

Cyclopropylsilyletherradikalkationen

Photochemische Erzeugung
Mechanistische Studien
und
Synthetische Anwendung.

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld

Vorgelegt von
Dipl.-Chem. Heiko Rinderhagen
Bielefeld 2002

Referent: Prof. Dr. Jochen Mattay

Korreferent: Prof. Dr. Hans Brockmann

Tag der mündlichen Prüfung: 4.07.2002

Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Universitätsprofessor Dr. Jochen Mattay

am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld in der Zeit von August 1997 bis Juni 2002 durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay für die interessante Themenstellung, die anregenden Diskussionen und die Schaffung hervorragender Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Hans Brockmann danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Beim Erstellen dieser Arbeit ist mir von unterschiedlicher Seite Hilfe zu Teil geworden, für die ich mich im folgenden bedanken möchte:

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Familie ohne deren langjährige Unterstützung diese Dissertationsschrift vermutlich nie zustande gekommen wäre.

Den guten Seelen des Institutes für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, insbesondere Herrn Prof. em. Werner Tochtermann, Herrn Siegfried Lucht und Frau Regina Meinschmidt danke ich für deren stetes Bemühen um das gute Arbeitsklima im Institut allen Widrigkeiten zum Trotz.

Herrn Dr. Christian Wolff und seinem Team gilt mein besonderer Dank für die zahlreichen NMR-Messungen, die Unterstützung bei der Auswertung und Strukturzuordnung sowie für die vielfältigen fachlichen und privaten Diskussionen.

Herrn Stefan Burchert, ehemals Verwaltung der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, danke ich für Lotsendienste durch die Wirren des alltäglichen Verwaltungswahnsinns sowie die Unterstützung beim Erlangen des Passierscheines A38.

Herrn Peter Mester danke ich für die Vielzahl von NMR-Messungen, insbesondere für die stete Bereitschaft zur Durchführung aufwendiger Experimente, auch in Zeiten in denen die Blumensträuße immer größer wurden.

Herrn Dr. Ulrich Neuert danke ich für die Unterstützung bei der Drucklegung dieser Arbeit allen Widrigkeiten der Drucker- und Softwareindustrie zum trotz und für die Zahlreichen weiteren Hilfestellungen im Bereich Soft und Hardware.

Herrn Dr. Matthias Letzel bin ich für die diversen Massenfeinbestimmungen und die informativen Gespräche in und um die täglichen Probleme der Massenspektrometrie dankbar.

Herrn Peter Schoenknecht, Frau Heike Kosellek und Frau Stefanie Böse vom Lagerteam der Universität Bielefeld danke ich für die unbürokratische Versorgung mit Gerüchten, Chemikalien und Versorgungsgütern zu allen möglichen und unmöglichen Zeiten.

Herrn Dr. Michael Mormann, Herrn Dr. Björn Bredenkötter und Herrn Dr. Marco Harig danke ich für die kollegiale Aufnahme in das Bielefelder Universitäts- und Kneipenleben.

Herrn Thomas Geisler und Herrn Dieter Barth danke ich für deren Unterstützung in Belangen des Laboralltags und bei der Synthese von Vorstufen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Dietmar Kuck danke ich für die umfangreichen Gespräche und Diskussionen zu chemischen, alltäglichen, politischen, philosophischen und anderen Fragestellungen.

Herrn Dr. Lars Christmann gilt mein besonderer Dank für die vielfältigen gemeinsamen Aktivitäten in und vor allem außerhalb der Chemie vor, während und nach der Zeit im Arbeitskreis.

Ferner danke ich Herrn Dipl.-Chem. Jens Bunte und den weiteren guten Seelen, die mich im Kampf gegen den fachlichen, orthographischen und grammatikalischen Fehlerteufel unterstützt haben.

Mein Dank gilt außerdem allen Mitgliedern des Arbeitskreises, die mich durch ihre Diskussionsbereitschaft immer wieder ein Stückchen weiter auf dem steinigen Weg der Dissertation gebracht haben. Insbesondere möchte ich in diesem Zusammenhang Herrn Dr. Christian Schiel und Herrn Dr. Ceno Agena danken, die mir aus mancher Sackgasse geholfen haben und auch jenseits des Fachlichen so manche tiefgreifende Erkenntnisse geliefert haben.

Frau Dipl.-Chem. Juliane Grotta danke ich für die im Rahmen ihres Blockpraktikums geleisteten Arbeiten sowie für ihre Tätigkeiten als Spezialistin vom Institut für angewandte experimentelle Orthographie und Interpunktion.

Herrn Dr. Philip Schmoldt danke ich für den gemeinsamen Kampf gegen Reisekostenbürokratie, fehlende Lösungsmittel und defekte Geräte sowie für manchen schönen Segeltörn.

Herrn Dr. Lars Ulmer danke ich für Erkenntnisse zu wichtigen Fragen der zwischenmenschlichen Interaktion und für so manchen Nachmittag und Abend im Grünen.

Captain Zerk danke ich für die mannigfaltigen Visualisierungen der Abgründe des Alltags und der Chemie.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei Herrn Arne Roth für die im Rahmen seines Blockpraktikums geleisteten Arbeiten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführung in die Radikalchemie	3
2.1	Methoden der Radikalchemie	3
2.2	Bindungsbildung und -spaltung.....	7
2.3	Polare Einflüsse bei Radikalreaktionen.....	9
2.4	Radikalische Cyclisierungen	10
2.5	Alkoxyradikale	13
2.6	1, <i>m</i> -Wasserstofftransfer und transannulare Wasserstoffabstraktion	14
2.7	1,2-Wanderung bei Radikalen.....	16
3	Einführung in Elektronentransferprozesse	17
3.1	Der Elektronentransfer (ET)	17
3.2	Der photoinduzierte Elektronentransfer (PET).....	18
3.2.1	Ablauf des PETs und Solvenseinflüsse	19
3.2.2	Änderung der freien Enthalpie beim PET: Die Weller-Gleichung.....	20
3.2.3	Rückelektronentransfer und Quantenausbeute beim PET	22
3.2.4	Sensibilisierung	24
3.2.5	Cosensibilisierung	25
3.3	Radikationen.....	27
3.4	Oxidative Spaltungsreaktionen elektronenreicher Cyclopropane	29
3.4.1	Literaturbekannte Reaktionen.....	29
3.4.2	Eigene Vorarbeiten	30
4	Aufgabenstellung	35

5	Ergebnisse und Diskussion	39
5.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen	39
5.1.1	Synthesekonzept zur Darstellung der Cyclopropylsilylether	39
5.1.2	Darstellung einfacher cyclischer Enone	40
5.1.3	Darstellung anellierter Enone	43
5.1.4	Darstellung 3-substituierter cyclischer Enone	44
5.1.4.1	Synthesekonzept	45
5.1.4.2	Synthese der cyclischen Vorstufen	46
5.1.4.3	Synthese der bromierten Seitenketten	55
5.1.4.4	Synthesen mit Epoxiden als cyclische Vorstufen	56
5.1.4.5	Synthesen mit halbgeschützten β -Diketonen als cyclische Vorstufen	57
5.1.4.6	Synthesen mit vinylogenen Estern als cyclische Vorstufen	61
5.1.5	Darstellung 4-substituierter cyclischer Enone	63
5.1.6	Synthesen der Cyclopropylsilylether	65
5.2	Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu PET-oxidativen Umsetzungen von Cyclopropylsilylethern und Vinylcyclopropylsilylethern.	68
5.2.1	Allgemeine Bemerkungen zu den verwendeten theoretischen Methoden	68
5.2.2	Theoretische Fragestellungen	72
5.2.3	Quantenchemische Untersuchungen zur Regioselektivität der Ringöffnung und zur Struktur des Radikalkations.	78
5.2.4	Intermolekulare Additionsreaktionen ^[118]	85
5.2.5	Doppelte intramolekulare Kaskadenreaktionen	90
5.2.6	Dreifache intramolekulare Kaskadenreaktionen	96
5.2.6.1	PET-Reaktionen des 3-(3-Butenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylethers (74) (3-Butenylcycloheptenon-System)	96
5.2.6.2	PET-Reaktionen des 3-(3-Butinyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylethers (75) (3-Butinylcycloheptenon-System)	104
5.2.6.3	PET-Reaktionen des 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylethers (76a) (3-Cyclohexenylmethycycloheptenon-System)	109
5.2.6.4	PET-Reaktionen des 3-(3-Butenyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylethers (74b) (3-Butenylcyclooctenon-System)	115
5.2.6.5	PET-Reaktionen des 3-(3-Butinyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylethers (74b) (3-Butinylcyclooctenon-System)	119
5.2.6.6	PET-Reaktionen des 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (76b) (3-Cyclohexenylmethylcyclooctenon-System)	121
5.2.6.7	PET-Reaktionen des 4-(2-Propenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylethers (77a/b) (4-Propenylcycloheptenon-System)	124
5.2.7	Eisen(III)-induzierte Cyclisierungen von Vinylcyclopropylsilylethersystemen.	126
5.2.8	Stereochemische Identifikation der tri- und tetracyclischen Bestrahlungsprodukte	127
5.2.8.1	NMR-Methoden zur stereochemischen Identifikation	127

5.2.8.2	Stereochemische Identifikation der Cyclisierungsprodukte mit Bicyclooctanon-Grundstruktur.....	130
5.2.8.3	Stereochemische Identifikation der Cyclisierungsprodukte mit Bicyclononanon-Grundstruktur.	134
5.2.9	Solvenseinfluss auf die Regioselektivität der Zweitcyclisierung.....	138
5.2.10	Untersuchungen zur Absättigungsquelle.....	145
6	Zusammenfassung.....	157
7	Experimenteller Teil.....	161
7.1	Allgemeine Methoden.....	161
7.2	Synthese einfacher cyclischer Enone.....	163
7.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift A: Darstellung von α -Bromacetalen ^[65]	163
7.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift B: Darstellung von Enonacetalen ^[65]	163
7.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift C: Darstellung cyclischer Enone durch säurekatalysierte Acetalspaltung ^[65]	163
7.2.4	Darstellung von 6-Brom-1,4-dioxaspiro[4.6]undecan (13a).....	164
7.2.5	Synthese von 1,4-Dioxaspiro[4.6]undec-6-en (14a).....	164
7.2.6	Synthese von 2-Cyclohepten-1-on (15b).....	165
7.2.7	Darstellung von 6-Brom-1,4-dioxaspiro[4.7]dodecan (13b).....	166
7.2.8	Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.7]dodec-6-en (14b).....	166
7.2.9	Darstellung von 2-Cycloocten-1-on (15c).....	167
7.2.10	Darstellung von (Z)-2-Cyclononen-1-on (15d).....	168
7.2.10.1	Cyclononanon (11d).....	169
7.2.10.2	3-Methoxy-1-cyclononanon (22).....	169
7.2.11	Synthese von Bicyclo[5.3.0]dec-1(7)-en-2-on (23).....	170
7.3	Synthese der cyclischen Vorstufen.....	171
7.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift D: Hydroborierung von Olefinen mit 9-BBN.....	171
7.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift E: Swern-Oxidation.....	172
7.3.3	Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-ol (34a).....	173
7.3.4	Darstellung von 2-(Hydroxyethoxy)-1-cycloheptanol (45).....	173
7.3.5	Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.6]undec-6-enoxid (30a).....	175
7.3.6	Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-on (35a).....	176
7.3.7	Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-6-ol.....	176
7.3.8	Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-6-on.....	177
7.3.9	Darstellung von 3-(Ethoxy)-2-cyclohepten-1-on (38a).....	177
7.3.10	Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.7]dodecan-7-ol (34b).....	179
7.3.11	Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.7]dodecan-7-on (35b).....	179
7.3.12	Darstellung von 3-(Ethoxy)-2-cycloocten-1-on (38b).....	180

7.4	Synthese der Seitenketten	182
7.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift F: Darstellung von Bromiden aus den korrespondierenden Alkoholen. ^[83]	182
7.4.2	Darstellung von 4-Brombut-1-in durch Bromierung von 3-Butin-1-ol	182
7.4.3	Synthese von 4-Brom-1-trimethylsilylbut-1-in.....	183
7.4.4	Synthese von 2-Cyclopentenylmethanol.....	184
7.4.5	Darstellung von 3-Brommethyl-1-cyclopenten.....	185
7.4.6	Synthese von 2-Cyclohexenylmethanol.....	185
7.4.7	Synthese von 3-Brommethyl-1-cyclohexen.....	186
7.5	Synthese 3- und 4-substituierter Enone	187
7.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift G: Darstellung 3-substituierter Enone durch Umsetzung von Grignardverbindungen mit halbgeschützten β -Diketonen.....	187
7.5.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift H: Darstellung 3-substituierter Enone durch Umsetzung von Alkyllithiumverbindungen mit halbgeschützten β -Diketonen..	188
7.5.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift I: Darstellung 3-substituierter Enone durch Umsetzung von Grignardverbindungen mit vinylogenen Estern.	189
7.5.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift J: Darstellung 3-substituierter Enone durch Umsetzung von Alkyllithiumverbindungen mit vinylogenen Estern.	189
7.5.5	Darstellung von 3-(3-Butenyl)-2-cyclohepten-1-on (55a)	191
7.5.5.1	10-Undecen-2,7-dion (59).....	192
7.5.6	Darstellung von 3-[4-(Trimethylsilyl)-3-butinyl]-2-cyclohepten-1-on (56a)	192
7.5.7	Darstellung von 3-(2-Butinyl)-2-cyclohepten-1-on (57a).....	193
7.5.8	Darstellung von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-2-cyclohepten-1-on (58a)	194
7.5.9	Darstellung von 3-(3-Butenyl)-2-cycloocten-1-on (55b).....	195
7.5.10	Darstellung von 3-(3-Butinyl)-2-cycloocten-1-on (57b).....	195
7.5.11	Darstellung von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-2-cycloocten-1-on (58b)	196
7.5.12	Darstellung von 3-(Ethoxy)-7-(2-propenyl)-2-cyclohepten-1-on (67).....	197
7.5.13	Darstellung von 4-(2-Propenyl)-2-cyclohepten-1-on (68).....	198
7.5.13.1	(3 <i>R</i> *,4 <i>S</i> *)-4-Allyl-3-hydroxy-1-cycloheptanon (69)*	200
7.5.13.2	(3 <i>R</i> *,4 <i>S</i> *)-4-Allyl-3-hydroxy-1-cycloheptanon (70).....	201
7.6	Synthese der Silylenolether	202
7.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift K: Darstellung der Silylenolether.....	202
7.6.2	Synthese von 1-Cycloheptenyltrimethylsilylether (12b)	202
7.6.3	Synthese von 1-Cyclooctenyltrimethylsilylether (12c).....	203
7.6.4	Darstellung von 1,5-Cyclohexadienyltrimethylsilylether (18a).....	203
7.6.5	Darstellung von 1,6-Cycloheptadienyltrimethylsilylether (18b)	204
7.6.6	Darstellung von 1,7-Cyclooctadienyltrimethylsilylether (18c).....	204
7.6.7	Darstellung von (1 <i>Z</i> , 8 <i>Z</i>)-1,8-Cyclononadienyltrimethylsilylether (18d).....	205
7.6.8	Darstellung von 6,7-Dihydro-5 <i>H</i> -benzo[<i>a</i>]cyclohepten-9-yltrimethylsilylether	205
7.6.9	Darstellung von 6-(3-Butenyl)-1,6-cycloheptadienyltrimethylsilylether.....	206

7.7	Synthese silylgeschützter Acyloine	207
7.7.1	Darstellung von 1,2-bis(Trimethylsilyloxy)-1-cyclohexen ^[139, 140]	207
7.7.2	Darstellung von 1,2-bis(Trimethylsilyloxy)-1-cyclohepten ^[139, 140]	208
7.8	Synthese der Cyclopropane	209
7.8.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift L: Cyclopropanisierung von Silylenolethern, die keine weiteren reaktiven Doppelbindungen tragen.	209
7.8.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift M: Cyclopropanisierung von Silylenolethern, die weitere reaktive Doppelbindungen tragen.	209
7.8.3	Darstellung von Bicyclo[5.1.0]oct-1-yltrimethylsilylether (16b).....	210
7.8.4	Darstellung von Bicyclo[6.1.0]non-1-yltrimethylsilylether (16c).....	211
7.8.5	Darstellung von (2Z)-Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-1-yltrimethylsilylether (19a)	211
7.8.5.1	Tricyclo[5.1.0.0 ^{2,4}]oct-1-yltrimethylsilylether (21).....	212
7.8.6	Darstellung von (2Z)-Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (19b)	213
7.8.7	Darstellung von (2Z)-Bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (19c)	214
7.8.8	Darstellung von (2Z)-Bicyclo[7.1.0]dec-2-en-1-yltrimethylsilylether (19d)	214
7.8.9	Darstellung von 2-Trimethylsilyloxy-tricyclo[6.4.0.0 ^{2,4}]dodeca-1(8), 9, 11-trien (29).	215
7.8.10	Darstellung von 2-Trimethylsilyloxy-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,4}]undec-1(8)-en (28).	216
7.8.11	Darstellung von 3-(3-Butenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (74a)	217
7.8.12	Darstellung von 3-(3-Butinyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (75a)	218
7.8.13	Darstellung von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (76a)	219
7.8.14	Darstellung von 3-(3-Butenyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (74a).....	220
7.8.15	Darstellung von 3-(3-Butinyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (75b).....	221
7.8.16	Synthese von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (76b)	222
7.8.17	Synthese der isomeren 4-(2-Propenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether 77a und 77b	223
7.8.17.1	(1 <i>S</i> *,4 <i>R</i> *,7 <i>S</i> *)-4-(2-Propenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (77a)	223
7.8.17.2	(1 <i>S</i> *,4 <i>S</i> *,7 <i>S</i> *)-4-(2-Propenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (77b)	224
7.8.18	Darstellung von 1,6-bis[(Trimethylsilyl)oxy]bicyclo[4.1.0]heptan	225
7.8.19	Darstellung von 1,7-bis[(Trimethylsilyl)oxy]bicyclo[5.1.0]octan	226

7.9 Photochemische Umsetzungen	227
7.9.1 PET-oxidative Umsetzung von Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-1-yltrimethylsilylether (19a) mit DCN als Sensibilisator	227
7.9.1.1 6-Methyl-2-cyclohexen-1-on (78).....	227
7.9.2 PET-oxidative Umsetzung von Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (19b) mit DCN als Sensibilisator	227
7.9.2.1 (3aR*, 6aS*)-Hexahydro-2(1H)pentalenon (79)*	228
7.9.3 PET-oxidative Umsetzung von Bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (19c) mit DCN als Sensibilisator	228
7.9.3.1 (3aR*, 7aS*)-Octahydro-2H-inden-2-on (80)*	228
7.9.4 PET-oxidative Umsetzung von Bicyclo[7.1.0]dec-2-en-1-yltrimethylsilylether (19d) mit DCN als Sensibilisator	229
7.9.4.1 (Z)-3-Cyclododecen-1-on (81).....	229
7.9.5 PET-oxidative Umsetzung von 2-Trimethylsilyloxy-tricyclo[6.3.0.0 ^{2,4}]undec-1(8)- en (28) mit DCA als Sensibilisator.....	230
7.9.5.1 (3aS*, 5aR*, 8aS*)-3-Octahydrocyclopenta[<i>c</i>]pentalen-4(5H)-on (71).....	230
7.9.6 PET-oxidative Umsetzung von 2-Trimethylsilyloxy-tricyclo[6.4.0.0 ^{2,4}]dodeca- 1(8), 9, 11-trien (29) mit DCN als Sensibilisator.....	231
7.9.6.1 6-Methyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-benzo[<i>a</i>]cyclohepten-5-on (72).....	231
7.9.6.2 3-Propyl-1-indanon (73)	232
7.9.7 PET-oxidative Umsetzung von 3-(3-Butenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1- yltrimethylsilylether (74a) mit DCA als Sensibilisator und Phenanthren als Cosensibilisator	232
7.9.7.1 3-(3-Butenyl)-7-methyl-3-cyclohepten-1-on (85).....	233
7.9.7.2 (3aR*, 5aS*, 9aR*)-Octahydro-1H-cyclopenta[<i>c</i>]inden-5(5aH)-on (86).....	234
7.9.7.3 (3S*, 3aS*, 5aR*, 8aS*)-3-Methyloctahydrocyclopenta[<i>c</i>]pentalen-4(5H)-on (87a).....	234
7.9.7.4 (3R*, 3aS*, 5aR*, 8aS*)-3-Methyloctahydrocyclopenta[<i>c</i>]pentalen-4(5H)-on (88a).....	235
7.9.8 PET-oxidative Umsetzung von 3-(3-Butinyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1- yltrimethylsilylether (75a) mit DCA als Sensibilisator.....	236
7.9.8.1 3-(3-Butinyl)-7-methyl-3-cyclohepten-1-on (93)	236
7.9.8.2 (3aS*, 5aR*, 8aS*)-3-Methylenoctahydrocyclopenta[<i>c</i>]pentalen-4(5H)-on (94a).....	237
7.9.8.3 (3aR*, 5aS*, 9aS*)-2,3,3a,4,8,9-Hexahydro-1H-cyclopenta[<i>c</i>]inden-5(5aH)-on (95a).....	238
7.9.9 PET-oxidative Umsetzung von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en- 1-yltrimethylsilylether (76a) mit DCA als Sensibilisator	238
7.9.9.1 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-7-methyl-3-cyclohepten-1-on (101).....	239
7.9.9.2 (3aR*, 5aS*, 5bS*, 9aS*, 10aS*)-Dodecahydropentaleno[1,6a- <i>a</i>]inden-5(1H)-on (98a).....	240
7.9.9.3 (3aR*, 5aS*, 5bR*, 9aR*, 10aS*)-Dodecahydropentaleno[1,6a- <i>a</i>]inden-5(1H)- on (99a).....	241

7.9.10	PET-oxidative Umsetzung von 3-(3-Butenyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (74b) mit DCA als Sensibilisator	242
7.9.10.1	(4a <i>S</i> *,6a <i>R</i> *,10a <i>S</i> *)-Decahydrobenzo[<i>c</i>]inden-5(1 <i>H</i>)-on (86a)	242
7.9.10.2	(3 <i>R</i> *,3a <i>S</i> *,5a <i>R</i> *,9a <i>S</i> *)-3-Methyldecahydro-4 <i>H</i> -cyclopenta[<i>c</i>]inden-4-on (87a)	243
7.9.10.3	(3 <i>R</i> *,3a <i>S</i> *,5a <i>R</i> *,9a <i>S</i> *)-3-Methyldecahydro-4 <i>H</i> -cyclopenta[<i>c</i>]inden-4-on (88a)	244
7.9.11	PET-oxidative Umsetzung von 3-(3-Butinyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (75b) mit DCA als Sensibilisator	245
7.9.11.1	(3a <i>S</i> *,5a <i>R</i> *,9a <i>S</i> *)-3-Methyldecahydro-4 <i>H</i> -cyclopenta[<i>c</i>]inden-4-on (94b)	245
7.9.12	(4a <i>S</i> *,6a <i>R</i> *,10a <i>S</i> *)-2,4a,6,6a,7,8,9,10-Octahydrobenzo[<i>c</i>]inden-5(1 <i>H</i>)-on (95a)	246
7.9.13	PET-oxidative Umsetzung von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (76b) mit DCA als Sensibilisator	247
7.9.13.1	(4a <i>R</i> *,6a <i>S</i> *,6b <i>S</i> *,10a <i>S</i> *,11a <i>S</i> *)-Tetradecahydro-6 <i>H</i> -indeno[1,7a- <i>a</i>]inden-6-on (98b)	247
7.9.13.2	(4a <i>R</i> *,6a <i>S</i> *,6b <i>R</i> *,10a <i>R</i> *,11a <i>S</i> *)-Tetradecahydro-6 <i>H</i> -indeno[1,7a- <i>a</i>] inden-6-on (99a)	248
7.9.14	PET-oxidative Umsetzung der isomeren 4-(2-Propenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether 77a und 77b mit DCA als Sensibilisator	249
7.9.14.1	(3a <i>R</i> *,4 <i>R</i> *,6a <i>R</i> *)-4-Allylhexahydro-2(1 <i>H</i>)pentalenon (102).....	249
8	Literaturverzeichnis	251
9	Anhänge.....	259

1 Einleitung

Die Darstellung komplexer Verbindungen ist schon immer eine der Kernaufgaben der Organischen Chemie. Die Vielfalt der synthetischen Fragestellungen bietet hierbei häufig Anreiz zur Entwicklung bzw. zur Nutzung neuer Synthesemethoden.

*"Wo viel Licht ist,
ist starker Schatten!"
J.W. von Goethe
Götz von Berlichingen*

Der Einsatz von Radikalen für synthetische Anwendungen wurde lange Zeit vernachlässigt, da man diesen hochreaktiven Spezies nur wenig selektive Reaktionen zutraute. Geändert hat sich dies erst vor etwa 20 Jahren durch Arbeiten von BECKWITH, CURRAN und GIESE zur Reaktivität und Selektivität sowie zur synthetischen Anwendung von Radikalreaktionen.^[1-11]

Der besondere Reiz von Radikalreaktionen ist u. a. die Tatsache, dass nach einem der Schlüsselreaktionsschritte der synthetischen Radikalchemie - der Addition an Mehrfachbindungssysteme - das reaktive Zentrum im Molekül verbleibt. Dies ermöglicht den Aufbau komplexer Moleküle durch mehrfache Bindungsbildung in einer sogenannten Kaskaden-, Tandem- oder Dominoreaktion. So konnten CURRAN et al. mit Hilfe derartiger Reaktionen zahlreiche Triquinan-Systeme wie z. B. Hirsuten darstellen (Abbildung 1).^[11]

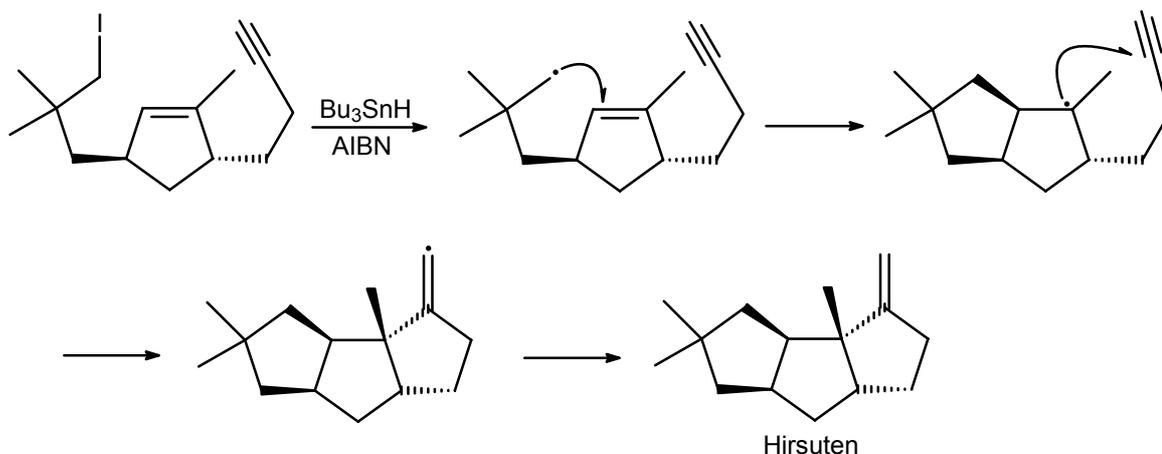


Abbildung 1: Hirsutensynthese nach CURRAN et al.

Eine Klasse von Intermediaten, die hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens zwischen Radikalen und ionischen Spezies stehen, sind Radikationen. Je nach Reaktionstyp und Spin-Ladungsverteilung im Molekül können diese typische radikalische oder ionische Reaktionspfade durchlaufen. Dies macht Radikationen einerseits als hochreaktive Intermediate in der Synthese interessant; andererseits erschwert es die Vorhersagbarkeit der Reaktionsprodukte.

Eine der wichtigsten Elementarreaktionen zur Erzeugung von Radikationen aus neutralen Molekülen ist der Elektronentransfer, welcher sich beispielsweise mit Hilfe von klassischen Oxidations- und Reduktionsmitteln wie z. B. Metallsalzen durchführen lässt. Alternativ zu dieser Methode lassen sich Einelektronentransferreaktionen mit Hilfe des sogenannten photoinduzierten Elektronentransfers (PET) durchführen. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass sich Moleküle durch photochemische Anregung in ihren Redoxeigenschaften ändern und auf diese Weise das Oxidations- bzw. Reduktionsmittel quasi *in situ* generiert wird.

2 Einführung in die Radikalchemie

2.1 Methoden der Radikalchemie

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität sind Kohlenstoffradikale nur selten über einen längeren Zeitraum stabil, was sie andererseits als reaktive Intermediate für die Synthese interessant macht. Langlebige, sogenannte persistente Radikale sind im Regelfall durch sterische Abschirmung und mesomere Effekte stabilisiert, wie z. B. das Triphenylmethylradikal **1**, welches in Lösung bei Raumtemperatur mit seinem α , p -Dimer **2** im Gleichgewicht steht, oder das als Wursters Rot **3** bekannte Oxidationsprodukt des N,N -Dimethyl- p -phenylendiamins (Abbildung 2).

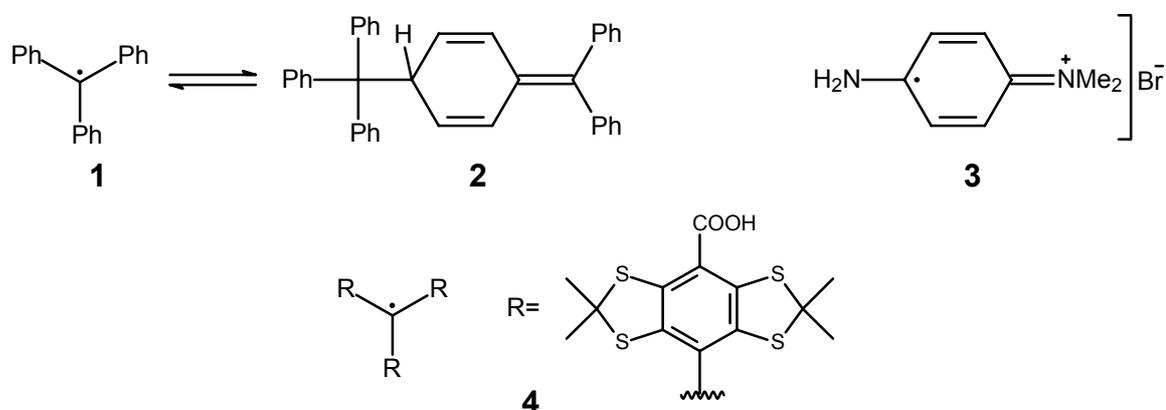


Abbildung 2: Einige persistente Radikale.

Ein besonders interessantes persistentes Radikal ist die bioapplizierbare Tricarbonsäure **4**, die unter Ausnutzung der Kern-Overhauser-Effektes (vgl. Kapitel 5.2.8.1) als Kontrastmittel in der Kernspintomographie eingesetzt werden kann.^[12] In der synthetischen Anwendung werden Radikale *in situ* aus geeigneten Vorläufern freigesetzt. Dies geschieht im Regelfall durch homolytische Bindungsdissoziation oder durch Elektronentransferprozesse (vgl. Kapitel 3.1). Eine wichtige Kenngröße für Radikalreaktionen ist die homolytische Bindungsdissoziationsenergie (BDE). So ist die Gegenwart von Wasser aufgrund dessen hoher HO—H-Bindungsdissoziationsenergie, solange keine hydrolyseempfindlichen Substrate eingesetzt werden, bei Radikalreaktionen unkritisch (Tabelle 1).

Tabelle 1: Exemplarische Bindungsdissoziationsenergien (BDE) [kcal/mol].

Bindung	BDE	Bindung	BDE
HO—H	119 ^[13]	MeO—H	104 ^[14]
CH ₃ —H	105 ^[14]	CH ₃ —Br	71 ^[14]
CH ₃ CH ₂ —H	101 ^[14]	CH ₃ CH ₂ —Br	69 ^[13]
Bu ₃ Sn—H	74 ^[13]	Bu ₃ Sn—Br	83 ^[14]
(Me ₃ Si) ₃ Si—H (TTMSS)	79 ^[13]	CH ₃ —I	57 ^[14]
Me ₃ Si—H	90 ^[14]	CH ₃ CH ₂ —I	53 ^[13]
		Bu ₃ Sn—I	69 ^[14]
Me ₂ C(CN)—N=N—CMe ₂ CN (AIBN)	32 ^[13]	Me ₃ CO—OCMe ₃	37 ^[13]

Für Radikalreaktionen unter thermischen Bedingungen muss die Bindungsdissoziationsenergie hinreichend klein sein. Andererseits sind Verbindungen mit niedrigen Bindungsdissoziationsenergien verhältnismäßig instabil und somit schlecht zu handhaben bzw. als komplexe Moleküle schlecht zu synthetisieren. Eine Lösung dieses Problems ist die Verwendung sogenannter Radikalstarter, einfach zu synthetisierender Moleküle mit niedriger Bindungsdissoziationsenergie. Die Übertragung der Radikalfunktion auf das eigentliche zur Reaktion zu bringende Molekül erfolgt im Regelfall per Abstraktionsreaktion (b) (Abbildung 3).

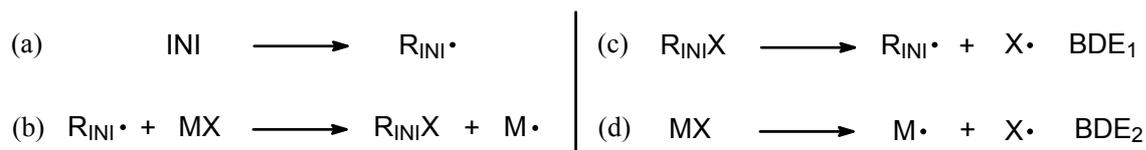


Abbildung 3: Radikalstart und Abstraktionsreaktion.

Im Gegensatz zur Startreaktion (a) sind hier nur die relativen Bindungsdissoziationsenergien der Moleküle $\text{R}_{\text{ini}}\text{X}$ und MX für einen thermodynamisch günstigen Reaktionsschritt ($\text{BDE}_1 > \text{BDE}_2$) entscheidend. Typische Radikalstarter sind Azoverbindungen, Peroxide und Perester, die im Regelfall Bindungsdissoziationsenergien unter 40 kcal/mol aufweisen (Tabelle 1) und somit Radikalreaktionen bei moderaten Reaktionstemperaturen ermöglichen. So hat der häufig verwendete Radikalstarter α, α' -Azoisobuttersäurenitril (AIBN) bei 80°C eine Halbwertszeit von 1.5 h. Eine Möglichkeit, bei tiefen Temperaturen Radikalreaktionen durchzuführen, ist die Umsetzung von Triethylboran mit Sauerstoff (Abbildung 4).

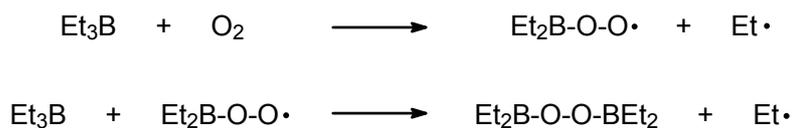


Abbildung 4: Reaktion von Triethylboran mit Sauerstoff.

Da die meisten Radikalreaktionen nach einem Kettenmechanismus ablaufen, benötigt man häufig nur katalytische Mengen an Radikalstarter. Eine der wichtigsten Methoden der synthetischen Radikalchemie, die nach einem Kettenmechanismus abläuft, ist die sogenannte Zinnhydridmethode (Abbildung 5).^[1, 2, 3, 4]

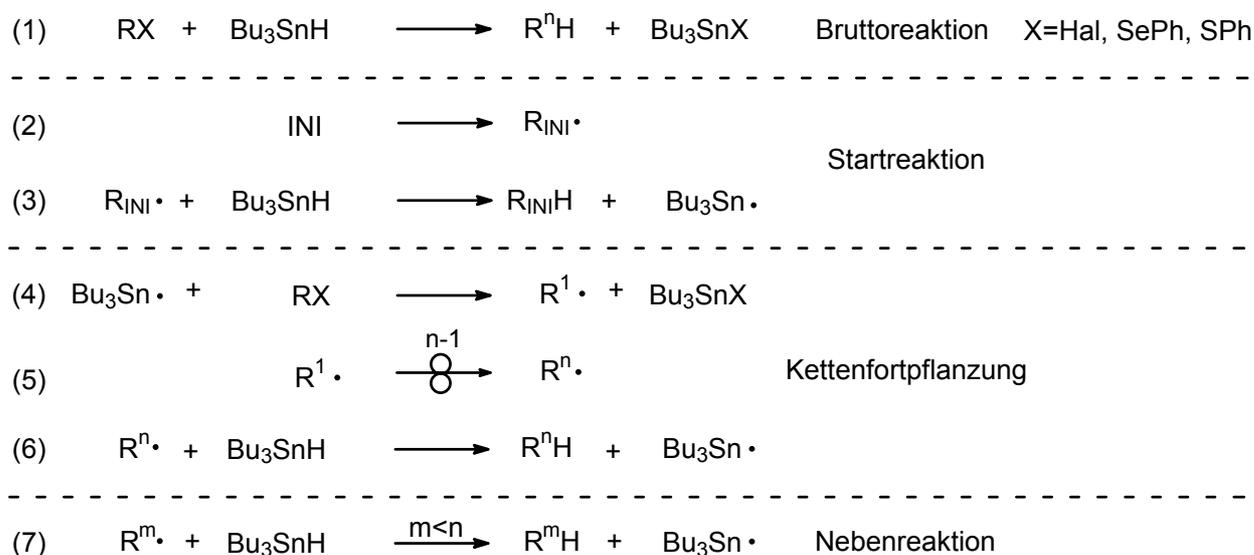


Abbildung 5: Kettenreaktionsmechanismus von Radikalreaktionen mit Tributylzinnhydrid.

Entscheidend für die Zinnhydridmethode ist, dass die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der Sn—X- größer als die der R—X-Bindung ist, wohingegen die BDE der Sn—H-Bindung kleiner ist als die der R—H. Dies hat zur Folge, dass die beiden Kettenfortpflanzungsschritte (4) und (6) thermodynamisch günstig sind. Die eigentliche Produktbildung erfolgt durch einen oder mehrere inter- oder intramolekulare Reaktionsschritte (5) des zunächst erzeugten Radikals $\text{R}^1\cdot$. Als unerwünschte Nebenreaktion kann aufgrund der geringen BDE des Tributylzinnhydrids die frühzeitige Reduktion des Startradikals $\text{R}^1\cdot$ oder anderer intermediärer Radikale auftreten.

Diese Nebenreaktion kann aber auch zur gezielten Reduktion von Halogenverbindungen genutzt werden, zumal die radikalischen Reaktionsbedingungen ungeschützte funktionelle Gruppen wie beispielsweise Alkohole, Ester und Ketone tolerieren.

Der Hauptnachteil der Zinnhydridmethode besteht in der Toxizität der zinnorganischen Verbindungen sowie deren verhältnismäßig schlechte Abtrennbarkeit.^[15] Der wohl erfolgreichste und verbreitetste Ersatz für Zinnhydride ist Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS). Einerseits ist dieses Agens kaum toxisch und andererseits neigt es aufgrund der etwas höheren Si—H Bindungsdissoziationsenergie (Tabelle 1) weniger zur frühzeitigen Reduktion. Nachteilig ist allerdings der hohe Preis und die höhere Neigung des $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}\cdot$ -Radikals zur Addition an Mehrfachbindungssysteme.^[15]

Radikalkettenreaktionen, in denen das Produktradikal durch homolytische Substitution von einem der Vorläufermoleküle abgesättigt wird, bezeichnet man als Atom- oder Gruppentransferreaktionen, wobei synthetisch die Halogentransferreaktionen von Iodiden und Bromiden sowie der Phenylselenyl-Gruppentransfer relevant sind (Abbildung 6).^[5]

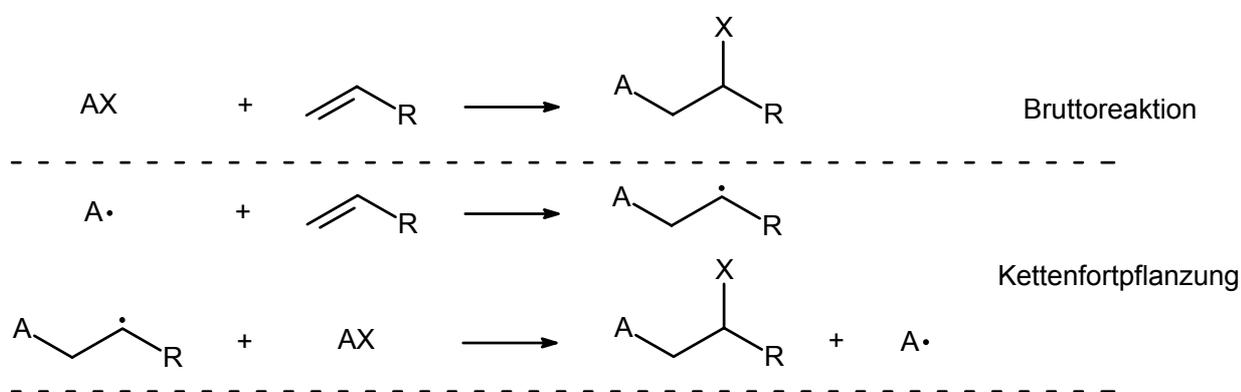


Abbildung 6: Intermolekulare Atom- bzw. Gruppentransferreaktionen.

Der Vorteil dieser Reaktionsführung, die sowohl inter- als auch intramolekular erfolgen kann, ist, dass eine zusätzliche Funktionalität im Produktmolekül verbleibt und dass keine Zinnhydride eingesetzt werden müssen. Dabei ist anzumerken, dass eine vielfach angewendete Methode des Halogentransfers, die auf CURRAN zurückgeht, Hexabutyl-distannan als Initiator verwendet.^[5] Allerdings sind derartige Transfermethoden hinsichtlich der zu verwendenden Substrate eingeschränkt, da Voraussetzung für eine funktionierende Kettenfortpflanzung ist, dass der eigentliche Atomtransferschritt hinreichend schnell respektive exergonisch ist.^[6] Dies kann im Falle der Halogentransferreaktionen beispielsweise dadurch geschehen, dass als Ausgangssubstanzen (AX) Halogenide mit sehr geringer Bindungsdissoziationsenergie wie z. B. α -halogenierte Malonester- oder Malononitrilderivate verwendet werden. Ebenso lässt sich durch intermediäre Addition an ein Dreifachbindungssystem ein reaktives Vinylradikal erzeugen. Das entsprechende Vinylhalogenid weist eine hohe Bindungsdissoziationsenergie auf, so dass im Umkehrschluss der als Kettenfortpflanzungsschritt wichtige Atomtransferschritt exotherm und schnell ist. Dieser Reaktionsschritt ist sogar derartig schnell, dass er mit einer Absättigung

durch Tributylzinnhydrid konkurrieren kann. So war die interessante Beobachtung durch CURRAN et al, dass beim Versuch der radikalischen Cyclisierung des Iodids **5** nicht wie zunächst erwartet Capnellen **7** gebildet wird, sondern das Vinyliodid **6**, Ausgangspunkt für die Entwicklung vieler interessanter Atomtransferreaktionen.^[7, 5a]

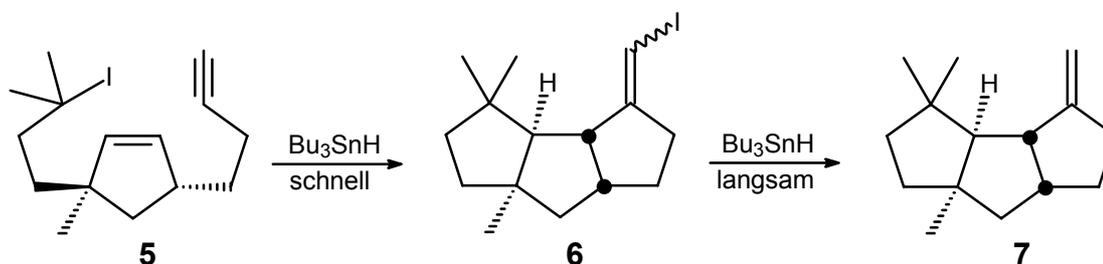


Abbildung 7: Capnellensynthese nach CURRAN et al.^[7, 5a]

2.2 Bindungsbildung und -spaltung

Die gezielte Bildung von C-C-Bindungen, aber auch deren selektiver Bruch, gehört zu den Grundaufgaben eines präparativen Organischen Chemikers. Neben den klassischen Methoden über ionische Intermediate hat in den letzten Jahrzehnten die Verwendung von radikalischen Methoden an Bedeutung gewonnen.^[1, 2, 3, 4, 7]

Der Schlüsselschritt bei der radikalischen C-C-Knüpfung ist der Angriff eines Alkylradikals an ein Mehrfachbindungssystem, welcher sowohl inter- als auch intramolekular erfolgen kann (Abbildung 8).^[8]

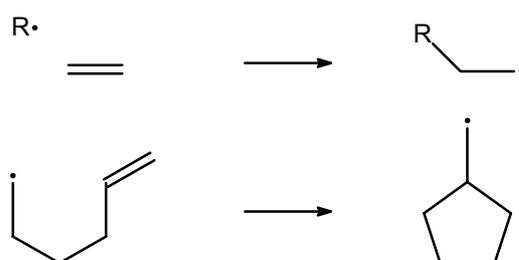


Abbildung 8: C-C-Bindungsbildung durch Addition von Radikalen an Mehrfachbindungen.

Als Mehrfachbindungssystem verwendet man im Regelfall Alken- oder Alkine, da bei der Addition eine starke σ -C-C- auf Kosten einer schwachen π -C-C-Bindung gebildet wird. Dieser synthetisch nützliche Reaktionsschritt ist deswegen stark exotherm und im Regelfall irreversibel.^[8, 16]

Ausnahmen sind Additionsreaktionen von stabilisierten Radikalen. So lagert das Cyclopentylmethylradikal **8** über die offenkettige Spezies **9** in das Cyclohexenylradikal **10** um (Abbildung 9).^[9a]

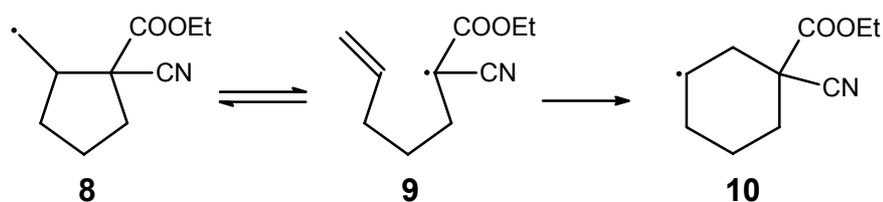


Abbildung 9: Beispiel einer reversiblen Additionsreaktion eines stabilisierten Radikals.

Ebenfalls reversibel sind Additionsreaktionen unter Ausbildung stark gespannter Ringsysteme, bei denen die aufzubringende σ -C-C-Bindungsenergie durch die Summe aus π -C-C-Bindungs- und Ringspannungsenergie kompensiert werden kann.^[17] Die gängigsten Ringöffnungsreaktionen sind die der Cyclobutylmethyl- und Cyclopropylmethyl-Radikale, wobei letztere aufgrund der hohen Ringöffnungsgeschwindigkeit als Radikaluhr in kompetitiven Kinetiken zur Bestimmung von absoluten Geschwindigkeitskonstanten benutzt werden (Abbildung 10).

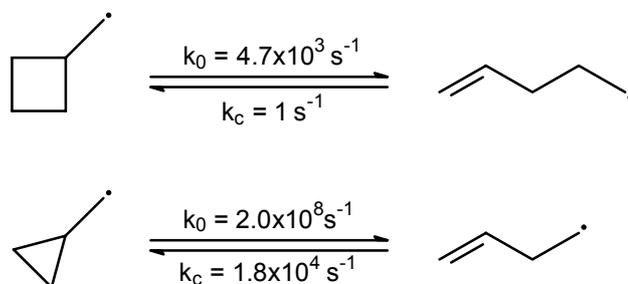


Abbildung 10: Cycloalkylmethyl-Radikalsysteme.

Bei der C-C-Bindungsspaltung substituierter Cyclopropylmethyl-Radikale können grundsätzlich drei Bindungen gespalten werden. Die Fragmentierung (c) findet nicht statt, da in diesem Fall der Ring erhalten bleibt und somit die Ringspannung in der Reaktion nicht energetisch gewonnen werden kann (Abbildung 11).

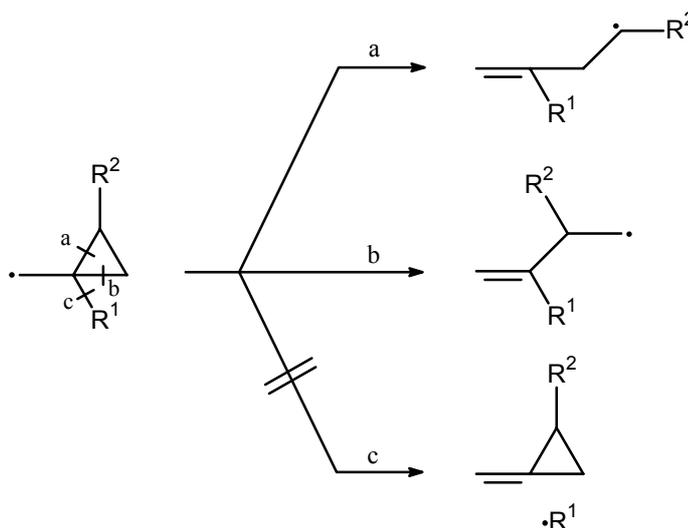


Abbildung 11: Fragmentierung substituierter Cyclopropylmethyl-Radikale.

2.3 Polare Einflüsse bei Radikalreaktionen

Bei der Addition von Alkylradikalen an Olefine spielt die Polarität der Reaktanden eine große Rolle. Im Regelfall reagieren Alkylradikale in derartigen Additionsreaktionen um so schneller je stärker die Olefine akzeptorsubstituiert sind. Sie verhalten sich also wie Nucleophile. Dementsprechend reagieren donatorsubstituierte Radikale schneller.^[1]

Die Ausnahme bilden stark akzeptorsubstituierte Radikale, die als Elektrophile um so schneller reagieren, je elektronärmer sie selbst sind ($(\text{CF}_3)_3\text{C}\cdot > \text{CF}_3\cdot$) und je elektronreicher das Olefin ist ($\text{H}_2\text{C} = \text{CHPh} > \text{H}_2\text{C} = \text{CHCN}$).^[18]

Erklären lässt sich dieses Verhalten mit Hilfe einer Grenzorbitalbetrachtung (Abbildung 12). Die möglichen Wechselwirkungen des SOMOs des Alkylradikals mit dem HOMO oder dem LUMO des Olefins spielen je nach energetischer Lage der Orbitale zueinander eine größere oder kleinere Rolle. So dominiert die SOMO-LUMO Wechselwirkung des relativ hoch liegenden SOMOs bei gewöhnlichen nucleophilen Alkylradikalen, wohingegen bei stark akzeptorsubstituierten Radikalen das demzufolge sehr niedrig liegende SOMO vor allem mit dem HOMO des Olefins in Wechselwirkung tritt.

Der Energiegewinn (bei SOMO-LUMO-WW: E_1 ; bei SOMO-HOMO-WW: $2E_2 - E_3$), der zu einer Erniedrigung der freien Aktivierungsenthalpie und somit zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt, nimmt mit abnehmendem Energieunterschied ΔE zwischen SOMO und LUMO bzw. SOMO und HOMO zu. Akzeptorsubstituenten senken allgemein Orbitalenergien ab, wohingegen Donatorsubstituenten diese anheben. Somit verstärken Donatorsubstitution am Radikal und Akzeptorsubstitution am Olefin bei dominierender SOMO-LUMO-Wechselwirkung den Energiegewinn, wohingegen bei vorherrschender

SOMO-HOMO-Wechselwirkung Akzeptorsubstitution am Radikal und Donatorsubstitution am Olefin den Energiegewinn und damit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen (Abbildung 12).^[1, 19]

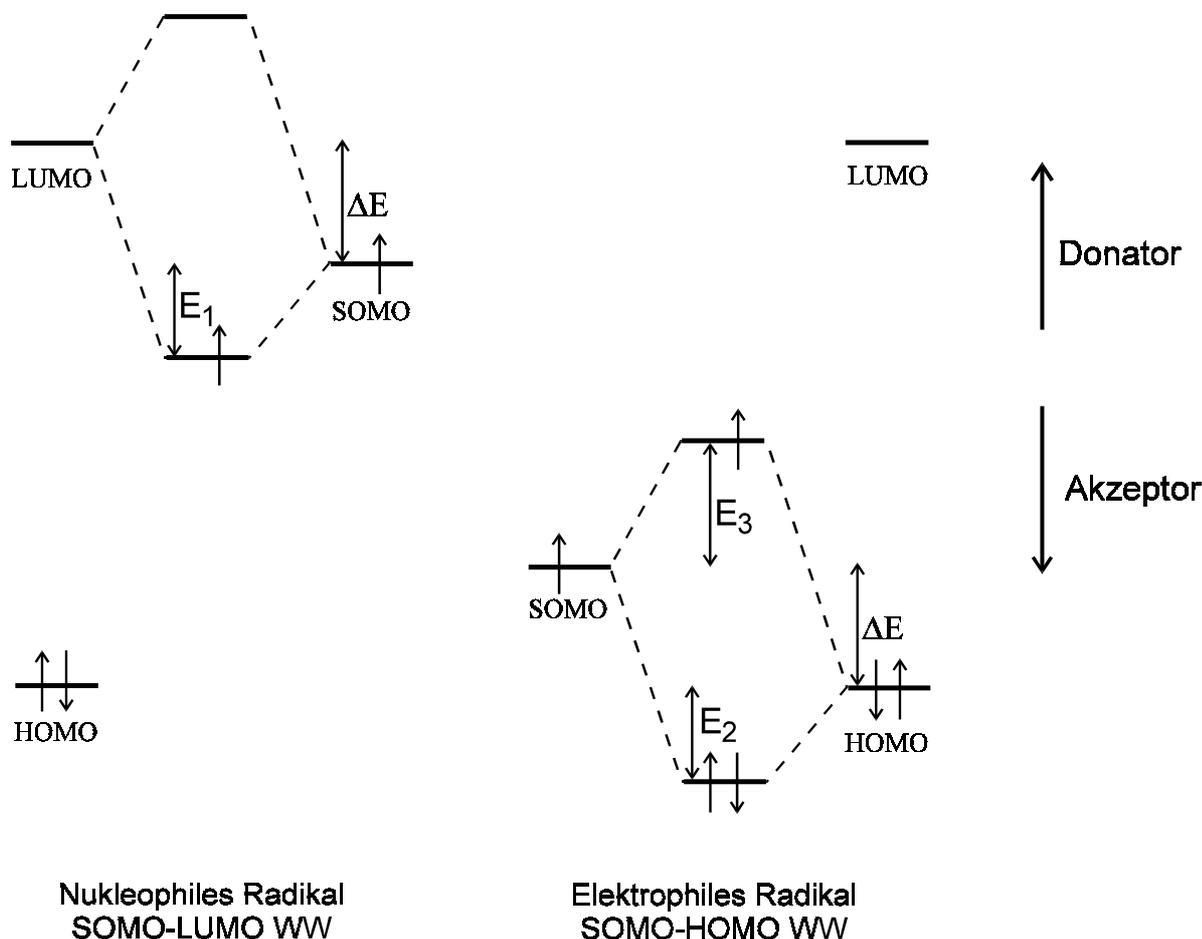


Abbildung 12: Grenzorbitalbetrachtung bei Radikalreaktionen.

Wichtig ist der polare Einfluss bei intermolekularen Radikalreaktionen. Diese sind aufgrund der höheren Aktivierungsentropie gegenüber intramolekularen Reaktionen benachteiligt. Für die synthetische Nutzung ist deswegen die Verwendung elektronenarmer Olefine z. T. nötig, um durch die entsprechend niedrigen Aktivierungsenthalpien die freie Aktivierungsenthalpie auf einem niedrigen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit auf einem hohen Niveau zu halten. Beispielsweise addiert das Cyclohexylradikal bei 25°C ca. sechstausendmal schneller an Acrylnitril als an 1-Hexen.^[1]

2.4 Radikalische Cyclisierungen

Eine der wichtigsten Elementarschritte in der synthetischen Radikalchemie ist die Cyclisierung durch intramolekularen Radikalangriff an Mehrfachbindungssysteme. Erfolgt dieser Angriff nicht transannular sondern an eine Seitenkette, so lassen sich regiochemisch

zwei Fälle unterscheiden. Bei einem Angriff unter Ausbildung einer exocyclischen Bindung und des kleineren Ringes spricht man von einer *exo*-Cyclisierung, im umgekehrten Fall von einer *endo*-Cyclisierung (Abbildung 13).^[20]

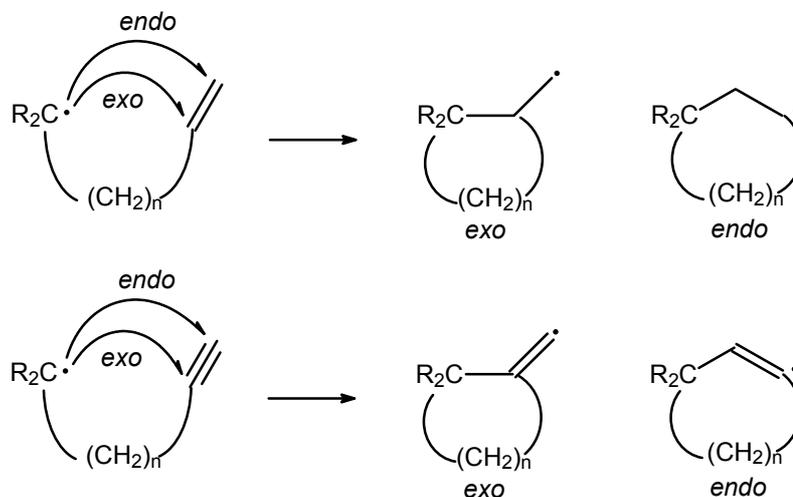


Abbildung 13: Radikalische Ringschlussreaktionen.

Dabei wird im Regelfall die gebildete Ringgröße als Zahl vorangestellt. So kann beispielsweise ein 5-Hexenylradikal alternativ eine 5-*exo*- oder 6-*endo*-Cyclisierung eingehen.

Auf den ersten Blick ungewöhnlich erscheint zunächst, dass im Falle unsubstituierter einfacher ω -Alkenyl-Radikale diese Cyclisierung eine starke *exo*-Bevorzugung zeigt.

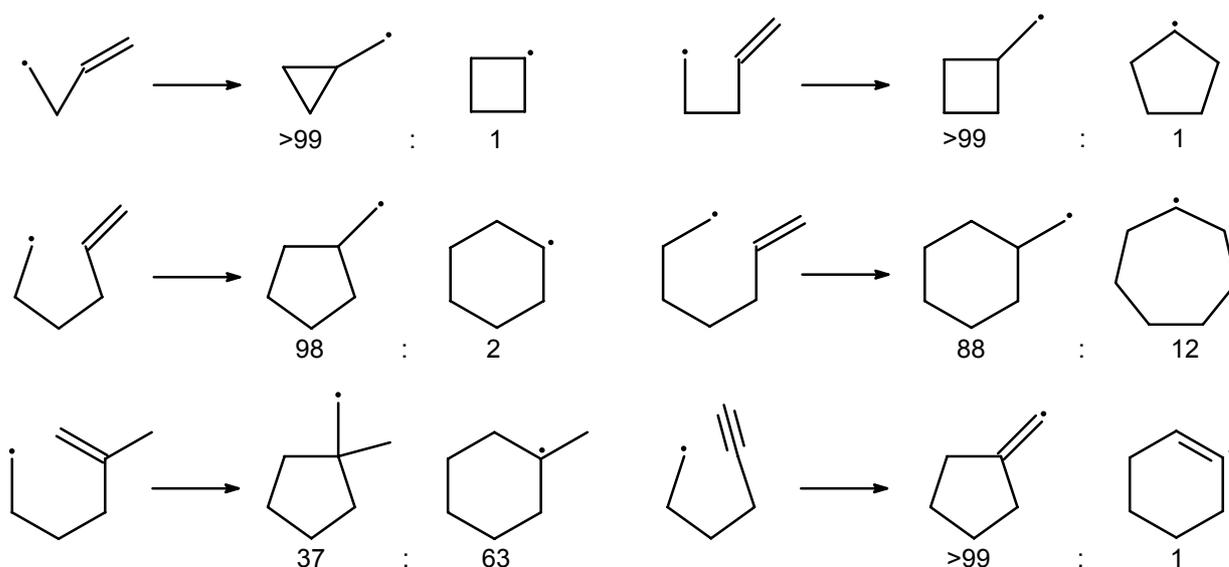


Abbildung 14: *exo*- und *endo*-Cyclisierungen einfacher offenkettiger Radikale.^[9a]

Da hierbei das instabilere primäre Radikal gebildet wird, verlaufen derartige Reaktionen offensichtlich unter kinetischer Kontrolle. Nach BECKWITH ist die Bevorzugung des *exo*-

Angriffs auf stereoelektronische Gründe zurückzuführen.^[9] Der Radikalangriff erfolgt unter vorherrschender Wechselwirkung des SOMOs des Radikals mit dem π^* -Orbital des Doppelbindungssystems. Der Übergangszustand ist somit polar unter partiell positiver Ladung des nucleophil angreifenden Radikals und unter partiell negativer Ladung der Olefins (Abbildung 15).

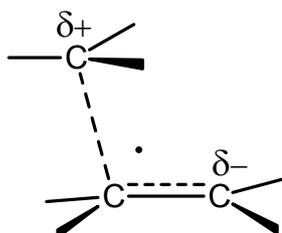


Abbildung 15: Polarer Übergangszustand eines Radikalangriffs auf ein Olefin.

Neben den stereoelektronischen Gründen spielen sterische Faktoren bei der Regio- und Stereochemie von radikalischen Cyclisierungen eine entscheidende Rolle (vgl. Abbildung 14). Nach BECKWITH und HOUK lässt sich u. a. die Stereochemie der 5-*exo*-Cyclisierung von substituierten 5-Hexenylradikalsystemen anhand möglicher quasi Sessel- und Boot-Konformere der Übergangszustände erklären.^[9,21,22] Die Stereochemie der Cyclisierungsprodukte ergibt sich aus der quasi-äquatorialen Anordnung der größten Reste im Übergangszustand (Abbildung 16).

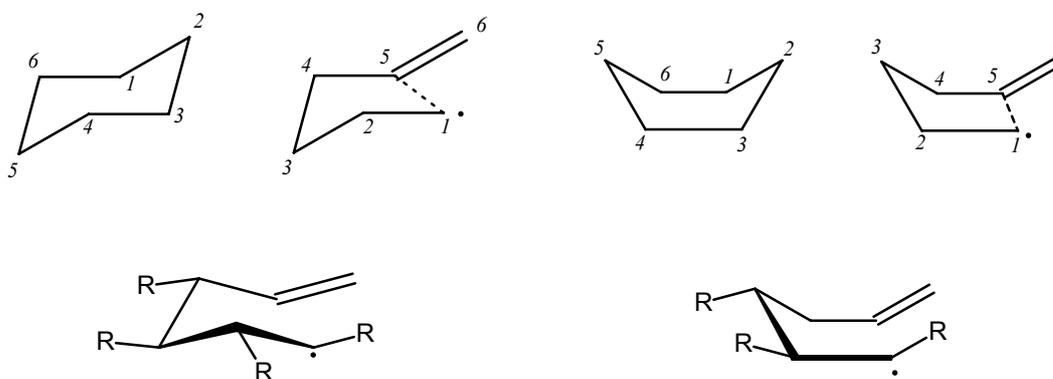


Abbildung 16: Übergangszustände nach BECKWITH und HOUK.

Die Analogie zum Cyclohexansystem ergibt sich daraus, dass der 1,5-Abstand im Übergangszustand der 5-Hexenylradikalcyclisierung von ca. 2,3 Å ungefähr dem 1,3-Abstand im Sessel- bzw. Boot-Cyclohexan entspricht.

2.5 Alkoxyradikale

Bei der Addition von Alkyradikalen an die entsprechenden sauerstoffanalogen Doppelbindungssysteme (Aldehyde, Ketone) kann sowohl ein Angriff am Sauerstoff als auch am Kohlenstoffatom erfolgen. Beeinflusst wird die Regioselektivität vom polaren Charakter des Radikals, wobei nucleophile Radikale bevorzugt an den Sauerstoff addieren.^[16] Bei intramolekularen Reaktionen ist zusätzlich eine Abhängigkeit von der gebildeten Ringgröße zu beobachten.^[17]

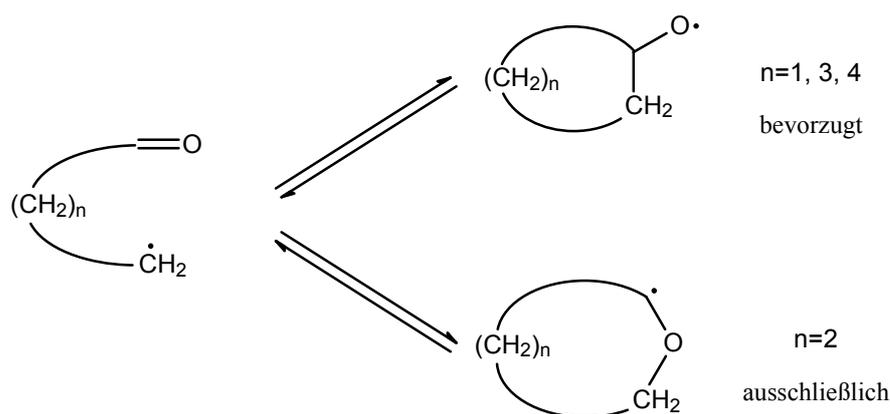


Abbildung 17: Regioselektivität bei der Radikaladdition an Carbonyle.

Im Gegensatz zur Addition von Alkyradikalen an Olefine ist die Addition an Carbonyle thermodynamisch nicht stark begünstigt, da in diesem Fall die starke $\sigma\text{-C-C-}$ auf Kosten der vergleichbar starken $\pi\text{-C-O-}$ Bindung gebildet wird.^[8] Dies zeigt sich unter anderem darin, dass die Rückreaktion, die β -Fragmentierung oder -Spaltung, auch bei ungespannten Ringsystemen und Aliphaten auftritt, die Reaktion also im Regelfall reversibel ist.

Das Decaloxyl-Radikal lässt sich beispielsweise in Ringerweiterungs- oder -spaltungsreaktionen einsetzen. Im Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur erhält man das ringerweiterte oder -geöffnete Produkt (Abbildung 18).^[10]

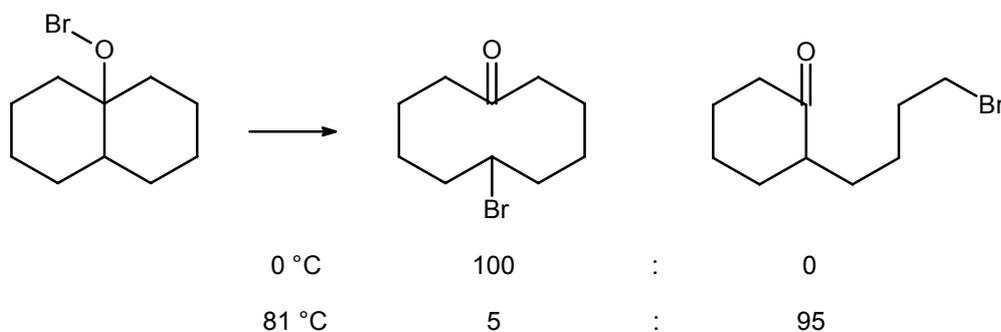


Abbildung 18: Spaltungsreaktionen des Decaloxyl-Radikals.

Alkoxyradikale sind nicht nur aus Hypobromiden zugänglich, sondern lassen sich auch durch Behandlung entsprechender Alkohole mit Mn(III)-Salzen erzeugen. Dies lässt sich unter anderem in Fragmentierungs-Additionsreaktionen nutzen.^[23]

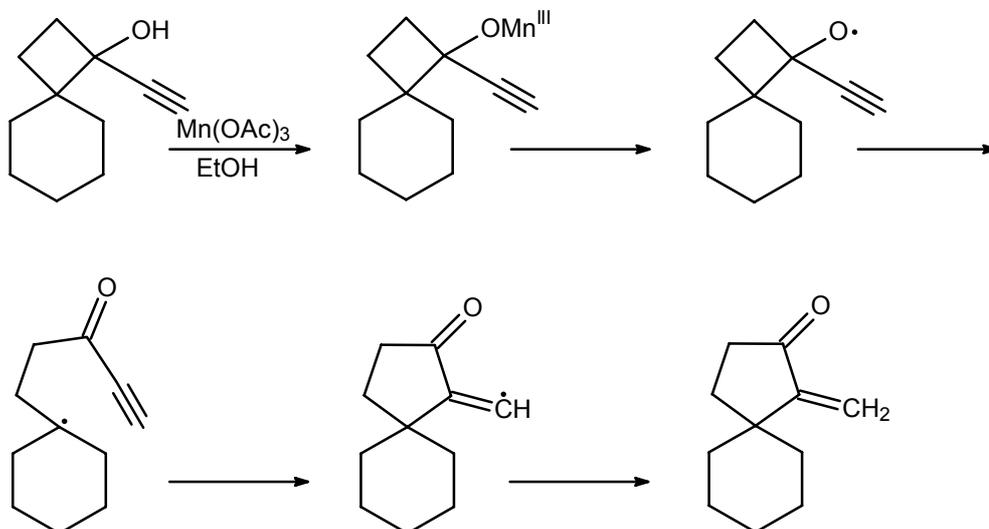


Abbildung 19: Alkoxyradikale durch Behandlung von Alkoholen mit Mn(III).

Bei der Ringerweiterung nach DOWD et al. wird ebenfalls ein Alkoxyradikal als Zwischenstufe diskutiert, das durch Addition des zunächst erzeugten Alkyldradikals an die Carbonylfunktion entsteht und anschließend zum ringerweiterten Produkt fragmentiert (Abbildung 20).^[24]

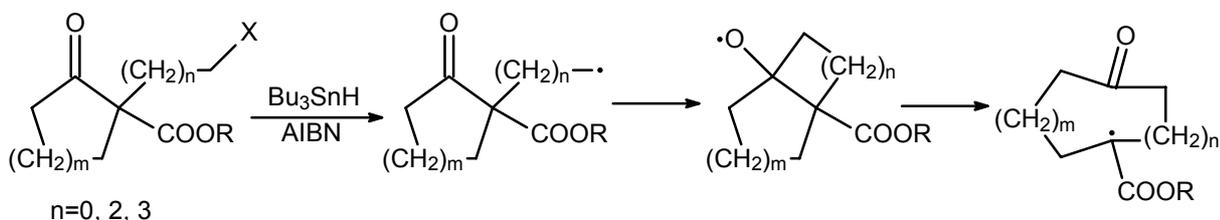


Abbildung 20: Ringerweiterung nach Dowd et al.

2.6 1,m-Wasserstofftransfer und transannulare Wasserstoffabstraktion

Der 1,m-Wasserstofftransfer bei Radikalen verläuft über einen cyclischen Übergangszustand, bei dem das Radikalzentrum X von einer durch n Zentren getrennten CH-Gruppierung ein Wasserstoffatom abstrahiert (Abbildung 21). Die Aktivierungsenergie steigt dabei mit zunehmender Winkelverzerrung des für den Transfer günstigen CHX-Winkels von 180°.^[25] Deswegen ist der 1,3 ($n = 1$)- und der 1,2 ($n = 0$)-Transfer nahezu unbekannt und der 1,4-Transfer ($n = 2$) langsam. 1,7- und höhere Wasserstofftransfers treten aufgrund der hohen Aktivierungsentropie nicht auf, wohingegen die energetisch und entropisch günstigen 1,5-

und 1,6-Reaktionen sehr schnell ablaufen. Der 1,5-Transfer ist dabei der schnellste ($k_{1,5}/k_{1,6} = 3.3$ für $X=CH_2$; 10 für $X=NH_2^+$).^[25]

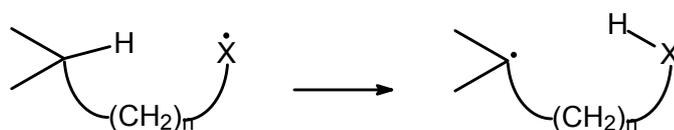


Abbildung 21: 1,*m*-Wasserstofftransfer

Derartige Reaktionen sind nicht auf lineare Moleküle beschränkt. Mittlere Ringe, deren gegenüberliegenden Seiten sich gut annähern können,^[26] gehen Wasserstoffabstraktionsreaktionen auch über den Ring hinweg ein. Dies konnte bei der radikalischen Addition von Tetrachlormethan an Cycloocten gezeigt werden. Infolge der transannularen Wasserstoffabspaltung, die man als formalen 1,5/1,5 H-Transfer auffassen kann, konnte 1-Chlor-4-trichlormethylcyclooctan als Hauptprodukt neben dem erwarteten 1,2-Additionsprodukt isoliert werden (Abbildung 22).^[27]

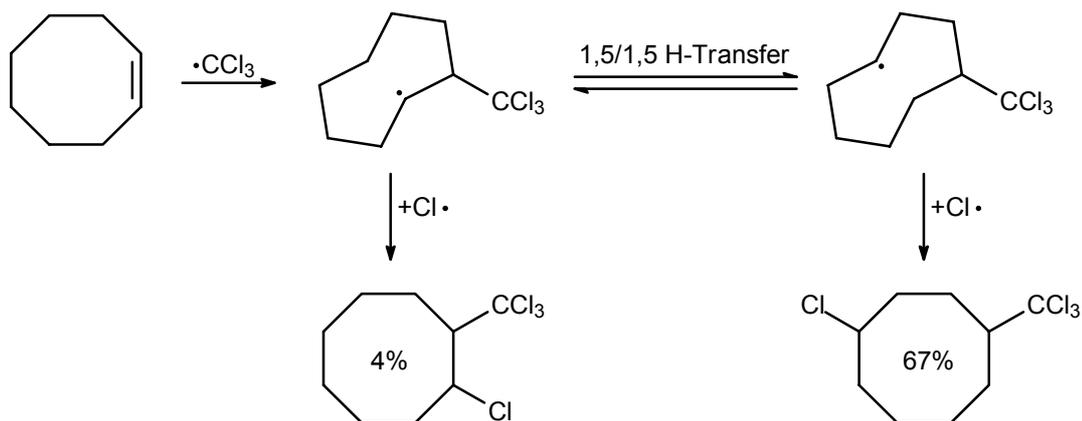


Abbildung 22: Transannulare Wasserstoffabstraktion bei mittleren Ringen.

2.7 1,2-Wanderung bei Radikalen

Die 1,2-Wanderung von Alkylresten oder von Wasserstoff tritt bei Radikalen im Gegensatz zu den Carbokationen selten auf.^[28] Ganz anders verhalten sich Gruppen, die eine Mehrfachbindung enthalten. Bei diesen ist eine Umlagerung über reversible Additions- und Fragmentierungsreaktionen möglich, die über ein Cyclopropylzwischenprodukt verlaufen. Besonders schnell wandern Vinyl ($X, Y=C$)- und Acyl ($X=C$; $Y=O$)-Reste, aber auch bei Phenyl-, Nitril- und Alkynyl-Gruppen tritt die 1,2-Wanderung auf (Abbildung 23).

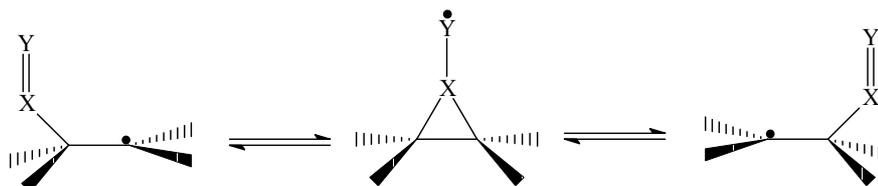
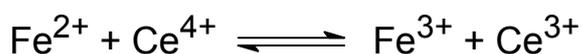


Abbildung 23: Radikalische 1,2-Wanderung von Mehrfachbindungssystemen.

3 Einführung in Elektronentransferprozesse

3.1 Der Elektronentransfer (ET)

Einelektronenübertragungen, die zu den einfachsten bekannten Reaktionen zählen, spielen in der Chemie eine zentrale Rolle. Dazu gehören u. a. auch die in der quantitativen anorganischen Analyse vielfältig benutzten Redox-Reaktionen wie z. B.:



In der präparativen Organischen Chemie lassen sich durch Elektronentransferprozesse sowohl Radikationen als auch Radikale erzeugen, reaktive Intermediate, die beispielsweise wichtige Rollen bei der Acyloin-Kondensation, der Kolbe-Elektrolyse oder bei radikalionischen Cyclisierungen spielen.^[29] Allgemein lässt sich der Prozess des Einelektronentransfers als Reaktion eines Donators D mit einem Akzeptor A formulieren (Abbildung 24).

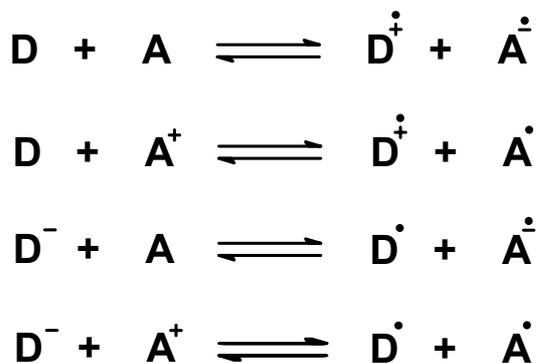


Abbildung 24: Allgemeines Schema des Elektronentransfers.

Im Falle von neutralen Reaktionspartnern wird ein Radikal-Kation / Radikal-Anion-Paar erzeugt. Bei Reaktionen zwischen geladenen und neutralen Reaktanden, die man aufgrund der Konstanz der Anzahl der geladene Spezies auch als "Charge-Shift-Reaktion" bezeichnet, erhält man ein entsprechendes Radikal-Kation(Anion) / Radikal-Paar, wohingegen bei der Reaktion eines Kations und eines Anions (Ladungsrekombination) ein Radikalpaar gebildet wird.

Die mit dem Vorgang verbundene Änderung der freien Enthalpie ΔG ist die zentrale Größe zur Abschätzung des Reaktionsvorganges. Sie bestimmt nicht nur die Lage des Gleichgewichtes entsprechend dem aus der klassischen Thermodynamik bekannten Zusammenhang $\Delta G = -RT \ln K$, sondern auch die Kinetik des Elektronentransfers. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit k von der Änderung der freien Enthalpie ΔG beim Elektronentransfer wurde erstmals in den theoretischen Arbeiten von *MARCUS*, der dafür 1992 den Nobelpreis erhielt, hergeleitet (Abbildung 25).^[30]

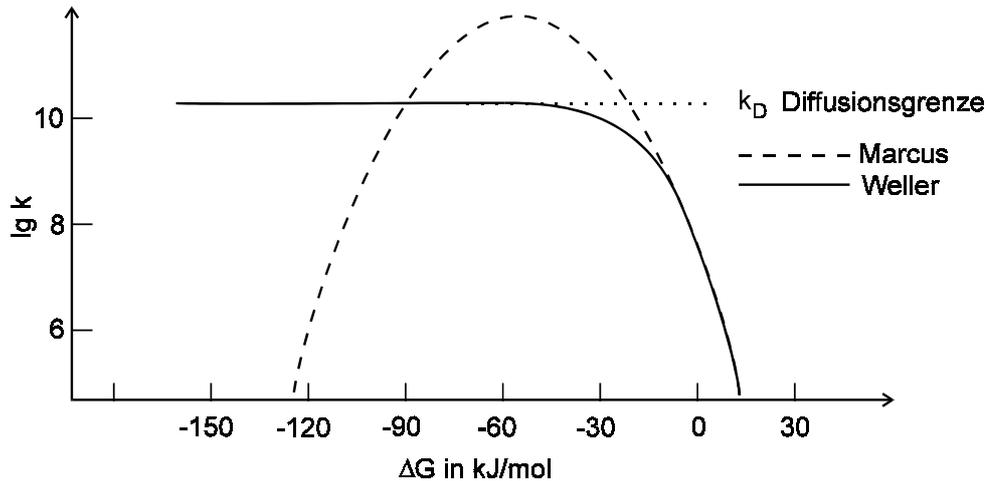


Abbildung 25: Zusammenhang zwischen ΔG und k .

Ebenfalls in Abbildung 25 eingezeichnet ist die von *REHM UND WELLER* experimentell aus Fluoreszenzlöschungen erhaltene Kurve.^[31]

Erkennbar ist, dass die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit bei abnehmender freier Enthalpie zunächst, wie auch von *MARCUS* vorausgesagt, zunimmt.^[30] Ab einem ΔG -Wert von ca. -30 kJ/mol nähern sich jedoch die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten dem konstanten Wert von ca. $(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ an. In diesem Bereich ist der Elektronentransfer so schnell, dass die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend wird, und man eigentlich keine Elektronentransfer- sondern eine Diffusionsgeschwindigkeit misst.^[31, 32] Deswegen lassen sich für bimolekulare Reaktionen in Lösung höhere Elektronentransfergeschwindigkeiten experimentell nicht bestimmen. Der für noch niedrigere ΔG -Werte (< -90 kJ/mol) von *MARCUS* vorhergesagte erneute Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit, der auch als "Marcus inverted region" bezeichnet wird, konnte erstmals von *MILLER et al.* experimentell belegt werden.^[33]

3.2 Der photoinduzierte Elektronentransfer (PET)

Der photoinduzierte Elektronentransfer (PET) stellt eine besonders interessante Variante des Elektronentransfers dar.^[34] Dabei wird einer der Reaktionspartner des Donator-Akzeptorpaars durch Absorption von Licht angeregt und somit in seinen Redox Eigenschaften verändert. (Abbildung 26).

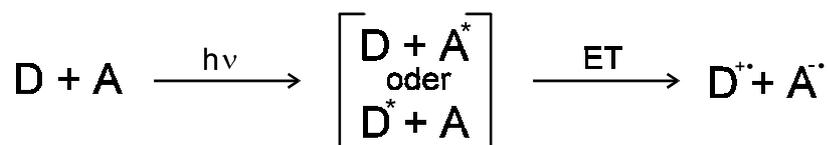


Abbildung 26: Allgemeines Schema des PETs.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass nur angeregte Moleküle als Oxidations- bzw. Reduktionsmittel wirken. Diese werden erst durch Lichteinstrahlung *in situ* erzeugt und liegen somit immer nur in kleinen Konzentrationen vor. Dadurch werden unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt und ein einfacher Abbruch der Reaktion ermöglicht.

3.2.1 Ablauf des PETs und Solvenseinflüsse

Eine PET-Reaktion kann über mehrere sich zum Teil kreuzende Reaktionspfade ablaufen. Allen ist gemeinsam, dass im ersten Schritt die Reaktionspartner (Donator und Akzeptor, von denen sich einer im angeregten Zustand befindet) zueinander diffundieren müssen und einen Begegnungskomplex (ENC) bilden.^[35] Je nach Abstand von Donator und Akzeptor im ENC bildet sich zunächst ein solvensgetrenntes Ionenpaar (SSIP), ein Exciplex (EXP) oder ein Kontaktionenpaar (CIP), aus dem sich dann durch Trennung der beiden Reaktionspartner freie Ionen (FRI) bilden können (Abbildung 27).

