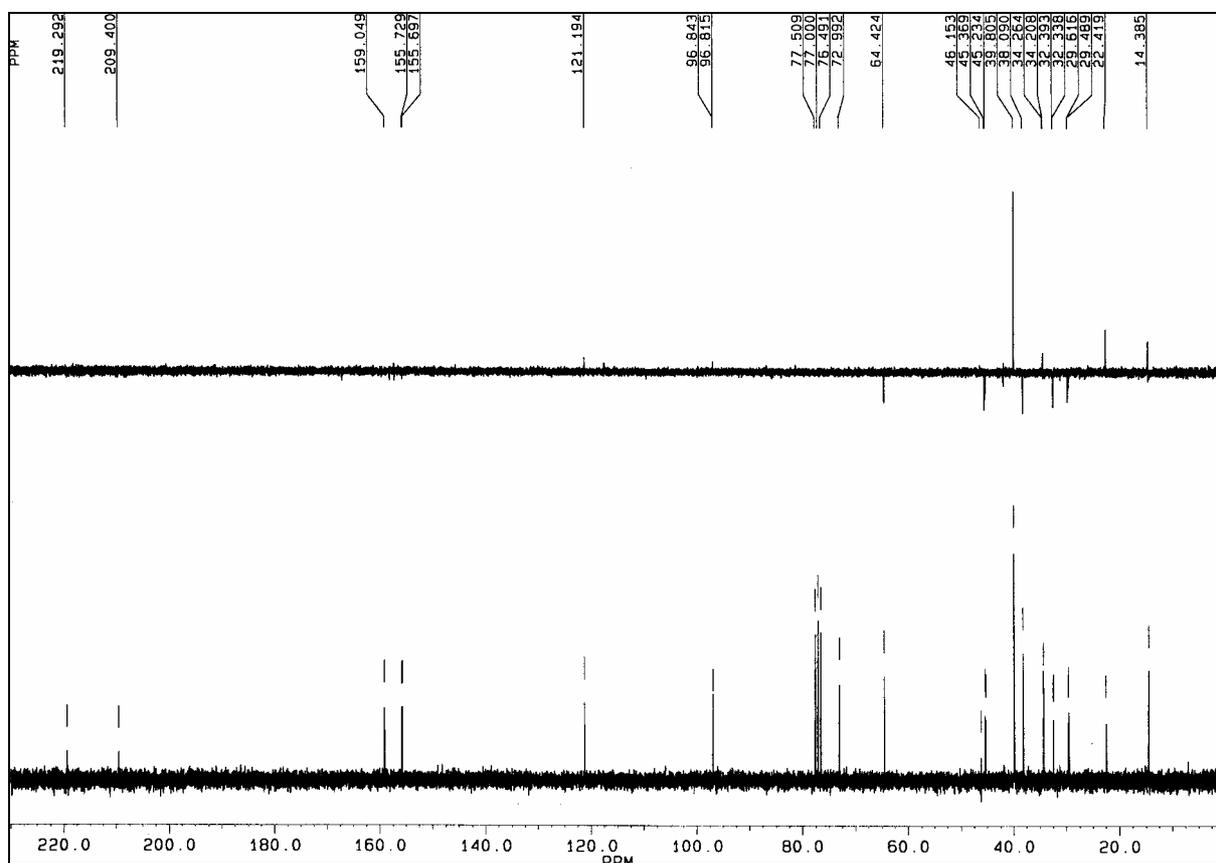
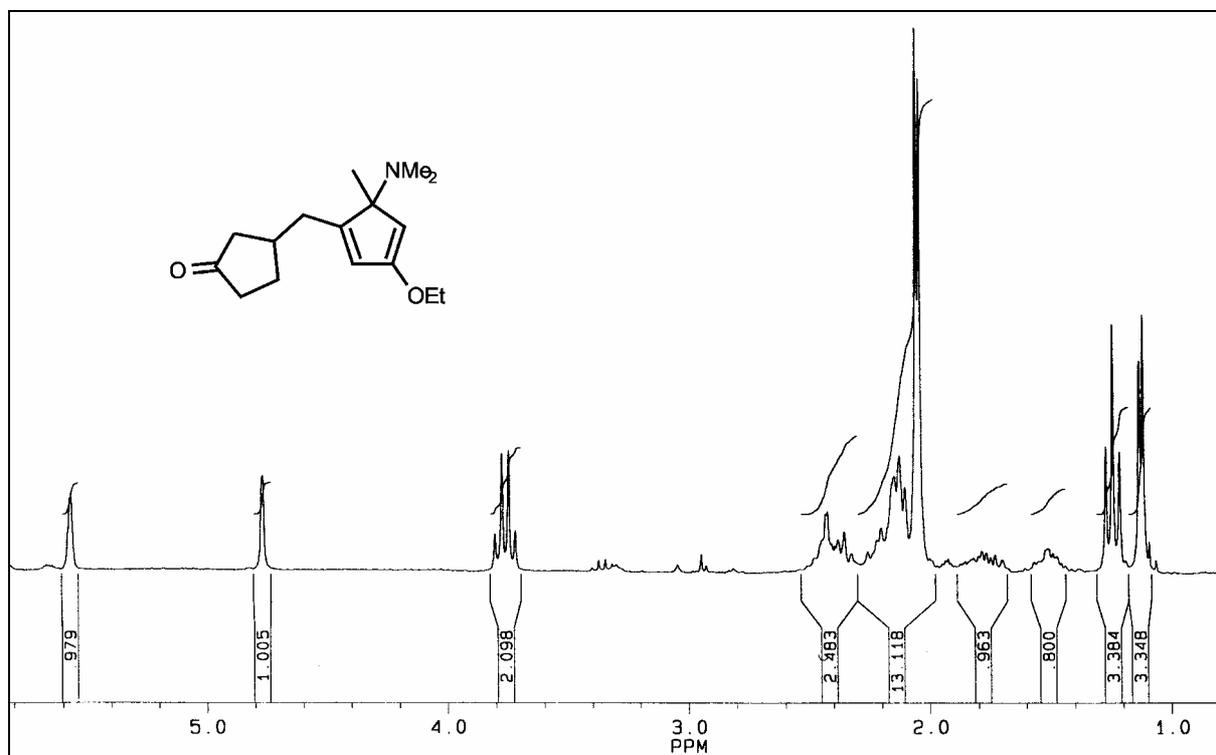
1.18 4-Dimethylamino-3-(2'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon (185a)



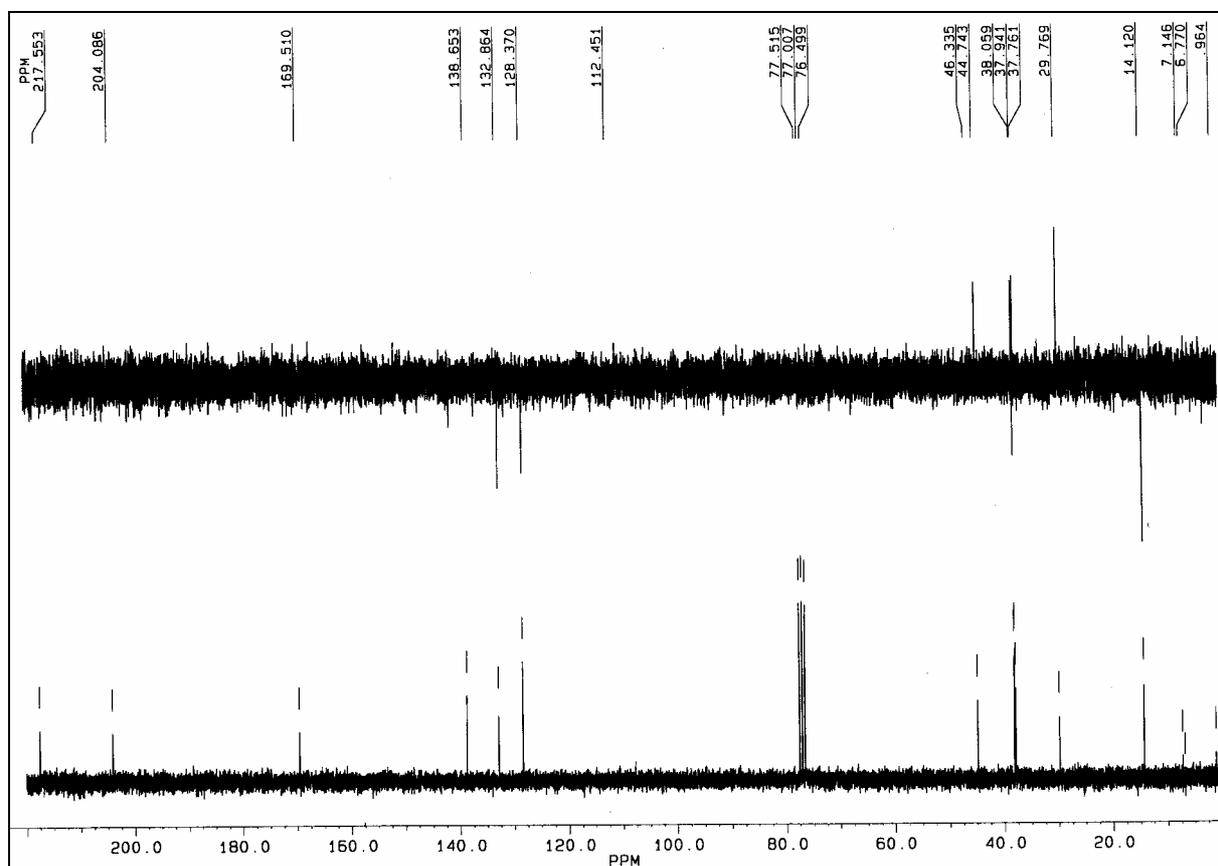
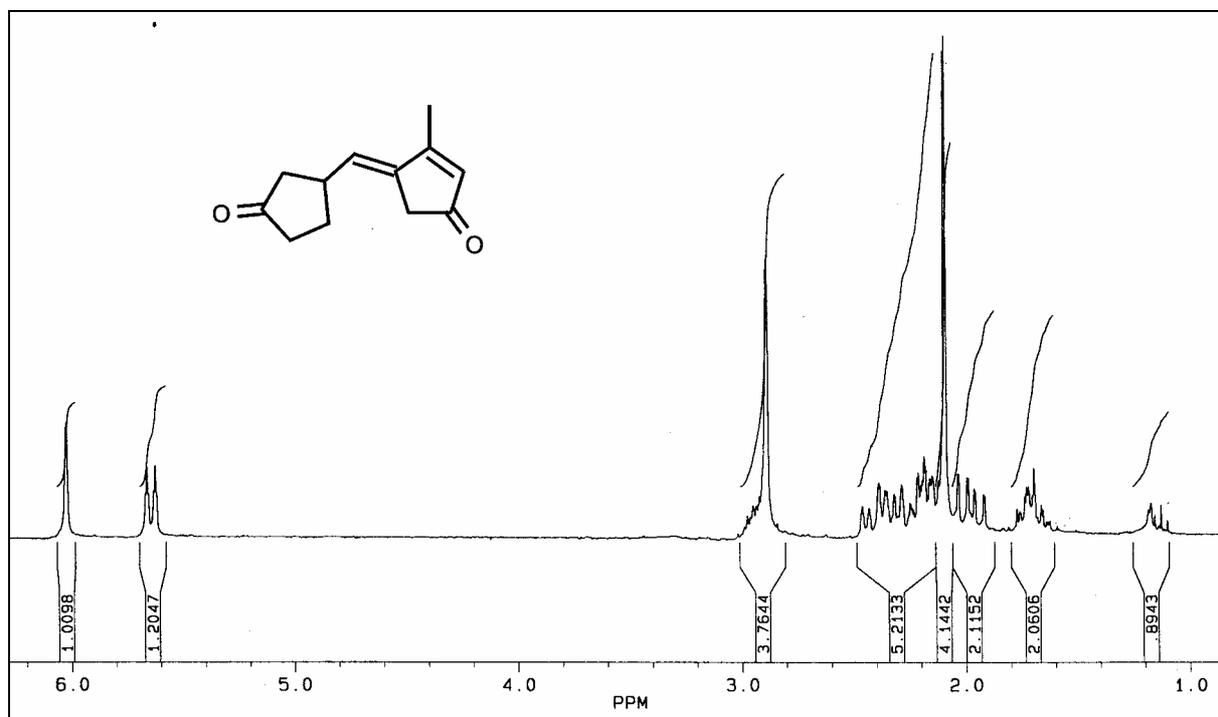
1.19 4-Dimethylamino-3-(2'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethyl)-4-methyl-2-cyclopentenon (192b)



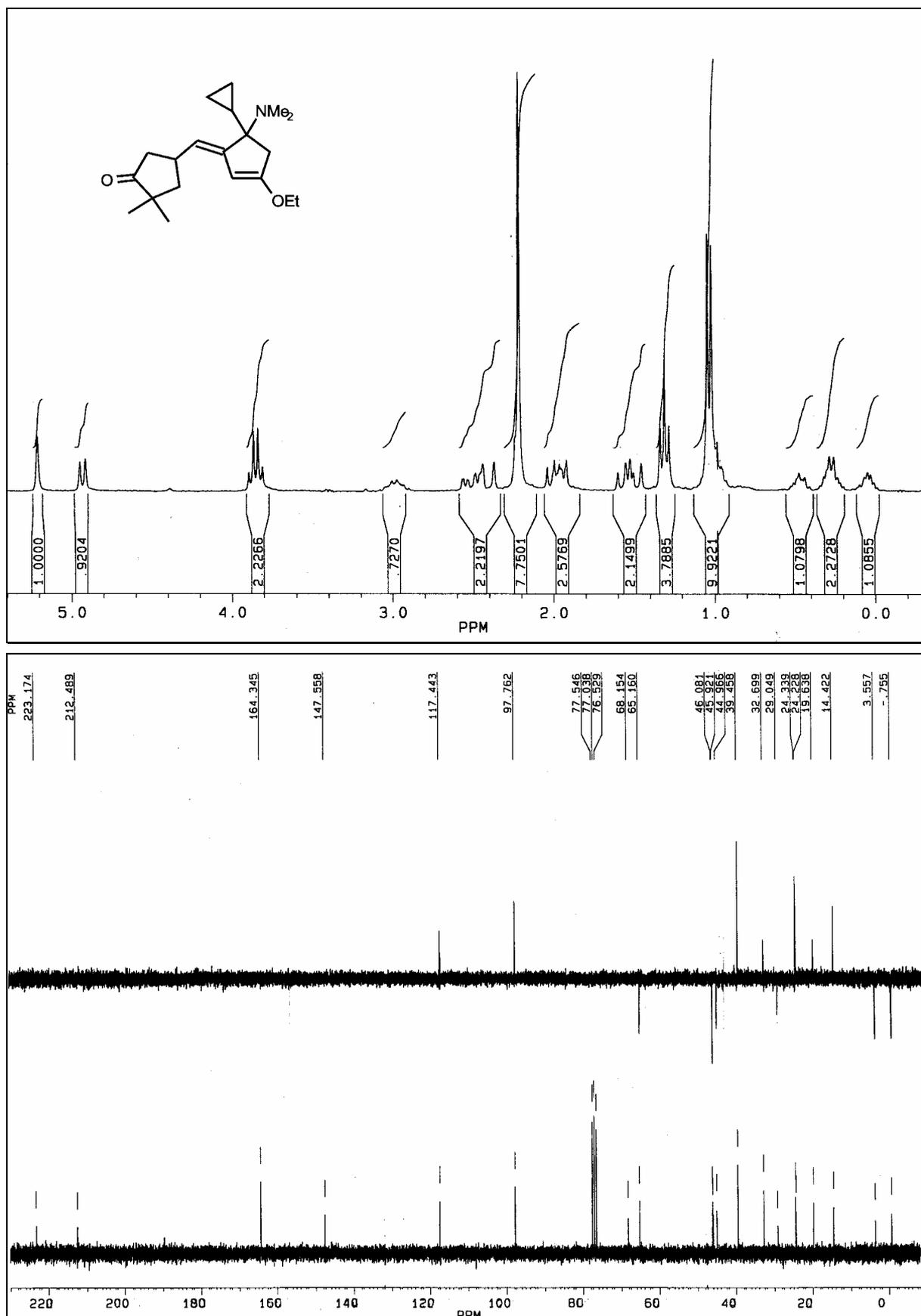
1.20 5-Dimethylamino-1-(3'-oxo-cyclopentylmethyl)-3-ethoxy-5-methyl-1,3-cyclopentadien (203a*)



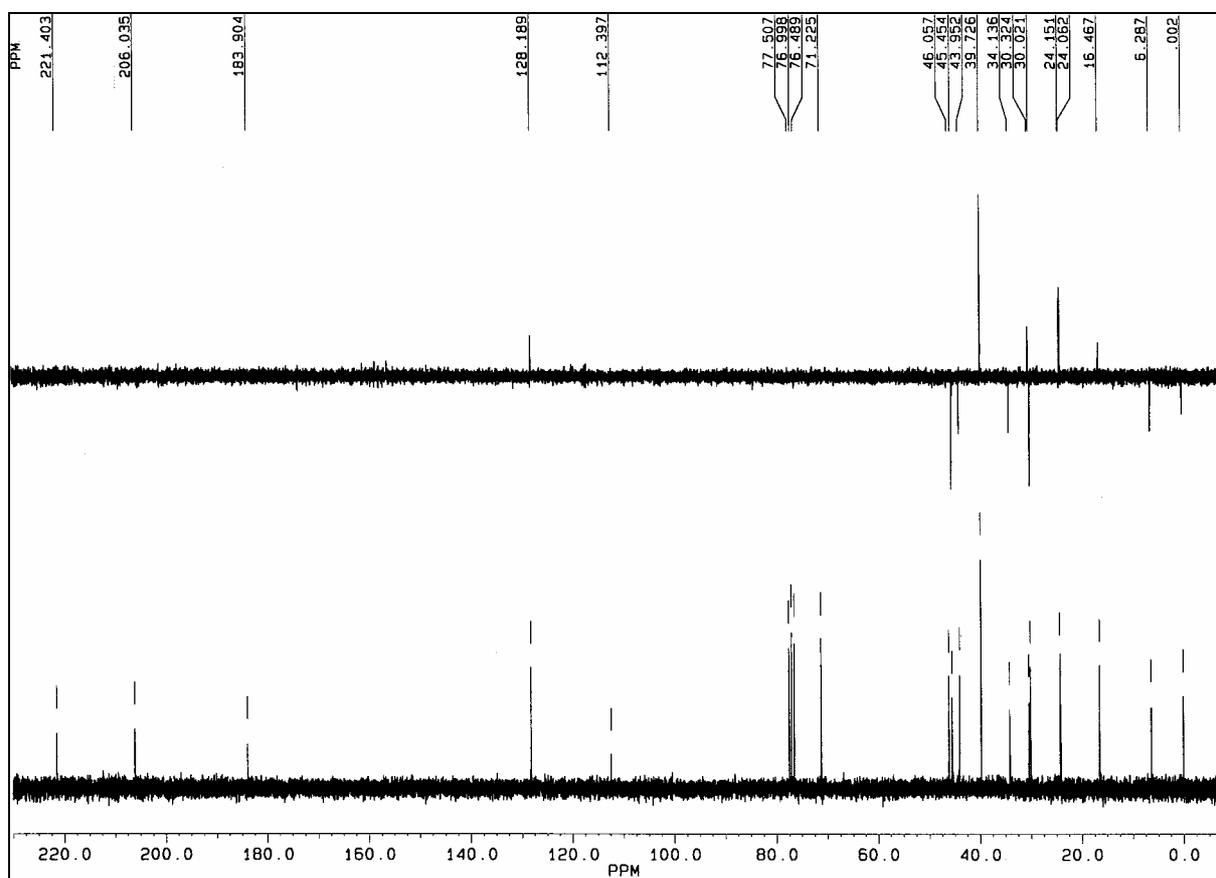
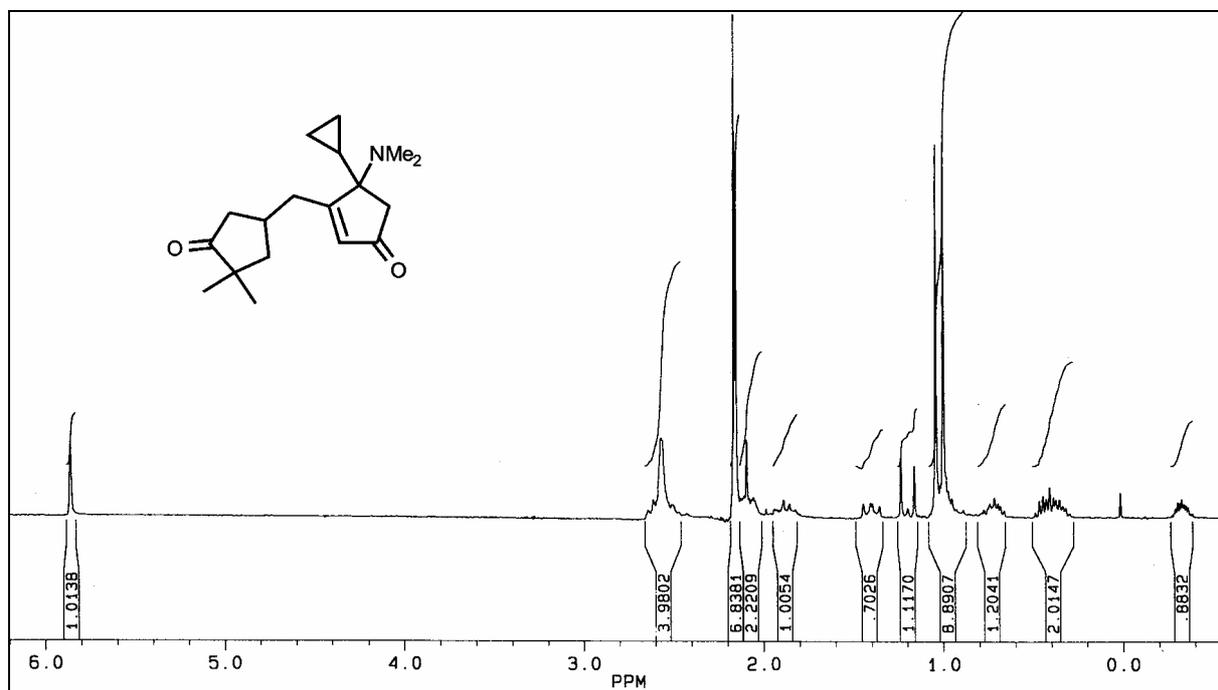
1.21 4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylmethylene)-4-methyl-2-cyclopentenon
(213)