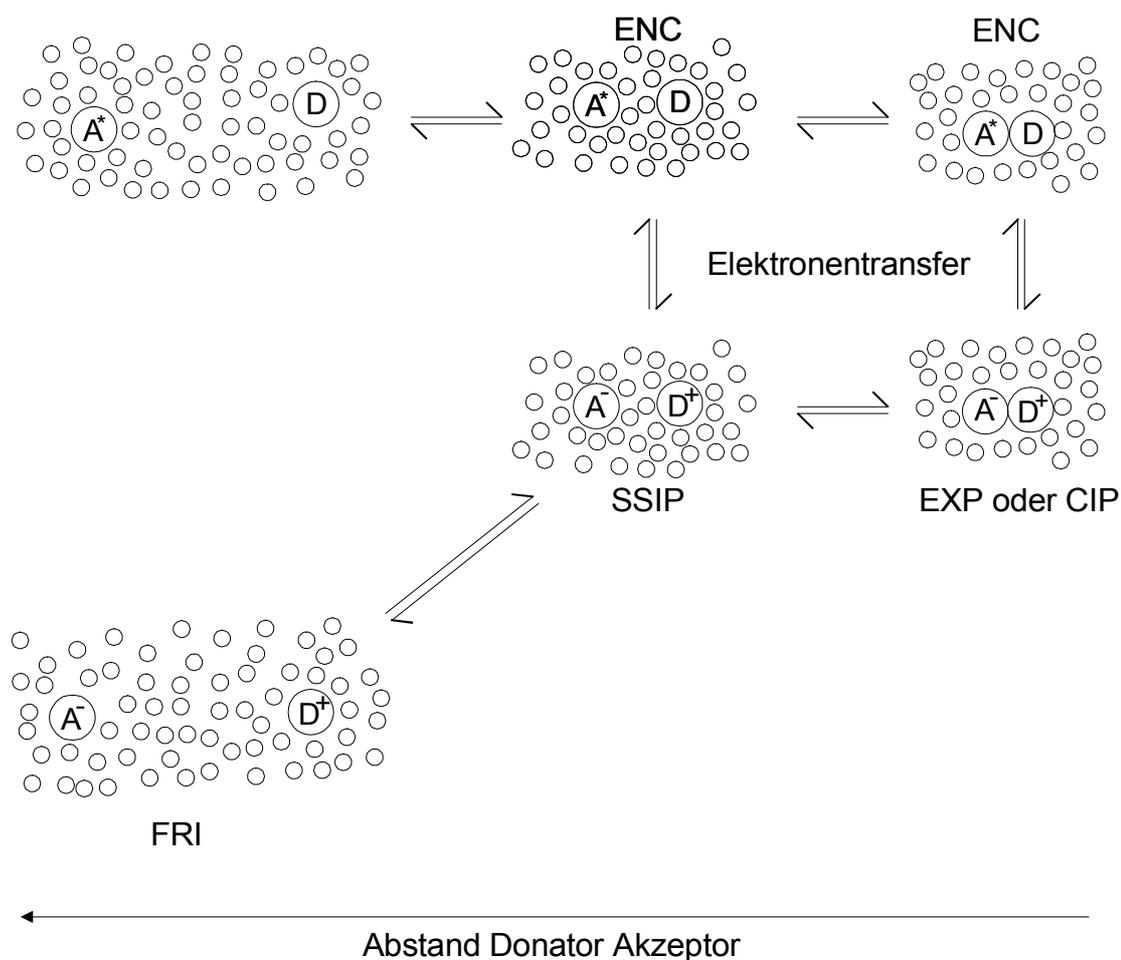


Abbildung 27: Reaktionspfade beim PET.^[35]

Welcher Reaktionspfad bevorzugt durchlaufen wird, hängt vor allem von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels ab.^[35, 36, 37] Stark polare Solventien verringern die attraktiven

Coulomb-Kräfte zwischen den Ionen und ermöglichen so die Trennung in freie Ionen (FRI). Die Trennung in freie Ionen ist wichtig, da bei diesen im Gegensatz zum SSIP, EXP und CIP kein Rückelektronentransfer (in Abbildung 27 nicht eingezeichnet) auftritt (zur Problematik des Rückelektronentransfers: Vgl. 3.2.3). In diesem Zusammenhang spielt auch die mit zunehmender Solvenspolarität steigende Solvatationsenthalpie eine Rolle, die mit der Polarität der zu solvatisierenden Spezies steigt ($FRI \approx SSIP > CIP > EXP$).

3.2.2 Änderung der freien Enthalpie beim PET: Die Weller-Gleichung

Dass sich die Redox Eigenschaften von Molekülen durch Anregung z. T. massiv ändern, lässt sich dadurch erklären, dass im Falle des angeregten Elektronendonators D^* die für die Elektronenabgabe wichtige Ionisierungsenergie I_p um die Anregungsenergie ΔE_{excit} erniedrigt und im Falle des angeregten Akzeptors A^* die für die Elektronenaufnahme ausschlaggebende Elektronenaffinität E_a um die Anregungsenergie ΔE_{excit} erhöht wird (Abbildung 28).^[38, 39]

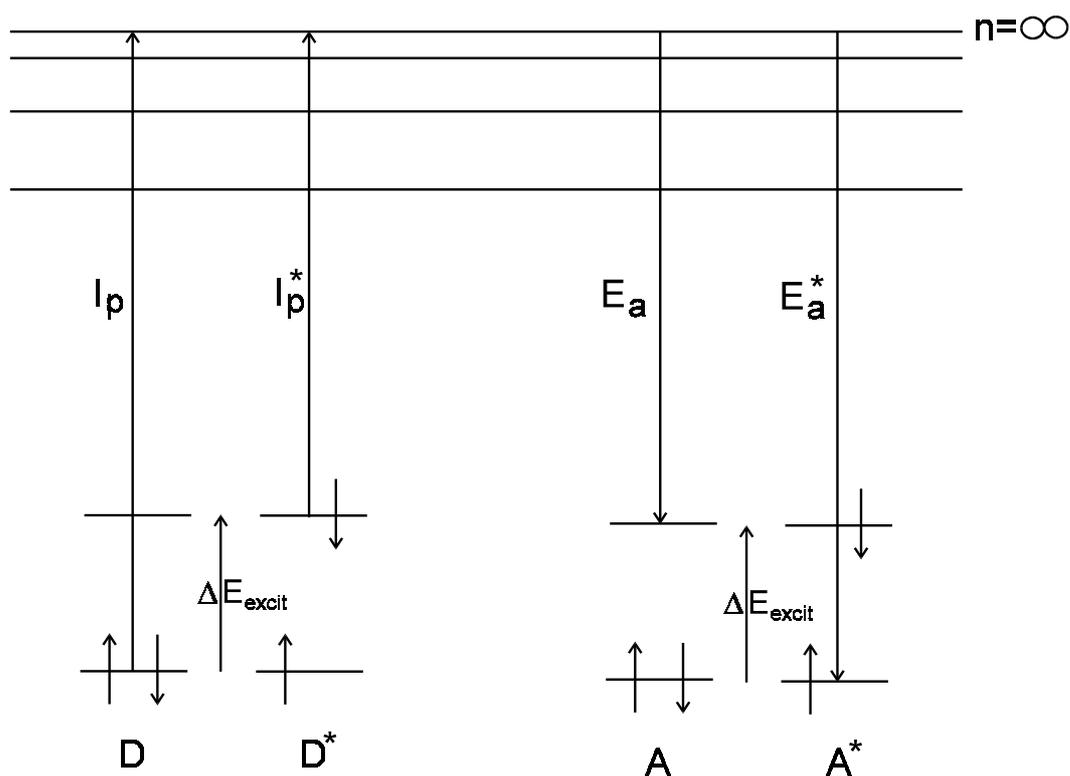


Abbildung 28: Veränderung der Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität bei photochemischer Anregung.

Auf diese Weise verändert sich auch die mit dem Elektronentransfer verbundene Änderung der freien Enthalpie ΔG . Eine zuvor energetisch ungünstige Reaktion kann bei hinreichend großer Anregungsenergie ΔE_{excit} energetisch bevorzugt werden (Abbildung 29).

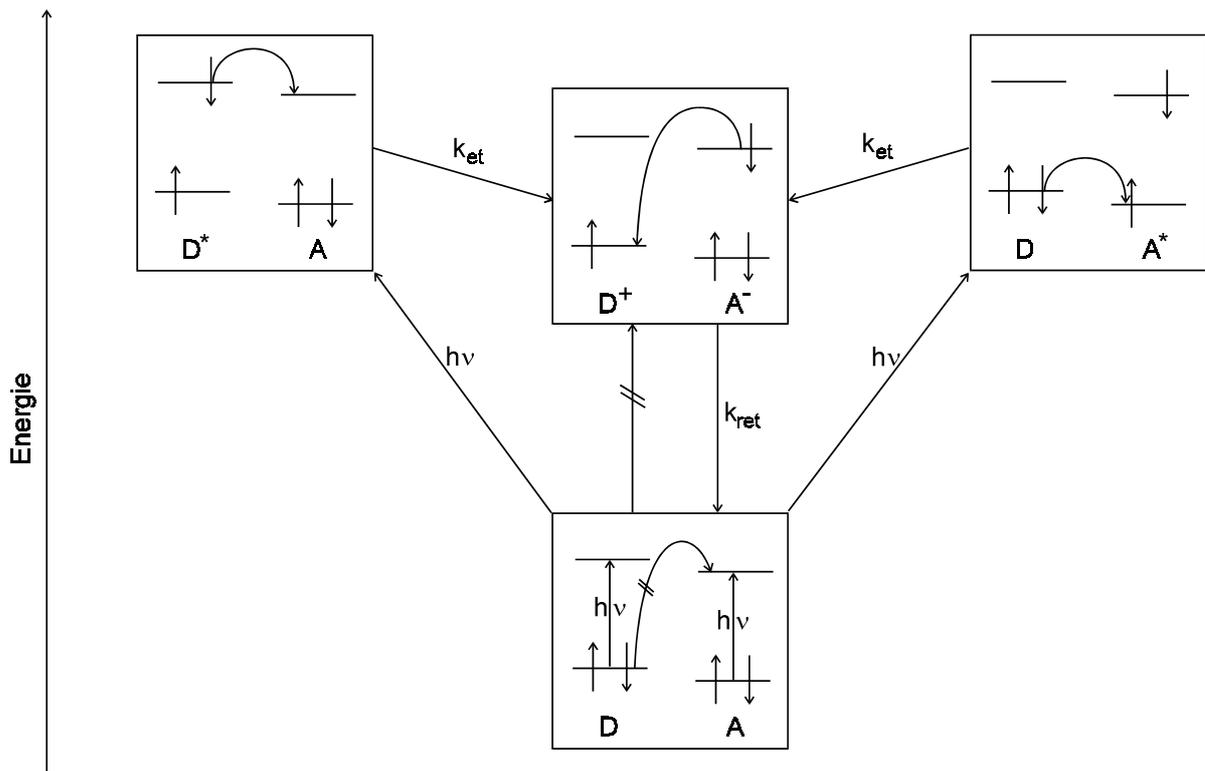


Abbildung 29: Energetische Verhältnisse beim PET.

Möchte man die genaue Änderung der freien Enthalpie ΔG beim PET bestimmen, so muss man die Coulombenergie des sich bildenden Ionenpaares in Abhängigkeit vom Solvens sowie die freie Solvatationsenthalpie berücksichtigen. Diese Effekte wurden für solvensgetrennte Ionenpaare (SSIP) erstmals von *WELLER*^[36] in einer Gleichung zusammengefasst, die in ihrer leicht vereinfachten Form^[40] lautet:

$$(1) \quad \Delta G = F \left[E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D})_{\text{CH}_3\text{CN}} - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A})_{\text{CH}_3\text{CN}} \right] - \Delta E_{\text{excit}} + \Delta E_{\text{coul}}$$

mit

$$(2) \quad \Delta E_{\text{coul}} = \frac{e^2 N_a}{4\pi\epsilon_0 a} \left[\frac{1}{\epsilon} - \frac{2}{\epsilon_{\text{CH}_3\text{CN}}} \right] = \frac{e^2 N_a}{4\pi\epsilon_0 a} \left[\frac{1}{\epsilon} - \frac{2}{37.5} \right]$$

$E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D})_{\text{CH}_3\text{CN}}$ und $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A})_{\text{CH}_3\text{CN}}$ sind die Halbstufenpotentiale des Donators bzw. des Akzeptors gemessen in Acetonitril. ΔE_{excit} ist die Anregungsenergie des Donators oder Akzeptors und ΔE_{coul} die Coulombwechselwirkungsenergie. In ΔE_{coul} wird die Coulombenergie des Ionenpaares sowie die Veränderung der freien Solvatationsenthalpie bei Verwendung eines anderen Lösungsmittels als Acetonitril in Abhängigkeit von der Solvenspolarität berücksichtigt. Die Variablen a und ϵ in der Gleichung (2) stehen für den Radikationenabstand (a) und die Dielektrizitätskonstante (ϵ) des verwendeten Solvens. Der Coulombterm ΔE_{coul} wird mit zunehmenden ϵ kleiner und damit der Elektronentransfer gemäß (1) exergonischer. Deswegen werden PET-Reaktionen, sofern dies die Reagenzien

zulassen, in polaren Solventien wie z. B. Acetonitril durchgeführt. Nimmt man nun für $a = 0.7$ nm an, so lässt sich mit Hilfe der Weller-Gleichung und den benötigten experimentell einfach zugänglichen Größen $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D})_{\text{CH}_3\text{CN}}$, $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A})_{\text{CH}_3\text{CN}}$, ΔE_{excit} und ϵ die Änderung der freien Enthalpie ΔG beim Elektronentransfer berechnen.

3.2.3 Rückelektronentransfer und Quantenausbeute beim PET

Als summarische Quantenausbeute Φ bezeichnet man das Verhältnis der Anzahl der umgesetzten Moleküle n_A zur Anzahl der dazu absorbierten Lichtquanten n_Q .^[41]

$$(3) \quad \Phi_A = \frac{n_A}{n_Q}$$

Als momentane oder differentielle Quantenausbeute φ wird das aus kinetischen Messungen erhältliche Verhältnis der Produktbildungsgeschwindigkeit zur Quantenstromkonzentration I_a bezeichnet:

$$(4) \quad \varphi_A = \frac{\frac{dn_A}{dt}}{\frac{dn_Q}{dt}} = \frac{d[A]}{I_a}$$

Mit Hilfe des PET durchgeführte Reaktionen weisen z. T. nur geringe Quantenausbeuten auf, was anhand des in Abbildung 30 aufgeführten, vereinfachten Reaktionsschemas erklärt werden kann.

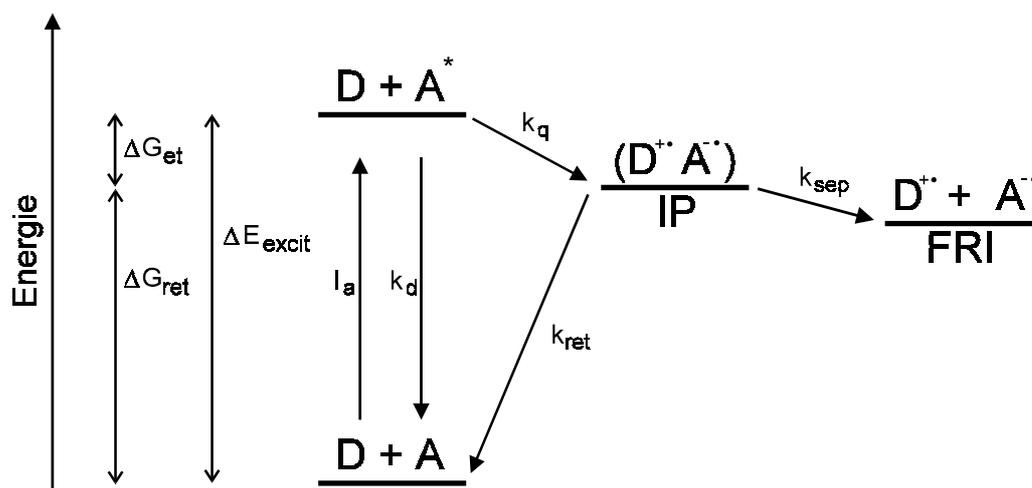


Abbildung 30: Vereinfachtes Reaktionsschema des PETs.

Die Vereinfachungen bestehen darin, dass die Diffusions- und die Elektronentransfergeschwindigkeitskonstanten zur aus der Stern-Volmer-Kinetik bekannten Löschkonstante k_q zusammengefasst sind und alle Reaktionsschritte mit Ausnahme der Anregung als irreversibel angenommen werden. Zusätzlich wird in dem Schema der bereits erwähnte Rückelektronen-

transfer (RET) aufgenommen. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei diesem nicht um die Rückreaktion des Elektronentransfers handelt. Der RET ist notwendigerweise exergonisch, da sonst die Bildung des Ionenpaares aus dem Grundzustand (die formale Rückreaktion der Rückelektronentransfers) exergonisch und somit bereits ohne Lichteinstrahlung thermodynamisch möglich wäre (Abbildung 30). Ferner wird auf die Differenzierung zwischen SSIP, CIP und EXP verzichtet, sondern nur mit dem allgemeinen Ionenpaar IP gearbeitet.

Setzt man für die Konzentration des angeregten Akzeptors und des Ionenpaares das Bodensteinprinzip an, so erhält man für die differenzielle Quantenausbeute an freien Ionen:

$$(5) \quad \varphi_{\text{FRI}} = \frac{k_{\text{sep}}}{k_{\text{ret}} + k_{\text{sep}}} \cdot \frac{k_{\text{q}}[\text{D}]}{k_{\text{d}} + k_{\text{q}}[\text{D}]}$$

Für eine hinreichend große Löscherkonzentration ($k_{\text{q}}[\text{D}] \gg k_{\text{d}}$) geht der Ausdruck über in:

$$(6) \quad \varphi_{\text{FRI}} = \frac{k_{\text{sep}}}{k_{\text{ret}} + k_{\text{sep}}}$$

Aus Gleichung (7) kann man erkennen, dass eine derartige Reaktion bei konstanter Quantenflußkonzentration I_{A} nach nullter Ordnung ablaufen sollte, denn für die Bildungsgeschwindigkeit gilt nach (4) und (6).

$$(7) \quad \frac{d[\text{FRI}]}{dt} = \varphi_{\text{FRI}} \cdot I_{\text{A}} = \frac{k_{\text{sep}}}{k_{\text{ret}} + k_{\text{sep}}} \cdot I_{\text{A}} = \text{konst}$$

Weiterhin geht aus (6) und (7) hervor, dass hohe Rückelektronentransfergeschwindigkeiten Produktbildungsgeschwindigkeit und Quantenausbeute verringern.

Die Tatsache, dass manche PET-Reaktionen, obwohl der Rückelektronentransfer thermodynamisch günstig ist, mit hinreichend guten Quantenausbeuten ablaufen, hat vielfältige Gründe. Zum einen lassen sich durch Erhöhung der Solvenspolarität die attraktiven Coulombkräfte verringern und somit die Trennung des Radikationenpaares (k_{sep}) begünstigen. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass die erzeugten Radikationen bereits auf der Stufe des Ionenpaares wie gewünscht abreagieren. Der dritte Grund liegt in dem für die Quantenausbeute vermeintlich ungünstigen, stark exergonischen Charakter des Rückelektronentransfers.^[39] So konnten *GOULD* et al. für unterschiedlich alkylsubstituierte Aromaten und Cyanoaromaten (9,10-Dicyanoanthracen (DCA) und 2,6,9,10-Tetracyanoanthracen (TCA)) zeigen, dass für den Rückelektronentransfer im stark exergonischen Bereich der von *MARCUS* vorhergesagte inverse Zusammenhang zwischen negativer freier Reaktionsenthalpie und Reaktionsgeschwindigkeit besteht.^[42] Derartige Systeme zeichnen sich bei hoher negativer freier Reaktionsenthalpie $-\Delta G_{\text{ret}}$ des Rückelektronentransfers infolge der kleinen

Geschwindigkeitskonstante k_{ret} durch hohe Quantenausbeuten hinsichtlich der Bildung freier Ionenpaare aus. Ein Beispiel hierfür ist die Quantenausbeute von $\phi_{\text{FRI}} = 0.83$ des vielfach für Cosensibilisierungen (vgl. Kapitel 3.2.5) genutzten Systems 9,10-Dicyanoanthracen/Biphenyl mit einem Wert für ΔG_{ret} von -2.87eV .^[42]

3.2.4 Sensibilisierung

Wird der PET in der Organischen Chemie zur gezielten Erzeugung von Radikationen genutzt, so führt man diese Reaktion häufig sensibilisiert durch. Dabei wird der Sensibilisator angeregt, um ein Substrat via Elektronentransfer in ein entsprechendes Radikation zu überführen, das dann zu den gewünschten Produkten abreagiert. Je nachdem, ob man nun Radikalkationen oder Radikalanionen erzeugen möchte, werden entweder als Akzeptor fungierende elektronenarme oder als Donator wirkende elektronenreiche Aromaten bzw. tertiäre Amine verwendet. In Abbildung 31 sind einige häufig verwendete Akzeptor- und Donator-Sensibilisatoren aufgeführt. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei Triethylamin um keinen echten Sensibilisator handelt. Bei PET-Reaktionen mit Triethylamin nutzt man dieses häufig nur als reinen Elektronendonator, wobei das eigentliche Substrat angeregt wird. Regt man das Triethylamin jedoch in PET-Reaktionen selbst an, so wird dies durch Folgereaktionen im Regelfall quantitativ verbraucht, weswegen man auch hierbei nicht von echter Sensibilisierung sprechen kann (Abbildung 31).

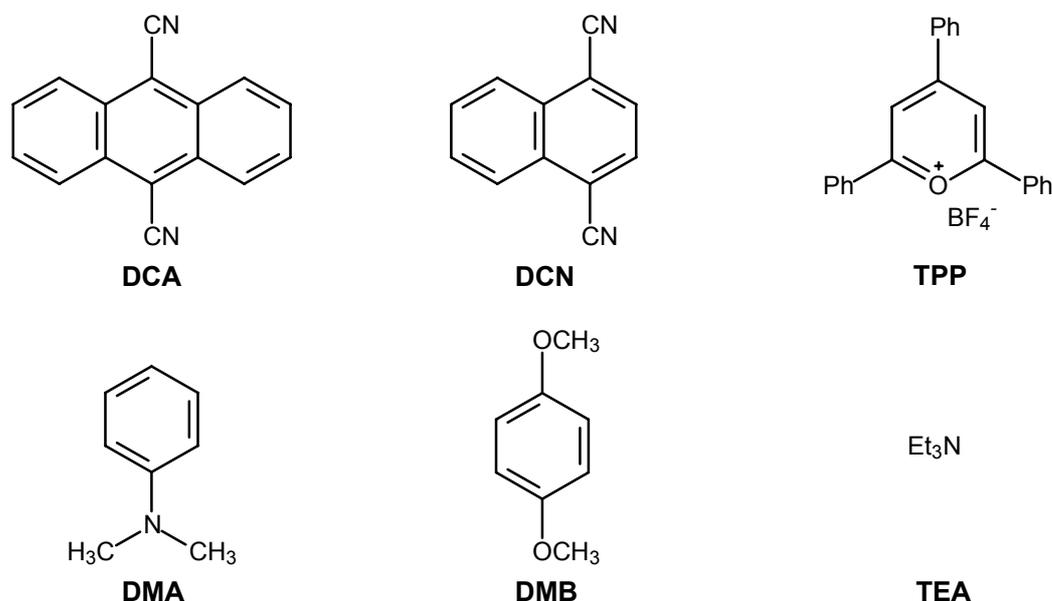


Abbildung 31: Häufig genutzte PET-Sensibilisatoren.

In Abhängigkeit davon, ob Akzeptor- oder Donator-Sensibilisatoren zur Erzeugung von Radikalanionen bzw. -kationen verwendet werden, differenziert man zwischen PET-oxidativen oder -reduktiven Bedingungen. Im Idealfall einer sensibilisierten Reaktion wird der Sensibilisator aus dem Sensibilisatorion durch erneuten Elektronentransfer z. B. vom Produkt regeneriert, so dass man mit katalytischen Mengen auskommt. Der Mechanismus einer PET-oxidativen Reaktion ist in Abbildung 32 dargestellt.

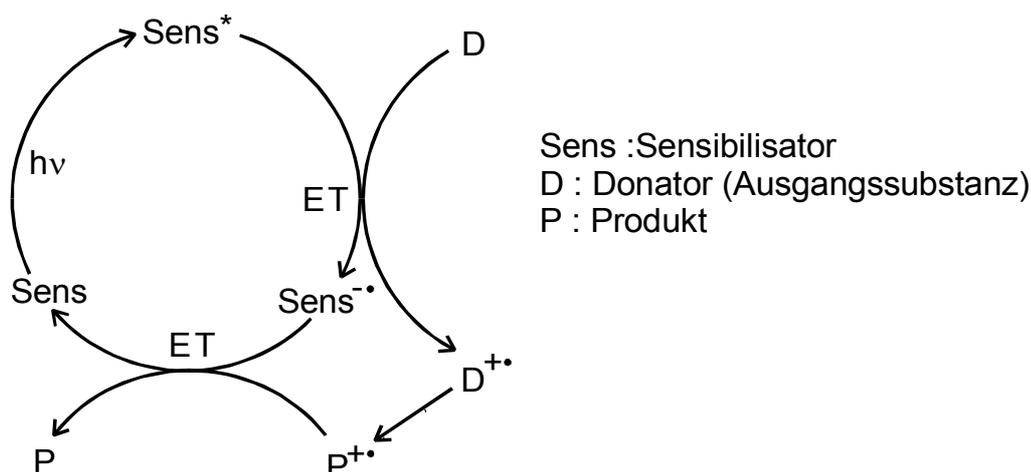


Abbildung 32: Mechanismus einer sensibilisierten PET-Reaktion.

3.2.5 Cosensibilisierung

Häufig wird bei einer PET-Reaktion zusätzlich zum Sensibilisator ein Cosensibilisator zugesetzt, wie z. B. Phenanthren oder Biphenyl zu DCA. Dies führt im einfachsten Fall dazu, dass die Reaktion schneller abläuft^[43] oder gar erst ermöglicht wird.^[44] In einigen Fällen führt die Zugabe eines Cosensibilisators allerdings auch zu Veränderungen in den Produktverhältnissen.^[45] Eine plausible Erklärung der Cosensibilisierung beruht darauf, dass im ersten Elektronentransferschritt nicht das Substrat, sondern der Cosensibilisator oxidiert wird. Anschließend kommt es nach Trennung von Sensibilisatorradikalanion und Cosensibilisatorradikalkation zur Elektronenübertragung vom Substrat auf den oxidierten Cosensibilisator, der somit regeneriert wird (Abbildung 33).

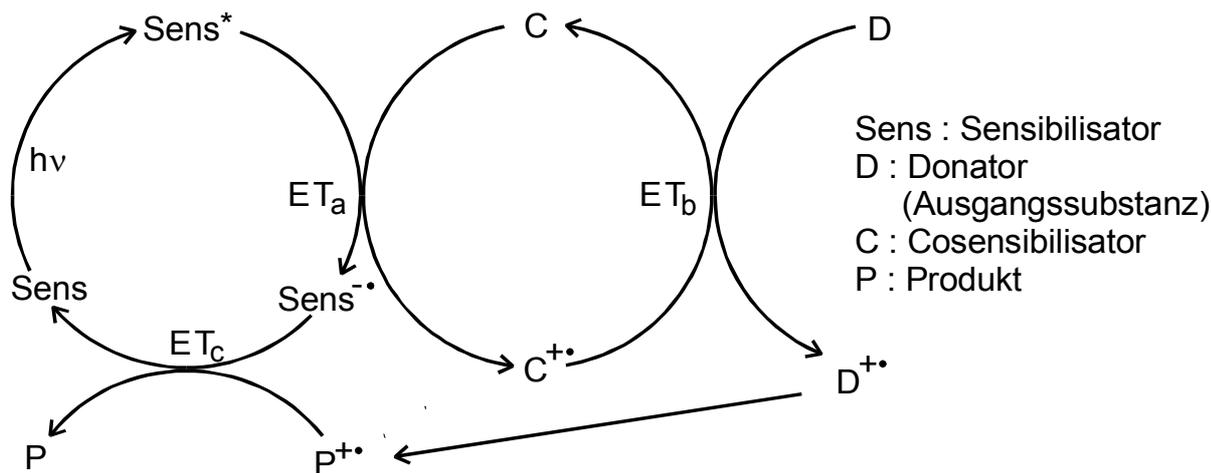


Abbildung 33: Mechanismus der Cosensibilisierung.

Bei diesem zweiten Elektronentransferschritt spielt der Rückelektronentransfer keine Rolle, da Sensibilisator- und Substrat räumlich getrennt vorliegen. Der Rückelektronentransfer vom Substrat auf den rückgebildeten Cosensibilisator spielt nur eine untergeordnete Rolle, da dieser thermodynamisch ungünstig ist (es handelt sich hier um die echte Rückreaktion des exergonischen Elektronentransfers (ET_b)). Zusätzlich ist beim zweiten Elektronentransferschritt die Trennung der Reaktionspartner aufgrund fehlender Coulombkräfte begünstigt (sog. Charge-Shift). Folglich ist dieser äußerst effektiv und hat somit nur einen geringen Einfluss auf Quantenausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit. Der Grund für die Wirkung von Cosensibilisatoren muss im eigentlichen PET-Cyclus liegen. Gängige Cosensibilisatorpaare zeigen hohe Quantenausbeuten an freien Ionen, was die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei PET-Reaktionen, die über solche verlaufen, erklärt.^[42] Sind allerdings bei PET-Reaktionen mehrere Reaktionspfade möglich, die zu unterschiedlichen Produkten führen, kann die Zugabe eines Cosensibilisators die Produktverhältnisse dadurch verändern, dass diejenigen Reaktionspfade über freie Ionen bevorzugt werden.^[45]

3.3 Radikationen

Wie in Abbildung 24 gezeigt sind die möglichen Produkte von Einelektronentransferprozessen neutraler organischer Substrate Radikationen, interessante reaktive Intermediate, die aufgrund ihrer ambivalenten Funktionalität sowohl radikalische als auch ionische Reaktivität zeigen. So reagieren durch PET erzeugte α -Cyclopropylketylradikalanionen analog zum Methylcyclopropylradikal unter Ringöffnung, wobei sich das gebildete *exo*-Methylradikal in weiteren Radikaladditionsreaktionen nutzen lässt (Abbildung 34).^[46, 47]

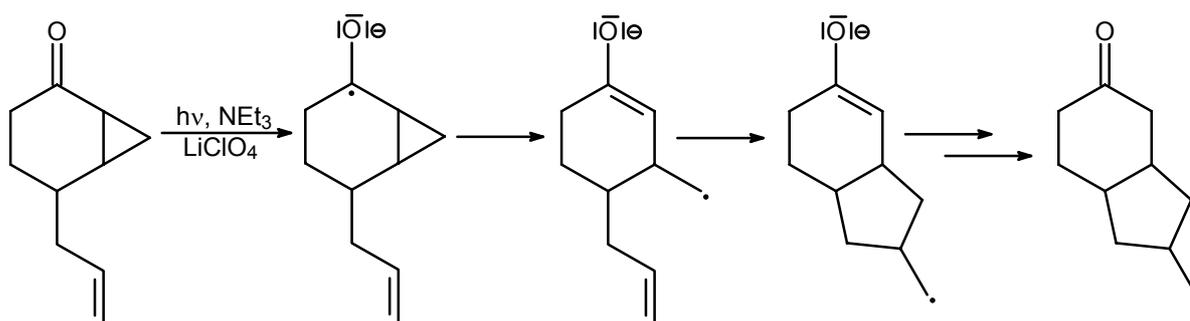


Abbildung 34: Kaskadenreaktion von α -Cyclopropylketylradikalanionen.

Andererseits reagieren Silylenoletherradikalkationen im Gegensatz zu den analogen α -Ketylradikalen bevorzugt unter 6-*endo*-Cyclisierung (Abbildung 35).^[48, 49]

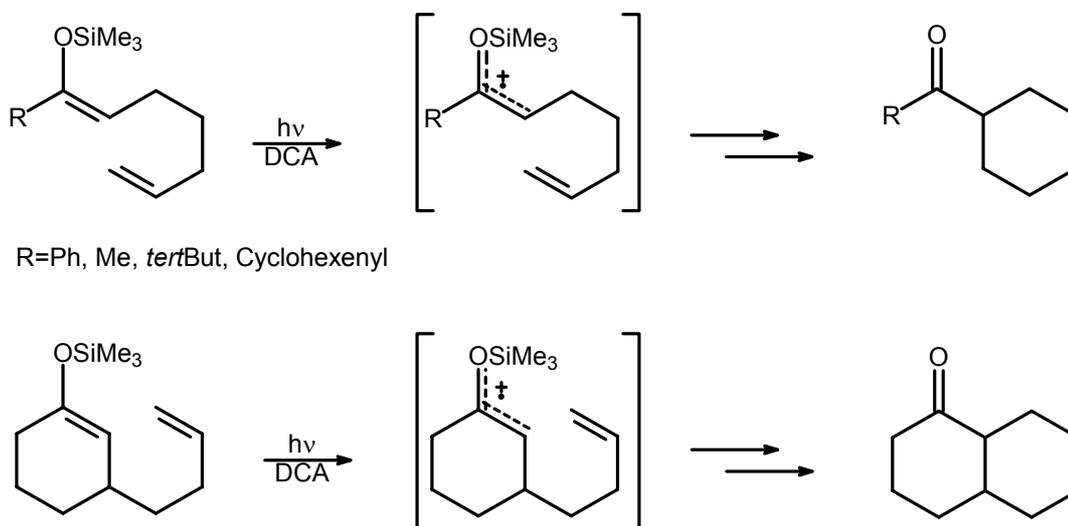


Abbildung 35: Cyclisierungsreaktionen von Silylenoletherradikalkationen.

Eine häufig anzutreffende Reaktion von Radikationen ist die Bindungsspaltung in ein Radikal und ein Ion. Im Falle der Radikalanionen wird dies dadurch bedingt, dass das zusätzliche Elektron ein antibindendes Orbital besetzt. Umgekehrt wird in Radikalkationen das Elektron häufig einem bindenden Orbital entnommen, was ebenfalls zur Bindungsschwächung führt.

Im Gegensatz zu Radikalkationen, die in der Gasphase (Massenspektrometrie) per Stoßionisation erzeugt werden und aufgrund ihrer hohen Überschussenergie unimolekular fragmentieren, erfolgt die Fragmentierung von Radikalkationen in Lösung häufig bimolekular unter Angriff eines Nucleophils.^[48, 50, 51, 52, 53] Interessant ist auch die intramolekulare Fragmentierung von Radikalkationen. Im Falle von nicht konjugierten Systemen führt dies zu einer Spin-Ladungsseparation, so dass sowohl ein radikalisches als auch ein ionisches reaktives Zentrum im Molekül entsteht. Derartige Ionen bezeichnet man auch als distonische Radikationen (von *distans* (lat.) = getrennt).

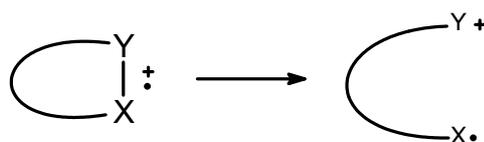


Abbildung 36: Fragmentierung von Radikalkationen zu distonischen Radikalkationen.

Im Gegensatz zu der häufig anzutreffenden in Abbildung 36 gezeigten Fragmentierung ist die formelle Rückreaktion, d. h. die Rekombination eines distonischen zu einem nicht distonischen Radikalkation eher selten anzutreffen. So reagieren Cyclopropylamine mit olefinischer Seitenkette unter PET-oxidativen Bedingungen zunächst unter Fragmentierung zum distonischen Radikalkation. Durch zwei sukzessive 5-*exo*-Cyclisierungen erhält man das entsprechende nicht distonische Radikalkation, welches durch Rückelektroentransfer zum Produkt reduziert wird (Abbildung 37).^[54]

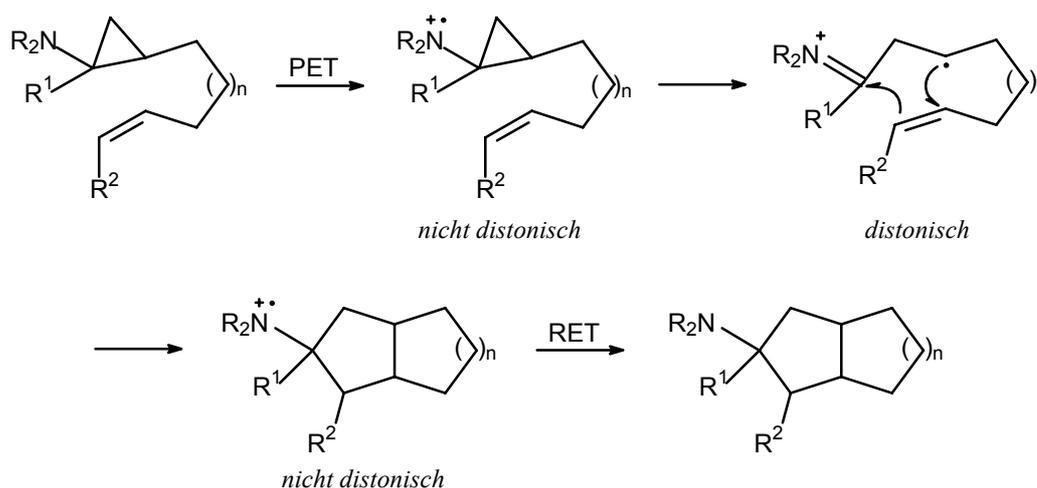


Abbildung 37: Fragmentierungs-Cyclisierungssequenz unter Bildung eines nicht distonischen Radikalkations.

3.4 Oxidative Spaltungsreaktionen elektronenreicher Cyclopropane

3.4.1 Literaturbekannte Reaktionen

Cyclopropylsilylether sind leicht und in guten Ausbeuten aus den entsprechenden Ketonen darstellbar. Wie ITO et al. zeigen konnten, lassen sich diese mit FeCl_3 in DMF zu den entsprechenden ringerweiterten Produkten umsetzen.^[55] Dabei erhält man das 3-chlorsubstituierte Produkt, das sich leicht zum entsprechenden α,β -ungesättigten Keton umsetzen lässt (Abbildung 38).

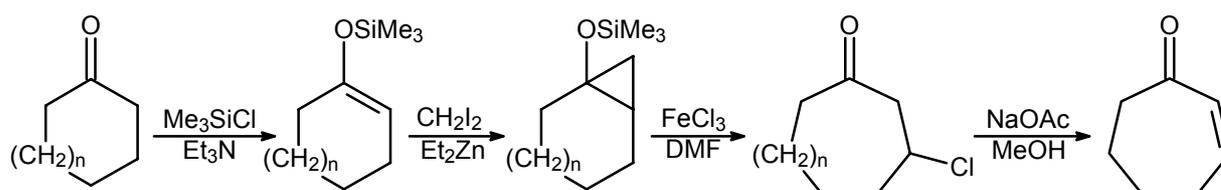


Abbildung 38: Reaktionssequenz zur Ringerweiterung nach ITO.

Ausgehend von den Ergebnissen von ITO et al. konnten BOOKER-MILBURN et al. zeigen, dass die primär erzeugte Radikalstelle nicht nur mit Chlorradikalen aus dem FeCl_3 abgefangen werden kann, sondern auch im Rahmen einer radikalischen intramolekularen Cyclisierung nutzbar ist (Abbildung 39).^[56]

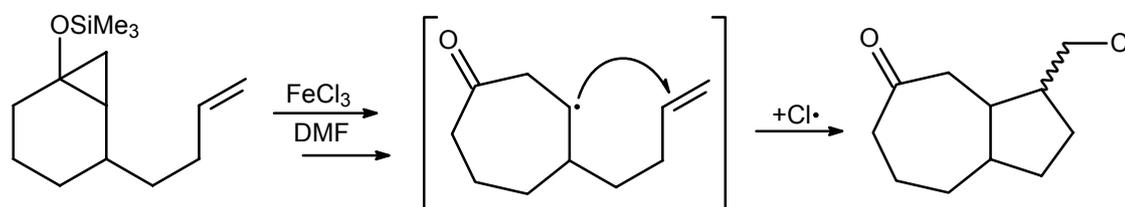


Abbildung 39: Fragmentierung-Cyclisierung nach BOOKER-MILBURN.

3.4.2 Eigene Vorarbeiten

Im Rahmen meiner Diplomarbeit^[57] habe ich mich mit Spaltungsreaktionen von Cyclopropylsilylethern unter PET-Bedingungen beschäftigt, wobei sowohl einfache Ringöffnungs- als auch intermolekulare Additionsreaktionen untersucht wurden. Für die einfache Ringspaltungsreaktion lässt sich dabei der in Abbildung 40 gezeigte Mechanismus annehmen.

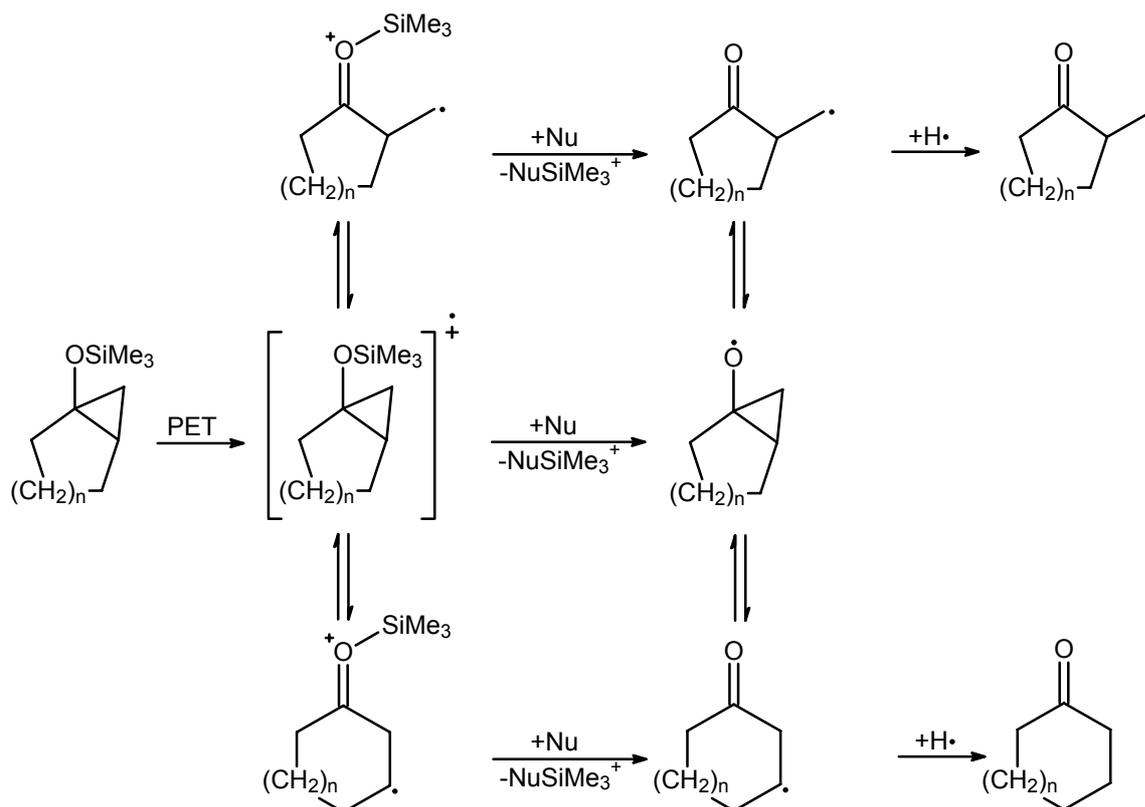


Abbildung 40: Regioselektivität der formalen Ringöffnung.

Das Substrat wird zunächst per Eielektronenoxidation in das entsprechende Radikalkation überführt, was entweder unter Cyclopropanringöffnung oder unter formeller Abspaltung eines Trimethylsilylkations reagieren kann. Diese Abspaltung erfolgt allerdings nicht über das freie Silylkation,^[58] sondern unter Angriff eines entsprechenden Nucleophils, welches, sofern keine weiteren Nucleophile zugesetzt werden, das Lösungsmittel Acetonitril ist.^[48, 50, 51, 52, 53] Die ringgeöffneten distonischen *endo*- und *exo*-Radikalkationen können sich einerseits durch 1,2-Wanderung ineinander umwandeln oder aber unter Verlust der Silylgruppe in die entsprechenden Radikale übergehen. Die *endo*- und *exo*-Radikale können sich ihrerseits ineinander umlagern. Die Terminierung der Reaktion erfolgt vermutlich durch H-Radikalübertragung oder durch Elektronentransfer (z. B. vom Sensibilisatoranion) mit anschließender Protonierung. Als H-Radikalquellen kommen alle eingesetzten Reagenzien

(Sensibilisator/Lösungsmittel/Substrat), als Protonenquellen Wasserspuren im Acetonitril, die sich trotz sorgfältiger Absolutierung nicht ausschließen lassen, in Frage (genauere Untersuchungen siehe Kapitel 5.2.10). Erfolgt die H-Radikalübertragung durch ein weiteres Radikal, so kann es im Sinne einer Disproportionierungsreaktion zur Bildung von Olefinen kommen (Abbildung 41).



Abbildung 41: Disproportionierungsreaktion von Radikalen

Durch Vergleiche der Ringöffnungsreaktionen mit Abfangexperimenten konnte gezeigt werden, dass die Absättigung verhältnismäßig langsam erfolgt. Demzufolge hat die eigentliche primäre Ringspaltung unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Bestrahlung in trockenem Acetonitril mit DCA oder DCN als Sensibilisator) nur einen geringen Einfluss auf die Produktverteilung. Diese wird vielmehr durch die relativen Stabilitäten der *exo*- und *endo*-Radikale bestimmt, welche sich aus dem Wechselspiel von Radikalstabilität (primär \leftrightarrow sekundär) und der Ringspannung ergibt. Die Einführung eines Alkylsubstituenten R verschiebt dabei durch seine radikalstabilisierende Wirkung das Gleichgewicht zugunsten der *endo*-Produkte.

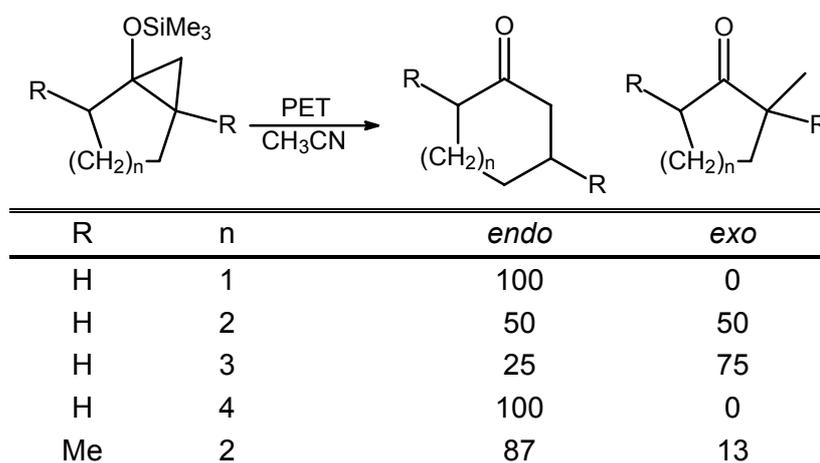


Abbildung 42: Produktverhältnisse einfacher PET-induzierter Ringöffnungsreaktionen.

Darüber hinaus konnte durch entsprechende Abfangexperimente gezeigt werden, dass die primäre Fragmentierungsreaktion zunächst zum *endo*-Radikalkation bzw. -Radikal führt. So lassen sich in Gegenwart schneller Radikalfänger wie z. B. Acrylnitril keine Abfangprodukte der entsprechenden *exo*-Radikale isolieren (Ausführliche Diskussion siehe Lit. 57) (Abbildung 43).

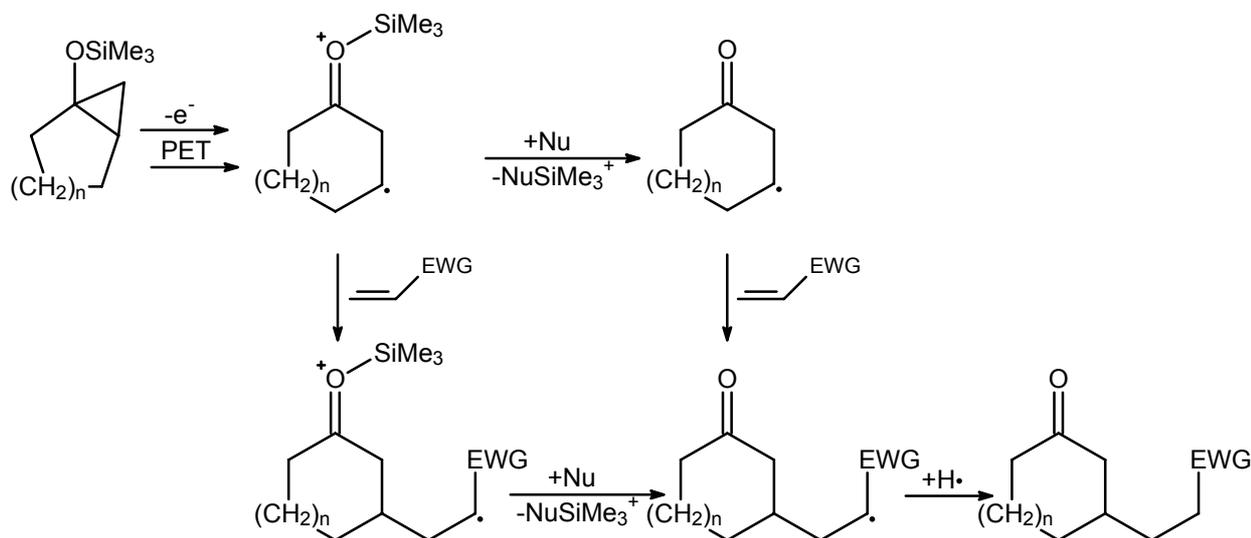


Abbildung 43: Regioselektivität der primären Ringöffnung.

Es konnte allerdings nicht geklärt werden, ob der Additionsschritt auf der Stufe des distonischen Radikalkations oder der des Radikals stattfindet. Einerseits spricht die hohe Reaktivität von akzeptorsubstituierten Olefinen gegenüber Alkylnradikalen für eine schnelle Addition bereits auf der Stufe des Radikalkations, das aufgrund der Spin-Ladungstrennung ebenfalls wie eine Alkylnradikal reagieren sollte. Andererseits sollte sich das distonische Radikalkation hinsichtlich der Abspaltung der Silylgruppe wie eine analoge kationische Keton-Silyl-Spezies verhalten, die man beispielsweise durch Übertragung eines Trimethylsilylkations auf ein Keton erhalten kann (Abbildung 44).

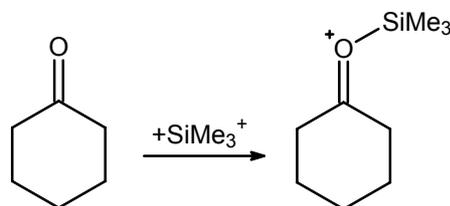


Abbildung 44: Kationische Keton-Silyl-Spezies.

Derartige Spezies spalten sehr schnell unter nucleophiler Unterstützung Silylkationen ab. So konnten beispielsweise FORNARINI et al. mit Hilfe der FT-ICR-Massenspektrometrie in der Gasphase zeigen, dass der Silylkationentransfer im Falle des Acetons mit vernachlässigbarer Aktivierungsbarriere abläuft (Abbildung 45).^[59]

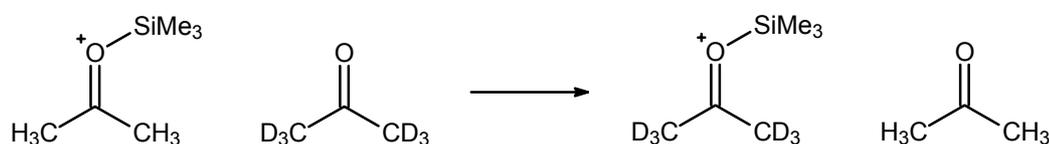


Abbildung 45: Silylkationentransfer beim Aceton.

Darüber hinaus weisen kurzzeitspektroskopische Untersuchungen in Acetonitril von ALBINI et al. das Trimethylsilylkation als exzellente kationische Abgangsgruppe ("Elektrofug") aus.^[60] So spaltet das Radikalkation des 4-Methoxybenzyltrimethylsilans unter nucleophiler Unterstützung des Lösungsmittels 215 (645)* mal schneller formell ein Trimethylsilylkation ab als das analoge *p*-Methoxytoluylradikalkation (Abbildung 46).

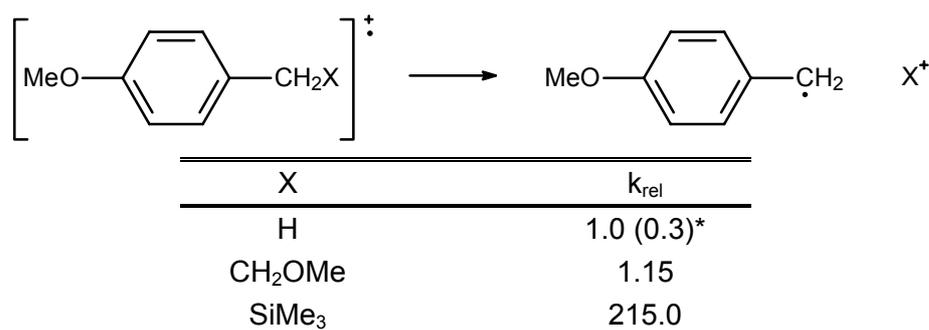


Abbildung 46: Relative Abspaltungsgeschwindigkeiten elektrofuger Gruppen.^[60]

*1.0: Gemessener Wert

0.3: Statistisch korrigierter Wert (CH₃)

Diese Ergebnisse weisen nur auf eine schnelle Abspaltung des Silylkations hin, können allerdings nicht abschließend klären, ob die PET induzierten Reaktionen von Cyclopropylsilylethern vorwiegend über radikalische oder über radikalionische Reaktionspfade laufen. Aus Vereinfachungsgründen wird im folgenden bei mechanistischen Diskussionen weitestgehend auf die Unterscheidung von Radikal und Radikalkation verzichtet.

4 Aufgabenstellung

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der Diplomarbeit, dass sich Cyclopropyltrimethylsilylether unter PET-Bedingungen als potentielle β -Carbonylradikal(kation)quellen anbieten (Abbildung 47).

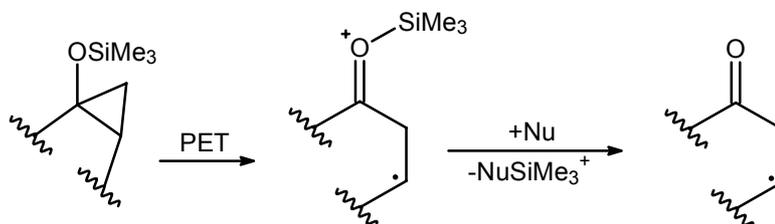


Abbildung 47: Cyclopropyltrimethylsilylether als β -Carbonylradikal(kation)quellen

Ausgehend von diesen Ergebnissen soll die Spaltungsreaktion von Cyclopropyltrimethylsilylethern unter PET-Bedingungen hinsichtlich ihres möglichen präparativen Synthesepotentials in inter- und intramolekularen Radikalreaktionen überprüft werden.

Dabei sollen

- synthetisch ausgerichtete Fragestellungen
- Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus
- und unterstützenden theoretische Rechnungen

durchgeführt werden.

Für die Untersuchung intermolekularer Additionsreaktionen bieten sich Reaktionen mit Acrylsäureestern an. Diese Systeme sind hinsichtlich der Weiterverwendung der erhaltenen Additionsprodukte interessant, da sich die zu erhaltenen ε -Dicarbonylverbindungen leicht unter Baseneinwirkung zu Fünfringsystemen cyclisieren lassen sollten.

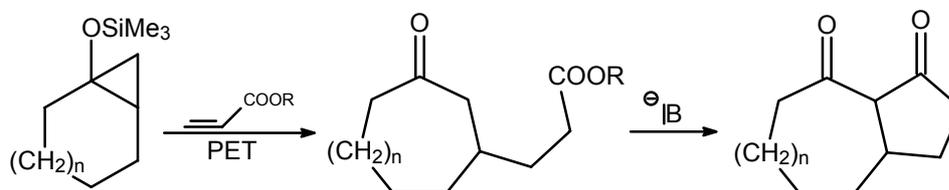


Abbildung 48: Additions-Cyclisierungssequenz.

Derartige bicyclische β -Dicarbonyle haben u. a. Bedeutung als Vorläufer von Naturstoffen. Ausgehend vom 1,6-Dimethylbicyclo[5.3.0] decan-2,10-dion konnten *ASAOKA* et al. beispielsweise Neoambrosin, Parthenin und Dihydroisopartenin darstellen (Abbildung 49).^[61]

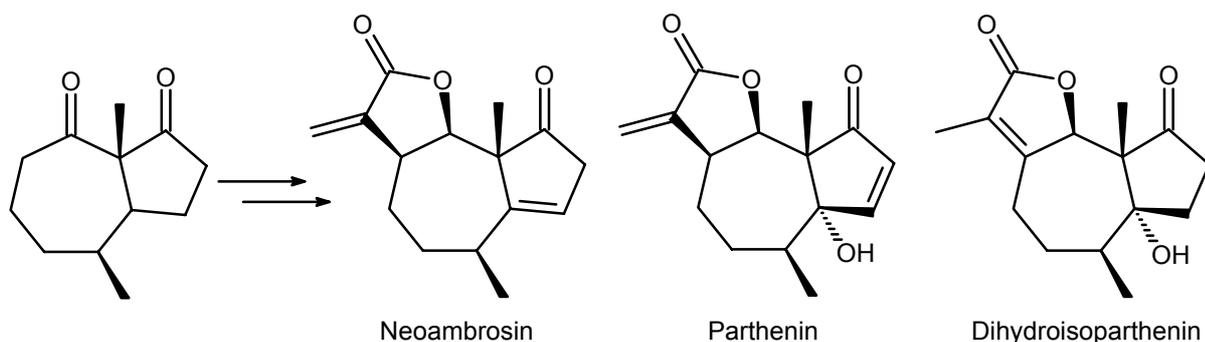


Abbildung 49: Naturstoffe mit β -Diketonen als Vorläufern.

Schwerpunktmäßig sollen im Rahmen dieser Dissertation intramolekulare Additionsreaktionen genutzt werden. Neben der Tatsache, dass derartige unimolekulare Additionen entropisch günstig sind, bietet sich die Reaktionsführung aufgrund der festgestellten geringen Absättigungsgeschwindigkeit unter PET-Bedingungen an, da somit auch Mehrfachadditionsreaktionen, sogenannte Kaskaden oder Dominoreaktionen, ohne Absättigung nicht durchreagierter radikalischer Intermediate möglich sein sollten. Für diese Aufgabenstellung sind Vinylcyclopropylsilylether erfolgsversprechende Substrate. Einerseits macht die inhärente Ringerweiterung mittlere Ringe für einen entsprechenden transannularen Additionsschritt zugänglich. Andererseits ist die Doppelbindung im β -Carbonylradikal (bzw. Radikalkation) durch die Konjugation zur Carbonylfunktion aktiviert (Abbildung 50).

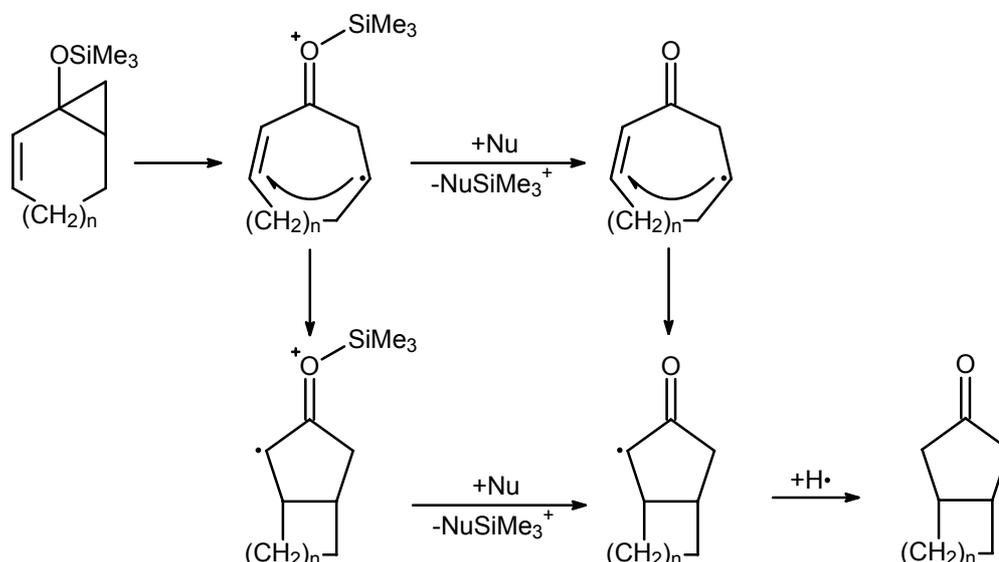


Abbildung 50: Ringerweiterung und transannulare Additionsreaktion.

Im Falle der einfachen Systeme ist zunächst zu überprüfen, ab und bis zu welcher Ringgröße derartige transannulare Additionsreaktionen zur Darstellung bicyclischer Systeme genutzt werden können.

Über die Darstellung und Untersuchung dieser verhältnismäßig einfachen Substrate hinaus sollen Vinylcyclopropylsilylethersysteme zur Darstellung komplexerer polycyclischer Systeme umgesetzt werden. Dazu bieten sich sowohl anellierte Systeme als auch solche, die zusätzliche Mehrfachbindungen tragen und im Sinne einer Mehrfachkaskadenreaktion reagieren können, an (Abbildung 51).

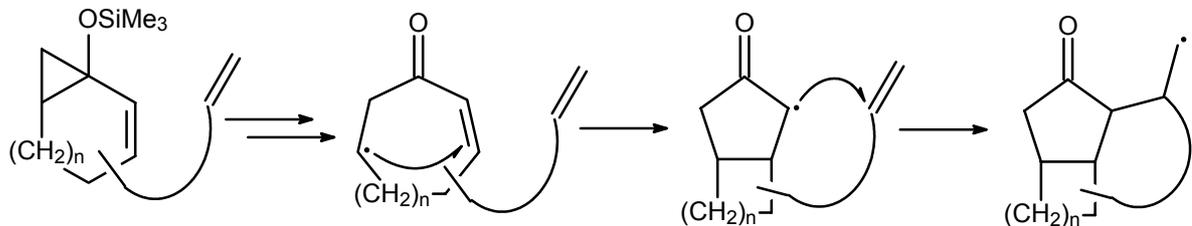


Abbildung 51: Geplante Mehrfachkaskadenreaktion.

Als mechanistische Fragestellungen sind vor allem Untersuchungen zur Absättigungsquelle und zum Wechselspiel radikalische – radikalische Reaktionspfade von Interesse.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

5.1.1 Synthesekonzept zur Darstellung der Cyclopropylsilylether

Cyclopropylsilylether und Vinylcyclopropylsilylether bzw. deren PET-Reaktionen stehen im Mittelpunkt dieser Dissertationsschrift. Darstellen lassen sich diese Verbindungen durch gezielte Cyclopropanisierung von Silylenolethern, die aus den entsprechenden Enonen bzw. Ketonen durch Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Umsetzung des Enolates mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl) oder anderen Trialkylsilylchloriden zugänglich sind (Abbildung 52). Alternativ kann die Herstellung der Silylenolether auch durch Umsetzung der Ketone bzw. Enone mit Trialkylsilyltriflaten in Gegenwart von Triethylamin erfolgen. Im Rahmen dieser Dissertation wurden beide Varianten verwendet, wobei im Regelfall die erstgenannte zum Einsatz kam.

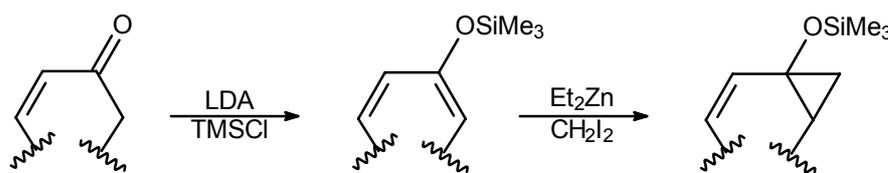


Abbildung 52: Darstellung der Cyclopropylsilylether.

Die klassische Variante zur Umsetzung elektronenreicher Doppelbindungen zu den entsprechenden Dreiringderivaten ist die SIMMONS-SMITH-Reaktion, bei der die Cyclopropanisierung mittels Diiodmethan und eines Zink-Kupferpaares erfolgt.^[62] Diese Variante ist allerdings experimentell sehr aufwendig; so wird das Zink-Kupferpaar durch insgesamt 26maliges sukzessives Waschen von Zinkpulver mit verdünnter Salzsäure, destilliertem Wasser, Kupfersulfatlösung, destilliertem Wasser, absolutem Ethanol und absolutem Ether dargestellt. Alternativ zu dieser Methode lässt sich das Zink auch mit Hilfe von Ultraschall aktivieren, wobei man teilweise auf die Zugabe von Kupfer verzichten^[63] oder das Diiodmethan durch das weniger reaktive Dibrommethan^[64] ersetzen kann.

Wie schon in vorherigen Arbeiten festgestellt wurde,^[57] ist für die Cyclopropanisierung von Silylenolethern die Umsetzung mit kommerziell erhältlicher Diethylzinklösung und Diiodmethan in Ether als Lösungsmittel die Methode der Wahl (Abbildung 52). Diese Reaktionsführung bietet den Vorteil, dass beide aktiven Reagenzien problemlos während der Reaktion nachdosiert werden können. Dadurch lassen sich durch Donorsubstituenten aktivierte Doppelbindungen in Gegenwart von unsubstituierten aliphatischen

Doppelbindungen, die ebenfalls durch die SIMMONS-SMITH-Reaktion angegriffen werden, gezielt umsetzen.

5.1.2 Darstellung einfacher cyclischer Enone

Wie bereits in Kapitel 5.1.1 erwähnt, sind Enone Vorläufer in der Synthese von Vinylcyclopropylsilylthern. Um die Frage zu klären, ab und bis zu welcher Ringgröße derartige Verbindungen im Sinne einer Kaskadenreaktion durch transannulare Additionen Bicyclen bilden, mussten zunächst die entsprechenden cyclischen Enone mit Ausnahme des kommerziell erhältlichen 2-Cyclohexen-1-ons (**15a**) hergestellt werden (Abbildung 53).

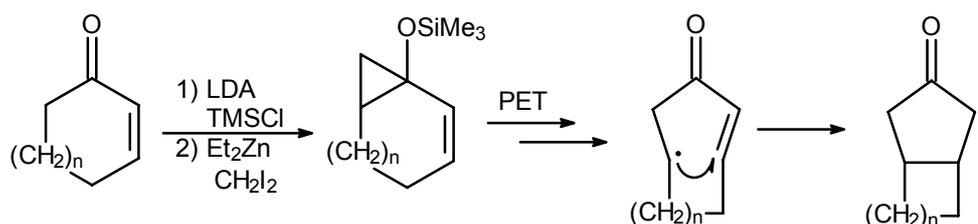


Abbildung 53: Cyclische Enone als Vorläufer für Kaskadenreaktionen.

Für die Darstellung wurden mehrere Synthesekonzepte verfolgt. 2-Cyclohepten-1-on (**15b**) und 2-Cycloocten-1-on (**15c**) lassen sich in guten Ausbeuten ausgehend von den analogen Cycloalkanonen synthetisieren.^[65] Das entsprechende Keton wird zunächst in trockenem Ethylenglykol bromiert und acetalisiert (Abbildung 54).

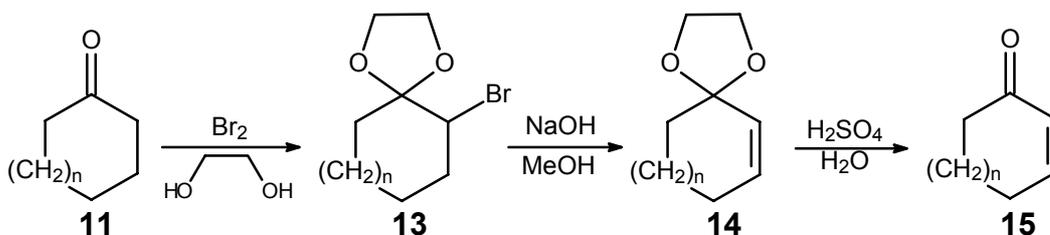


Abbildung 54: Darstellung von Enonen.

Das α-Bromacetal **13** scheidet sich unter den Reaktionsbedingungen als Öl ab, was eine Mehrfachbromierung weitestgehend unterdrückt. Insbesondere bei der Reaktion des Cycloheptanons (**11b**) führt auch ein erhebliches Überdosieren von Brom nicht zur verstärkten Bildung von mehrfach bromierten Produkten. Die Abtrennung des gewünschten Produktes von den nicht oder mehrfach bromierten Acetalen gelingt per Destillation. Nicht acetalisierte Verbindungen treten nur bei starkem Reduzieren der Lösungsmittelmenge oder nicht sorgfältigem Trocknen des Lösungsmittels auf. Das so gereinigte α-Bromacetal lässt sich durch Eliminierung mit methanolischer Natriumhydroxidlösung in das entsprechende

Enonacetal **14** überführen. Die abschließende Acetalspaltung gelingt mit verdünnter Schwefelsäure.

Die in Abbildung 54 gezeigte Synthesesequenz stellte sich für die Darstellung der 10- und 12-Ringenone, deren analoge Ketone ebenfalls kommerziell erhältlich sind, als ungeeignet heraus. Die Ketone sind in Ethylenglykol nur sehr schlecht löslich, und als Ergebnis der Bromierung erhält man nur ein unübersichtliches Produktgemisch (GC-Analytik). Deswegen wurde versucht, den ersten Syntheseschritt (Bromierung und Acetalisierung) aufzuteilen (Abbildung 55).

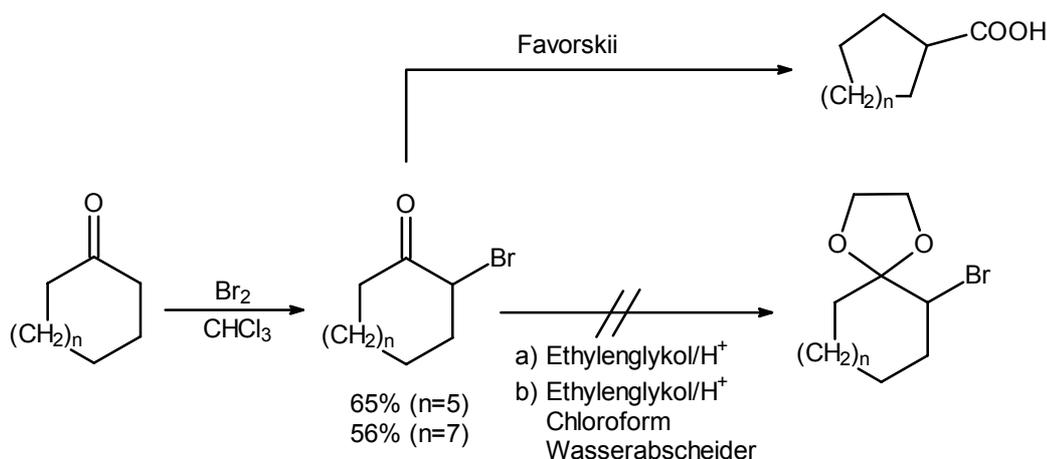


Abbildung 55: Getrennte Bromierungs-Acetalisierungssequenz.

Die Bromierung der Ketone zu den korrespondierenden α -Bromketonen lässt sich in Chloroform als Lösungsmittel durchführen. Aufgrund der relativ hohen Reaktivität der Ketone wurde die Reaktion, um Mehrfachbromierungen zu vermeiden, bei -10°C durchgeführt. Die Produkte mussten chromatographisch von den Mehrfachbromierungsprodukten abgetrennt werden. Die anschließende Acetalisierung gelang allerdings weder in Ethylenglykol unter Säurekatalyse noch mit Ethylenglykol in Chloroform als Löslichkeitsvermittler am Wasserabscheider. Weitere Versuche zur Acetalisierung wurden nicht unternommen. Auf eine direkte Dehydrobromierung wurde aufgrund der zu erwartenden FAVORSKII-Umlagerung verzichtet, weswegen letztlich von der Darstellung der 10- und 12-Ringsysteme abgesehen wurde.

Für die Herstellung von 2-Cyclononen-1-on (**15d**) wurde eine andere Synthesestrategie verfolgt, da das analoge Keton kommerziell nur zu sehr hohen Preisen erhältlich ist. Für die Darstellung wurde die literaturbekannte oxidative Spaltung von Cyclopropylsilylethern mit Eisen(III)chlorid in Dimethylformamid (DMF) gewählt (Abbildung 56).^[55]

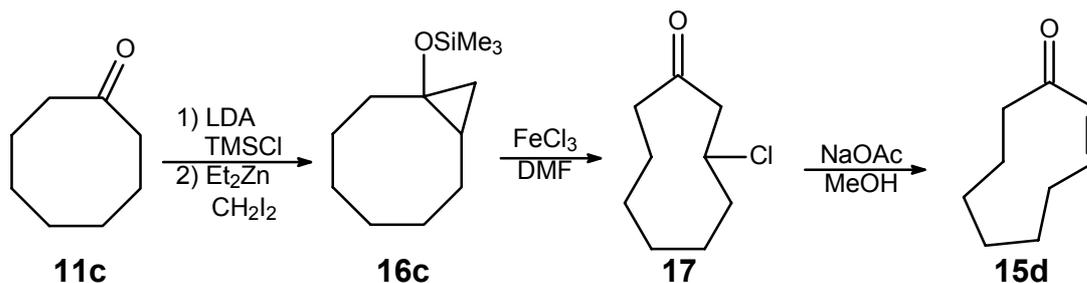


Abbildung 56: Darstellung von Cyclononenon.

Der Cyclopropylsilylether **16c** ist aus Cyclooctanon in guten Ausbeuten in zwei Stufen zugänglich (vgl. 5.1.1). Die Dehydrochlorierung des β-Chlorcyclononanons (**17**) mit gesättigter Natriumacetatlösung in Methanol zum 2-Cyclononen-1-on (**15d**) erfolgte entsprechend der Literatur aus dem Rohprodukt der oxidativen Umsetzung.^[55] Die anschließende Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch. Neben dem gewünschten Produkt **15d** (30%) ließen sich Cyclononanon (**11d**) und β-Methoxycyclononanon (**22**) in Ausbeuten von 18% bzw. 7% isolieren. Das intermediäre β-Radikal der oxidativen Umsetzung wird demnach teilweise reaktiv abgesättigt (Abbildung 57).

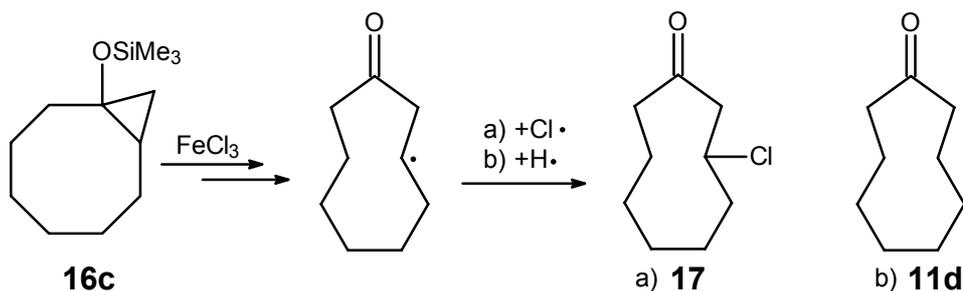


Abbildung 57: Reduktive Absättigung bei der Umsetzung von **16c** mit Eisen(III)-chlorid.

Das Methoxyderivat **22** entsteht vermutlich durch Addition von Methanol an die Doppelbindung des 2-Cyclononen-1-ons (**15d**) während der Umsetzung mit der Natriumacetatlösung.

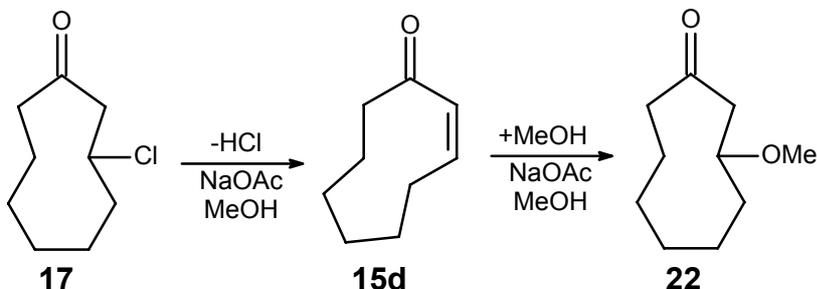


Abbildung 58: Addition von Methanol an 2-Cyclononen-1-on (**15d**).

5.1.3 Darstellung anellierter Enone

Für die Umsetzung in einfachen Kaskadenreaktionen sollten neben einfachen Ringsystemen auch anellierte Enone zum Einsatz kommen.

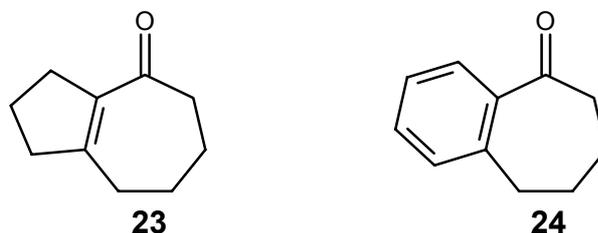


Abbildung 59: Anellierte Enone.

Benzuberone (**24**) ist kommerziell erhältlich. Das Propanocycloheptenon **23** lässt sich nach Literaturvorschriften in drei Stufen ausgehend von Tetralin (**25**) synthetisieren (Abbildung 60).^[66]

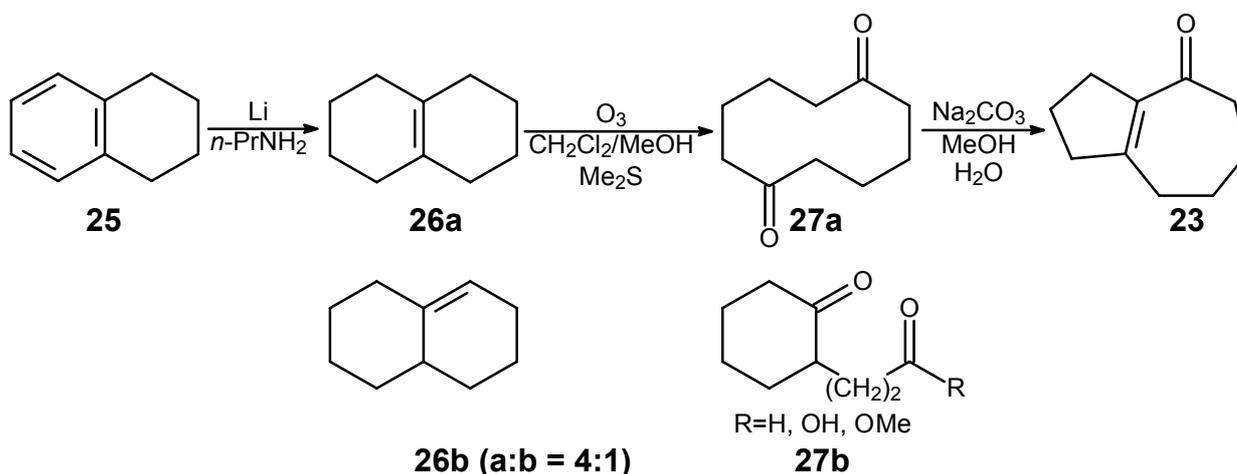


Abbildung 60: Darstellung des Propanocycloheptenons **23**.

Durch BENKESER-Reduktion von Tetralin (**25**) erhält man nach Destillation die beiden isomeren Octaline **26a** und **26b** als 4:1 Gemisch. Die Ozonolyse-Produkte **27b** des Octalins **26b** lassen sich von dem kristallinen Diketon **27a** durch Ausschütteln und Umkristallisieren trennen. Vom Ersetzen des geruchsintensiven Dimethylsulfids durch Thioharnstoff bei der Ozonolyse ist abzuraten. Es zeigte sich, dass sich das kristalline Thioharnstoffdioxid nur äußerst schlecht von dem ebenfalls festen Diketon **27** abtrennen lässt.

5.1.4 Darstellung 3-substituierter cyclischer Enone

3-substituierte cyclische Enone, die in der Seitenkette Doppelbindungssysteme tragen, bieten sich als Ausgangssubstanzen für Radikalkaskaden an, die durch PET-Reaktionen von donor-substituierten Vinylcyclopropanen initiiert werden (Abbildung 61).

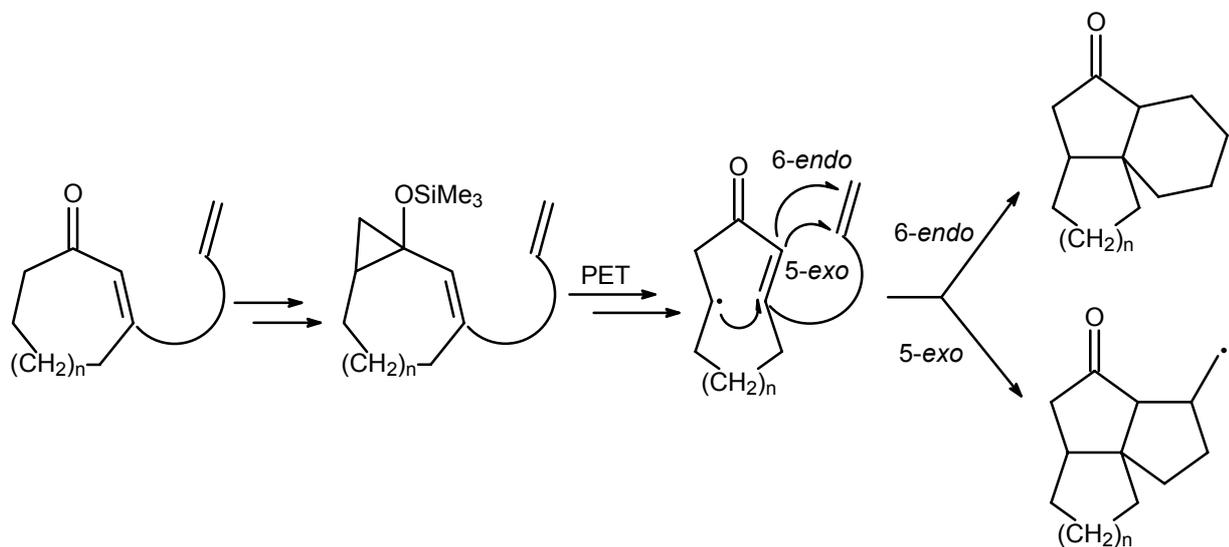


Abbildung 61: Geplante Radikalreaktionen mit 3-substituierten Enonen als Vorläufer.

Insbesondere Butenyl- und Butinylseitenketten müssten sich zum Aufbau von entsprechenden Tricyclen eignen, da als letzter Cyclisierungsschritt eine günstige 5-*exo*- oder 6-*endo*-Cyclisierung stattfinden sollte.

5.1.4.1 Synthesekonzept

Für die Darstellung der entsprechenden 3-substituierten Enone wurden im Rahmen dieser Dissertation drei Synthesekonzepte verfolgt (Abbildung 62).

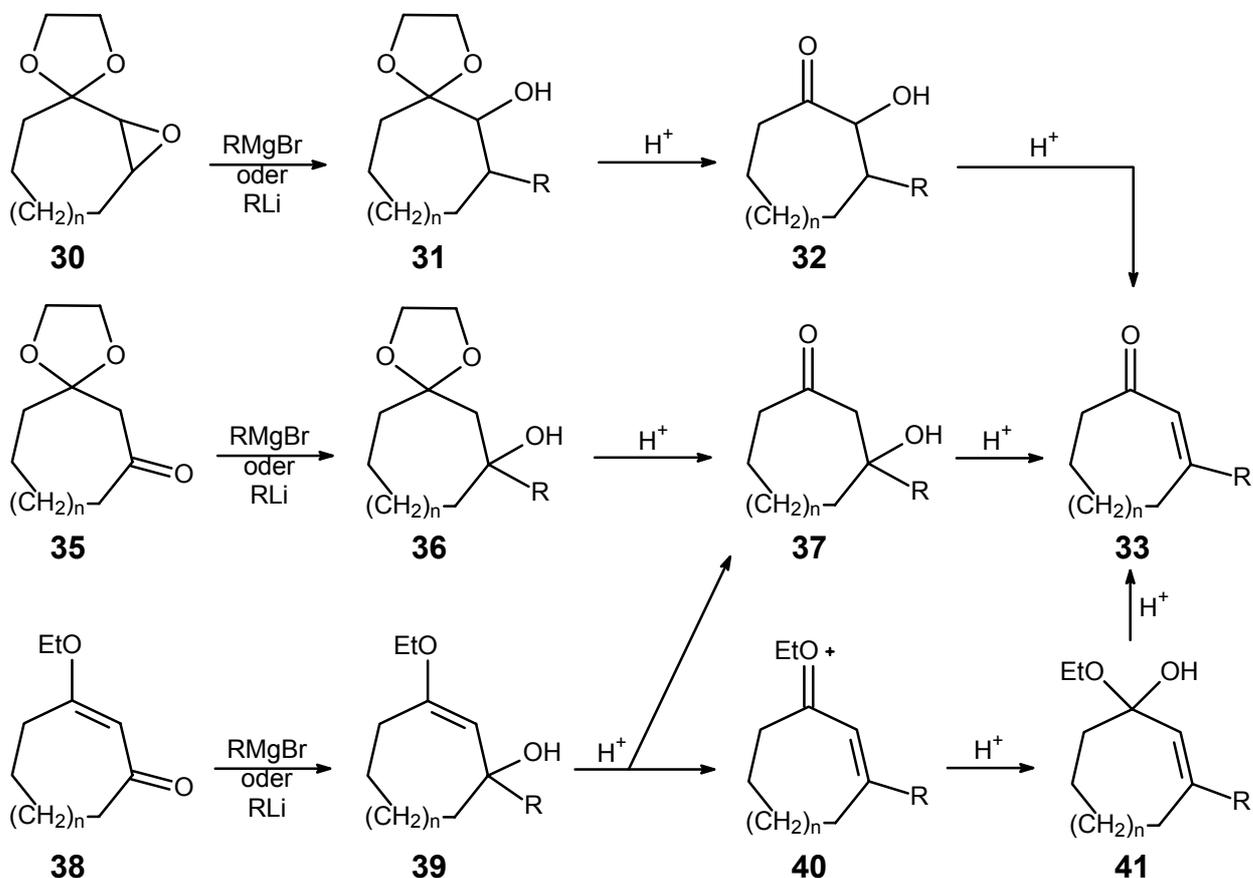


Abbildung 62: Synthesekonzepte zur Darstellung 3-substituierter cyclischer Enone.