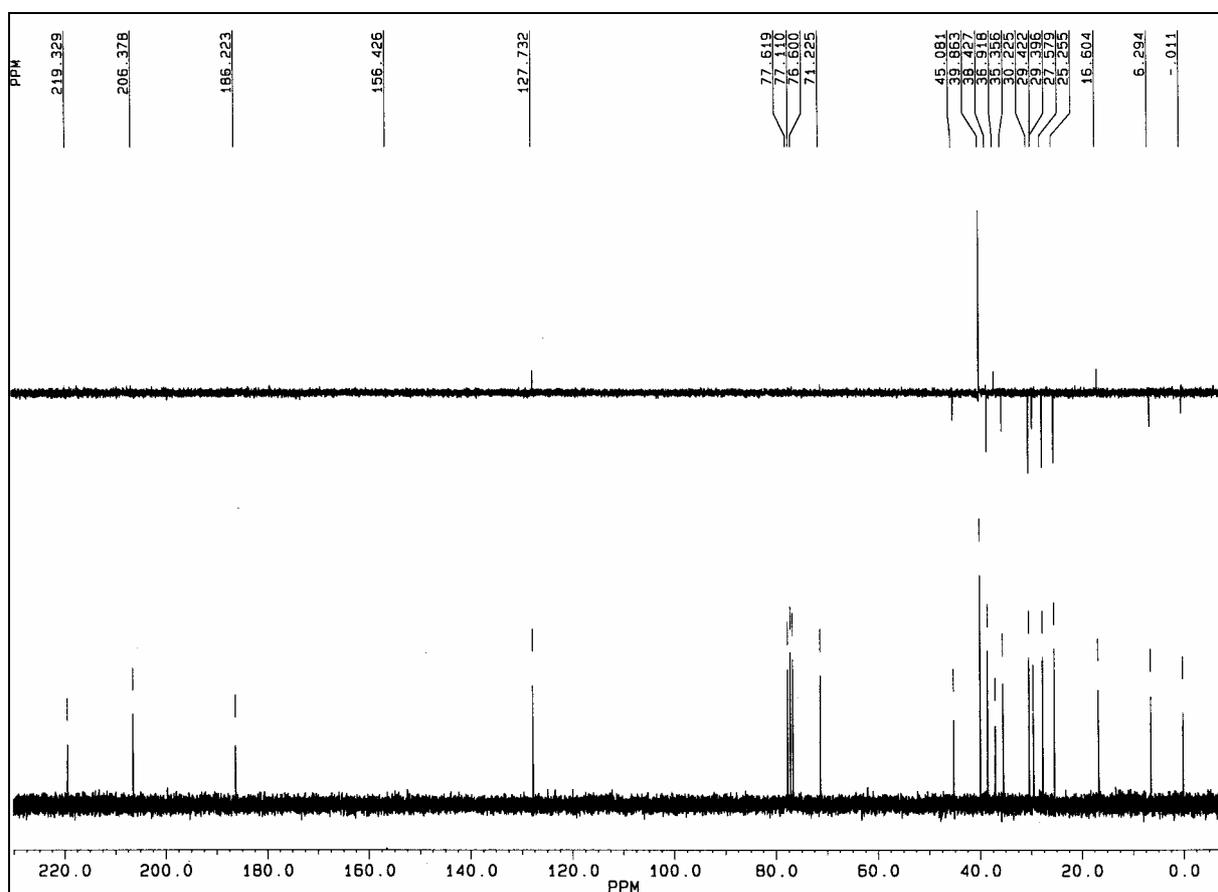
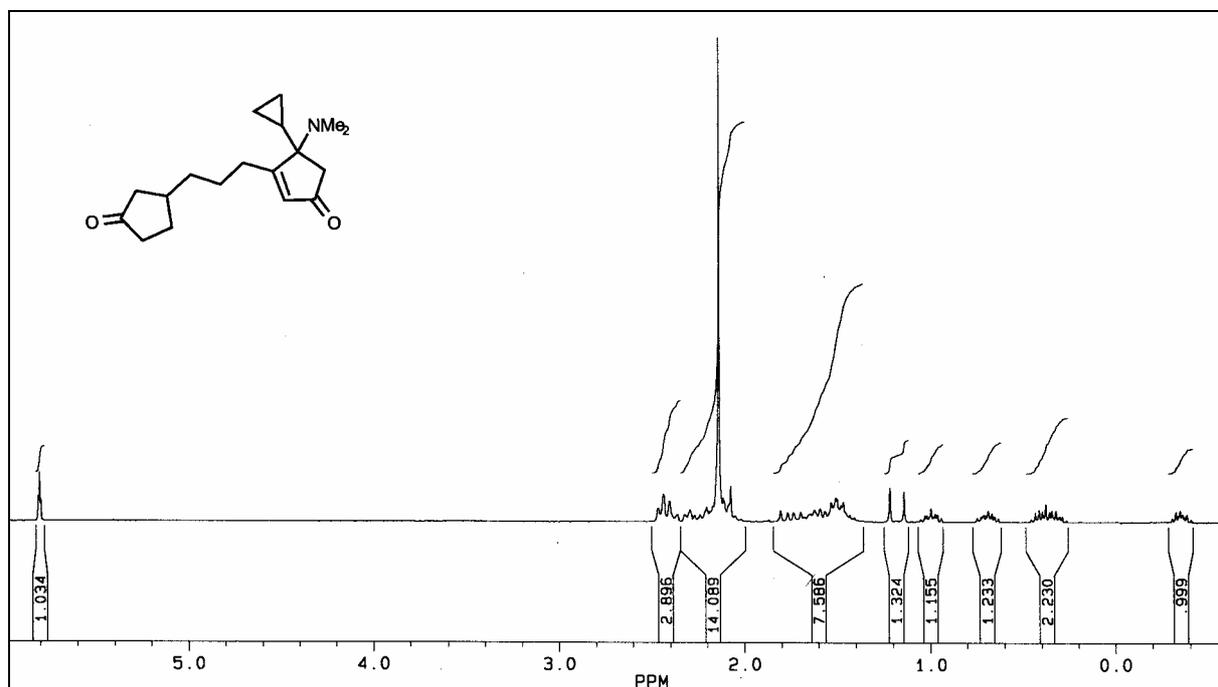
1.22 5-Dimethylamino-1-(3'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylmethylene)-3-ethoxy-5-cyclopropyl-2-cyclopenten (214b)

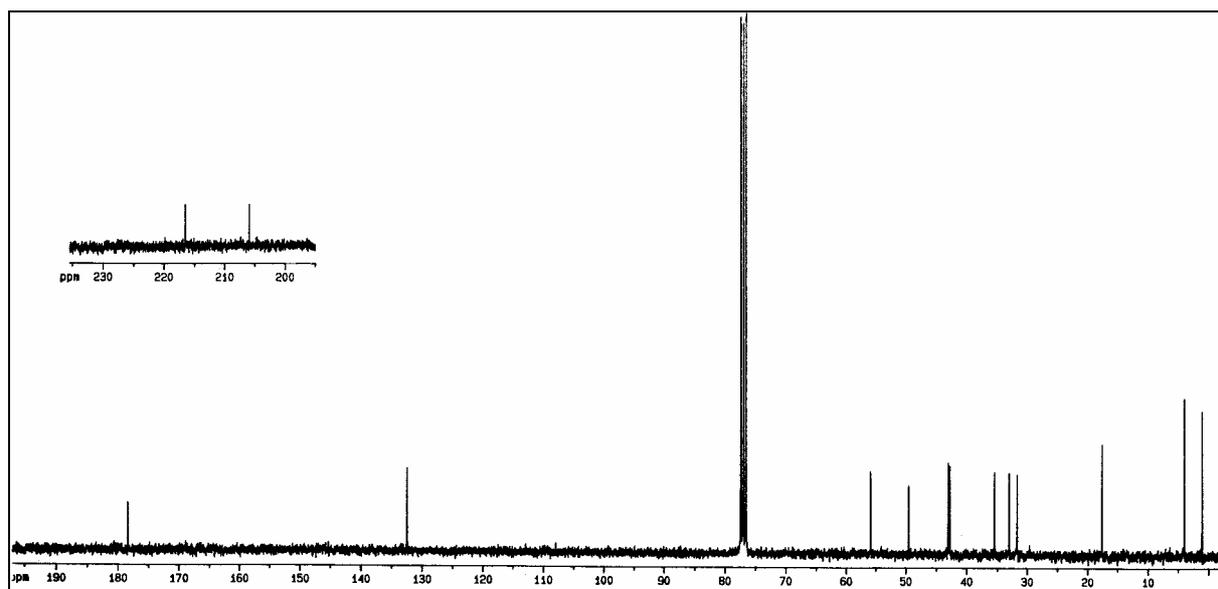
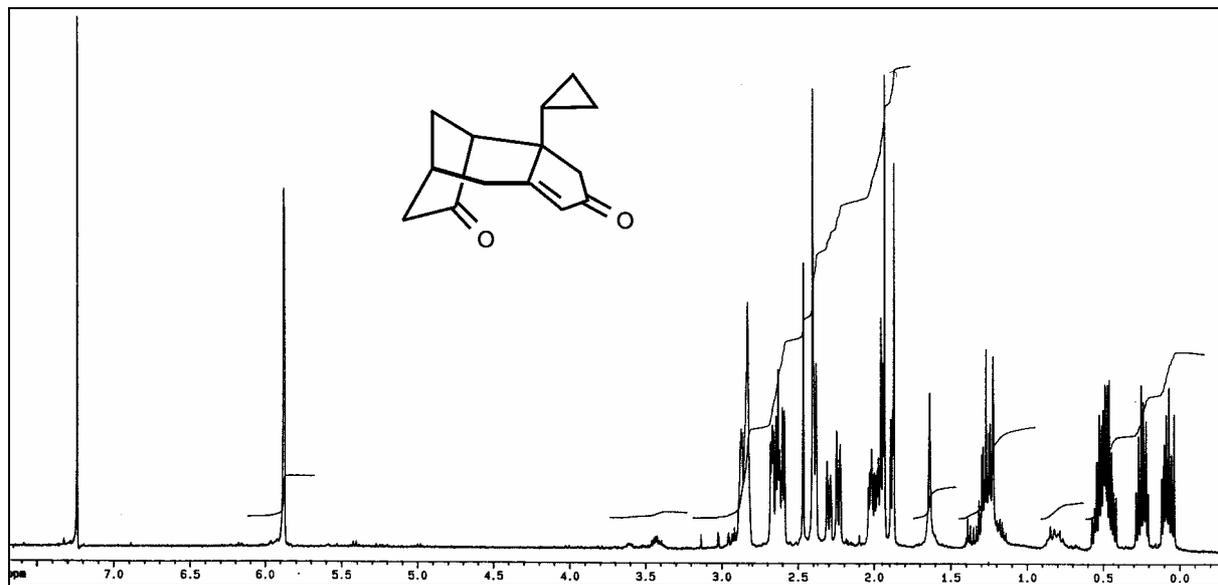