Im ersten Synthesekonzept sollte untersucht werden, inwiefern sich Enonacetalperoxide **30** regioselektiv mit metallorganischen Reagenzien zu den entsprechenden α -Hydroxyketoacetalen **31** öffnen lassen. Die nach saurer Hydrolyse zu erhaltenden α -Hydroxyketone müssten sich über anschließende saure Dehydratisierung in die gewünschten 3-substituierten, cyclischen Enone **33** überführen lassen. Dieses Konzept hat einerseits den Vorteil, dass die Ausgangssubstanz in wenigen Stufen zugänglich ist (s.u. Kapitel 5.1.4.2), andererseits den Nachteil einer eventuell nicht zu steuernden Regioselektivität der Ringöffnung.

Das Problem der Regioselektivität entfällt beim zweiten Synthesekonzept. Ausgehend von halbgeschützten, cyclischen β -Diketonen **35** sollte man durch Umsetzung mit magnesium- oder lithiumorganischen Verbindungen die β -Hydroxyketoacetale **36** erhalten. Analog dem ersten Synthesekonzept sollten sich diese durch saure Hydrolyse und Dehydratisierung in die Enone **33** überführen lassen.

Bei der dritten Synthesestrategie werden im ersten Reaktionsschritt anstatt der halbgeschützten β -Diketone **35** die vinylogenen Ester **38** eingesetzt. Die so erhaltenen vinylogenen Halbacetale **39** sollten sich unter sauren Bedingungen in die Enone **33** überführen lassen. Dafür lassen sich allerdings zwei alternative Reaktionspfade formulieren. Einerseits kann es zunächst zur Hydrolyse der Enoether unter Bildung der β -Hydroxyketone **37** kommen. Andererseits könnten sich die vinylogenen Halbacetale in ihre nicht vinylogenen Analoga **41** umlagern, die wiederum zu den gewünschten Enonen **33** gespalten werden.

5.1.4.2 Synthese der cyclischen Vorstufen

Für die praktische Durchführung der Synthesekonzepte zur Darstellung der 3-substituierten Enone **33** mussten zunächst die entsprechenden cyclischen Vorstufen **30**, **35** und **38** synthetisiert werden (Abbildung 63).

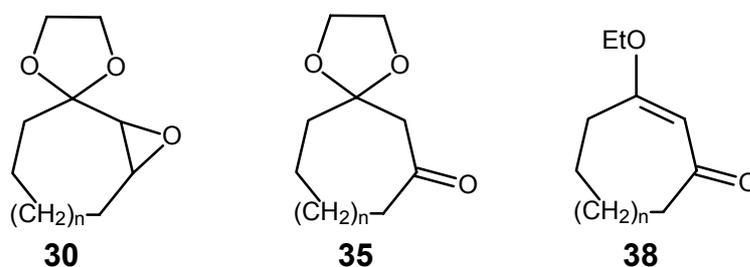


Abbildung 63: Vorstufen zur Synthese 3-substituierter Enone.

Das Siebenringepoxid **30a** ist aus dem Enonacetal (zur Synthese siehe 5.1.2) analog zu Literaturvorschriften^[67] durch Umsetzung mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) in mäßigen Ausbeuten (30-60%) erhältlich (Abbildung 64).

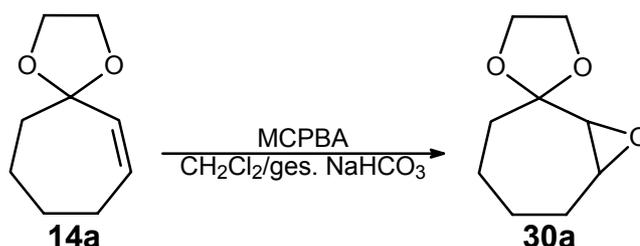


Abbildung 64: Synthese des Epoxids **30a**.

Die Umsetzung erfolgt zur Vermeidung der Hydrolyse der Acetalfunktion im Zweiphasensystem CH_2Cl_2 /wässrige, gesättigte NaHCO_3 . Allerdings wird für diese Reaktionsführung ein 5-10facher Überschuss an MCPBA benötigt.

Für die Synthese halbgeschützter β -Diketone **35** werden in der Literatur unterschiedliche Verfahren vorgeschlagen. Nach einer Vorschrift von BHUSHAN und CHANDRASEKARAN sollen sich derartige Verbindungen aus den Enonacetalen **14** durch regioselektive Oxymercurierung

und anschließende Oxidation des Rohproduktes mit Chromtrioxid/Pyridin in Dichlormethan darstellen lassen (Abbildung 65).^[68]

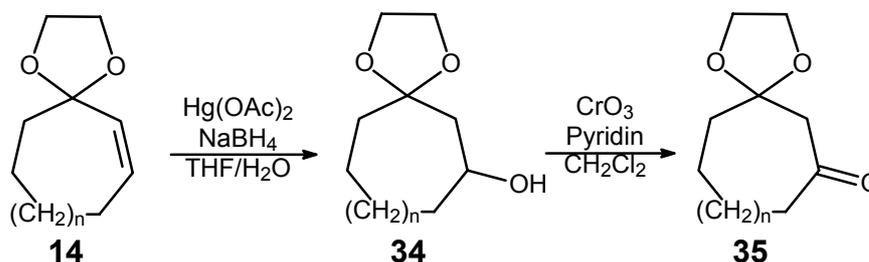


Abbildung 65: Darstellung halbgeschützter β -Diketone nach BHUSHAN und CHANDRASEKARAN.

In der praktischen Durchführung zeigten sich jedoch die Nachteile der Synthese. Das in großen Mengen, teilweise sehr feinverteilt, elementar anfallende Quecksilber der ersten Stufe lässt sich nur schlecht abtrennen und stellt somit, insbesondere bei größeren Ansätzen, ein Entsorgungsproblem dar. Außerdem zeigte eine GC- und GC/MS-Analyse des Rohgemisches, dass bei der Reaktion mehr als nur ein Produkt entsteht, was auf eine nicht hinreichende Regioselektivität schließen lässt. Die Aufarbeitung des Oxidationsansatzes ist aufgrund der in großen Mengen anfallenden Chromsalzlösungen aufwendig, zudem war die Rohausbeute nach Oxidation mit 48% nur mäßig. Aufgrund der genannten Nachteile wurde diese Synthese nicht weiter verfolgt.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung halbgeschützter β -Diketone **35** wird von VANKAR et al. beschrieben.^[69] Demnach sollen sich Enonacetalepoxide mit Lithiumaluminiumhydrid regioselektiv zu β -Hydroxyketoacetalen öffnen lassen, welche sich wiederum mit Chromtrioxid/Pyridin in die gewünschten β -Diketone überführen lassen sollen (Abbildung 66).

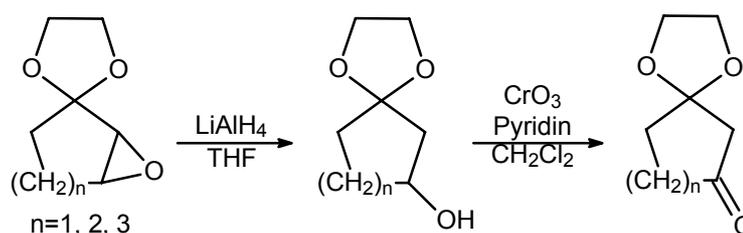


Abbildung 66: Regioselektive Epoxidöffnung.

Die Synthese wurde mit dem Siebenringssystem durchgeführt ($n=3$), wobei die Chromtrioxidoxidation durch die Alkoholoxidation nach SWERN ersetzt wurde. Diese Oxidationsvariante ist, abgesehen von der Geruchsbelästigung, aufgrund des deutlich kleineren Entsorgungsaufwandes und der Vermeidung von Schwermetallsalzen der Oxidation mit Chromtrioxid vorzuziehen.

Es stellte sich jedoch heraus, dass sich die Autoren zumindest bezogen auf das Siebenringsystem geirrt haben. Sowohl beim erhaltenen Alkohol als auch beim analogen Keton handelt es sich eindeutig um die entsprechende α -Hydroxy- respektive α -Ketoverbindung.

Aufgrund der Nachteile der oben angeführten Synthesevorschriften wurde ein neuer Weg zur Darstellung halbgeschützter β -Diketone entwickelt. Es zeigte sich, dass durch Hydroborierung mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) der entsprechenden Enonacetale und anschließender SWERN-Oxidation^[70] die gewünschten Verbindungen in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden können (Abbildung 67).

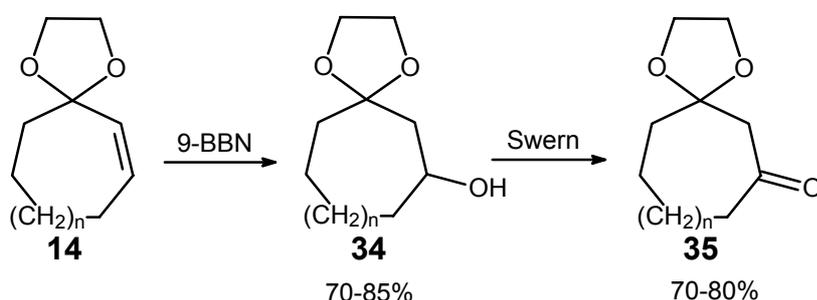


Abbildung 67: Halbgeschützte β -Diketone durch Hydroborierung und SWERN-Oxidation.

Die Synthese ist bei kleineren Ansatzgrößen schnell und einfach durchzuführen, allerdings erweist sich die Hydroborierung mit 9-BBN für eine Umsetzung im größeren Maßstab als kritisch. Das als Produkt des Hilfsagens 9-BBN bei der Aufarbeitung anfallende Dihydroxycyclooctan lässt sich zwar problemlos säulenchromatographisch abtrennen, die für größere Substanzmengen vorzuziehenden Reinigungsmethoden der Destillation, des Umkristallisierens oder des Auswaschens versagen allerdings. Aufgrund dieser Unzulänglichkeiten sollte anhand des Siebenringsystems versucht werden, diesen Syntheseschritt zu optimieren. Als Alternative zu 9-BBN bieten sich die Hydroborierungsagenzien Diisoamylboran (**42**), Thexylboran (**43**), Catecholboran (**44**) sowie Diboran an, da deren Folgeprodukte entweder deutlich niedrigere Siedepunkte aufweisen (Diisoamylboran/Thexylboran) oder alkalisch extrahierbar sind (Catecholboran) (Abbildung 68).

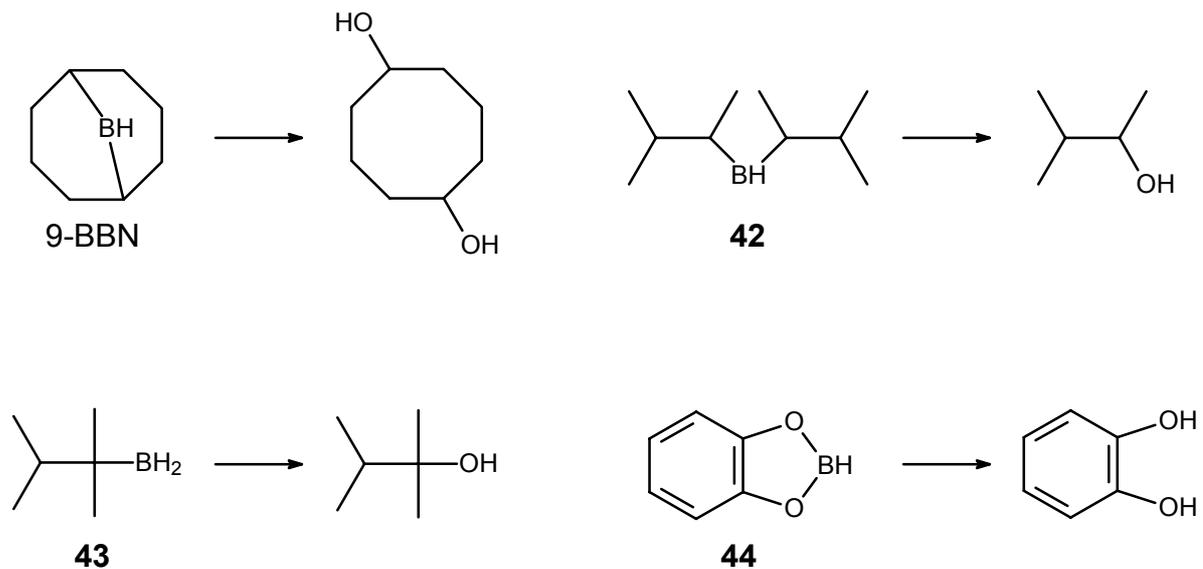


Abbildung 68: Nebenprodukte gängiger Hydroborierungsagenzien.

Es zeigte sich, dass alle Hydroborierungsagenzien, mit Ausnahme des zu ersetzenden 9-BBNs, auch unter Variation der Reaktionsbedingungen die Acetalfunktion zu großen Anteilen reaktiv zum ω -Alkohol **45** spalten oder gar nicht reagieren (Abbildung 69).

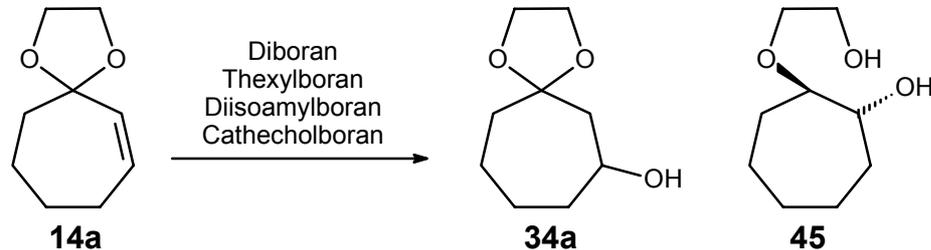


Abbildung 69: Reduktion durch Hydroborierungsagenzien.

Derartige Reduktionen von Acetalen sind für die Verwendung von Diboran als Reagenz bekannt und lassen sich teilweise gezielt in guten Ausbeuten durchführen.^[71, 72, 73] Andererseits werden Acetale als Schutzgruppen in Hydroborierungsreaktionen vorgeschlagen.^[74] BOLKER und FLEMING, die die Reduktion von Acetalen durch Diboran bereits früh untersucht haben^[71, 72] führen dazu aus:^[72] *“In ref. 5,^[74] page 250, Brown states: “...carboxylic acid and aldehyde groups possess reactivities that would be competitive with the hydroboration reaction. Fortunately....aldehyde groups can be protected as the acetals.” It is clear from the work presented here and in the previous article (1)^[71] that this protection will not be complete under all experimental conditions.”* Weiterhin schlagen die Autoren anhand ihrer kinetischen Untersuchungen vor, dass sich die Reduktion durch Verdünnung oder die Verwendung tiefer Temperaturen vermeiden lassen sollte. So zeigten ihre kinetisch

untersuchten Systeme unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung (Überschuss an Boran) eine Reaktionsordnung von 2.9 hinsichtlich der Borankonzentration. Andere Autoren konnten feststellen, dass sich die unerwünschte Reduktion durch Vermeiden eines Überschusses an Diboran zurückdrängen lässt.^[75] Das in Abbildung 69 gezeigte System weist zwar bei der Hydroborierung mit Diboran (bzw. Boran-THF-Addukt) bezogen auf die Reduktion eine gewisse Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit auf, allerdings lässt sich die Reduktion für eine synthetisch sinnvolle Anwendung nicht hinreichend unterdrücken (Tabelle 2).

Tabelle 2: Variation der Reaktionsbedingungen der Hydroborierung von **14a** mit Diboran (Boran)

Agens	Zugabe	Rühren	Eq.	Ergebnis
Boran (1.6M in THF)	RT	3 h RT	2	Reduktion
Boran (1.6M in THF)	-78 °C	5 min -78°C	0.66	Kein Umsatz
Boran (1.6M in THF)	-78 °C	50 min 0°C	0.80	14a : 34a :45 1:2:2
Boran (1.6M in THF)	-78 °C	langsameres Auftauen auf RT über Nacht	0.55	Reduktion
Boran (0.53M in THF)	-18 °C	3 h RT	0.32	34a :45 1:2.35
Boran (0.15M in THF)	-18 °C	3 h RT	0.32	34a :45 1:2.24
Boran (0.08M in THF)	-18 °C	3 h RT	0.32	34a :45 1:2.20
Diboran <i>in situ</i> aus NaBH ₄ und Essigsäure	0°C	2 h RT	1	Reduktion und Acetalspaltung

14a: Enonacetal **34a:** β -Hydroxyacetal **45:** ω -Alkohol

Die Hydroborierung bei der Verwendung anderer Boranagenzien als 9-BBN ließ sich nicht durch Variation der Reaktionsbedingungen ausreichend optimieren. Durch die Verwendung von Diisoamylboran, das von seiner Selektivität und von der Grundstruktur (R₂BH) mit 9-BBN vergleichbar ist, ließ sich die Reduktion nicht unterdrücken. Auch ein Überschuss an Hilfsolefin (Methylbuten), um eventuelles freies BH₃-THF-Addukt auszuschließen, führt nicht zum Erfolg. Catecholboran, das als selektives Agens zur Hydroborierung von Alkinen eingesetzt wird,^[76] reagiert erwartungsgemäß nur sehr langsam mit der olefinischen Doppelbindung (Tabelle 3).

Tabelle 3: Variation der Reaktionsbedingungen der Hydroborierung von **14a** mit Alkyl- und Alkoxyboranen.

Boran	Hilfsagenz ^{a)} : Boran	Borandarstellung ^{b)}	Eq.	Zugabe	Rühren	Ergebnis ^{c)}
Diisoamylboran	2.48	Zugabe bei -78°C 14 h Rühren bei RT	1	-78°C	3 h RT	Reduktion Wenig Umsatz
Diisoamylboran	2.10	Zugabe bei -78°C 14 h Rühren bei RT	1	RT	4 h Rückfluss	Wenig Umsatz
Diisoamylboran	2.12	Zugabe bei -78°C 14 h Rühren bei RT	1.79	RT	3 Tage RT	Reduktion
Diisoamylboran	2.19	Zugabe bei -0°C 12 h bei 4°C	1.25 (1.01)	RT	3 Tage RT	14a : 34a : 45 3:1:0.9
Diisoamylboran	2.34	Zugabe bei -0°C 12 h bei 4°C	1.55 (1.03)	RT	3 Tage RT	14a : 34a : 45 2.5:1:1
Diisoamylboran	2.34	Zugabe bei 0°C 12 h bei 4°C	1.85 (1.25)	RT	4 h Rückfluss	Reduktion
Diisoamylboran	2.34	Zugabe bei -0°C 12 h bei 4°C	1.85 (1.25)	-78°C	4 h -18°C	Reduktion
Thexylboran	1.33	Zugabe bei RT 2 h Rühren bei RT	6	RT	12 h RT	Reduktion
Catecholboran	1	Kommerziell (1.0M in THF)	1.5	RT	12-48 h RT	Sehr wenig Umsatz
Catecholboran	1	Kommerziell (1.0M in THF)	1.5	RT	12-48 h Rückfluss	Sehr wenig Umsatz

a) Hilfsagenz: 2-Methyl-2-buten (Diisoamylboran), 2,3-Dimethylbuten (Thexylboran) oder Catechol (Catecholboran)

b) Die Borane wurden mit Ausnahme des Catecholborans aus den entsprechenden Olefinen und Boran/THF-Lösungen wie angegeben hergestellt.

c) **14a**: Enonacetal **34a**: β -Hydroxyacetal **45**: ω -Alkohol

Da sich die Reaktionsbedingungen für die anderen Hydroborierungsagenzien nicht hinreichend optimieren ließen, musste auf 9-BBN zurückgegriffen werden. Allerdings konnte diese Methode durch gezielte Kristallisation des Großteils Dihydroxycyclooctans soweit optimiert werden, dass die Chromatographie auch im Multigrammmaßstab mit verhältnismäßig wenig Kieselgel gelingt.

Der Grund dafür, warum dieses System so leicht reduziert wird, liegt vermutlich an der räumlichen Nähe von Doppelbindung und Acetalfunktion. So könnte es zur Ausbildung eines intramolekularen Komplexes kommen. Aufgrund der Lewis-Säure-Aktivierung und der

Ringspannung des ausgebildeten Vierringes wäre somit die reduktive Spaltung der Acetalfunktion erleichtert (Abbildung 70).

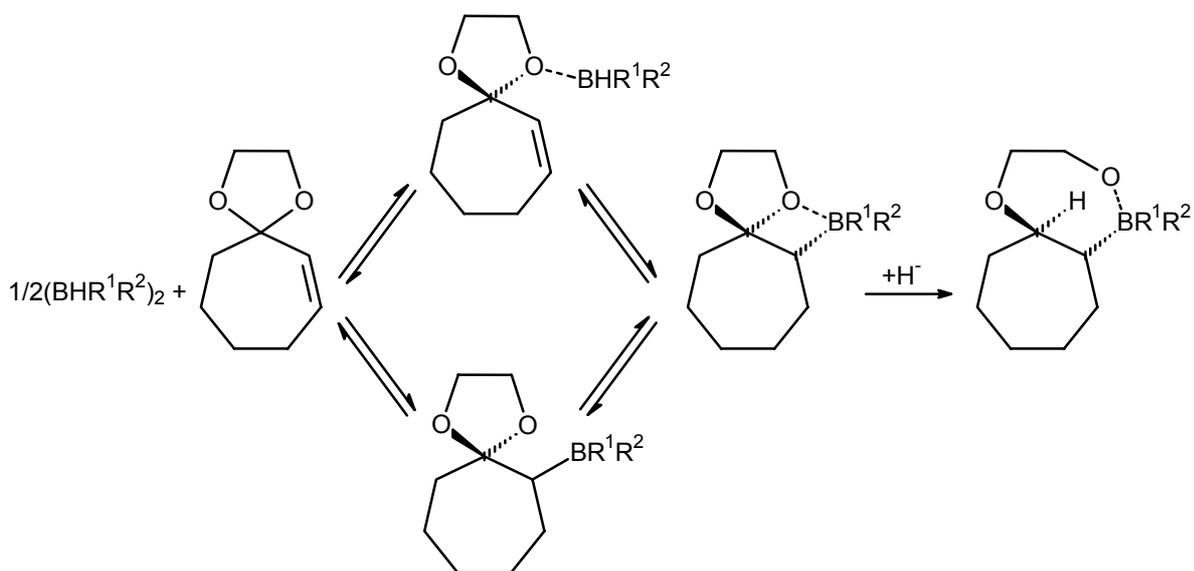


Abbildung 70: Vorschlag zur intramolekularen Komplexbildung.

Die dafür nötige Hydridübertragung könnte sowohl intramolekular durch bereits addiertes Boran ($R^1, R^2=H$) bzw. Monoalkylboran ($R^1=H; R^2=Alkyl$) oder intermolekular durch noch in Lösung vorhandene Borane erfolgen. Die ungewöhnliche *trans*-Diastereoselektivität spricht für einen intramolekularen Prozess, da die Hydridübertragung von der Seite des Borans erfolgen muss. Vermutlich ist jedoch nicht das erstadierte Boran die Hydridquelle, sondern eine weiteres Boran, welches über Zweielektronen-Dreizentrenbindungen oder über Lösungsmittelmoleküle (THF) an den Komplex aggregiert ist, da sonst die Hydridübertragung über einen Bicyclobutan-Übergangszustand laufen müsste. Für die intramolekulare Reduktion spricht auch, dass das analoge Achtringsystem bei einem Versuch mit Diisoamylboran wenig Reduktion bei geringen Umsätzen gezeigt hat, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass der Achtring aufgrund von Ringspannungseffekten die intramolekulare Reduktion unterdrückt. Allerdings wurde bei diesem System die Substitution von 9-BBN aufgrund der Misserfolge beim Achtringsystem nicht genauer untersucht.

Dass 9-BBN als einziges untersuchtes Hydroborierungsagens keine Reduktion der Acetalfunktion zeigt, ist ungewöhnlich. Der Grund dafür ist vermutlich, dass der sterisch anspruchsvolle Alkylrest eine Annäherung an den Acetalsauerstoff verhindert und gleichzeitig die hohe Regioselektivität bedingt. Dies gilt allerdings auch für Diisoamylboran (und eingeschränkt für Thexylboran), das aufgrund seines ebenfalls hohen sterischen Anspruchs vergleichbare Regioselektivitäten wie 9-BBN zeigt.^[77, 78, 79] Vermutlich wird beim Diisoamylboran bei der Komplexbildung einer der beiden Alkylreste abgespalten. Die Addition

von Boran an Olefine ist grundsätzlich reversibel. Beim 9-BBN müssten im Gegensatz zum Diisoamylboran zur Verringerung des sterischen Anspruchs zwei Bindungen gespalten werden, was energetisch ungünstiger ist. Außerdem ist beim Diisoamylboran aufgrund des Freisetzen von einem bzw. zwei Olefinmolekülen der Abspaltungsprozess entropisch begünstigt.

Die vinylogen Ester **38** lassen sich analog zu den 5- und 6-Ringsystemen^[46] säurekatalysiert mit *p*-Toluolsulfonsäure und Ethanol in Chloroform am Wasserabscheider aus den entsprechenden cyclischen β -Diketonen **46** darstellen.^[80] Bei längeren Reaktionszeiten bilden sich durch säurekatalysierte gekreuzte Retro-Claisenreaktion die Ketoester **48**. (Abbildung 71).

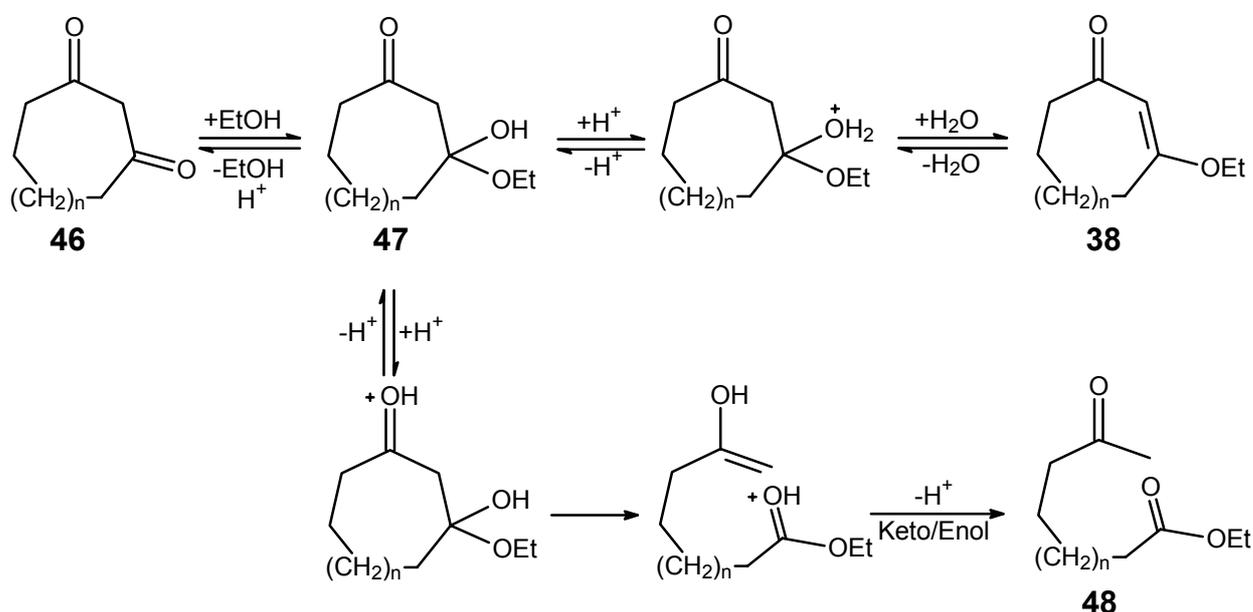


Abbildung 71: Säurekatalysierte gekreuzte Retro-Claisenreaktion.

Ungünstigerweise ist die Spaltung des mittleren Rings weitestgehend irreversibel, während die Veresterung reversibel abläuft. Das zeigt sich beispielsweise daran, dass bei Verwendung eines konventionellen Wasserabscheiders die abgeschiedene Wasser- wie auch die gebildete Produktmenge an **38** zunächst zu- und bei längeren Reaktionszeiten wieder abnimmt, während die Menge an Retro-Claisenprodukt **48** kontinuierlich zunimmt. Bei noch längeren Reaktionszeiten bildet sich laut GC/MS unter erneuter Zunahme der abgeschiedenen Wassermenge ein neues Produkt, das das gleiche *m/z*-Verhältnis wie der vinyloge Ester aufweist. Dabei handelt es sich vermutlich um das entsprechende 5-Ring-Claisenprodukt.

Die unerwünschte Spaltungsreaktion lässt sich teilweise dadurch verhindern, dass zur Entfernung des Reaktionswasser das unter Rückfluss siedende Lösungsmittel über einen mit Molsieb gefüllten Tropftrichter geleitet wird.

Die für die Synthese der vinylogenen Ester **38** benötigten cyclischen β -Diketone **46** lassen sich durch saure Acetalspaltung aus den halbgeschützten β -Diketonen **35** darstellen (Abbildung 72).

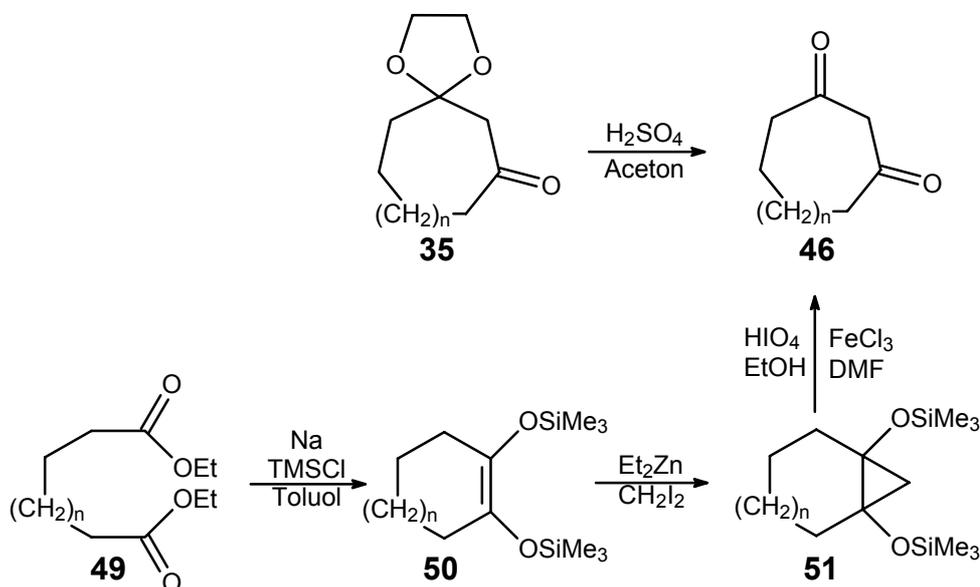


Abbildung 72: Darstellung cyclischer β -Diketone **46**.

Der Nachteil dieser Darstellung ist die relativ aufwendige Synthese der halbgeschützten β -Diketone **35**. Alternativ dazu wird in der Literatur die oxidative Spaltung von bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[n.1.0]alkanen **51** mit wasserfreiem Eisen(III)chlorid in DMF oder mit Periodsäure in Ethanol vorgeschlagen.^[55, 80, 81] Die Synthese des Bicyclus **51** ist unproblematisch und im größeren Maßstab durchführbar. Die oxidative Spaltung ist bei beiden Methoden der eigentliche Problempunkt. Vor allem das Abtrennen der anorganischen Salze ist problematisch, zumal die β -Diketone **46** verhältnismäßig gut wasserlöslich sind. Dies trifft insbesondere auf die Methode mit Periodsäure zu, wo sich trotz mehrmaligem Ausschütteln der organischen Phase mit Natriumsulfidlösung beim Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer Ioddämpfe zeigen.

5.1.4.3 Synthese der bromierten Seitenketten

Neben den cyclischen Vorstufen werden gemäß dem in Abbildung 62 gezeigten Synthesekonzept zur Darstellung 3-substituierter Enone die entsprechenden lithium- oder magnesiumorganischen Agenzien benötigt, die durch Umsetzung der elementaren Metalle mit den analogen Halogeniden zugänglich sind.

Die für 5-*exo* bzw. 6-*endo* Cyclisierungen notwendigen 4-Brom-1-alkene bzw. -alkine sind auf unterschiedliche Weise zugänglich. 4-Brom-1-buten ist wie andere ω -Brom-1-alkene durch Dehydrobromierung mit Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) aus den 1, ω -Dibromalkanen darstellbar (Abbildung 73).^[82]

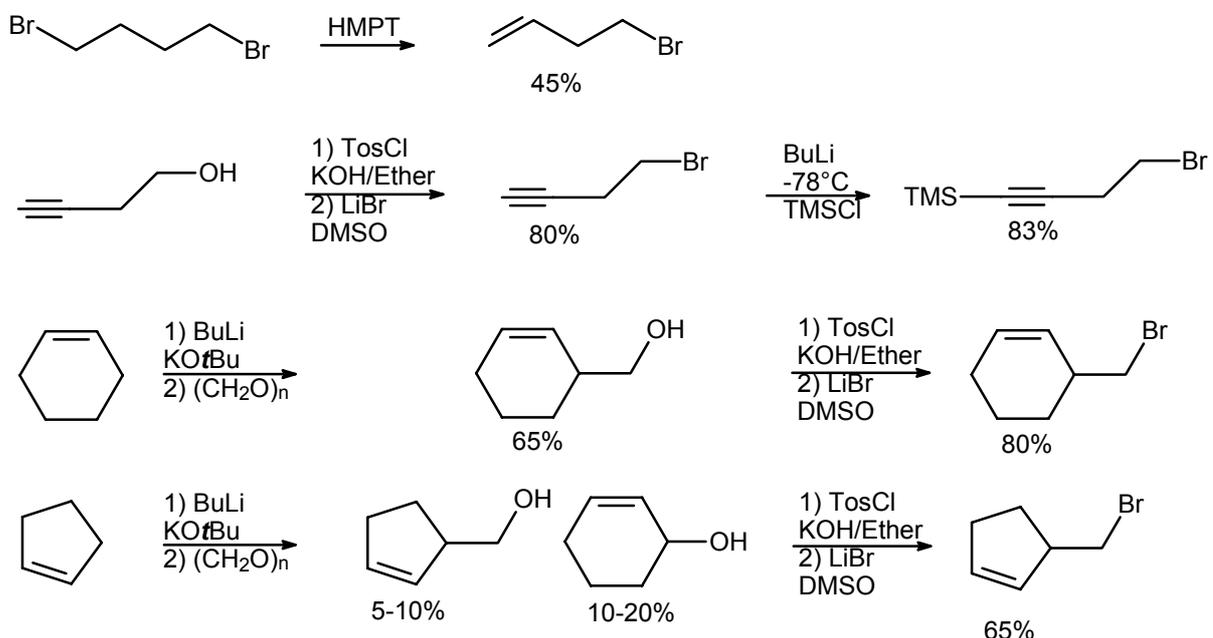


Abbildung 73: Synthese von 4-Brom-1-alkenen bzw. -alkinen.

4-Brom-1-buten lässt sich entsprechend Literaturvorschriften durch Tosylierung und anschließende Bromierung aus 3-Butin-1-ol darstellen.^[83] Die zum Schutz der terminalen Alkinfunktion notwendige Silylierung gelingt ebenfalls in guten Ausbeuten. Die Synthese der 3-(Brommethyl)-cycloalkene erfolgt über allylische Lithiierung und anschließende Umsetzung mit *para*-Formaldehyd. Zur Lithiierung wird das Olefin im großen Überschuss mit *n*-Butyllithiumlösung (in *n*-Hexan) umgesetzt, wobei unterschiedliche Hilfsagenzien vorgeschlagen werden.^[84, 85, 86] Es zeigte sich, dass die SCHLOSSERSche Aktivierung mit Kalium-*tert.*-butylat^[86] der mit Tetramethyldiamin (TMDA)^[84] hinsichtlich der Ausbeute und der Reproduzierbarkeit überlegen ist. Der so zugängliche Alkohol lässt sich durch die bewährte Synthesesequenz über Tosylierung und anschließende Umsetzung mit Lithiumbromid in das Bromid überführen. Problematisch ist bei diesen Umsetzungen vor

allein die Synthese des Cyclopentenderivates. Hierbei setzt sich der gewünschte Alkohol vermutlich in einer Wagner-Meerwein-Umlagerung zum 2-Cyclohexen-1-ol um. Dies geschieht vermutlich vorwiegend unter Lewis- (durch Li^+) und nicht Brønstedt-Säure-Katalyse. So zeigt die GC-Analyse der organischen Phase nach (stark exothermer) wässriger Hydrolyse bereits deutliche Mengen an 2-Cyclohexen-1-ol, die beim anschließenden Ansäuern nicht oder nur insignifikant zunehmen. Die Trennung der beiden Produkte ist sehr aufwendig und gelingt nur durch mehrfaches Destillieren über eine Drehbandkolonne.

5.1.4.4 Synthesen mit Epoxiden als cyclische Vorstufen

Aufgrund der Kürze des Syntheseweges wurde zunächst die Darstellung 3-substituierter Enone über Enonacetalepoxide verfolgt. Bei der Umsetzung des Epoxids **30** mit Grignardreagenzien in THF oder Ether zeigte sich allerdings, dass das unerwünschte Bromhydrin **52** gebildet wird (Abbildung 74).

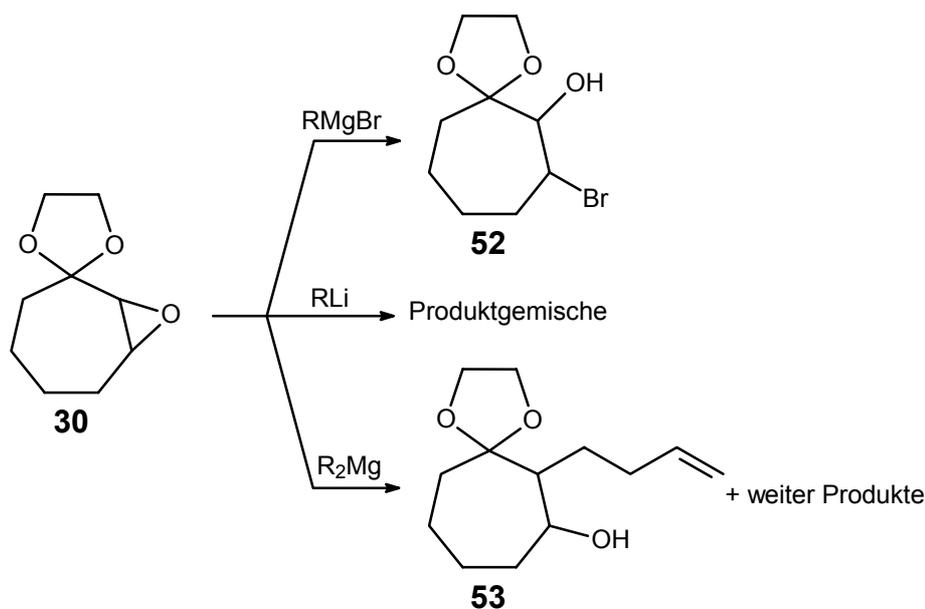


Abbildung 74: Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Enonacetalepoxiden

Diese Bildung lässt sich durch Arbeiten mit bromidfreien Grignardagenzien (durch Ausfällen des MgBr_2 mit Dioxan) umgehen. Dabei bilden sich allerdings Produktgemische, aus denen nur das unerwünschte α -alkylierte Produkt **53** isoliert werden konnte. Die Verwendung von lithiumorganischen Verbindungen führt auch bei Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur/Lösungsmittel/Zugabe von Aminen) nur zu Produktgemischen, weswegen die Synthese 3-substituierter Enone über Epoxide nicht weiter verfolgt wurde.

5.1.4.5 Synthesen mit halbgeschützten β -Diketonen als cyclische Vorstufen

Die Synthese des 3-(3-Butenyl)-2-cyclohepten-1-ons (**55a**) aus dem halbgeschützten β -Diketon **35a** als Vorstufe verläuft bis zur Dehydratisierung problemlos. Hier zeigte sich jedoch, dass das β -Hydroxyketon **54a** durch Rühren mit verdünnten Säuren nicht in das gewünschte Enon **55a** zu überführen ist. Durch Erhitzen des β -Hydroxyketons **54a** mit stark saurem Ionenaustauscher in Acetonitril unter Entfernen des Reaktionswassers mit Molsieb erhält man zwar das Enon **55a**, aber gleichzeitig wird das 2,7-Diketon **59a** als Produkt einer Retro-Aldol-Addition in gleichen Mengen gebildet (vgl. auch Abbildung 71). Dies lässt sich durch die Verwendung des Zweiphasensystems aus 85%iger Phosphorsäure und *n*-Pentan weitestgehend unterdrücken (Abbildung 75).

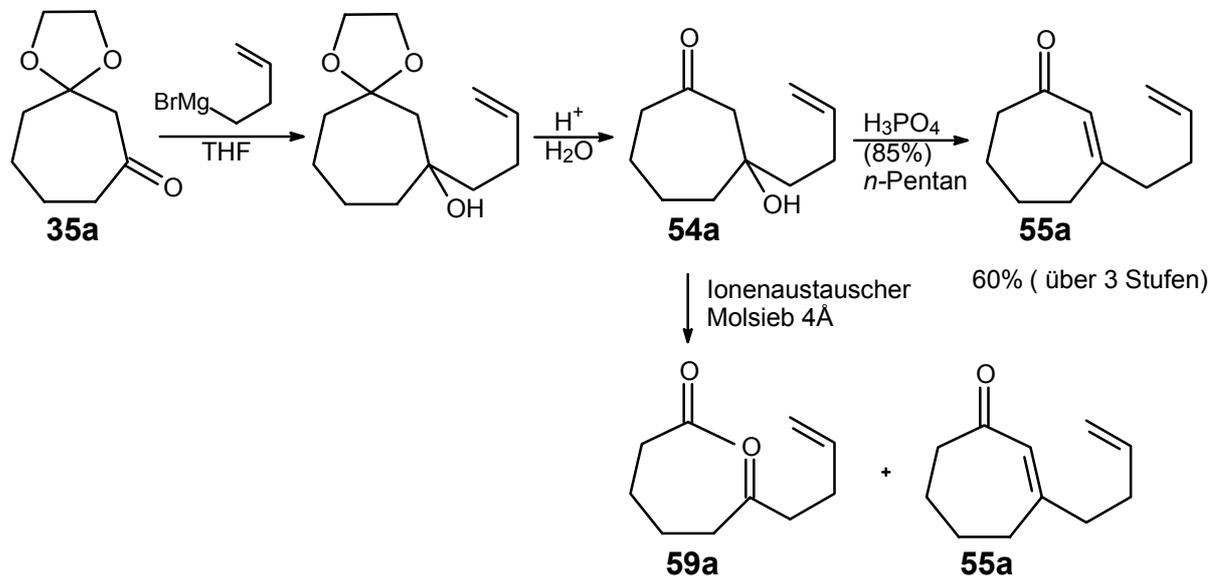


Abbildung 75: Nebenreaktionen bei der Synthese von 3-(3-Butenyl)-2-cyclohepten-1-on.

Wichtig ist hierbei, dass das β -Hydroxyketon **54a** nicht bereits bei der sauren Acetalspaltung zum Enon **55a** eliminiert. Trotz der Ausbildung des konjugierten α,β -ungesättigten Systems ist die Eliminierung vermutlich aufgrund des mittleren Ringsystems erschwert. Dies zeigt sich auch daran, dass es bei der Synthese des analogen Achtringsystems **55b** trotz Verwendung des *n*-Pentan/Phosphorsäuresystem teilweise zur Retro-Aldol-Addition kommt (Abbildung 76).

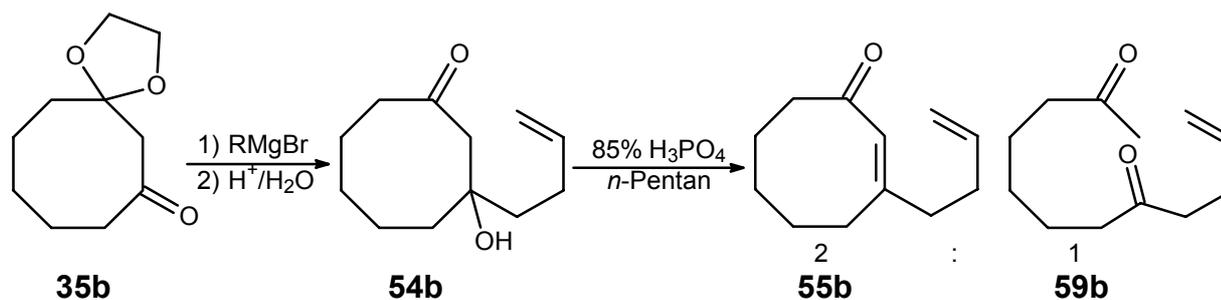


Abbildung 76: Retro-Aldol-Addition bei der Synthese von 3-(3-Butenyl)-2-cycloocten-1-on.

Die Darstellung des 3-(3-Butinyl)-2-cyclohepten-1-ons (**57a**) lässt sich analog der butenyl-substituierten Variante durchführen. Bei der Eliminierung mit Phosphorsäure wird allerdings teilweise die Silylgruppe abgespalten. Die vollständige Abspaltung gelingt mit einer wässrigen THF-Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (Abbildung 77).

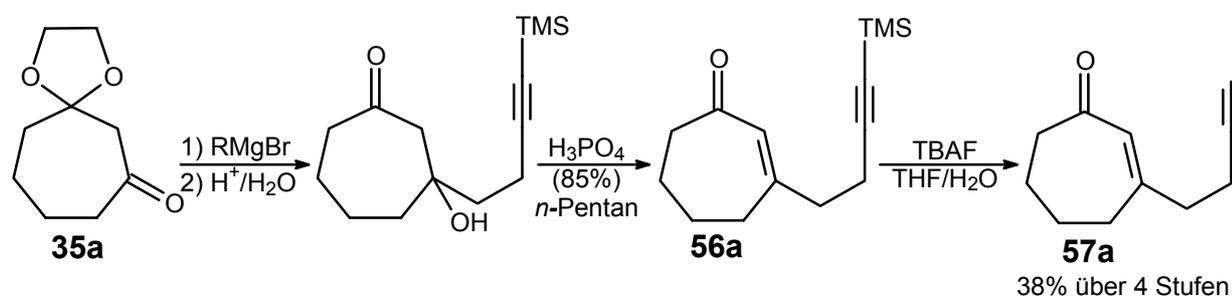


Abbildung 77: Die Darstellung des 3-(3-Butinyl)-2-cyclohepten-1-ons.

Die analoge Synthese des 3-(Cyclohexenylmethyl)-2-cyclohepten-1-ons (**58a**) aus dem halbgeschützten β -Diketon **35a** scheiterte bereits auf der ersten Stufe. Aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs des Grignardagens wird die Addition zurückgedrängt, und es kommt zur Reduktion der Carbonylfunktion unter gleichzeitiger Bildung des 3-Methylen-1-cyclohexens (**60**), während das gewünschte β -Hydroxyacetal **61a** nur in geringen Mengen entsteht (Abbildung 78).

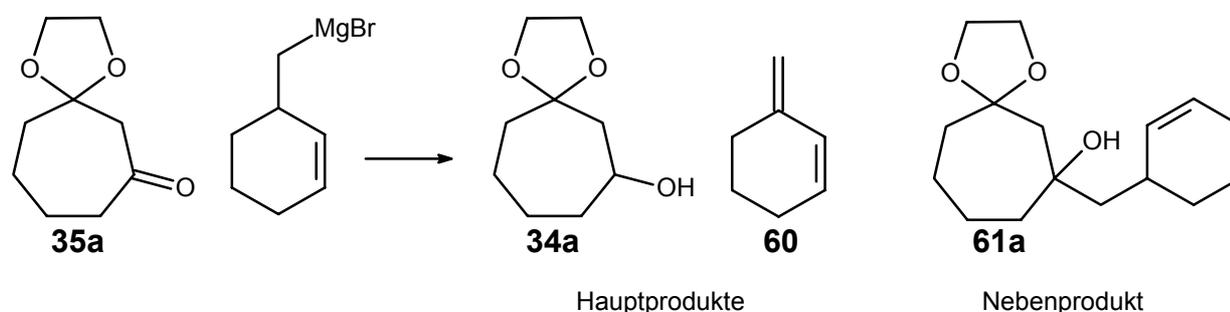


Abbildung 78: Reduktion der Carbonylfunktion durch Grignardreagenzien.

Zur Unterdrückung derartiger Reduktionsreaktionen bei der Verwendung von Grignardreagenzien werden in der Literatur die Variation der Reaktionstemperatur und des

Lösungsmittels sowie der Zusatz von Magnesiumbromid vorgeschlagen.^[87] Keine der Methoden zeigte jedoch hinreichenden Erfolg (Tabelle 4).

Tabelle 4: Variation der Reaktionsbedingungen zur Vermeidung der Reduktion.

Lösungsmittel	Temperatur bei Zugabe des Ketons	34a : 61a
THF	Siedehitze	4:1
THF	-78°C anschließend Auftauen auf RT	7:1
Ether	Siedehitze	7:1
Benzol	Siedehitze	4:1

Als Alternative zu Grignardreagenzien bieten sich die analogen lithiumorganischen Verbindungen an. Diese zeigen häufig vergleichbare Reaktivitäten. Der Vorteil dieser Verbindungsklasse liegt darin, dass sie häufig selbst bei sterisch anspruchsvollen Systemen noch an Carbonylfunktionen addieren, während die analogen Grignardverbindungen vorwiegend Reduktionen zeigen.^[88]

Durch Verwendung von Lithiumorganischen Agenzien gelingt bei dem oben gezeigten System die nahezu vollständige Unterdrückung der Reduktion (**34a:61a** = 1:120). Allerdings muss dabei das verstärkte Auftreten von WURTZ-Kupplungsprodukten in Kauf genommen werden, so dass dieser Reaktionspfad für aufwendig zu synthetisierende Seitenketten problematisch ist (Abbildung 79).

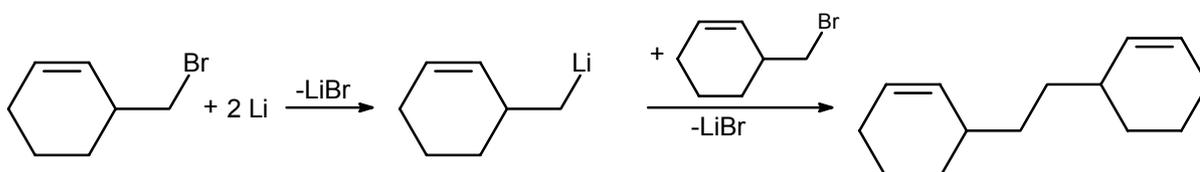


Abbildung 79: WURTZ-Kupplungsprodukte.

Diese unerwünschte Nebenreaktion sollte sich durch langsames Zugeben und damit geringer Konzentration an freiem Bromolefin teilweise unterdrücken lassen. Leider erwies sich der Versuch, dies durch 24stündiges Zugaben der Bromverbindung zu erreichen, als kontraproduktiv. Die erhaltene lithiumorganische Lösung zeigte keinerlei Aktivität gegenüber Carbonylverbindungen. Die GC/MS-Analyse der hydrolysierten organischen Phase zeigte ein Gemisch unterschiedlicher Di- und Oligomere des Methylcyclohexens und der analogen Reduktionsprodukte. Vermutlich zersetzt sich die sukzessiv dargestellte Lösung bei Raumtemperatur unter allylischer Ummetallierung, Reaktion mit dem Lösungsmittel^[89] (Ether) und WURTZ-Kupplungsreaktionen bereits während der Herstellung.

Demzufolge muss die Reaktionstemperatur einerseits so tief gewählt werden, dass sich die gebildete lithiumorganische Verbindung nicht sofort zersetzt. Andererseits muss die

Temperatur so hoch sein, dass das Bromolefin möglichst momentan mit dem Lithium abreagiert, damit keine zu WURTZ-Kupplungen führenden hohen Konzentrationen auftreten können. Als Agens der Wahl erwies sich eine kommerziell erhältliche Lithiumsuspension (in *n*-Hexan), die zusätzlich durch mehrstündiges Behandeln mit Ultraschall aktiviert wird. Diese Agens reagiert selbst bei Temperaturen deutlich unter 0°C schnell mit dem entsprechendem Halogenid. Von Nachteil ist die schlechte Dosierbarkeit des Agens, was im Regelfall ein starkes Überdosieren des Lithiums bedingt. Dies erschwert vor allem die abschließende Hydrolyse, da das aktivierte Lithium sehr pyrophor ist und zudem auf der Reaktionslösung aufschwimmt.

Mit Hilfe des aktivierten Lithiums konnte 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-2-cyclohepten-1-on (**58a**) in 47%iger Ausbeute dargestellt werden (Abbildung 80).

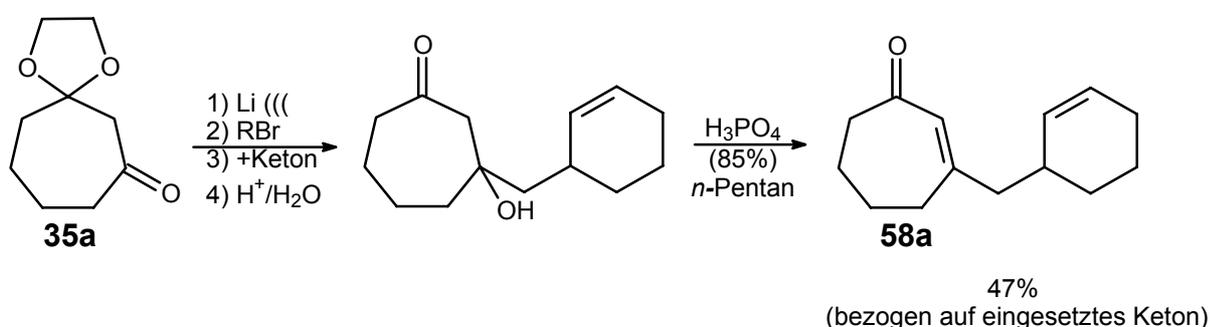


Abbildung 80: Darstellung von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-2-cyclohepten-1-on (**58a**).

Auf die Darstellung des analogen 3-(2-Cyclopentenylmethyl)-2-cyclohepten-1-ons musste verzichtet werden, da bei einem noch ohne Aktivierung des Lithiums durchgeführten Versuch der Vorrat an Bromolefin, dessen Darstellung sehr aufwendig ist (vgl. 5.1.4.3) ohne hinreichende Produktbildung umgesetzt wurde.

5.1.4.6 Synthesen mit vinylogenen Estern als cyclische Vorstufen

Da bei der Synthese des 3-(3-Butenyl)-2-cycloocten-1-ons (**55b**) mit Hilfe des halbgeschützten β -Diketons **35b** trotz der Verwendung des *n*-Pentan/Phosphorsäuresystems teilweise Retro-Aldol-Addition auftritt (vgl. Abbildung 76), wurde im weiteren das Synthesekonzept mit vinylogenen Estern als Vorstufen zur Darstellung substituierter Cyclooctenone verwendet.

Durch die Umsetzung des vinylogenen Esters **38b** mit der entsprechenden Grignardverbindung erhält man in 58%iger Ausbeute das gewünschte 3-(3-Butenyl)-2-cycloocten-1-on (**55b**).

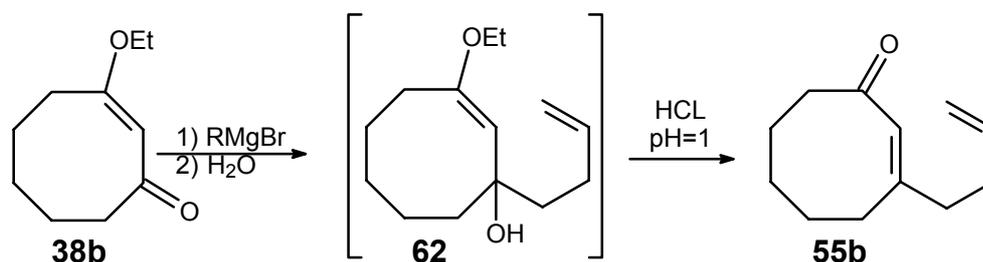


Abbildung 81: Darstellung von 3-(3-Butenyl)-2-cycloocten-1-on (**55b**).

Interessant bei dieser Synthese ist, dass bereits nach wässriger Hydrolyse das gewünschte Enon **55b** als Hauptprodukt einer GC/MS-Analyse erscheint. Ferner lassen sich mehrere Produkte der Masse des primären Produktes **62** nachweisen, die nach Ansäuern auf einen pH-Wert von 1 und zweistündigem Rühren verschwinden. Die schnelle Bildung des gewünschten Enons **55b** erfolgt in diesem Fall vermutlich über die Umlagerung des vinylogenen Halbacetals **62** in sein nicht vinyloges Analogon **63** und anschließende Halbacetalspaltung (Abbildung 82).

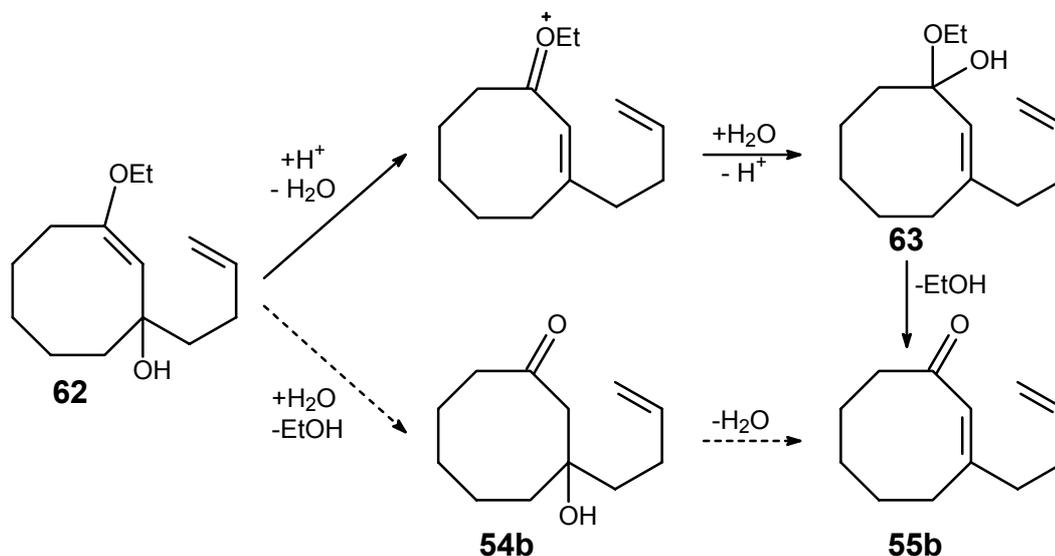


Abbildung 82: Bildung des Enons **55b**.

Der alternative Reaktionsweg über die Hydrolyse des Enolethers spielt wahrscheinlich keine Rolle. Wie die Enonsynthesen mit den halbgeschützten β -Diketonen gezeigt haben (vgl. 5.1.4.5), sind die entstehenden β -Hydroxyketone unter den genannten Reaktionsbedingungen (wässrige Aufarbeitung/verdünnte Säuren) stabil. Durch die Verwendung von vinylogen Estern lässt sich also weitestgehend das Problem der Retro-Aldol-Addition umgehen, wenn auch die Synthese der Ausgangssubstanzen (der vinylogen Ester) problematischer ist (vgl. Kapitel 5.1.4.2: Abbildung 71). Diese Synthese ist der mit halbgeschützten β -Diketonen vor allem bei aufwendig herzustellenden Seitenketten vorzuziehen.

Mit Hilfe des vinylogen Esters **38b** als Vorstufe wurden die 3-substituierten Enone **57b** und **58b** dargestellt (Abbildung 83).

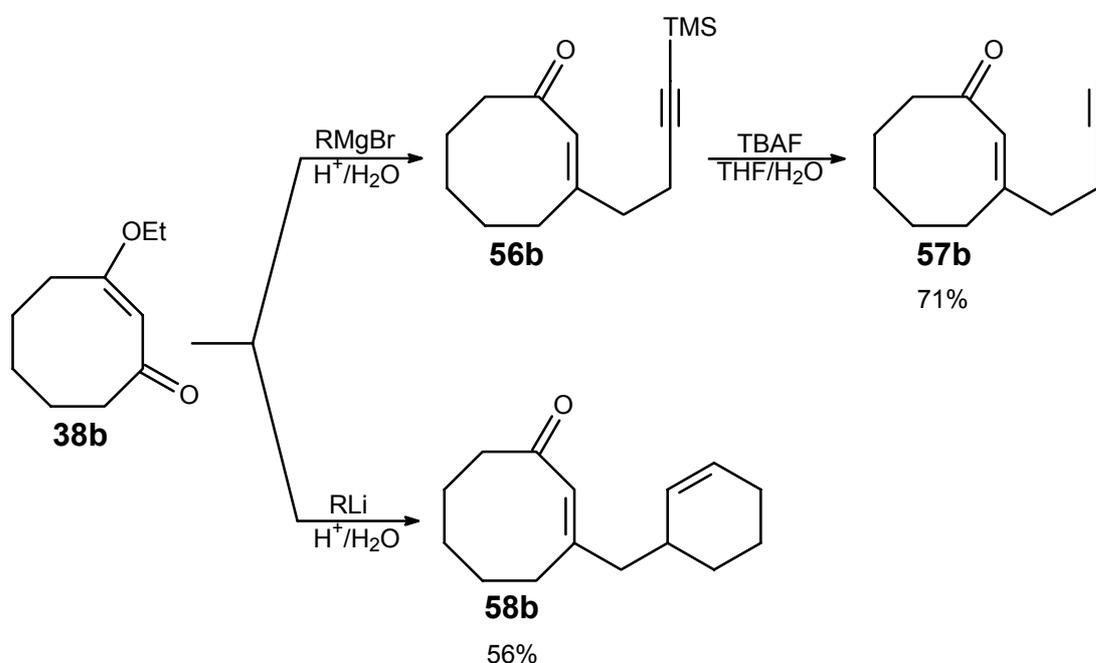


Abbildung 83: Synthese der Enone **57b** und **58b**.

Bei der Synthese des butinylsubstituierten Enons **57b** wurde das trimethylsilylsubstituierte Zwischenprodukt **56b** nicht isoliert und charakterisiert, sondern nach GC/MS-Analyse des Rohproduktes durch Umsetzung mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in das Enon **57b** überführt. Zur Synthese des cyclohexenylmethylsubstituierten Enons **58b** wurde zur Vermeidung der Reduktion der Carbonylverbindungen statt des Grignardagens die entsprechende lithiumorganische Verbindung eingesetzt (vgl. Kapitel 5.1.4.5).

5.1.5 Darstellung 4-substituierter cyclischer Enone

Das Synthesekonzept zur Darstellung 4-substituierter, cyclischer Enone lehnt sich an die Synthese 3-substituierter Enone aus vinylogenen Estern an. Zunächst wird der vinyloge Ester **38** durch Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Umsetzung mit dem entsprechenden Alkylbromid α -ständig alkyliert. Die so erhaltene Verbindung **64** wird mit Lithiumaluminiumhydrid zum vinylogenen Halbacetal **65** reduziert, aus dem durch saure Aufarbeitung das gewünschte Enon **66** erhalten werden sollte (Abbildung 84).

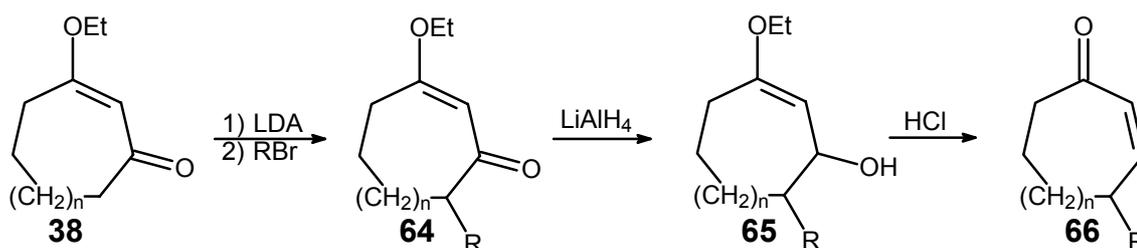


Abbildung 84: Synthesekonzept zur Darstellung 4-substituierter Enone.

Bei der Synthese des 4-(2-Propenyl)-2-cyclohepten-1-ons (**68**) ließen sich bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid nach saurer Aufarbeitung neben dem gewünschten Enon **68** die beiden diastereoisomeren β -Hydroxyketone **69** und **70** isolieren (Abbildung 85).

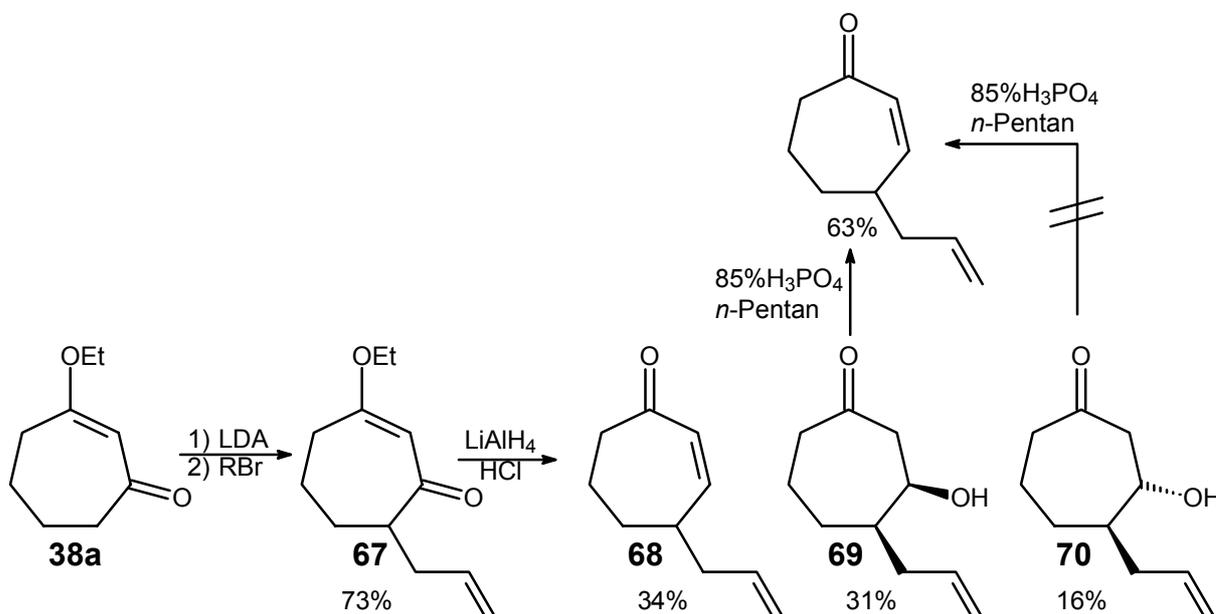


Abbildung 85: Synthese des 4-(2-Propenyl)-2-cyclohepten-1-ons (**68**)

Selbst nach 24stündigem Rühren unter GC-Kontrolle des salzsauren (pH=1), hydrolysierten Ansatzes zeigte keines der beiden β -Hydroxyketone eine Umwandlung in das 4-substituierte Enon **68**. Erst durch Rühren der isolierten *cis*-Verbindung **69** mit 85%iger Phosphorsäure gelang die Eliminierung, während die analoge *trans*-Verbindung **70** unter diesen Reaktions-

bedingungen keine Umwandlung zum Enon **68** zeigte. Dies weist darauf hin, dass das sofort gebildete Enon durch säurekatalysierte Umwandlung des vinylogen Halbacetals in sein nicht vinyloges Analogon und anschließende Acetalspaltung entsteht (vgl. vorangehendes Kapitel 5.1.4.6). Die β -Hydroxyketone werden vermutlich über den zweiten möglichen Reaktionspfad des vinylogen Halbacetals durch säurekatalysierte Hydrolyse der Enoetherfunktion gebildet. Diese sind aber unter den Reaktionsbedingungen stabil. Der Grund, warum bei dieser Darstellung im Gegensatz zu der der 3-substituierten Enone (über vinyloge Ester) überhaupt β -Hydroxyketone isoliert werden konnten, liegt entweder an der durch die 4-Substitution bedingte vicinale Struktur von Alkyl- und Hydroxygruppe oder an leichten Variationen der Hydrolysebedingungen.

Hier zeigt sich erneut der Vorteil der vinylogen Ester als Vorstufen für die Darstellung 4- und, wie im vorangehen Kapitel (5.1.4.6) besprochen, 3-substituierter Enone. Die Dehydratisierung von β -Hydroxyketonen zu den entsprechenden Enonen ist aufgrund der möglichen Retro-Aldolreaktion problematisch (vgl. Kapitel 5.1.4.5: Abbildung 75). Diese lässt sich allerdings bei manchen, aber nicht bei allen Systemen durch die Verwendung des Systems Phosphorsäure/*n*-Pentan vermeiden. Bei der Verwendung von vinylogen Estern wird das Auftreten von β -Hydroxyketonen verringert oder vermieden und somit die Retro-Aldolreaktion umgangen.

5.1.6 Synthesen der Cyclopropylsilylether

Aus den Enonen, deren Synthese in den vorangehenden Kapiteln behandelt wurde, lassen sich entsprechend dem in Kapitel 5.1.1 vorgestellten Synthesekonzept die jeweiligen Vinylcyclopropylsilylether synthetisieren (Abbildung 86). Die cyclohexenylmethylsubstituierten Systeme **76** fallen dabei jeweils als 1:1-Diastereoisomerenmische (NMR) an, die sich nicht mit konventionellen Methoden trennen lassen. Im Gegensatz dazu lässt sich das Diastereoisomerenmisch des 4-substituierten Produktes **77** per präparativer Gaschromatographie trennen.

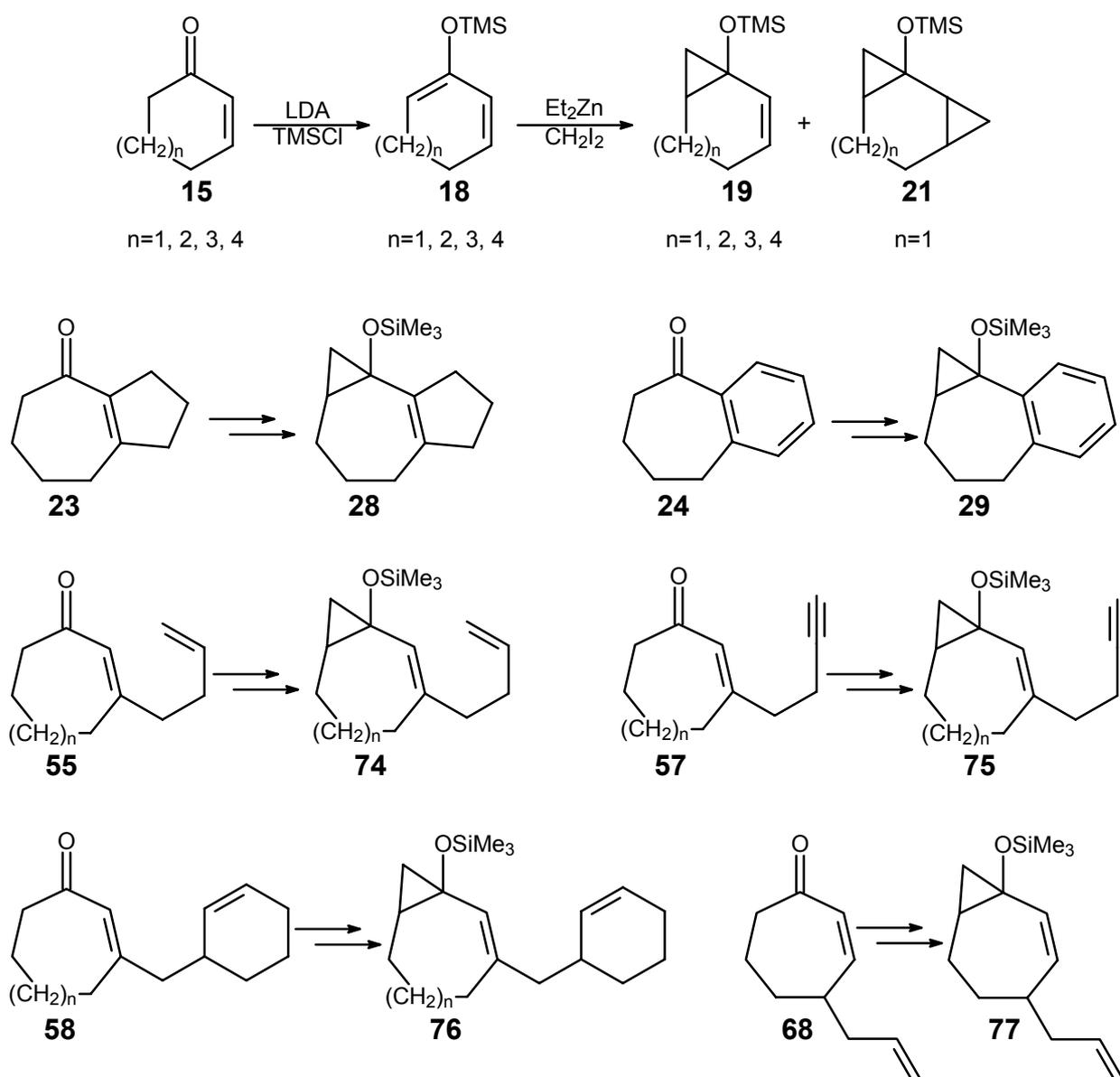


Abbildung 86: Synthetisierte Vinylcyclopropylsilylether.

Bei der SIMMONS-SMITH-Reaktion ist zu beachten, dass neben der aktivierten Silylenol-etherdoppelbindung, die das Zink-Carbenoid als Elektrophil bevorzugt angreift, auch die

weiteren im Molekül befindlichen Doppelbindungen angegriffen werden können. So konnte beispielsweise bei der Synthese des Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-1-yltrimethylsilyl ethers (**19a**) das tricyclische Nebenprodukt **21** per Drehbanddestillation isoliert und identifiziert werden. Nebenprodukte von Mehrfachcyclopropanisierungen lassen sich, mit Ausnahme des Benzuberonsystems **29**, bei allen Synthesen beobachten (z. B. per GC/MS Analyse).

Dies ist problematisch, weil sich sowohl die Nebenprodukte als auch die Ausgangssubstanzen (Silylenolether) weder im Siedepunkt noch in der Polarität deutlich von den gewünschten Produkten unterscheiden. Um Aufreinigungsprobleme zu vermeiden, sollte die Reaktion möglichst exakt bei vollständiger Einfachcyclopropanisierung gestoppt werden. Da für die vollständige Umsetzung bei SIMMONS-SMITH-Reaktionen im Regelfall wechselnde Überschüsse der Agenzien verwendet werden müssen, sollte die Synthese unter vorsichtigem Dosieren der Agenzien und einer adäquaten Reaktionskontrolle erfolgen.

Aufgrund der geringen Polaritätsunterschiede von Ausgangssubstanz und Produkt bietet sich für die Reaktionskontrolle die gaschromatographische im Gegensatz zur dünnschichtchromatographischen Analyse an. Dazu wird eine kleine Probe (0.1 mL) per Injektionsspritze dem Ansatz entnommen, mit Ether verdünnt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung sorgfältig ausgeschüttelt. Das vorsichtige Dosieren erreicht man in der Weise, dass man einen großen Überschuss an Diethylzink vorlegt und das Diiodmethan zunächst stöchiometrisch und anschließend unter GC-Kontrolle bis zum vollständigem Umsatz zugibt. Diese Variante hat den Vorteil, dass sich noch nicht umgesetztes Diiodmethan im Gegensatz zum hydrolysierten Diethylzink - wenn auch schlecht - im GC beobachten lässt.

In analoger Weise lassen sich auch die für intermolekulare Radikaladditionen interessanten einfachen Cyclopropylsilylether darstellen, wobei - wie auch beim Benzuberon - die Probleme des Überdosierens entfallen.

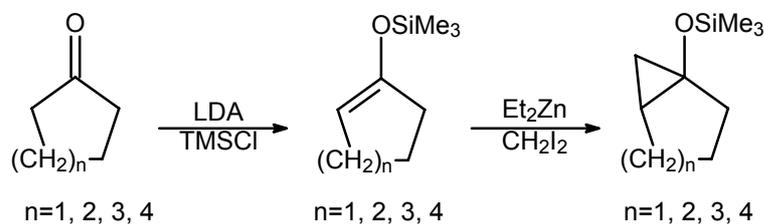


Abbildung 87: Synthese einfacher Cyclopropylsilylether.

Die Silylenolether wurden für die SIMMONS-SMITH-Reaktion entweder per fraktionierender Destillation gereinigt und charakterisiert oder ohne weitere Charakterisierung nach Kugelrohrdestillation des Rohproduktes direkt umgesetzt. Die Aufreinigung der Cyclopropylsilylether erfolgte bei hinreichend großen Ansätzen per Destillation oder per

Säulenchromatographie. Die bei kleineren Ansätzen nicht zu umgehende Aufreinigung per Säulenchromatographie muss allerdings zügig erfolgen, da sonst der Cyclopropylsilylether teilweise oder vollständig hydrolytisch gespalten wird. Allerdings lässt sich der entsprechende Alkohol, der durch Erhöhung der Solvenspolarität eluierbar ist, mit Trialkylsilyltriflaten und Triethylamin als Base wieder zum entsprechenden Ether umsetzen (Abbildung 88).

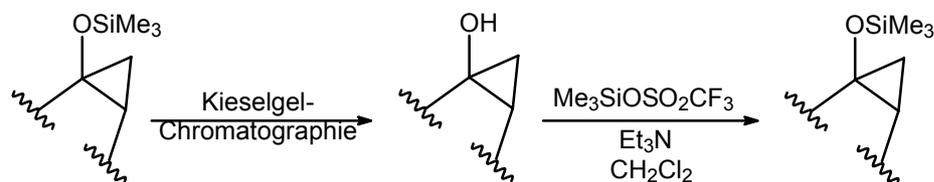


Abbildung 88: Partielle Hydrolyse und erneute Umsetzung zum Trialkylsilylether.

5.2 Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu PET-oxidativen Umsetzungen von Cyclopropylsilylthern und Vinylcyclopropylsilylthern.

5.2.1 Allgemeine Bemerkungen zu den verwendeten theoretischen Methoden

Als Quantenchemie bezeichnet man das Teilgebiet der theoretischen Chemie, das sich mit der Anwendung der Quantenmechanik auf chemische Probleme befasst. Vielfältige Anwendung finden heutzutage *semiempirische* und *ab initio* Verfahren der Quantenchemie zur Berechnung von Molekülen und deren Eigenschaften.

Die zunehmende breitere Anwendung derartiger Verfahren ist vor allem auf die rasanten Fortschritte der Computerindustrie und auf Verbesserungen der Software zurückzuführen. Dies ermöglicht quantenchemische Berechnungen auch von komplexeren synthetisch oder biologisch relevanten Systemen. Allerdings setzt die nicht lineare Proportionalität des Rechenaufwandes von der Molekülgröße auch hier Grenzen; bei *ab initio* Verfahren nimmt der Rechenaufwand mit n^4 zu (wobei n die Anzahl der Basisfunktionen darstellt), bei *semiempirischen* liegt die Zuwachsrate zwischen n^2 und n^3 .^[90]

Ein alternatives computerchemisches wenn auch nicht quantenchemisches Verfahren zur Berechnung von Moleküleigenschaften ist die Verwendung von Kraftfeldmethoden. Zwar sind derartige Methoden weitestgehend auf die Berechnung von Strukturen und zugehörigen Energien beschränkt, allerdings ist Rechenaufwand, der in diesem Fall je nach Optimierungsalgorithmus nur mit ungefähr n^2 (und weniger) zunimmt^[90,91] (wobei n die Anzahl der Atome!! darstellt), deutlich geringer. Auf diese Weise sind selbst molekulardynamische Berechnungen von großen Systemen möglich. Die Parametrisierung von nicht kovalenten Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, ermöglicht zudem die Berechnung komplexer Aggregate, wie z. B. Proteinen und DNA Teilstücken. Die mit Kraftfeldern erhältlichen Gleichgewichtsgeometrien und -energien zeigen im Regelfall gute Übereinstimmungen mit den experimentell bestimmten Daten.^[90,91] Trotz dieser Vorteile unterliegt die Kraftfeldmethode einigen prinzipiellen Restriktionen. So lassen sich reaktive Intermediate, wie z. B. Radikale, Radikationen oder angeregte Zustände gar nicht oder nur eingeschränkt berechnen, außerdem ist die Bestimmung von Übergangszuständen weitestgehend auf Rotation- und Inversionsbarrieren beschränkt.

Demzufolge muss man für theoretische Untersuchungen von reaktiven Intermediaten und Übergangszuständen zumindest auf *semiempirische* besser noch auf *ab initio* Methoden zurückgreifen. Moderne Softwarepakete bieten vor allem im Bereich der *ab initio*

Berechnungen vielfältige Methoden-Basissatz-Kombinationen an, die sich in ihrem Rechenaufwand um mehrere Größenordnungen unterscheiden können. Bei quantenchemischen Untersuchungen von kleinen Modellsystemen werden häufig vielfältige *ab initio* Methoden, von unterschiedlichem Niveau und Rechenaufwand, auf ein und dasselbe Problem angewandt. Die Qualität der erhaltenen Ergebnisse wird in solchen Fällen durch Vergleich mit experimentellen Daten oder quantenchemischen Berechnungen auf sehr hohem Niveau abgeschätzt.^[92, 93]

Für größere synthetisch relevante Systeme ist ein derartiges Vorgehen prohibitiv. Der Rechenaufwand ist zu hoch, um möglichst viele Methoden auszuprobieren oder Berechnungen auf beliebig hohem Niveau durchzuführen. Vielmehr ist man darauf angewiesen, möglichst nur eine Rechenmethode auf ausreichend hohem Niveau anzuwenden, die sich in Modellsystem-Untersuchungen für die zu behandelnde Fragestellung als geeignet herausgestellt hat. Derartige Berechnungen weisen aufgrund fehlender direkter Vergleichswerte größere Unsicherheiten auf, können jedoch bei entsprechendem Abgleich mit experimentellen Daten wertvolle Hinweise zur Struktur von zu erwartenden Intermediaten und Produkten und mechanistischen Details liefern.

Als mit *ab initio* Methoden zu berechnende hochreaktive Intermediate kommen im Falle der zu behandelnden Umsetzungen elektronenreicher Cyclopropane unter PET-oxidativen Bedingungen Radikale und Radikalkationen in Frage. Für Radikaladditionen geben FISCHER und RADOM anhand von Modellstudien an, dass die B3LYP Methode mit 6-31G* Basissatz^[94] ein potentiell wenig zeitaufwendiges Verfahren zur Berechnung von befriedigenden Aktivierungsbarrieren zu sein scheint.^[92] Allerdings schränken die Autoren ihre Empfehlung soweit ein, dass weitere Untersuchungen zur Feststellung der Allgemeingültigkeit der guten Leistungsfähigkeit noch ausstehen. ZUIHOF und DINNOCENZO konnten zeigen, dass die B3LYP Methode mit 6-31G* bzw. 6-311G** Basissatz^[94] brauchbar für die Berechnung von mittleren und großen Radikalkationen ist.^[93]

Übersteigt der *ab initio* Rechenaufwand bedingt durch die Größe der zu behandelnden Systeme oder aufgrund der Komplexität der Fragestellung die zur Verfügung stehende Rechenleistung, so ist man auf die Verwendung von *semiempirischen* Methoden angewiesen. Da diese Methoden inhärente Fehlerquellen aufweisen,^[95] sind die Ergebnisse derartiger Berechnungen allerdings sehr kritisch und sorgfältig zu hinterfragen, bzw. die zu behandelnde Fragestellung ist den Einschränkungen dieser Methode anzugleichen. Wie bei den *ab initio* Methoden ist ein sorgfältiger Vergleich mit experimentellen Ergebnissen erforderlich, um festzustellen, ob sich eine Methode für die Fragestellung eignet. Ob sich *semiempirische* Methoden grundsätzlich zur Berechnung der interessierenden radikalischen oder radikal-

kationischen Intermediate eignen, ist allerdings fraglich. BRINGMANN et al. konnten beispielsweise zeigen, dass weder PM3 noch AM1-Rechnungen bei der Behandlung der Regioselektivität der Cyclisierung des 5-Hexen-1-yl- und des sauerstoffanalogen 4-Penten-1-oxyl-Radikals zu mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringenden Werten führt.^[96]

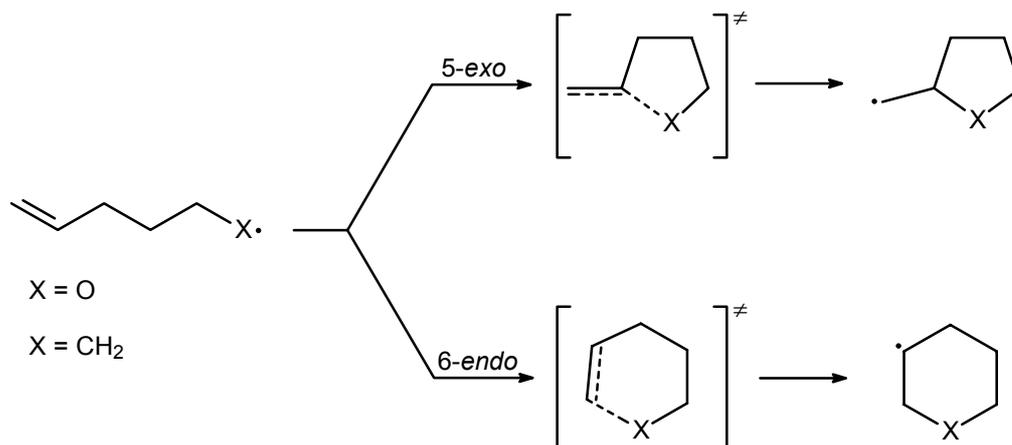


Abbildung 89: Untersuchungen zur Regioselektivität von BRINGMANN et al.

Ebenso ungeeignet sind *semiempirische* Methoden zur Abschätzung von polaren Einflüssen bei radikalischen Additionen. So ist nach FISCHER und RADOM, die den polaren Einfluss auf die Additionsgeschwindigkeit des Methylradikals an substituierte Alkene untersucht haben, die Korrelation von experimentellen Daten und AM1-Ergebnissen "jenseits von Gut und Böse" (Abbildung 90).^[92]

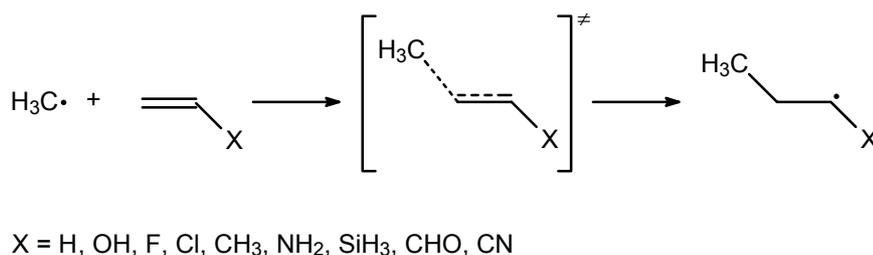


Abbildung 90: Untersuchungen zum polaren Einfluss von FISCHER und RADOM.

Bei sehr aufwendigen computerchemischen Fragestellungen ist es häufig unumgänglich mehrere Rechenmethoden zu kombinieren. So kann man beispielsweise eine Geometrieoptimierung auf niedrigem bzw. wenig aufwendigem Niveau durchführen und anschließend unter Erhalt der Geometrie ("single point") Moleküleigenschaften wie z. B. Energie, Elektronenverteilungen, NMR-Verschiebungen etc. auf hohem Niveau berechnen. Derartige Verfahrensweisen werden angewandt, wenn der Aufwand einer über mehrere Einzelrechnungen ablaufenden Geometrieoptimierung die vorhandene Rechnerkapazität

übersteigt. In analoger Weise lässt sich die Anzahl der Rechenschritte und damit der Aufwand einer Geometrieoptimierung verringern, wenn man als Startgeometrie eine bereits auf niedrigem Niveau optimierte Struktur verwendet. Diese Vorgehensweise ist in den üblichen computerchemischen Softwarepaketen unter Verwendung einfacher, schneller Kraftfelder zur Unterstützung der Eingabe der Molekülgeometrien integriert.

Computerchemische Fragestellungen, die sich nur auf verhältnismäßig niedrigem Niveau durchführen lassen bzw. die Verwendung von Kombinationsmethoden auch bei verhältnismäßig kleinen Systemen unumgänglich machen, sind molekulardynamische oder Monte-Carlo Berechnungen.

In molekulardynamischen Rechnungen wird ein System über einen gewissen Zeitraum numerisch simuliert, um dessen dynamische Verhalten zu studieren, wodurch sich unter anderem abzuleitende Größen wie z. B. Diffusionskoeffizienten bestimmen lassen. Dazu werden die klassischen Bewegungsgleichungen der Atome durch schrittweise numerische Integration gelöst. Je nach Länge des zu simulierenden Zeitraums (typischerweise 10ps-10ns)^[91] und Größe des Intervallschrittes können derartige Simulationen eine Vielzahl von Einzelberechnungen benötigen. Über die Bestimmung von dynamischen Eigenschaften hinaus werden molekulardynamische Rechnungen auch zur Bestimmung von Gleichgewichtseigenschaften von Systemen verwendet. So lassen sich beispielsweise die energetisch günstigsten Konformere komplexer Systeme bestimmen, die sich aufgrund der großen Anzahl an konformellen Freiheitsgraden nicht systematisch bestimmen lassen. Das Hauptproblem derartiger Rechnungen ist die verhältnismäßig lange Simulationszeit, die benötigt wird, um von einem lokalen zum anderen lokalen Minimum zu gelangen.

Eine Alternative zur Bestimmung der energetisch günstigsten Konformere mit Hilfe molekulardynamischer Rechnungen ist die Verwendung der Monte-Carlo-Methode. Bei dieser Methode wird mit Hilfe von Zufallsalgorithmen ein großer Satz von unterschiedlichen Konformeren erzeugt und anschließend geometrieoptimiert. Die so erhältlichen Geometrien lassen sich als Ausgangspunkt für "single point" oder Geometrieoptimierungsberechnungen auf höherem theoretischen Niveau verwenden.

5.2.2 Theoretische Fragestellungen

Unabhängig von der verwendeten Rechenmethode sind nach KLESSINGER und WÜRTHWEIN "theoretische Rechnungen nur dann sinnvoll und führen nur dann zu einem tieferen Verständnis, wenn eine sinnvolle Fragestellung vorliegt, die durch die Rechenergebnisse beantwortet werden kann."^[98] Sinnvoll sind vor allem Fragestellungen, die sich an experimentellen Befunden orientieren, da sich durch die wechselseitige Kontrolle von Experiment und Rechnung interpretatorische Fehler vermeiden lassen.* Demzufolge sollten sich die durchzuführenden theoretischen Untersuchungen zu PET-oxidativen Umsetzungen von Cyclopropylsilylethern und Vinylcyclopropylsilylethern soweit möglich an den experimentell zu untersuchenden Systemen und weniger an Modellsystemen orientieren. Da diese Systeme teilweise über eine große Anzahl an Schweratomen verfügen, ist es nicht sinnvoll wenn nicht sogar unmöglich jede Rechnung auf beliebig hohem theoretischem Niveau durchzuführen.

Theoretische Untersuchungen, die sich an experimentellen Ergebnissen orientieren, lassen sich vereinfachend in zwei Kategorien einteilen.

- Untersuchungen, die sich an Substanzen und deren Eigenschaften orientieren. So lassen sich experimentell gar nicht, schlecht oder sehr aufwendig zugängliche Eigenschaften (Orbitallagen, Bildungsenthalpien etc.) mit theoretischen Methoden bestimmen, die sich allerdings umgekehrt in experimentellen Verhalten wie Stabilität, Reaktivität etc. widerspiegeln
- Untersuchungen, die sich eher an Reaktionen orientieren. Dies sind Fragestellungen, die sich beispielsweise mit Reaktionsgeschwindigkeiten und mit der synthetisch relevanten Fragestellung der Selektivität einer Reaktion beschäftigen.

Die erstgenannte Art der Untersuchungen betrifft vor allem die neutralen und geschlossenschaligen Ausgangssubstanzen und Produkte, die sich sowohl mit quantenchemischen als auch mit Kraftfeldmethoden berechnen lassen. So bieten sich die Bestimmung der Struktur der energetisch günstigsten Konformere mit Hilfe von Monte-Carlo Algorithmen Rechnungen auf Kraftfeldniveau an. Die so bestimmten Strukturen lassen sich beispielsweise unterstützend bei der Strukturaufklärung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie insbesondere bei der Bestimmung der relativen Konfiguration einsetzen, worauf in Kapitel

* In diesem Zusammenhang wird hier bewusst zwischen *Rechnung* und *Experiment* unterschieden. Dabei wird unter Experiment die klassische Durchführung einer Reaktion bzw. einer Messung von Moleküleigenschaften verstanden. Die andere mögliche Differenzierung *Experiment* ↔ *Computereperiment* wird auf diese Weise vermieden.

5.2.8 noch näher eingegangen wird. Darüber hinaus lässt sich durch Bestimmung der relativen Energielagen möglicher diastereoisomerer Produkte auf Produktverteilungen, wenn auch stark eingeschränkt (s.u.), schließen. Neben diesen Struktur- und Energiebetrachtungen lassen sich mit Hilfe von quantenchemischen Verfahren u. a. die HOMO Energielagen der Ausgangssubstanzen und Produkte bestimmen. Nach KOOPMANS Theorem* ist die Ionisierungsenergie gleich der negativen Orbitalenergie des Orbitals, aus dem das Elektron entfernt wird.^[99, 100, 101] Mit Hilfe der HOMO Energielagen lässt sich also die für PET-oxidative Umsetzungen wichtige Oxidierbarkeit abschätzen. Dies ist insoweit vorteilhaft, da man bereits mit *semiempirischen* Methoden Ionisierungsenergien erhält, die innerhalb von 0.5 bis 1 eV korrekt sind.^[100]

Theoretische Untersuchungen, die sich mit der Selektivität einer Reaktion, also dem Verständnis bzw. der Vorhersage von Produktverteilungen beschäftigen, sind deutlich komplexer als solche, die Eigenschaften von Substanzen bestimmen. Der Grund für die Komplexität liegt in den vielfältigen Ursachen, die Selektivitäten haben können. Bereits beim Vergleich von kinetischer und thermodynamischer Kontrolle einer einfachen unimolekularen Reaktion sind vollständig unterschiedliche Spezies mit Hilfe von theoretischen Methoden zu betrachten (Abbildung 91).

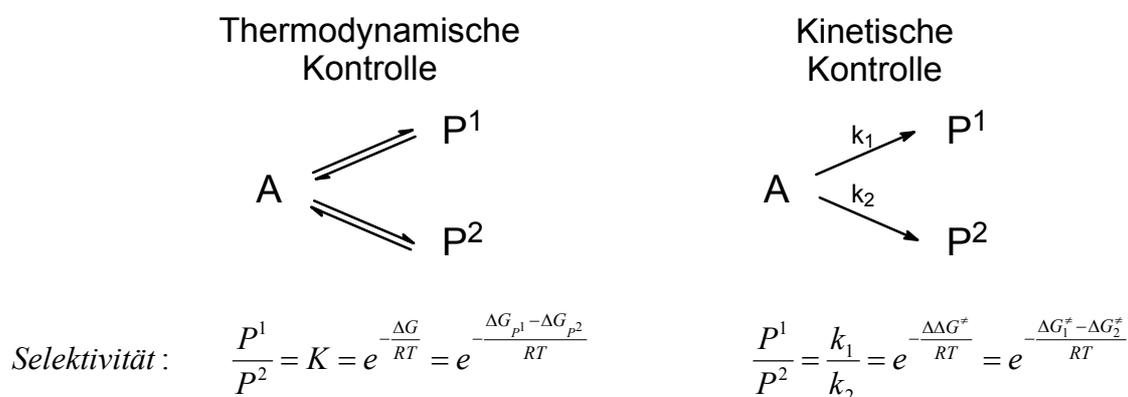


Abbildung 91: Thermodynamische \Leftrightarrow Kinetische Kontrolle.

*Gemäß KOOPMANS Theorem ist also $I_i = -\epsilon_i$. Das Theorem gilt allerdings exakt nur für Einelektronenatome, da bei Mehrelektronensystemen vernachlässigt wird, dass sich die im Atom verbleibenden Elektronen aufgrund der veränderten Situation neu verteilen. Die überraschende Gültigkeit von Koopmans Theorem beruht auf der Kompensation von Korrelationsenergie und Orbitalrelaxation, wobei dies allerdings nur für die äußeren Molekülorbitale gut erfüllt wird.^[99, 100, 101]

Im Falle der thermodynamischen Kontrolle ergibt sich die Selektivität einer Reaktion aus den relativen Energielagen der Produkte, wohingegen bei kinetischer Kontrolle die entsprechenden Übergangszustände zu betrachten bzw. zu berechnen sind.*

Das Problem von Selektivitätsvorhersagen ist allerdings die verhältnismäßig hohe Genauigkeit, die derartige Rechnungen erzielen müssen, um quantitativ oder zumindest qualitativ richtige Ergebnisse zu erhalten. Die Gründe dafür liegen in dem exponentiellen Zusammenhang von relativer freier Enthalpie und Selektivität (vgl. Abbildung 91) und in der Tatsache, dass experimentell bestimmte Produktverhältnisse normalerweise zwischen 1:1 und 1:100 liegen, was wiederum relativ kleinen Enthalpieunterschieden (0.0-2.7 kcal/mol) entspricht. Selbst kleine Abweichungen respektive Fehler in der relativen freien Enthalpie führen zu verhältnismäßig großen Abweichungen in den Selektivitäten. Beispielsweise entspricht ein Fehler von ± 0.28 kcal/mol einem durchschnittlichen Fehler von 50% im bestimmten Produktverhältnis. So lässt sich die Regioselektivität (5-*exo* \leftrightarrow 6-*endo*) der Cyclisierung des 5-Hexen-1-yl Radikals (vgl. Abbildung 89) als verhältnismäßig einfaches System selbst mit *ab initio* Methoden nur qualitativ richtig beschreiben.^[96]

Trotz dieser grundsätzlichen Schwierigkeiten können aber gerade Untersuchungen, die sich mit der Selektivität einer Reaktion beschäftigen, für den präparativ arbeitenden Chemiker wertvolle unterstützende Informationen liefern. Interessant sind derartige Berechnungen vor allem bei Reaktionen, wie beispielsweise den geplanten Radikalkaskaden, in denen eine Vielzahl von Regio- aber vor allem Diastereoisomeren entstehen können. Die Problematik besteht darin, dass, selbst wenn die Reaktion hochselektiv z. B. unter der Bildung nur eines oder nur weniger Diastereoisomere abläuft, alle möglichen Produkte bei der Interpretation der spektroskopischen Daten in betracht gezogen werden müssen.** In solchen Fällen sind Selektivitätsberechnungen ausreichend, mit Hilfe derer man möglichst viele der in Betracht zu

*Der Vorteil von Reaktionen, die unter thermodynamischer Kontrolle ablaufen, ist - hinsichtlich der Behandlung mit computerchemischen Methoden - der verhältnismäßig geringe Rechenaufwand, da sich die relativen Energielagen der im Regelfall neutralen Produkte bereits mit Kraftfeldmethoden verhältnismäßig zuverlässig berechnen lassen (s.o.).^[91, 97] Im Gegensatz dazu ist man für die Berechnung von Übergangszuständen im Regelfall auf die Verwendung quantenchemischer Verfahren angewiesen. Eine Möglichkeit Strukturen bzw. Energielagen von Übergangszuständen anhand von Ausgangssubstanz- und Produkteigenschaften abzuschätzen ist die Verwendung des HAMMOND Postulates bzw. das Auftreten von linearen freien Enthalpiebeziehungen (LFEB). Nach dem Hammond Postulat durchlaufen exergonische Reaktionen frühe Übergangszustände, die demzufolge den Ausgangssubstanzen ähnlich sind, wohingegen endergonische Reaktionen späte produktähnliche Übergangszustände durchlaufen. Als lineare freie Enthalpiebeziehungen wird der Zusammenhang beschrieben, dass bei einigen Sätzen von vergleichbaren Reaktionen ein linearer Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie und der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion selbst oder einer vergleichbaren Reaktion besteht.

**Davon weitestgehend ausgenommen sind Verbindungen, die aufgrund des Vorliegens eines Einkristalls per Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden können. Als spektroskopische Methode zur Identifikation von Diastereoisomeren in Lösung bzw. ist vor allem die NOE-Differenzspektroskopie bzw. dessen zweidimensionales Analogon das NOESY Experiment zu nennen (vgl. Kapitel 5.2.8.1).^[127, 128, 129]

ziehenden Produkte ausschließen kann. Im besten Fall sollte eine Rechnung die isolierten Produkte (bzw. die analogen selektivitätsbestimmenden Spezies) als die energetisch günstigsten ausweisen und die bestimmten Energieunterschiede zwischen den einzelnen isolierten Produkten sollten deutlich kleiner sein als die zwischen den isolierten und nicht isolierten Produkten. Eine derartige Ja-nein-Selektivitätsvorhersage stellt geringere Voraussetzungen an die Genauigkeit einer computerchemischen Untersuchungen, setzt allerdings eine gewisse Selektivitätsstufe voraus.

Wie bereits erläutert muss man, um Selektivitätsberechnungen sinnvoll durchführen zu können, anhand des Reaktionsmechanismus einschätzen, welche Spezies selektivitätsrelevant sind. Bei den synthetisch relevanten Reaktionsschritten in den geplanten Kaskadenreaktionen handelt es sich um intramolekulare Additionsreaktionen von kohlenstoffzentrierten Radikalen an C-C-Doppelbindungssysteme. Derartige Reaktionen sind im Regelfall stark exergonisch und somit nahezu irreversibel. Dies hat zur Folge, dass

- die Produkte kinetisch kontrolliert gebildet werden. Für ein genaues Verständnis der Reaktion bzw. Produktverteilung ist also eine Berechnung der Übergangszustände nötig.
- die entscheidenden Reaktionen sich durch verhältnismäßig frühe Übergangszustände auszeichnen. Dies wiederum bedingt einen verhältnismäßig geringen Einfluss der freien Reaktionsenthalpie auf die freie Aktivierungsenthalpie,^[92] so dass Produktstabilitäten nur zur sehr groben Abschätzung der Selektivität herangezogen werden können (vgl. Fußnote Seite 74).

Welche Spezies zur Abschätzung der Selektivität der Kaskadenreaktionen in Betracht kommen und welche Zuverlässigkeit zu erwarten ist, soll am vereinfachten Beispiel der Kaskadenreaktion des Vinylcyclopropylethers **19b** erläutert werden (Abbildung 92).

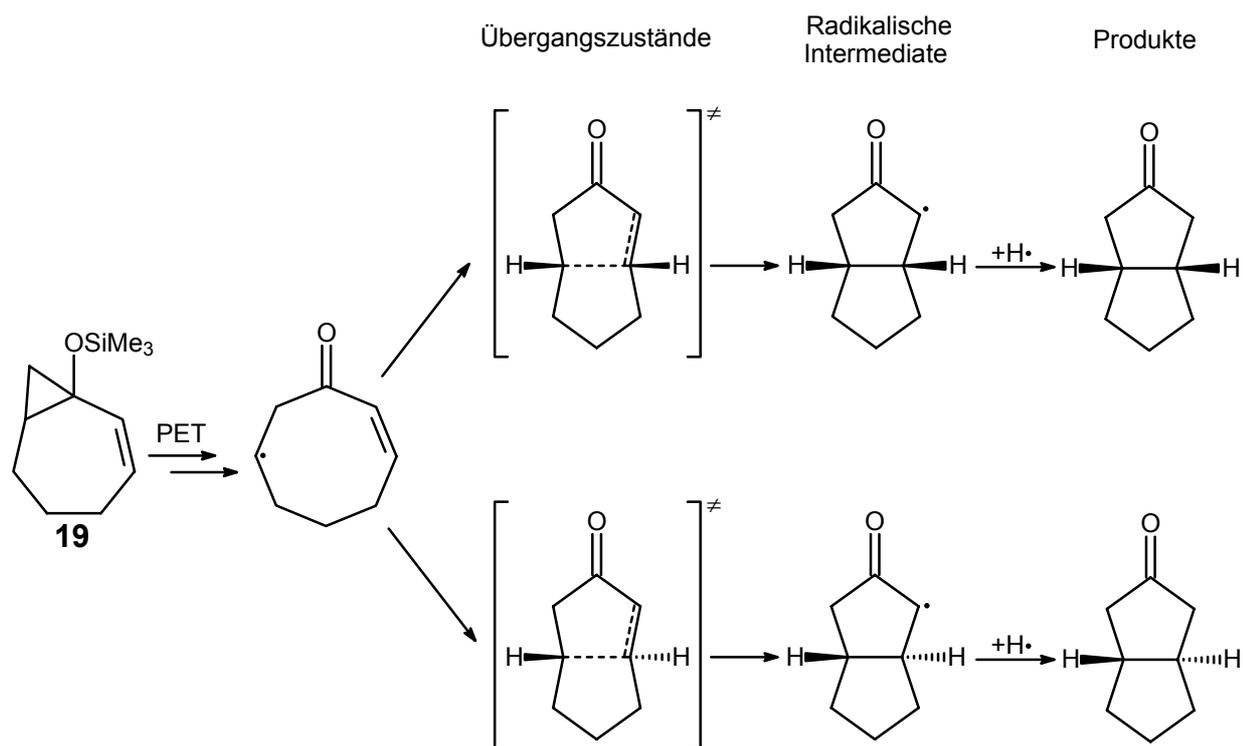


Abbildung 92: Spezies zur Abschätzung der Selektivität bei Radikaladditionsreaktionen.

Am zuverlässigsten sollten aus oben genannten Gründen Abschätzungen der Selektivität anhand der relativen Energielagen (vgl. Abbildung 91) der Übergangszustände sein. Die Benutzung der relativen Energielagen der radikalischen Intermediate zur Selektivitätsabschätzung sollte deutlich ungenauere Ergebnisse liefern und nur in Fällen von besonders großen Energieunterschieden, beispielsweise hervorgerufen durch starke Ringspannungseffekte, zu zuverlässigen Vorhersagen führen. Ähnliches gilt für die Genauigkeit von Betrachtungen anhand der relativen Energielagen der Produkte, wenn auch der zusätzliche Reaktionsschritt der Absättigung eine weitere Ungenauigkeit bedingt.*

Fraglich ist, ob die Berechnung von offenschaligen Spezies wie der radikalischen Intermediate und der Übergangszustände *ab initio* Methoden erfordert, oder ob auch *semiempirische* Verfahren sinnvolle Ergebnisse erwarten lassen. Wie bereits erwähnt sind *semiempirische* Verfahren ungeeignet, polare Einflüsse oder die Regioselektivität von Radikaladditionen qualitativ oder quantitativ wiederzugeben (Kapitel 5.2.1). Auf der anderen Seite sind bei Selektivitätsbetrachtungen von Radikalkaskaden häufig Spezies zu vergleichen, die sich nicht in diesen Eigenschaften, sondern nur bedingt durch sterische Effekte

*Zu Bedenken ist allerdings, dass die Absättigung vergleichbarer Radikale vergleichbare freie Reaktionsenthalpien aufweisen. Unterschiede in den relativen Energien von radikalischen Intermediaten und Produkten haben demnach vor allem sterische Gründe, die auf die Hybridisierung am Radikalzentrum bzw. am gesättigten Kohlenstoffatom zurückzuführen sind.

unterscheiden (vgl. Abbildung 92). Demzufolge sollten *semiempirische* Verfahren zur Abschätzung der *cis-trans*-Selektivität nicht aber der *endo-exo*-Selektivität eignen.

Ein weiteres Problem bei der Behandlung der Kaskadenreaktionen mit Hilfe von computerchemischen Verfahren ist der eventuell nicht zu vernachlässigende Anteil an radikalkationischen Reaktionspfaden. Die in Abbildung 92 gezeigte Selektivitätsbetrachtung setzt eine schnelle Abspaltung der Silylgruppe voraus. Grundsätzlich ist aber eine schnelle Cyclisierung des distonischen Radikalkations nicht auszuschließen. In solchen Fällen ergäbe sich die Gesamtselektivität der Reaktion je nach Geschwindigkeit der Silylgruppenabspaltung anteilig aus den Selektivitäten der radikalionischen und radikalischen Cyclisierung (Abbildung 93).

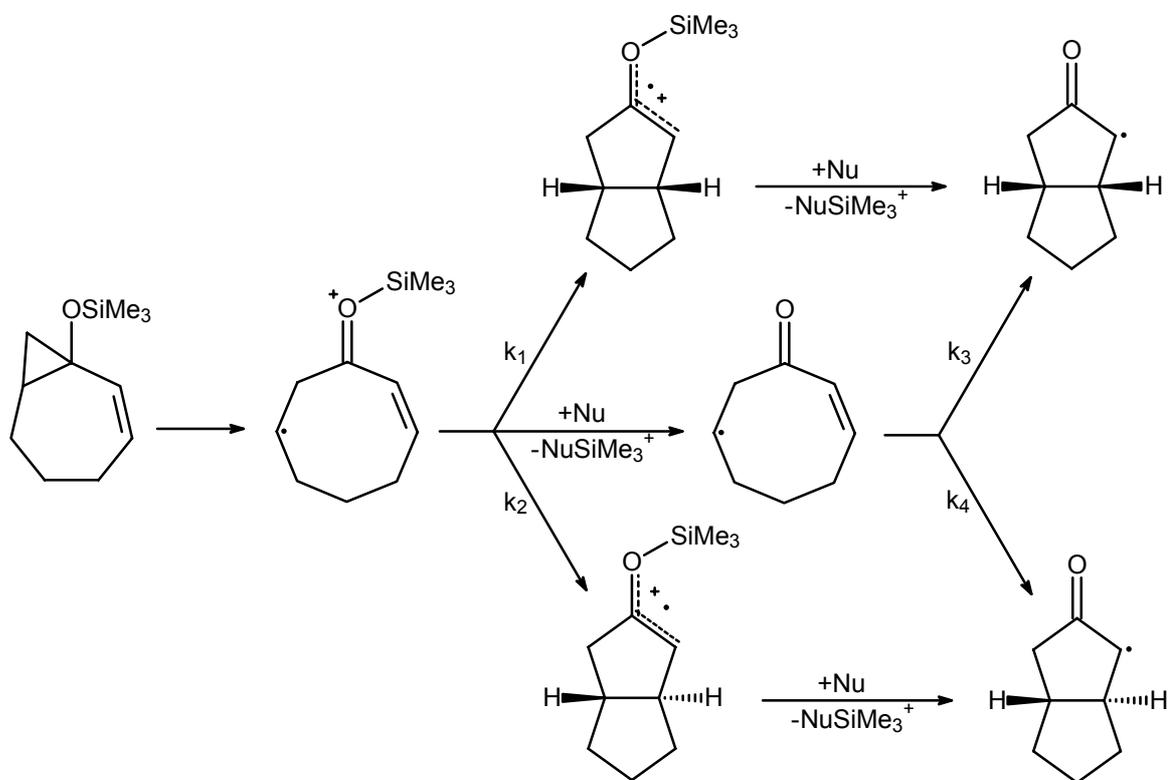


Abbildung 93: Selektivitätsbestimmende Reaktionspfade bei der Cyclisierung von **19b**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde allerdings weitgehend auf die Berechnung der radikalkationischen Spezies verzichtet. Dies hat mehrere Gründe. Einerseits ist die Berechnung der radikalkationischen Spezies aufgrund der zusätzlichen Silylgruppe vor allem auf *ab initio*-Niveau sehr aufwendig. Andererseits weisen massenspektrometrische Daten auf eine schnelle Abspaltung der Silylgruppe hin (Kapitel 3.4.2). Schließlich ist davon auszugehen, dass im Falle, dass weitestgehend sterische Effekte die Selektivität beeinflussen, diese bei radikalischen wie bei radikalionischen Reaktionswegen vergleichbare Auswirkungen zeigen.

5.2.3 Quantenchemische Untersuchungen zur Regioselektivität der Ringöffnung und zur Struktur des Radikalkations.

Wie bereits in Kapitel 3.4.2 erwähnt, zeigen Abfangexperimente, dass die durch PET erzeugten Radikalkationen von anellierten Cyclopropylsilylethern selektiv zu den entsprechenden *endo*-radikalischen bzw. radikalionischen Spezies führen. Fraglich ist, ob sich dieses Ergebnis durch theoretische Untersuchungen bestätigen lässt. Selektivitäten lassen sich im einfachsten Fall mit Hilfe der statistischen Kinetik durch die relativen Energielagen der jeweiligen Übergangszustände beschreiben. Übertragen auf computerchemische Verfahren berechnet man dazu das adiabatische, noch geschlossene Radikalkation des entsprechenden Cyclopropylsilylethers. Durch sukzessive Bindungsdehnung sollten sich die Übergangszustände der entsprechenden *exo*- bzw. *endo*-Bindungsspaltung bestimmen lassen. Die relativen Energielagen der *endo*- und *exo*-Übergangszustände müssten die gefundene *endo*-Selektivität widerspiegeln. Darüber hinaus lässt sich in analoger Weise eine eventuelle Abspaltung der Silylgruppe berechnen (Abbildung 94).

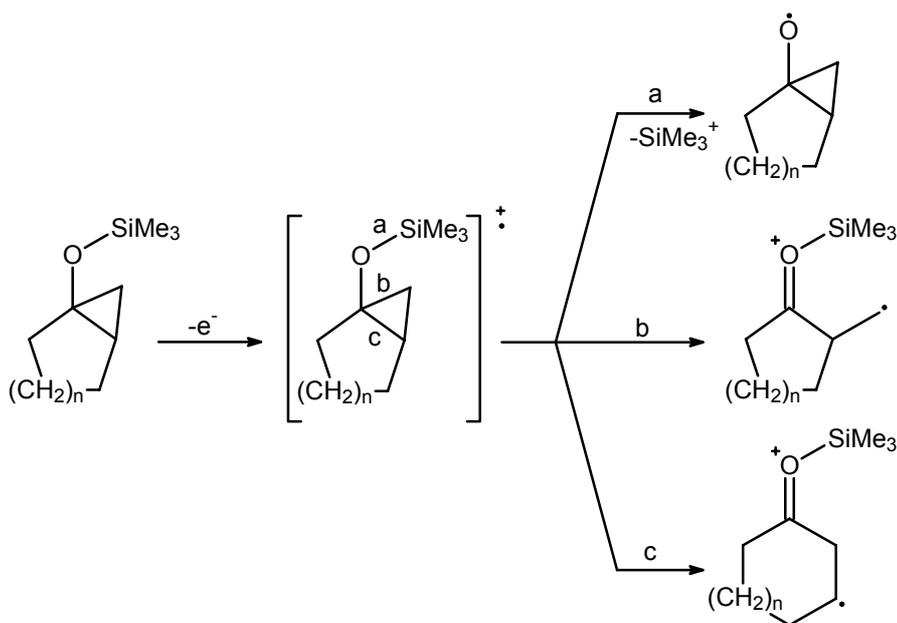


Abbildung 94: Theoretische Untersuchungen zur Regioselektivität des Bindungsbruchs.

Voraussetzung für derartige Bestimmungen der relativen Energielagen der Übergangszustände ist, wie bereits erwähnt, das Auffinden der Geometrie eines entsprechenden adiabatischen geschlossenen Radikalkations, sofern dieses existiert. Die einfachste Methode, eine entsprechende geschlossene Radikalkationengeometrie zu bestimmen, ist eine Geometrieoptimierung des Radikalkations ausgehend von der Gleichgewichtsgeometrie des neutralen Analogons. Bei den durchgeführten Rechnungen anhand des Cyclopropylsilylethers **16b** zeigte sich, dass man unabhängig von der verwendeten Rechenmethode

(AM1/HF 6-31G*/B3LYP 6-31G*) als Ergebnis der Geometrieoptimierung ein Radikalkation **118** mit einer vermutlich gebrochenen, zumindest aber einer stark gedehnten *endo*-Bindung erhält. (Abbildung 95).

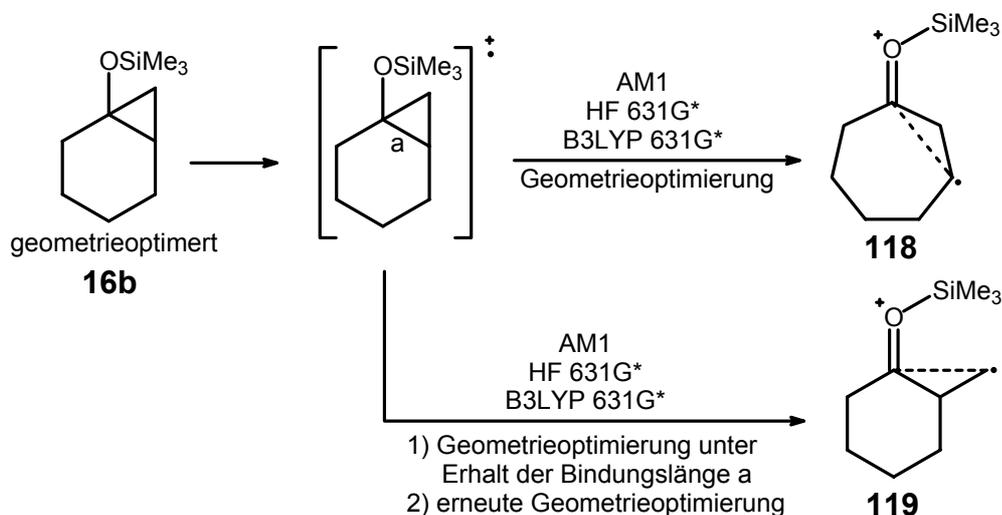


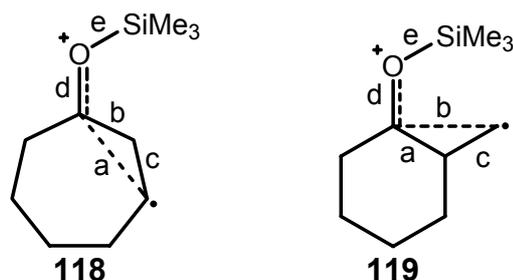
Abbildung 95: Geometrieoptimierungsversuche des Radikalkations von **16b**.

Fixiert man den Bindungsabstand der *endo*-Bindung, so liefert die entsprechende Optimierung die analoge *exo*-Bindungsspaltung bzw. -dehnung und führt zum Radikalkation **119**. Die zunächst erhaltene Geometrie wurde anschließend ohne Bindungsfixierung erneut optimiert. Fixiert man beide Bindungen so zeigt

Die erhaltenen Isomere **118** und **119**^{*} konnten durch Frequenzanalyse^{**} im Falle der AM1 und der B3LYP Rechnung als Minima identifiziert werden. Im Falle der HF Optimierung wiesen die Isomere teilweise mehrere niederfrequente (<200 cm⁻¹) virtuelle Schwingungen auf. Die gefundenen Bindungslängen der Isomere **118** und **119** zeigen, dass - bezogen auf den Cyclopropylring - eine "offenkettige" Struktur vorliegt, man also eher von einem Bindungsbruch als von einer Bindungsdehnung ausgehen kann (Abbildung 96/Tabelle 5).

*Die zunächst erhaltene Geometrie wurde anschließend ohne Bindungsfixierung erneut optimiert, um die Frequenzanalyse nicht zu verfälschen.

**Ein Minimum zeichnet sich durch die Abwesenheit von virtuellen Schwingungen bei der Normalkoordinaten-Analyse aus, wohingegen ein Übergangszustand genau eine virtuelle Schwingung entlang der betreffenden Reaktionskoordinate haben muss.

Abbildung 96: Bindungslängen der Radikalkationen **118** und **119**Tabelle 5: Bindungslängen* [\AA] der Radikalkationen **118** und **119**.

		Methode		
Bindung		AM1	HF 631G*	B3LYP 631G*
118	a	2.445 (1.527)	2.521 (1.491)	2.500 (1.516)
	b	1.503 (1.519)	1.502 (1.507)	1.503 (1.520)
	c	1.471 (1.502)	1.502 (1.506)	1.500 (1.514)
	d	1.269 (1.375)	1.238 (1.404)	1.266 (1.425)
	e	1.916 (1.800)	1.800 (1.656)	1.823 (1.681)
119	a	1.512 (1.527)	1.502 (1.491)	1.496 (1.516)
	b	2.435 (1.519)	2.516 (1.507)	2.530 (1.520)
	c	1.472 (1.502)	1.502 (1.506)	1.485 (1.514)
	d	1.269 (1.375)	1.237 (1.404)	1.262 (1.425)
	e	1.916 (1.800)	1.807 (1.656)	1.820 (1.681)

*Werte im Klammern: Bindungsabstände des neutralen Cyclopropylsilylethers **16b**.

Für eine offenkettige Struktur spricht zusätzlich der Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung, was sich an der Verkürzung der Bindungslänge und Verschiebung der Schwingung zu hohen Wellenzahlen bemerkbar macht. Im Gegensatz dazu ist die entsprechende Sauerstoff-Siliziumbindung gedehnt, was vermutlich eine nucleophile Abspaltung des Trimethylsilylkations erleichtert.

Eine deutlich aufwendigere Methode zur Auffindung eines eventuellen geschlossenen Radikalkations ist die Berechnung einer Potentialhyperfläche mit den Bindungslängen der *endo*- und der *exo*-Bindung als Koordinaten. Abbildung 97 zeigt die für das System **16b** auf AM1-Niveau berechnete Potentialhyperfläche des Radikalkations.

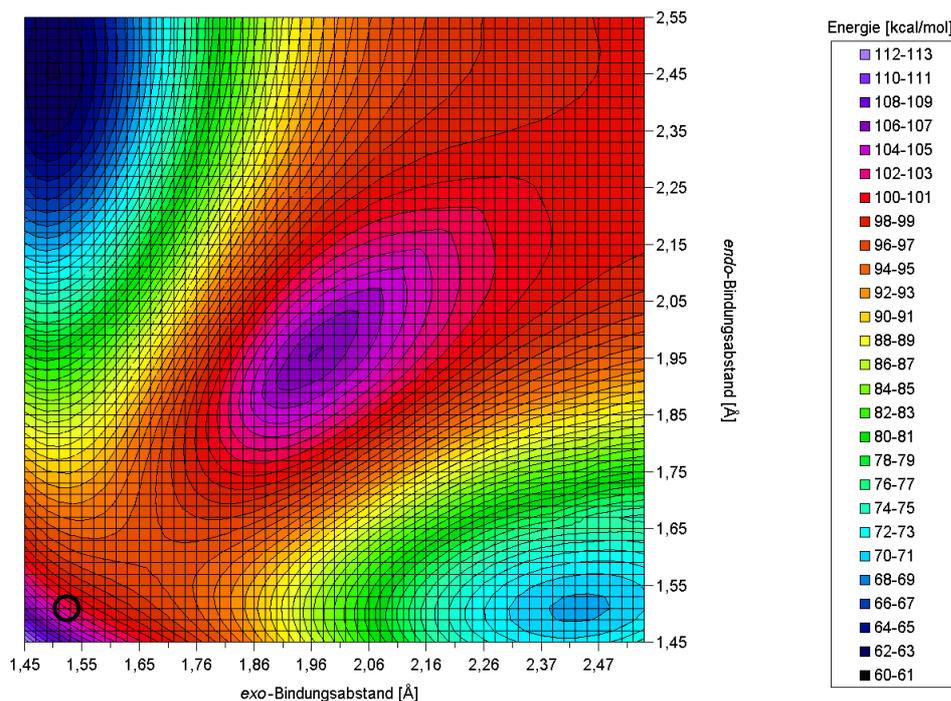


Abbildung 97: AMI-Potentialhyperfläche des Radikalkations von **16b**.

Die Potentialhyperfläche weist über die mit Hilfe der direkten Optimierung gefundenen Strukturen keine weiteren lokalen Minima auf. Vor allem für ein eventuelles geschlossenes Radikalkation, also im Bereich kleiner *endo*- und *exo*-Bindungslängen, ist kein Minimum ersichtlich. Die Hyperfläche ist vielmehr ausgehend von der Gleichgewichtgeometrie des neutralen Analogons (schwarzer Kreis) entlang beider Koordinatenachsen repulsiv, was die Ergebnisse der einfachen Rechnungen (s.o.) bestätigt.

Die außergewöhnlich große Bindungsdehnung im Cyclopropylsilyletherradikalkation ist verglichen mit literaturbekannten Untersuchungen zu Cyclopropylradikalkationen ein unerwartetes Ergebnis. So zeigen vergleichbare theoretische und experimentelle Untersuchungen an alkyl- und arylsubstituierten Cyclopropanen, dass die entsprechenden Cyclopropylradikalkationen stabile, geschlossene Strukturen aufweisen.^[102-116] So konnten beispielweise ROTH et al. anhand von PET- und CIDNP-Untersuchungen, sowie DINNOLENZO et al. durch Kurzzeitspektroskopie an *cis*- und *trans*-Diphenylcyclopropan nachweisen, dass die entsprechenden Radikalkationen konfigurationsstabil sind.^[102, 103, 111] Von synthetischem Interesse ist die Tatsache, dass die radikalkationische nucleophile Ringöffnung von substituierten Alkyl- und Arylcyclopropanen unter Inversion am Kohlenstoffzentrum erfolgt (Abbildung 98).^[112, 113, 114, 115]

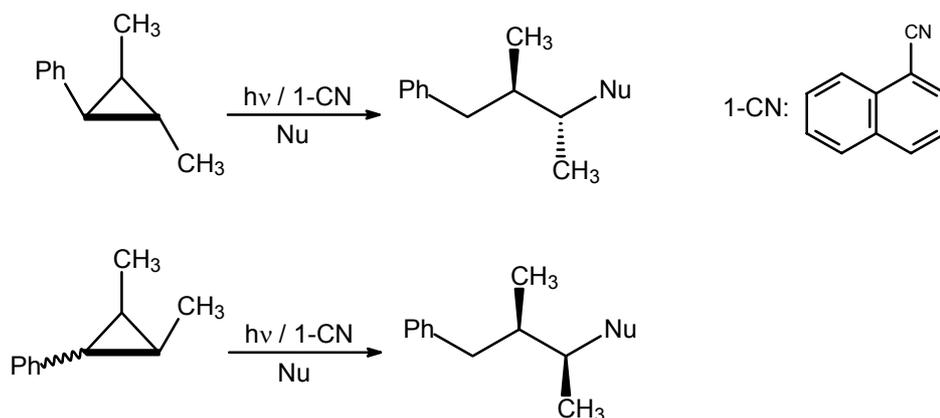


Abbildung 98: Nucleophile Ringöffnung an Cyclopropylradikalkationen.

In Abwesenheit von Nucleophilen isomerisieren die in Abbildung 98 gezeigten Substrate unter analogen PET-Reaktionsbedingungen nicht, was ein zusätzlicher Beleg für eine geschlossene Struktur der Radikalkationen ist.

Quantenchemische Untersuchungen zur Geometrie von Cyclopropylradikalkationen zeigen, dass diese abhängig vom Substitutionsmuster zwei C_{2v} -Grundstrukturen in Folge einer Jahn-Teller-Verzerrung aufweisen. Der von alkyl- und unsubstituierten Cyclopropanen bevorzugte Strukturtyp lässt sich nach HUDSON^[110] als 2N1L (2 normal, 1 long) bezeichnen, in dem eine Bindung im Sinne einer Einelektronen-Zweizentrenbindung gedehnt ($\approx 1.85\text{-}1.95 \text{ \AA}$)* vorliegt (Abbildung 99).^[107, 110]

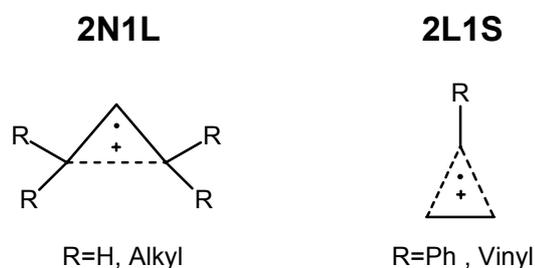


Abbildung 99: Strukturtypen von Cyclopropylradikalkationen nach HUDSON.

Im Gegensatz dazu bevorzugen vinyl- und arylsubstituierte Systeme den 2L1S (2 long, 1 short) Strukturtyp mit zwei gedehnten ($\approx 1.60 \text{ \AA}$) und einer verkürzten ($\approx 1.45 \text{ \AA}$) Bindung.^[108, 115] Radikalkationen von 1-Aryl-2-alkylcyclopropanen weisen erwartungsgemäß unsymmetrische Strukturen auf, die zwischen den 2N1L- und 2L1S-Strukturen liegen (Abbildung 100).^[115]

* Zum Vergleich: Die Bindungslänge im neutralen Cyclopropan beträgt 1.497 \AA (RHF/6-31G*)^[107]

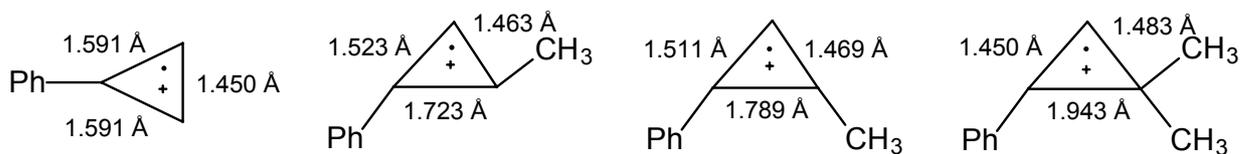


Abbildung 100: B3LYP 631G* Strukturen unterschiedlich substituierter Cyclopropylradikalkationen.^[115]

Die hier untersuchten Radikalkationen **118** und **119** sind entsprechend der Nomenklatur nach HUDSON als 2N1L Strukturen zu bezeichnen (Tabelle 5). Der im Verhältnis zu den arylsubstituierten (π -Donor) Cyclopropanen außergewöhnlich große "1L"-Bindungsabstand ist vermutlich auf die größere Fähigkeit zur Kationstabilisierung eines Alkoxy- bzw. Siloxyrestes (n-Donor) zurückzuführen.^{**} Dies lässt sich durch Berechnungen anhand des zur Verbindung **16b** hinsichtlich der Substitution analogen *trans*-1-Methoxy-1,2-dimethylcyclopropan (**120**) bestätigen. Die entsprechend optimierten *endo*- und *exo*-Radikalkationen zeigen ähnlich große Bindungsabstände wie beim Trimethylsiloxysystem **16b** (Abbildung 101).

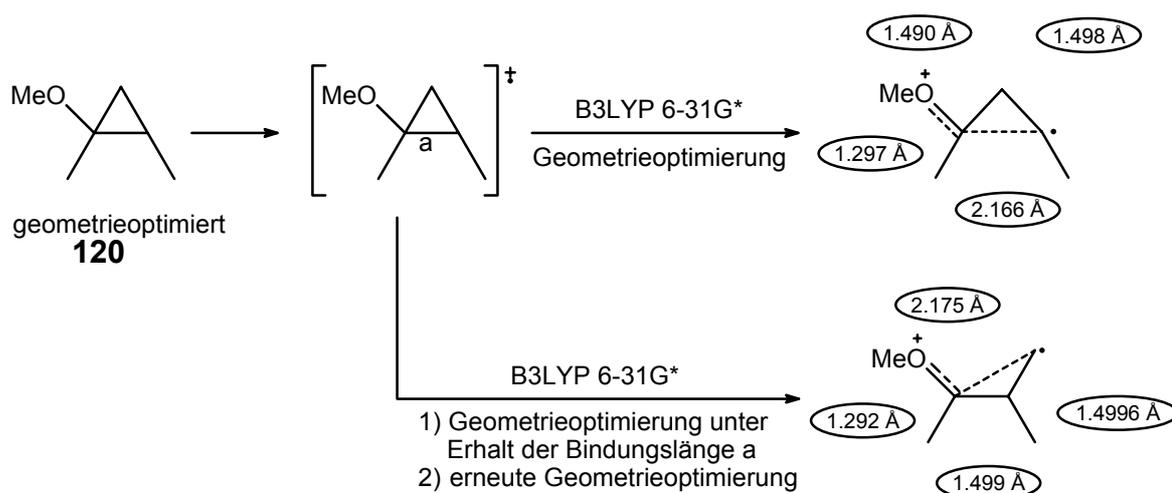


Abbildung 101: Radikalkationen des *trans*-1-Methoxy-1,2-dimethylcyclopropan (**120**).

Umgekehrt lässt sich das Radikalkation des *trans*-1-Methoxy-1,2-dimethylcyclopropan (**120**) in theoretischen Untersuchungen als Modellsystem für Radikalkationen der entsprechenden Trimethylsiloxycyclopropane wie z. B. der Verbindung **16b** verwenden. Der Vorteil liegt hier in der geringen Anzahl an Schweratomen, was aufwendigere Rechnungen auf höherem theoretischem Niveau ermöglicht. So sind Berechnungen von Potentialhyperflächen des Radikalkations des Cyclopropan **120** auf *ab initio*-Niveau (B3LYP 6-31G*) mit vertretbarem Aufwand möglich (Abbildung 102).

^{**} Die σ_p bzw. die σ^+ -Hammett-konstanten betragen im Falle des Methoxysubstituenten -0.12 bzw. -0.78 im Verhältnis zu 0.05 bzw. -0.18 im Falle der Phenylgruppe.^[117]

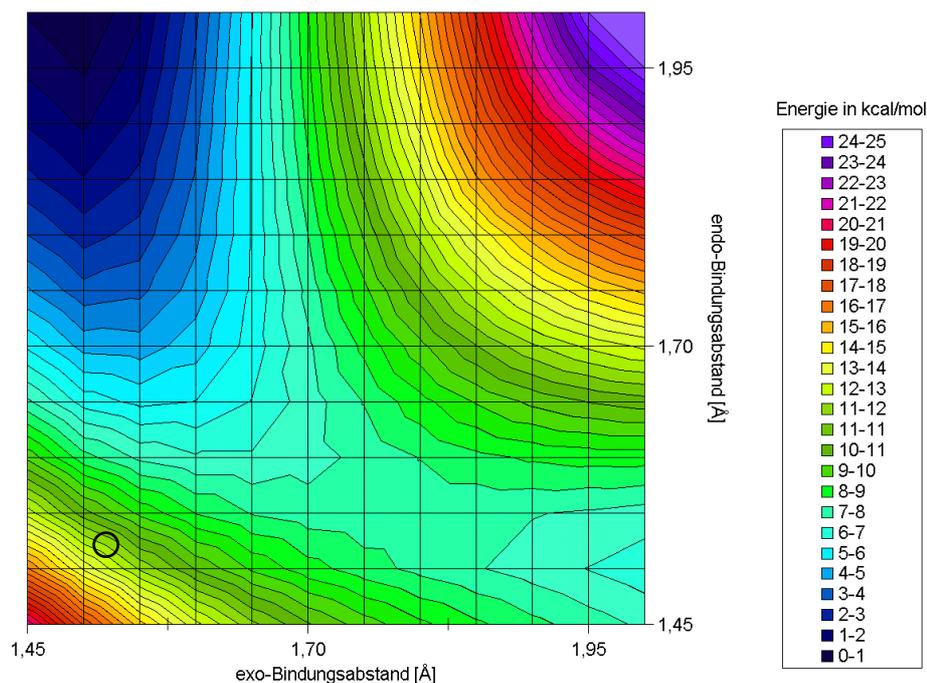


Abbildung 102: Potentialhyperfläche der Radikalkations der Verbindung **120**.

Interessanterweise zeigt auch die Hyperfläche des Radikalkations des Cyclopropan **120** wie auch schon bei der AM1-Hyperfläche der Verbindung **16b** (Abbildung 97) kein weiteres lokales Minimum (Abbildung 102).

Zusammenfassend lässt sich sagen:

- Mit Hilfe von *ab initio* und *semiempirischen* Methoden lassen sich für adiabatische Radikalkationen des Trimethylsilyl ethers **16b** und des Methoxycyclopropan **120** Gleichgewichtsgeometrien bestimmen, die eine stark gedehnte bzw. gebrochene *endo*- bzw. *exo*-Bindung aufweisen.
- Die Länge der gedehnten Bindung ist dabei erheblich größer als bei analogen aryl- und alkylsubstituierten Cyclopropylradikalkationen.
- Über die erhaltenen *endo*- und *exo*-bindungsgedehnten Radikalkationen hinaus lassen sich keine weiteren stabilen geschlossenen Geometrien bestimmen.

Aufgrund des Fehlen eines geschlossenen Radikalkations lässt sich die experimentell gefundene *endo*-Selektivität des primären Bindungsbruch nicht mit Hilfe klassischer statistischer Kinetik beschreiben bzw. verstehen. Die primäre Fragmentierung erfolgt nach Ionisation vermutlich nahezu aktivierungsfrei und demzufolge sehr schnell im Sinne eines Relaxationsprozesses.

5.2.4 Intermolekulare Additionsreaktionen^[118]

Bei der gezielten intermolekularen Monoadditionsreaktion des durch photoinduzierten Elektronentransfer erzeugten β -Carbonylradikal(kation)s können durch Nebenreaktionen sowohl reine Fragmentierungsprodukte als auch Oligo- und Polymere auftreten. Die Konzentration des Radikalfängers bestimmt hier Umfang und Verhältnis der Nebenprodukte. Während bei niedrigen Fängerkonzentrationen die ungefangenen Nebenprodukte dominieren, nimmt im hohen Konzentrationsbereich die Polymerisation überhand (Abbildung 103).

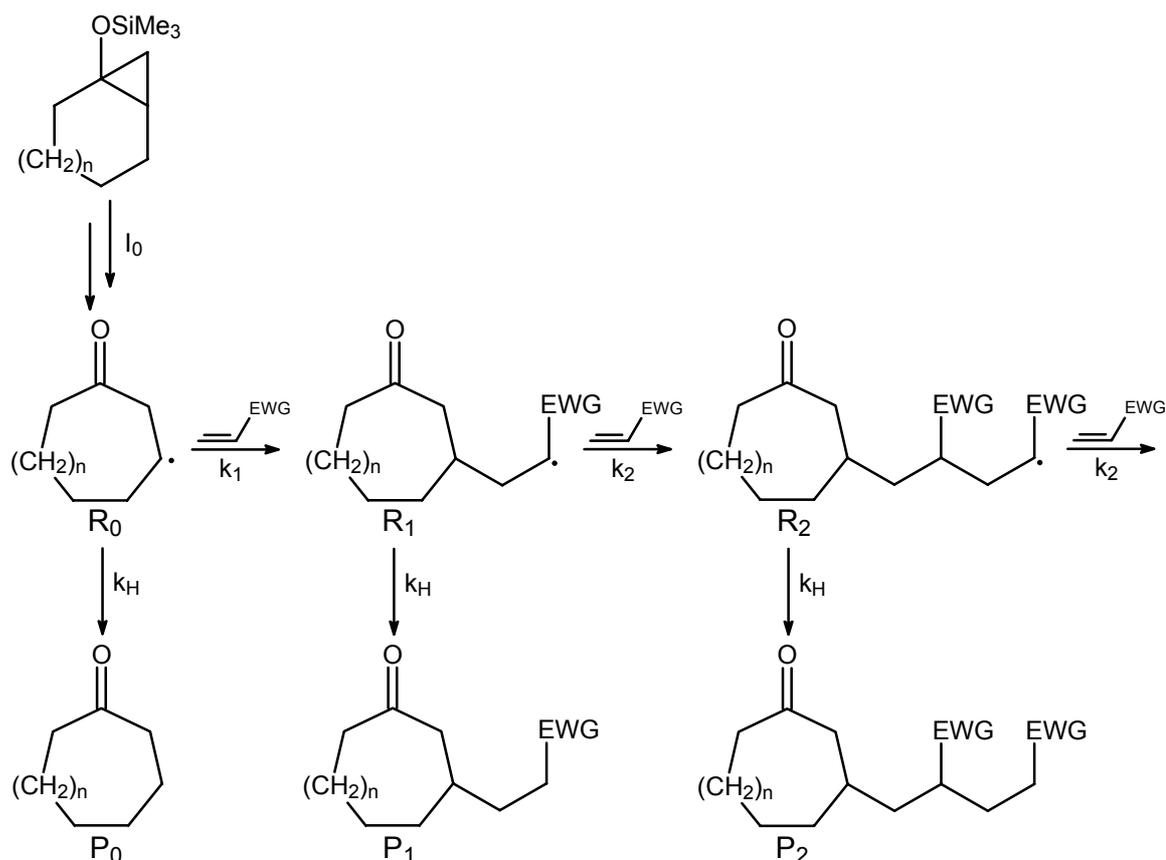


Abbildung 103: Allgemeiner Mechanismus für intermolekulare Additionsreaktionen.

Dieser Zusammenhang zwischen Konzentration des Radikalfängers $[F]$ und den Produktverhältnissen lässt sich mit einem einfachen formalkinetischen Ansatz gemäß dem in Abbildung 103 gezeigten Mechanismus quantitativ beschreiben. Vereinfachend wird angenommen, dass alle Radikale mit der gleichen Geschwindigkeit abgesättigt werden, und dass diese Absättigung pseudo-erster Ordnung erfolgt. Dies steht im Einklang damit, dass bei den PET-Umsetzungen keine H-Quelle hinzugesetzt wird. Als potentielle H-Quellen kommen u. a. das Lösungsmittel (Acetonitril) in Frage (siehe Kapitel 5.2.10). Ferner wird angenommen, dass sich die akzeptorsubstituierten Radikale R_1 und R_2 nicht in ihrem Reaktionsverhalten unterscheiden (jeweils k_2). Unter Quasistationaritätsannahme für alle

reaktiven Intermediate (Radikale) erhält man für die jeweiligen Produkte und Intermediate die folgenden Geschwindigkeitsgleichungen.

$$(8) \quad \frac{d[R_0]}{dt} = I_0 - k_H[R_0] - k_1[R_0][F] = 0 \Rightarrow [R_0] = \frac{I_0}{k_H + k_1[F]}$$

$$(9) \quad \frac{d[R_1]}{dt} = k_1[R_0][F] - k_H[R_1] - k_2[R_1][F] = 0 \Rightarrow [R_1] = \frac{k_1 I_0 [F]}{(k_H + k_1[F])(k_H + k_2[F])}$$

$$(10) \quad \frac{d[R_2]}{dt} = k_2[R_1][F] - k_H[R_2] - k_2[R_2][F] = 0 \Rightarrow [R_2] = \frac{k_1 k_2 I_0 [F]^2}{(k_H + k_1[F])(k_H + k_2[F])^2}$$

$$(11) \quad \frac{d[P_0]}{dt} = k_H[R_0] = \frac{k_H I_0}{k_H + k_1[F]}$$

$$(12) \quad \frac{d[P_1]}{dt} = k_H[R_1] = \frac{k_H k_1 I_0 [F]}{(k_H + k_1[F])(k_H + k_2[F])}$$

$$(13) \quad \frac{d[P_2]}{dt} = k_H[R_2] = \frac{k_H k_1 k_2 I_0 [F]^2}{(k_H + k_1[F])(k_H + k_2[F])^2}$$

Bei einer gegebenen Konzentration an Radikalfänger $[F]$ ergibt sich die *differentielle Ausbeute* Y der jeweiligen Produkte als Quotient aus Produktbildungsgeschwindigkeit und der Radikalbildungsgeschwindigkeit I_0 .

$$(14) \quad Y_{P_0}([F]) = \frac{\frac{d[P_0]}{dt}}{I_0} = \frac{k_H}{k_H + k_1[F]}$$

$$(15) \quad Y_{P_1}([F]) = \frac{\frac{d[P_1]}{dt}}{I_0} = \frac{k_H k_1 [F]}{(k_H + k_1[F])(k_H + k_2[F])}$$

$$(16) \quad Y_{P_2}([F]) = \frac{\frac{d[P_2]}{dt}}{I_0} = \frac{k_H k_1 k_2 [F]^2}{(k_H + k_1[F])(k_H + k_2[F])^2}$$

Der Ausdruck *differentiell* bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Produktbildungsausbeute unter der Voraussetzung der Konstanz der Konzentration an Radikalfänger beschrieben wird. Sie lässt sich dadurch experimentell bestimmen, dass man die *Änderung* der Produktkonzentration in Abhängigkeit von der *Änderung* der Ausgangssubstanzkonzentration beispielsweise gaschromatographisch verfolgt. Dies sollte in einem möglichst kleinen Zeit- und damit Konzentrationsfenster erfolgen. Die *differentielle Ausbeute* entspricht nur dann der Ausbeute am Ende einer durchgeführten Reaktion, die man auch im diesem Kontext als *integrale Ausbeute* bezeichnen kann, wenn die Konzentration an Radikalfänger weitestgehend konstant gehalten wird (beispielsweise durch hinreichend große Überschüsse).

Trägt man die Gleichungen (14) bis (16) graphisch auf, so erhält man die in Abbildung 104 gezeigten Kurvenverläufe.

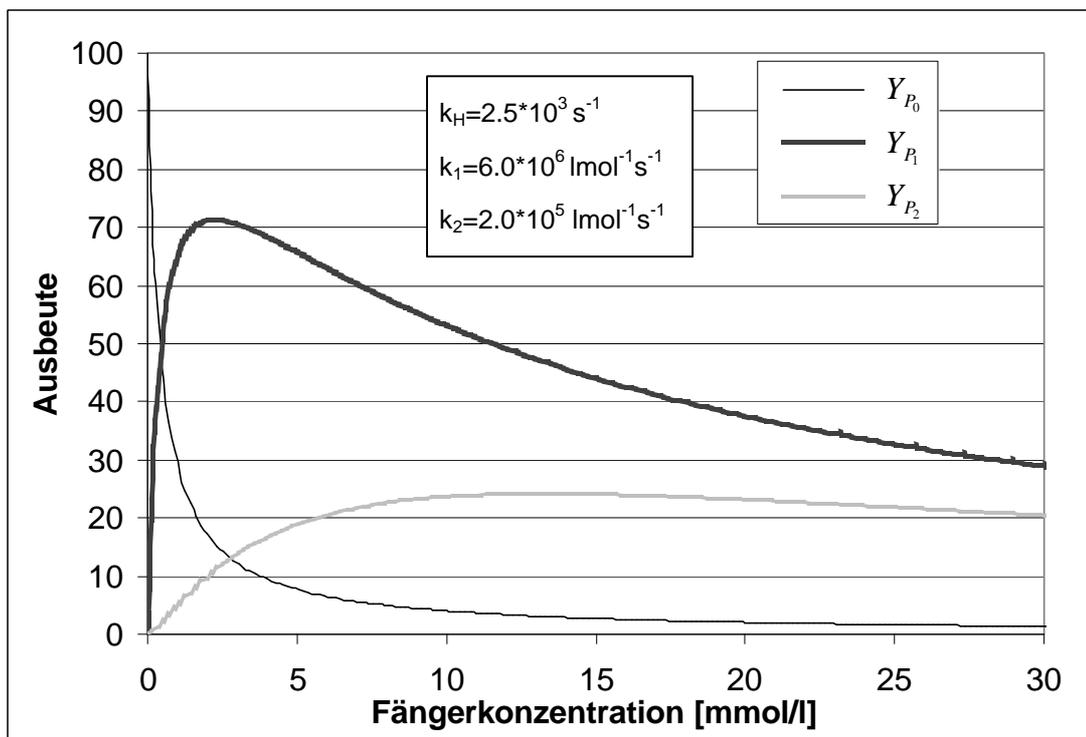


Abbildung 104: Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeute an Fragmentierungs(P_0)- Monoadditions(P_1)- und Bisadditionsprodukt(P_2).

Erwartungsgemäß nimmt die Ausbeute an ungefangenem Nebenprodukt mit steigender Fängerkonzentration kontinuierlich ab. Im Gegensatz dazu nimmt die Ausbeute an Monoadditionsprodukt bei steigender Konzentration zunächst zu, um dann aufgrund steigender Oligo- und Polymerbildung wieder abzunehmen. Ähnlich verhält sich die Ausbeute an Bisadditionsprodukt, wobei das Maximum bei höheren Konzentrationen liegt. Durch Differentiation der Gleichung (15) lässt sich das Maximum der Ausbeute an gewünschtem Monoadditionsprodukt in Abhängigkeit von den Geschwindigkeitskonstanten bestimmen. Dabei erhält man für die Maximalausbeute Y_{Opt} und die dazugehörige optimale Fängerkonzentration $[F]_{Opt}$ folgende Ausdrücke:

$$(17) \quad Y_{Opt} = \frac{k_1}{(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})^2}$$

$$(18) \quad [F]_{Opt} = \frac{k_H}{\sqrt{k_1 k_2}}$$

Interessanterweise ist die Maximalausbeute nicht von der Geschwindigkeit der Radikalabsättigung abhängig. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich zwei Effekte

kompensieren. Schnelle Radikalabsättigungsgeschwindigkeiten unterdrücken zwar die Polymerisation, führen aber gleichzeitig zur verstärkten Bildung an nicht gefangenem Produkt. Im Gegensatz zur Höhe ist die Lage des Maximums sehr wohl abhängig von der Geschwindigkeit der Absättigung. Schnellere Absättigung führt zu höheren Fängerkonzentrationen $[F]_{Opt}$. Gleichzeitig verbreitert sich das Maximum, weswegen sich die Reaktion präparativ aufgrund der größeren Konzentrationstoleranz einfacher durchführen lässt (Abbildung 105).

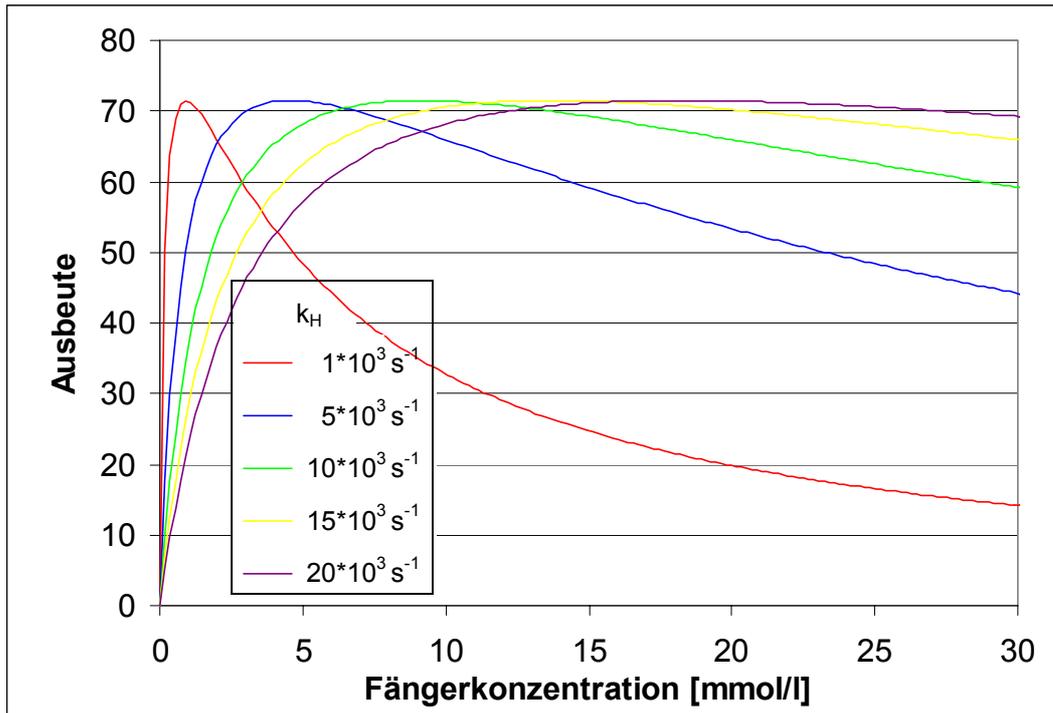


Abbildung 105: Konzentrations-Ausbeutenprofil an Monoadditionsprodukt in Abhängigkeit von der Absättigungsgeschwindigkeit.

Umgekehrt lässt ein experimentell bestimmtes Konzentrations-Ausbeutenprofil Rückschlüsse auf die relativen Größen der Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und k_H zu.

Ausgehend von diesem theoretischen Modell wurden an dem folgenden Modellsystem Optimierungsversuche durchgeführt (Abbildung 106).

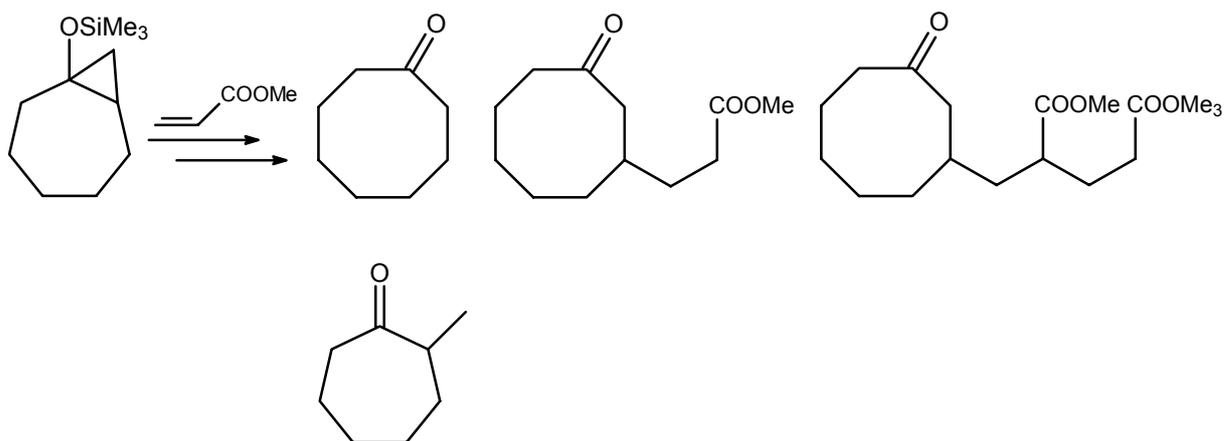


Abbildung 106: Modellsystem zur Optimierung der intermolekularen Addition.

Dazu wurden zunächst die Haupt- und Nebenprodukte isoliert und charakterisiert. Anschließend wurde im analytischen Maßstab die Ausbeute gaschromatographisch in Abhängigkeit von der Fängerkonzentration bestimmt. Es stellte sich heraus, dass das Optimum für dieses System bei sehr kleinen Konzentrationen mit einer Maximalausbeute von ca. 80% liegt (Abbildung 107).

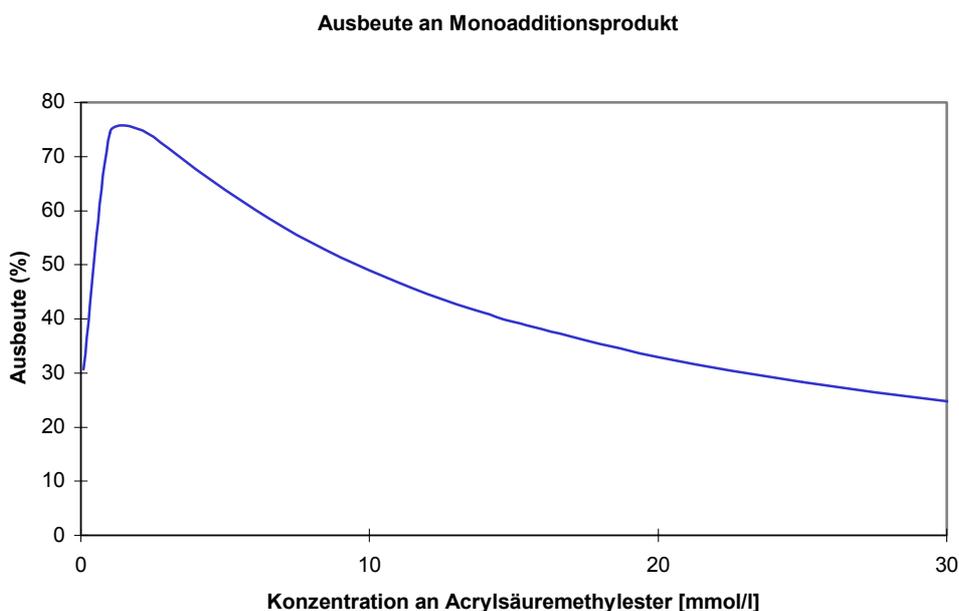


Abbildung 107: Ergebnisse der Optimierungsversuche.

Aus der Lage des Maximums bei niedrigen Fängerkonzentrationen lässt sich umgekehrt schließen, dass die Absättigungsgeschwindigkeit k_H nur sehr klein ist. Dies ist für intramolekulare Radikalkaskadenreaktionen von Vorteil, da die entsprechende Radikalstelle nicht frühzeitig abgesättigt wird. Andererseits erschwert dies die Durchführung intermolekularer Additionsreaktionen (s.o.), da nur bei sehr geringen Fängerkonzentrationen gearbeitet werden kann.

5.2.5 Doppelte intramolekulare Kaskadenreaktionen

Bei der PET-oxidativen Umsetzung der einfachen cyclischen Vinylcyclopropylsilylether **19a-d** mit DCN als Sensibilisator ließen sich die in Abbildung 108 gezeigten Produkte isolieren.

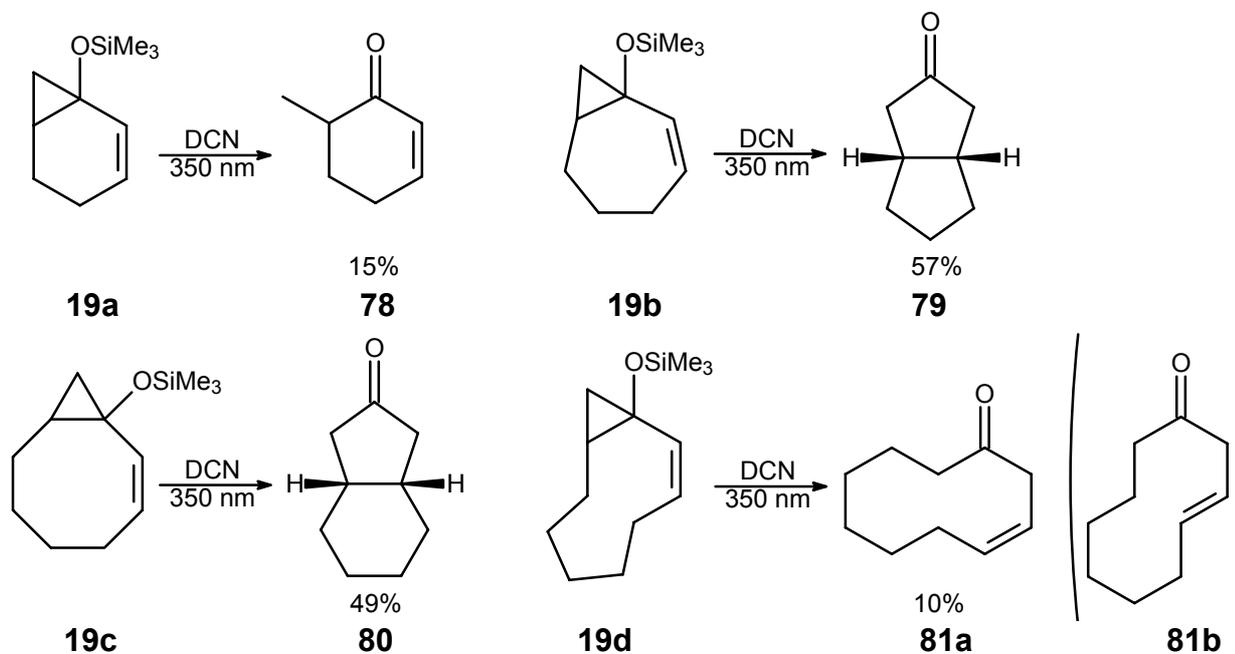


Abbildung 108: Umsetzungen der einfachen cyclischen Vinylcyclopropylsilylether **19a-d** unter PET-Bedingungen.

Die transannulare Cyclisierung ist demnach auf die Ausbildung von 5,5- und 5,6-Ringsystemen begrenzt. Bei den Vinylcyclopropylsilylethern **19a** und **19d** verhindert die aufzubauende Ringspannung des Vier- bzw. Siebenrings den Cyclisierungsschritt.

Die ungewöhnliche Ausbildung des β,γ -ungesättigten Ketons **81** lässt sich auf eine transannulare Wasserstoffabstraktion unter Ausbildung eines stabilen Allylradikals zurückführen, welches kinetisch abgesättigt wird (Abbildung 109).

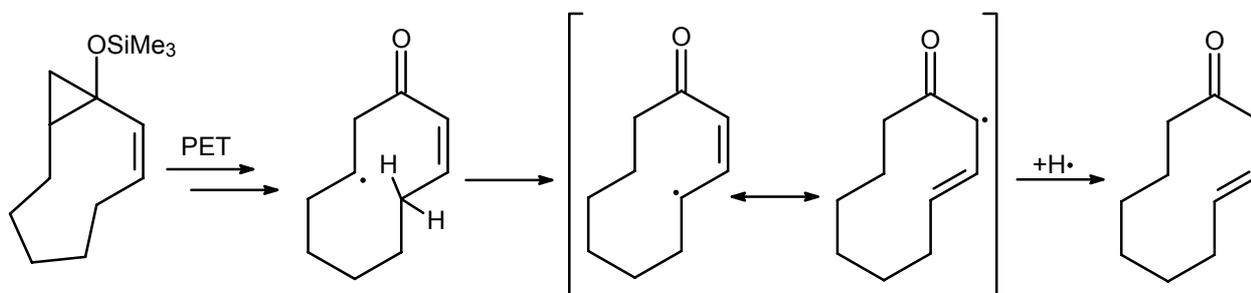


Abbildung 109: Transannulare Wasserstoffabstraktion und kinetische Absättigung (zur Vereinfachung ist nur die trans-Verbindung gezeichnet).

Im Gegensatz zu den Bestrahlungen der Sechs-, Sieben- und Achtringverbindungen **19a-c**, bei denen die gaschromatographische Analyse des Rohbestrahlungsansatzes weitestgehend nur ein Hauptprodukt aufzeigt (Nebenprodukte <5% relativ zum Hauptprodukt), erhält man bei der Umsetzung des Cyclononenonderivates **19d** ein Produktgemisch mit zwei Hauptprodukten. Isoliert werden konnte nur die *cis*-Verbindung **81a**. Bei dem anderen Produkt handelt es sich laut GC/MS-Analyse und aufgrund der Ähnlichkeit der chromatographischen Eigenschaften (sowohl GC als auch HPLC) vermutlich um die *trans*-Verbindung **81b**.

Der Cyclohexenonabkömmling **19a** zeigt anders als sein gesättigtes Analogon kein entsprechendes *endo*-Produkt. Die Einführung der Doppelbindung erhöht anscheinend den Ringspannungsunterschied zwischen den sich ineinander umlagernden *endo*- und *exo*-Radikalen, was die Bildung des *endo*-Produktes unterdrückt (ausführliche Diskussion siehe Lit. ^[57])

Die Stereochemie der Cyclisierungsprodukte **79** und **80** konnte durch Vergleich mit literaturbekannten^[19,47] und gemessenen NMR-Spektren geklärt werden. Die Verbindung **79** weist exakt die gleichen ¹H- und ¹³C-Spektren wie die literaturbeschriebene *cis*-Verbindung auf. Dagegen unterscheiden sich die Spektren der Verbindung **80** deutlich von der bekannten *trans*-Verbindung.

Interessant ist, dass die Cyclisierung unabhängig von der Ringgröße *cis*-selektiv erfolgt. Dies ist im Falle des Bicyclooctanons **79** auch das Ergebnis, dass man *a priori* erwarten würde, da sich sowohl die Produkte als auch die nicht abgesättigten, radikalischen Intermediate energetisch deutlich unterscheiden. Im Gegensatz dazu sind die Energieunterschiede der entsprechenden *cis*- und *trans*-Spezies des Bicyclononanons **80** deutlich geringer (Abbildung 110/Tabelle 6).

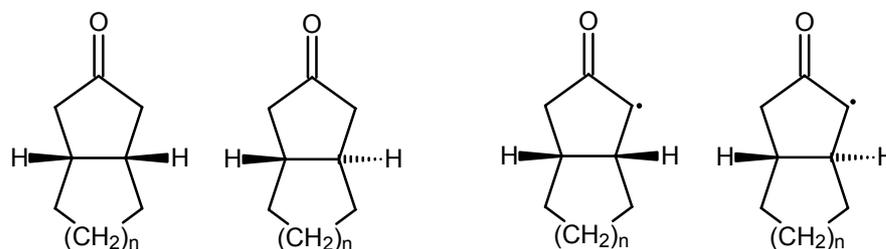


Abbildung 110: Cyclische Produkte und radikalische Intermediate.

Tabelle 6: Relative Energielagen (kcal/mol) der *cis*- und *trans*-Spezies des Bicyclooctanons **79** und Bicyclononanons **80**.

Verbindung	Produkt (MMFF) ^{a)}		Radikalisches Intermediat B3LYP ^{b)} {AM1} ^{a)}	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Bicyclooctanon (79)	≡0	8.7	≡0 {≡0}	9.6 {17.2}
Bicyclononanon (80)	≡0	1.2	≡0 {≡0}	-2.7 {3.1}

a) Energielagen jeweils des energieärmsten Konformers (Monte-Carlo)

b) B3LYP (6-31G*) geometrieoptimiert anhand des energieärmsten AM1-Conformers

Wie sich durch eine quantenchemische Berechnung der Geometrie der entsprechenden Übergangszustände zeigen lässt, liegt der eigentliche Grund für die *cis*-Selektivität bei Bildung des Bicyclononanons **80** wie auch bei der des Bicyclooctanons **79** in der synthesebedingten (*Z*)-Anordnung der Doppelbindung in Verbindung mit der cyclischen Struktur des Systems. Dies lässt sich am besten an den berechneten Übergangszuständen einer analogen offenkettigen Verbindung veranschaulichen, wobei hier die Bildungsreaktion von *cis*- bzw. *trans* 3,4-Dimethylcyclopentanon betrachtet werden soll. Für die Wahl eines offenkettigen Modellsystems sprechen zwei Gründe: Einerseits fallen bei diesem System Ringspannungseffekte weg, die sehr große Probleme bei der Auffindung der Übergangszustände bereiten. Andererseits sind die Übergangszustandsgeometrien, wie im weiteren gezeigt wird, sehr gut geeignet, die Selektivitäten des Systems qualitativ zu erklären. Bei der Berechnung sind insgesamt vier Übergangszustände (TS1-4) zu beachten: jeweils zwei Additionsreaktionen an die (*E*)- bzw. (*Z*)-Verbindungen, die zu den entsprechenden *cis*- oder *trans*-Produkten führen (Abbildung 111).

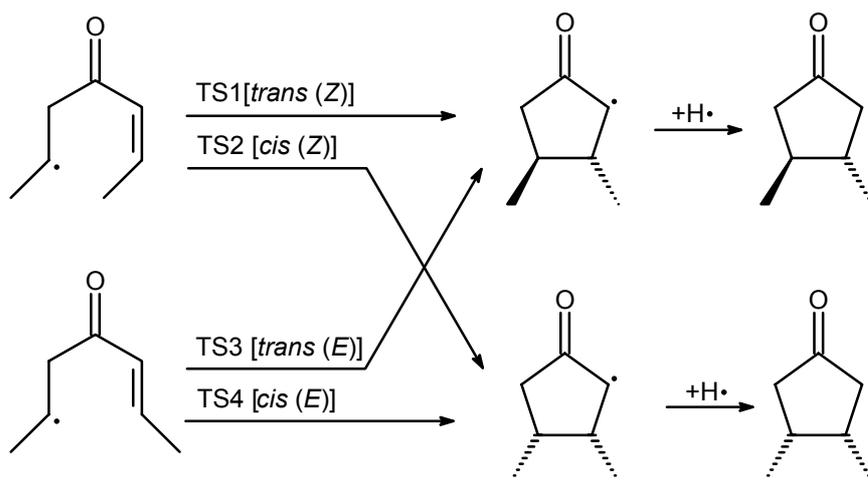


Abbildung 111: Zu berechnende Übergangszustände.

Vergleicht man die berechneten Übergangszustände, so fällt auf, dass sie sich energetisch nur unwesentlich und strukturell überwiegend in der Ausrichtung der beiden Methylgruppen unterscheiden (Abbildung 112).

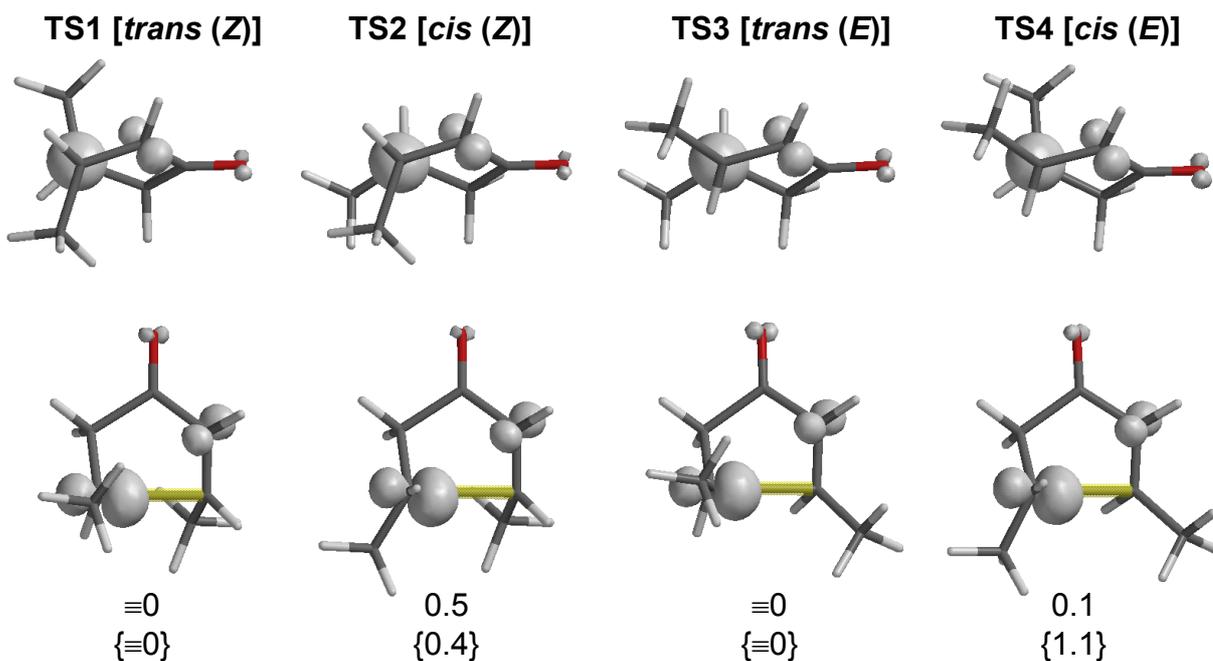


Abbildung 112: B3LYP Übergangszustandsgeometrien und relative Energielagen (*trans*↔*cis*) in kcal/mol {relative Energielagen der entsprechenden AM1-Geometrien}
 Grau schattiert: Spindichte Gelb schattiert: Sich bildende Bindung.