1.23 4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-4',4'-dimethyl-cyclopentylpropyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (216b)

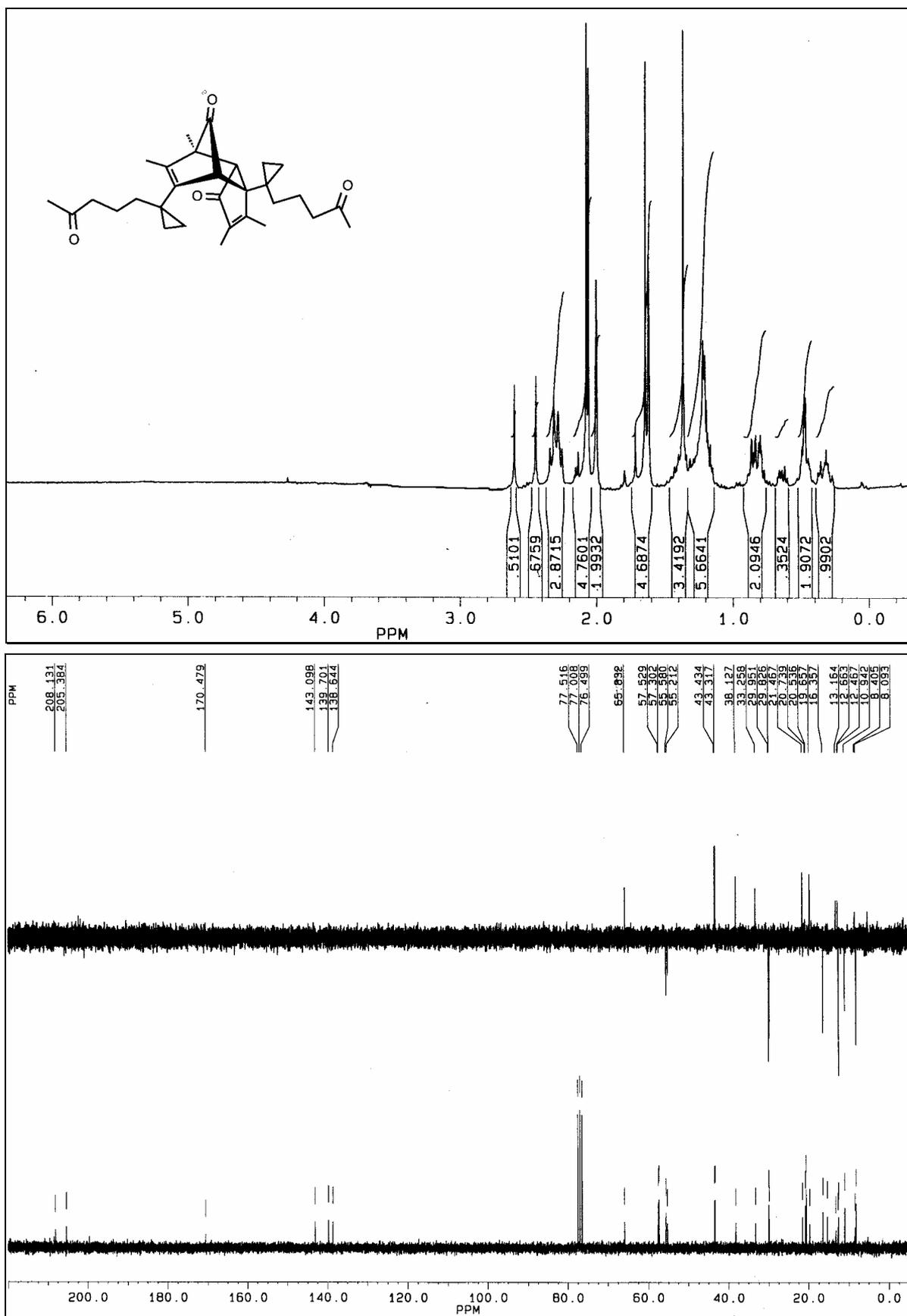


1.24 4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylpropyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon
(216c)

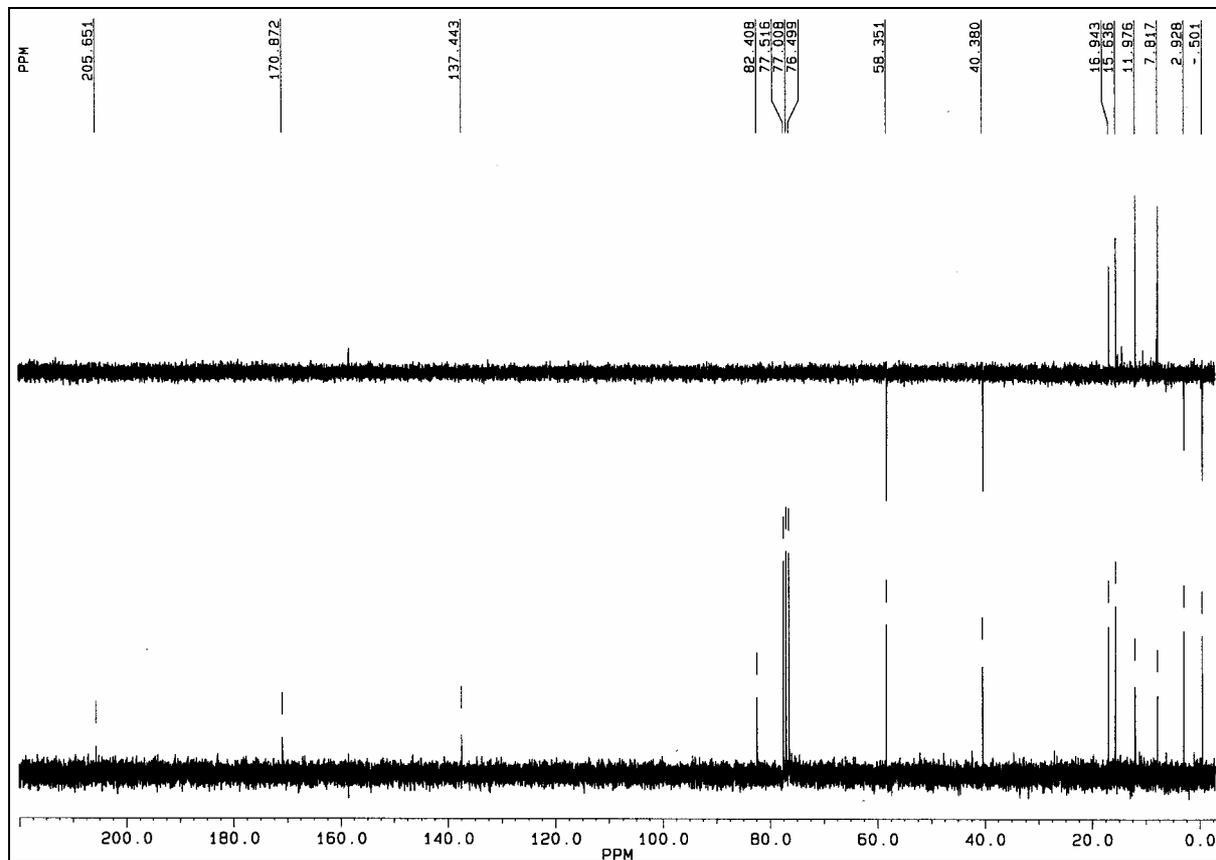
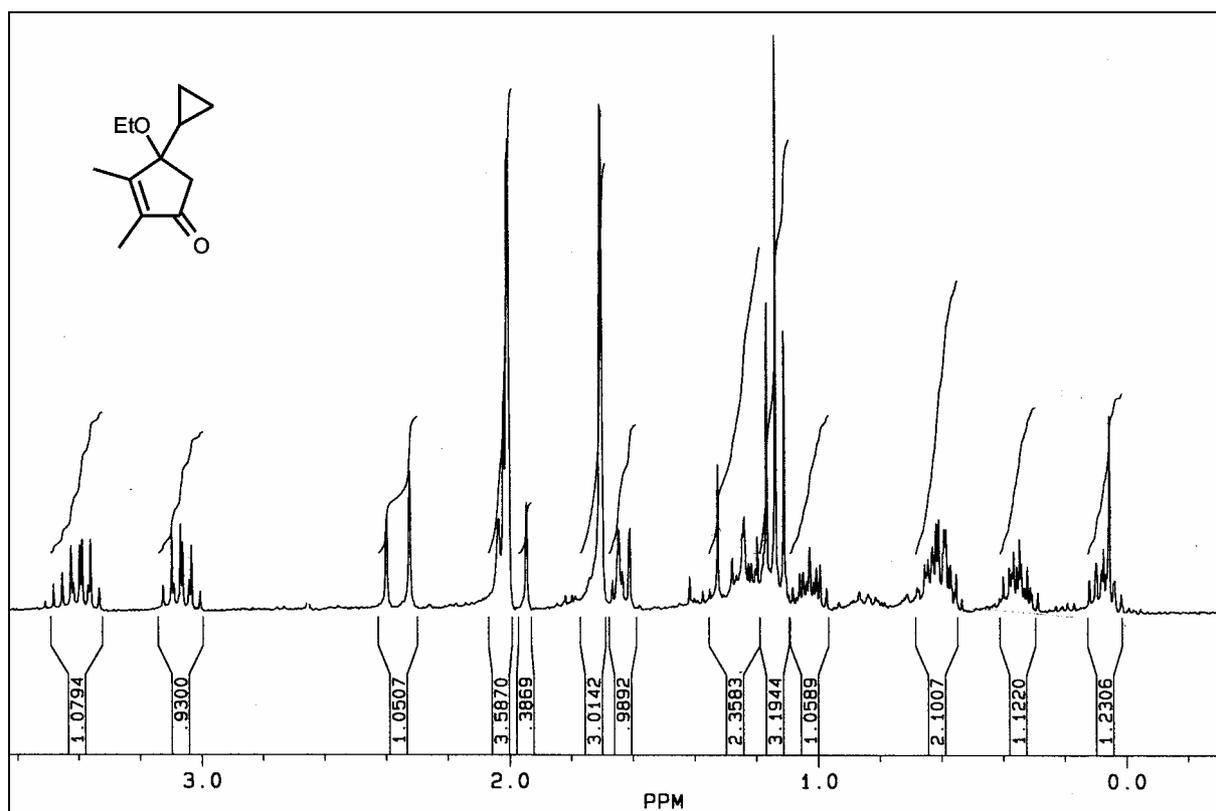