Diese Ausrichtung der Reste ist letztlich der Grund für die *cis*-Selektivität bei Additionen in cyclischen Systemen. Der zum *trans*-Produkt führende Übergangszustand, der aus der Addition an die (Z)-Doppelbindung herrührt, zeichnet sich dadurch aus, dass die beiden Reste einen Diederwinkel von 152° einschließen. Bei entsprechender cyclischer Überbrückung

würde dies eine derartig hohe Ringspannung bedingen, dass das entsprechende *trans*-Produkt nicht entstehen kann (Abbildung 113).

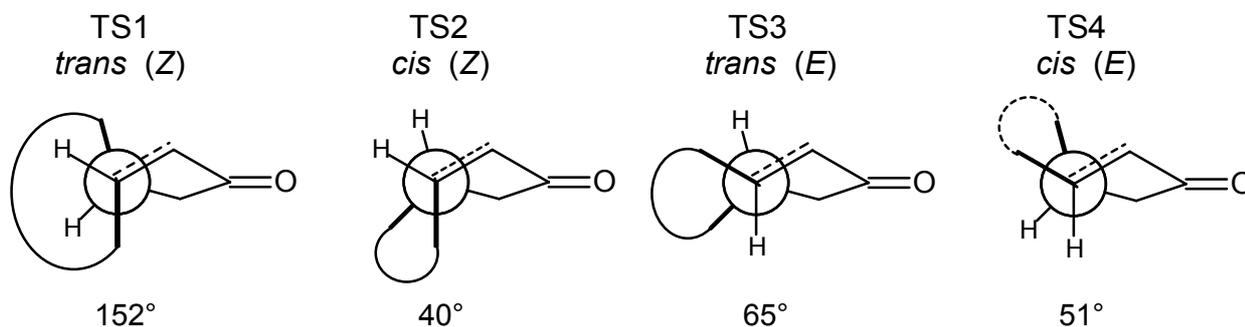


Abbildung 113: Diederwinkel der Methylgruppen der in Abbildung 112 gezeigten Übergangszustände TS1-4.

Vergleicht man die Diederwinkel der beiden *trans*-Übergangszustände der offenkettigen und ungespannten Systeme, so wird klar, warum das Auffinden des (*Z*)-Übergangszustandes in cyclischen Systemen derart problematisch ist. Aufgrund der durch den Diederwinkel bedingten hohen Spannungsenergie lässt die Optimierungsroutine beim Aufsuchen des Übergangszustandes sehr leicht von der (*Z*)- auf die energieärmere (*E*)-Potentialhyperfläche wechseln. Dies wird durch die Tatsache erleichtert, dass die Rotationsbarriere der Doppelbindung im Übergangszustand abgesenkt ist.

Die PET-Umsetzung der anellierten Systeme **28** und **29** führt nur im Falle der Propano-Verbindung **28** zu dem gewünschten Cyclisierungsprodukt (Abbildung 114).

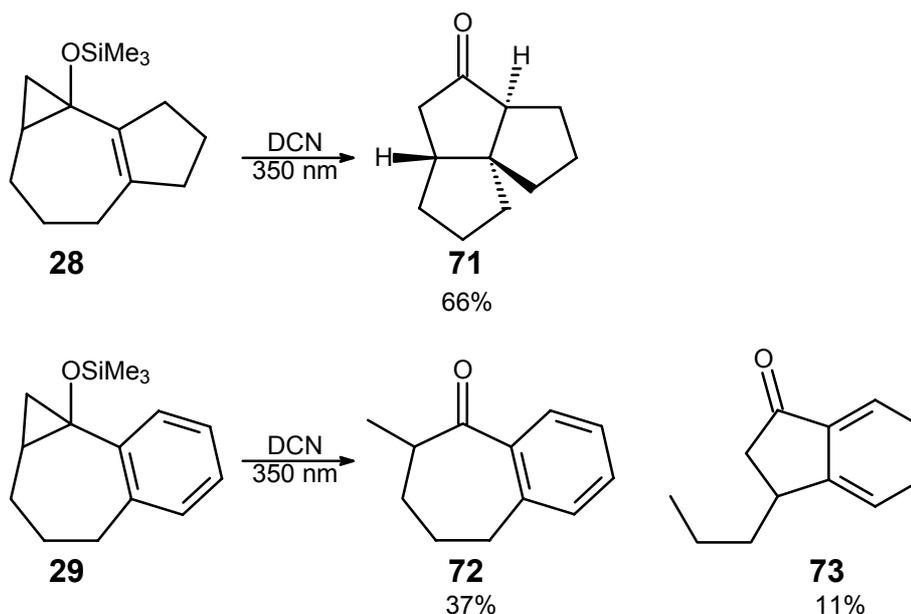


Abbildung 114: PET-oxidative Umsetzungen der anellierten Verbindungen **28** und **29**.

Die Stereochemie der Verbindung **71** lässt sich per NMR eindeutig nur hinsichtlich der zweiten Ringverknüpfung, die durch die H-Absättigung festgelegt wird, anhand der Kopplungskonstanten des α -Carbonyl-Methinwasserstoffs klären. Aufgrund der oben genannten Argumente sollte aber die erste Ringverknüpfung *cis*-selektiv erfolgen.

Das Fehlen des Cyclisierungsproduktes ist im Falle der Umsetzung der Verbindung **29** nicht, wie zunächst anzunehmen, auf ein Ausbleiben der transannularen Addition zurückzuführen. Das Auftreten des Nebenproduktes **73** lässt sich nur über eine Radikaladdition an das aromatische System erklären. Derartige Additionsschritte sind allerdings im Gegensatz zu Additionen an olefinische Doppelbindungssysteme reversibel. Analog zur formalen Rückreaktion kann auch die zweite mögliche Bindung gespalten werden, wodurch das zum Nebenprodukt führende offenkettige Radikal entsteht (Abbildung 115).

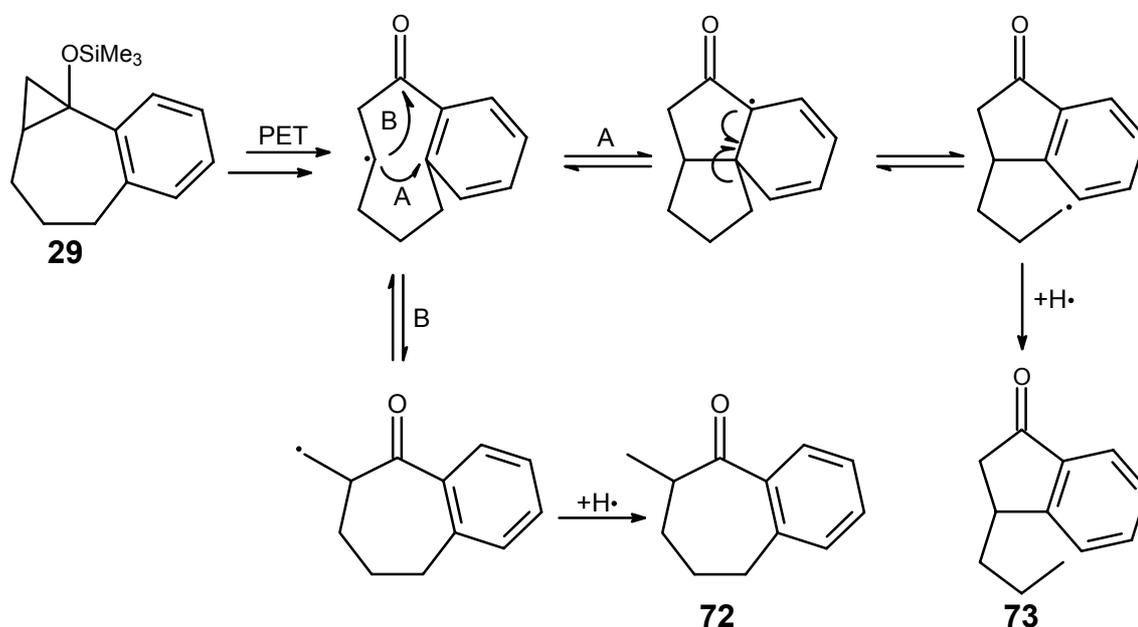


Abbildung 115: Transannulare Addition an aromatische Systeme.

Bemerkenswerterweise lässt sich die verhältnismäßig einfache Verbindung **73** nicht eindeutig per NMR und MS identifizieren. Die entscheidende Substrukturidentifikation als 3-substituiertes aromatisches Fünfringketon gelingt per Deuterierungsexperiment der basisch austauschbaren Protonen mit anschließender GC/MS-Analyse und per IR-Spektroskopie.

5.2.6 Dreifache intramolekulare Kaskadenreaktionen

5.2.6.1 PET-Reaktionen des 3-(3-Butenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylethers (**74**) (3-Butenylcycloheptenon-System)

Die Umsetzung des butenylsubstituierten Trimethylsilylethers **74a** unter PET-oxidativen Bedingungen mit DCN als Sensibilisator führt laut GC-Analyse zu einem unübersichtlichen Produktgemisch. Die GC/MS-Analyse des Rohgemisches zeigt, dass neben Produkten mit der erwarteten Molmasse auch solche entstehen, die auf Reaktionen mit dem Sensibilisator zurückzuführen sind. Aus diesem Grunde wurden Testreaktionen mit DCA als Sensibilisator und verschiedenen Cosensibilisatoren durchgeführt, um durch die räumliche Trennung von Sensibilisatoranion und Eduktkation derartige Reaktionen zu unterdrücken. Es zeigte sich, dass die Verwendung des Sensibilisatorsystems DCA/Phenanthren die unerwünschten Nebenreaktionen weitestgehend unterdrückt. Bei der präparativen Umsetzung des Trimethylsilylethers **74a** lassen sich insgesamt 4 Produkte isolieren (Abbildung 116).

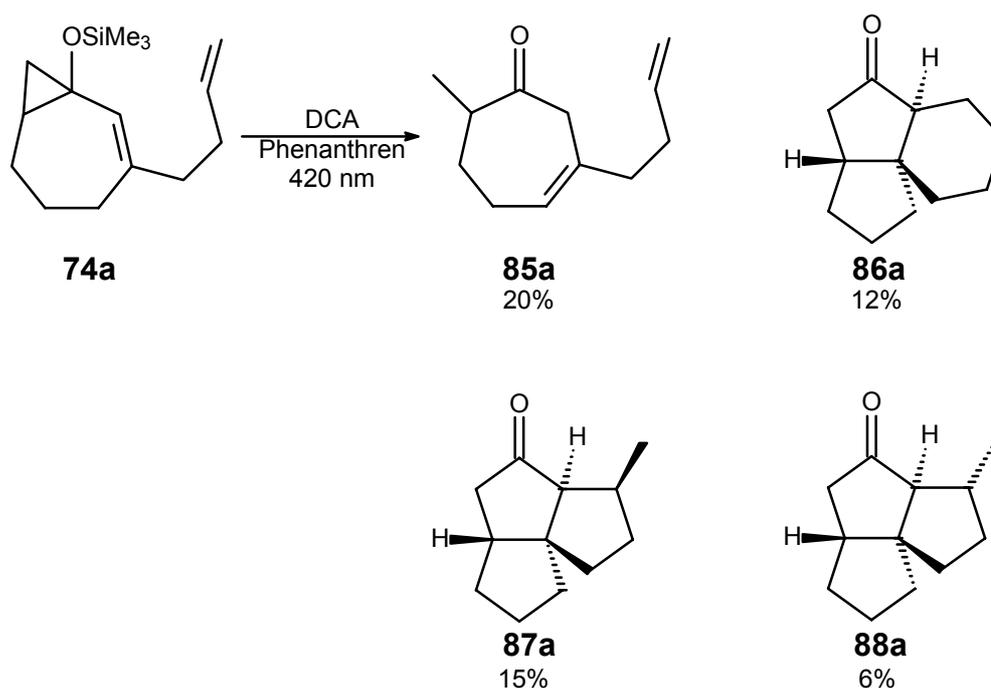


Abbildung 116: Produkte der PET-Reaktion des Trimethylsilylethers **74a**.

Die Auftrennung des Produktgemisches ist nicht unproblematisch. Während das nicht cyclisierte Produkt **85a** per konventioneller Kieselgelchromatographie von den drei cyclisierten Isomeren **87a**, **88a** und **86a** abzutrennen ist, lassen sich diese in der Normalphasen-HPLC nicht trennen. Die zur vollständigen stereochemischen Identifikation notwendige Trennung dieser Isomere gelingt durch eine Kombination aus Umkehrphasen-

HPLC und präparativer Gaschromatographie. Die in Abbildung 116 angegebenen Ausbeuten wurden gaschromatographisch gegen internen Standard ermittelt.

Das in recht großen Mengen auftretende nicht cyclisierte Produkt **85a** lässt sich durch eine transannulare allyliche Wasserstoffabstraktion des *exo*-Methylradikals erklären. Die anschließende H-Absättigung erfolgt, wie schon bei der PET-Umsetzung des Vinylcyclopropylsilylethers **19d** (9-Ringsystem) beobachtet wurde, unter Ausbildung eines β,γ -ungesättigten Cycloalkenonsystems **85a** (Abbildung 117).

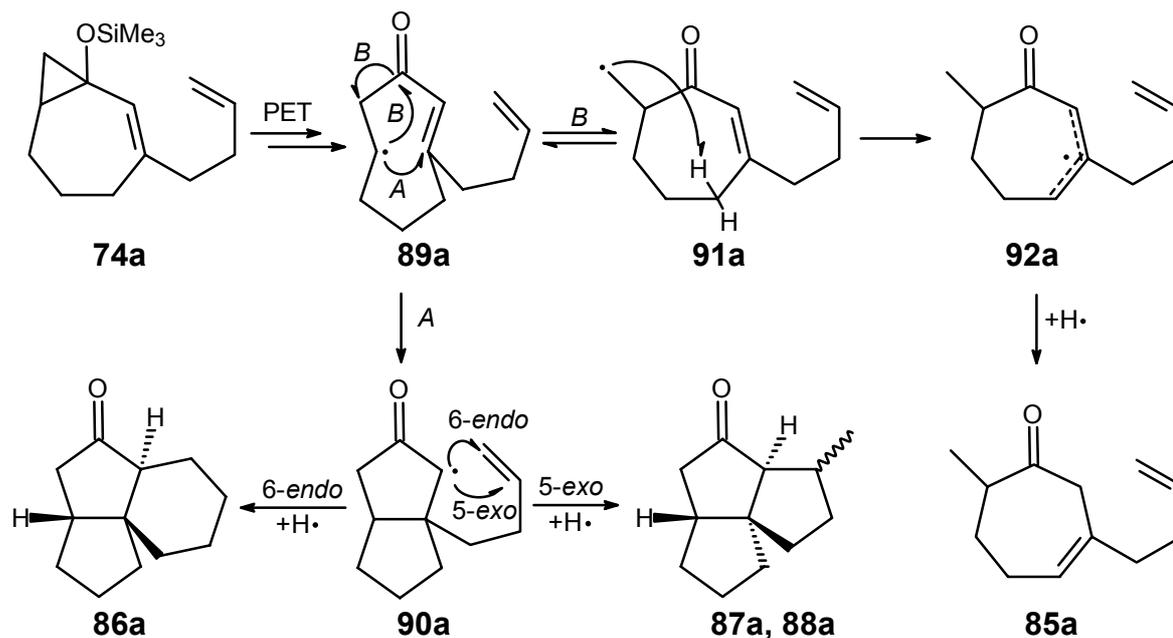


Abbildung 117: Mechanismus der PET-Umsetzung des butenylsubstituierten Vinylcyclopropans **74a**.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen konnte ein Produkt der transannularen H-Abstraktion bei der Cyclisierung des sich von unsubstituierten Cycloheptanon abgeleiteten unsubstituierten Vinylcyclopropans **19b** nicht beobachtet werden. Vermutlich verlangsamt die eingeführte Seitenkette in 3-Position die transannulare Cyclisierung, wodurch die 1,2-Wanderung (Weg B) der Radikalstelle unter Ausbildung des *exo*-Radikals, welches letztlich zum Produkt **85a** führt, ermöglicht wird. Ein weiterer Erklärungsansatz für die Bildung des nicht cyclisierten Produktes **85a** ist, dass die Seitenkette die transannulare H-Abstraktion des sich mit dem *endo*-Radikal **89a** im Gleichgewicht befindlichen *exo*-Radikals **91a**, beispielweise durch Einfluss auf das Konformerengleichgewicht, erleichtert. Allerdings hätte man dann im Falle des unsubstituierten Vinylcyclopropans **19b** das analoge Absättigungsprodukt **82** des nicht umgelagerten *exo*-Radikals **84** finden müssen, was nicht der Fall ist (Abbildung 118).

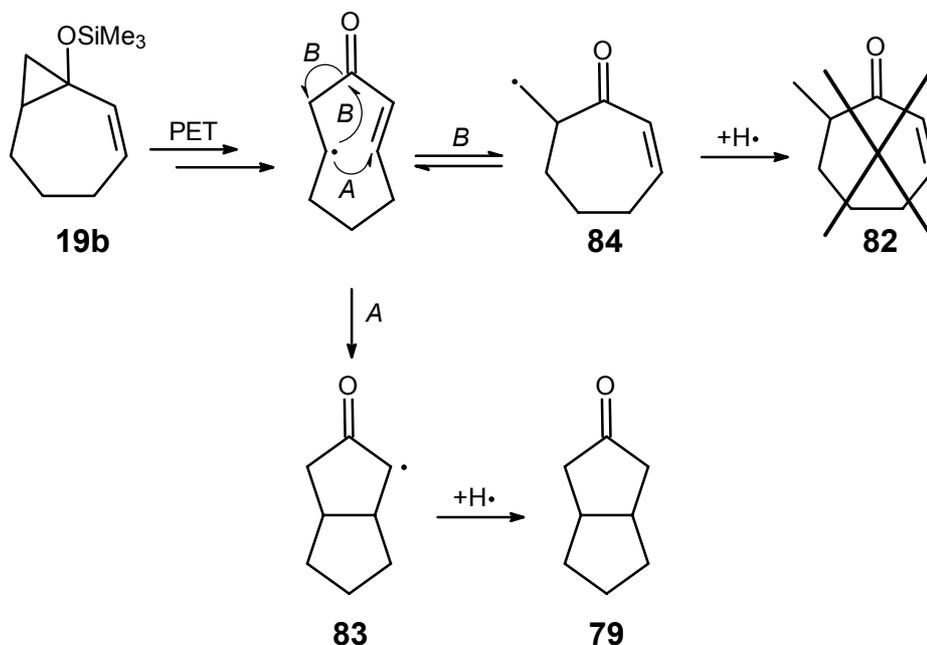


Abbildung 118: Mechanismus der PET-Umsetzung des Vinylcyclopropan **19b**.

Das nicht cyclisierte Produkt **85a** weist im Verhältnis zu den anderen Photoproducten eine Besonderheit auf. Es ist unter PET-oxidativen Bedingungen im Gegensatz zu den anderen Produkten nicht stabil. Bestrahlt man einen Reaktionsansatz des butenylsubstituierten Bicyclus **74a** unter GC-Kontrolle hinreichend lange über den vollständigen Umsatz hinaus, so verschwindet das Produkt **85a** vollständig, während die Konzentration der anderen Bestrahlungsprodukte **87a**, **88a** und **86a** konstant bleibt. Die Zersetzlichkeit des nicht cyclisierten Produktes **85a** bedingt demzufolge eine Abhängigkeit der Ausbeute dieses Produktes vom Umsatz, wobei auf die Bestimmung der maximal möglichen Ausbeute beispielsweise durch eine entsprechende zeitabhängige Messung der Ausbeuten verzichtet wurde. Offensichtlich ist das β,γ -ungesättigte Cycloalkenon **85a** oxidationslabiler als die Cyclisierungsprodukte **87a**, **88a** und **86a**, was durch einen Vergleich der HOMO Energielagen der Ausgangssubstanz **74a** und der Produkte **85a**, **87a**, **88a** und **86a** bestätigt wird (Tabelle 7).

Tabelle 7: HOMO-Lagen der Verbindungen **74a**, **85a**, **87a**, **88a** und **86a**.

Verbindung	74a	85a	87a	88a	86a
HOMO [eV] {AM1}	-9.15	-9.55	-10.18	-10.22	-10.24

Für die Berechnung wurde das energieärmste MMFF-Konformer, welches zunächst per Monte-Carlo-Algorithmus bestimmt wurde, auf AM1-Niveau geometrieoptimiert.

Einerseits weist das Produkt **85a** zwar im Verhältnis zur Ausgangssubstanz **74a** ein tieferliegendes HOMO auf und sollte somit schwieriger zu oxidieren sein. Andererseits sind die HOMO-Lagen der cyclisierten Produkte **87a**, **88a** und **86a** energetisch deutlich niedriger

als die des nicht cyclisierten β,γ -ungesättigten Cycloalkenons **85a**. Das erklärt, warum die Cyclisierungsprodukte **87a**, **88a** und **86a** im Gegensatz zur Verbindung **85a** nicht PET-oxidativ abgebaut werden. Die verbleibenden Doppelbindungen der Verbindung **85a** führen anscheinend dazu, dass diese durch den Sensibilisator bzw. Cosensibilisator erneut oxidiert werden kann und somit abgebaut wird. Eine graphische Darstellung der HOMOs der Verbindungen **85a**, **87a**, **88a** und **86a** bestätigt dies (Abbildung 119).

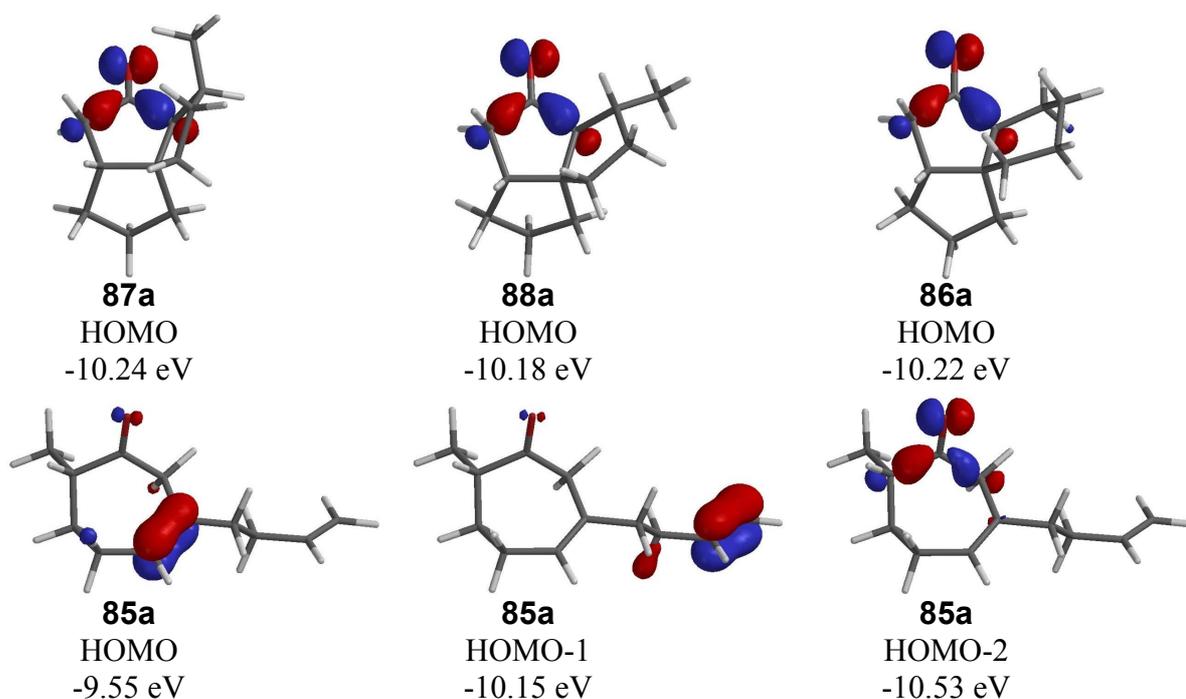


Abbildung 119: Orbitale und Energielagen der vier isolierten Bestrahlungsprodukte (AM1).

Bei den HOMOs der cyclisierten Produkte handelt es sich um die für aliphatische Ketone typischen n -Orbitale. Im Gegensatz dazu ist das HOMO der Verbindung **85a** das π -Orbital der endocyclischen Doppelbindung. Das nächst tieferliegende Orbital (HOMO-1) ist das π -Orbital der olefinischen Seitenkette; erst das HOMO-2 der Verbindung **85a** ist das analoge n -Orbital.

Die tricyclischen Produkte **87a**, **88a** und **86a** lassen sich, wie bereits in Abbildung 117 gezeigt, auf eine entsprechende 5-*exo*- bzw. 6-*endo*-Cyclisierung des α -Carbonylradikals **90a**, welches durch transannulare Addition des primären *endo*-Radikals **89a** entsteht, zurückführen.

Interessant ist, dass sich kein Absättigungsprodukt des primären Additionsproduktes, des α -Carbonylradikals **90a**, beobachten lässt. Es werden also entweder vollständig oder gar nicht cyclisierte Produkte erhalten. Dies steht in Einklang mit den schon vorher erwähnten Ergebnissen (Siehe. Kapitel 5.2.4), dass die H-Absättigung unter Standard-PET-Bedingungen nur sehr langsam erfolgt und somit nicht mit der Cyclisierung konkurrieren kann. Die

transannulare H-Abstraktion ist aufgrund der Ausbildung des stabilen Allylradikals **92a** irreversibel, wodurch diese Radikalspezies einer möglichen Cyclisierung entzogen wird. Die eigentliche *endo-exo*-Umlagerung ist reversibel und somit nicht produktbestimmend.

Die Bildung der *exo*- und *endo*-Produkte erfolgt mit erstaunlich hoher Diastereoselektivität. Die möglichen regioisomeren *exo*-Produkte enthalten vier, die *endo*-Produkte drei Stereozentren. Demzufolge könnte es zur Bildung von $2^{4-1}=8$ bzw. $2^{3-1}=4$ diastereoisomeren *exo*- bzw. *endo*-Produkten kommen, welche racemisch anfallen. Die Diastereoisomere entsprechen denen der vier möglichen Ringverknüpfungen *cis/cis*, *cis/trans*, *trans/cis* und *trans/trans*, welche im Falle der *exo*-Verbindung noch durch eine zusätzliche *cis*- oder *trans*-Orientierung der Methylgruppe verdoppelt werden (Abbildung 120).

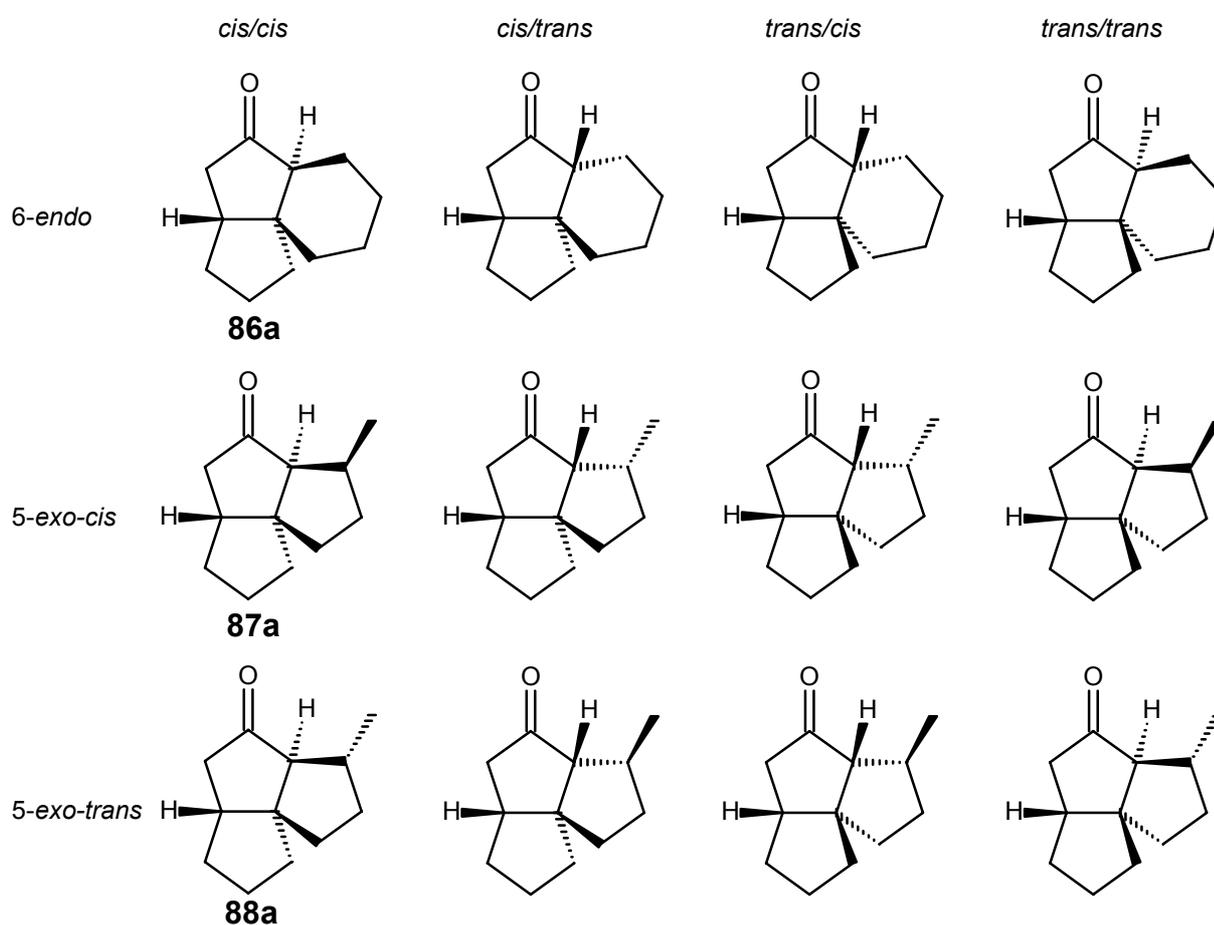


Abbildung 120: Mögliche *exo*- und *endo*-Diastereoisomere (nur ein Enantiomer gezeichnet).

Als Produkte der Bestrahlung werden allerdings nur die *cis/cis* verknüpften Isomere **87a**, **88a** und **86a** gefunden. Die Einführung der Seitenkette in 3-Position führt demnach zwar zur Bildung des ungewünschten nicht cyclisierten β,γ -ungesättigten Cycloalkanons **85a**, verändert aber nicht die *cis*-Selektivität der ersten Ringverknüpfung. Dies ist aufgrund der hohen Spannungsenergie eines *trans*-verknüpften 5,5-Ringsystems bzw. der Geometrie des Übergangszustands (vgl. Kapitel 5.2.5) auch zu erwarten. Aus demselben Grund erfolgt der

5-*exo*-Ringschluss ebenso *cis*-selektiv. Beim *endo*-Produkt ist die Vorhersage der zweiten Ringverknüpfung komplexer. Im Falle von 5,6-Ringsystemen ist der energetische Unterschied der *cis*- und *trans*-verknüpften Systeme deutlich kleiner. Dies zeigt bereits eine einfache molekularmechanische Abschätzung (MMFF) der Energielagen der in Abbildung 120 gezeigten Isomeren (Tabelle 8).

Tabelle 8: Relative Energielagen^{a)} in kcal/mol der in Abbildung 120 gezeigten Isomere

	<i>cis/cis</i>	<i>cis/trans</i>	<i>trans/cis</i>	<i>trans/trans</i>
6- <i>endo</i>	≡0.0	3.5	13.2	49.4
5- <i>exo-cis</i>	3.6	23.4	16.1	75.3
5- <i>exo-trans</i>	2.1	19.5	15.2	72.8

a) Die Energielagen beziehen sich auf das energieärmste Konformer (MMFF), welches zunächst per Monte-Carlo-Algorithmus bestimmt wurde.

Während die *trans*-Verknüpfung des zweiten Cyclisierungsschrittes im Falle der 6-*endo*-Verbindung einen Energieunterschied von nur 3.5 kcal/mol bedingt, liegen die jeweiligen *cis/trans*-Verbindungen der 5,5-Ringsysteme 17.4 bzw. 19.8 kcal/mol über dem entsprechenden *cis/cis*-Isomer. Da derartige radikalische Cyclisierungsreaktionen nahezu irreversibel (vgl. Kapitel 2.2) sind, und somit die Produkte streng kinetisch kontrolliert gebildet werden, ist eine derartige Betrachtung anhand der relativen Stabilitäten der Produkte nur eingeschränkt zulässig. Sie soll hier nur der groben Abschätzung der produktbestimmenden Spannungseinflüsse dienen und Anhaltspunkte für die wahrscheinlichsten Produkte liefern. So gibt diese einfache Rechnung zwar eine Bevorzugung der 6-*endo cis/cis*- gegenüber der 6-*endo cis/trans*-Verbindung wieder, kann aber nicht das Ausbleiben der 6-*endo cis/trans*-Verbindung im Verhältnis zu den *exo*-Isomeren erklären. Ein ähnliches Ergebnis erhält man auch, wenn man die Energielagen der nicht abgesättigten aber bereits cyclisierten radikalischen Vorläufer betrachtet (Tabelle 9).

Tabelle 9: Relative AM1^{a)} Energielagen in kcal/mol der nicht abgesättigten radikalischen Vorläufer der in Abbildung 120 gezeigten *cis/cis* und *cis/trans* Isomere

	<i>cis/cis</i>	<i>cis/trans</i>
6- <i>endo</i>	≡0.0	5.4
5- <i>exo-cis</i>	8.3	27.0
5- <i>exo-trans</i>	7.2	25.7

a) Die Energielagen beziehen sich auf das energieärmste Konformer, welches zunächst per Monte-Carlo Algorithmus bestimmt wurde.

Eine Rechnung anhand der relativen Stabilitäten der Produkte bzw. Zwischenprodukte ist also nicht ausreichend, um mögliche Produkte vorherzusagen. Um genauere Ergebnisse zu erhalten, müssen, wie für kinetisch kontrollierte Reaktionen üblich, die entsprechenden Übergangszustände berechnet werden. Da die Stereoselektivität des ersten Additionsschrittes bereits in Kapitel 5.2.5 besprochen wurde, sollen hier nur die sechs möglichen Übergangszustände der Zweitaddition ausgehend von einer *cis*-selektiven Erstaddition besprochen werden. Die Differenzierung nach (*E*)- und (*Z*)-Olefinen entfällt hier aufgrund der Endständigkeit der Doppelbindung.

Die relativen Energielagen der berechneten Übergangszustände geben die experimentell gefundenen *cis*↔*trans* Selektivitäten gut wieder. Dabei sagen bereits die AM1-Energielagen die Bildung bzw. das Ausbleiben etwaiger Diastereoisomere richtig voraus. Die eigentliche Produktverteilung kann durch diese Art von Rechnungen nicht bestimmt werden. (Abbildung 121).

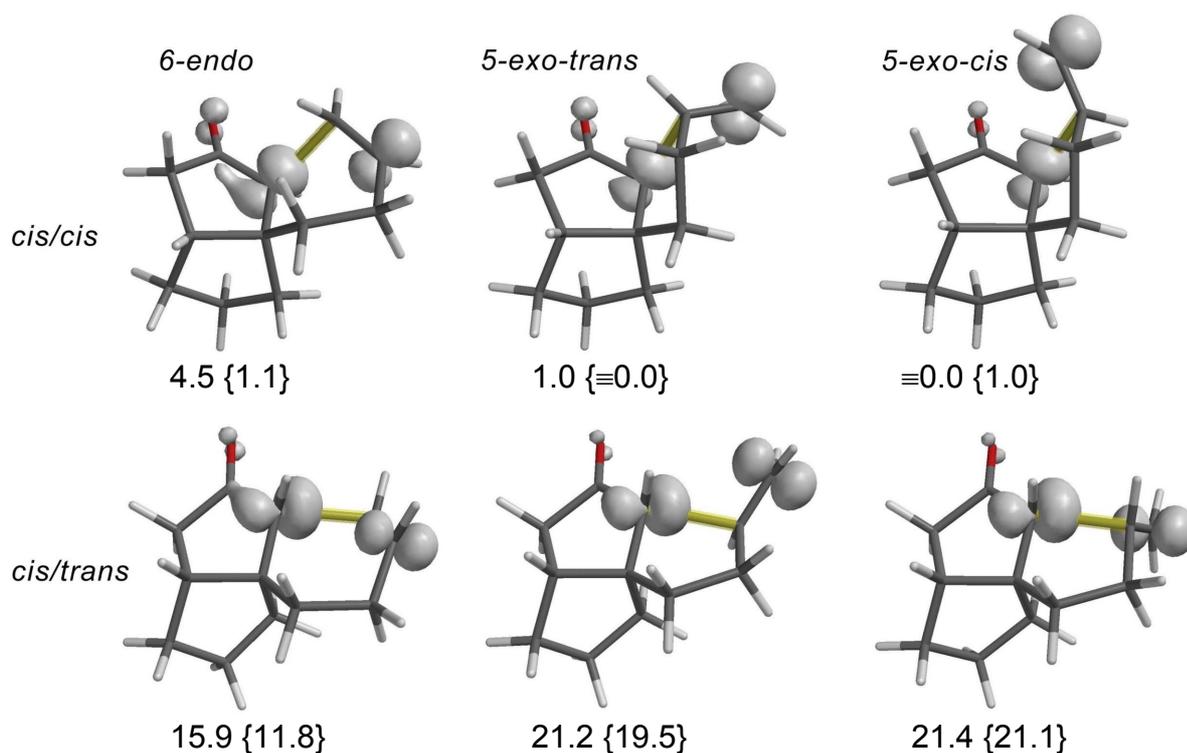


Abbildung 121: B3LYP-Übergangszustandsgeometrien und relative Energielagen in kcal/mol
 {relative Energielagen der entsprechenden AM1-Geometrien}
 (grau schattiert: Spindichte gelb schattiert: sich bildende Bindung).

Diese Betrachtung der relativen Übergangszustandsenergien ist vor allem im Falle der 6-*endo* Cyclisierung wichtig, da hier die Betrachtung anhand der relativen Produktstabilitäten versagt. Erstaunlich ist allerdings, dass der energetisch ungünstige *trans*-Angriff über einen sesselähnlichen, während der *cis*-Angriff über einen bootähnlichen Übergangszustand

verläuft. Im Regelfall laufen 6-*endo* Cyclisierungen über einen sesselähnlichen Übergangszustand, da dieser energetisch ca. 2 kcal/mol tiefer als der entsprechende bootähnliche liegt.^[119] Der Grund dafür, dass der *trans*-Übergangszustand energetisch ungünstiger ist, liegt in erster Linie an der restriktiven Geometrie des bereits vorhandenen bicyclischen Systems. Durch den rückwärtigen Angriff des Olefins und des sich dadurch bedingenden sesselähnlichen Übergangszustands, wird der ansonsten nahezu planare Cyclopentenonring stark verzerrt. Im Gegensatz dazu bedingt der bootähnliche Übergangszustand des *cis*-Angriffs nur eine geringe Verzerrung des bereits vorhanden Grundgerüsts. Selektivitätsverstärkend wirken hier vermutlich noch stereoelektronische Einflüsse. Durch den quasi-äquatorialen Angriff der olefinischen Gruppe steht die π -Bindung der Carbonylfunktion und die sich bildende Bindung fast senkrecht aufeinander. Dies unterdrückt eine mögliche stabilisierende Konjugation, was sich beispielsweise an der verringerten Spindichte am Carbonyl-Sauerstoff zeigt (Abbildung 122).

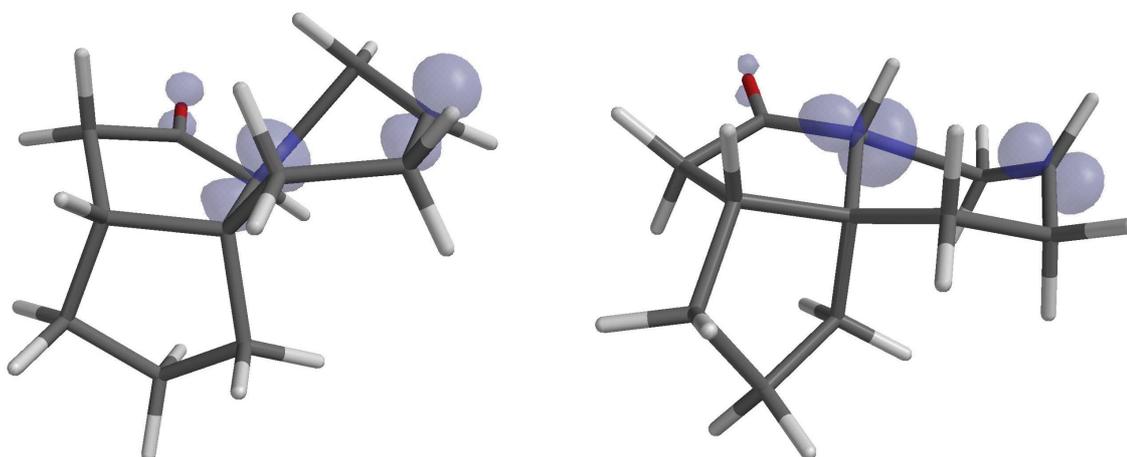


Abbildung 122: 6-*endo cis*- und *trans*-Übergangszustandsgeometrie (B3LYP)

Spindichte: transparent hellblau schattiert.

Diesen Unterschied in der Carbonyl-Sauerstoff Spindichte findet man aus genannten Gründen bei allen Vergleichen zwischen *trans*- und *cis*-Übergangszuständen (vgl. Abbildung 121 und folgende Kapitel).

5.2.6.2 PET-Reaktionen des 3-(3-Butinyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylethers (**75**) (3-Butinylcycloheptenon-System)

Die präparative Umsetzung des butinylsubstituierten Trimethylsilylethers **75a** unter PET-oxidativen Bedingungen wurde unter Berücksichtigung der Ergebnisse des Butenylanalogons (vgl. Kapitel 5.2.6.1) und einigen analytischen Testbestrahlungen mit DCA als Sensibilisator durchgeführt. Nach Aufarbeitung per präparativer Normalphasen-HPLC ließen sich insgesamt drei Produkte isolieren (Abbildung 123).

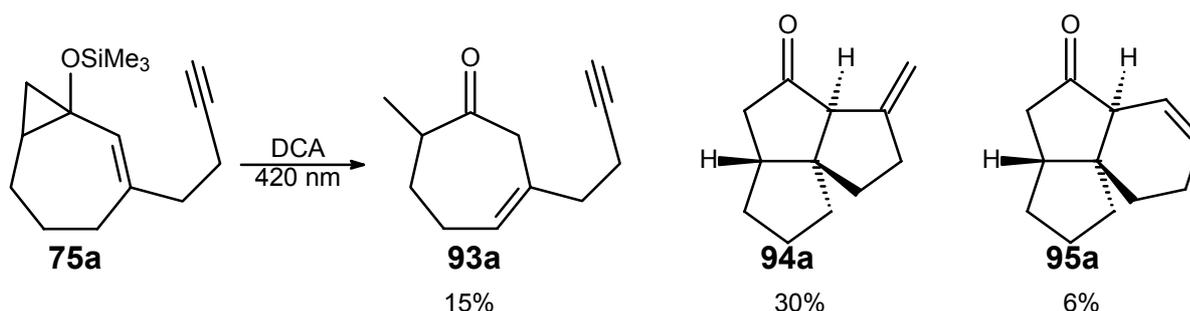


Abbildung 123: Produkte der PET-Reaktion des Butinylsubstituierten Trimethylsilylethers **75a**.

Wie auch schon bei der Umsetzung der analogen butenylsubstituierten Verbindung tritt auch hier wieder das Produkt der transannularen H-Abstraktion **93a** auf, welches bei Bestrahlungen über den vollständigen Umsatz hinaus, abgebaut wird (Abbildung 124).

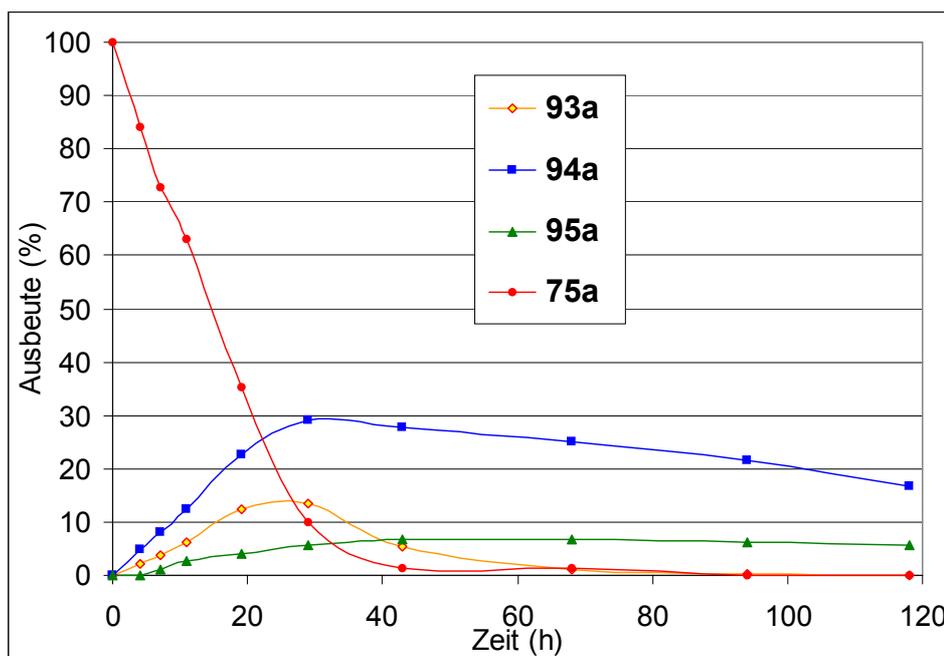


Abbildung 124: Ausbeuten-Zeitprofil der PET-Reaktion von **75a**.

Allerdings werden in diesem Fall neben dem nicht cyclisierten Produkt **93a** auch die Cyclisierungsprodukte **94a** und **95a**, wenn auch langsamer, oxidativ abgebaut. Dies ist vermutlich auf die Doppelbindungen in den Cyclisierungsprodukten zurückzuführen, was sich anhand einer Berechnung der entsprechenden HOMO-Energielagen und deren graphischen Darstellung zeigen lässt (Abbildung 125).

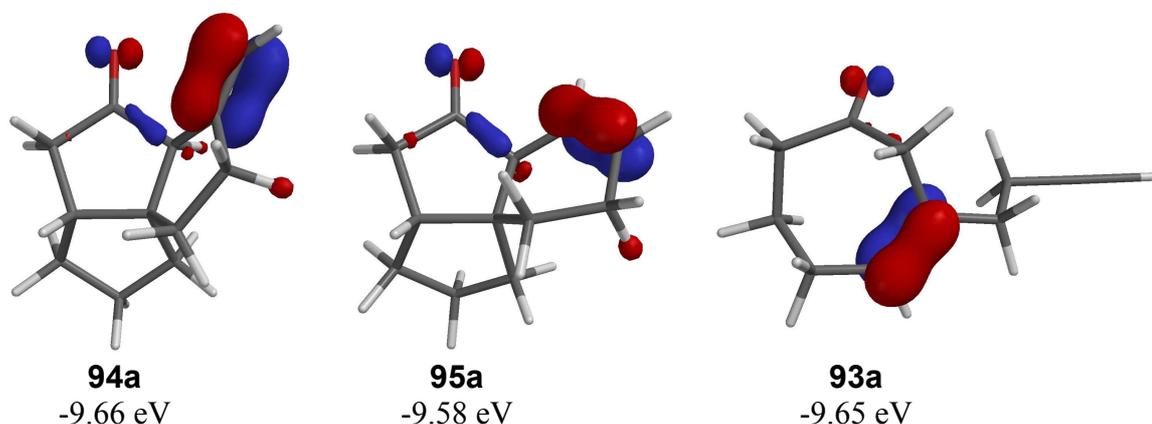


Abbildung 125: HOMOs und deren Energielagen der Bestrahlungsprodukte (AM1).

Bei den HOMOs der Bestrahlungsprodukte handelt es sich überwiegend um die π -Orbitale der Doppelbindungen, welche vergleichbare Energielagen aufweisen, weswegen alle drei Produkte bei Bestrahlung über den vollständigen Umsatz oxidativ abgebaut werden.

Der Anteil an *exo*-Produkt **94a** relativ zum *endo*-Produkt **95a** ist deutlich größer als bei der analogen Butenylverbindung **74a**, aber selbst der Wechsel zu dem starren Alkylsystem ist nicht in der Lage, die *endo*-Cyclisierung vollständig zu unterdrücken. Dies steht zumindest teilweise im Widerspruch zu den von MATTAY und HINTZ gefundenen Ergebnissen, die bei der radikalkationischen Cyclisierungen von substituierten Silylenolethern feststellen konnten, dass die silylgeschützte Alkinverbindung **96** vollständig *exo*-selektiv cyclisiert, während man bei der Umsetzung des Butenylanalogons **97** nur das *endo*-Produkt erhält (Abbildung 126).^[48, 51, 50]

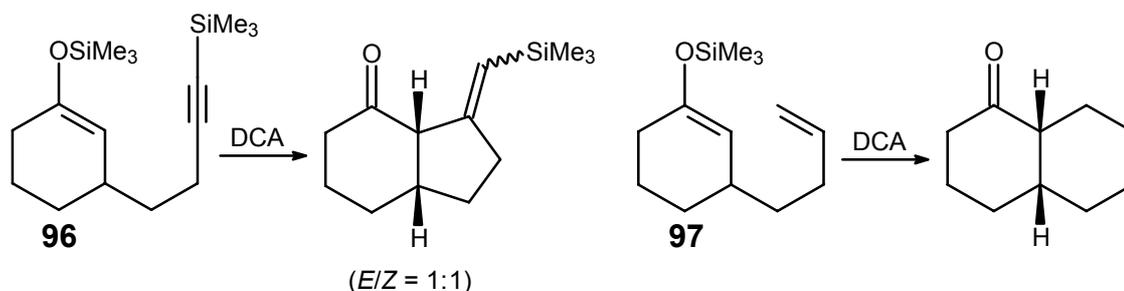


Abbildung 126: Radikalkationische Cyclisierungen nach MATTAY und HINTZ.

Die Autoren führen diesen Selektivitätswechsel vorwiegend auf die lineare Struktur der Alkinkette zurück. Entsprechend der in Abbildung 123 gezeigten Ergebnisse ist jedoch zu vermuten, dass die sterische Abschirmung der Silylschutzgruppe an der Alkinfunktion eine entscheidende Rolle spielt. Darauf wird im weiteren bei der Berechnung der Übergangszustände eingegangen.

Analog zur Kaskadencyclisierung der Butenylverbindung **74a** erfolgt die Ringverknüpfung ausschließlich unter Ausbildung der *cis/cis*-Isomere. Wie auch schon bei den vorherigen Bestrahlungen beobachtet werden konnte (vgl. Kapitel 5.2.5 und 5.2.6.1) ist Betrachtung der relativen Energien der Produkte nur dazu geeignet, besonders unwahrscheinliche Produkte auszuschließen. Weder die qualitative noch die quantitative Produktverteilung lässt sich damit vorhersagen. Dies gilt insbesondere für das (experimentell verifizierte) Verhältnis von Hauptprodukt (5-*exo*) und Nebenprodukt (6-*endo*) (Abbildung 127/Tabelle 10).

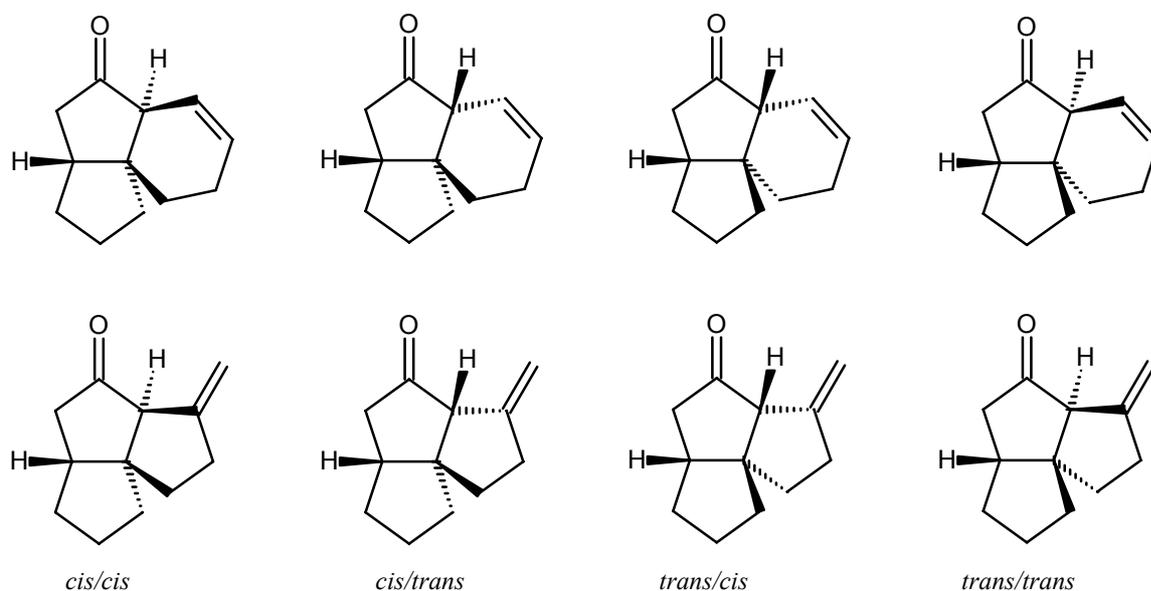


Abbildung 127: Mögliche *exo*- und *endo*-Diastereoisomere (nur ein Enantiomer gezeichnet).

Tabelle 10: Relative Energielagen^{a)} in kcal/mol der in Abbildung 127 gezeigten Isomere

	<i>cis/cis</i>	<i>cis/trans</i>	<i>trans/cis</i>	<i>trans/trans</i>
6- <i>endo</i>	≡0.0	10.1	12.8	56.3
5- <i>exo</i>	7.3	24.5	19.3	76.7

a) Die Energielagen beziehen sich auf das energieärmste Konformer (MMFF), welches zunächst per Monte-Carlo Algorithmus bestimmt wurde.

Bessere, wenn auch noch nicht gute Ergebnisse, erhält man hingegen durch die Betrachtung der relativen Energielagen der radikalischen Intermediate, also der ungesättigten aber cyclisierten Vorläufer der Produkte (Tabelle 11).

Tabelle 11: Relative AM1^{a)} Energielagen in kcal/mol der nicht abgesättigten radikalischen Vorläufer der in Abbildung 120 gezeigten cis/cis und cis/trans Isomere

	cis/cis	cis/trans
6-endo	0.0	8.1
5-exo	0.2	20.1

a) Die Energielagen beziehen sich auf das energieärmste Konformer, welches zunächst per Monte-Carlo Algorithmus bestimmt wurde.

Erst die relativen Energielagen der berechneten Übergangszustände geben die Produktverteilung auch qualitativ richtig wieder (Abbildung 128). Hierbei wurden nur die hinsichtlich der ersten Cyclisierung cis-verknüpften Intermediate (vgl. Kapitel 5.2.5) berechnet.

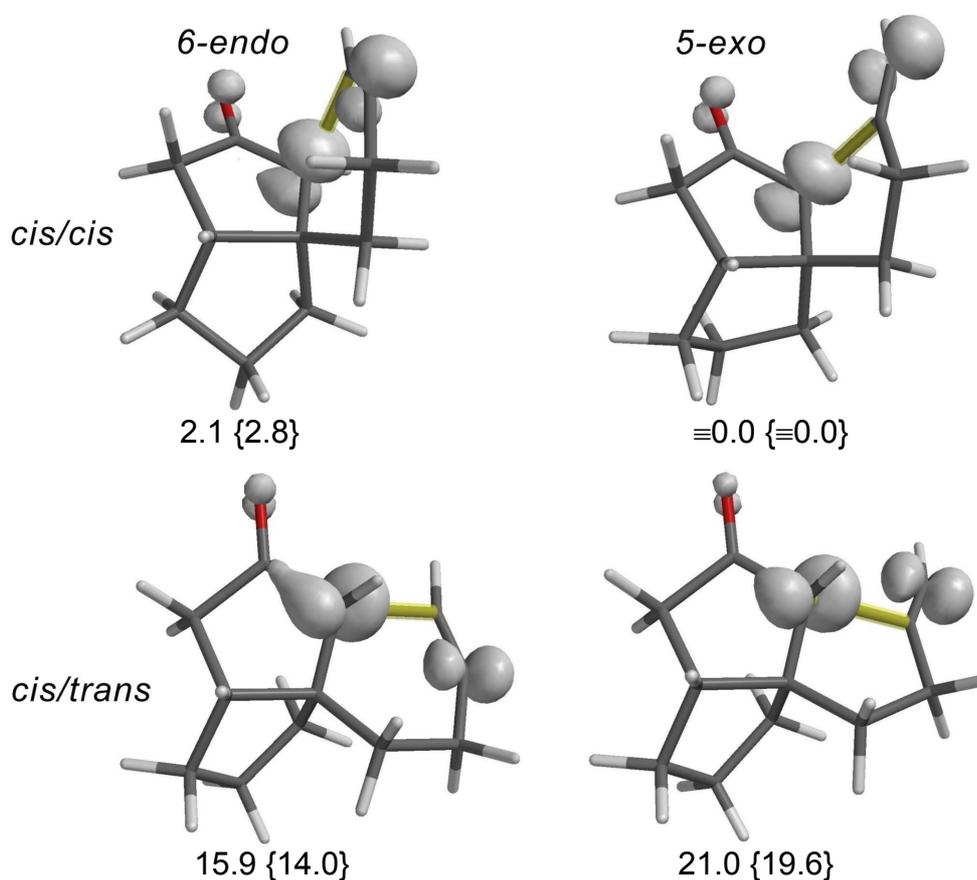


Abbildung 128: B3LYP-Übergangszustandsgeometrien und relative Energielagen in kcal/mol {relative Energielagen der entsprechenden AM1-Geometrien}
(grau schattiert: Spindichte gelb schattiert: sich bildende Bindung).

Sowohl die Berechnungen der Übergangszustände als auch die experimentellen Ergebnisse legen nahe, dass der einfache Wechsel von einem Alken- zu einem Alkin-System nicht geeignet ist, eine Bildung von *endo*-Produkten vollständig zu unterdrücken. Im Gegensatz dazu sind die berechneten AM1-Energieunterschiede für das analoge silylgeschützte Alkinsystem deutlich höher als die des ungeschützten Analogons und liegen zudem in einer Größenordnung in der die AM1-Rechnung das Ausbleiben des *trans*-Produktes richtig vorhersagt (Abbildung 128).

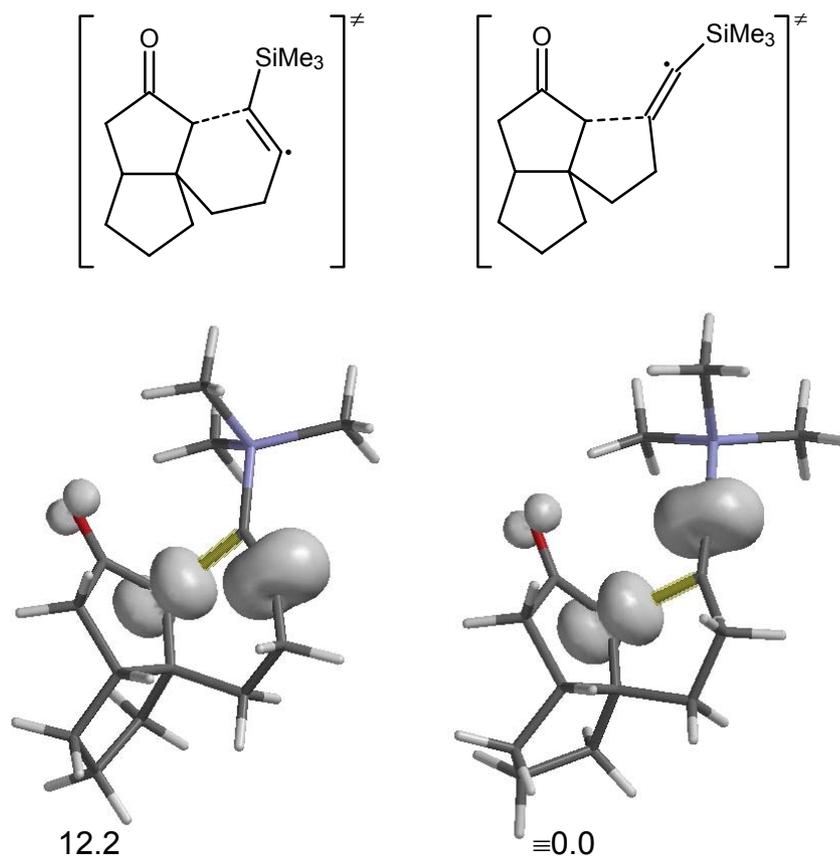


Abbildung 129: AM1-Übergangszustandsgeometrien und relative Energielagen in kcal/mol
(grau schattiert: Spindichte gelb schattiert: sich bildende Bindung).

Wenn auch dieses System experimentell nicht untersucht worden ist, so unterstützt diese Rechnung die These, dass die von HINTZ und MATTAY gefundene Selektivitätsumkehr größtenteils durch die sterische Abschirmung der Silylgruppe verursacht wird.

5.2.6.3 PET-Reaktionen des 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylethers (**76a**) (3-Cyclohexenylmethycycloheptenon-System)

Die PET-induzierte Radikalkaskadencyclisierung des cyclohexenylmethylsubstituierten Cycloheptenonderivates **76a** ist mechanistisch besonders interessant und hinsichtlich Analytik der Produkte anspruchsvoll. Während einer vollständigen Cyclisierung sollten vier neue Stereozentren generiert werden, zusammen mit dem stereogenen Zentrum der Seitenkette, welches im Produkt verbleibt, haben die möglichen *exo*- und *endo*-Produkte somit fünf Stereozentren. Es könnten somit theoretisch jeweils $2^{5-1}=16$ *exo*- und *endo*- also insgesamt 32 verschiedene diastereoisomere Produkte gebildet werden (Abbildung 130).

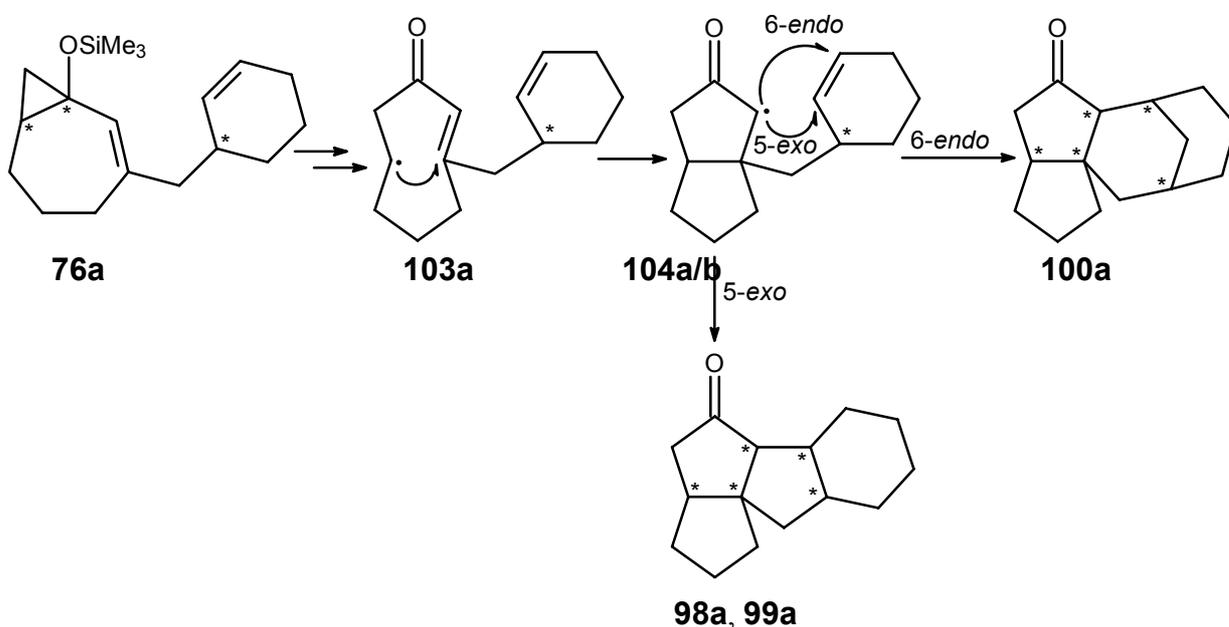


Abbildung 130: Mögliche Cyclisierungsprodukte der PET-Umsetzung von **76**.

Um so erstaunlicher ist es, dass man bei der PET-oxidativen Umsetzung des Trimethylsilyloxyvinylcyclopropans **76a** mit DCA als Sensibilisator nur zwei diastereoisomere Cyclisierungsprodukte **98a** und **99a** im Verhältnis 1:1 erhält, zumal die Ausgangssubstanz **76a** als racemisches 1:1-Diastereoisomerengemisch eingesetzt wird. Zusätzlich fällt das nicht cyclisierte Produkt **101a** als 1:1-Diastereoisomerengemisch an (Abbildung 131).

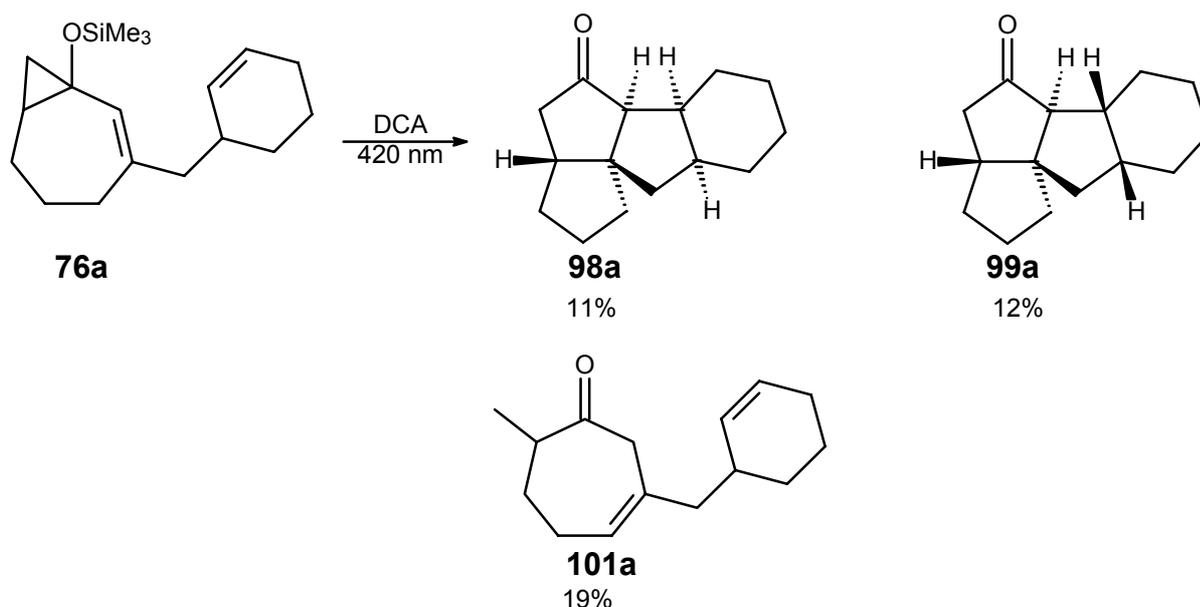


Abbildung 131: Produkte der PET-oxidativen Umsetzung von **76a**.

Die Trennung der Produkte gelingt per präparativer Normalphasen HPLC, wobei sich die beiden Diastereoisomeren von **101a** nicht trennen lassen. Die Cyclisierungsprodukte sind ausschließlich solche, die sich auf eine 5-*exo*-Cyclisierung im zweiten Additionsschritt zurückführen lassen. Alle drei Ringverknüpfungen erfolgen *cis*-selektiv. Die Cyclisierungsprodukte unterscheiden sich nur in der relativen Anordnung der zweiten und dritten Ringverknüpfung; man erhält also die *cis/cis/cisoid/cis*- und die *cis/cis/transoid/cis*-Produkte **98a** und **99a**.

Diese verhältnismäßig hohe Diastereoselektivität lässt sich anhand der jeweiligen Selektivitäten der einzelnen Radikaladditionsschritte erklären. Das Produkt des primären Fragmentierungsschrittes des PET-Prozesses des Vinylcyclopropans **76a** ist zunächst das racemische *endo*-Radikal **103a**. Die anschließende transannulare Radikaladdition unter Bildung des α -Carbonylradikals **104a/b** erfolgt vollständig *cis*-selektiv (vgl. Kapitel 5.2.5), was die Anzahl der möglichen Produkte auf 16 reduziert. Weitergehende Diastereoselektivität zeigt dieser Additionsschritt jedoch nicht, bzw. nur sehr geringe, was zur Folge hat, dass das α -Carbonylradikal **104a/b** als 1:1 Diastereoisomerengemisch anfällt. Jedes der beiden diastereoisomeren Radikale ist somit potentieller Vorläufer von jeweils 8 der möglichen 16 Produkte. Es wird aber nur jeweils eins dieser 8 Produkte gebildet. Die abschließende H-Absättigung ist für die Isomerenverteilung nicht von Belang (Abbildung 132).

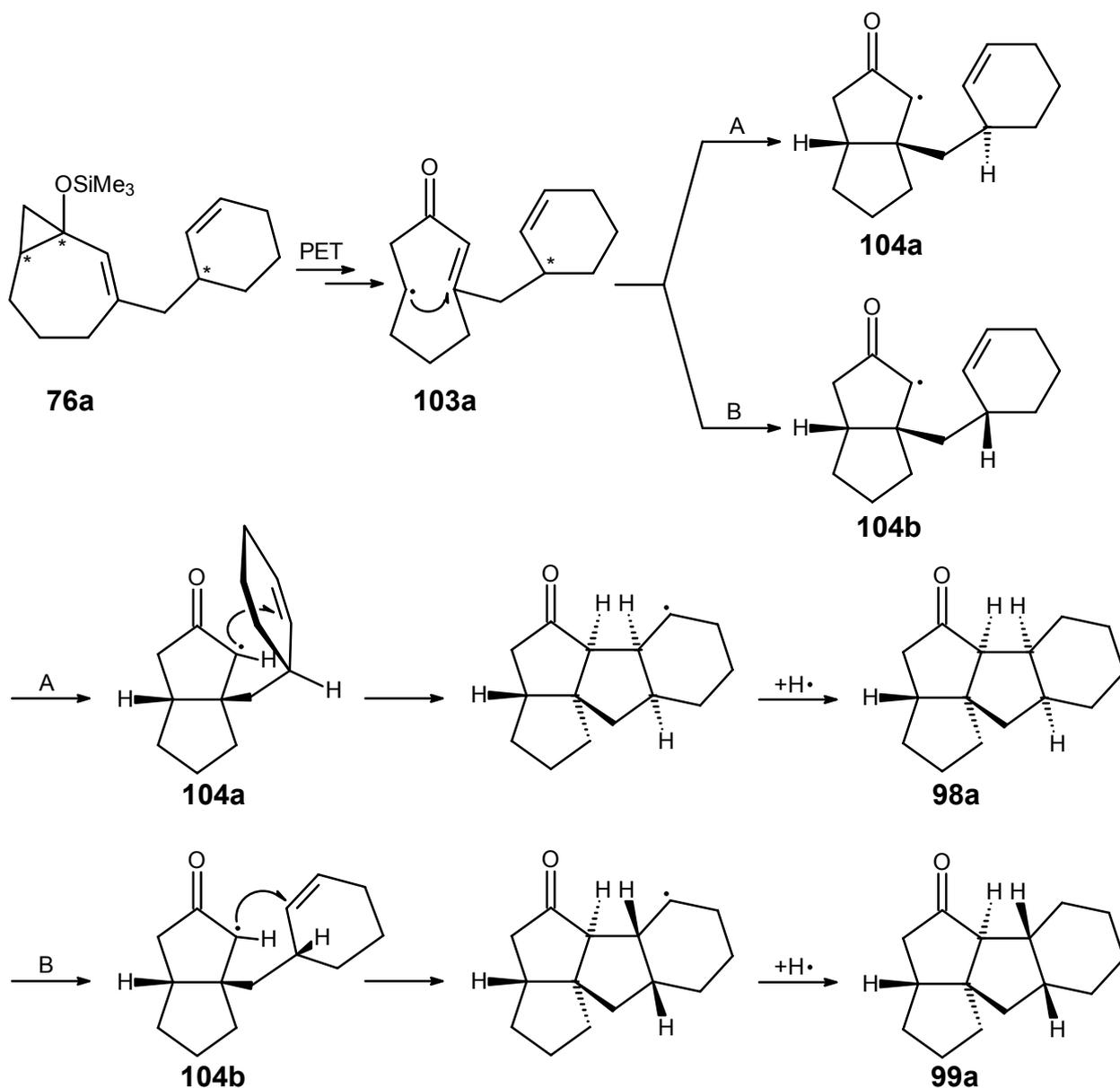


Abbildung 132: Diastereoselektive Cyclisierungskaskade des cyclohexenylmethylsubstituierten Vinylcyclopropan **76a** (jeweils nur ein Enantiomer gezeichnet).

Interessant ist vor allem die hohe Diastereoselektivität des zweiten Additionsschrittes. Wie auch schon bei den Cyclisierungen der weniger komplexen Systemen beobachtet, bietet eine Berechnung der relativen Energielagen der 16 möglichen Produkte bzw. deren nicht abgesättigten radikalischen Vorläufer nur teilweise Aufschluss (Tabelle 12). Einerseits gibt die Rechnung das Ausbleiben der 5-*exo cis/trans* Verbindungen (Tabelle 12: hellgrün unterlegte Zahlenwerte) und eingeschränkt das der 6-*endo* Produkte (Tabelle 12: schraffiert) gut wieder. Andererseits ist der Energieunterschied mancher 6-*endo* Produkte (rot umkreiste Zahlenwerte) nicht so groß, dass deren Bildung *a priori* auszuschließen ist (vgl. Kapitel 5.2.6.2/Tabelle 10: Das Hauptprodukt ist 7.3 kcal/mol ungünstiger als das Nebenprodukt). Die Produktstabilitätsbetrachtung reicht bei diesem System, wie schon bei den zuvor betrachteten

Cyclisierungen nur aus, um energetisch besonders ungünstige Produkte auszuschließen. Das Ausbleiben von zwei der vier energetisch günstigen Cyclisierungsprodukte (Tabelle 12: weiß unterlegte Zahlenwerte) lässt sich damit nicht vorhersagen. Darauf, dass die Berechnungen von Stabilitäten der Produkte und die der radikalischen Intermediate sich widersprechende Aussagen liefern, wird im weiteren noch eingegangen.

Tabelle 12: Relative Energielagen in kcal/mol der möglichen Cyclisierungsprodukte und der nicht abgesättigten Vorläufer.

Diastereoisomer ^{a)}	Vorläufer -radikal	Radikalisches Intermediat (AM1)		Abgesättigtes Produkt (MMFF)	
		5-exo	6-endo ^{a)}	5-exo	6-endo ^{a)}
<i>cis/cis/cisoid/cis</i>	104a	1.5	10.4	5.3	11.3
<i>cis/cis/cisoid/trans</i>	104b	3.9	63.5	0.5	78.4
<i>cis/cis/transoid/cis</i>	104b	≅0.0	8.9	4.2	7.6
<i>cis/cis/transoid/trans</i>	104a	3.9	62.8	≅0.0	76.1
<i>cis/trans/cisoid/cis</i>	104b	20.2	21.8	24.1	24.3
<i>cis/trans/cisoid/trans</i>	104a	32.0	89.3	36.2	103.0
<i>cis/trans/transoid/cis</i>	104a	17.9	6.6	18.2	20.0
<i>cis/trans/transoid/trans</i>	104b	24.1	37.7	21.7	61.2

^{a)}Die Verwendung der *cis/trans*- bzw. der *cisoid/transoid*-Nomenklatur ist im Falle der 6-endo Cyclisierungsprodukte aufgrund der Überbrückung problematisch wenn auch zulässig.^[120] Sie wurde hier vor allem aus Vergleichbarkeits- und Vereinfachungsgründen verwandt (Abbildung 133).

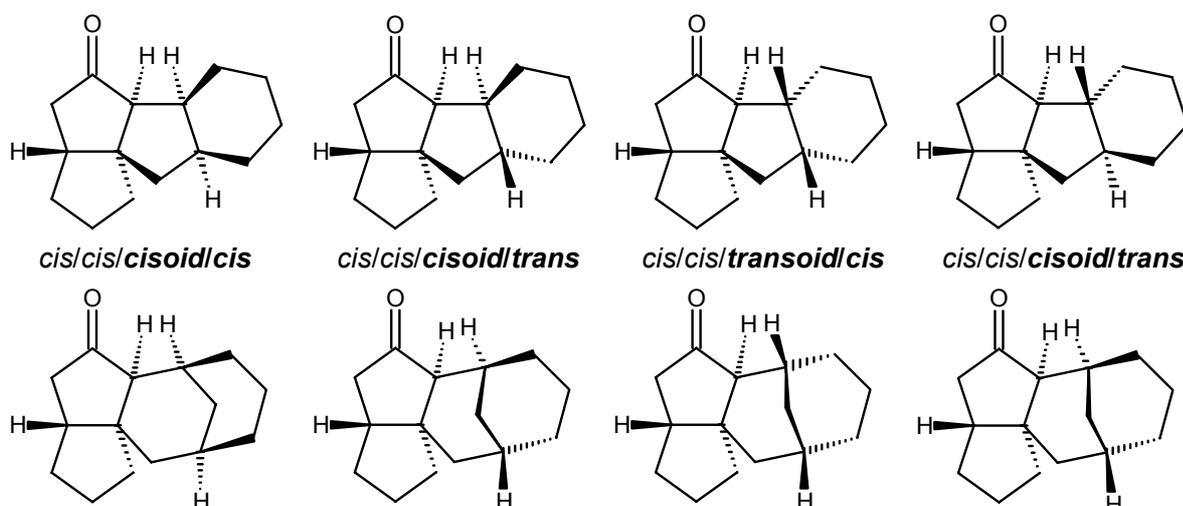


Abbildung 133: Exemplarische 5-exo-Diastereoisomere und deren 6-endo-Analoga.

Die relativen Energielagen der berechneten Übergangszustände hingegen sagen die gefundenen Produkte gut voraus. Dies gilt sowohl für die Ergebnisse der AM1- als auch für die B3LYP-Rechnung (Tabelle 13).

Tabelle 13: Relative Energielagen der Übergangszustände

Diastereoisomer	Vorläufer- Radikal	AM1		B3LYP	
		5-exo	6-endo	5-exo	6-endo
<i>cis/cis/cisoid/cis</i> ^{a)}	104a	≡0.0	10.2	≡0.0	13.3
<i>cis/cis/transoid/trans</i>	104a	8.7	50.7	10.1	51.3
<i>cis/trans/transoid/cis</i>	104a	17.6	17.6	20.2	25.4
<i>cis/trans/cisoid/trans</i>	104a	41.3	78.2	37.7	73.2
<i>cis/cis/transoid/cis</i> ^{a)}	104b	≡0.0	8.3	≡0.0	9.8
<i>cis/cis/cisoid/trans</i>	104b	10.8	53.6	9.0	50.5
<i>cis/trans/cisoid/cis</i>	104b	25.8	26.2	26.2	30.0
<i>cis/trans/transoid/trans</i>	104b	31.2	38.9	30.8	66.6

a) Die relativen Energielagen wurden immer innerhalb eine Gruppe von Produkten mit gleichen diastereoisomeren Radikalvorläufern berechnet. Der Übergangszustand des *cis/cis/cisoid/cis*-Isomers liegt 0.3 (B3LYP) kcal/mol unter [AM1: 1.2 kcal/mol über] dem des *cis/cis/transoid/cis*-Isomers, was allerdings unerheblich ist (s.u.).

Die bei den vorherigen Berechnungen gefundenen Unzulänglichkeiten hinsichtlich der Vorhersage der Produktverteilung, vor allem der Abschätzung der relativen Verteilung von *exo*- und *endo*-Produkten, lässt sich in diesem Fall weder falsi- noch verifizieren. Die relativen Energielage der Übergangszustände der beiden gefundenen Produkte ist unerheblich, da sie aus unterschiedlichen diastereoisomeren Vorläufern hervorgehen (vgl. Abbildung 132). Da von den beiden möglichen radikalischen Vorläufern **104a** und **104b** jeweils nur ein Produkt gefunden bzw. isoliert werden konnte, muss die Rechnung, um im Einvernehmen mit dem Experiment zu stehen, nur zwei Forderungen erfüllen. Das gefundene Produkt muss über den energetisch günstigsten Übergangszustand gebildet werden, und der Energieunterschied zum nächst möglichen Produkt muss hinreichend groß sein.

Fraglich ist, warum die Bildung des *cis/cis/transoid/trans* und des *cis/cis/cisoid/trans* Diastereoisomers energetisch derart ungünstig ist, obwohl die entsprechenden Produkte ausgesprochen stabil sind. Die Ursache liegt in der restriktiven Geometrie des Cyclohexenyl-

systems, was sich sehr gut am Vergleich der Übergangszustands- mit den Produktgeometrien zeigen lässt. Die nicht beobachteten Produkte unterscheiden sich von den beobachteten in der *trans* 5,6-Ringverknüpfung. Diese bedingt bei den Produkten einerseits eine energetisch ungünstige leichte Verzerrung des Fünfrings, andererseits induziert sie eine energetisch günstige Sesselkonformation im Sechsring, was den ersteren Nachteil überkompensiert. Im Übergangszustand ist dies aufgrund der noch partiell sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome nicht möglich (Abbildung 134).

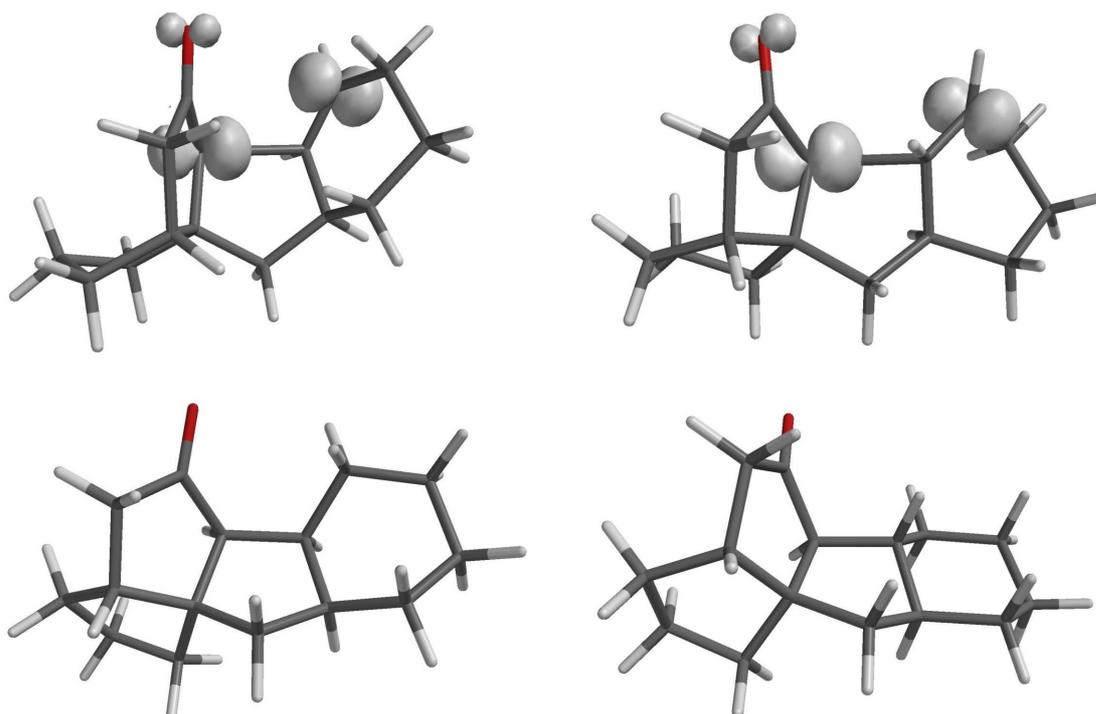


Abbildung 134: Übergangszustands- (oben) und Produktgeometrien (unten) der *cis/cis/cisoid/cis-* und *cis/cis/transoid/trans-Diastereoisomere*.

Ähnliches gilt in abgeschwächter Form für die nicht abgesättigten radikalischen Intermediate aufgrund der Radikalstelle im Sechsring (vgl. Anmerkungen zu Tabelle 12).

Neben dieser Betrachtung der Übergangszustands- und Produktgeometrien lässt sich bereits beim Vergleich der Übergangszustände erkennen, dass die restriktive Geometrie des Cyclohexenylsystems die Bildung der *trans*-Produkte verhindert. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich der Eintrittswinkel des α -Carbonylradikals auf das Doppelbindungssystem. Während im Falle der *cis*-Verknüpfung die Winkel mit 110.8° (*cis/cis/cisoid/cis*-Isomer) und 107.2° (*cis/cis/transoid/cis*) nahe am optimalen Wert (109.5°)^[92] liegen, weichen die *trans*-Verbindungen mit 122.1° (*cis/cis/transoid/trans*) bzw. 125.2° (*cis/cis/cisoid/trans*) deutlich davon ab (Abbildung 134).

5.2.6.4 PET-Reaktionen des 3-(3-Butenyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylethers (**74b**) (3-Butenylcyclooctenon-System)

Der butenylsubstituierte Trimethylsilylether **74b** wurde mit DCA als Sensibilisator unter PET-oxidativen Bedingungen präparativ umgesetzt, wobei die isomeren Produkte **86b**, **87b**, **88b** per Normalphasen-HPLC und präparativer Gaschromatographie voneinander getrennt wurden (Abbildung 135).

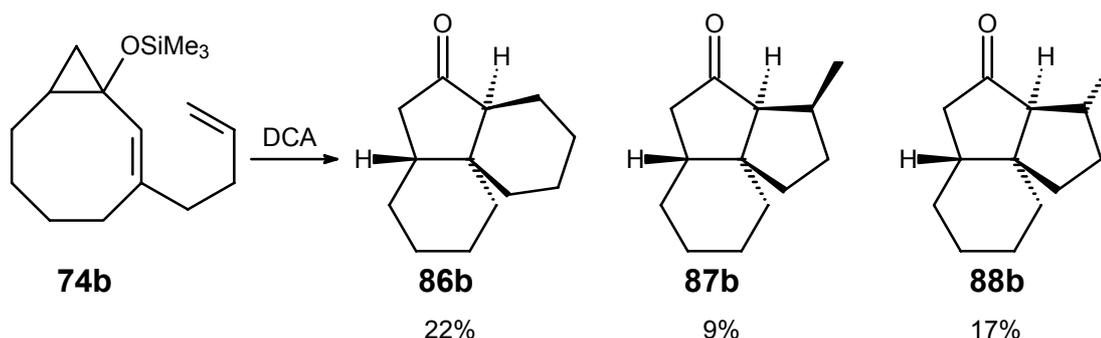


Abbildung 135: Produkte der PET-Reaktion des Trimethylsilylethers **74b**.

Wie auch schon bei der Betrachtung der analogen Siebenringverbindung ist mit Hilfe der berechneten relativen Energielagen der Produkte bzw. deren radikalischen Vorläufer die Produktzusammensetzung nicht erklärbar. Vor allem das Ausbleiben des 6-endo *cis/trans* Produktes im Verhältnis zu den 5-*exo* Produkten lässt sich nicht vorhersagen (Tabelle 14).

Tabelle 14: Relative Energielagen^{a)} in kcal/mol der möglichen^{b)} Produkte (MMFF) und deren nicht abgesättigten radikalischen Vorläufer der PET-Umsetzung von **74b**.

	Produkt (MMFF)		Radikalische Intermediate (AM 1)	
	<i>cis/cis</i>	<i>cis/trans</i>	<i>cis/cis</i>	<i>cis/trans</i>
6- <i>endo</i>	0.0	3.1	0.0	6.5
5- <i>exo-cis</i>	7.8	23.8	7.4	27.1
5- <i>exo-trans</i>	6.6	22.6	6.2	22.2

a) Energielagen jeweils des energieärmsten Konformers (Monte-Carlo)

b) Auf die Betrachtung der *trans*-Produkte des ersten Cyclisierungsschrittes (*trans/cis*; *trans/trans*) wurde aufgrund der in Kapitel 5.2.5 genannten Gründe verzichtet.

Im Gegensatz dazu führt, wie auch schon bei den zuvor diskutierten Reaktionen, eine Berechnung der Übergangszustandsgeometrien und deren relativen Energielagen zu deutlich besseren Ergebnissen. Sowohl die B3LYP- als auch die AM1-Rechnungen geben qualitativ die gefundenen Produkte gut wieder. Die Übergangszustände der gefundenen Produkte

weisen vergleichbare Energielagen auf, während der Energieunterschied zu den experimentell nicht gefundenen Produkten deutlicher ausfällt. Was die Rechnung nicht bieten kann ist die Vorhersage der relativen Produktzusammensetzung (Abbildung 136).

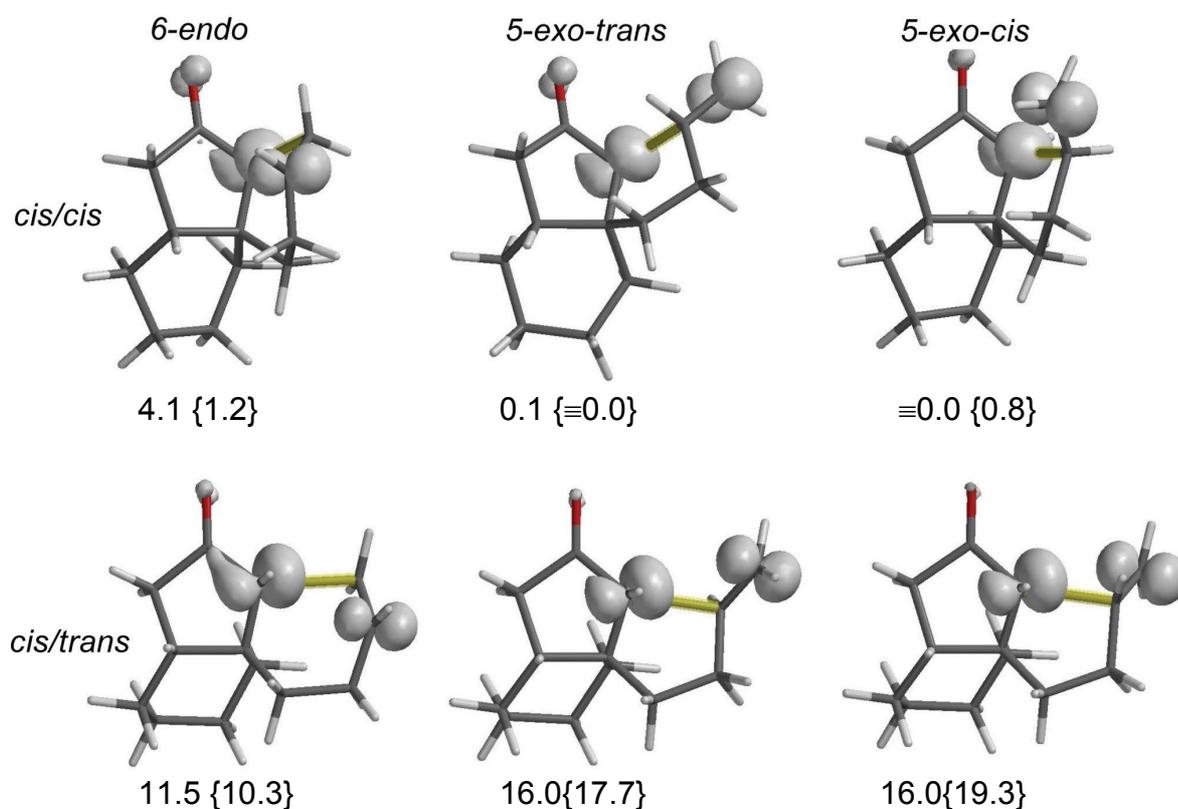


Abbildung 136: B3LYP-Übergangszustandsgeometrien und relative Energielagen in kcal/mol
 {relative Energielagen der entsprechenden AM1-Geometrien}
 (grau schattiert: Spindichte gelb schattiert: sich bildende Bindung).

Im Gegensatz zur Umsetzung der analogen Siebenringverbindung (vgl. Kapitel 5.2.6.1) tritt bei dieser Umsetzung kein nicht cyclisiertes Produkt einer transannularen Wasserstoffabstraktion auf. Dies kann vielfältige Gründe haben. Einerseits ist es möglich, dass die Radikaladdition (Abbildung 137: Weg B) im Achtringsystem durch die Butenylsubstitution weniger stark verlangsamt wird, so dass die *endo- exo*-Umlagerung (Weg A) nicht mit dieser konkurrieren kann. Andererseits ist denkbar, dass die transannulare H-Abstraktion durch die Achtringstruktur behindert wird (Weg C). In diesem Fall müsste allerdings das Absättigungsprodukt des *exo*-Radikals **91b** zu finden sein (Abbildung 137).

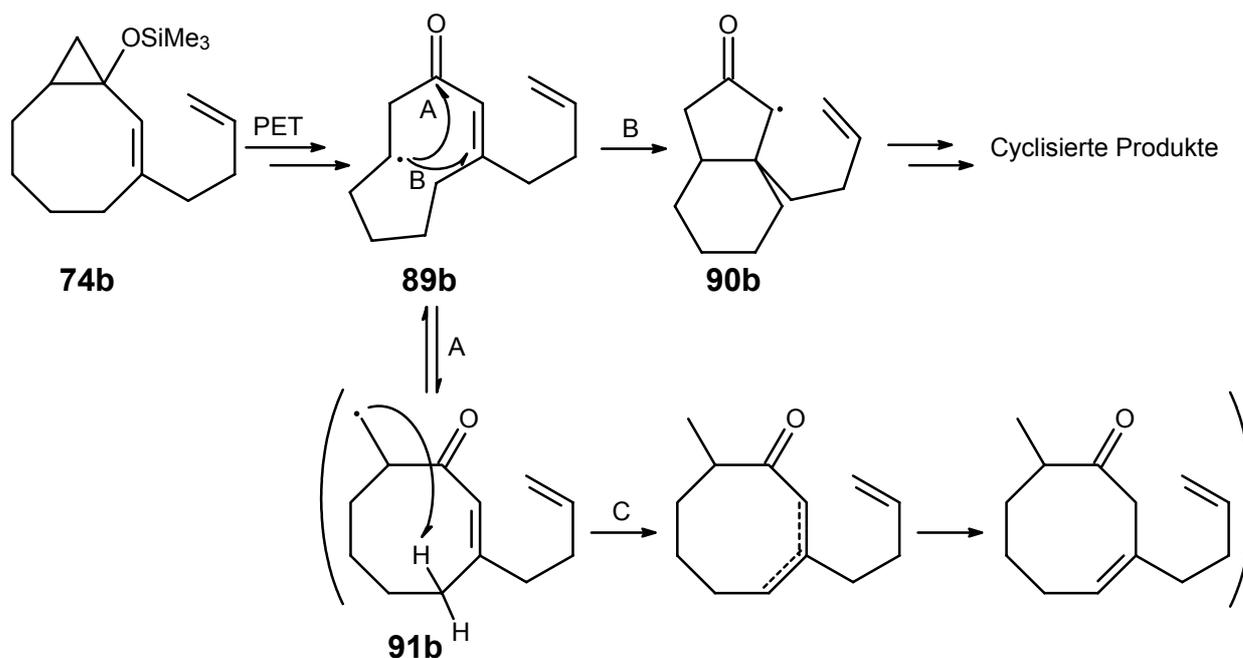


Abbildung 137: Mögliche Reaktionswege bei der PET-Umsetzung des Silylethers **74b**.

Weiterhin könnte das Ausbleiben des nicht cyclisierten Produktes dadurch verursacht werden, dass die Achtringstruktur im Vergleich zum Siebenring die *endo-exo*-Umlagerung (Weg A) verlangsamt. Dies ist allerdings unwahrscheinlich, da ein Großteil der bei der 1,2-Wanderung aufzubringenden Aktivierungsenergie vermutlich aus der Spannungsenergie der intermediären Dreiringstruktur herrührt, in der sich die Systeme nicht unterscheiden. Schließlich ist möglich, dass aufgrund der Ringgröße das Gleichgewicht zwischen *endo*- und *exo*-Radikal, dass durch das Wechselspiel von Radikalstabilität und Ringspannung beeinflusst wird, weit auf die Seite des *endo*-Radikals verschoben wird. Nach dem Curtin-Hammet-Prinzip ist zwar die Produktzusammensetzung zunächst unabhängig von der Lage eines vorgelagerten, sich schnell einstellenden Gleichgewichtes. Andererseits setzt sich die für die Produktzusammensetzung entscheidende Größe $\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_C^\ddagger + \Delta G_r - \Delta G_B^\ddagger$ aus den Reaktivitäten der jeweiligen Radikale **89** (ΔG_B^\ddagger) und **91** (ΔG_C^\ddagger) und der Lage des Gleichgewichtes (ΔG_r) zusammen. Beim Vergleich zweier Systeme mit ähnlichen Reaktivitäten ist somit doch die Lage des Gleichgewichtes, also die relative Stabilität der Grund für den Selektivitätsunterschied (in diesem Fall das Auftreten bzw. Ausbleiben der nicht cyclisierten Produkte) (Abbildung 138).

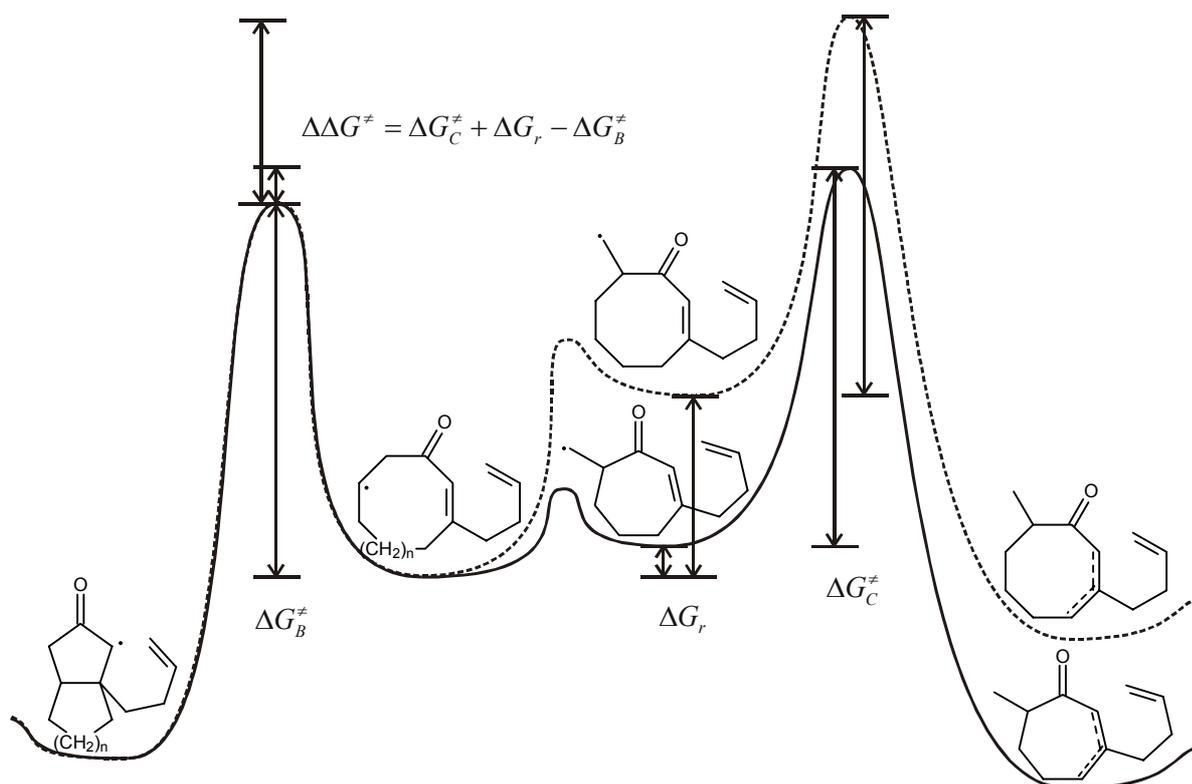


Abbildung 138: Einfluss der Veränderung eines vorgelagerten Gleichgewichtes auf die Produktverteilung bei sonst gleichen Rahmenparametern.

Etwas Vergleichbares konnte bereits in früheren Arbeiten^[57, 137] bei der PET-oxidativen Ringöffnung der analogen unsubstituierten gesättigten Systeme beobachtet werden. Während bei der oxidativen Ringöffnung des Cycloheptanonabkömmlings **20a** das entsprechende *exo*-Produkt als Hauptprodukt entsteht, führt die entsprechende Umsetzung der Achtringverbindung **20b** neben einigen untergeordneten Nebenprodukten ausschließlich zum *endo*-Produkt (Abbildung 139).

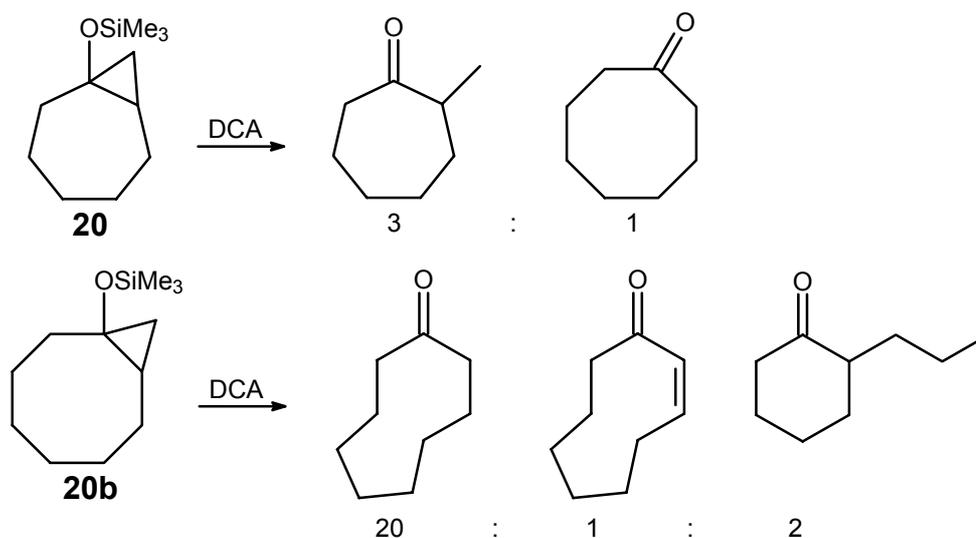


Abbildung 139: PET-oxidative Ringöffnungsreaktionen der gesättigten Silylether **20a/b**.

5.2.6.5 PET-Reaktionen des 3-(3-Butinyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylethers (**75b**) (3-Butinylcyclooctenon-System)

Wie auch schon bei der PET-Cyclisierung der analogen Butenylverbindung beobachtet werden konnte, führt die Umsetzung der Butinylverbindung **75b** mit DCA als Sensibilisator ausschließlich zur Bildung vollständig cyclisierter Produkte. Entsprechende nicht cyclisierte Produkte transannularer Wasserstoffabstraktionen, wie bei den Siebenringverbindungen (vgl. Kapitel 5.2.6.2) lassen sich nicht nachweisen (Abbildung 140).

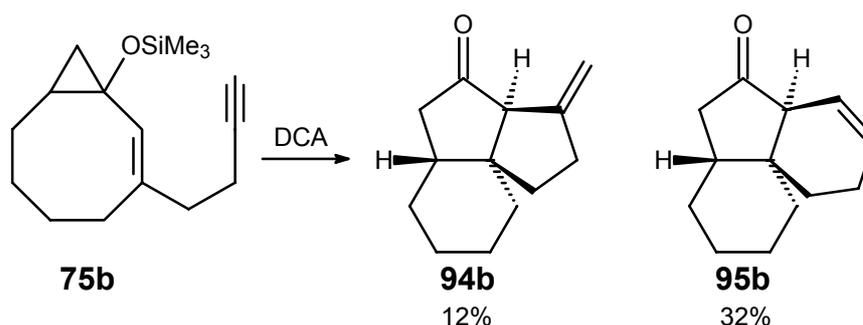


Abbildung 140: Produkte der PET-Reaktion des Trimethylsilylethers **75b**.

Das Ausbleiben jeglicher *cis/trans*-Produkte wird sowohl durch die Übergangszustandsberechnungen als auch durch die Energielagen der radikalischen Intermediate richtig wiedergegeben (Tabelle 15/Abbildung 141).

Tabelle 15: Relative Energielagen^{a)} in kcal/mol der möglichen^{b)} Produkte (MMFF) und deren nicht abgesättigten radikalischen Vorläufer der PET-Umsetzung von **75b**.

	Produkte (MMFF)		radikalische Intermediate (AM1)	
	<i>cis/cis</i>	<i>cis/trans</i>	<i>cis/cis</i>	<i>cis/trans</i>
6-endo	0.0	9.9	0.0	7.0
5-exo	7.0	24.1	0.9	18.3

a) Energielagen jeweils des energieärmsten Konformers (Monte-Carlo)

b) Auf die Betrachtung der *trans*-Produkte des ersten Cyclisierungsschrittes (*trans/cis*; *trans/trans*) wurde aufgrund der in Kapitel 5.2.5 genannten Gründe verzichtet.

Der Umstand, dass die einfachen Berechnungen der radikalischen Intermediate im Gegensatz zu den Betrachtungen bei den Butenyl- (Kapitel 5.2.6.1/5.2.6.4) und Cyclohexenylmethyl- (Kapitel 5.2.6.3/5.2.6.6) nicht versagen, ist vermutlich auf die einfachere Geometrie der Alkinkette zurückzuführen.

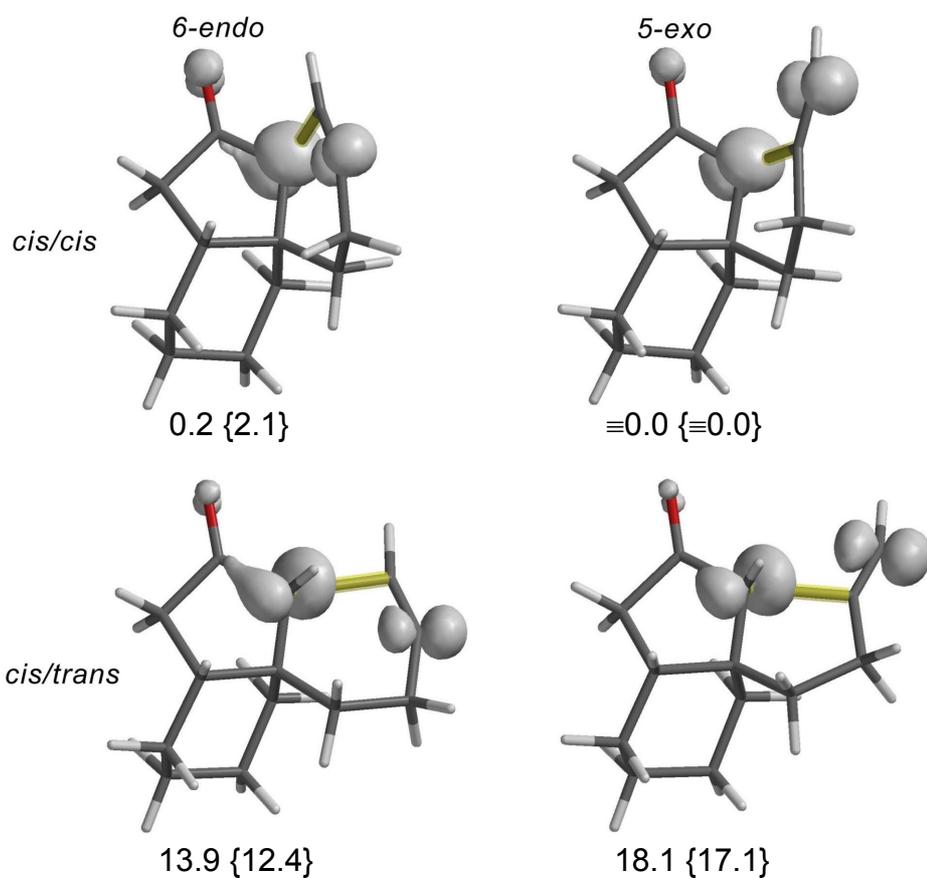


Abbildung 141: B3LYP- Übergangszustandsgeometrien und relative Energielagen in kcal/mol
{relative Energielagen der entsprechenden AM1-Geometrien}
(grau schattiert: Spindichte gelb schattiert: sich bildende Bindung).

5.2.6.6 PET-Reaktionen des 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylethers (**76b**) (3-Cyclohexenylmethylcyclooctenon-System)

Die PET-oxidative Umsetzung des Silylethers **76b** mit DCA als Sensibilisator zeigt die schon bei der Umsetzung der analogen Siebenringverbindung **76a** gefundene hohe Diastereoselektivität (vgl. Kapitel 5.2.6.3 (Abbildung 142)).

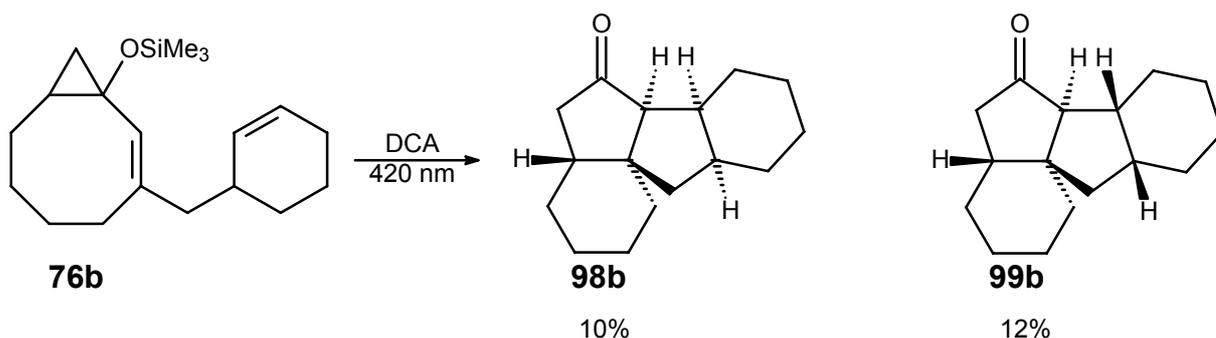


Abbildung 142: PET-oxidative Cyclisierung des Silylethers **76b**.

Die hohe Diastereoselektivität und die Bildung von genau zwei Produkten, die fast im 1:1 Verhältnis anfallen, ist, wie bereits in Kapitel 5.2.6.3 ausführlich diskutiert wurde, auf die unterschiedlichen Diastereoselektivitäten des ersten und zweiten Additionsschrittes zurückzuführen. Der erste Additionsschritt ist *cis*-selektiv und führt aufgrund der nur geringen weiteren Diastereoselektivität zu einem 1:1 (genauer: 10:12) Gemisch der beiden diastereoisomeren Vorläuferradikale **105a/b**, die im weiteren Cyclisierungsschritt und anschließender Absättigung jeweils hoch diastereo- und regioselektiv zu einem der beiden Produkte **98b** und **99b** weiterreagieren (Abbildung 143).

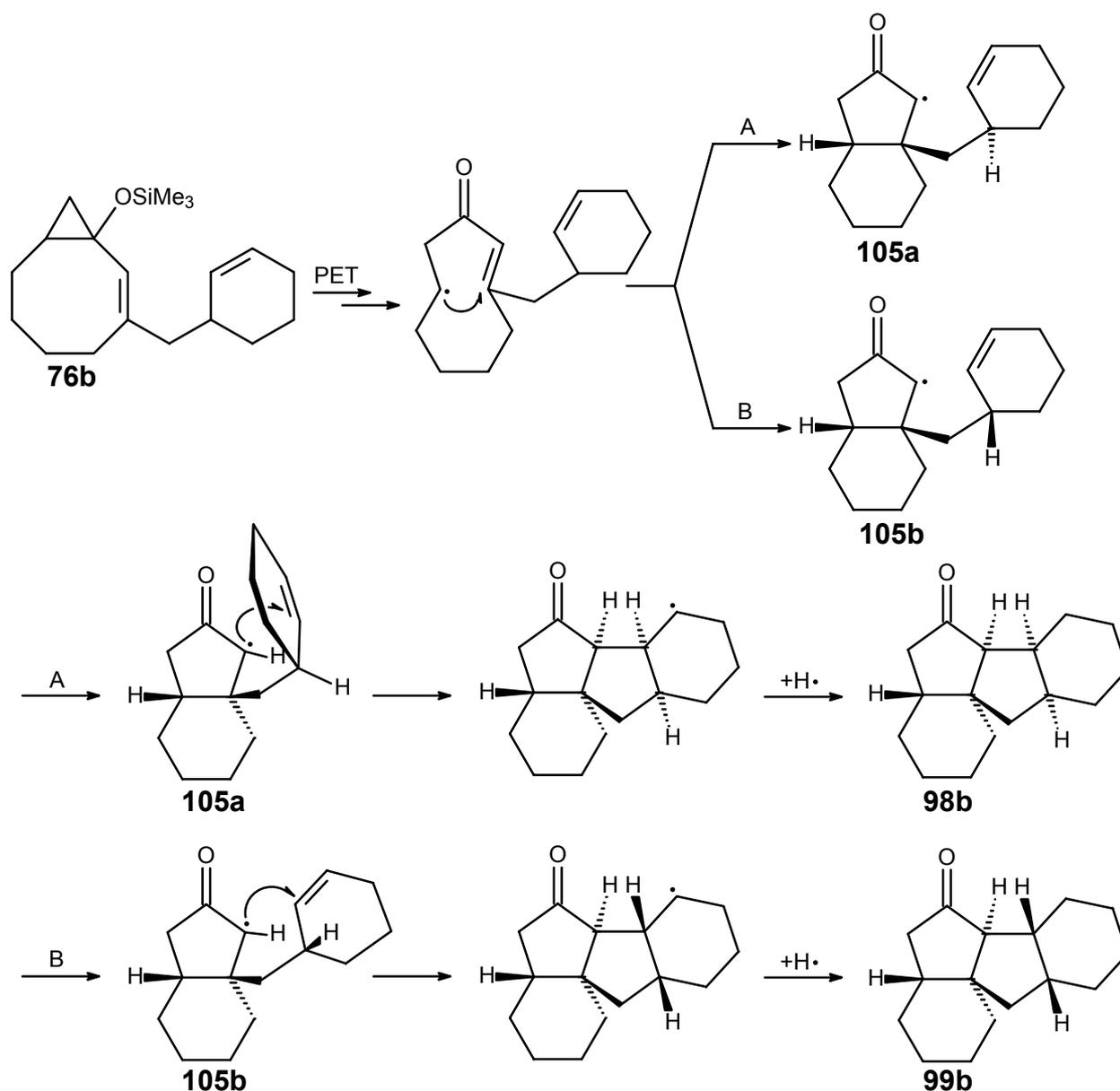


Abbildung 143: Diastereoselektive Cyclisierungskaskade des cyclohexenylmethyl-substituierten Vinylcyclopropan **76b** (jeweils nur ein Enantiomer gezeichnet).

Vorhersagen lässt sich die hohe Selektivität des zweiten Additionsschrittes anhand einer Berechnung der jeweiligen Übergangszustände, wobei diese nur auf AM1-Niveau durchgeführt wurden. Auf die B3LYP-Übergangszustände wurde aufgrund des hohen Rechenaufwandes bei diesem System verzichtet.

Die weniger aufwendigen Berechnungen der Produkte bzw. der radikalischen Intermediate geben zwar Anhaltspunkte für besonders gespannte und somit unwahrscheinliche Produkte, versagen aber vor allem bei der Vorhersage des Ausbleibens der an sich sehr stabilen 5-*exo cis/cis/transoid/trans* und *cis/cis/cisoid/trans* Produkte (Tabelle 16: rot umkreist).

Tabelle 16: Relative Energielagen in kcal/mol der möglichen Cyclisierungsprodukte, deren nicht abgesättigten Vorläufern und der entsprechenden Übergangszustände.

Diastereoisomer	Vorläufer- radikal	Radikalisches Intermediat (AM1)		Abgesättigtes Produkt (MMFF)		Übergangs- zustand (AM1) ^{a)}	
		5-exo	6-endo	5-exo	6-endo	5-exo	6-endo
<i>cis/cis/cisoid/cis</i>	105a	2.0	10.6	4.7	14.6	≡ 0.0	8.2
<i>cis/cis/transoid/trans</i>	105a	3.6	62.0	≡ 0.0	75.5	7.5	48.1
<i>cis/trans/transoid/cis</i>	105a	15.6	5.1	17.7	21.1	15.0	17.0
<i>cis/trans/cisoid/trans</i>	105a	30.7	89.1	35.0	104.9	39.2	76.4
<i>cis/cis/transoid/cis</i>	105b	≡ 0.0	7.1	0.2	14.8	≡ 0.0	7.4
<i>cis/cis/cisoid/trans</i>	105b	4.8	63.0	6.5	79.6	11.3	53.3
<i>cis/trans/cisoid/cis</i>	105b	17.8	20.9	25.0	26.4	23.57	25.1
<i>cis/trans/transoid/trans</i>	105b	21.8	36.2	21.5	62.4	29.4	37.7

a) Die relativen Energielagen wurden bei der Berechnung der Übergangszustände innerhalb eine Gruppe von Produkten mit gleichen diastereoisomeren Radikalvorläufern berechnet. Der Übergangszustand des *cis/cis/cisoid/cis*-Isomers liegt 2.0 kcal/mol über dem des *cis/cis/transoid/cis*-Isomers, was allerdings unerheblich ist.

5.2.6.7 PET-Reaktionen des 4-(2-Propenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylethers (**77a/b**) (4-Propenylcycloheptenon-System)

Bei der PET-induzierten radikalischen Cyclisierung des 4-(2-Propenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylethers (**77a/b**) ließ sich das 4-Allylhexahydro-2(1*H*)pentalenon (**102**) als Hauptprodukt in 40%iger Ausbeute per Säulenchromatographie isolieren (Abbildung 144).

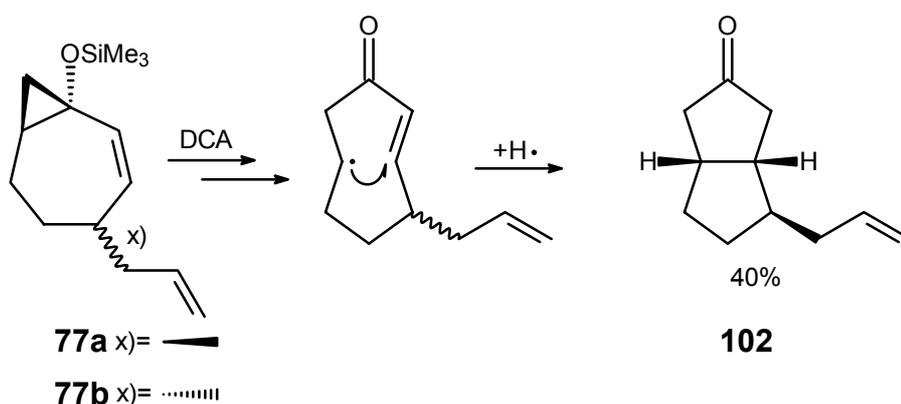


Abbildung 144: PET-Cyclisierung des 4-substituierten Vinylcyclopropan **77**.

Neben Hauptprodukt **102** ließen sich noch 3 weitere Produkte der gleichen Molmasse im GC/MS mit Ausbeuten weniger als 4% (laut GC) nachweisen. Bei der präparativen Umsetzung wurden unterschiedliche Fraktionen der Trennung der beiden Diastereoisomeren **77a** und **77b** in einzelnen Bestrahlungsröhrchen belichtet und der Umsatz per GC verfolgt. Zur präparativen Aufarbeitung wurde der Inhalt der Röhrchen vereint. Interessanterweise zeigten die Ausbeuten an Haupt- und Nebenprodukten zwar eine gewisse statistische Schwankungsbreite, aber keinerlei Abhängigkeit vom eingesetzten Diastereoisomer bzw. Diastereoisomerenverhältnis. Dies spricht wie auch das vorher beobachtete Auftreten der transannularen Abstraktionsprodukte für einen schrittweisen Prozess bei der PET-oxidativen Cyclisierung der Trimethylsiloxyvinylcyclopropane. Was weiterhin bei der Cyclisierung der 4-substituierten Substrate **77a** und **77b** auffällt, ist das Ausbleiben der transannularen H-Abstraktionsprodukte, sowie der Wegfall des zweiten Cyclisierungsschrittes. Das Ausbleiben der zweiten Radikalcyclisierung ist auf die Diastereoselektivität des ersten transannularen Cyclisierungsschrittes zurückzuführen. Dieser erfolgt nicht nur *cis*-selektiv sondern auch unter quasi-äquatorialer Ausrichtung des Allylrestes. Die ungünstige Ausrichtung der olefinischen Seitenkette verhindert eine weitere Cyclisierung des Radikals **106**. Aufgrund der Irreversibilität des transannularen Additionsschrittes kann es im weiteren Verlauf nicht zur Ausbildung des Radikals **107** kommen, das aufgrund der quasi-axialen Ausrichtung des Allylrestes eine für eine Cyclisierung günstigere Stereochemie aufweisen könnte (Abbildung 145).

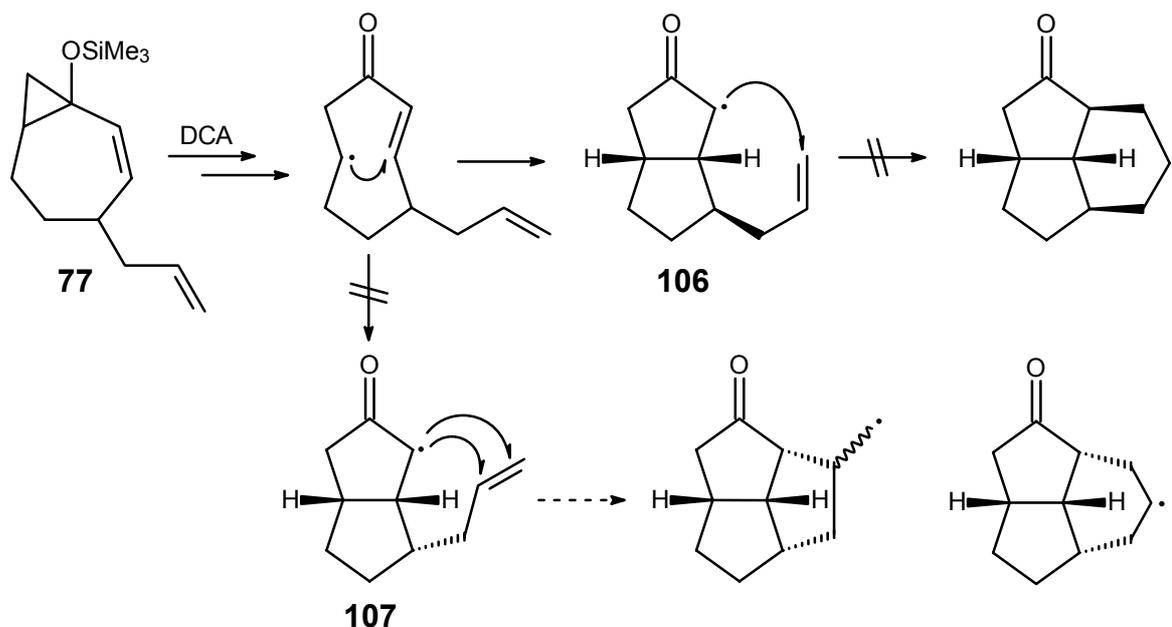


Abbildung 145: Ausbleiben des zweiten Cyclisierungsschrittes bei der Umsetzung von **77**.

Für das Ausbleiben der transannularen H-Abstraktion gibt es mehrere Erklärungsansätze. Einerseits ist es möglich, dass die in 4-Position befindliche Seitenkette im Gegensatz zum analogen 3-substituierten Rest die transannulare Radikaladdition nicht oder nur unwesentlich verlangsamt, weswegen die für die Ausbildung des *exo*-Methylradikals notwendige 1,2-Wanderung nicht mit der Addition konkurrieren kann. Andererseits könnte der Rest aufgrund seines sterischen Anspruchs die für die H-Abstraktion günstige Geometrie verhindern. Unabhängig davon entfällt natürlich durch die 4-Substitution eines der beiden für die H-Abstraktion potentiell zur Verfügung stehenden Wasserstoffatome (Abbildung 146).

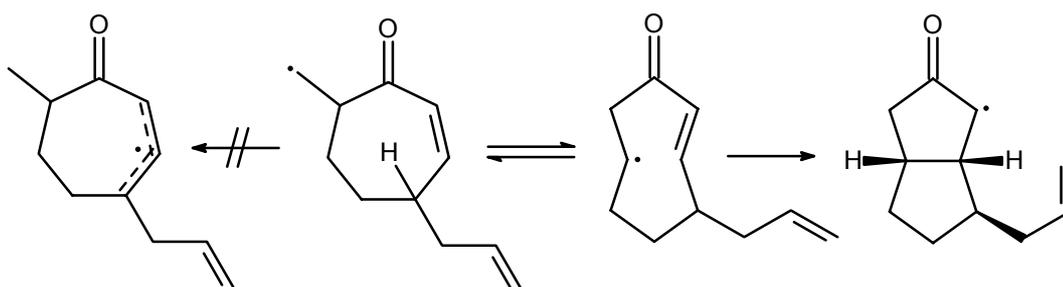


Abbildung 146: Mögliche Gründe für das Ausbleiben der transannularen H-Abstraktion

5.2.7 Eisen(III)-induzierte Cyclisierungen von Vinylcyclopropylsilylethersystemen.

Während der experimentellen Arbeiten dieser Dissertation wurden von BOOKER MILBURN et al. Untersuchungen zur Umsetzung vergleichbarer Vinylcyclopropylsilylethersysteme unter oxidativer Behandlung mit Eisen(III)-Salzen publiziert.^[121] Ihre Cyclisierungsversuche beschränken sich im Falle der einfachen transannularen Cyclisierungen auf Cycloheptenon- und Cyclooctenonsysteme. Die erhaltenen Ausbeuten sind im Falle der Cycloheptenonsysteme mit denen unter PET Bedingungen vergleichbar. Im Falle des Cyclooctenonsystems konnten die Autoren zusätzlich zum gewünschten Cyclisierungsprodukt (20%) ein entsprechendes β - γ -ungesättigtes Keton als Produkt allylischer transannularer H-Abstraktion als Hauptprodukt (46%) isolieren. Im Falle der Kaskadencyclisierungen beschränken sich die Autoren auf Cyclisierungsversuche von 3-(3-Butenyl)-2-Cyclohepten-1-on 3-(4-Phenyl-3-butenyl)-2-cyclohepten-1-on abgeleiteten Systemen. Bei diesen Systemen bricht im Unterschied zu den in dieser Arbeit vorgestellten Umsetzungen unter PET Bedingungen die Cyclisierungskaskade nach dem ersten Reaktionsschritt weitestgehend (3-Butenyl) oder vollständig (4-Phenyl-3-butenyl) ab. Die Autoren führen den Abbruch der Kaskade auf die Reduktion α -Carbonylradikals durch Eisen (II) zum Enolat zurück.

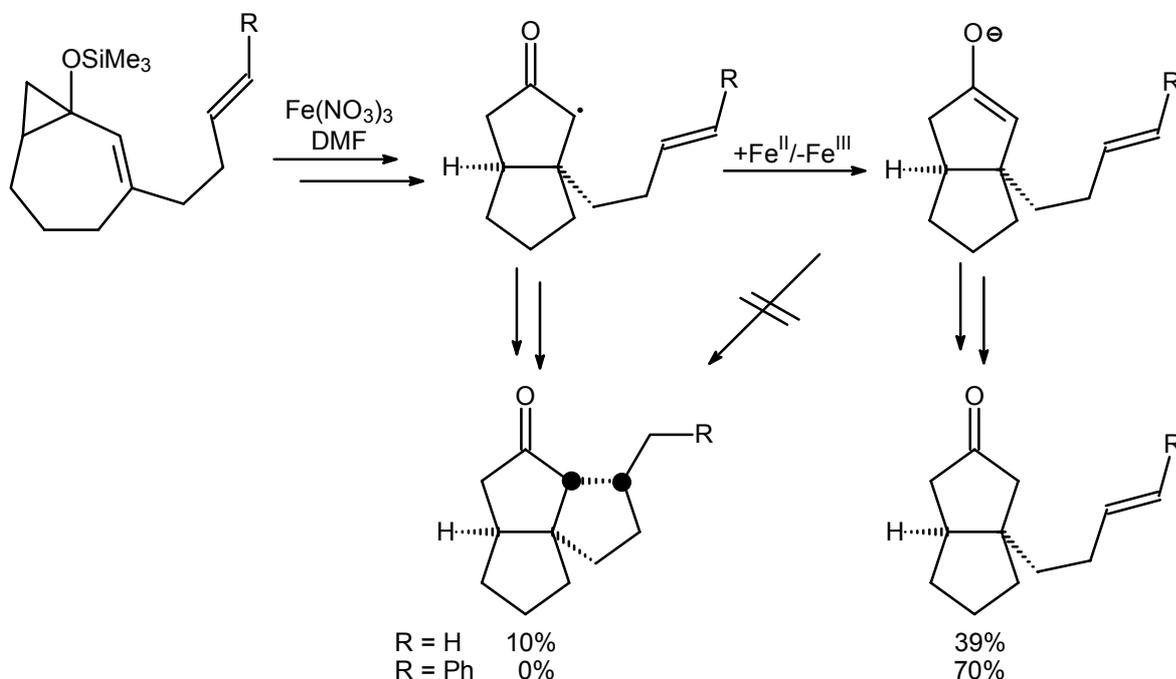


Abbildung 147: Eisen(III)-induzierte Kaskadenreaktion nach Booker-Milburn.^[121]

Aufgrund des Fehlens jeglicher spektroskopischer Daten sowohl der Ausgangssubstrate als auch der Cyclisierungsprodukte in dieser Veröffentlichung wurde auf eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse im Rahmen dieser Dissertation verzichtet.

5.2.8 Stereochemische Identifikation der tri- und tetracyclischen Bestrahlungsprodukte

Da die tri- und tetracyclischen Produkte der dreifachen intramolekularen Kaskadenreaktionen ausschließlich als farblose Öle angefallen sind, musste die stereochemische Identifikation mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erfolgen.

5.2.8.1 NMR-Methoden zur stereochemischen Identifikation

Zur Bestimmung der relativen Konfiguration von Molekülen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie sind vor allem zwei experimentell zugängliche Größen von Bedeutung.

Die unter der Voraussetzung gut getrennter Signale am einfachsten zu bestimmende Größe ist die ^1H - ^1H -Kopplungskonstante. Von Bedeutung ist insbesondere die Winkelabhängigkeit der 3J -Kopplung vom Diederwinkel, welche zuerst theoretisch von Karplus und Conroy anhand des HCCH Fragmentes vorhergesagt wurde (Abbildung 148).^{[122, 123, 124]*}

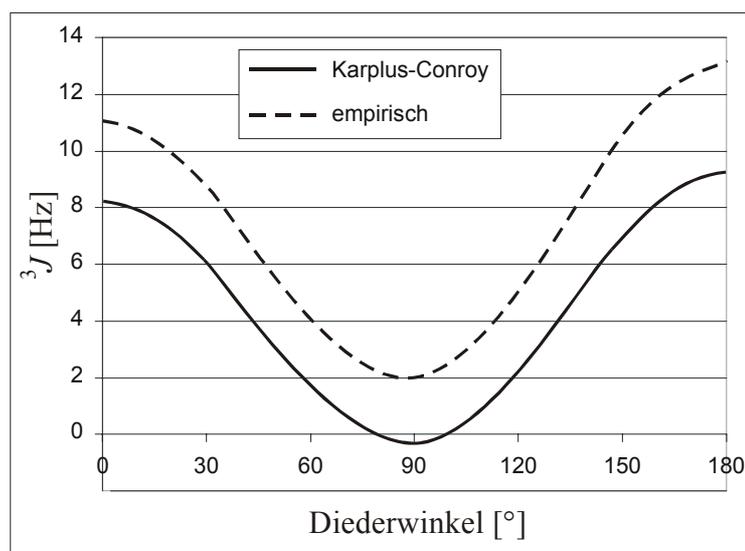


Abbildung 148: Karplus-Conroy-Kurve

Diese Winkelabhängigkeit ist allerdings nur in verhältnismäßig starren Systemen zur stereochemischen Identifikation geeignet. So nimmt die 3J -Kopplungskonstante in offenkettigen gesättigten Systemen im Regelfall Werte zwischen 7 und 8 Hz ein, was ungefähr dem Mittelwert der drei gleich stark populierten staggered-Konformationen entspricht.^[125] Aber auch in cyclischen Systemen, wie beispielsweise dem Cyclohexan, muss

*Eine qualitativ vergleichbare Abhängigkeit der 3J -Kopplungskonstante von Diederwinkel zeigt sich auch im heteronuklearen ^1H - ^{13}C -Fall, was gegebenenfalls bei der Interpretation von heteronuklearen Korrelationsexperimenten über mehr als eine Bindung (HMBC) zu beachten ist.^[126]

für eine eindeutige Zuordnung weitestgehend ein Konformer populiert sein. Über die 3J -Kopplungskonstanten hinaus, können auch 4J - und 5J -Kopplungskonstanten wertvolle Informationen zu stereochemischen Identifikation liefern. So lassen sich derartige Kopplungen in gesättigten Systemen besonders dann beobachten, wenn die betreffenden C—C- und C—H-Bindungen in einer Zick-zack-Anordnung vorliegen, weswegen man im Falle der 4J -Kopplung auch von einer W-Kopplung spricht.

Die zur dreidimensionalen Strukturaufklärung wichtigsten NMR-Experimente sind allerdings solche, die homo- und heteronukleare Kern-Overhauser-Effekte bestimmen.^[127, 128, 129, 130] Der Kern-Overhauser-Effekt (NOE)* beruht auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen benachbarter Kerne und zeigt sich in Doppelresonanzexperimenten als Intensitätsänderung ΔI , wobei diese vom Kernabstand r abhängig ist.** Es gilt:

$$(19) \quad \Delta I \propto \frac{1}{r^6}$$

Bestimmt man mit zwei Intensitätsänderungen ΔI_1 und ΔI_2 zweier Kernpaare mit den jeweiligen Abständen r_1 und r_2 so lässt sich bei bekanntem Abstand r_1 der zweite Abstand gemäß:

$$(20) \quad \frac{\Delta I_1}{\Delta I_2} = \frac{r_2^6}{r_1^6} \Rightarrow r_2 = r_1 \sqrt[6]{\frac{\Delta I_1}{\Delta I_2}}$$

bestimmen. Als Referenzabstand r_1 lässt sich beispielsweise der Abstand zweier geminaler diastereoisotoper Protonen ($r_1 \approx 1.8 \text{ \AA}$) verwenden. Diese Möglichkeit zur quantitativen Abstandsermittlung in Lösung machen NOE-Bestimmungen zu einem wertvollen Hilfsmittel in der Strukturaufklärung und bieten somit Informationen, die sonst nur per Röntgenstrukturanalyse zugänglich sind. Allerdings unterliegen NOE-Messungen einigen Einschränkungen. So müssen die Signallagen eines zu untersuchenden Kernpaares hinreichend weit getrennt sein, um eine Störung des zu messenden Signals durch die selektive Einstrahlung zu vermeiden. Bei koppelnden Systemen können Störungen infolge von Polarisationstransfer-Phänomenen auftreten.** Ferner unterliegen Bestimmungen großer Abstände aufgrund der r^{-6} -Abhängigkeit einem verhältnismäßig hohem Fehler. Darüber hinaus müssen für n Abstandsbestimmungen $n+1$ eindimensionale Experimente durchgeführt

*NOE: Nuclear Overhauser Effect

**Verwirrenderweise wird die Intensitätsänderung, die bei selektiver Einstrahlung in einzelne Linien eines Multipletts beim koppelnden Partner auftritt, als genereller Overhauser-Effekt bezeichnet. Dieses Phänomen wird auch (bzw. besser) als Polarisationstransfer bezeichnet und ist experimentell unter den Akronymen SPI (selective population inversion) bzw. SPT (selective population transfer) bekannt. Dieser Effekt kann bei NOE-Auswertungen stören bzw. zu Fehlinterpretationen führen. (Zur Problematik der Überlagerung von SPT-Artefakten bei NOE-Experimenten siehe Lit [131]).

werden. Der letztgenannte Nachteil entfällt beim zweidimensionalen Analogon der NOE-diff-Spektroskopie dem NOESY*-Experiment (Abbildung 149).

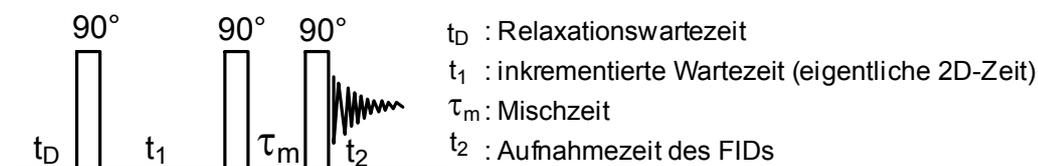


Abbildung 149: NOESY Pulssequenz.

Der Vorteil dieses NMR-Experimentes ist, dass in einem Experiment sämtliche NOE-Kontakte erfasst und ausgewertet werden können und keine spezifischen Entkopplungsfrequenzen durch den Geräteoperator gewählt werden müssen. Für die quantitative Auswertung treten an Stelle der Intensitätsänderungen ΔI_1 und ΔI_2 die Volumenintegrale I_1 und I_2 der jeweiligen Korrelationssignale. Der Nachteil des NOESY-Experiments liegt in dem erhöhten Zeitbedarf zweidimensionaler Experimente und der verringerten Empfindlichkeit.

Unterstützend zu quantitativen NOE-Auswertungen können Konformeranalysen der angenommenen Produkte hilfreich sein. Einerseits lassen sich aus diesen Abstandsinformationen zu Vergleichszwecken entnehmen, beispielsweise zu Festlegung des Referenzabstandes eine Kernpaare. Andererseits erhält man zu jedem Konformer eine Energielage, so dass sich die Population des zu einem ermittelten Abstand zugehörigen Konformers berechnen lässt. Dies ist vor allem hilfreich bei Kernabständen die stark von Konformer zu Konformer schwanken. So lässt sich entsprechend dem Boltzmannschen e-Satz (Gleichung (21))

$$(21) \quad \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\sum_{j=1}^n e^{-\frac{E_j}{RT}}}$$

aus den Energielagen E_i der Konformere und den zugehörigen Abständen r_i ein mittlerer Abstand \bar{r}_{Bolz} (Gleichung (22))

$$(22) \quad \bar{r}_{Bolz} = \sum_{i=1}^n r_i \cdot \frac{N_i}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n r_i \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\sum_{j=1}^n e^{-\frac{E_j}{RT}}}$$

berechnen und mit dem per NOESY-Spektroskopie ermittelten Abstand vergleichen.

*NOESY: Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy

5.2.8.2 Stereochemische Identifikation der Cyclisierungsprodukte mit Bicyclooctanon-Grundstruktur

Die Cyclisierungsprodukte der Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (Vorläufer: Cycloheptonon) weisen alle eine Bicyclooctanon-Struktur auf. Dieses verhältnismäßig starre Grundgerüst vereinfacht die stereochemische Identifikation der Produkte. So lässt sich bereits aus der Übereinstimmung der jeweiligen Kopplungskonstanten und der chemischen Verschiebungen der α -Carbonylprotonen und des Brückenkopffprotons H^C schließen, dass alle Cyclisierungsprodukte die gleiche A/B - und A/C -Ringverknüpfung aufweisen (Abbildung 150/Tabelle 17).

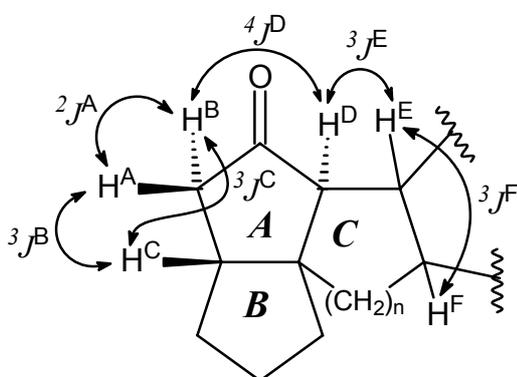
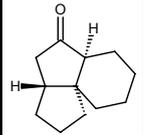
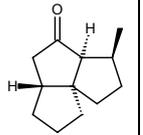
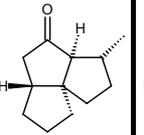
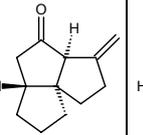
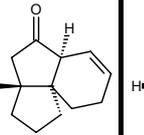
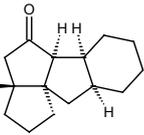
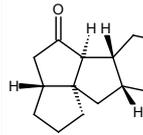


Abbildung 150: Zur stereochemischen Identifikation wichtige Kopplungen

Tabelle 17: Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] der zur stereochemischen Identifikation wichtigsten Protonen

							
	86a	87a	88a	94a	95a	98a	99a
H^A	2.447	2.374	2.560	2.626	2.506	2.644	2.557
H^B	2.144	2.004	2.024	2.023	2.111	2.104	2.076
H^C	2.080	2.162	2.158	2.272	2.183	2.333	2.222
H^D	2.027	2.107	1.803	2.760	2.530	2.482	2.011
${}^2J^A$	19.3	18.4	18.5	18.8	18.9	19.2	18.4
${}^3J^B$	8.8	10.2	9.2	9.7	9.0	9.9	9.3
${}^3J^C$	2.8	3.3	4.8	4.5	3.8	4.6	6.1
${}^4J^D$	1.6	2.0	1.9	1.9	1.6	2.1	1.8
${}^3J^E$	unerheblich	10.5	5.5	entfällt	unerheblich	8.2	3.0
${}^3J^F$	unerheblich	unerheblich	unerheblich	unerheblich	unerheblich	5.0	5.3

Die Größenordnungen der jeweiligen Kopplungskonstanten weisen zusätzlich auf eine *cis-cis*-Verknüpfung hin. So zeigt die verhältnismäßig große Kopplungskonstante zwischen dem Brückenkopfmethinproton H^C und dem *cis*-ständigen α -Carbonylmethylenproton H^A , dass diese nur einen kleinen Diederwinkel einschließen. Dahingegen weist das *trans*-ständige α -Carbonylmethylenproton H^B nur eine kleine Kopplungskonstante mit H^C auf, zeigt allerdings eine W-Kopplung (${}^4J^D$) zum *cis*-ständigen α -Carbonylmethinproton H^D .

Anhand der Größe der Kopplungskonstante ${}^3J^E$ lassen sich wiederum die *trans*- und *cis*-Isomere **87a** und **88a** bzw. die *cisoid*- und *transoid*-Isomere **98a** und **99a** bestimmen. So zeigen die verhältnismäßig großen Kopplungskonstanten ${}^3J^E$ der *cis*-ständigen Protonen in den Verbindungen **87a** und **98a**, dass diese nur einen kleinen Diederwinkel einschließen, wohingegen die analogen *trans*-ständigen Protonen in den Verbindungen **88a** und **99a** einen großen Winkel von ca. 110° – 120° einnehmen, was insgesamt auf eine für Fünfringsysteme nicht ungewöhnlichen ekliptische Anordnung schließen lässt. Diese Interpretation ist allerdings nur im Zusammenhang mit den im weiteren zu diskutierenden NOESY-Experimenten zulässig, da sich im Falle einer möglichen staggered-Konformation die Größenordnungen der Kopplungskonstanten umdrehen.

Aus der ${}^3J^F$ -Kopplungskonstante in den beiden tetracyclischen Produkten lässt sich schließen, dass diese einerseits die gleiche 5-6-Ringverknüpfung aufweisen und dass es sich dabei um eine *cis*-Anordnung handelt. Besonders eindeutig ist diese Zuordnung im Falle der *cisoid*-Verbindung **98a**. Bei dieser Verbindung zeigt die Auswertung der Kopplungskonstanten der Cyclohexylringprotonen, dass der Cyclohexylring vorwiegend in der Sesselkonformation vorliegt, in der das β -Carbonylbrückenkopfmethinproton H^E quasiaxial ausgerichtet ist.

Die NOE-Auswertungen der Produkte bestätigen die anhand der Kopplungsauswertungen getroffenen stereochemischen Zuordnungen. So lassen sich in vielen Fällen die für *cis-cis*-Zuordnung signifikanten NOE-Effekte der jeweiligen Brückenkopfprotonen zum gegenüberliegenden Ring beobachten und auswerten (Tabelle 18-24). In den Fällen, in denen diese nicht eingezeichnet, respektive ausgewertet sind, ist dies auf Signalüberlagerungen zurückzuführen. Die *exo*-Methylprodukte **87a** und **88a** lassen sich eindeutig anhand der halbquantitativen Auswertung der NOE-Effekte der Methylgruppe zuordnen (Tabelle 19/Tabelle 20). Die auswertbaren NOE-Effekte der beiden Tetracyclen entsprechen der zugeordneten Ringverknüpfung des anellierten Sechsrings (*cisoid-cis* bzw. *transoid-cis*).

Tabelle 18: quantitative NOE-Auswertung des endo-Cyclisierungsproduktes **86a**

Nr.	r_{NOE}^*	r_{Bolz}	r_{MIN}	r_{MAX}
1	1.79	1.79	1.79	1.80
2	2.28	2.49	2.28	2.65
3	2.13	2.36	2.30	2.41
4	2.62	2.75	2.37	2.80
5	$\equiv 1.77$	1.77	1.76	1.77
6	2.35	2.46	2.35	2.48
7	2.65	2.72	2.58	3.74

Tabelle 19: quantitative NOE-Auswertung des exo-Cyclisierungsproduktes **87a****

Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}	r_{MIN}	r_{MAX}
1	$\equiv 1.76$	1.76	1.76	1.77
2	2.34	2.47	2.30	2.65
3	2.25	2.36	2.33	2.71
4	2.26	2.44	2.27	2.56
5	2.18	2.41	2.29	2.44
6	3.09	3.87	3.39	3.92
7	2.82			
8	2.85			
9	2.18			
10	2.35			

Tabelle 20: quantitative NOE-Auswertung des exo-Cyclisierungsproduktes **88a****

Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}	r_{MIN}	r_{MAX}
1	$\equiv 1.79$	1.79	1.79	1.80
2	2.47	2.44	2.31	2.64
3	2.70	2.58	2.24	2.68
4	2.99	3.82	3.45	3.91
5	2.69	2.97	2.74	3.08
6	2.15			
7	2.10			
8	2.25			

* r_{NOE} : per NOESY ermittelter Abstand (Referenz: \equiv) r_{Bolz} : mittlerer Abstand der Konformeranalyse (s.o.) r_{MIN} : kleinster Abstand der Konformeranalyse r_{MAX} : größter Abstand der Konformeranalyse

**Es sind jeweils nur die wichtigsten ausgewerteten NOE-Kontakte angegeben. Die ausführliche Auswertung ist in den Anhängen angegeben.

Tabelle 21: quantitative NOE-Auswertung des *exo*-Cyclisierungsproduktes **94a**

	Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}^*
	1	$\cong 1.79$	1.79
	2	1.86	1.76
	3	2.38	2.75
	4	2.10	2.38
5	2.61	2.67	

* Nur eine Konformer gefunden

Tabelle 22: NOE-Auswertung des *endo*-Cyclisierungsproduktes **95a**

	<p>Aufgrund der schlechten Qualität des NOESY-Spektrum (Signalüberlagerungen/Phasenfehler) konnte keine quantitative Auswertung erfolgen, allerdings lässt sich der eingezeichnete NOE zumindest qualitativ beobachten.</p>
--	---

Tabelle 23: quantitative NOE-Auswertung des Cyclisierungsproduktes **98a**

	Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}	r_{MIN}	r_{MAX}
	1	1.82	1.79	1.79	1.80
	2	2.37	2.36	2.33	2.40
	3	2.37	2.38	2.16	2.64
	5	2.19	2.32	2.27	2.35
	5	$\cong 1.77$	1.77	1.75	1.77
	6	2.38	2.61	2.45	5.30
7	NOE erkennbar wegen Signalüberlagerung quantitativ nicht auszuwerten				

Tabelle 24: quantitative NOE-Auswertung des Cyclisierungsproduktes **99a**

Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}	r_{MIN}	r_{MAX}
1	2.31	2.34	2.34	2.34
2	2.12	2.41	2.66	2.23
3	2.55	3.05	3.06	3.05
4	2.54	2.87	3.81	2.60
5	2.48	2.54	2.90	2.43
6	2.33	2.46	2.59	2.45
7	$\equiv 1.76$	1.76	1.76	1.75

5.2.8.3 Stereochemische Identifikation der Cyclisierungsprodukte mit Bicyclononanon-Grundstruktur.

Die stereochemische Identifikation der Cyclisierungsprodukte der Bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (Vorläufer: Cyclooctenon) mit Hilfe von NMR-Methode ist deutlich schwieriger und demnach im Ergebnis mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Dies liegt einerseits an der zusätzlichen CH_2 -Gruppierung, die mit für stereochemische Zuordnungen wichtigen Protonen überlagern kann. Der Hauptgrund liegt aber in der erhöhten Flexibilität des Bicyclononanon-Grundgerüsts der Cyclisierungsprodukte. Dies führt u. a. auch dazu, dass abhängig vom Rest des Moleküls mehr Konformere populiert werden, in denen beispielsweise das β -Carbonylmethinproton H^{C} und das α -Carbonylmethylenproton H^{B} antiperiplanar vorliegen, was sich in der entsprechend größeren Kopplungskonstante ${}^3J^{\text{C}}$ zeigt. Insgesamt lässt diese gesteigerte Flexibilität nur wenig eindeutige Rückschlüsse von den Kopplungskonstanten auf die Stereochemie der Verbindungen zu. So unterscheiden sich die ${}^3J^{\text{E}}$ Kopplungskonstante der isomeren *exo*-Methylcyclisierungsprodukte **87b** und **88b** und der tetracyclischen Produkte **98b** und **99b** nur unsignifikant.

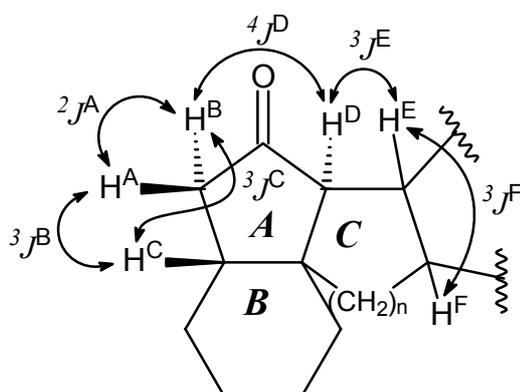
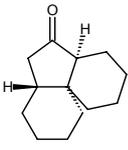
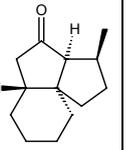
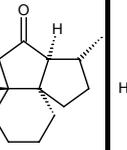
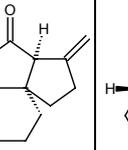
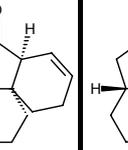
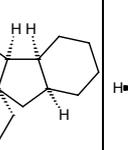
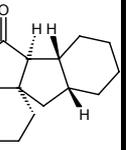


Abbildung 151: Zur stereochemischen Identifikation wichtige Kopplungen

Tabelle 25: Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] der zur stereochemischen Identifikation wichtigsten Protonen

							
	86b	87b	88b	94b	95b	98b*	99b*
H ^A	2.484	2.307	2.306	2.387	2.414	1.975	1.961
H ^B	1.941	2.026	2.219	2.165	2.078	2.194	2.112
H ^C	ca. 1.92	2.110	2.104	2.025	2.03	1.790	1.617
H ^D	1.941	2.226	1.799	2.741	2.57	2.134	2.046
² J ^A	19.5	17.1	17.9	18.2	18.6	16.9	17.0
³ J ^B	8.3	7.1	7.5	7.4	7.7	7.0	6.9
³ J ^C	2.9	4.0	9.4	7.7	6.1	13.5	12.3
⁴ J ^D	1.4	1.8	1.5	1.5	1.2	1.4	1.3
³ J ^E	unerheblich	9.2	7.4	entfällt	unerheblich	7.6	7.7
³ J ^F	unerheblich	unerheblich	unerheblich	unerheblich	unerheblich	5.4	0.6**

Im Falle der NOESY-Spektren konnten nur die Verbindungen **87b**, **88b**, **98b** und **99b** quantitativ ausgewertet werden. Die weiteren waren aufgrund von Signalüberlagerungen, Phasenfehlern und nicht vollständig unterdrückten SPT-Restsignalen (vgl. Fußnote ** S. 128) nicht auszuwerten.

Wie auch schon bei den vorher diskutierten Verbindungen (Kapitel 5.2.8.2) lassen sich die für *cis-cis*-Zuordnung signifikanten NOE-Effekte der jeweiligen Brückenkopfprotonen zum gegenüberliegenden Ring beobachten und auswerten. Die Zuordnung der *exo*-Methylprodukte **87b** und **88b** gelingt anhand der halbquantitativen Auswertung der NOE-Effekte der Methylgruppe (Tabelle 26/Tabelle 27). Die auswertbaren NOE-Effekte der beiden Tetracyclen sprechen weitestgehend für die zugeordneten Ringverknüpfung des anellierten Sechsrings (*cisoid-cis* bzw. *transoid-cis*).

* Die Messung erfolgte im Benzol d₆.

** Die Bestimmung der Kopplungskonstante unterliegt einer gewissen Unsicherheit, da eine Multiplettauswertung des Signals des H^E- aufgrund von Überlagerungen mit dem H^D-Proton nicht möglich ist. Die Zuordnung ergibt sich aus der Auswertung des Signals des H^F-Protons und dem ¹H-COSY-Spektrum. So zeigt das H^F-Proton mit dem H^E-Proton im Gegensatz zu allen anderen ³J-Kopplungspartnern nur ein sehr schwaches Korrelationssignal

Tabelle 26: quantitative NOE-Auswertung des *exo*-Cyclisierungsproduktes **87b**

Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}	NOE-Kontakte	
			r_{MIN}	r_{MAX}
1	1.77	1.77	1.77	1.77
2	2.46	2.44	2.14	2.66
3	2.28	2.41	2.24	2.45
4	2.65			
5	2.16			
6	2.41			
7	2.61			
8	2.68			

Tabelle 27: quantitative NOE-Auswertung des *exo*-Cyclisierungsproduktes **88b**

Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}	NOE-Kontakte	
			r_{MIN}	r_{MAX}
1	1.76	1.76	1.76	1.77
2	2.51	2.60	2.21	2.77
3	2.49	2.55	2.29	2.75
4	2.89			
5	2.41			
6	2.92			
7	2.15			
8	2.31			

Tabelle 28: quantitative NOE-Auswertung des Cyclisierungsproduktes **98b***

Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}	NOE-Kontakte	
			r_{MIN}	r_{MAX}
1	≈ 1.73	1.73	1.74	1.72
2	2.32	2.24	2.40	2.18
3	2.55	4.20	5.35	2.74
4	2.73	2.55	2.57	2.45
5	2.40	2.50	2.90	2.21
6	2.47	2.23	2.33	2.19
7	2.93	3.60	4.36	2.86

* Es sind jeweils nur die wichtigsten ausgewerteten NOE-Kontakte angegeben. Die ausführliche Auswertung ist in den Anhängen angegeben

Tabelle 29: quantitative NOE-Auswertung des Cyclisierungsproduktes **99b**

Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}	r_{MIN}	r_{MAX}
1	1.74	1.74	1.74	1.76
2	2.34	2.64	2.14	2.69
3	2.28	2.24	2.20	2.30
4	2.39	2.22	2.22	2.31
5	2.29	2.49	2.07	2.78
6	2.54	4.64	2.11	4.79
7	2.31	2.43	2.32	2.45
8	2.45	2.59	2.24	2.67
9	2.37	2.89	2.26	3.08

5.2.9 Solvenseinfluss auf die Regioselektivität der Zweitcyclisierung

Die Ergebnisse der durchgeführten Kaskadenreaktionen mit den nicht cyclischen Seitenketten weisen für radikalische Cyclisierungen eine Besonderheit auf: Der relativ hohe Anteil an 6-*endo*-Additionsprodukten im zweiten Cyclisierungsschritt vor allem bei den vom Cyclooctenon abgeleiteten Systemen. Für dieses ungewöhnliche Verhalten lassen sich vielfältige Erklärungsansätze formulieren.

Einerseits ist es möglich die Bevorzugung der 5-*exo*-Cyclisierung, die vorwiegend durch stereoelektronischen Effekte verursacht wird,^[132] durch sterische Faktoren zu unterdrücken oder zumindest abzuschwächen (vgl. Kapitel 2.4). So gibt es zahlreiche Beispiele, in denen in Radikalkaskadenreaktionen mehrere aufeinanderfolgende 6-*endo* Cyclisierungen zum Aufbau von Steroidgerüsten oder deren Analoga verwendet wurden. In diesen Fällen wurden die 6-*endo* Cyclisierungen jeweils durch die sterische Abschirmung einer Methylgruppe am 5-*exo*-Angriffspunkt ermöglicht. Ein besonders spektakuläres Beispiel mit insgesamt sieben konsekutiven 6-*endo* Cyclisierungen stellt die kürzlich von PATTENDEN et al. veröffentlichte Synthese des Heptacyclus **117** durch radikalische Umsetzung des Selenoates **116** dar (Abbildung 152).^[133, 134]

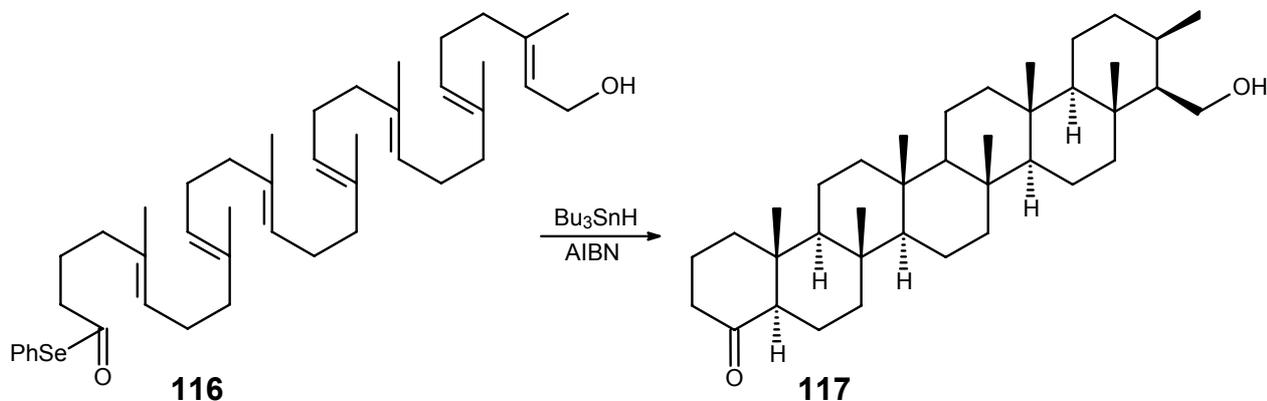


Abbildung 152: Radikalkaskadenreaktion nach PATTENDEN et al.

Bezogen auf die hier untersuchten Reaktionen, könnte die restriktive Geometrie des im ersten Additionsschrittes aufgebauten bicyclischen Systems eine 6-*endo* Cyclisierung vereinfachen.

Weiterhin könnte aufgrund der Carbonylfunktion im Vergleich zu reinen Alkylnradikalcyclisierungen, bedingt durch sterische und stereoelektronische Einflüsse, die 6-*endo*-Cyclisierung bevorzugt werden. Dies ist jedoch vermutlich auszuschließen. So erhielten WANG et al. bei der radikalischen Cyclisierung des 3-(3-Butenyl)-2-iod-1-cyclopentanons (**110**) das entsprechende 5-*exo*-Produkt **111** (Abbildung 153).^[135]

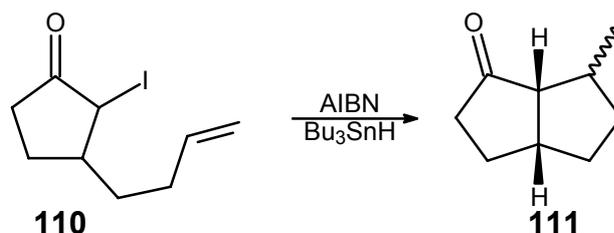


Abbildung 153: Radikalische Cyclisierung des 3-(3-Butenyl)-2-iod-1-cyclopentanons (**110**).

Ein anderer Grund für den ungewöhnlich hohen Anteil an *endo*-Produkt könnte in der radikalkationisch induzierten Reaktionsführung liegen. MATTAY und HINTZ konnten beispielsweise zeigen, dass die durch PET erzeugten, nicht distonischen Radikalkationen **113** von Silylenolethern **112** bevorzugt 6-*endo* Cyclisierungen eingehen, sofern dies nicht durch weitere sterische Faktoren unterdrückt wird (Abbildung 154).^[48, 51, 50]

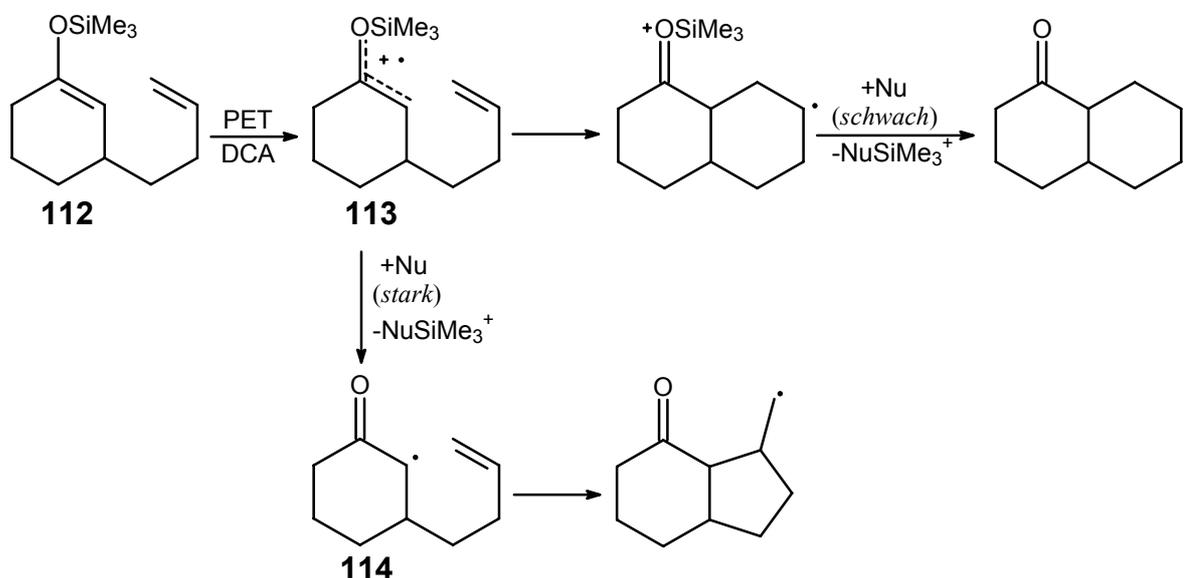


Abbildung 154: Radikalische und radikalkationische Reaktionswege nach MATTAY und HINTZ.

Durch Zugabe von stärkeren Nucleophilen (Alkoholen) als dem eingesetzten Solvens (Acetonitril) lässt sich bei dem in Abbildung 154 gezeigten System eine frühe Abspaltung der Silylgruppe erzwingen. Das so erhältliche α -Carbonylradikal **114** geht anschließend bevorzugt eine 5-*exo*-Cyclisierung ein. Auf diese Weise lässt sich beispielsweise das *endo/exo*-Verhältnis von $>5:1$ in reinen Acetonitril auf $1:5$ in einem Acetonitril/Isopropanol Gemisch (1:9) umkehren.

Inwieweit sich diese Ergebnisse des Cyclisierungsverhaltens von Silylenolether-Radikalkationen auf die untersuchten Vinylcyclopropylsilylether übertragen lassen, soll hier exemplarisch anhand der butenylsubstituierten Systeme diskutiert werden (Abbildung 155). Bei der PET-Umsetzung des Vinylcyclopropylsilylether bildet sich als Produkt des primären Fragmentierungsprozesses das distonische Radikalkation **108**, welches einerseits unter schnellem Verlust der Silylgruppe (vgl. Kapitel 3.4.2) zum β -Carbonylradikal **89**

weiterreagieren kann. Das β -Carbonylradikal **89** kann unter transannularer Radikaladdition zum entsprechenden α -Carbonylradikal weiterreagieren, welches anschließend zum entsprechenden 5-*exo*- oder 6-*endo*-Produkt cyclisieren kann (Abbildung 155).

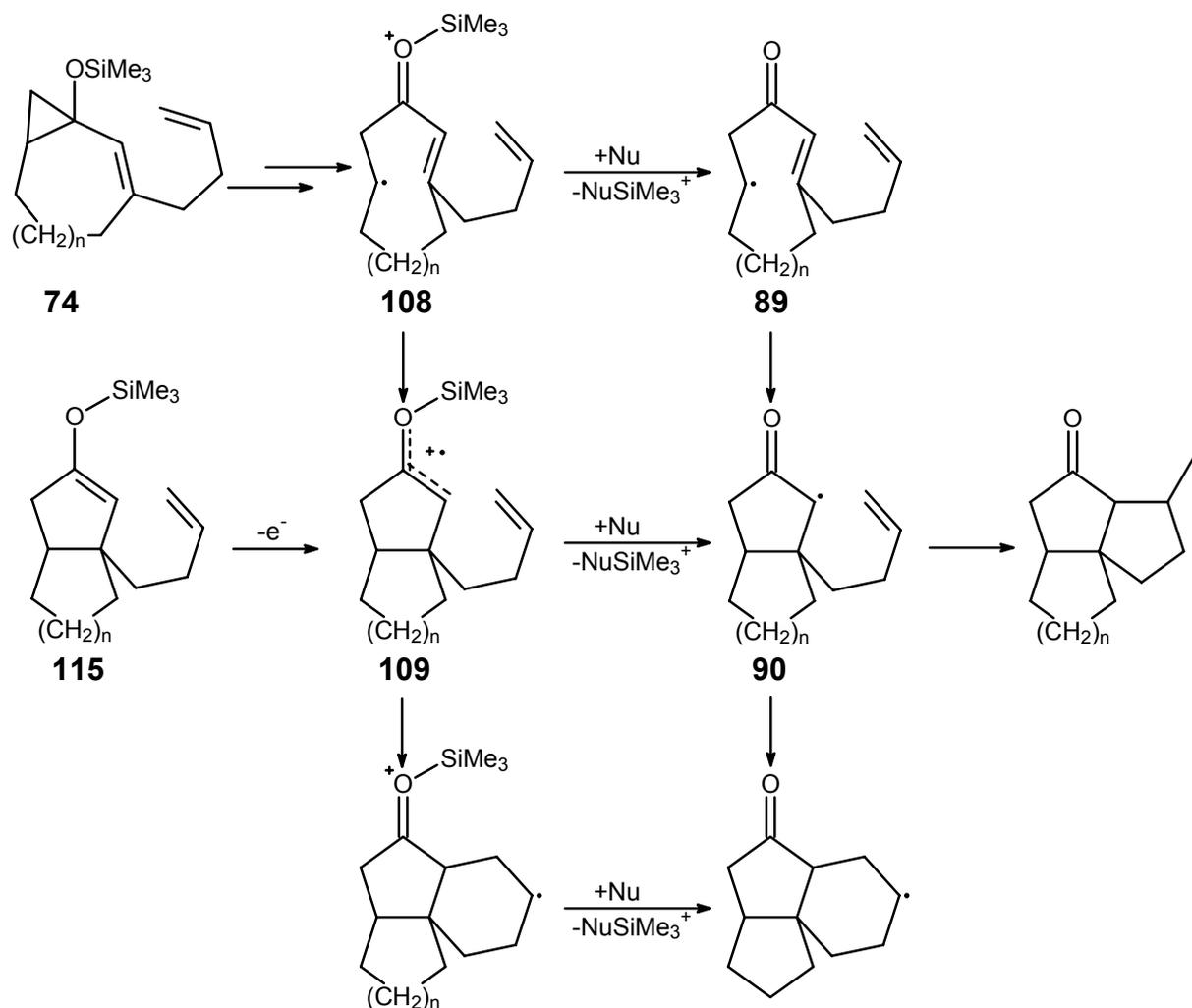


Abbildung 155: Radikalische und radikalkationische Reaktionspfade.