1.25 1-cyclopropyl-tricyclo[5.3.0.^{1,5}1.^{10,7}]dodek-4-en-3,7-dion (218a)

1.26 2,9-[1'-(4''-oxo-propyl)-cyclopropyl]-3,4,7,8-tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,4}]deca-3,8-dien-5,10-dion (228)

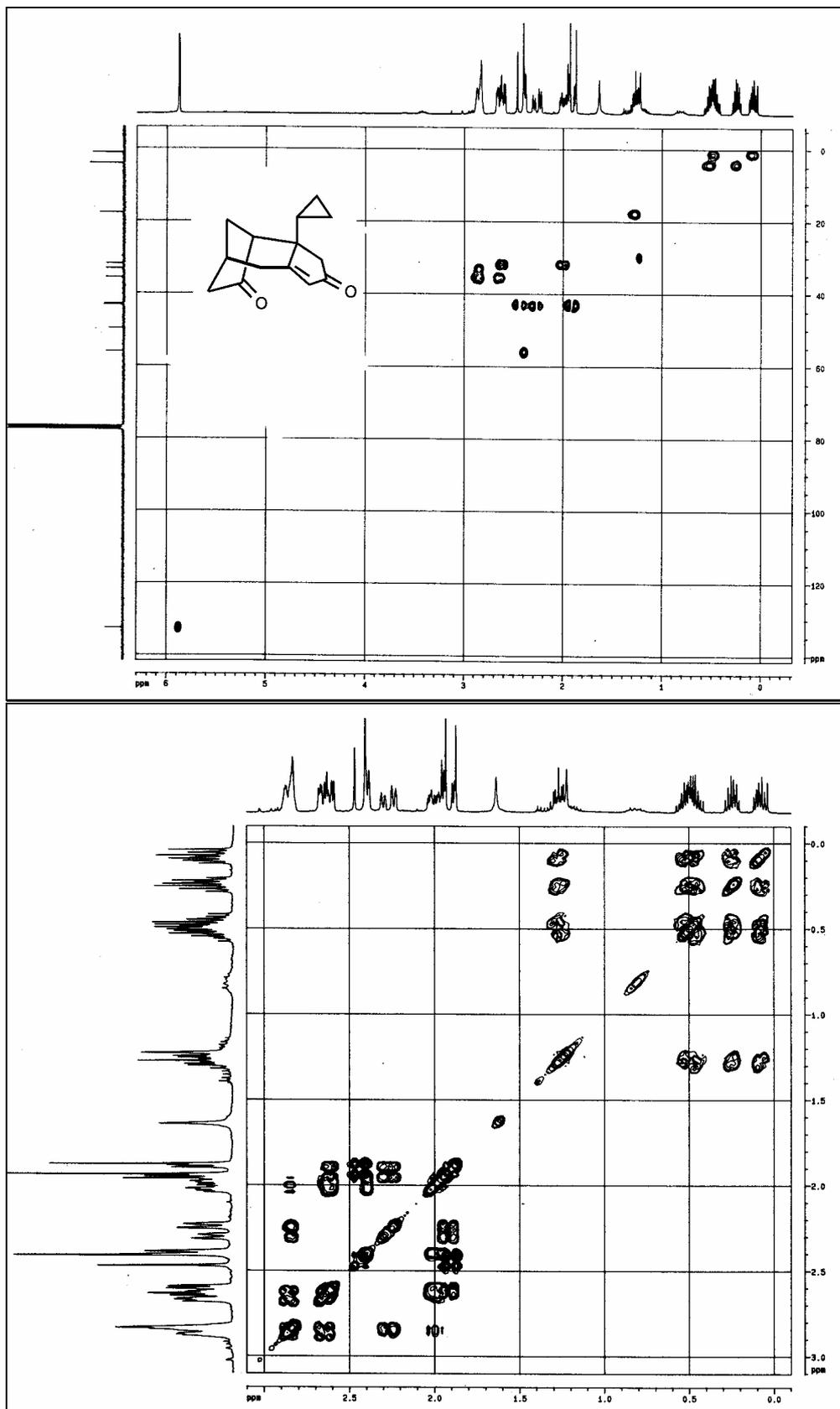


1.27 4-Methoxy-4-cyclopropyl-2,3-dimethyl-cyclopentenone (223a)

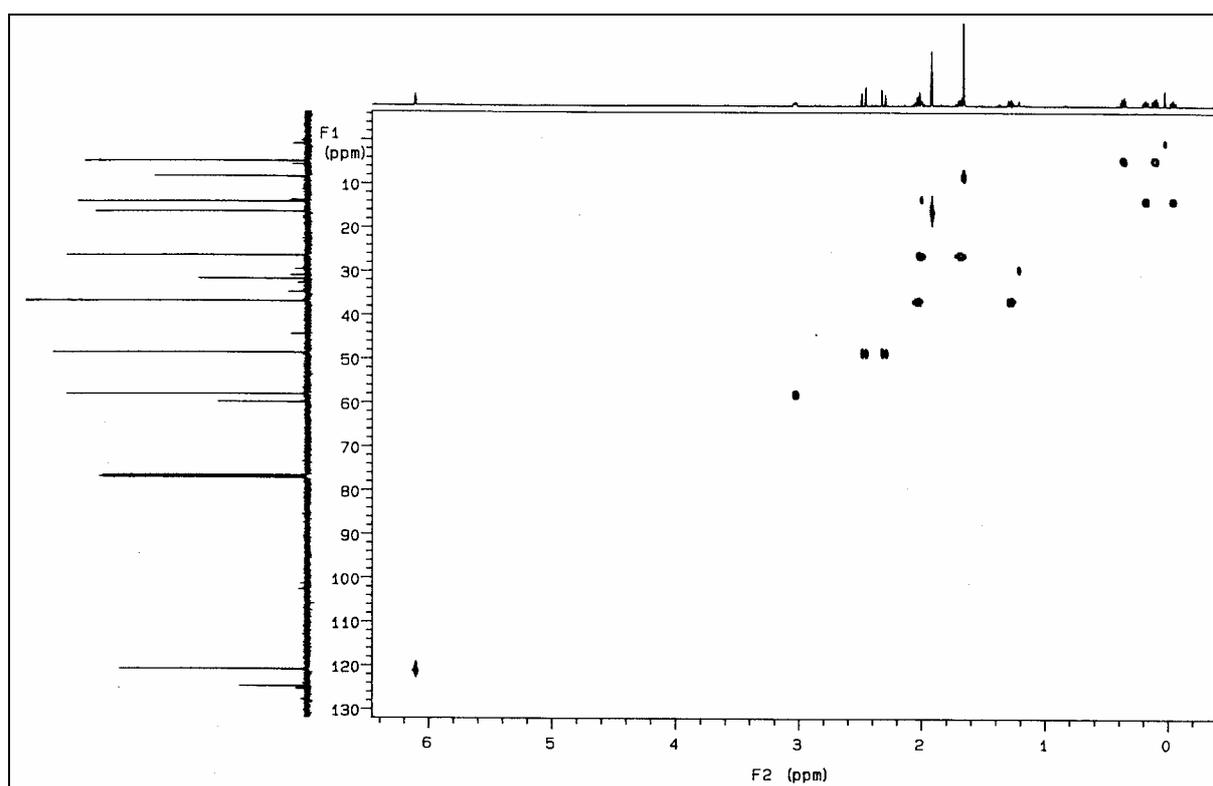
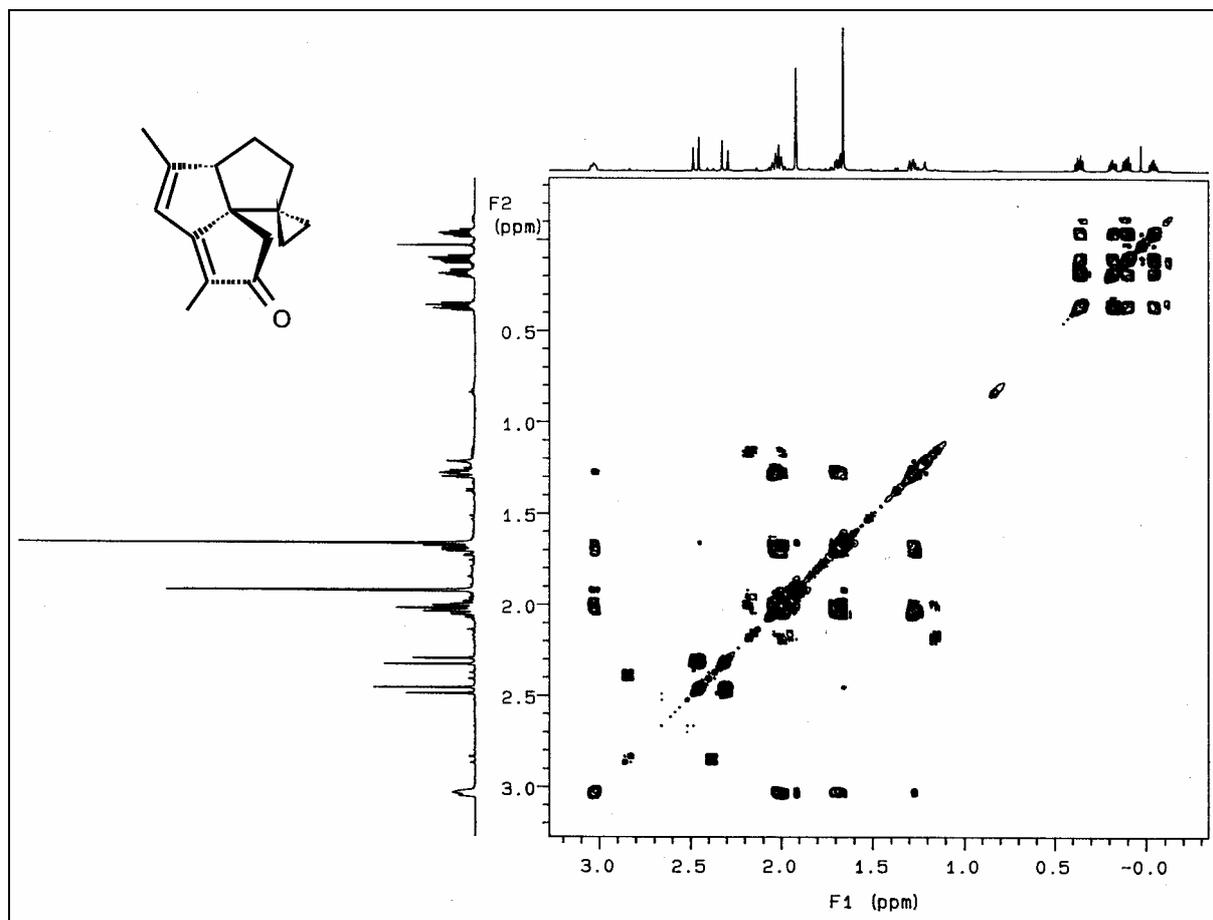