Andererseits ist auch nicht auszuschließen, dass der erste transannulare Additionsschritt noch vor Abspaltung der Silylgruppe erfolgt. In diesem Fall würde die Radikalstelle des distonischen Radikalkations **108** vinylog an das kationische Zentrum addieren. Das resultierende nicht distonische Radikalkation **109** ist identisch mit dem des (nicht synthetisierten) Silylenolethers **115** und sollte entsprechend den Ergebnissen von MATTAY und HINTZ bevorzugt im Sinne einer 6-*endo*-Cyclisierung reagieren. Das *endo/exo*-Verhältnis in den Produkten würde demzufolge durch die unterschiedlichen Anteile an radikalkationischen und radikalischen Reaktionswegen bestimmt werden. Voraussetzung für den radikalkationischen Reaktionsweg ist allerdings ein sehr schneller, primärer Additionsschritt, um mit der Abspaltung der Silylgruppe des distonischen Radikalkations **108** (vgl.

Kapitel 3.4.2) konkurrieren zu können. Dies ist grundsätzlich möglich: Die Addition erfolgt einerseits intramolekular, ist somit entropisch bevorzugt und andererseits an eine akzeptorsubstituierte Doppelbindung, was aufgrund der Nucleophilie von Alkylradikalen günstig ist.

Um zu überprüfen ob eher radikalkationische Reaktionswege, oder aber die restriktive Geometrie der bicyclischen Systeme Grund für den hohen *endo*-Anteil des zweiten Cyclisierungsschrittes sind, wurden Bestrahlungen mit den Butenyl- und Butinylsystemen **74a/b** bzw. **75a** unter Zugabe von Isopropanol durchgeführt (Abbildung 156).

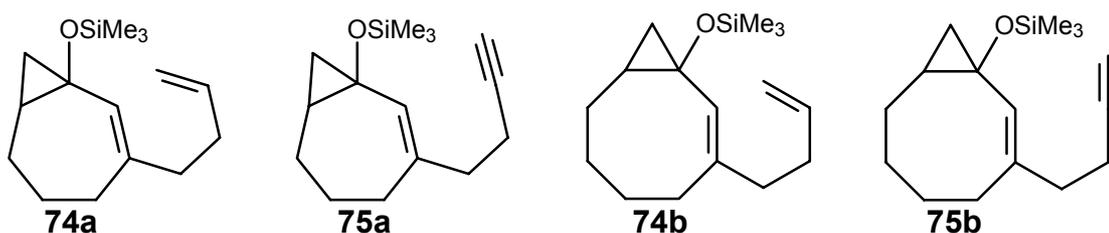


Abbildung 156: Systeme zur Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Nucleophilen.

Dabei sollte aufgrund der höheren Nucleophilie des Isopropanols im Vergleich mit dem Lösungsmittel Acetonitril die Abspaltung der Silylgruppe sowohl auf der Stufe des distonischen Radikalkations **108**, als auch auf der des Silylenolether-Radikalkations **109** beschleunigt werden. Infolge der somit bevorzugten radikalischen (vorwiegend 5-*exo*) gegenüber den radikalkationischen (6-*endo*) Reaktionspfade müsste sich somit der 5-*exo* Produktanteil erhöhen. Dies natürlich nur unter der Voraussetzung, dass unter Standardreaktionsbedingungen in reinem Acetonitril überhaupt radikalkationische Reaktionspfade während der Cyclisierung beschränkt werden.

Vergleicht man die Anteile an *endo*- und *exo*-Produkt bei Umsetzungen der in Abbildung 156 gezeigten Systeme mit und ohne Zugabe von 20Vol% Isopropanol, so fällt auf, dass in jedem Fall bei Zugabe des nucleophilen Alkohols der Anteil an *exo*-Produkt zunimmt (Abbildung 157).

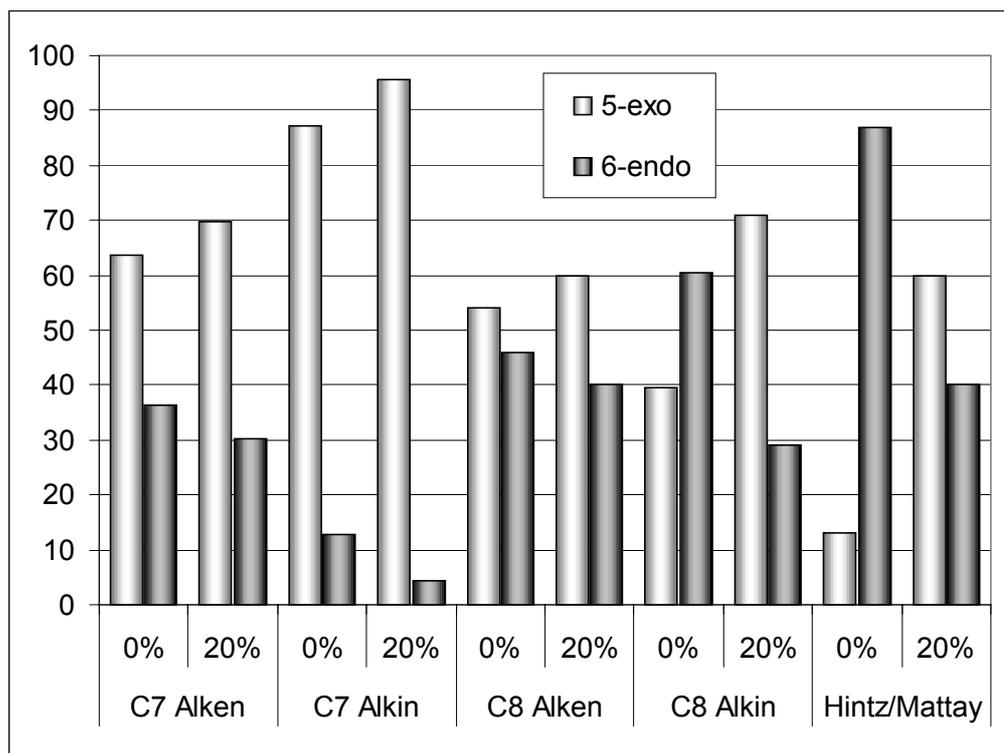


Abbildung 157: Einfluss der Zugabe von Isopropanol auf das endo/exo- Verhältnis.

Demzufolge ist der verhältnismäßig hohe Anteil an *endo*-Produkt zumindest teilweise auf radikalkationische Reaktionspfade zurückzuführen. Erwartungsgemäß ist die Auswirkung der Zugabe von Isopropanol kleiner als bei den HINTZ und MATTAY untersuchten Systemen, da die entscheidende Cyclisierung erst als dritter Reaktionschritt (Fragmentierung/1. Cyclisierung/2. Cyclisierung) stattfindet (Abbildung 157). Somit hat das System länger Zeit, die Silylgruppe abzuspalten. Der Anteil an radikalkationischen im Verhältnis zu den radikalischen Reaktionspfaden ist also bereits bei Cyclisierungskaskaden ohne Zugabe von Isopropanol kleiner. Der radikalkationischen Anteil am Reaktionsverlauf erklärt auch die Tatsache, dass die durchgeführten ab initio Rechnungen, bei denen aus Vereinfachungsgründen nur der radikalische Reaktionsweg betrachtet wurde, die *endo/exo*-Produktverteilung der PET induzierten Cyclisierungen nicht richtig vorhersagen können. Ob der relativ hohe *6-endo* Anteil nur auf die radikalkationischen Reaktionspfade oder auch auf die restriktive Geometrie des bicyclischen Intermediates zurückzuführen ist lässt sich mit diesen Experimenten nicht vollständig klären.

Auch eine Konzentrationsreihe mit dem Butenylsystem **74a** gibt keinen eindeutigen Aufschluss. In reinem Isopropanol beträgt der Anteil an *endo* Produkt immerhin noch ca. 20%, wobei allerdings nicht auszuschließen ist, dass unter diesen Reaktionsbedingungen radikalkationische Reaktionspfade eine Rolle spielen (Abbildung 158).

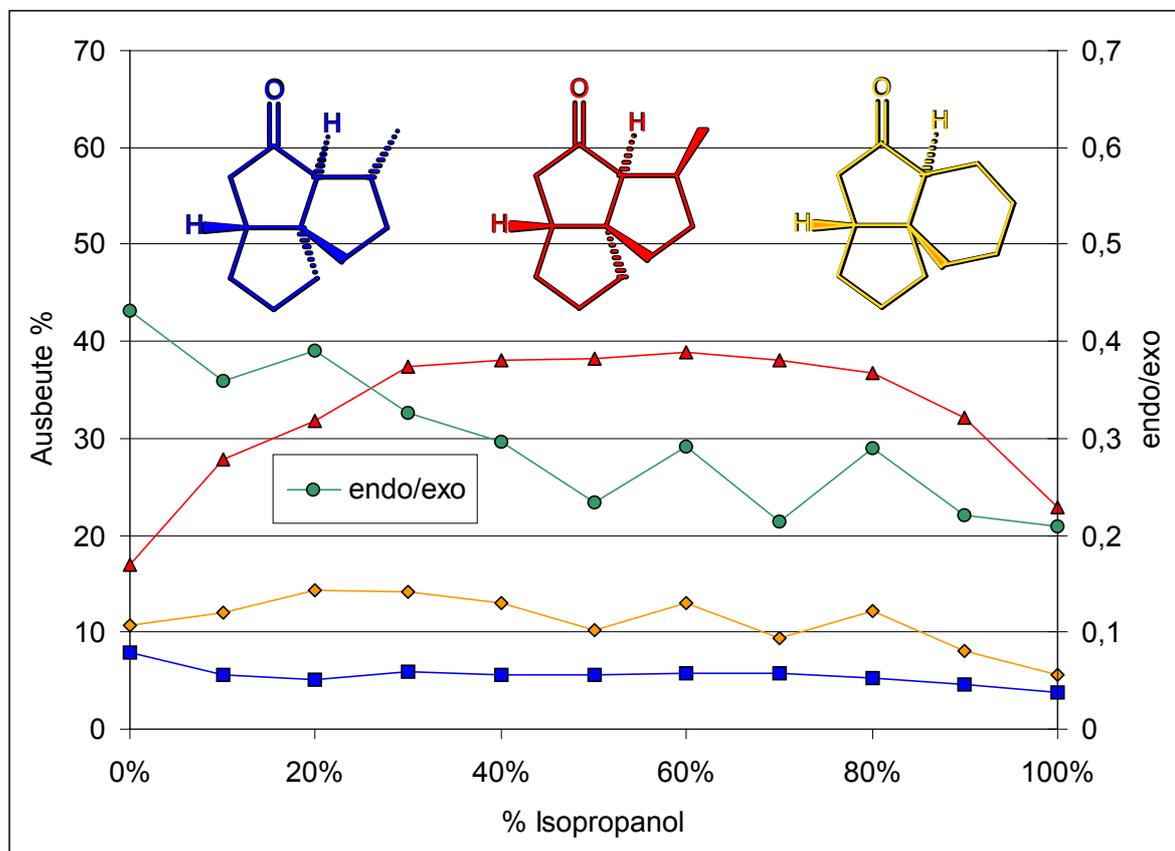


Abbildung 158: Konzentrationsreihe Isopropanol/Acetonitril.

Allerdings weisen Ergebnisse von CURRAN et al. im Falle des in Abbildung 158 gezeigten System darauf hin, dass der *endo*-Anteil weitestgehend auf radikalkationische Reaktionspfade zurückzuführen ist. So konnten diese bei der Cyclisierung des Iodids **121** nur die beiden isomeren *exo*-Produkte nicht jedoch das entsprechende *endo*-Produkt isolieren.^[136]

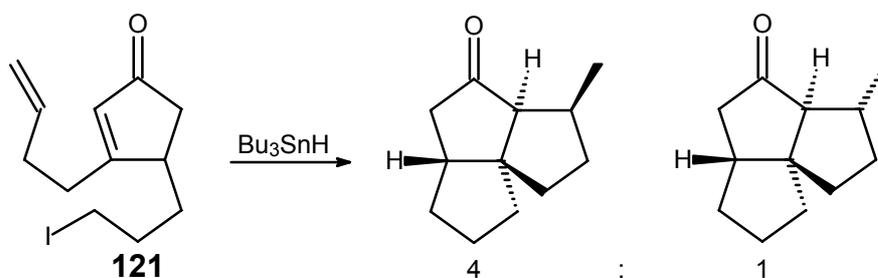


Abbildung 159: Cyclisierung nach CURRAN et al.^[136]

Die in Abbildung 158 gezeigte Messung ergibt allerdings auch, dass der Einfluss der Zugabe von Isopropanol deutlich komplexer ist, als nur der eines reinen Nucleophils. So verändert sich nicht nur das Produktverhältnis, sondern auch die Gesamtausbeute, was ein Indiz dafür ist, dass Isopropanol auch als alternative Wasserstoffradikal- oder Protonenquelle für die noch zu diskutierende Absättigung des vollständig cyclisierten Radikals in Frage kommt (vgl. Kapitel 5.2.10). Ferner zeigen die stark streuenden Messwerte, dass die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber leicht variierenden Reaktionsbedingungen durch Zugabe von Isopropanol zunimmt. Diese Variationen sind, bei analytischen Reaktionsansätzen, vor allem nicht vollständig entfernt oder im Laufe der Reaktion eindringender Luftsauerstoff.

5.2.10 Untersuchungen zur Absättigungsquelle

Bei den bisherigen Diskussionen der Reaktionsmechanismen wurde zunächst die Frage nach der Quelle der Absättigung der Radikalstelle nicht beantwortet. Eins jedoch zeigen alle im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten. Die Geschwindigkeit der Absättigung ist relativ klein. Das zeigt sich am offensichtlichsten daran, dass mit Ausnahme des 4-substituierten Systems, was aus sterischen Gründen nicht vollständig cyclisieren (Kapitel 5.2.6.7) kann, bei allen weiteren Kaskadencyclisierungen ausschließlich durchcyclisierte oder umgelagerte, aber keine teilcyclisierten Produkte isoliert werden konnten. Unterstützt wird dies durch die Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeute der intermolekularen Radikaladdition (Kapitel 5.2.4) und frühere Untersuchungen zur Ringöffnung und zur intermolekularen Radikaladdition einfacher Cyclopropylsilylether.^[57, 137]

Es lassen sich in erster Linie zwei Absättigungsmechanismen diskutieren. Die formelle Wasserstoffradikalübertragung eines geeigneten Donors durch entsprechende homogene Bindungsspaltung und ein Mechanismus, der zunächst über die Reduktion des Radikals beispielsweise durch das Sensibilisatorradikalanion und anschließende Protonierung erfolgt (Abbildung 160).

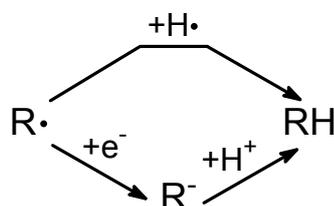


Abbildung 160: Mögliche Absättigungsmechanismen.

Beide Mechanismen sind konsistent mit der Forderung nach einer kleinen Absättigungsgeschwindigkeit, da entsprechende gute Wasserstoffradikal- oder Protonendonatoren im Reaktionsansatz fehlen.

Als Protonen- bzw. Wasserstoffquellen kommen vor allem das Lösungsmittel (Acetonitril) und darin enthaltenes Wasser in Frage, wobei letzteres aufgrund der hohen homogenen Bindungsdissoziationsenergie (119 kcal/mol)^[13] als Wasserstoffradikalquelle ausscheidet. Im Gegensatz dazu sollte Acetonitril vor allem als Wasserstoffradikalquelle dienen. Obwohl Acetonitril als Lösungsmittel die offensichtlichste Absättigungsquelle ist, konnte dies in vorherigen Untersuchungen durch HINTZ^[48] und HEIDBREDER^[49] nicht experimentell bestätigt werden. Zum Wasser als mögliche Protonenquelle muss angemerkt werden, dass das Lösungsmittel zwar im Regelfall getrocknet eingesetzt wurde, aber aufgrund der relativ langen Reaktionszeiten, der hohen Hygroskopie des Acetonitrils und der geringen

Konzentrationen der Bestrahlungsansätze ein vollständiges Ausschließen von Wasser unmöglich ist. Weitere mögliche Absättigungsquellen sind die Ausgangssubstanz selbst oder der Sensibilisator.

Die einfachste Möglichkeit herauszufinden, ob das Lösungsmittel und das eventuell darin enthaltene Wasser, an der notwendigen Absättigung der intermediären Radikale beteiligt sind, ist die Verwendung der entsprechenden kommerziell erhältlichen deuterierten Analoga ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$). Eine entsprechende Beteiligung lässt sich dann beispielweise durch eine GC/MS-Analyse des Ansatzes anhand der um eine Masseneinheit erhöhten Produktmassen nachweisen.

Zur Überprüfung des Lösungsmittels Acetonitril als mögliche Absättigungsquelle, wurden analytische Bestrahlungsansätze der Cyclopropylsilylether **16a-c** in Acetonitril- d_3 durchgeführt und der Deuterierungsgrad der Produkte mittels GC/MS-Analyse bestimmt. Um möglichst genaue Werte zu erhalten, wurden die Proben mehrfach sowohl mit chemischer (CI) als auch mit Elektronenstoß-Ionisierung (EI) gemessen. Durch entsprechende Optimierung der gerätespezifischen Messparameter (Massenbereich/Scangeschwindigkeit/Substratkonzentration) konnten dabei sehr gute Reproduzierbarkeiten und geringe Abweichungen im jeweils ermittelten Deuterierungsgrad erreicht werden. Interessanterweise zeigen dabei die *exo*-Produkte einen deutlich höheren Deuterierungsgrad als die entsprechenden *endo*-Produkte (Abbildung 161).

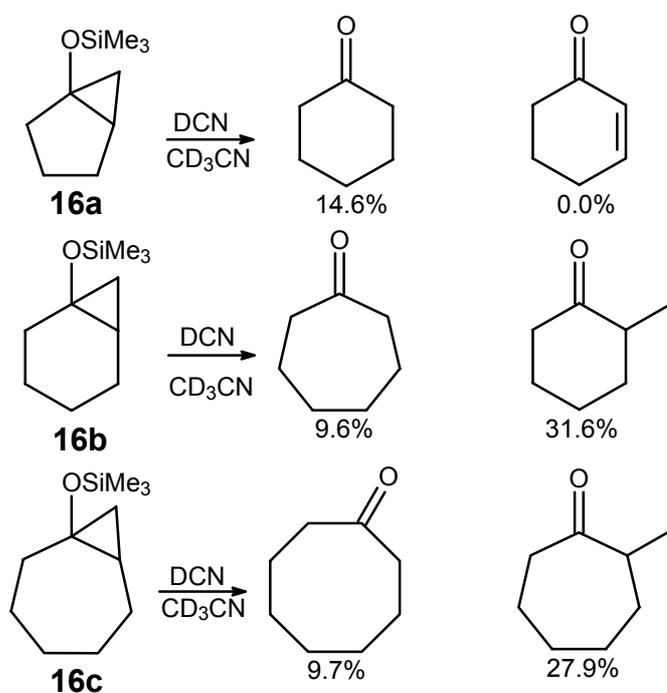


Abbildung 161: Ermittelte Deuterierungsgrade bei Umsetzungen in Acetonitril- d_3 (99.5%).

Das bei der Umsetzung der Verbindung **16a** entstehende Cyclohexenon wird nicht durch Absättigung, sondern durch Disproportionierung gebildet und zeigt erwartungsgemäß keine Deuterierung. Da es sich bei den nicht abgesättigten Vorläufern der *exo*-Produkte um (reaktivere) primäre Radikale handelt, deutet dies auf eine radikalische Absättigung durch das Acetonitril hin. Umgekehrt sollten die *endo*-Produkte stärker als die entsprechenden *exo*-Analoge durch nicht radikalische Absättigungswege gebildet werden. Um dies zu überprüfen wurde der Cyclopropylsilylether **16b** in deuteriertem (99.5% Deuterierungsgrad) und in nicht deuterierten Acetonitril unter Zugabe von Wasser bzw. Deuteriumoxid (99.5%) bestrahlt und der Deuterierungsgrad der Produkte per GC/MS bestimmt (Abbildung 162/Tabelle 30).

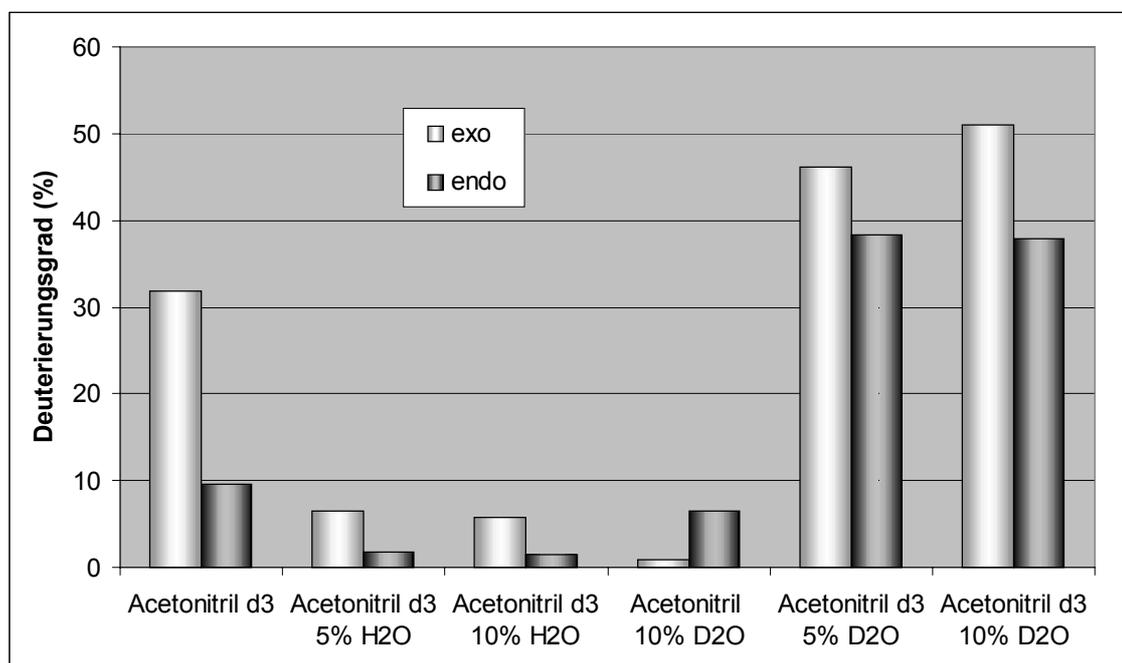


Abbildung 162: Umsetzung des Cyclopropylsilylether **16b** in verschiedenen deuterierten Lösungsmittelkombinationen.

Tabelle 30: Per GC/MS bestimmte Deuterierungsgrade in %.

	Acetonitril d3	Acetonitril d3 5% H2O	Acetonitril d3 10% H2O	Acetonitril 10% D2O	Acetonitril d3 5% D2O	Acetonitril d3 10% D2O
<i>exo</i>	31.9	6.5	5.8	0.9	46.2	51.1
<i>endo</i>	9.6	1.8	1.5	6.5	38.4	37.8

Diese Ergebnisse legen zunächst zwei Schlüsse nahe. Das Wasser im Acetonitril ist, wie auch das Acetonitril selbst, eine Absättigungsquelle, und über das Acetonitril und das Wasser hinaus scheint es noch mindestens eine weitere Absättigungsquelle zu geben. Darüber hinaus zeigen die Experimente drei interessante Effekte:

- Im Gegensatz zu den Umsetzungen in Acetonitril- d_3 weist das *endo*-Produkt bei der Umsetzung in nicht deuteriertem Acetonitril unter Zugabe von Deuteriumoxid einen höheren Deuterierungsgrad als das *exo*-Produkt auf. Dies steht im Einklang mit der Vermutung, dass bei den *endo*-Produkten der nicht radikalische Reaktionsweg eine größere Rolle spielt.
- Der Deuterierungsgrad bei Bestrahlungen in deuteriertem Acetonitril wird durch Zugabe von wenig Wasser bereits stark herabgesetzt. Vermutlich wird durch die Zugabe des Wasser der nicht radikalische und in diesem Fall nicht deuterierte Reaktionspfad beschleunigt.
- Der Deuterierungsgrad bei Umsetzungen in Acetonitril- d_3 unter Zugabe von Deuteriumoxid ist vor allem bei den *endo*-Produkten höher als die Summe der Deuterierungsgrade bei Bestrahlungen nur in Acetonitril- d_3 oder nur unter Zugabe von Deuteriumoxid. Noch deutlicher zeigt sich dieser ungewöhnliche kooperative Effekt beim Vergleich mit den beiden komplementären Experimenten Acetonitril/10% D_2O und Acetonitril- d_3 /10% H_2O mit dem entsprechenden Acetonitril- d_3 /10% D_2O Experiment. Dies lässt sich durch einen kinetischen Isotopeneffekt mindestens einer der beiden Reaktionspfade erklären.

Die entscheidende Frage ist nun, inwieweit die bestimmten Deuterierungsgrade quantitative Rückschlüsse auf die Anteile der Absättigungsreaktionspfade zulassen, d. h. ob der noch offene, dritte Absättigungsweg unter normalen Reaktionsbedingungen eine entscheidende Rolle spielt.

Der bestimmte Deuterierungsgrad entspricht zunächst dem Anteil der deuteriumsubstituierten Wasserradikal- bzw. Protonenquelle am Gesamtabsättigungsprozess. Dieser Wert lässt allerdings aufgrund eines möglichen kinetischen Isotopeneffektes nur wenig Rückschlüsse auf den interessanten Anteil am Gesamtabsättigungsprozess unter nicht deuterierten, d. h. unter normalen präparativen Bedingungen zu. Das Reaktionssystem kann bei Deuterierung, d. h. bei Verlangsamung eines Absättigungspfades (aufgrund des kinetischen Isotopeneffektes $k_D < k_H$) auf andere mögliche ausweichen. Eine Rolle spielt in diesem Zusammenhang auch der Deuterierungsgrad des substituierten eingesetzten Acetonitrils- d_3 bzw. des Deuteriumoxids, da selbstverständlich auch die nicht deuterierten Anteile mögliche Ausweichpfade zur Deuterierung anbieten. Um zumindest halbquantitative Aussagen hinsichtlich der Beteiligung der Reaktionspfade machen zu können, bedarf es also eines genaueren Reaktionsmodells.

Geht man von durchgeführten Reaktionsansätzen aus, in denen nur das Lösungsmittel (Acetonitril) und das darin enthaltene Wasser ganz oder teilweise deuteriert eingesetzt wurde,

so erhält man das in Abbildung 163 gezeigte Reaktionsschema, mit den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k der jeweiligen Absättigungswege.

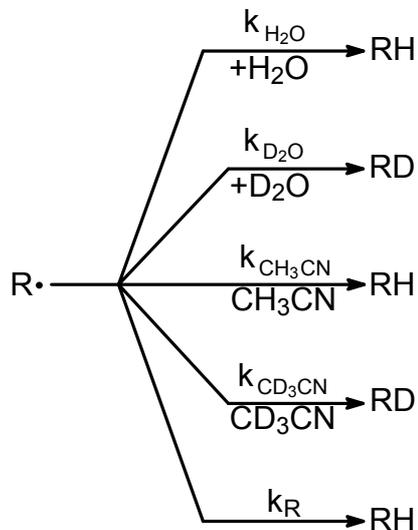


Abbildung 163: Reaktionsschema zum Einfluss der Deuterierung von Lösungsmittel und darin enthaltenem Wasser.

Nimmt man vereinfachend an, dass im Falle des Absättigungsprozesses über Rückelektronentransfer und Protonierung, die Protonierung geschwindigkeitsbestimmend ist, so lässt sich das in Abbildung 163 gezeigte Reaktionsschema mit Gleichungen (23) und (24) quantitativ beschreiben.

$$(23) \quad \frac{d[RD]}{dt} = k_{D_2O}[R\cdot][D_2O] + k_{CD_3CN}[R\cdot][CD_3CN]$$

$$(24) \quad \frac{d[RH]}{dt} = k_{H_2O}[R\cdot][H_2O] + k_{CH_3CN}[R\cdot][CH_3CN] + k_R[R\cdot]$$

Diese Vereinfachung ist vermutlich nur bei kleinen Konzentrationen der Protonenquelle Wasser gültig. Bei höheren Konzentrationen sollte sich in der Praxis aufgrund des Wechsels des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes zum Elektronentransfer eine Sättigung bzw. eine Konzentrationsunabhängigkeit ergeben.

Das Verhältnis aus deuteriertem und nicht deuteriertem Produkt ergibt sich unter der Annahme der Konstanz der Konzentrationen der beteiligten Absättigungsquellen als Quotient der Bildungsgeschwindigkeiten (Gleichung (25)).

$$(25) \quad \frac{\frac{d[RD]}{dt}}{\frac{d[RH]}{dt}} = \frac{[RD]}{[RH]} = \frac{k_{D_2O} * [D_2O] + k_{CD_3CN} * [CD_3CN]}{k_{H_2O} * [H_2O] + k_{CH_3CN} * [CH_3CN] + k_R}$$

Die vier variablen Größen in Gleichung (25) bedingen sich wechselseitig und lassen sich durch die drei Größen

- a) Wassergehalt des Acetonitrils: X_{H_2O}
 b) Deuterierungsgrad des Acetonitrils: DG_{CH_3CN}
 c) Deuterierungsgrad des Wassers: DG_{H_2O}

ausdrücken (Gleichung (26)-(29))

$$(26) \quad [D_2O] = X_{H_2O} * DG_{H_2O} * \frac{\delta_{H_2O}}{Mr_{H_2O}}$$

$$(27) \quad [CD_3CN] = (1 - X_{H_2O}) * DG_{CH_3CN} * \frac{\delta_{CH_3CN}}{Mr_{CH_3CN}}$$

$$(28) \quad [H_2O] = X_{H_2O} * (1 - DG_{H_2O}) * \frac{\delta_{H_2O}}{Mr_{H_2O}}$$

$$(29) \quad [CH_3CN] = (1 - X_{H_2O}) * (1 - DG_{CH_3CN}) * \frac{\delta_{CH_3CN}}{Mr_{CH_3CN}}$$

Setzt man Gleichungen (26)-(29) in Gleichung (25) ein und fasst man die Umrechnungsfaktoren von Dichte und Molekulargewicht in der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten \bar{k} gemäß

$$(30) \quad \bar{k}_{D_2O} = k_{D_2O} * \frac{\delta_{D_2O}}{Mr_{D_2O}}$$

zusammen, so erhält man Gleichung (31).

$$(31) \quad \frac{[RD]}{[RH]} = \frac{\bar{k}_{D_2O} * DG_{H_2O} * X_{H_2O} + \bar{k}_{CD_3CN} * DG_{CH_3CN} * (1 - X_{H_2O})}{\bar{k}_{H_2O} * (1 - DG_{H_2O}) * X_{H_2O} + \bar{k}_{CH_3CN} * (1 - DG_{CH_3CN}) * (1 - X_{H_2O}) + k_R}$$

Diese Gleichung erscheint auf den ersten Blick etwas unübersichtlich, sie hat aber den Vorteil für das in Abbildung 163 gezeigte Reaktionsschema allgemeingültig zu sein, d. h., sie gilt für jeden Deuterierungsgrad sowohl des Wassers als auch des Acetonitrils und für jeden Wassergehalt (ideales Verhalten vorausgesetzt).

Für die Auswertung des Einfluss der Wasseranteils ($X_{H_2O} \geq 0 / DG_{H_2O} = 0$) auf den Deuterierungsgrad bei Bestrahlungen in reinem Acetonitril-d₃ ($DG_{CH_3CN} = 1$) (Abbildung 161) lässt sich Gleichung (31) wie folgt vereinfachen:

$$(32) \quad \frac{[RD]}{[RH]} = \frac{\bar{k}_{CD_3CN} * (1 - X_{H_2O})}{\bar{k}_{H_2O} * X_{H_2O} + k_R}$$

Der Deuterierungsgrad der Produkte ergibt sich dann als:

$$(33) \quad DG_{\text{Produkte}} = \frac{[RD]}{[RH] + [RD]} = \frac{\bar{k}_{CD_3CN} * (1 - X_{H_2O})}{\bar{k}_{H_2O} * X_{H_2O} + k_R + \bar{k}_{CD_3CN} * (1 - X_{H_2O})}$$

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate lassen sich die Messwerte aus Tabelle 30 (ersten drei Spalten) an die Gleichung (33) anpassen und auf diese Weise die relativen Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten \bar{k}_{CD_3CN} , \bar{k}_{H_2O} und k_R bestimmen.

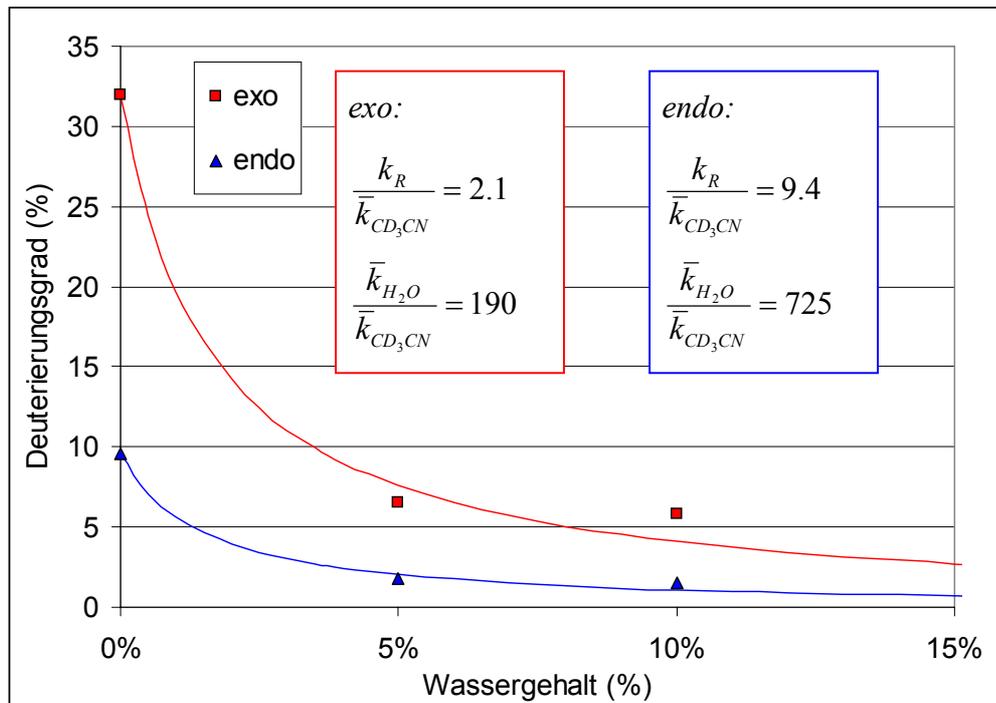


Abbildung 164: Deuterierungsgrad in Abhängigkeit von Wassergehalt.

Die bestimmten relativen Verhältnisse, zeigen quantitativ nochmals, dass die Absättigung durch Wasser deutlich schneller ist als die durch deuteriertes Acetonitril, wobei dies beim *endo*-Produkt deutlich stärker ausgeprägt ist. Die sehr hohen Absättigungsgeschwindigkeiten durch das Wasser bedingen aber auch einen sehr großen Fehler bei der Bestimmung des Verhältnis von k_R und \bar{k}_{CD_3CN} , also bei der Bestimmung des relativen Anteils des in Abbildung 163 gezeigten fünften noch unbekanntes Absättigungsweges. Dies lässt sich anhand von durch Gleichung (34) verdeutlichen, die aus Gleichung (32) durch Kehrwertbildung und der Annahme kleiner Wassergehalte X_{H_2O} erhältlich ist:

$$(34) \quad \frac{[RH]}{[RD]} = \frac{\bar{k}_{H_2O} * X_{H_2O} + k_R}{\bar{k}_{CD_3CN}}$$

Für $X_{H_2O} = 0$, also im Falle einer Bestrahlung in vollständig trockenem Acetonitril, lässt sich demnach das k_R / \bar{k}_{CD_3CN} -Verhältnis direkt aus dem experimentell zugänglichen $[RH]/[RD]$ -Verhältnis berechnen. Aufgrund der sehr schnellen Absättigung durch Wasser reichen aber bereits geringe Spuren an Wasser, um ein zu hohes k_R / \bar{k}_{CD_3CN} -Verhältnis vorzutäuschen.

Dieser starke Einfluss des Restwassergehaltes der bei der Auswertung zunächst als wasserfrei angenommenen Probe ("0%"-Probe) lässt sich durch Bestimmungen der k_R/\bar{k}_{CD_3CN} - und $\bar{k}_{H_2O}/\bar{k}_{CD_3CN}$ -Verhältnisse in Abhängigkeit von angenommenen Wassergehalt in der "0%"-Probe verdeutlichen (Abbildung 165).

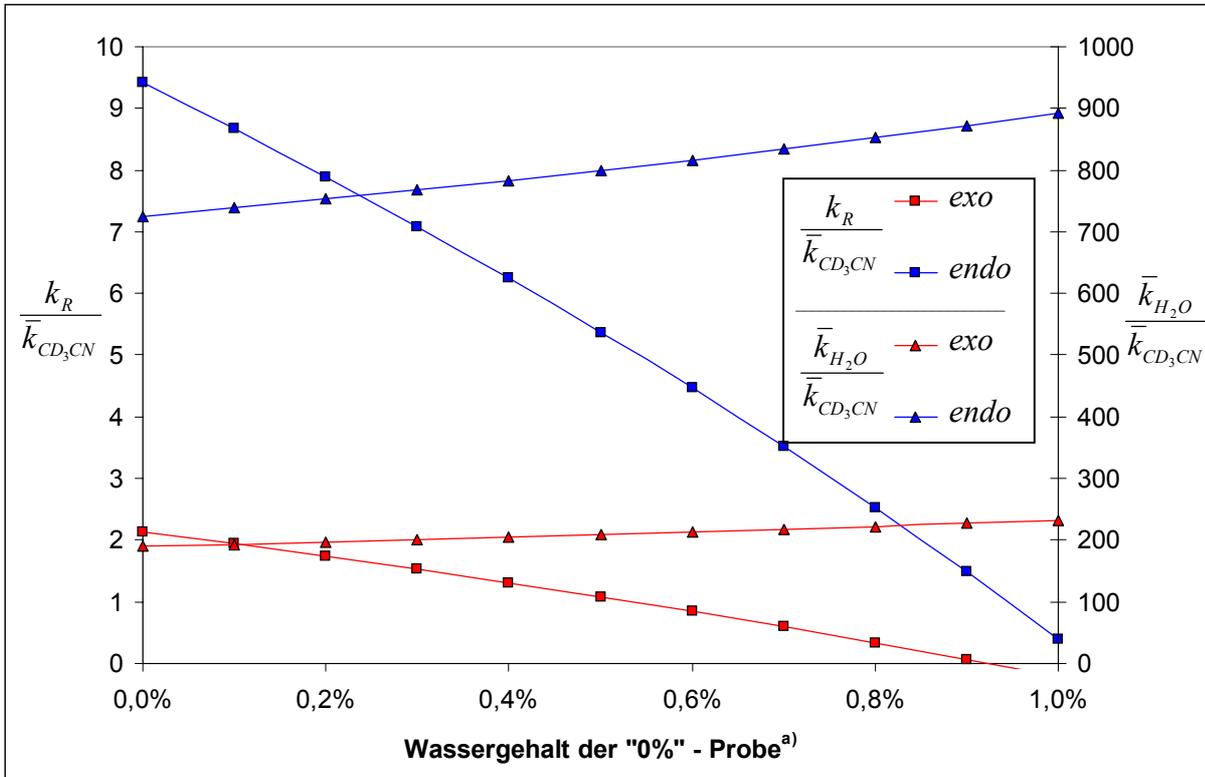


Abbildung 165: Abhängigkeit der k_R/\bar{k}_{CD_3CN} und $\bar{k}_{H_2O}/\bar{k}_{CD_3CN}$ -Werte vom angenommenen Wassergehalt.

- a) Die jeweiligen k_R/\bar{k}_{CD_3CN} bzw. der $\bar{k}_{H_2O}/\bar{k}_{CD_3CN}$ wurden wie oben angegeben durch eine Fehlerquadratanpassung der bestimmten Messwerte an Gleichung (33) bestimmt, wobei für die vermeintliche "0%"-Probe Wassergehalte von 0 bis 1% angenommen wurden.

Die in Abbildung 165 dargestellte Auswertung zeigt deutlich, dass die k_R/\bar{k}_{CD_3CN} - im Gegensatz zu den $\bar{k}_{H_2O}/\bar{k}_{CD_3CN}$ -Werten einem sehr großen Plusfehler unterliegen, der durch die Unsicherheit im Wassergehalt der "0%" Probe bedingt ist. Die experimentell bestimmten k_R/\bar{k}_{CD_3CN} Verhältnisse (Abbildung 164), sind gemäß Gleichung (34) bedingt durch den unbekannten Restwasseranteil X_{H_2O} um den Wert $\bar{k}_{H_2O} * X_{H_2O} / \bar{k}_{CD_3CN}$ zu groß. Es gilt also:

$$(35) \quad \left(\frac{k_R}{\bar{k}_{CD_3CN}} \right)_{EXP} = \frac{k_R}{\bar{k}_{CD_3CN}} + \frac{\bar{k}_{H_2O} * X_{H_2O}}{\bar{k}_{CD_3CN}}$$

Um Rückschlüsse auf Bestrahlungen unter normalen Bedingungen ziehen zu können, muss der kinetische Isotopeneffekt der Wasserstoffabsättigung durch das Acetonitril bestimmt

werden. Dieser lässt sich durch Bestrahlungen mit variablen Deuterierungsgrad des Acetonitrils bestimmen. Unter der Annahme von $DG_{H_2O} = 0$ (keine Zugabe von Deuteriumoxid) $X_{H_2O} \leq 0.01$ (geringer Wassergehalt) vereinfacht sich Gleichung (31) zu:

$$(36) \quad \frac{[RD]}{[RH]} = \frac{\bar{k}_{CD_3CN} * DG_{CH_3CN}}{\bar{k}_{H_2O} * X_{H_2O} + \bar{k}_{CH_3CN} * (1 - DG_{CH_3CN}) + k_R}$$

woraus sich durch Kehrwertbildung ergibt:

$$(37) \quad \frac{[RH]}{[RD]} = \frac{\bar{k}_{H_2O} * X_{H_2O} + \bar{k}_{CH_3CN} + k_R}{\bar{k}_{CD_3CN}} \cdot \frac{1}{DG_{CH_3CN}} - \frac{\bar{k}_{CH_3CN}}{\bar{k}_{CD_3CN}}$$

Trägt man gemäß Gleichung (37) das Verhältnis von nicht deuteriertem und deuteriertem Produkt über dem reziproken Deuterierungsgrad des Acetonitrils auf, so erhält man den kinetischen Isotopeneffekt als negativen y-Achsenabschnitt. Voraussetzung für eine derartige Auswertung ist dabei ein sehr kleiner oder zumindest möglichst konstanter Wassergehalt im Acetonitril.

Die Auswertung einer Bestrahlungsreihe des Silylethers **16b** in unterschiedlich stark deuteriertem Acetonitril ist in Abbildung 166 gezeigt.

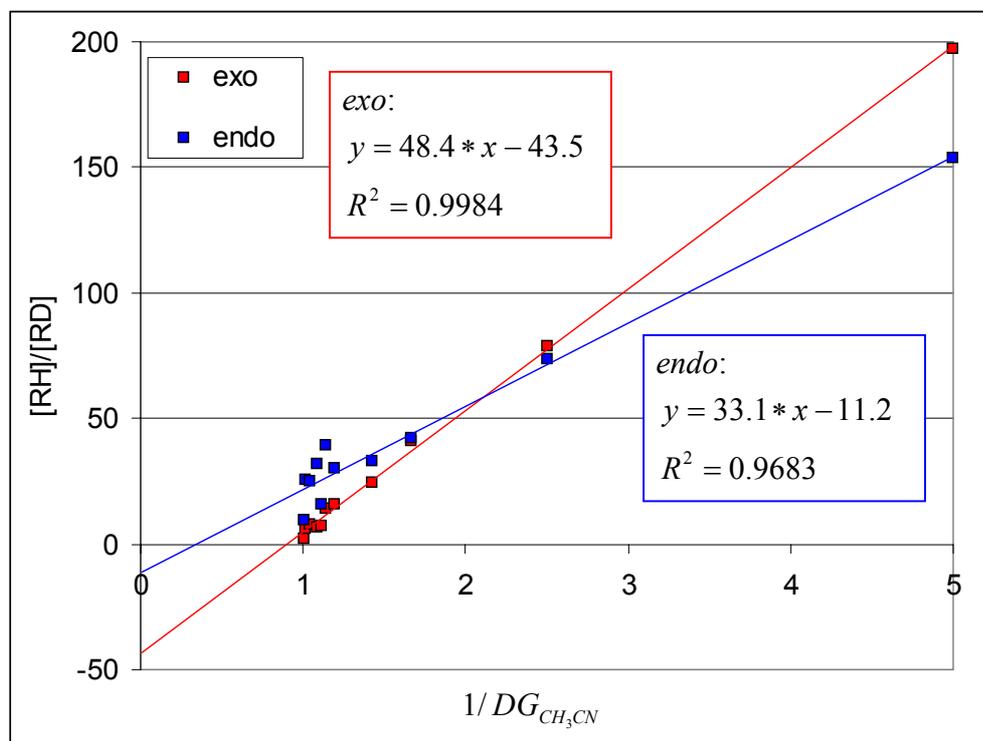


Abbildung 166 : Bestimmung des kinetischen Isotopeneffektes.

Erwartungsgemäß zeigen die Messwerte der Auswertung des *endo*-Produktes eine deutlich stärkere Streuung, da diese aufgrund der größeren relativen Absättigungsgeschwindigkeit $\bar{k}_{H_2O} / \bar{k}_{CD_3CN}$ (s.o.) empfindlicher auf experimentell bedingte Schwankungen im Wassergehalt

reagieren. Unabhängig davon zeigen sowohl das *exo*- als auch das *endo*-Produkt bezogen auf die Wasserstoff- bzw. Deuteriumabstraktion vom Acetonitril einen deutlichen kinetischen Isotopeneffekt. Mit Hilfe der so bestimmten kinetischen Isotopeneffekte lässt sich der Anteil ABS_{CH_3CN} , den das Lösungsmittel Acetonitril an der Radikalabsättigung unter normalen Bestrahlungsbedingungen hat, abschätzen. Wie sich zeigen lässt (Herleitung analog Gleichung (31)) gilt:

$$(38) \quad ABS_{CH_3CN} = \frac{k_{CH_3CN}}{k_{CH_3CN} + k_R} = \frac{\frac{\bar{k}_{CH_3CN}}{\bar{k}_{CD_3CN}}}{\frac{\bar{k}_{CH_3CN}}{\bar{k}_{CD_3CN}} + \frac{k_R}{\bar{k}_{CD_3CN}}}$$

Somit erhält man:

$$\textit{exo}\text{-Produkt: } ABS_{CH_3CN} = \frac{43.5}{43.5 + 2.1} = 95.4\%$$

$$\textit{endo}\text{-Produkt: } ABS_{CH_3CN} = \frac{11.2}{11.2 + 9.4} = 54.4\%$$

Es lässt sich für das *exo*-Produkt feststellen, dass das Acetonitril die wichtigste Absättigungsquelle des intermediären Radikals ist. Die Verbleibenden ca. 5% Restanteil lassen sich teilweise auf Restwasseranteile in der "0%" Probe ((vgl. Gleichung (35)) und auf Deuterierungsgrad von "nur" 99.5% des eingesetzten Acetonitrils zurückführen. Weitere wahrscheinlich radikalische Absättigungspfade (Abbildung 163) beispielsweise durch Sensibilisator oder Trimethylsilylgruppe spielen aber nur eine untergeordnete Rolle. Der deutlich größere Restanteil von ca. 45% beim *endo*-Produkt ist auf die größere Absättigungsgeschwindigkeit des Wassers zurückzuführen, was größere Plusfehler im k_R/\bar{k}_{CD_3CN} Verhältnis verursacht. (s.o.). Die hohe Absättigungsgeschwindigkeit bedingt zusätzlich einen größeren Fehler in der Bestimmung des kinetischen Isotopeneffektes (Abbildung 166), weswegen beim *endo*-Produkt die weiteren möglichen Absättigungsreaktionskanäle vermutlich doch eine geringere Rolle spielen, als die 45% Restanteil vermuten lassen.

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Absättigung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Das Acetonitril und das darin enthaltene Wasser sind die Hauptabsättigungsquellen für die bei der PET-Umsetzung von Cyclopropylsilylethern entstehenden Radikale.
- Die Absättigung durch die Protonenquelle Wasser ist in Abhängigkeit von der Art des Radikals teilweise deutlich schneller als die durch Acetonitril.
- Die Absättigung durch Acetonitril zeigt einen deutlichen kinetischen Isotopeneffekt.

- Die hohe Absättigungsgeschwindigkeit durch Protonenquellen und der große kinetische Isotopeneffekt, täuschen bei einfachen Deuterierungsversuchen zu geringere Anteile der entsprechend substituierten Quelle am Absättigungsprozess vor, da bereits kleine Wasseranteile oder zu geringe Deuterierungsgrade als Ausweichreaktionspfade die Deuterierung teilweise unterdrücken können. Vor allem bei sekundären Radikalen ist diese Fehlerquelle stärker ausgeprägt, was vermutlich der Grund dafür ist, dass HINTZ^[48] und HEIDBREDER^[49] Acetonitril als mögliche Absättigungsquelle nicht nachweisen konnten.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden synthetische, mechanistische und theoretische Untersuchungen zur Radikalkationenchemie von Cyclopropylsilylethern bzw. Vinylcyclopropylsilylethern durchgeführt.

Im Falle der Untersuchung der intermolekularen Additionsreaktion an Acrylsäuremethylester zeigt die Abhängigkeit der Ausbeute (der Monoaddukte) von der Konzentration des Radikalfängers, dass die Absättigungsreaktion verhältnismäßig langsam abläuft. Dies bedingt, dass das Ausbeutenmaximum bei sehr niedrigen Acrylsäuremethylesterkonzentrationen liegt, was die Reaktion ohne Veränderung der Reaktionsparameter (Erhöhung der Absättigungsgeschwindigkeit) präparativ uninteressant macht. Die so indirekt ermittelte geringe Absättigungsgeschwindigkeit steht in Einklang mit den Ergebnissen der Kaskadenreaktionen, in denen keine frühzeitig abgesättigten Produkte isoliert werden konnten.

Die präparativen PET-Umsetzungen zur intramolekularen Reaktion der Vinylcyclopropylsilylether zeigen, dass die erwünschte transannulare Additionsreaktion des entsprechenden β -Carbonylradikal(kation)s auf die Darstellung von Bicyclooctanon und Bicyclononanon-Systemen beschränkt ist. Die Ringverknüpfung erfolgt dabei hoch *cis*-selektiv (Abbildung 167).

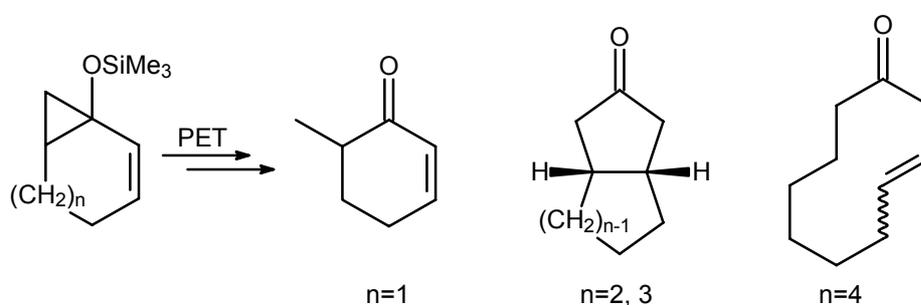


Abbildung 167: PET-Reaktionen einfacher Vinylcyclopropylsilylether.

Bei Mehrfachadditionsreaktionen zum Aufbau von Polycyclen erfolgt der zweite Additionsschritt ebenfalls *cis*-selektiv unabhängig von der Regioselektivität (*5-exo/6-endo*), wobei der Anteil an *6-endo* Produkten für Radikalreaktionen verhältnismäßig groß ist (Abbildung 168).

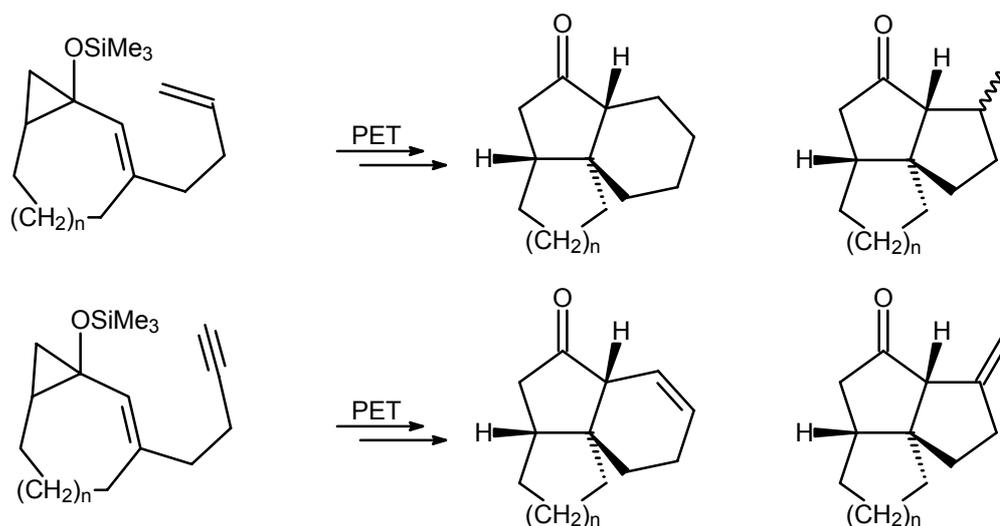


Abbildung 168: Regio- und Stereoselektivität bei Mehrfachkaskaden.

Im Falle der Kaskadenreaktion mit Cyclohexenylmethylseitenkette erfolgt ist die Cyclisierung unter zusätzlicher *cis*-Selektivität bezogen auf die letzte Ringverknüpfung, so dass nur *cis/cis/cisoid/cis* und *cis/cis/transoid/cis*-Isomere gebildet werden (Abbildung 169).

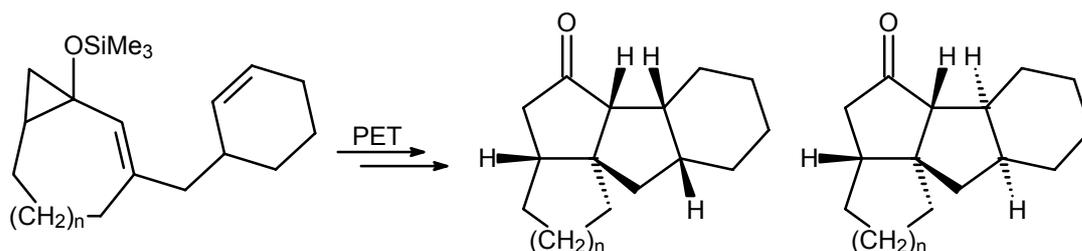


Abbildung 169: Cyclisierungen mit Cyclohexenylmethylseitenkette.

Die Cyclisierung des 4-substituierten Cycloheptonabkömmlings erfolgt unter quasi-äquatorialer Ausrichtung der Alkylkette, weswegen eine entsprechende Zweitaddition nicht möglich ist (Abbildung 170).

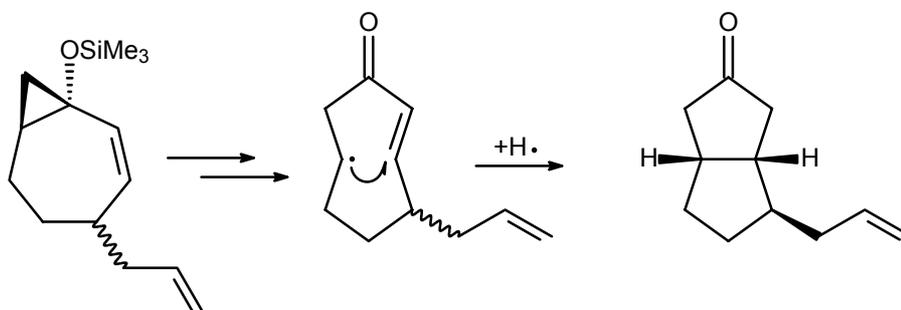


Abbildung 170: PET Reaktion des 4-substituierten Cycloheptonabkömmlings.

Im Falle der 3-substituierten Cycloheptonabkömmlinge kann die 1,2-Wanderung des *endo*- β -Carbonylradikals mit der transannularen Addition konkurrieren. Das entsprechende *exo*-

Radikal reagiert unter transannularer allylischer H-Abstraktion, wodurch man nach Absättigung die entsprechende β - γ -ungesättigte Verbindung erhält.

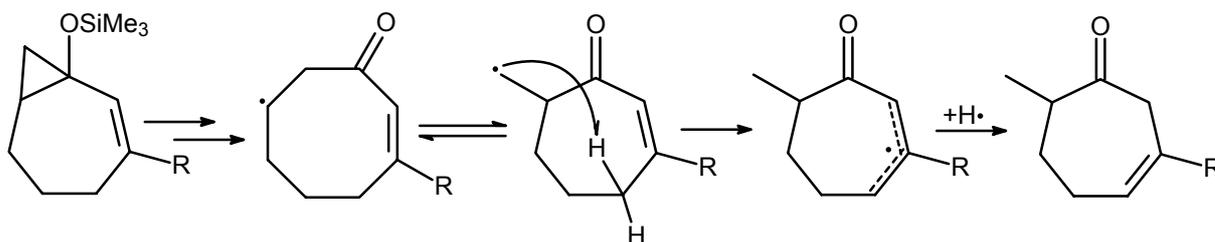


Abbildung 171: Transannulare H-Abstraktion nach 1,2 Umlagerung.

Untersuchungen zur Regiochemie der Zweitaddition unter Zugabe von Nucleophilen zeigen, dass der verhältnismäßig hohe *endo*-Anteil im Falle der Kaskadenreaktion der 3-butenyl und 3-butinylsubstituierten Verbindungen teilweise auf radikalkationische Reaktionspfade zurückzuführen ist.

Mit Hilfe der durchgeführten computerchemischen Rechnungen lassen sich die Produktverteilungen durch Betrachtung der relativen Übergangszustandsenergien der radikalischen Addition hinsichtlich der Fragestellung "wird gebildet \Leftrightarrow wird nicht gebildet"* gut vorhersagen, wobei vor allem die Stereochemie der Ringverknüpfungen richtig wiedergegeben wird. Für die Vorhersage der Produktverteilungen reichen die durchgeführten Rechnungen weder qualitativ noch quantitativ aus. Der Grund hierfür liegt vermutlich in den teilweise radikalionischen Reaktionspfaden (s. o.), weswegen u. a. die *endo-exo*-Selektivität nicht richtig wiedergegeben werden kann. Darüber hinaus weisen quantenchemische Untersuchungen zur Regioselektivität der Ringöffnung und zur Struktur des Radikalkations der Cyclopropylsilylether darauf hin, dass die entsprechenden relaxierten Radikalkationen eine stark gedehnte bzw. gebrochene Bindung aufweisen und dass der Bindungsbruch nahezu aktivierungsfrei abläuft.

Die Untersuchungen zum Absättigungsschritt zeigen, dass dieser sowohl durch H-Radikalübertragung vom Lösungsmittel als auch durch Rückelektronentransfer und Protonierung z. B. durch Wasserspuren erfolgen kann.

* Streng genommen muss die Unterscheidung lauten: "wird in isolierbaren Mengen gebildet \Leftrightarrow wird nicht in isolierbaren Mengen gebildet "

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Methoden

- **IR-Spektroskopie:**

Perkin-Elmer Gitter-IR-Spektrometer 841 oder Perkin Elmer FT-IR-Spektrometer 1600.

- **¹H-NMR:**

Bruker AC 200 P (200.132 MHz), AM 250 (250.133 MHz), AM 300 (300.133 MHz) oder DRX 500 (500.132 MHz); interner Standard: TMS (0.00 ppm), CHCl₃ (7.24 ppm), C₆H₆ (7.15 ppm).

- **¹³C-NMR:**

Bruker AC 200 P (50.323 MHz), AM 250 (62.896 MHz), AM 300 (75.469 MHz) oder DRX 500 (125.772 MHz); interner Standard: TMS (0.00 ppm), CDCl₃ (77.00 ppm), C₆D₆ (128.00 ppm).

- **Massenspektrometrie:**

Micromass VG Autospec X

Finnigan MAT 8230.

- **GC/MS-Kopplung:**

Shimadzu GC-17A Version 3/MS QP 5050 A mit Kapillarsäule

Hewlett Packard 5MS (25m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser, 0.33 µm Filmdicke),

Trägergas Helium Vordruck 0.95 bar

Finnigan MAT 8230 mit GC Varian 3400 plus Datensystem SS 300.

- **Fluoreszenzspektroskopie:**

Perkin-Elmer Lumineszenz Spektrometer LS 50B.

- **Analytische Gaschromatographie (GC):**

Shimadzu GC-17A/Version 3 mit Auswertesoftware Class VP 4.2

Siemens Sichromat 3 mit FID und Spectra Physics Integrator SP 4290

Siemens Sichromat 1-4 mit FID und Spectra Physics Integrator SP 4400

Kapillarsäulen:

Hewlett-Packard Ultra 2 (25 m, 0.2 mm Ø, 0.33 µm Filmdicke)

Hewlett-Packard 1MS (25 m, 0.2 mm Ø, 0.33 µm Filmdicke)

Hewlett-Packard 5MS (25 m, 0.2 mm Ø, 0.33 µm Filmdicke)

Trägergas Stickstoff (1.0 bar).

- **Präparative Gaschromatographie**

Hewlett-Packard Gaschromatograph 5890 Series II

Injektor und automatischen Fraktionssammler Fa. Gerstel

automatischer Probeninjektor Hewlett-Packard 7673

Kapillarsäule:

Hewlett-Packard HP5 (30 m, 0.53 mm Ø, 5.0 µm Filmdicke)

Trägergas Wasserstoff (0.4-0.5 bar)

- **Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC):**

Kontron Pumpe 420 oder Merck Pumpe L-6000, RI-Detektor Bischoff RI 8110,

Säule 250 × 20 mm, Merck LiChrosorb Si 60-7, Fluss 10 ml/min

Umkehrphasen HPLC:

Macherey und Nagel PREP 2025 (250 × 20 mm) LiChrosorb RP 18 7.0 µm mit Vorsäule

PREP 2005 (50 × 20 mm) LiChrosorb RP 18 7.0 µm Fluss 10 ml/min

- **Säulenchromatographie:**

Kieselgel MN-60 (Korngröße 40-63 µm) der Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren.

- **Dünnschichtchromatographie (DC):**

Merck DC-Alufolien, Kieselgel 60 F 254 oder Macherey & Nagel SIL G/UV₂₅₄;

Detektion: UV-Lampe, Iod oder ethanolische Molybdätophosphorsäurelösung Entwicklung durch Heißluftgebläse.

- **Lösungsmittel:**

-Acetonitril: Destillation über Calciumhydrid, Lagerung über Molekularsieb 4 Å.

-Cyclohexan: Destillation über Kaliumhydroxid

-*n*-Pentan: Destillation über Kaliumhydroxid

-Essigsäureethylester: Destillation, Filtration über basischem Aluminiumoxid.

-Tetrahydrofuran (THF): Destillation über Kaliumhydroxid, Trocknung: Destillation über Lithiumaluminiumhydrid mit Triphenylmethan als Indikator.

-Diethylether: Destillation über Kaliumhydroxid, Trocknung: Destillation über Lithiumaluminiumhydrid.

-Ethylenglykol: Destillation im Vakuum

-Dimethylsulfoxid (DMSO): Trocknung: Lagerung über Molekularsieb 4 Å

-Dichlormethan: Trocknung: Lagerung über Molekularsieb 4 Å

- **Theoretische Methoden**

Alle Rechnungen wurden mit dem Programm Titan 1.0.5 (18. August 2000), Wavefunction Inc., Schrödinger Inc. durchgeführt.

7.2 Synthese einfacher cyclischer Enone

7.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift A: Darstellung von α -Bromacetalen^[65]

Zu einer Lösung von 1.00 mol des jeweiligen Ketons in 750 ml abs. Ethylenglykol werden bei Raumtemp. zunächst 1.0 ml (20 mmol) Brom gegeben. Bei Bedarf wird der Ansatz auf maximal 40-50 °C erwärmt bis die entstandene Bromfärbung verschwunden ist. Anschließend werden bei 10-20 °C 50.9 ml Brom (1.00 mol) so schnell zugegeben, dass nur eine leichte Braunfärbung der Lösung bestehen bleibt. Der Ansatz wird unter Rühren vorsichtig zu einer Suspension von 300 g wasserfreiem in 500 ml *n*-Pentan gegeben und 5-10 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 1000 ml Wasser wird die org. Phase abgetrennt und die wäss. Phase dreimal mit je 300 ml *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation i. Vak. gereinigt.

7.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift B: Darstellung von Enonacetalen^[65]

1.00 mol des jeweiligen α -Bromacetals und 160 g Natriumhydroxid werden in 600 ml abs. Methanol gelöst und 2-3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird in 800 ml ges. Natriumchloridlösung gegeben und mit 500 ml *n*-Pentan versetzt. Die org. Phase wird abgetrennt und die wäss. Phase viermal mit je 300 ml *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation i. Vak. gereinigt.

7.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift C: Darstellung cyclischer Enone durch säurekatalysierte Acetalspaltung^[65]

500 mmol des jeweiligen Enonacetals werden mit 200 ml 3%iger Schwefelsäure versetzt und 60 min intensiv gerührt. Nach Zugabe von 300 ml Ether, wird die org. Phase abgetrennt und die wäss. dreimal mit je 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation i. Vak. gereinigt.

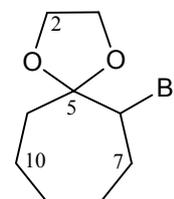
7.2.4 Darstellung von 6-Brom-1,4-dioxaspiro[4.6]undecan (**13a**)

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A werden 112 g (1.00 mol) Cycloheptanon (**11b**) zu 191 g (81%) 6-Brom-1,4-dioxaspiro[4.6]undecan (**13a**) umgesetzt. Man erhält das Produkt als eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 64 °C/0.25 mbar.

Summenformel: C₉H₁₅BrO₂

Mittlere Masse: 235.12 **Exakte Masse (ber.):** 234.0255

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2937, 1711, 1454, 1364, 1321, 1276, 1221, 1173, 1153, 1100, 1043, 1022, 1001, 949, 908, 879, 784, 755, 700, 654.



NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 1.42-2.35 (m, 10H), 3.82-4.14 (m, 4H, 2-H/3-H), 4.17-4.28 (m, 1H, 6-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 20.43 (CH₂), 24.68 (CH₂), 25.03 (CH₂), 32.73 (CH₂), 34.93 (CH₂), 60.60 (C-6), 65.01 (C-2)*, 65.44 (C-3)*, 110.95 (C-1).

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

GC-MS (70 eV); m/z (%): 236 (0.3) [M⁺+2], 234 (0.3) [M⁺], 179 (5), 177 (6), 156 (9), 155 (100), 127 (3), 113 (18), 100 (8), 99 (80), 95 (3), 93 (2), 91 (3), 86 (7), 83 (4), 81 (4), 79 (3), 77 (3), 73 (3), 69 (3), 68 (3), 67 (7), 65 (2), 56 (5), 55 (46), 54 (2), 53 (8), 43 (5), 42 (7), 41 (17), 40 (3), 39 (9).

GC-MS (CI); m/z (%): 238 (9) [MH⁺+3], 237 (100) [MH⁺+2], 236 (10) [MH⁺+1], 235 (99) [MH⁺], 157 (30), 155 (36), 113 (21).

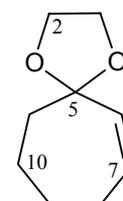
7.2.5 Synthese von 1,4-Dioxaspiro[4.6]undec-6-en (**14a**)

235 g (1.00 mol) 6-Brom-1,4-dioxaspiro[4.6]undecan (**13a**) werden, wie in der Vorschrift B angegeben, umgesetzt. Man erhält 125 g (81%) des 1,4-Dioxaspiro[4.6]undec-6-en (**14a**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 56 °C/3 mbar.

Summenformel: C₉H₁₄O₂

Mittlere Masse: 154.20 **Exakte Masse (ber.):** 154.09937

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3029, 2935, 2883, 1654, 1451, 1339, 1349, 1283, 1219, 1172, 1108, 1066, 1040, 978, 946, 903, 872, 852, 822, 796, 691.



NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 1.56-1.92 (m, 6H), 2.14-2.25 (m, 2H, 8-H), 3.86-4.03 (m, 4H, 2-H/3-H), 5.64 (d, *J* = 11.8 Hz, 1H, 6-H), 5.88 (td, *J* = 5.9 / 11.8, 1H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): $\delta = 23.61$ (CH_2), 26.67 (CH_2), 27.62 (CH_2), 35.95 (CH_2), 64.25 (C-8/C-9), 109.55 (C-1), 133.56 (C-3)*, 133.70 (C-2)*.

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

GC-MS (70 eV); m/z (%): 155 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 154 (14) [M^+], 153 (9), 139 (3), 126 (15), 125 (100), 113 (5), 112 (6), 109 (5), 108 (2), 100 (7), 99 (36), 95 (5), 93 (2), 91 (8), 86 (11), 83 (3), 82 (12), 81 (26), 80 (5), 79 (20), 78 (4), 77 (13), 69 (5), 68 (18), 67 (19), 66 (10), 65 (9), 56 (4), 55 (26), 54 (15), 53 (27), 52 (3), 51 (4), 45 (2), 43 (7), 42 (8), 41 (25), 40 (8), 39 (29).

GC-MS (CI); m/z (%): 156 (10) [$\text{MH}^+ + 1$], 155 (100) [MH^+].

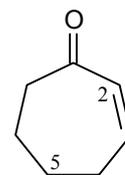
7.2.6 Synthese von 2-Cyclohepten-1-on (**15b**)

26.4 g (171 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undec-6-en (**14a**) werden gemäß Vorschrift C umgesetzt. Man erhält 16.9 g (90 %) 2-Cyclohepten-1-on (**15b**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $60\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ mbar}$.

Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$

Mittlere Masse: 110.15 **Exakte Masse (ber.):** 110.073165

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2935, 2866, 1663, 1452, 1397, 1346, 1278, 1199, 1058, 887, 817, 788, 691.



NMR ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Gated)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , Ref.: TMS): $\delta = 1.56$ - 1.91 (m, 4H), 2.39 - 2.51 (m, 2H), 2.55 - 2.64 (m, 2H), 6.00 (td, $J = 1.7 / 11.8$ Hz, 1H, 2-H), 6.58 (td, $J = 5.4 / 12.1$, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): $\delta = 21.65$ (CH_2), 26.04 (CH_2), 30.11 (C-4), 43.42 (C-7), 132.41 (C-2), 146.26 (C-3), 204.00 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 110 (18) [M^+], 82 (15), 81 (54), 79 (7), 78 (2), 77 (8), 68 (30), 67 (38), 66 (38), 65 (75), 63 (2), 56 (3), 55 (20), 54 (36), 53 (41), 52 (11), 51 (11), 50 (5), 43 (5), 42 (12), 41 (34), 40 (20), 39 (100), 38 (6), 29 (7), 28 (19), 27 (44), 26 (7).

GC-MS (CI); m/z (%): 112 (8) [$\text{MH}^+ + 1$], 111 (100) [MH^+].

7.2.7 Darstellung von 6-Brom-1,4-dioxaspiro[4.7]dodecan (**13b**)

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A werden 112 g (1.00 mol) Cyclooctanon (**11c**) zu 185 g (74%) 6-Brom-1,4-dioxaspiro[4.7]dodecan (**13b**) umgesetzt, wobei darauf zu achten ist, bei der Bromzugabe die Temperatur möglichst gering zu halten (0 °C), um Mehrfachbromierungen zu vermeiden. Man erhält das Produkt als eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 75 °C/0.35 mbar.

Summenformel: C₁₀H₁₇BrO₂

Mittlere Masse: 249.14 **Exakte Masse (ber.):** 248.0412

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924, 1465, 1444, 1158, 1097, 1034, 950, 874, 739.

NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 1.40-2.11 (m, 10H), 2.23-2.35 (m, 2H), 3.85-4.21 (m, 4H, 2-H/3-H), 4.51 (dd, J = 6.1 / 5.9 Hz 1H, 6-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 22.16 (CH₂), 24.89 (CH₂), 26.60 (CH₂), 27.35 (CH₂), 33.70 (CH₂), 34.14 (CH₂), 59.50 (C-6), 65.04 (C-2)*, 65.95 (C-3)*, 110.84 (C-1).

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

GC-MS (70 eV); m/z (%): 250 (0.1) [M⁺+2], 248 (0.1) [M⁺], 179 (6), 177 (5), 170 (8), 169 (73), 166 (4), 164 (5), 141 (4), 127(10), 125 (2), 113 (5), 100 (7), 99 (100), 86 (54), 81 (4), 79 (4), 77 (2), 73 (3), 69 (5), 68 (4), 67 (10), 65 (2), 56 (3), 55 (42), 53 (6), 43 (6), 42 (9), 41 (20), 39 (8).

GC-MS (CI); m/z (%): 252 (11) [MH⁺+3], 251 (99) [MH⁺+2], 250 (12) [MH⁺+1], 249 (100) [MH⁺], 171 (26), 169 (35), 127 (19).

7.2.8 Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.7]dodec-6-en (**14b**)

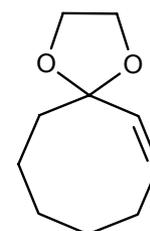
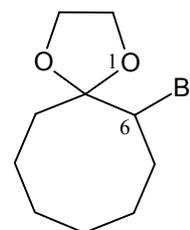
235 g (1.00 mol) 6-Brom-1,4-dioxaspiro[4.7]dodecan (**13b**) werden wie in der Vorschrift B angegeben umgesetzt. Man erhält 125 g (81%) des 1,4-Dioxaspiro[4.7]dodec-6-en (**14b**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 50 °C/1 mbar.

Summenformel: C₁₀H₁₆O₂

Mittlere Masse: 168.23 **Exakte Masse (ber.):** 168.1150

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2927, 1651, 1467, 1448, 1394, 1268, 1179, 1125, 1078, 1032, 991, 958, 911, 798, 712, 679.

NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , Ref.: TMS): $\delta = 1.43\text{-}1.72$ (m, 6H), 1.81-1.91 (m, 2H), 2.30-2.52 (m, 2H), 3.92 (s, 4H, 2-H/3-H), 5.38-5.72 (m, 2H, 6-H/7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): $\delta = 21.57$ (CH_2), 23.77 (CH_2), 24.42 (CH_2), 27.71 (CH_2), 39.14 (CH_2), 63.79 (C-8/C-9), 109.65 (C-1), 131.20 (C-3)*, 133.35 (C-2)*.

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

GC-MS (70 eV); m/z (%): 169 (2) [M^++1], 168 (11) [M^+], 153 (2), 139 (6), 126 (9), 125 (100), 113 (3), 112 (13), 100 (3), 99 (18), 95 (4), 91 (3), 86 (18), 82 (3), 81 (18), 80 (5), 79 (10), 78 (2), 77 (7), 69 (3), 68 (22), 67 (11), 66 (4), 65 (6), 55 (18), 54 (4), 53 (12), 52 (2), 51 (2), 45 (2), 43 (4), 42 (6), 41 (15), 40 (4), 39 (11).

GC-MS (CI); m/z (%): 170 (12) [MH^++1], 169(100). [MH^+].

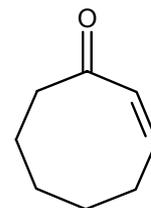
7.2.9 Darstellung von 2-Cycloocten-1-on (15c)

19.5 g (116 mmol) des 1,4-Dioxaspiro[4.7]dodec-6-en (**14b**) werden gemäß Vorschrift C umgesetzt. Man erhält 12.3 g (85 %) 2-Cycloocten-1-on (**15c**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 52 °C/2 mbar.

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$

Mittlere Masse: 124.18 **Exakte Masse (ber.):** 124.088815

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3024, 2937, 2862, 1660, 1480, 1453, 1421, 1397, 1346, 1324, 1310, 1260, 1225, 1207, 1157, 1120, 1078, 1028, 954, 929, 862, 845, 831, 803, 774, 748, 722.



NMR ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Gated)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , Ref.: TMS): $\delta = 1.49\text{-}1.71$ (m, 4H), 1.72-1.90 (m, 2H), 2.44-2.57 (m, 2H), 2.60-2.68 (m, 2H), 6.00 (td, $J = 1.4 / 12.5$ Hz, 1H, 2-H), 6.58 (td, $J = 7.0 / 12.5$, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): $\delta = 22.35$ (CH_2), 22.87 (CH_2), 24.89 (CH_2), 28.29 (C-4), 42.46 (C-8), 132.17 (C-2), 141.34 (C-3), 205.58 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 125 (3) [M^++1], 124 (12) [M^+], 96 (3), 95 (10), 91 (3), 82 (28), 81 (100), 80 (73), 79 (13), 78 (4), 77 (7), 70 (3), 69 (4), 68 (56), 67 (41), 66 (8), 65 (10), 56 (3), 55 (38), 54 (26), 53 (51), 52 (5), 51 (7), 43 (8), 42 (16), 41 (43), 40 (20), 39 (65).

GC-MS (CI); m/z (%): 126 (9) [MH^++1], 125(100) [MH^+].

7.2.10 Darstellung von (Z)-2-Cyclononen-1-on (**15d**)

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter werden 34.4 g (211 mmol) wasserfreies Eisen(III)chlorid unter Argonatmosphäre vorgelegt. 150 ml abs. Dimethylformamid (DMF) werden langsam unter Eiskühlung zugetropft. 20.6 g (91.5 mmol) 1-Trimethylsiloxy-bicyclo[6.1.0]nonan (**16c**) in 30 ml DMF werden bei einer Innentemperatur von 0-5 °C innerhalb von 1 h zugetropft. Man lässt auf Raumtemp. erwärmen und 2 h rühren. Der Ansatz wird in 400 ml eiskalte 1M Salzsäure gegeben und mit 150 ml Chloroform versetzt. Die wäss. Phase wird abgetrennt und dreimal wird dreimal mit 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit je 100 ml 1M Salzsäure, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und durch Filtration über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 100 ml Methanol aufgenommen. Die Lösung wird mit Natriumacetat gesättigt und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird auf die Hälfte des Volumens am Rotationsverdampfer eingengt, und mit 100 ml Wasser und 100 ml Ether versetzt. Die wäss. Phase wird abgetrennt und dreimal mit 50 ml Ether extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak entfernt und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation unterzogen. Das Destillat wird an Kieselgel chromatographiert (Eluent: Ether/*n*-Pentan 1:4). Man erhält 3.80 g (30 %) (Z)-2-Cyclononen-1-on (**15d**), 900 mg (7%) Cyclononanon (**11d**) und 2.80 g (18%) 3-Methoxy-1-cyclononanon (**22**) jeweils als farblose Öle.

Summenformel: C₉H₁₄O

Mittlere Masse: 138.21 **Exakte Masse (ber.):** 138.1045

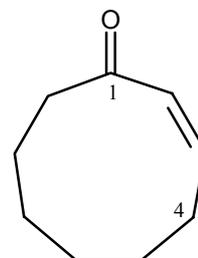
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2928, 2857, 1656, 1446, 1399, 1339, 1225, 1143, 802, 732.

NMR (¹H/¹³C /¹³C-Gated)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.37-1.48 (m, 2H), 1.51-1.64 (m, 4H), 1.77-1.85 (m, 2H), 2.53-2.61 (m, 2H, 4-H), 2.69-2.74 (m, 2H, 9-H), 6.06 (ttd, $J = 0.9 / 0.9 / 12.5$ Hz, 1H, 2-H), 6.31 (td, $J = 9.3 / 12.5$ Hz, 1H, 3-H).

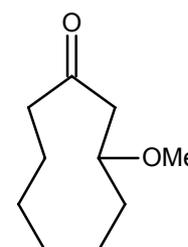
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 23.9 (CH₂), 26.2 (CH₂), 26.4 (CH₂), 28.6 (CH₂), 28.8 (CH₂), 41.7 (C-9), 134.0 (C-2), 142.8 (C-3), 206.3 (C-1).

MS (70 eV): m/z (%) = 138 (5; M⁺), 109 (6), 96 (8), 95 (25), 94 (31), 84 (10), 82 (39), 81 (100), 79 (16), 70 (7), 69 (15), 68 (53), 67 (40), 66 (6).



7.2.10.1 Cyclononanon (11d)**Summenformel:** C₉H₁₆O**Mittlere Masse:** 140.23 **Exakte Masse (ber.):** 140.1201**IR** (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2926, 1700, 1469, 1445, 1285, 1220, 1150.**NMR** (¹H/¹³C /¹³C-Gated)**¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.37-1.41 (m, 4H, 5-H), 1.56-1.62 (m, 4H, 4-H), 1.84-1.90 (m, 4H, 3-H), 2.43-2.47 (m, 4H, 4-H).**¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 24.3 (CH₂), 25.0 (CH₂), 27.0 (CH₂), 43.6 (C-2), 218.6 (C-1).**MS** (70 eV): m/z (%) = 140 (17; M⁺), 112 (11), 111 (25), 98 (100), 97 (38) 84 (40), 83 (35), 82 (15), 81 (13), 71 (11), 70 (23), 69 (29), 68 (14), 67 (14).**7.2.10.2 3-Methoxy-1-cyclononanon (22)****Summenformel:** C₁₀H₁₈O₂**Mittlere Masse:** 170.25 **Exakte Masse (ber.):** 170.1307**IR** (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2934, 2826, 1656, 1470, 1445, 1350, 1294, 1226, 1194, 1149, 1094, 1050, 1003, 977, 900, 732.**NMR** (¹H/¹H-COSY/¹³C /¹³C-DEPT/HMQC)**¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.16-1.58 (m, 6H), 1.567 (dddd, J = 3.5 / 8.6 / 8.6 / 14.6 Hz, 1H, 4-H), 1.74 (m, 1H, 8-H), 1.78 (m, 1H, 4-H), 1.85 (m, 1H, 8-H), 2.321 (ddd, J = 3.1 / 10.2 / 13.2 Hz, 1H, 9-H), 2.480 (ddd, J = 3.0 / 8.8 / 13.2 Hz, 1H, 9-H), 2.628 (dd, J = 3.5 / 12.6 Hz, 1H, 2-H), 2.747 (dd, J = 10.3 / 12.6 Hz, 1H, 2-H), 3.281 (s, 3H, 1'-H), 3.586 (dddd, J = 3.4 / 3.5 / 8.6 / 10.3 Hz, 1H, 3-H).**¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 21.48 (C-6), 23.94 (C-8), 25.72 (C-5)*, 25.83 (C-7)*, 32.32 (C-4), 44.86 (C-9), 47.59 (C-2), 56.04 (C-1'), 79.07 (C-3), 214.20 (C-1).

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

GC-MS (70 eV); m/z (%): 170 (8) [M⁺], 142 (3), 138 (13), 113 (5), 112 (5), 110 (6), 109 (4), 100 (4), 97 (8), 96 (8), 95 (10), 94 (6), 87 (3), 85 (10), 84 (20), 83 (9), 82 (9), 81 (17), 80 (8), 79 (8), 74 (8), 72 (9), 71 (79), 70 (10), 69 (31), 68 (61), 67 (25), 66 (4), 65 (3), 59 (17), 58 (100), 57 (11), 56 (36), 55 (88), 54 (14), 53 (13), 45 (16), 44 (4), 43 (38), 42 (25), 41 (68), 39 (24), 32 (7), 31 (6), 29 (27).

7.2.11 Synthese von Bicyclo[5.3.0]dec-1(7)-en-2-on (**23**)

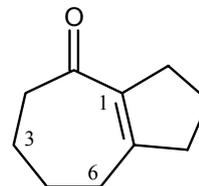
Das Bicyclo[5.3.0]dec-1(7)-en-2-on (**23**) ist nach Literaturvorschriften in drei Stufen ausgehend von Tetralin (**25**) synthetisierbar.^[66]

Summenformel: C₁₀H₁₄O

Mittlere Masse: 150.22

Exakte Masse (ber.): 150.1044

Exakte Masse (gef.): 150.1047 **Abweichung:** 1.7 ppm



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3278, 2933, 1641, 1451, 1431, 1382, 1350, 1298, 1267, 1205, 1050, 969, 915, 897, 834, 791.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.720-1.820 (m, 6H), 2.414 (m, 2H), 2.515-2.628 (m, 6H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 21.04 (CH₂), 22.21 (CH₂), 24.68 (CH₂), 31.48 (CH₂), 33.78 (CH₂), 41.46 (CH₂), 43.74 (CH₂), 138.24 (C-1), 158.88 (C-7), 201.19 (C-2).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 151 (9) [M⁺+1], 150 (86) [M⁺], 149 (9), 135 (3), 122 (17), 121 (50), 109 (3), 108 (66), 107 (11), 95 (5), 94 (23), 93 (59), 92 (6), 91 (45), 81 (18), 80 (38), 79 (100), 78 (22), 77 (58), 67 (12), 66 (22), 65 (32), 55 (10), 53 (19), 52 (17), 51 (10), 42 (5), 41 (29), 40 (12), 39 (37), 29 (6), 28 (5), 27 (18).