2 2D-Spektren

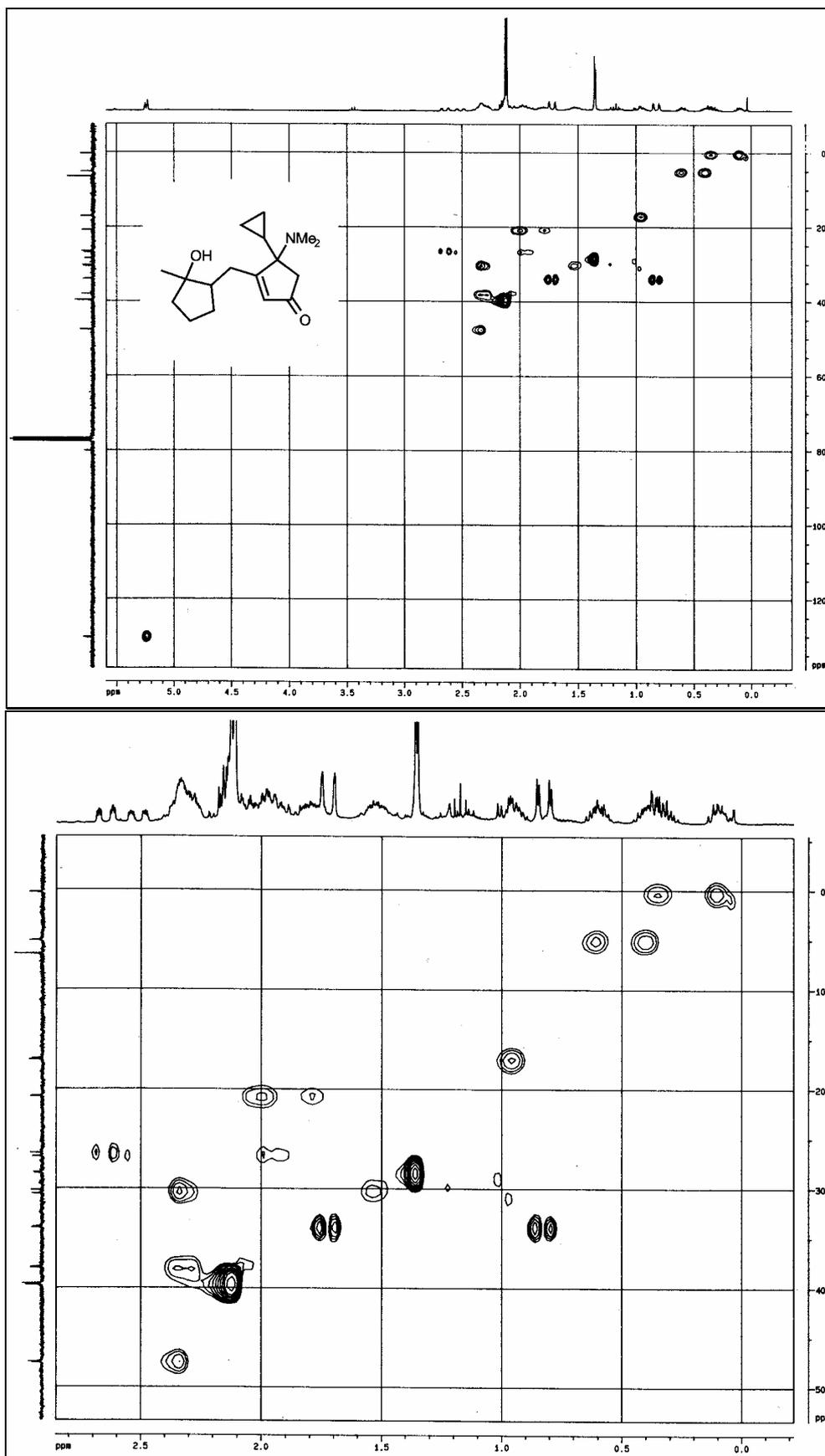
2.1 1-cyclopropyl-tricyclo[5.3.0.^{1,5}1.^{10,7}]dodek-4-en-3,7-dion (218a) (C-H-, H-H-COSY)



2.2 4,7-Dimethylspiro{cyclopropan-1,11-tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undeca-4,6-dien-3-on}
(103a) (C-H-, H-H-COSY)



2.3 4-Dimethylamino-3-(2'-hidroxy-2'-methyl-cyclopentylmethyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (196), (C-H-COSY)



G Röntgenographische Daten

1 6-Ethyl-7-methylspiro{cyclopropan-1,11-(tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undeca-4,6-dien-3-on)} (103c)

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Summenformel	C ₁₆ H ₂₀ O	
Molmasse	228.32	
Temperatur	200(2)K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zelldimension	a = 11.641(2)Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.297(3)Å	$\beta = 108.47(3)^\circ$
	c = 8.9040(18)Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	1307.2(5)Å ³ , 4	
Berechnete Dichte	1.160 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.070 mm ⁻¹	
F(000)	496	
Kristallgröße	1.20 x 1.00 x 0.70 mm ³	
Gemessener Θ -Bereich	3.58 to 25.01°	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -10 ≤ l ≤ 10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	4690	
Unabhängige Reflexe	2308 [R _{int} = 0.0271]	
Vollständigkeit zu $\Theta = 25.01^\circ$	99.8 %	
Max. und min. Transmission	0.9526 und 0.9206	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2308 / 0 / 156	
Goodness-of-fit an F ²	1.050	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0451, wR ₂ = 0.1286	
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0492, wR ₂ = 0.1333	
Auslöschungskoeffizient	0.006(3)	
Größtes Maximum und Minimum	0.241 and -0.133 e.Å ⁻³	

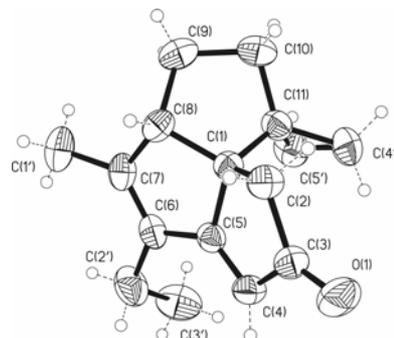


Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

O(1)-C(3)	1.2180(19)	C(1)-C(5)	1.5086(19)	C(1)-C(11)	1.534(2)
C(1)-C(2)	1.535(2)	C(1)-C(8)	1.5495(19)	C(1')-C(7)	1.498(2)
C(2)-C(3)	1.532(2)	C(2')-C(3')	1.495(3)	C(2')-C(6)	1.504(2)
C(3)-C(4)	1.463(2)	C(4)-C(5)	1.341(2)	C(4')-C(11)	1.488(2)
C(4')-C(5')	1.505(3)	C(5)-C(6)	1.450(2)	C(5')-C(11)	1.498(2)
C(6)-C(7)	1.353(2)	C(7)-C(8)	1.519(2)	C(8)-C(9)	1.556(2)
C(9)-C(10)	1.523(2)	C(10)-C(11)	1.511(2)		
C(5)-C(1)-C(11)	114.75(11)	C(5)-C(1)-C(2)	102.31(11)		
C(11)-C(1)-C(2)	110.99(12)	C(5)-C(1)-C(8)	103.16(11)		
C(11)-C(1)-C(8)	101.88(11)	C(2)-C(1)-C(8)	124.09(12)		
C(3)-C(2)-C(1)	103.09(11)	C(3')-C(2')-C(6)	114.27(15)		
O(1)-C(3)-C(4)	127.10(15)	O(1)-C(3)-C(2)	124.98(15)		
C(4)-C(3)-C(2)	107.78(12)	C(5)-C(4)-C(3)	108.58(13)		
C(11)-C(4')-C(5')	60.08(11)	C(4)-C(5)-C(6)	137.24(14)		
C(4)-C(5)-C(1)	112.81(13)	C(6)-C(5)-C(1)	109.04(12)		
C(11)-C(5')-C(4')	59.39(11)	C(7)-C(6)-C(5)	108.16(13)		
C(7)-C(6)-C(2')	128.67(15)	C(5)-C(6)-C(2')	122.73(15)		
C(6)-C(7)-C(1')	126.69(15)	C(6)-C(7)-C(8)	112.87(13)		
C(1')-C(7)-C(8)	120.33(14)	C(7)-C(8)-C(1)	102.59(11)		
C(7)-C(8)-C(9)	115.30(13)	C(1)-C(8)-C(9)	106.75(12)		
C(10)-C(9)-C(8)	104.83(12)	C(11)-C(10)-C(9)	102.89(13)		
C(4')-C(11)-C(5')	60.53(12)	C(4')-C(11)-C(10)	122.96(14)		
C(5')-C(11)-C(10)	119.26(14)	C(4')-C(11)-C(1)	123.60(13)		
C(5')-C(11)-C(1)	122.65(13)	C(10)-C(11)-C(1)	103.90(12)		

2 9-Acetyl-8-isopropyl-dispiro[2.0.4.3]undeka-7-en-6-on (105e)

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Summenformel	C ₁₆ H ₂₀ O ₂	
Molmasse	244.32	
Temperatur	273(2)K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zelldimension	a = 8.6207(17)Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.171(3)Å	$\beta = 104.51(3)^\circ$
	c = 11.147(2)Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	1318.3(5)Å ³ , 4	
Berechnete Dichte	1.231 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.079 mm ⁻¹	
F(000)	528	
Gemessener Θ -Bereich	2.37 bis 24.88 °	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -12 ≤ l ≤ 13	
Anzahl der gemessenen Reflexe	10856	
Unabhängige Reflexe	2264 [R _{int} = 0.1193]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	1880	
Vollständigkeit zu $\Theta = 24.88^\circ$	98.8 %	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2264 / 0 / 164	
Goodness-of-fit an F ²	1.052	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0444, wR2 = 0.1244	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1280	
Größtes Maximum und Minimum	0.251 and -0.197 e.Å	

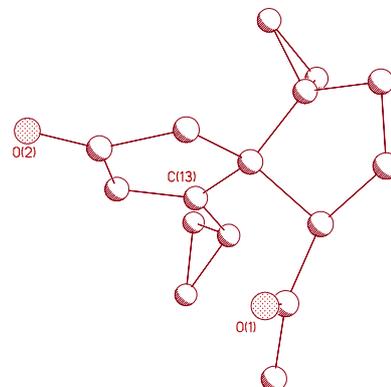


Tabelle 2. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]

O(1)-C(6)	121.2(2)	C(13)-C(12)	134.7(2)	C(13)-C(14)	146.7(2)
C(13)-C(5)	152.6(2)	O(2)-C(11)	122.2(2)	C(5)-C(4)	154.3(2)
C(5)-C(10)	154.8(2)	C(5)-C(1)	156.8(2)	C(11)-C(12)	145.8(2)
C(11)-C(10)	151.4(2)	C(14)-C(16)	151.6(2)	C(14)-C(15)	152.3(2)
C(1)-C(6)	151.9(2)	C(1)-C(2)	154.0(2)	C(8)-C(4)	150.1(2)
C(8)-C(9)	150.8(2)	C(7)-C(6)	149.9(2)	C(9)-C(4)	150.5(2)
C(4)-C(3)	153.0(2)	C(3)-C(2)	153.3(2)	C(15)-C(16)	148.4(2)
C(12)-C(13)-C(14)	127.08(12)	C(12)-C(13)-C(5)	111.50(12)		
C(14)-C(13)-C(5)	121.40(11)	C(13)-C(5)-C(4)	116.17(11)		
C(13)-C(5)-C(10)	103.59(10)	C(4)-C(5)-C(10)	110.15(10)		
C(13)-C(5)-C(1)	113.42(10)	C(4)-C(5)-C(1)	99.67(10)		
C(10)-C(5)-C(1)	114.29(11)	O(2)-C(11)-C(12)	127.11(13)		
O(2)-C(11)-C(10)	125.30(14)	C(12)-C(11)-C(10)	107.57(12)		
C(11)-C(10)-C(5)	105.74(11)	C(13)-C(14)-C(16)	120.00(13)		
C(13)-C(14)-C(15)	119.64(12)	C(16)-C(14)-C(15)	58.45(10)		
C(13)-C(12)-C(11)	111.47(12)	C(6)-C(1)-C(2)	115.85(12)		
C(6)-C(1)-C(5)	113.30(11)	C(2)-C(1)-C(5)	102.93(11)		
C(4)-C(8)-C(9)	60.01(9)	C(4)-C(9)-C(8)	59.76(9)		
O(1)-C(6)-C(7)	121.45(14)	O(1)-C(6)-C(1)	122.12(13)		
C(7)-C(6)-C(1)	116.43(13)	C(8)-C(4)-C(9)	60.23(10)		
C(8)-C(4)-C(3)	120.60(11)	C(9)-C(4)-C(3)	120.21(12)		
C(8)-C(4)-C(5)	121.55(12)	C(9)-C(4)-C(5)	123.19(12)		
C(3)-C(4)-C(5)	105.95(11)	C(4)-C(3)-C(2)	106.54(11)		
C(16)-C(15)-C(14)	60.55(9)	C(3)-C(2)-C(1)	104.74(11)		
C(15)-C(16)-C(14)	61.00(9)				

3 2-oxo-3,5-guajandien-10,12-diol (130)

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Summenformel	C ₁₅ H ₂₁ O ₃	
Molmasse	249.32	
Temperatur	200(2)K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Orthorhombic	
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)	
Zelldimension	a = 586.2(6)pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1415.7(16)pm	$\beta = 90^\circ$
	c = 1662(2)pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	1.38(1)nm ³ , 4	
Berechnete Dichte	1.201 Mg/m ³	
Absorptionkoeffizient	0.082 mm ⁻¹	
F(000)	540	
Kristallgröße	1.00 x 0.70 x 0.70 mm ³	
Gemessener Θ -Bereich	3.69 bis 25.03°	
Indexgrenzen	-6 ≤ h ≤ 6, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19	
Anzahl der gemessenen Reflexe	5680	
Unabhängige Reflexe	2411 [R _{int} = 0.1423]	
Vollständigkeit zu $\Theta = 25.03^\circ$	99.4 %	
Max. und min. Transmission	0.9447 and 0.9224	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2411 / 0 / 167	
Goodness-of-fit an F ²	1.032	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0802, wR2 = 0.2105	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0910, wR2 = 0.2255	
Absolute Strukturparameter	0.00	
Größtes Maximum und Minimum	0.426 und -0.263 e.Å ⁻³	

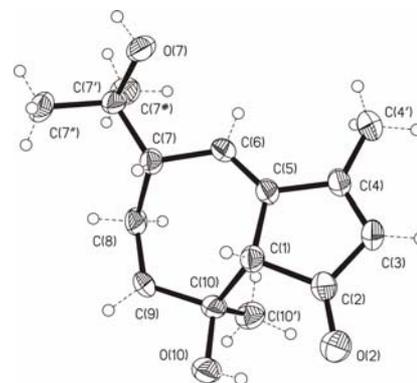


Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

C(1)-C(5)	152.3(5)	C(1)-C(2)	152.7(5)	C(1)-C(10)	155.8(5)
O(2)-C(2)	123.5(5)	C(2)-C(3)	145.7(6)	C(3)-C(4)	135.2(6)
C(4)-C(5)	146.2(5)	C(4)-C(4')	148.8(6)	C(5)-C(6)	133.2(5)
C(6)-C(7)	150.3(5)	O(7)-C(7')	144.3(4)	C(7')-C(7#)	151.0(6)
C(7')-C(7'')	152.5(5)	C(7')-C(7)	155.1(5)	C(7)-C(8)	155.0(5)
C(8)-C(9)	152.2(6)	C(9)-C(10)	153.1(5)	O(10)-C(10)	144.0(5)
C(10)-C(10')	152.4(6)				
C(5)-C(1)-C(2)	102.9(3)	C(5)-C(1)-C(10)	116.6(3)		
C(2)-C(1)-C(10)	111.2(3)	O(2)-C(2)-C(3)	128.5(4)		
O(2)-C(2)-C(1)	123.3(4)	C(3)-C(2)-C(1)	108.1(3)		
C(4)-C(3)-C(2)	110.4(4)	C(3)-C(4)-C(5)	111.1(4)		
C(3)-C(4)-C(4')	126.3(4)	C(5)-C(4)-C(4')	122.6(4)		
C(6)-C(5)-C(4)	126.6(4)	C(6)-C(5)-C(1)	125.8(3)		
C(4)-C(5)-C(1)	107.6(3)	C(5)-C(6)-C(7)	123.3(3)		
O(7)-C(7')-C(7#)	109.7(3)	O(7)-C(7')-C(7'')	108.8(3)		
C(7#)-C(7')-C(7'')	111.3(3)	O(7)-C(7')-C(7)	103.6(3)		
C(7#)-C(7')-C(7)	112.2(3)	C(7'')-C(7')-C(7)	110.8(3)		
C(6)-C(7)-C(8)	110.9(3)	C(6)-C(7)-C(7')	112.1(3)		
C(8)-C(7)-C(7')	114.6(3)	C(9)-C(8)-C(7)	113.4(3)		
C(8)-C(9)-C(10)	118.8(3)	O(10)-C(10)-C(10')	109.6(3)		
O(10)-C(10)-C(9)	104.6(3)	C(10')-C(10)-C(9)	112.1(3)		
O(10)-C(10)-C(1)	107.5(3)	C(10')-C(10)-C(1)	110.8(3)		
C(9)-C(10)-C(1)	111.9(3)				

4 4-Dimethylamino-3-(3'-oxo-cyclopentylmethyl)-4-cyclopropyl-2-cyclopentenon (185c)

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Summenformel	C ₁₆ H ₂₃ N O ₂	
Molmasse	261.35	
Temperatur	133(2)K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zelldimension	a = 14.389(3)Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.830(2)Å	$\beta = 112.93(3)^\circ$
	c = 11.212(2)Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	1460.6(5)Å ³ , 4	
Berechnete Dichte	1.189 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.077 mm ⁻¹	
F(000)	568	
Gemessener Θ -Bereich	2.58 bis 24.68°	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -10 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 13	
Anzahl der gemessenen Reflexe	6692	
Unabhängige Reflexe	2456 [R _{int} = 0.0416]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2014	
Vollständigkeit zu $\Theta = 24.68^\circ$	98.4 %	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²	
Daten / Restriktionen / Parameter	2456 / 0 / 220	
Goodness-of-fit an F ²	1.054	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0478, wR ₂ = 0.1209	
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0594, wR ₂ = 0.1260	
Größtes Maximum und Minimum	0.483 and -0.206 e.Å ³	

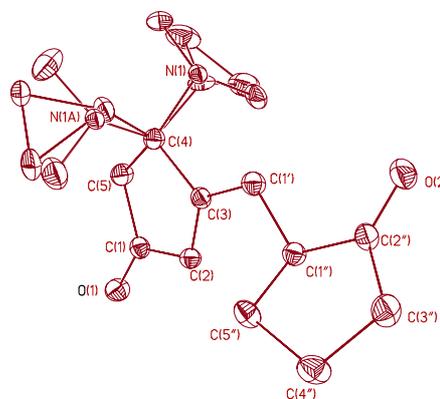


Tabelle 2. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]

O(1)-C(1)	122.6(2)	O(2)-C(2'')	121.2(2)	C(4)-C(2')	147.2(16)
C(4)-C(4'A)	147.7(16)	C(4)-N(1)	152.4(12)	C(4)-C(3)	153.3(2)
C(4)-C(5)	155.3(2)	C(4)-N(1A)	155.6(10)	C(2)-C(3)	133.9(3)
C(2)-C(1)	146.4(3)	C(3)-C(1')	149.9(2)	C(1'')-C(1')	151.9(3)
C(1'')-C(2'')	152.5(3)	C(1'')-C(5'')	153.0(2)	C(1)-C(5)	150.6(3)
C(2'')-C(3'')	150.5(3)	C(5'')-C(4'')	153.2(3)	C(3'')-C(4'')	153.4(3)
N(1)-C(6')	141.7(14)	N(1)-C(5')	155(2)	C(2')-C(3')	160.4(17)
C(2')-C(4')	167.0(17)	C(3')-C(4')	148.3(12)	N(1A)-C(2'A)	133.4(16)
N(1A)-C(3'A)	143.9(14)	C(4'A)-C(5'A)	139(3)	C(4'A)-C(6'A)	150.8(16)
C(5'A)-C(6'A)	155.4(19)				
C(2')-C(4)-C(4'A)	107.8(9)	C(2')-C(4)-N(1)	99.1(6)		
C(4'A)-C(4)-N(1)	8.8(10)	C(2')-C(4)-C(3)	109.2(7)		
C(4'A)-C(4)-C(3)	107.3(6)	N(1)-C(4)-C(3)	110.5(5)		
C(2')-C(4)-C(5)	117.5(7)	C(4'A)-C(4)-C(5)	111.9(6)		
N(1)-C(4)-C(5)	118.0(5)	C(3)-C(4)-C(5)	102.61(14)		
C(2')-C(4)-N(1A)	8.7(10)	C(4'A)-C(4)-N(1A)	116.4(6)		
N(1)-C(4)-N(1A)	107.7(8)	C(3)-C(4)-N(1A)	106.3(5)		
C(5)-C(4)-N(1A)	111.2(5)	C(3)-C(2)-C(1)	110.57(16)		
C(2)-C(3)-C(1')	127.50(16)	C(2)-C(3)-C(4)	112.32(15)		
C(1')-C(3)-C(4)	120.16(15)	C(1')-C(1'')-C(2'')	113.42(15)		
C(1')-C(1'')-C(5'')	118.16(15)	C(2'')-C(1'')-C(5'')	101.78(14)		
O(1)-C(1)-C(2)	126.58(17)	O(1)-C(1)-C(5)	125.47(16)		
C(2)-C(1)-C(5)	107.95(15)	C(3)-C(1')-C(1'')	115.25(15)		
C(1)-C(5)-C(4)	105.61(14)	O(2)-C(2'')-C(3'')	125.92(18)		
O(2)-C(2'')-C(1'')	124.79(17)	C(3'')-C(2'')-C(1'')	109.20(15)		
C(1'')-C(5'')-C(4'')	103.44(15)	C(2'')-C(3'')-C(4'')	104.88(16)		
C(5'')-C(4'')-C(3'')	104.81(16)	C(6')-N(1)-C(4)	113.9(8)		
C(6')-N(1)-C(5')	110.2(10)	C(4)-N(1)-C(5')	107.9(9)		
C(4)-C(2')-C(3')	121.5(12)	C(4)-C(2')-C(4')	113.7(11)		
C(3')-C(2')-C(4')	53.8(6)	C(4')-C(3')-C(2')	65.4(6)		
C(3')-C(4')-C(2')	60.8(8)	C(2'A)-N(1A)-C(3'A)	110.1(10)		
C(2'A)-N(1A)-C(4)	119.1(10)	C(3'A)-N(1A)-C(4)	111.3(8)		
C(5'A)-C(4'A)-C(4)	127.8(12)	C(5'A)-C(4'A)-C(6'A)	64.6(9)		
C(4)-C(4'A)-C(6'A)	123.0(11)	C(4'A)-C(5'A)-C(6'A)	61.3(10)		
C(4'A)-C(6'A)-C(5'A)	54.1(9)				

5 7-cyclopropyl-tricyclo[6.2.1.0.3,7]undekan-3,(4)-en-5,9-dion (218a)

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Summenformel	C ₁₄ H ₁₆ O ₂	
Molmasse	216.27	
Temperatur	133(2)K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombic	
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)	
Zelldimension	a = 8.3567(17)Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 8.9122(18)Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 14.868(3)Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	1107.3(4)Å ³ , 4	
Berechnete Dichte	1.297 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.085 mm ⁻¹	
F(000)	464	
Gemessener Θ -Bereich	2.74 bis 24.67°	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 5, -16 ≤ l ≤ 17	
Anzahl der gemessenen Reflexe	2803	
Unabhängige Reflexe	1632 [R _{int} = 0.0495]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	1411	
Vollständigkeit zu $\Theta = 24.67^\circ$	91.4 %	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	1632 / 0 / 145	
Goodness-of-fit an F ²	0.971	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0966	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0478, wR2 = 0.0987	
Absoluter Strukturparameter	0.4(18)	
Größtes Maximum und Minimum	0.177 and -0.138 e. Å ⁻³	

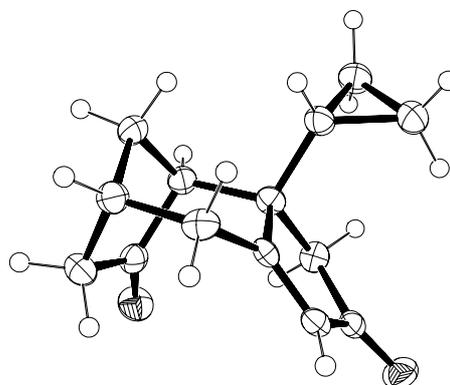


Tabelle 2. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]

O(1)-C(1)	122.1(3)	O(2)-C(7)	121.6(3)	C(10)-C(6)	153.0(3)
C(10)-C(9)	154.5(3)	C(6)-C(7)	153.7(3)	C(6)-C(4)	156.1(4)
C(1)-C(2)	147.0(3)	C(1)-C(5)	151.6(3)	C(7)-C(8)	152.5(3)
C(2)-C(3)	133.2(4)	C(5)-C(4)	153.5(3)	C(9)-C(8)	153.5(3)
C(9)-C(16)	154.4(4)	C(3)-C(16)	149.6(4)	C(3)-C(4)	153.7(3)
C(4)-C(11)	153.6(3)	C(12)-C(11)	150.5(3)	C(12)-C(13)	151.0(4)
C(11)-C(13)	150.2(4)				
C(6)-C(10)-C(9)	102.17(19)	C(10)-C(6)-C(7)	101.07(18)		
C(10)-C(6)-C(4)	110.52(18)	C(7)-C(6)-C(4)	107.66(18)		
O(1)-C(1)-C(2)	127.3(2)	O(1)-C(1)-C(5)	125.7(2)		
C(2)-C(1)-C(5)	106.9(2)	O(2)-C(7)-C(8)	125.4(2)		
O(2)-C(7)-C(6)	126.4(2)	C(8)-C(7)-C(6)	108.23(18)		
C(3)-C(2)-C(1)	110.50(19)	C(1)-C(5)-C(4)	105.80(17)		
C(8)-C(9)-C(16)	111.2(2)	C(8)-C(9)-C(10)	100.55(18)		
C(16)-C(9)-C(10)	110.08(19)	C(2)-C(3)-C(16)	129.19(19)		
C(2)-C(3)-C(4)	112.4(2)	C(16)-C(3)-C(4)	118.3(2)		
C(5)-C(4)-C(11)	112.8(2)	C(5)-C(4)-C(3)	102.23(19)		
C(11)-C(4)-C(3)	108.77(16)	C(5)-C(4)-C(6)	114.59(17)		
C(11)-C(4)-C(6)	110.2(2)	C(3)-C(4)-C(6)	107.74(18)		
C(11)-C(12)-C(13)	59.77(16)	C(13)-C(11)-C(12)	60.28(17)		
C(13)-C(11)-C(4)	121.9(2)	C(12)-C(11)-C(4)	121.4(2)		
C(7)-C(8)-C(9)	104.12(18)	C(11)-C(13)-C(12)	59.94(17)		
C(3)-C(16)-C(9)	111.03(18)				

Danksagung

Für den wissenschaftlichen Unterricht während der Promotion danke ich den Frauen und Herren Professoren G. F. Kahl, A. Zeek, A. de Meijere, während der Studienzeit J. Petrović, M. Popsavin, V. Popsavin, K. Penov Gaši, sowie in besonderer Weise meiner Chemie-Lehrerin, V. Vuletić.

Herrn Hambloch danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau Udvarnoki und den Herren Dr. Remberg und Dr. Frauendorf für die aufgenommenen Massenspektren. Herrn Machinek danke ich besonders für die zahlreichen schnellen Messungen und sein persönliches Interesse an diesbezüglichen Problemen. Herrn Prof. J. Magull und seiner Abteilung, sowie Herrn Dr. M. Noltemeyer danke ich sehr herzlich für die Ausführung der Röntgen-Struktur Analysen.

Frau H. Langerfeld und Frau G. Keil-Knepel schönen Dank für die ständige Hilfsbereitschaft und ihre Unterstützung bei den verschiedensten Problemen.

Dr. H. Schirmer danke ich für die Einführung in die „Chrom-Chemie“, Hilfe und Unterstützung während des ersten Jahres dieser Arbeit.

Mein größter Dank geht an die Leute, die die sehr aufwendigen Korrekturen an dieser Arbeit durchgeführt haben und ohne die ich nicht so verständlich geworden wäre. An Farina Brakmann, Regina von Essen, Daniel Frank, Mario Knoke, Stefan Redlich, Michael Schelper, Björn Stecker, Heiko Schill und Stefan Wiedemann ein großes herzliches Dankeschön.

Für viel Lachen, immer gern einen neuen Arbeitstag anzufangen und viel Chemie und Deutsch lernen, besonders während der letzten drei Jahre, danke ich den Leuten aus Labor 308, die während meiner Zeit dort gearbeitet haben, vor allem Karsten Rauch (für schöne Münzen), Steffi, Baldur und Heiko (für Grashopper), Harald (für viele, viele Geschichten), Björn (für mittags Espresso, Süßigkeiten und viel, viel lachen) und diejenige die noch fleißig in 308 forschen: Mario (für Kaffee, Hilfe beim IR und nette Blicke von gegenüber), Michael L., Maria und Stefan (für immer Antwort haben).

Mein sehr großer Dank gilt S. Beußhausen, der mir bei Problemen und Fragen sämtlicher Art mit Computern (was ist das) immer geholfen hat.

Den Mitarbeitern des IfL danke ich für viele, viele Stunden Sport, für die gute Laune und Entspannung.

Dank meinen Freunden, die mir geholfen haben in diesen vier Jahren durchzuhalten und immer wieder einen Grund für weitergehen und wieder lachen können gegeben haben.

Aus dem Rosenbachweg – Marghe (für Kamillentee und Energie), Jan (für die Gespräche), Björn, Lisa, Daniela, Ange, Daniel, Heiko und den vielen anderen.

Aus Novi Sad – Bojana, Jelena, Nataša, Sonja, Neno, Raka, Tranza, Jesa, Ivana, Dejan, Dragana, Oliver, Civi, Tijana, Goran, Sandra, Gabi, für die Briefe und die Gewissheit, dass die noch immer für mich da sind.

Nataša und Zoran danke ich für die heimischen Gefühle in Göttingen.

Meiner Mama danke ich für die Unterstützung, ihre Liebe, den Beistand, immer zuzuhören und die Kraft allein zu sein.

Meinem Vater, der sich auf diese Arbeit am meisten gefreut hätte, danke ich für die Anerkennung und den Stolz während der langen Jahre meiner Ausbildung.

Meinem Freund Heiko danke ich für die zahlreichen Korrekturen, die komplette Formatierung dieser Arbeit und für die elektronische Ausrüstung, aber am meisten für die Liebe, unser Zusammensein und die schönste Zeit überhaupt.

Lebenslauf

Am 05.02.1975 wurde ich als einziges Kind des Geologen Radomir Milić und der Lehrerin Milena Milić, geb. Marković, in Novi Sad (Vojvodina, Serbien) geboren.

Von September 1981 bis Juni 1989 besuchte ich die Grundschule „Žarko Zrenjanin“ in Novi Sad und von September 1989 bis Juni 1993 das Naturwissenschaftlich-mathematische Gymnasium „Jovan Jovanović Zmaj“, wo ich am 10. Juni 1993 das Abitur erhielt.

Im Oktober 1993 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Novi Sad. Unter der wissenschaftlichen Leitung von Frau Prof. Julijana Petrovic fertige ich von Juni 1997 bis Februar 1998 meine Diplomarbeit zum Thema „Synthese eines neuen Derivates des Estrons“ an. Am 20. Februar 1998 wurde mir der akademische Grad „Diplom-Chemikerin“ zuerkannt.

In der Zeit vom Februar bis September 1998 war ich als Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Agrarwissenschaften, Novi Sad, angestellt (Abteilung für Biochemie, Betreuung des Chemie-Grundpraktikums).

Von September 1998 bis zum Juni 1999 verbrachte ich einen Forschungsaufenthalt als Gastwissenschaftler am Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen im Rahmen eines Stipendiums der GDCh.

Seit April 1999 arbeite ich im Arbeitskreis von Herr Prof. A. de Meijere an meiner Dissertation zum Thema „Synthese der Sesquiterpen-Analoga aus β -Dimethylamino-substituierten α,β -ungesättigten Fischer-Carben-Komplexen“.

Von Oktober 1999 bis August 2000 erhielt ich ein DAAD Stipendium. Von März 2001 bis Juli 2002 war ich zur Betreuung des Chemie-Praktikums für Mediziner angestellt.