GC-MS (CI); m/z (%): 153 (1) [MH⁺+2], 152 (12) [MH⁺+1], 151 (100) [MH⁺], 150 (4) [M⁺].

7.3 Synthese der cyclischen Vorstufen

7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift D: Hydroborierung von Olefinen mit 9-BBN

In einer ausgeheizten Apparatur (3 l Dreihalskolben/Rückflusskühler mit Olive mit Hahn und Ballon/Innenthermometer/Septum) werden 1.00 l (1.00 mol) einer 1.0M (bezogen auf BH_3) Boran-Lösung (in THF) unter Argonatmosphäre vorgelegt und auf 0-5 °C abgekühlt. 110 g (1.02 mol) 1,5-Cyclooctadien werden unter Rühren so mit einer Injektionsspritze zugegeben, dass die Innentemperatur nicht über 25 °C steigt. Die Lösung wird mit 600 ml abs. THF verdünnt und nach Austausch des Septums gegen einen Glasstopfen 1 h unter Rückfluss erhitzt.

Die so hergestellte 9-BBN-Lösung wird auf 0-5 °C abgekühlt und der Glasstopfen erneut durch ein Septum ersetzt. 700 mmol des entsprechenden Olefins werden mit einer Injektionsspritze so zugegeben, dass die Innentemperatur nicht über 25 °C steigt. Das Septum wird durch einen Glasstopfen ersetzt und der Ansatz mindestens 48 h bei Raumtemp. gerührt.

Der Glasstopfen wird durch einen Tropftrichter ersetzt und der Ansatz sukzessive mit 400 ml Ethanol und 140 ml 6N Natronlauge versetzt. Anschließend werden 280 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung unter Rühren so zugegeben, dass der Ansatz gelinde siedet, wobei der Kolben mit Hilfe eines Eisbades gekühlt wird. Der Reaktionsansatz wird noch 1 h unter Rückfluss erhitzt und auf Raumtemp. abgekühlt. Die Rührpille wird entfernt und die Lösung anschließend unter intensiven Rühren mit einem Hershberg-KPG-Rührer mit Kaliumcarbonat gesättigt. Die org. Phase wird abdekantiert. Die zurückbleibende zähflüssige wäss. Phase wird mehrfach mit Ether aufgerührt und dieser erneut abdekantiert.

Die vereinigten org. Phasen werden vorsichtig (Schutzscheibe/Wasserbad so kalt wie möglich; max.: 30°C) am Rotationsverdampfer von den flüchtigen Bestandteilen i. Vak. befreit. Dabei ist die Vorlage mehrfach entsprechend den unterschiedlichen Siedepunkten zu entleeren. Abschließend werden letzte Lösungsmittelreste bei ausgeschalteter Wasserbadheizung 1 h lang bei 2 mbar entfernt. Der Rückstand wird mit 500 ml Ether aufgenommen, eventuell abgeschiedenes Wasser abpipettiert und die org. Phase über Kaliumcarbonat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden vorsichtig (s.o.) am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt. Abschließend muss die zurückbleibende zähflüssige Masse von eventuellen THF- und Ethanolresten mindestens 2 h bei ausgeschalteter Wasserbadheizung und 1-2 mbar und geringer Rotationsgeschwindigkeit am Rotationsverdampfer befreit werden.

Der verbleibende Rückstand wird mit 300ml Essigsäureethylester aufgenommen und unter Umschwenken langsam mit Cyclohexan bis zur bleibenden Trübung versetzt. Man lässt den Kolben zur Kristallisation des als Abfallprodukt des 9-BBN anfallende 1,5-Dihydroxycyclooctan

zunächst bei Raumtemp. anschließend im Kühlschrank stehen. Man lässt den Kolben auf Raumtemp. erwärmen und versetzt die Lösung erneut bis zur bleibenden Trübung mit Cyclohexan und lässt das Nebenprodukt zunächst bei Raumtemp. und anschließend im Kühlschrank auskristallisieren. Dieser Vorgang wird zur weitestgehenden Abtrennung des 1,5-Dihydroxycyclooctans mehrfach wiederholt.

Der Überstand wird abdekantiert und der Rückstand mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (95:5) gewaschen. Die vereinigten org. Phasen werden am Rotationsverdampfer vorsichtig (s.o.) i. Vak. vom Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an Kieselgel zügig chromatographiert.

Die Reaktion ist analog mit kommerziell erhältlicher 9-BBN Lösung (0.5M in THF) durchführbar, wobei eine geringerer Überschuss (220 mmol Olefin auf 500 ml/250 mmol 9-BBN Lösung) notwendig ist.

7.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift E: Swern-Oxidation

In einer ausgeheizten Apparatur werden 20.0 ml (220 mmol) Oxalylchlorid und 250ml abs. Dichlormethan unter Argonatmosphäre vorgelegt und auf -78°C (Aceton-Trockeneisbad) gekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur 34.0 ml (440 mmol) abs. DMSO verdünnt mit 30 ml abs. Dichlormethan innerhalb von 30 min zugegeben. Zu der so hergestellten Lösung werden 100 mmol des entsprechenden Alkohols in 100 ml abs. Dichlormethan innerhalb von 30 min zugegeben und 30 min gerührt. Anschließend werden 70.0 ml (500 mmol) Triethylamin innerhalb von 30 min zugetropft. Man lässt den Ansatz auf -10°C erwärmen und bei dieser Temperatur 30 min rühren. Der Ansatz wird mit 100 ml Wasser versetzt und auf Raumtemp. erwärmt.

Die ausgefallenen Salze werden durch Zugabe von Wasser unter Rühren weitestgehend gelöst. Die org. Phase wird abgetrennt und die wäss. fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden am Rotationsverdampfer i. Vak. von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird in 200 ml Ether aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch oder per Destillation gereinigt.

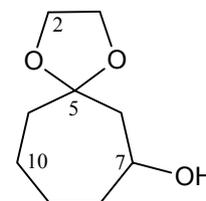
7.3.3 Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-ol (**34a**)

108 g (700 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undec-6-en (**14a**) werden wie in der Vorschrift D angegeben umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäure-ethylester 55:45) erhält man 98.5 g (82%) des 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-ol (**34a**) als farbloses Öl.

Summenformel: C₉H₁₆O₃

Mittlere Masse: 172.22 **Exakte Masse (ber.):** 172.1099

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3432, 2951, 2678, 1451, 1370, 1299, 1211, 1184, 1131, 1094, 1027, 972, 947, 902, 870, 812, 785, 695.



NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.35-1.44 (m, 1H, 9-H), 1.41-1.58 (m, 2H, 10-H), 1.55-1.63 (m, 1H, 8-H), 1.60-1.68 (m, 1H, 11-H), 1.63-1.72 (m, 1H, 9-H), 1.803 (ddd, J = 3.4 / 8.0 / 14.6 Hz, 1H, 11-H), 1.896 (dddd, J = 3.5 / 3.5 / 7.1 / 13.7 Hz, 1H, 8-H), 1.93-2.04 (m, 2H, 6-H), 3.80-3.91 (m, 4H, 3-H/4-H), 3.84-3.91 (m, 4H, 7-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 22.71 (C-10), 24.08 (C-9), 38.09 (C-8), 38.53 (C-11), 46.17 (C-6), 63.92 (C-2), 64.09 (C-3), 67.89 (C-7), 110.79 (C-5).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 172 (1) [M⁺], 155 (10), 127 (3), 116 (6), 115 (100), 114 (3), 113 (7), 112 (3), 111 (4), 110 (5), 102 (9), 101 (4), 100 (9), 99 (81), 95 (3), 89 (3), 87 (18), 86 (22), 85 (9), 84 (10), 83 (5), 82 (5), 81 (7), 79 (5), 77 (3), 73 (7), 71 (16), 69 (6), 68 (3), 67 (15), 66 (3), 65 (3), 59 (3), 58 (11), 57 (22), 56 (10), 55 (58), 54 (5), 53 (10), 45 (14), 44 (11), 43 (61), 42 (20), 41 (34), 40 (4), 39 (11), 29 (16), 28 (8), 27 (10).

GC-MS (CI); m/z (%): 175 (1) [MH⁺+2], 174(9) [MH⁺+1], 173(100) [MH⁺].

7.3.4 Darstellung von 2-(Hydroxyethoxy)-1-cycloheptanol (**45**)

In einer ausgeheizten Apparatur (2 l Dreihalskolben/Rückflusskühler mit Olive mit Hahn und Ballon/Innenthermometer/Septum) werden 51.5 g (734 mmol) 2-Methyl-2-buten und 200 ml abs. THF unter Argonatmosphäre vorgelegt und auf 0-5 °C abgekühlt. 350 ml (350mmol) einer 1.0M (bezogen auf BH₃) Boran-Lösung (in THF) werden unter Rühren so mit einer Injektionsspritze zugegeben, dass die Innentemperatur nicht über 10 °C steigt. Nach Austausch des Septums gegen einen Glasstopfen wird die Lösung bei Raumtemp. 12h gerührt.

Die so hergestellte Diisoamylboranlösung wird auf 0-5 °C abgekühlt und der Glasstopfen erneut durch ein Septum ersetzt. 54.0 g (350 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undec-6-en (**14a**) werden mit

einer Injektionsspritze so zugegeben, dass die Innentemperatur nicht über 25 °C steigt. Das Septum wird durch einen Glasstopfen ersetzt und der Ansatz 72 h bei Raumtemp. gerührt.

Der Glasstopfen wird durch einen Tropftrichter ersetzt und der Ansatz sukzessive mit 140 ml Ethanol und 49 ml 6N Natronlauge versetzt. Anschließend werden 98 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung unter Rühren so zugegeben, dass der Ansatz gelinde siedet, wobei der Kolben mit Hilfe eines Eisbades gekühlt wird. Der Reaktionsansatz wird noch 1 h unter Rückfluss erhitzt und auf Raumtemp. abgekühlt. Die Rührpille wird entfernt und die Lösung anschließend unter intensiven Rühren mit einem Hershberg-KPG-Rührer mit Kaliumcarbonat gesättigt. Die org. Phase wird abdekantiert. Die zurückbleibende zähflüssige wäss. Phase wird mehrfach mit Ether aufgerührt und dieser erneut abdekantiert.

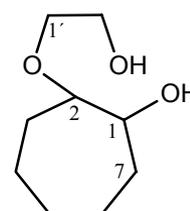
Die vereinigten org. Phasen werden vorsichtig (Schutzscheibe/Wasserbad so kalt wie möglich; max.: 30°C) am Rotationsverdampfer von den flüchtigen Bestandteilen i. Vak. befreit. Dabei ist die Vorlage mehrfach entsprechend den unterschiedlichen Siedepunkten zu entleeren. Abschließend werden letzte Lösungsmittelreste bei ausgeschalteter Wasserbadheizung 1 h lang bei 2 mbar entfernt. Der Rückstand wird mit 500 ml Ether aufgenommen, eventuell abgeschiedenes Wasser abpipettiert und die org. Phase über Kaliumcarbonat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden vorsichtig (s.o.) am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt.

Der Rückstand wird durch zügige Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 60:40) gereinigt. Es lassen sich 21.7 g (36%) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-ol (**34a**) dessen spektroskopische Daten unter 7.3.3 angegeben sind und 20.1 g (33%) 2-(Hydroxyethoxy)-1-cycloheptanol (**45**) jeweils als farblose Öle isolieren.

Summenformel: C₉H₁₈O₃

Mittlere Masse: 174.24 **Exakte Masse (ber.):** 174.1256

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3391, 2934, 2866, 1657, 1460, 1350, 1269, 1188, 1110, 1070, 1028, 967, 933, 893, 848.



NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.293-1.652 (m, 6H, 3-H / 4-H / 5-H / 6-H / 7-H), 1.570-1.652 (m, 2H, 4-H / 6-H), 1.753-1.825 (m, 2H, 3-H / 7-H), 3.124 (ddd, *J* = 3.3 / 8.6 / 8.6 Hz, 1H, 1-H), 3.421 (m, 1H, 1'-H), 3.522 (ddd, *J* = 3.7 / 8.6 / 8.6 Hz, 1H, 2-H), 3.640-3.725 (m, 3H, 1'-H / 2'-H), 3.956 (s, 1H, 2'-H(OH)), 4.106 (s, 1H, 1'-H(OH)).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 22.27 (C-4)*, 22.41 (C-6)*, 27.20 (C-5), 28.46 (C-7), 31.88 (C-3), 61.73 (C-2'), 70.22 (C-1'), 76.31 (C-1), 86.86 (C-2).

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 129 (7), 113 (9), 112 (9), 111 (7), 101 (18), 97 (7), 95 (35), 93 (5), 84 (8), 83 (18), 82 (4), 81 (9), 79 (13), 77 (3), 73 (7), 71 (7), 70 (17), 69 (24), 68 (23), 67 (32), 66 (4), 65 (3), 63 (4), 58 (10), 57 (10), 56 (21), 55 (64), 54 (9), 53 (10), 45 (66), 44 (21), 43 (31), 42 (11), 41 (54), 40 (4), 39 (18), 31 (18), 30 (3), 29 (39), 28 (16), 27 (27).

7.3.5 Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.6]undec-6-enoxid (**30a**)

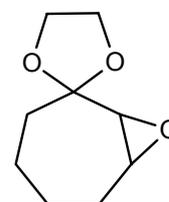
In einem 2 l Einhalskolben werden 21.6 g (140 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undec-6-en (**14a**) mit 400 ml Dichlormethan und 600 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung vermischt und auf ca. 0°C abgekühlt (Eisbad). Anschließend werden innerhalb von 3 h 103 g (420 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure vorsichtig portionsweise zugegeben. Der Kolben wird mit einem nicht gefüllten Trockenrohr verschlossen und der Ansatz über nacht gerührt.

100 ml 2N Natronlauge werden hinzugegeben und 30 min gerührt. Die org. Phase wird abgetrennt und die wäss. Phase dreimal mit 75 ml *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit je 100 ml 2N Natronlauge und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird vorsichtig i. Vak. bei niedriger Badtemperatur (max. 30 °C) am Rotationsverdampfer (Schuttscheibe!) entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation (Schuttscheibe!) gereinigt. Man erhält 15.0 g (88.2 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undec-6-enoxid **30a** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt 50°C/0.2 mbar in einer Ausbeute von 63 %.

Summenformel: C₉H₁₄O₃

Mittlere Masse: 170.20 **Exakte Masse (ber.):** 170.0942

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2937, 2865, 1737, 1707, 1451, 1428, 1357, 1324, 1270, 1253, 1181, 1146, 1086, 1060, 1040, 976, 946, 935, 840.



NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 1.15-1.96 (m, 7H), 2.14-2.29 (m, 1H), 2.976 (dd, *J* = 1.3 / 4.6 Hz, 1H, 6-H), 3.105 (ddd, *J* = 1.4 / 4.6 / 6.0 Hz, 1H, 7-H), 3.94-4.10 (m, 4H).

¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 22.81 (CH₂), 23.54 (CH₂), 27.89 (CH₂), 34.77 (CH₂), 54.16 (CH₂), 59.31 (CH₂), 64.81 (CH₂), 65.00 (CH₂), 110.83 (C-5).

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 170 (1.2) [M⁺], 141 (4), 113 (9), 100 (8), 99 (100), 86 (65), 81 (5), 79 (5), 77 (3), 69 (10), 68 (7), 67 (8), 57 (4), 56 (4), 55 (33), 54 (3), 53 (6), 45 (8), 44 (3), 43 (22), 42 (26), 41 (32), 39 (17), 29 (19).

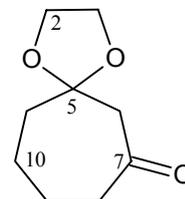
7.3.6 Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-on (**35a**)

164 g (952 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-ol (**34a**) werden gemäß Vorschrift E umgesetzt. Man erhält nach fraktionierender Destillation i. Vak über eine Vigreuxkolonne 138 g (85%) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-on (**35a**) als hellgelbes Öl.

Summenformel: C₉H₁₄O₃

Mittlere Masse: 170.20 **Exakte Masse (ber.):** 170.0943

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2940, 1702, 1451, 1369, 1282, 1242, 1199, 1081, 1044, 1017, 1000, 978, 948, 909, 863, 835, 791, 737.



NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.71-1.81 (m, 4H, 9-H / 10-H), 1.898 (m, 2H, 11-H), 2.473 (m, 2H, 8-H), 2.840 (d, J = 0.7 Hz, 2H, 6-H), 3.885-3.965 (m, 4H, 2-H / 3-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 23.38 (C-9), 24.29 (C-10), 39.97 (C-11), 43.50 (C-8), 53.11 (C-6), 64.31 (C-2 / C-3), 107.35 (C-5), 209.14 (C-7).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 170 (2) [M⁺], 114 (3), 113 (40), 112 (82), 100 (11), 99 (100), 97 (7), 87 (5), 86 (51), 85 (3), 84 (3), 83 (4), 82 (3), 81 (5), 79 (4), 70 (4), 69 (12), 68 (7), 67 (10), 56 (12), 55 (63), 54 (7), 53 (11), 45 (5), 44 (3), 43 (29), 42 (48), 41 (43), 40 (8), 39 (26), 29 (17).

GC-MS (CI); m/z (%): 172 (16) [MH⁺+1], 171 (100) [MH⁺].

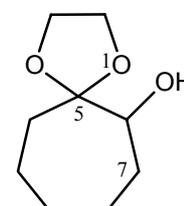
7.3.7 Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-6-ol

In einer ausgeheizten Apparatur werden 2.43 g (64 mmol) Lithiumaluminiumhydrid und 50 ml abs. THF unter Argonatmosphäre vorgelegt. Zu dieser Aufschlämmung werden 5.20 g (31.0 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undec-6-enoxid **30a** in 5 ml abs. THF gegeben und anschließend 24 h unter Rückfluss erhitzt.

Der Ansatz wird durch sukzessive Zugabe von feuchtem Ether, Wasser und ges. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die org. Phase wird abgetrennt und die wäss. viermal mit 40 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Man erhält 3.50 g eines gelben Öles, das in einem Cyclohexan-Essigsäureethylester-Gemisch (30:70) an Kieselgel filtriert und anschließend bei gleicher Solvenspolarität mittels HPLC gereinigt wird. Man erhält 2.42 g (14.1 mmol/46%) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-6-ol als farbloses Öl.

Summenformel: C₉H₁₆O₃

Mittlere Masse: 172.22 **Exakte Masse (ber.):** 172.1099



NMR ($^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY/ $^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$ -DEPT)

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , Ref.: CHCl_3): $\delta = 1.35$ - 1.80 (m, 10H), 2.473 (s, 1H, 6-H (OH)), 3.598 (dd, $J = 2.3 / 8.8$ Hz, 1H, 6-H), 3.86-3.94 (m, 4H, 2-H/3-H).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): $\delta = 20.83$ (CH_2), 22.34 (CH_2), 27.18 (CH_2), 30.38 (CH_2), 33.99 (CH_2), 64.71 (C-2)*, 65.23 (C-3)*, 75.08 (C-6), 111.98 (C-5).

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

7.3.8 Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-6-on

1.80 g (10.5 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-6-ol werden gemäß Vorschrift E umgesetzt. Man erhält nach Filtration an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 60:40) und anschließender HPLC-Trennung (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 80:20) 1.28 g (72 %) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-6-on als farbloses Öl.

Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$

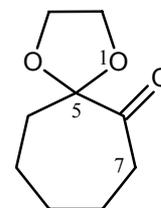
Mittlere Masse: 170.20 **Exakte Masse (ber.):** 170.0943

NMR ($^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY/ $^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$ -DEPT)

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , Ref.: CHCl_3): $\delta = 1.531$ (m, 2H, 9-H), 1.580 (m, 2H, 10-H), 1.695 (m, 2H, 8-H), 1.855 (m, 2H, 9-H), 2.472 (m, 2H, 9-H), 3.922 (m, 4H, 2-H/3-H).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): $\delta = 23.78$ (C-10)*¹, 25.29 (C-8)*¹, 29.02 (C-9), 34.91 (C-7)*², 39.80 (C-11)*², 65.25 (C-2 / C-3), 109.00 (C-5), 208.70 (C-7).

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

**7.3.9 Darstellung von 3-(Ethoxy)-2-cyclohepten-1-on (38a)**

17.2 g (100 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]dodecan-7-ol (**34a**) werden gemäß Vorschrift E umgesetzt. Das Rohprodukt wird in 300 ml Ether aufgenommen und mit 50 ml 1M Schwefelsäure 2 h intensiv gerührt. Die Schwefelsäure wird abgetrennt. Die org. Phase wird erneut mit 50 ml 1M Schwefelsäure versetzt und gerührt. Dieser Prozess wird bis zur vollständigen Acetalspaltung wiederholt (GC Kontrolle).

Die vereinigten Schwefelsäureextrakte werden sechsmal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 400 ml abs. Chloroform aufgenommen und mit 14.5 ml (250 mmol) abs. Ethanol und 1g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Der Ansatz wird unter Argonatmosphäre 36 h unter Rückfluss erhitzt, wobei das Reaktionswasser durch einen mit aktiviertem

Molekularsieb 4Å gefüllten Tropftrichter entfernt wird. Der auf Raumtemp. abgekühlte Ansatz wird mit 10 g wasserfreiem Natriumcarbonat versetzt und 10 min gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, der Filterkuchen mit Chloroform gewaschen und das Filtrat i. Vak. am Rotationsverdampfer von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird per Kugelrohrdestillation (Vakuum: 0.05 mbar/Vorlage: Trockeneiskühlung/ Ofentemperatur langsam von Raumtemp. auf 150°C) vorgereinigt und anschließend an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 30:80) chromatographiert. Man erhält 9.56 g (62%) 3-(Ethoxy)-2-cyclohepten-1-on (**38a**) als farbloses Öl.

Anmerkungen:

Sowohl die Acetalspaltung als auch die vinyloge Veresterung sollten unter GC-Kontrolle durchgeführt werden, wobei die Probe vor Analyse durch Filtration über Natriumcarbonat zu entsäuern ist.

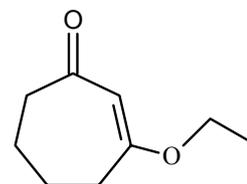
Das Molekularsieb sollte frisch aktiviert eingesetzt werden.

Bei der vinylogen Veresterung bildet sich bei zu langen Reaktionszeiten das entsprechende Retro-Claisenprodukt (vgl. Kapitel 5.1.4.2). In solchen Fällen sollte die Reaktion abgebrochen werden. Das durch Kugelrohrdestillation aufgearbeitete Rohgemisch reinigt man bei größeren Ansätzen am besten durch Destillation über ein Drehbandkolonne bei 0.05 mbar unter Zugabe von *n*-Octadecan.

Summenformel: C₉H₁₄O₂

Mittlere Masse: 154.20 **Exakte Masse (ber.):** 154.099379

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2986, 2945, 2873, 1699, 1647, 1607, 1476, 1453, 1423, 1378, 1361, 1340, 1324, 1266, 1238, 1184, 1145, 1112, 1092, 1055, 1032, 957, 898, 865, 810.



NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.299 (t, *J* = 7.0, 3H, 2'-H), 1.72-1.85 (m, 4H, 4-H / 7-H), 2.50-2.56 (m, 4H, 5-H / 6-H), 3.753 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, 1'-H), 5.330 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 13.96 (C-2'), 21.01 (C-6)*, 23.28 (C-5)*, 32.71 (C-4), 41.37 (C-7), 63.90 (C-1'), 105.50 (C-2), 176.04 (C-3), 202.12 (C-1).

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 155 (5) [M⁺+1], 154 (49) [M⁺], 126 (15), 125 (62), 112 (2), 109 (7), 108 (3), 98 (18), 97 (76), 85 (5), 84 (12), 83 (7), 82 (10), 81 (12), 80 (3), 79 (7), 77 (3), 71 (4), 70 (9), 69 (100), 68 (5), 67 (13), 66 (3), 57 (6), 56 (2), 55 (43), 54 (12), 53 (16), 43 (10), 42 (8), 41 (42), 39 (22), 29 (41), 28 (12), 27 (41).

GC-MS (CI); m/z (%): 156 (10) [MH⁺+1], 155(100) [MH⁺].

7.3.10 Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.7]dodecan-7-ol (**34b**)

84.2 g (500 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.7]dodec-6-en (**14b**) werden wie in Vorschrift D angegeben umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 50:50) erhält man 70.8 g (76%) des 1,4-Dioxaspiro[4.7]dodecan-7-ols (**34b**) als weißen Feststoff vom Smp. 48 °C.

Summenformel: C₁₀H₁₈O₃

Mittlere Masse: 186.25 Exakte Masse (ber.): 186.1256

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3432, 2931, 1693, 1468, 1359, 1282, 1224, 1146, 1114, 1050, 1006, 976, 948, 860, 836, 813, 777, 739.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.339 (dddd, J = 2.0 / 3.2 / 9.2 / 9.2 / 14.8 Hz, 1H, 10-H), 1.435-1.530 (m, 2H, 11-H), 1.589 (m, 1H, 8-H), 1.570-1.790 (m, 4H, 9-H / 10-H / 12-H), 1.848 (ddd, J = 0.9 / 10.0 / 14.9 Hz, 1H, 12-H), 2.013 (m, 1H, 8-H), 2.025 (dd, J = 6.8 / 14.8 Hz, 1H, 6-H), 2.072 (dd, J = 3.2 / 14.8 Hz, 1H, 6-H), 2.461 (s, 1H, 7-H(OH)), 3.870-3.970 (m, 5H, 2-H / 3-H / 7-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 22.36 (C-9)*¹, 22.36 (C-11)*¹, 28.90 (C-10), 35.70 (C-12)*², 36.32 (C-8)*², 40.03 (C-6), 63.98 (C-2)*³, 64.47 (C-3)*³, 68.55 (C-7), 111.54 (C-5).

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

GC-MS (70 eV); m/z (%): 186 (<1), 169 (14), 143 (4), 141 (6), 125 (6), 124 (5), 116 (5), 115 (74), 113 (8), 102 (4), 100 (5), 99 (68), 97 (3), 96 (3), 95 (3), 94 (3), 87 (24), 86 (81), 83 (3), 81 (10), 80 (3), 79 (7), 73 (7), 72 (4), 71 (22), 70 (3), 69 (8), 68 (3), 67 (10), 65 (3), 59 (7), 58 (11), 56 (9), 55 (86), 54 (8), 53 (14), 51 (3), 45 (15), 44 (19), 43 (100), 42 (37), 41 (46), 40 (7), 39 (22), 32 (9), 31 (8), 29 (32), 28 (36), 27 (25), 26 (3).

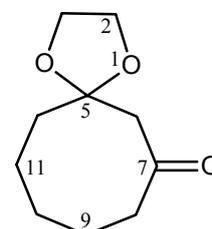
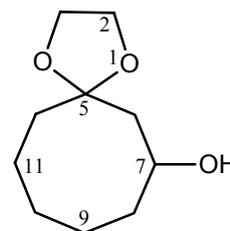
7.3.11 Darstellung von 1,4-Dioxaspiro[4.7]dodecan-7-on (**35b**)

27.0 g (145 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-ol (**34b**) werden gemäß Vorschrift E umgesetzt. Man erhält nach Kugelrohrdestillation und Chromatographie an Kieselgel 20.9 g (78%) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-on (**35b**) als hellgelbes Öl.

Summenformel: C₁₀H₁₆O₃

Mittlere Masse: 184.24 Exakte Masse (ber.): 184.1099

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2946, 1736, 1413, 1360, 1173, 1081.



NMR (¹H)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.458-1.560 (m, 4H), 1.763 (m, 2H, 12-H), 1.937 (m, 2H), 2.367 (m, 2H, 6-H), 2.751 (s, 2H, 6-H), 3.896-4.013 (m, 4H, 2-H / 3-H).

7.3.12 Darstellung von 3-(Ethoxy)-2-cycloocten-1-on (38b)

18.6 g (100 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-ol (**34b**) werden gemäß Vorschrift E umgesetzt. Das Rohprodukt wird in 300 ml Ether aufgenommen, mit 50 ml 1M Schwefelsäure und 2 h intensiv gerührt. Die Schwefelsäure wird abgetrennt. Die org. Phase wird erneut mit 50 ml Schwefelsäure versetzt und gerührt. Dieser Prozess wird bis zur vollständigen Acetalspaltung wiederholt (GC Kontrolle).

Die vereinigten Schwefelsäureextrakte werden sechsmal mit je 50 ml mit Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 400 ml abs. Chloroform aufgenommen und mit 14.5 ml (250 mmol) abs. Ethanol und 1 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Der Ansatz wird unter Argonatmosphäre 36 h unter Rückfluss erhitzt, wobei das Reaktionswasser durch einen mit aktiviertem Molekularsieb 4Å gefüllten Tropftrichter entfernt wird. Der auf Raumtemp. abgekühlte Ansatz wird mit 10 g wasserfreiem Natriumcarbonat versetzt und 10 min gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, der Filterkuchen mit Chloroform gewaschen und das Filtrat i. Vak. am Rotationsverdampfer von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird per Kugelrohrdestillation (Vakuum: 0.05 mbar/Vorlage: Trockeneiskühlung/ Ofentemperatur langsam von Raumtemp. auf 150°C) vorgereinigt und anschließend an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 20:80) chromatographiert. Man erhält 10.8 g (64%) 3-(Ethoxy)-2-cycloocten-1-on (**38b**) als farbloses Öl.

Anmerkungen:

Sowohl die Acetalspaltung als auch die vinyloge Veresterung sollten unter GC-Kontrolle durchgeführt werden, wobei die Probe vor Analyse durch Filtration über Natriumcarbonat zu entsäuern ist.

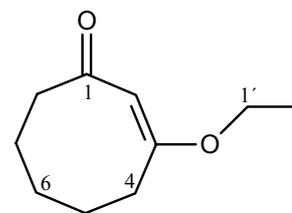
Das Molekularsieb sollte frisch aktiviert eingesetzt werden.

Bei der vinylogen Veresterung bildet sich bei zu langen Reaktionszeiten das entsprechende Retro-Claisenprodukt (vgl. Kapitel 5.1.4.2). Aus solchen Fällen sollte man die Reaktion abbrechen und den Ansatz wie beschrieben aufarbeiten.

Summenformel: C₁₀H₁₆O₂

Mittlere Masse: 168.23 **Exakte Masse (ber.):** 168.115029

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2986, 2938, 2863, 1639, 1602, 1475, 1451, 1379, 1363, 1343, 1308, 1259, 1229, 1178, 1161, 1129, 1112, 1092, 1075, 1036, 946, 850, 825, 786, 748.



NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C-APT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.295 (t, J = 7.0 Hz, 3H, 2'-H), 1.515-1.571 (m, 2H, 6-H), 1.605-1.715 (m, 4H, 5-H / 7-H), 2.730 (t, J = 7.4 Hz, 2H, 8-H), 2.745 (t, J = 7.0 Hz, 2H, 4-H), 3.770 (q, J = 7.0 Hz, 2H, 1'-H), 5.539 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 13.92 (C-2'), 22.76 (C-5)*, 22.97 (C-7)*, 23.39 (C-6), 32.76 (C-4), 41.13 (C-8), 63.61 (C-1'), 108.19 (C-2), 171.91 (C-3), 200.85 (C-1).

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

GC-MS (70 eV); m/z (%): 169 (4) [M⁺+1], 168 (27) [M⁺], 141 (4), 140 (40), 139 (11), 126 (10), 125 (83), 113 (8), 112 (13), 111 (12), 110 (8), 98 (20), 97 (100), 96 (3), 95 (4), 94 (3), 86 (9), 84 (37), 83 (27), 82 (7), 81 (10), 80 (10), 79 (10), 77 (7), 71 (7), 70 (9), 69 (76), 68 (17), 67 (15), 66 (9), 65 (5), 58 (9), 56 (7), 55 (78), 54 (8), 53 (18), 52 (3), 51 (3), 43 (32), 42 (23), 41 (44), 40 (11), 39 (35), 29 (46), 28 (15), 27 (33).

GC-MS (CI); m/z (%): 170 (11) [MH⁺+1], 169 (100) [MH⁺].

7.4 Synthese der Seitenketten

7.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift F: Darstellung von Bromiden aus den korrespondierenden Alkoholen.^[83]

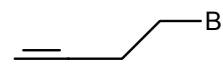
500 mmol *p*-Toluolsulfonylchlorid werden in 350 ml Ether gelöst und mit 400 mmol des entsprechenden Alkohols versetzt. Die Lösung wird auf -5°C abgekühlt und bei dieser Temperatur unter intensivem Rühren innerhalb von 15 min mit 140 g frisch pulverisiertem Kaliumhydroxid versetzt. Der Ansatz wird 1.5 h bei 0°C gerührt und anschließend auf 1 l Eiswasser gegeben. Nach intensivem Rühren wird die wäss. Phase abgetrennt und dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 250 ml DMSO aufgenommen und unter Rühren mit 600 mmol wasserfreiem Lithiumbromid versetzt. Das Produkt wird bei verminderten Druck aus dem Reaktionsansatz über eine Vigreuxkolonne abdestilliert, wobei die Vorlage mit einer Aceton-Trockeneis-Mischung zu kühlen ist. Die Destillation wird beendet, wenn ca. 50ml DMSO (Sdp. $75^{\circ}\text{C}/13$ mbar) überdestilliert sind. Das Destillat wird mit 200 ml Ether verdünnt. Die org. Phase wird viermal mit je 10 ml Wasser extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand durch fraktionierende Destillation i. Vak. gereinigt.

7.4.2 Darstellung von 4-Brombut-1-in durch Bromierung von 3-Butin-1-ol

25.0 g (357 mmol) 3-Butin-1-ol werden wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift F angegeben zu 4-Brombut-1-in umgesetzt. Das farblose, flüssige Produkt vom Sdp. $50^{\circ}\text{C}/120$ mbar wird in einer Ausbeute von 86% (38.0 g) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}$

Mittlere Masse: 132.98 **Exakte Masse (ber.):** 131.9575



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3303, 2978, 2123, 1435, 1421, 1332, 1317, 1272, 1215, 1027, 961, 892, 739, 647.

NMR ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$)

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , Ref.: CHCl_3): δ = 2.08 (t, J = 2.7 Hz, 1H, 1-H), 2.72 (dt, J = 2.7 / 7.2 Hz, 2H, 3-H), 3.44 (t, J = 7.22 Hz, 2H, 4-H).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): δ = 22.84 (C-3), 29.17 (C-4), 70.34 (C-1), 80.97 (C-2).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 134 (11) [$\text{M}^+ + 2$], 132 (11) [M^+], 95 (4), 93 (3), 81 (2), 79 (3), 54 (4), 53 (100), 52 (20), 51 (41), 50 (44), 49 (3), 39 (8), 38 (7), 37 (4), 27 (31), 26 (11).

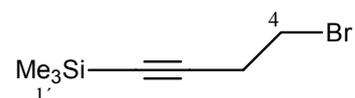
GC-MS (CI); m/z (%): 191 (7) [$M^+ + 2 + \text{Butyl}$], 189 (7) [$M^+ + \text{Butyl}$], 149 (18) [$M^+ + 2 + \text{Methyl}$], 147 (18) [$M^+ + 2 + \text{Methyl}$], 135 (89) [$MH^+ + 2$], 133 (90) [MH^+], 109 (100).

7.4.3 Synthese von 4-Brom-1-trimethylsilylbut-1-in

In einer ausgeheizten Apparatur werden 25.3 g (190 mmol) 4-Brombut-1-in und 250 ml abs. Ether vorgelegt und auf -78°C (Aceton-Trockeneisbad) gekühlt. Man lässt 125 ml (200 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan so zutropfen, dass die Innentemperatur unter -65°C bleibt. 26.8 ml (212 mmol) Trimethylsilylchlorid werden hinzugegeben, der Ansatz innerhalb von 2 h auf 0°C erwärmt und noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Man lässt die Lösung auf Raumtemp. erwärmen und eine Stunde rühren. Anschließend werden unter Eiskühlung 200 ml Eiswasser langsam zugegeben. Die org. Phase wird abgetrennt und die wäss. zweimal mit je 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer i. Vak. von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Destillation über eine Vigreuxkolonne ($57^\circ\text{C} / 10 \text{ mbar}$) liefert 32.4 g (83%) eines farblosen Öls.

Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrSi}$

Mittlere Masse: 205.16 **Exakte Masse (ber.):** 203.9970



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2965, 2903, 2180, 1418, 1328, 1270, 1250, 1211, 1055, 1044, 998, 981, 902, 844, 760, 699, 680, 636.

NMR ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -APT)

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , Ref.: CHCl_3): $\delta = 0.13$ (s, 9H, 1'-H), 2.75 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, 3-H), 3.40 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, 4-H).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): $\delta = -0.09$ (C-1'), 24.26 (C-3), 29.14 (C-4), 86.96 (C-1), 103.15 (C-2).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 191 (70), 189 (72), 163 (98), 161 (100), 139 (58), 137 (60), 124 (16), 109 (41), 73 (95), 53 (26), 43 (47).

7.4.4 Synthese von 2-Cyclopentenylmethanol

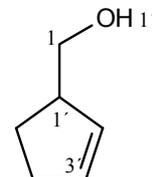
In einer ausgeheizten Apparatur werden 112 g (1.14 mol) Kalium-*tert.*-butylat und 1000 ml abs. Cyclopenten (dest. über Lithiumaluminiumhydrid) unter Argonatmosphäre vorgelegt und bei einer Innentemperatur von 0-10°C unter Kühlung mit 625 ml (1.00 mol) einer 1.6M Lösung von *n*-Butyllithium (in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt die Lösung auf Raumtemp. erwärmen und 16 h rühren.

Zu dem Ansatz werden unter Eiskühlung vorsichtig portionsweise 66.0g (2.20 mol) trockener Paraformaldehyd gegeben. Dabei ist nach jeder einzelnen Zugabe die Kühlung zu entfernen und kurz (5min) unter Rückfluss zu erhitzen, um ein Durchgehen der Reaktion zu vermeiden. Nach Hydrolyse durch vorsichtige Zugabe von 400 ml Wasser unter Eiskühlung wird die wäss. Phase abgetrennt und fünfmal mit insgesamt 500 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte werden mit wenig ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Destillation über eine kurze Brücke (Vorlage gekühlt mit fl. Stickstoff) von den schwerflüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Destillation über eine Drehbandkolonne erhält man 9.82 g (10%) 2-Cyclopentenylmethanol als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 69 °C/12 mbar. Als Nachlauf erhält man 2-Cyclohexen-1-ol als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 72 °C/12 mbar.

Summenformel: C₆H₁₀O

Mittlere Masse: 98.14 **Exakte Masse (ber.):** 98.0732

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3348, 3057, 2963, 2868, 1613, 1443, 1383, 1260, 1079, 1031, 962, 932, 909, 799, 724.



NMR (¹H/¹³C-APT)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.586 (dddd, J = 5.7 / 5.7 / 9.2 / 13.0 Hz, 1H, 5'-H), 1.686 (s, 1H, 1''-H), 1.981 (dddd, J = 5.4 / 9.1 / 9.1 / 13.0 Hz, 1H, 5'-H), 2.24-2.40 (m, 2H, 4'-H), 2.838-2.913 (m, 1H, 1'-H), 3.521 (d, J = 5.8 Hz, 2H, 1-H), 5.630 (dddd, J = 2.0 / 2.0 / 2.0 / 5.9 Hz, 1H, 2'-H)*, 5.828 (dddd, J = 2.1 / 2.1 / 2.1 / 5.9 Hz, 1H, 3'-H)*.

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 25.96 (C-4'), 32.08 (C-5'), 48.38 (C-1'), 66.34 (C-1), 131.06 (C-3')*, 133.19 (C-2')*.

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

GC-MS (70 eV); m/z (%): 98 (1) [M⁺], 81 (2), 80 (20), 79 (6), 77 (4), 68 (9), 67 (100), 66 (18), 65 (21), 57 (2), 55 (2), 53 (5), 52 (3), 51 (5), 43 (2), 42 (2), 41 (33), 40 (7), 39 (32), 31 (13), 29 (7), 27 (14).

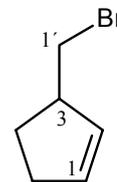
7.4.5 Darstellung von 3-Brommethyl-1-cyclopenten

8.20 g (83.6 mmol) 2-Cyclopentenylmethanol werden wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift F angegeben zu 3-Brommethyl-1-cyclopenten umgesetzt. Das farblose, flüssige Produkt vom Sdp. 52 °C/22 mbar wird in einer Ausbeute von 65% (8.75 g) erhalten.

Summenformel: C₆H₉Br

Mittlere Masse: 161.04 **Exakte Masse (ber.):** 159.9888

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3060, 2958, 2854, 1658, 1612, 1457, 1432, 1358, 1292, 1269, 1215, 1185, 1113, 1067, 1037, 1004, 966, 939, 915, 829, 721.



NMR (¹H/¹³C-APT/¹H-COSY)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.594 (dddd, J = 5.8 / 5.8 / 9.2 / 13.4 Hz, 1H, 4-H), 2.082 (dddd, J = 4.7 / 8.8 / 8.8 / 13.4 Hz, 1H, 4-H), 2.25-2.40 (m, 2H, 5-H), 3.06-3.14 (m, 1H, 3-H), 3.297 (dd, J = 7.1 / 9.6 Hz, 1H, 1'-H), 3.361 (dd, J = 6.2 / 9.6 Hz, 1H, 1'-H), 5.630 (dddd, J = 2.1 / 2.1 / 2.1 / 5.7 Hz, 1H, 2-H)*, 5.828 (dddd, J = 2.2 / 2.2 / 2.2 / 5.7 Hz, 1H, 1-H)*.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 28.67 (C-4), 31.92 (C-5), 38.45 (C-1'), 48.15 (C-3), 131.87 (C-1)*, 133.17 (C-2)*.

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

GC-MS (70 eV); m/z (%): 162 (2) [M⁺+2], 160 (2) [M⁺], 81 (34), 80 (4), 79 (18), 78 (5), 77 (12), 68 (5), 67 (100), 66 (3), 65 (11), 53 (14), 52 (8), 51 (11), 50 (4), 41 (17), 40 (5), 39 (35), 31 (13), 28 (4), 27 (18).

7.4.6 Synthese von 2-Cyclohexenylmethanol

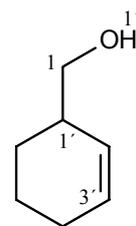
In einer ausgeheizten Apparatur werden 56.0 g (570 mmol) Kalium-*tert.*-butylat und 500 ml abs. Cyclohexen (dest. über Lithiumaluminiumhydrid) unter Argonatmosphäre vorgelegt und unter Eiskühlung mit 300 ml (480 mmol) einer 1.6M Lösung von *n*-Butyllithium (in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt die Lösung auf Raumtemp. erwärmen und 16 h rühren.

Zu dem Ansatz werden unter Eiskühlung vorsichtig portionsweise 32.0g (1.07 mol) trockener Paraformaldehyd gegeben. Dabei ist nach jeder einzelnen Zugabe die Kühlung zu entfernen und kurz unter Rückfluss zu erhitzen, um ein Durchgehen der Reaktion zu vermeiden. Nach Hydrolyse durch vorsichtige Zugabe von 200 ml Wasser unter Eiskühlung wird die org. Phase abgetrennt, mit 100 ml 10%iger Salzsäure und 50 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation i. Vak über eine Vigreuxkolonne gereinigt. Man erhält 35.0 g (65%) 2-Cyclohexenylmethanol als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 75 °C/10 mbar.

Summenformel: C₇H₁₂O

Mittlere Masse: 112.17 **Exakte Masse (ber.):** 112.0888

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3341, 3023, 2930, 1447, 1434, 1372, 1216, 1138, 1090, 1027, 976, 881, 862, 722, 669.



NMR (¹H/¹³C-APT)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.308 (dddd, J = 2.5 / 8.3 / 10.9 / 12.4 Hz, 1H), 1.478 (dddd, J = 3.0 / 7.0 / 7.6 / 11.3 / 11.5 Hz, 1H), 1.63-1.75 (m, 2H), 1.90-1.95 (m, 2H), 2.59-2.65 (m, 1H), 2.222 (m, 1H, 1'-H), 3.38-3.48 (m, 2H, 1-H), 5.534 (dddd, J = 2.3 / 2.3 / 2.3 / 10.1 Hz, 1H, 2'-H), 5.729 (dddd, J = 2.3 / 3.8 / 3.8 / 10.1 Hz, 1H, 3'-H).

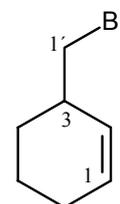
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 20.77 (CH₂), 25.15 (CH₂), 25.39 (CH₂), 38.03 (C-1'), 66.67 (C-1), 127.74 (C-3')*, 129.13 (C-2')*.

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

GC-MS (70 eV); m/z (%): 112 (1) [M⁺], 95 (5), 94 (26), 93 (3), 91 (3), 83 (3), 82 (10), 81 (100), 80 (17), 79 (70), 78 (6), 77 (24), 70 (3), 68 (3), 67 (12), 66 (7), 65 (8), 57 (3), 55 (10), 54 (5), 53 (23), 52 (4), 51 (6), 41 (21), 40 (3), 39 (19), 31 (10), 29 (10), 27 (15).

7.4.7 Synthese von 3-Brommethyl-1-cyclohexen

28.1 g (250 mmol) 2-Cyclohexenylmethanol werden wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift F angegeben zu 3-Brommethyl-1-cyclohexen umgesetzt. Das farblose, flüssige Produkt vom Sdp. 50 °C/5.5 mbar wird in einer Ausbeute von 73% (32.0 g) erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[138]



7.5 Synthese 3- und 4-substituierter Enone

7.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift G: Darstellung 3-substituierter Enone durch Umsetzung von Grignardverbindungen mit halbgeschützten β -Diketonen.

In einer ausgeheizten Apparatur werden 1.23 g (50.0 mmol) Magnesiumspäne unter Argonatmosphäre vorgelegt, mit 30 ml abs. THF überschichtet und unter Eiskühlung 1 h mit Ultraschall behandelt. Die Kühlung wird entfernt. Mit einer Injektionsspritze werden 45.0 mmol der entsprechenden Bromverbindung so zugegeben, dass der Ansatz leicht siedet. Anschließend wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Zu der so erhaltenen Grignardlösung werden 35.0 mmol des jeweiligen halbgeschützten β -Diketons in 20 ml abs. THF so zugegeben, dass die Lösung gelinde siedet. Der Ansatz wird 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend durch vorsichtige Zugabe von 5 ml Wasser und 15 ml ges. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und 10 min gerührt.

Das zweiphasige Gemisch wird mit 20 ml Aceton, 10 ml ges. Ammoniumchloridlösung 10 ml Wasser und 8 ml 85%iger Phosphorsäure versetzt und über nacht bis zur vollständigen Acetalspaltung gerührt. Die wäss. Phase wird abgetrennt und viermal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden am Rotationsverdampfer sorgfältig von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird in 100 ml Ether aufgenommen, mit 10 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 200 ml *n*-Pentan aufgenommen, mit 5 ml 85%iger Phosphorsäure versetzt und 24-72 h bis zum vollständigem Umsatz intensiv bei Raumtemp. gerührt.

Der Ansatz wird mit 10 ml Wasser und 60 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die wäss. Phase mit Natriumcarbonat gesättigt. Die wäss. Phase wird abgetrennt und dreimal mit 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

Anmerkungen:

Es empfiehlt sich die Acetalspaltung und die Eliminierung gaschromatographisch auf Vollständigkeit zu überprüfen.

7.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift H: Darstellung 3-substituierter Enone durch Umsetzung von Alkyllithiumverbindungen mit halbgeschützten β -Diketonen.

In einer ausgeheizten Apparatur werden ca. 1.04 g (150 mmol) Lithium als Suspension in *n*-Hexan unter Argonatmosphäre vorgelegt. Das Lösungsmittel wird durch vorsichtiges Evakuieren entfernt, und die Apparatur erneut mit Argon gespült. Zur genauen Bestimmung der Einwaage des Lithiums wird der Reaktionskolben zurückgewogen. Größere Überschüsse an Lithium wirken sich nicht auf die Ausbeute aus, erfordern allerdings große Vorsicht bei der abschließenden Hydrolyse, da das aktivierte Lithium (s.u.) hoch reaktiv ist. Das lösungsmittelfreie Lithiumpulver wird mit Hilfe einer Injektionsspritze mit 70 ml abs. Ether überschichtet und unter Eiskühlung 3 h mit Ultraschall behandelt.

Mit einer Injektionsspritze werden zunächst bei Raumtemp. 0.5 ml einer Lösung von 50.0 mmol der entsprechenden Bromverbindung in 10 ml Ether zugegeben. Der Ansatz wird auf $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit dem Rest der Bromverbindung innerhalb von 30 min versetzt und anschließend 60 min gerührt. Zu der so erhaltenen lithiumorg. Lösung werden bei unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis 40.0 mmol des jeweiligen halbgeschützten β -Diketons in 10 ml abs. Ether innerhalb von 10 min zugegeben. Die Lösung wird auf $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, 2 h gerührt, auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur noch 30 min gehalten. Der Ansatz wird unter Eis-Kochsalz-Kühlung durch sukzessive vorsichtige (!!) Zugabe von Ethanol, Wasser und ges. Ammoniumchloridlösung mit Hilfe einer Injektionsspritze hydrolysiert.

Die org. Phase wird abgetrennt und die wäss. Phase fünfmal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden am Rotationsverdampfer i. Vak. sorgfältig von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der zweiphasige Rückstand wird mit 50 ml Ether, 20 ml Aceton und 20 ml 2M Phosphorsäure versetzt und bis zur vollständigen Acetalspaltung unter gaschromatographischer Kontrolle gerührt. Die wäss. Phase wird abgetrennt und viermal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden am Rotationsverdampfer sorgfältig von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird in 100 ml Ether aufgenommen, mit 10 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 200 ml *n*-Pentan aufgenommen, mit 5 ml 85%iger Phosphorsäure versetzt und 24-72 h bis zum vollständigem Umsatz intensiv bei Raumtemp. gerührt.

Der Ansatz wird mit 10 ml Wasser und 40 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die wäss. Phase mit Natriumcarbonat gesättigt. Die wäss. Phase wird abgetrennt und dreimal mit 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

Anmerkungen:

Die Lithiumorganische Lösung ist bei Raumtemp. nicht stabil

Die Vollständigkeit des Umsatzes der Bromverbindung mit dem Lithiumpulver sollte gaschromatographisch überprüft werden. Dazu wird 0.05-0.1 ml der Reaktionslösung mit einer Injektionsspritze entnommen, mit 1.0 ml Ether verdünnt, vorsichtig mit 0.5 ml ges. Ammoniumchloridlösung versetzt und geschüttelt. Die abgetrennte org. Phase wird anschließend gaschromatographisch untersucht. Bei unvollständigem Umsatz lässt sich die Reaktion durch erneute mehrstündige Aktivierung des Lithiums mit Ultraschall unter Eis-Kochsalz-Kühlung erzielen.

Es empfiehlt sich die Acetalspaltung und die Eliminierung gaschromatographisch auf Vollständigkeit zu überprüfen.

7.5.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift I: Darstellung 3-substituierter Enone durch Umsetzung von Grignardverbindungen mit vinylogenen Estern.

In einer ausgeheizten Apparatur werden 1.23 g (50.0 mmol) Magnesiumspäne unter Argonatmosphäre vorgelegt, mit 30 ml abs. THF überschichtet und unter Eiskühlung 1 h mit Ultraschall behandelt. Die Kühlung wird entfernt. Mit einer Injektionsspritze werden 45.0 mmol der entsprechenden Bromverbindung so zugegeben, dass der Ansatz leicht siedet. Anschließend wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Zu der so erhaltenen Grignardlösung werden 35.0 mmol des jeweiligen vinylogenen Esters in 20 ml abs. THF zugegeben. Der Ansatz wird 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend durch vorsichtige Zugabe von 10 ml Wasser hydrolysiert.

Der Ansatz durch langsame Zugabe von 2M Salzsäure angesäuert (pH=1-2) und 2 h gerührt. Die wäss. Phase wird abgetrennt und viermal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

7.5.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift J: Darstellung 3-substituierter Enone durch Umsetzung von Alkyllithiumverbindungen mit vinylogenen Estern.

In einer ausgeheizten Apparatur werden ca. 1.04 g (150 mmol) Lithium als Suspension in *n*-Hexan unter Argonatmosphäre vorgelegt. Das Lösungsmittel wird durch vorsichtiges Evakuieren entfernt, und die Apparatur erneut mit Argon gespült. Zur genauen Bestimmung der Einwaage des Lithiums wird der Reaktionskolben zurückgewogen. Größere Überschüsse an Lithium wirken sich nicht auf die Ausbeute aus, erfordern allerdings große Vorsicht bei der

abschließenden Hydrolyse, da das aktivierte Lithium (s.u.) hoch reaktiv ist. Das lösungsmittelfreie Lithiumpulver wird mit Hilfe einer Injektionsspritze mit 70 ml abs. Ether überschichtet und unter Eiskühlung 3 h mit Ultraschall behandelt.

Mit einer Injektionsspritze werden zunächst bei Raumtemp. 0.5 ml einer Lösung von 50.0 mmol der entsprechenden Bromverbindung in 10 ml Ether zugegeben. Der Ansatz wird auf $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit dem Rest der Bromverbindung innerhalb von 30 min versetzt und anschließend 60 min gerührt. Zu der so erhaltenen lithiumorganischen Lösung werden bei unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis 40.0 mmol des jeweiligen vinylogenen Esters in 10 ml abs. Ether innerhalb von 10 min zugegeben. Die Lösung wird auf $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, 2 h gerührt, auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur noch 30 min gehalten. Der Ansatz wird unter Eis-Kochsalz-Kühlung durch sukzessive vorsichtige (!!) Zugabe von Ethanol, Wasser und ges. Ammoniumchloridlösung mit Hilfe einer Injektionsspritze hydrolysiert.

Der Ansatz durch langsame Zugabe von 2M Salzsäure angesäuert ($\text{pH}=1-2$) und 2 h gerührt. Die wäss. Phase wird abgetrennt und viermal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden am Rotationsverdampfer sorgfältig von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird in 100 ml Ether aufgenommen, mit 10 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

Anmerkungen:

Die Lithiumorganische Lösung ist bei Raumtemp. nicht stabil

Die Vollständigkeit des Umsatzes der Bromverbindung mit dem Lithiumpulver sollte gaschromatographisch überprüft werden. Dazu wird 0.05-0.1 ml der Reaktionslösung mit einer Injektionsspritze entnommen, mit 1.0 ml Ether verdünnt, vorsichtig mit 0.5 ml ges. Ammoniumchloridlösung versetzt und geschüttelt. Die abgetrennte org. Phase wird anschließend gaschromatographisch untersucht. Bei unvollständigem Umsatz lässt sich die Reaktion durch erneute mehrstündige Aktivierung des Lithiums mit Ultraschall unter Eis-Kochsalz-Kühlung erzielen.

7.5.5 Darstellung von 3-(3-Butenyl)-2-cyclohepten-1-on (**55a**)

7.54 g (44.3 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-on (**35a**) werden mit 4-Brombut-1-en gem. der allgemeinen Arbeitsvorschrift G umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 9:1) lassen sich 4.36 g (60%) 3-(3-Butenyl)-2-cyclohepten-1-on (**55a**) isolieren.

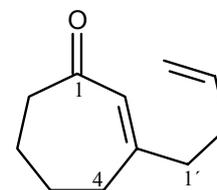
Wird der Rückstand der Acetalspaltung mit Acetonitril aufgenommen mit starksaurem Ionenaustauscher (Lewatit SPC 118) versetzt und unter Argonatmosphäre 36 h unter Rückfluss erhitzt, wobei man Reaktionswasser durch einen mit aktiviertem Molekularsieb 4 Å gefüllten Tropftrichter entfernt, so lässt sich neben dem gewünschten Produkt **55a** 10-Undecen-2,7-dion (**59**) isolieren im Verhältnis 1:1 isolieren.

Summenformel: C₁₁H₁₆O₁

Mittlere Masse: 164.24 **Exakte Masse (ber.):** 164.120115

Elementanalyse:

ber.:	C 80.44%	H 9.82%
gef.:	C 80.37%	H 9.85%



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3082, 2942, 2870, 1660, 1452, 1417, 1372, 1344, 1266, 1199, 1122, 1050, 995, 912, 877.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC/HMBC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.70-1.76 (m, 2H, 6-H), 1.74-1.80 (m, 2H, 5-H), 2.18-2.245 (m, 2H, 2'-H), 2.245-2.288 (m, 2H, 1'-H), 2.322-2.362 (m, 2H, 6-H), 2.468-2.510 (m, 2H, 7-H), 4.913 (tdd, J = 1.3 / 2.9 / 10.2 Hz, 1H, 4'-H), 4.961 (tdd, J = 1.5 / 2.9 / 16.9 Hz, 1H, 4'-H), 5.703 (tdd, J = 6.3 / 10.2 / 16.9 Hz, 1H, 3'-H), 5.823 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 21.07 (C-6), 24.88 (C-5), 31.57 (C-2'), 32.42 (C-4), 40.11 (C-1'), 42.00 (C-7), 115.32 (C-4'), 129.35 (C-2), 137.01 (C-3'), 161.01 (C-3), 203.88 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 164 (8) [M⁺], 149 (3), 136 (8), 135 (22), 122 (5), 121 (9), 120 (10), 109 (25), 108 (7), 107 (19), 106 (3), 105 (5), 104 (5), 98 (5), 97 (3), 96 (3), 95 (31), 94 (19), 93 (48), 92 (8), 91 (38), 82 (10), 81 (36), 80 (37), 79 (93), 78 (13), 77 (42), 68 (7), 67 (40), 66 (12), 65 (17), 55 (18), 54 (7), 53 (26), 52 (4), 51 (6), 43 (5), 42 (7), 41 (100), 40 (13), 39 (78), 38 (3), 29 (35), 28 (13), 27 (43), 26 (4).

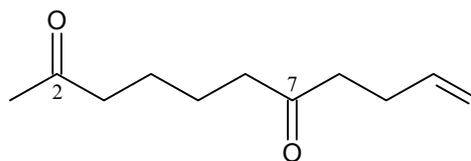
GC-MS (CI); m/z (%): 167 (1) [MH⁺+2], 166 (12) [MH⁺+1], 165 (100) [MH⁺].

7.5.5.1 10-Undecen-2,7-dion (59)

Summenformel: C₁₁H₁₈O₂

Mittlere Masse: 182.26

Exakte Masse (ber.): 182.1307



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3085, 2940, 2871, 1714, 1612, 1412, 1369, 1165, 1102, 998, 914, 719.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.500-1.600 (m, 4H, 4-H / 5-H), 2.121 (s, 3H, 1-H), 2.303 (dddt, J = 1.7 / 1.7 / 6.5 / 7.4 Hz, 2H, 9-H), 2.385-2.460 (m, 4H, 3-H / 6-H), 2.486 (t, J = 7.4 Hz, 2H, 8-H), 4.958 (tdd, J = 1.7 / 2.2 / 10.3 Hz, 1H, 11-H), 4.961 (tdd, J = 1.7 / 2.2 / 17.0 Hz, 1H, 11-H), 5.704 (tdd, J = 6.6 / 10.3 / 17.0 Hz, 1H, 10-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 22.97 (CH₂), 23.08 (CH₂), 27.60 (C-9), 29.75 (C-1), 41.62 (C-8), 42.38 (CH₂), 43.27 (CH₂), 115.07 (C-11), 136.97 (C-10), 208.48 (Cq), 209.71 (Cq).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 182 (<1) [M⁺], 135 (3), 127 (3), 124 (3), 121 (4), 109 (15), 99 (4), 98 (12), 95 (4), 93 (3), 91 (3), 85 (6), 84 (9), 83 (21), 82 (8), 81 (40), 79 (10), 77 (4), 71 (3), 69 (5), 67 (4), 66 (12), 56 (3), 55 (41), 53 (6), 43 (100), 42 (3), 41 (26), 39 (20), 29 (31), 28 (9), 27 (16).

GC-MS (CI); m/z (%): 185 (2) [MH⁺+2], 184 (12) [MH⁺+1], 183 (100) [MH⁺], 167 (3), 166 (6), 165 (47).

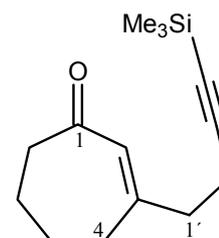
7.5.6 Darstellung von 3-[4-(Trimethylsilyl)-3-butynyl]-2-cyclohepten-1-on (56a)

16.5 g (96.9 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-on (**35a**) werden mit 4-Brom-1-trimethylsilylbut-1-in gem. der allgemeinen Arbeitsvorschrift G umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 8:2) lassen sich 1.10 g (7%) 3-(2-Butynyl)-2-cyclohepten-1-on (**57a**) (Spektroskopische Daten sind unter 7.5.7 angegeben) und 7.27 g (32%) 3-[4-(Trimethylsilyl)-3-butynyl]-2-cyclohepten-1-on (**56a**) jeweils als farblose Öle isolieren.

Summenformel: C₁₄H₂₂OSi

Mittlere Masse: 234.41 **Exakte Masse (ber.):** 1234.1440

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960, 2871, 2177, 1664, 1451, 1424, 1372, 1331, 1249, 1199, 1040, 842, 759.



NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C-APT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.102 (s, 9H, 1''-H), 1.725-1.818 (m, 4H, 5-H / 6-H), 2.348-2.425 (m, 6H, 4-H / 1'-H / 2'-H), 2.549 (m, 2H, 7-H), 5.887 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = -0.12 (C-1''), 18.49 (C-2'), 21.03 (C-6), 24.91 (C-5), 32.29 (C-4), 39.35 (C-1'), 42.03 (C-7), 85.85 (C-4'), 105.14 (C-3'), 129.93 (C-2), 159.13 (C-3) 203.70 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 234 (5) [M⁺], 233 (5), 220 (8), 219 (30), 206 (6), 205 (7), 193 (4), 192 (3), 191 (8), 177 (6), 165 (4), 163 (4), 161 (7), 160 (5), 159 (3), 151 (3), 149 (5), 147 (6), 146 (3), 145 (13), 143 (7), 135 (6), 133 (8), 132 (40), 131 (11), 130 (6), 129 (9), 128 (4), 121 (4), 119 (4), 117 (14), 116 (3), 115 (8), 110 (3), 109 (9), 106 (3), 105 (6), 104 (8), 99 (3), 97 (7), 96 (9), 95 (9), 93 (5), 92 (4), 91 (18), 89 (3), 85 (3), 83 (15), 82 (3), 81 (17), 80 (3), 79 (11), 77 (11), 76 (5), 75 (60), 74 (9), 73 (100), 69 (6), 68 (3), 67 (8), 66 (3), 65 (4), 61 (4), 59 (16), 55 (8), 53 (7), 51 (4), 45 (9), 43 (9), 41 (11), 39 (7).

7.5.7 Darstellung von 3-(2-Butinyl)-2-cyclohepten-1-on (57a)

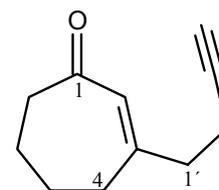
6.50 g (27.7 mmol) 3-[4-(Trimethylsilyl)-3-butinyl]-2-cyclohepten-1-on (**56a**) werden in 50 ml THF aufgenommen mit 1 ml Wasser versetzt und auf -78 °C abgekühlt. Zu der Lösung werden bei dieser Temperatur 14.5 g Tetrabutylammoniumflouridhexahydrat (39.5 mmol) in 50 ml THF gegeben und langsam auf Raumtemp. erwärmt. Der Ansatz wird 30 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 20 ml ges. Natriumchloridlösung und 200 ml Ether versetzt. Die org. Phase wird abgetrennt über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 85:15) lässt sich 4.36 g (97%) 3-(2-Butinyl)-2-cyclohepten-1-on (**57a**) als farbloses Öl isolieren.

Summenformel: C₁₁H₁₄O

Mittlere Masse: 162.23

Exakte Masse (ber.): 161.0959 [C₁₁H₁₃O]*

Exakte Masse (gef.): 161.0966* **Abweichung:** 4.9 ppm



*Massenfeinbestimmung erfolgte anhand des [(M-1)⁺]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3297, 2938, 2871, 2175, 1660, 1450, 1373, 1345, 1258, 1201, 1118, 1053, 877, 844, 760, 632.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.723-1.821 (m, 4H, 5-H / 6-H), 1.958 (t, J = 2.3 Hz, 2H, 4'-H), 2.330-2.421 (m, 6H, 4-H / 1'-H / 2'-H), 2.549 (m, 2H, 7-H), 5.900 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 16.88 (C-4'), 21.00 (C-6), 24.88 (C-5), 32.28 (C-4), 39.07 (1'), 42.02 (C-7), 69.40 (C-4'), 82.47 (C-3'), 129.77 (C-2), 158.88 (C-3), 203.76 (C-3).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 163 (1) [$M^+ + 1$], 162 (7) [M^+], 161[($M-1$) $^+$] (8), 147 (9), 134 (10), 133 (23), 131 (3), 129 (6), 121 (4), 120 (9), 119 (17), 118 (6), 117 (5), 115 (3), 109 (13), 107 (5), 106 (15), 105 (34), 104 (6), 103 (6), 95 (14), 94 (7), 93 (11), 92 (31), 91 (100), 89 (3), 84 (3), 81 (14), 80 (6), 79 (40), 78 (19), 77 (33), 68 (4), 67 (18), 66 (8), 65 (19), 63 (4), 55 (16), 54 (4), 53 (25), 52 (11), 51 (15), 50 (4), 43 (3), 42 (5), 41 (32), 40 (7), 39 (39), 38 (3), 29 (7), 28 (7), 27 (19).

GC-MS (CI); m/z (%): 165 (2) [$MH^+ + 2$], 164 (11) [$MH^+ + 1$], 163 (100) [MH^+].

7.5.8 Darstellung von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-2-cyclohepten-1-on (58a)

2.21 g (13.0 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.6]undecan-7-on (**35a**) werden mit 3-Brommethyl-1-cyclohexen gem. der allgemeinen Arbeitsvorschrift H umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 9:1) lassen sich 1.25 g (47%) 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-2-cyclohepten-1-on (**58a**) als farbloses Öl isolieren.

Summenformel: C₁₄H₂₀O

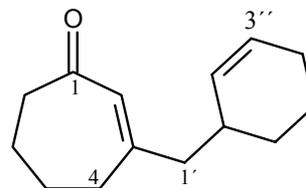
Mittlere Masse: 204.31

Exakte Masse (ber.): 204.1514

Exakte Masse (gef.): 204.1518 **Abweichung:** 1.9 ppm

Elementanalyse:

ber.:	C 82.30%	H 9.87%
gef.:	C 81.20 %	H 10.20%



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3022, 2934, 2865, 1660, 1447, 1371, 1344, 1320, 1267, 1201, 1045, 953, 882, 863, 722, 699, 676.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC/HMBC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.160-1.243 (m, 1H, 6''-H), 1.450-1.548 (m, 1H, 5''-H), 1.648-1.748 (m, 2H, 5''-H / 6''-H), 1.747-1.786 (m, 4H, 5-H / 6-H), 1.938-1.980 (m, 2H, 4''-H), 2.099 (dd, J = 8.2 / 13.1 Hz, 1H, 1'-H), 2.177 (ddd, J = 0.9 / 6.9 / 13.1 Hz, 1H, 1'-H), 2.263-2.348 (m, 1H, 1''-H), 2.375-2.412 (m, 2H, 4-H), 2.535-2.569 (m, 2H, 7-H), 5.482 (dddd, J = 2.4 / 2.4 / 2.4 / 10.0 Hz, 1H, 2''-H), 5.680 (dddd, J = 2.4 / 3.8 / 3.8 / 10.0 Hz, 1H, 3''-H), 5.882 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 20.99 (C-5''), 21.08 (C-6''), 24.93 (C-5), 25.03 (C-4''), 28.83 (C-6'), 32.17 (C-4), 33.21 (C-1''), 41.98 (C-7), 47.74 (C-1'), 127.86 (C-3''), 130.32 (C-2''), 130.72 (C-2), 160.25 (C-3), 203.81 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 204 (3) [M^+], 125 (5), 124 (54), 109 (6), 96 (5), 95 (3), 91 (8), 83 (3), 82 (10), 81 (100), 80 (7), 79 (39), 78 (3), 77 (15), 69 (3), 67 (10), 66 (6), 65 (7), 55 (14), 53 (27), 51 (3), 43 (7), 41 (40), 39 (18), 29 (7), 27 (9).

GC-MS (CI); m/z (%): 207 (2) [$MH^+ + 2$], 206 (17) [$MH^+ + 1$], 205 (100) [MH^+].

7.5.9 Darstellung von 3-(3-Butenyl)-2-cycloocten-1-on (55b)

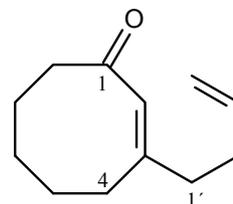
2.50 g (14.9 mmol) 3-(Ethoxy)-2-cycloocten-1-on (**38b**) werden mit 4-Brombut-1-en gem. der allgemeinen Arbeitsvorschrift I umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 9:1) lassen sich 1.87 g (71%) 3-(3-Butenyl)-2-cyclohepten-1-on (**55b**) isolieren.

Summenformel: C₁₂H₁₈O

Mittlere Masse: 178.27 **Exakte Masse (ber.):** 178.1358

Elementanalyse:

ber.:	C 80.85%	H 10.18%
gef.:	C 80.56%	H 10.34%



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3082, 2936, 2860, 1648, 1482, 1449, 1343, 1305, 1282, 1259, 1217, 1161, 1135, 1084, 994, 912.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C-APT/HMQC/HMBC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.503 (m, 2H, 6-H), 1.607 (tt, 6.0 / 6.8 Hz, 2H, 5-H), 1.714 (m, 2H, 7-H), 2.17-2.26 (m, 4H, 1'-H / 2'-H), 2.558 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, 4-H), 2.682 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, 8-H), 6.003 (s, 1H, 2-H) 4.956 (tdd, *J* = 1.2 / 2.0 / 10.2 Hz, 1H, 4'-H), 5.004 (tdd, *J* = 1.3 / 2.0 / 18.6 Hz, 1H, 4'-H), 5.750 (m, 1H, 3'-H), 5.989 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 22.77 (C-7), 23.55 (C-6), 23.84 (C-5), 31.51 (C-2'), 31.89 (C-4), 40.52 (C-1'), 41.87 (C-8), 115.18 (C-4'), 130.41 (C-2), 137.05 (C-3'), 155.58 (C-3), 203.69 (C-1).

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 178 (7) [M⁺], 163 (3), 150 (11), 149 (24), 137 (8), 136 (7), 135 (21), 134 (4), 124 (3), 123 (15), 122 (5), 121 (15), 120 (3), 117 (3), 111 (3), 109 (7), 108 (9), 107 (32), 105 (7), 104 (5), 96 (5), 95 (23), 94 (24), 93 (41), 92 (8), 91 (37), 83 (6), 82 (9), 81 (31), 80 (37), 79 (100), 78 (11), 77 (37), 69 (4), 68 (8), 67 (48), 66 (13), 65 (18), 55 (42), 54 (12), 53 (35), 52 (4), 51 (6), 43 (8), 42 (8), 41 (62), 40 (7), 39 (36), 29 (19), 28 (8), 27 (20).

7.5.10 Darstellung von 3-(3-Butinyl)-2-cycloocten-1-on (57b)

8.00 g (39.0 mmol) 4-Brom-1-trimethylsilylbut-1-in und 4.71 g (28.0 mmol) 3-(Ethoxy)-2-cycloocten-1-on (**38b**) werden gem. Vorschrift I umgesetzt. Das Rohprodukt wird in 50 ml THF aufgenommen mit 1 ml Wasser versetzt und auf -18 °C abgekühlt. Zu der Lösung werden bei dieser Temperatur 11.5 g (36.7 mmol) Tetrabutylammoniumflouridhexahydrat in 50 ml THF gegeben und langsam auf Raumtemp. erwärmt. Der Ansatz wird 30 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 20 ml ges. Natriumchloridlösung versetzt. Die org. Phase wird abgetrennt und mit 20 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten wäss.n Phasen werden dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Chromatographie an

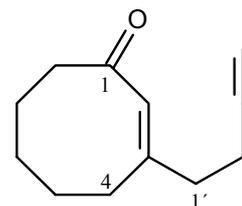
Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 9:1) erhält man 3.51 g (71%) 3-(3-Butinyl)-2-cycloocten-1-on (**57b**) als farbloses Öl.

Summenformel: C₁₂H₁₆O

Mittlere Masse: 176.25 **Exakte Masse (ber.):** 176.1201

Elementanalyse:

ber.:	C 81.77%	H 9.15%
gef.:	C 81.09%	H 9.86%



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3295, 2935, 2862, 2120, 1648, 1483, 1447, 1345, 1305, 1283, 1259, 1218, 1158, 1134, 1066, 1024, 957, 889, 820, 634.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/¹³C-Gated/HMQC/HMBC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.500-1.562 (m, 2H, 6-H), 1.590-1.655 (m, 2H, 5-H), 1.708-1.772 (m, 2H, 7-H), 1.950-1.970 (m, 1H, 4'-H), 2.355-2.365 (m, 4H, 1'-H / 2'-H), 2.554 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, 4-H), 2.686 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, 8-H), 6.003 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 16.90 (C-2'), 22.70 (C-7)*, 23.78 (C-5)*, 23.80 (C-6), 31.82 (C-4), 39.52 (C-1'), 42.04 (C-8), 69.39 (C-4')*, 82.59 (C-3'), 130.63 (C-2), 153.37 (C-3), 203.95 (C-1).

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 176 (4) [M⁺], 161 (4), 148 (6), 147 (12), 137 (5), 135 (3), 134 (10), 133 (52), 123 (8), 121 (4), 120 (23), 119 (26), 118 (3), 117 (5), 115 (4), 109 (3), 108 (4), 107 (10), 106 (14), 105 (61), 104 (3), 103 (11), 95 (9), 94 (8), 93 (12), 92 (30), 91 (100), 83 (3), 82 (3), 81 (11), 80 (8), 79 (53), 78 (17), 77 (48), 68 (4), 67 (25), 66 (8), 65 (27), 63 (4), 55 (35), 54 (4), 53 (35), 52 (9), 51 (11), 50 (4), 43 (5), 42 (7), 41 (43), 40 (5), 39 (41), 29 (14), 28 (6), 27 (22).

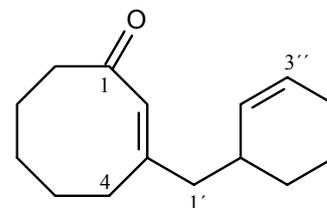
GC-MS (CI); *m/z* (%): 179 (1) [MH⁺+2], 178 (14) [MH⁺+1], 177 (100) [MH⁺].

7.5.11 Darstellung von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-2-cycloocten-1-on (**58b**)

2.50 g (14.9 mmol) 3-(Ethoxy)-2-cycloocten-1-on (**38b**) werden mit 3-Brommethyl-1-cyclohexen gem. Vorschrift J umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 9:1) lassen sich 1.82 g (56%) 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-2-cycloocten-1-on (**58b**) als farbloses Öl isolieren.

Summenformel: C₁₅H₂₂O**Mittlere Masse:** 218.33 **Exakte Masse (ber.):** 218.1671

Elementanalyse:	ber.:	C 82.52%	H 10.16%
	gef.:	C 81.12%	H 10.28%



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3022, 2933, 2861, 1648, 1619, 1481, 1447, 1364, 1258, 1128, 890, 722.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C-APT/HMQC/HMBC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.205 (m, 1H, 6''-H), 1.44-1.56 (m, 3H, 6-H / 5''-H), 1.57-1.63 (m, 2H, 5-H), 1.63-1.76 (m, 4H, 7-H / 5''-H / 6''-H), 1.92-1.97 (m, 2H, 4'-H), 2.065 (dd, J = 8.1 / 13.2 Hz, 1H, 1'-H), 2.137 (dd, J = 7.0 / 13.2 Hz, 1H, 1'-H), 2.294 (m, 1H, 1''-H), 2.528-2.628 (m, 2H, 4-H), 2.655-2.750 (m, 2H, 8-H), 5.480 (dddd, J = 2.3 / 2.3 / 2.3 / 10.1 Hz, 1H, 2''-H) 5.669 (dddd, J = 3.1 / 3.2 / 3.3 / 10.1 Hz, 1H, 3''-H), 6.008 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 20.94 (C-5''), 22.90 (C-7), 23.41 (C-6), 23.98 (C-5), 24.98 (C-4''), 28.83 (C-6''), 31.65 (C-4), 33.05 (C-1''), 41.76 (C-8), 48.27 (C-1'), 127.71 (C-3''), 130.32 (C-2''), 132.01 (C-2), 154.79 (C-3), 203.41 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 219 (1) [M⁺+1], 218 (7) [M⁺], 203 (2), 200 (3), 190 (5), 175 (9), 147 (8), 139 (4), 138 (36), 133 (3), 123 (5), 121 (4), 120 (3), 119 (6), 110 (21), 109 (11), 105 (5), 96 (5), 95 (14), 94 (8), 93 (5), 92 (4), 91 (17), 83 (13), 81 (100) [(Cyclohexen-1)⁺], 80 (17), 79 (49), 78 (5), 77 (17), 68 (3), 67 (13), 66 (6), 65 (8), 55 (16), 54 (3), 53 (20), 52 (3), 43 (5), 41 (24), 39 (10)

GC-MS (CI); m/z (%): 220 (16) [MH⁺+1], 219 (100) [MH⁺].

7.5.12 Darstellung von 3-(Ethoxy)-7-(2-propenyl)-2-cyclohepten-1-on (67)

In einer ausgeheizten Apparatur (Einhalskolben/Anschützaufsatz/Septum/Olive mit Hahn und Ballon) werden zu einer Lösung von 3.55 g (35.1 mmol) Diisopropylamin in 40 ml abs. THF unter Argonatmosphäre bei -78 °C innerhalb von 5 min 20 ml (32.0 mmol) einer 1.6M Lösung von *n*-Butyllithium (in *n*-Hexan) gegeben. Der Ansatz wird auf 0°C erwärmt, 30 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf -78 °C abgekühlt. Die so hergestellte LDA-Lösung wird innerhalb von 10 min mit einer Lösung von 4.20 g (27.2 mmol) 3-(Ethoxy)-2-cyclohepten-1-on (**38a**) in 25 ml abs. THF versetzt, 1 h gerührt und mit 3.30 g (27.2 mmol) Allylbromid versetzt. Man lässt den Ansatz 12 h bei -78°C rühren, innerhalb von 1 h auf Raumtemp. erwärmen und bei dieser Temperatur noch 30 min rühren. Der Ansatz wird mit 15 ml Wasser hydrolysiert, die flüchtigen Bestandteile mit Ausnahme des Wassers i. Vak. entfernt. Der zweiphasige Rückstand mit 80 ml Ether und 20 ml Wasser versetzt, die wäss. Phase wird abgetrennt und viermal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über

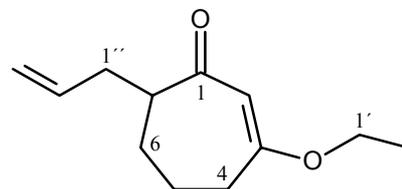
Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 70:30) chromatographiert. Es lässt sich 2.71 g (13.9 mmol, 51%, 73% bezogen auf den Umsatz) 3-(Ethoxy)-7-(2-propenyl)-2-cyclohepten-1-on (**67**) und 1.26 g der Ausgangssubstanz **38a** isolieren.

Summenformel: C₁₂H₁₈O₂

Mittlere Masse: 194.27

Exakte Masse (ber.): 194.1307

Exakte Masse (gef.): 194.1306 **Abweichung:** 0.5 ppm



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3079, 2940, 2942, 1871, 1650, 1608, 1476, 1444, 1377, 1360, 1305, 1241, 1184, 1158, 1112, 1033, 997, 911, 845, 808, 754.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC/HMBC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.304 (dd, J = 7.0 / 7.0 Hz, 3H, 2'-H), 1.405 (m, 1H, 6-H), 1.683 (m, 1H, 5-H), 1.850-1.945 (m, 2H, 5-H / 6-H), 2.066 (ddd, J = 7.1 / 6.9 / 14.0 Hz, 1H, 1''-H), 2.398 (dddd, J = 1.6 / 2.8 / 6.0 / 16.9 Hz, 1H, 4-H), 2.538-2.658 (m, 3H, 4-H / 7-H / 1''-H), 3.730 (td, J = 7.0 / 9.7 Hz, 1H, 1'-H), 3.769 (td, J = 7.0 / 9.7 Hz, 1H, 1'-H), 4.960 (dddd, J = 1.0 / 1.0 / 2.9 / 10.2 Hz, 1H, 3''-H), 5.007 (dddd, J = 1.4 / 1.5 / 2.9 / 17.1 Hz, 1H, 3''-H), 5.340 (m, 1H, 2-H), 4.960 (dddd, J = 5.8 / 7.9 / 10.2 / 17.1 Hz, 1H, 2''-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 14.13 (C-2'), 23.29 (C-5), 28.17 (C-6), 33.02 (C-4), 35.29 (C-1''), 48.80 (C-7), 63.89 (C-1'), 105.80 (C-2), 115.94 (C-3''), 136.94 (C-2'') 176.30 (C-3), 202.51 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 195 (8) [M⁺+1], 194 (40) [M⁺], 193 (12) [(M-1)⁺], 179 (4), 166 (10), 165 (20), 153 (3), 152 (14), 151 (27), 150 (6), 149 (5), 140 (16), 139 (8), 138 (8), 137 (13), 126 (6), 125 (44), 124 (13), 123 (14), 121 (5), 120 (3), 119 (3), 112 (23), 111 (11), 110 (7), 109 (9), 108 (3), 107 (7), 105 (4), 99 (7), 98 (26), 97 (94), 96 (7), 95 (19), 94 (4), 93 (11), 92 (4), 91 (14), 86 (8), 85 (5), 84 (31), 83 (11), 82 (23), 81 (31), 80 (15), 79 (40), 78 (4), 77 (17), 71 (14), 70 (10), 69 (100), 68 (20), 67 (28), 66 (6), 65 (10), 58 (4), 57 (9), 56 (4), 55 (51), 54 (19), 53 (28), 52 (5), 51 (4), 43 (40), 42 (15), 41 (81), 40 (15), 39 (48), 29 (53), 28 (13), 27 (36), 18 (18).

GC-MS (CI); m/z (%): 196 (13) [MH⁺+1], 195 (100) [MH⁺], 194 (4) [M⁺].

7.5.13 Darstellung von 4-(2-Propenyl)-2-cyclohepten-1-on (**68**)

In einer ausgeheizten Apparatur werden 420 mg (11.1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid und 50 ml abs. Ether unter Argonatmosphäre vorgelegt. Zu dieser Aufschlämmung werden 2.52 g (13.0 mmol) 3-(Ethoxy)-7-(2-propenyl)-2-cyclohepten-1-on (**67**) in 20 ml abs. Ether innerhalb von 10 min zugegeben und anschließend 3 h unter Rückfluss erhitzt.

Der Ansatz wird durch sukzessive Zugabe von feuchtem Ether, Wasser und ges. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Der Ansatz durch langsame Zugabe von 2M Salzsäure angesäuert (pH=1-2) und 2 h gerührt. Die org. Phase wird abgetrennt und die wäss. viermal mit 40 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 75:25) chromatographiert. Es lassen sich 680 mg (4.53 mmol, 34%) 4-(2-Propenyl)-2-cyclohepten-1-on (**68**), 690 mg (4.10 mmol, 32%) (3*R**,4*S**)-4-Allyl-3-hydroxy-1-cycloheptanon (**69**) und 350 mg (2.08 mmol, 16%) (3*R**,4*S**)-4-Allyl-3-hydroxy-1-cycloheptanon (**70**) isolieren.

Überführung des Alkohols **69** in das Enon **68**:

500 mg des Alkohols **69** werden in 50 ml *n*-Pentan aufgenommen, mit 3 ml 85%iger Phosphorsäure versetzt und 24-72 h bis zum vollständigem Umsatz intensiv bei Raumtemp. gerührt.

Der Ansatz wird mit 10 ml Wasser und 40 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und die wäss. Phase mit Natriumcarbonat gesättigt. Die wäss. Phase wird abgetrennt und dreimal mit 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

Summenformel: C₁₀H₁₄O

Mittlere Masse: 150.22

Exakte Masse (ber.): 150.1045

Exakte Masse (gef.): 150.1042 **Abweichung:** 1.5 ppm

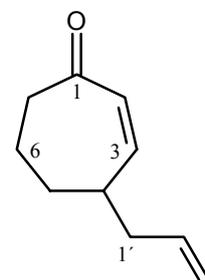
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3326, 3081, 2937, 2868, 1668, 1450, 1417, 1399, 1350, 1282, 1262, 1201, 1178, 995, 916, 794, 725.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.480 (dddd, *J* = 5.8 / 7.2 / 10.4 / 13.8 Hz, 1H, 5-H), 1.747-1.805 (m, 2H, 6-H), 1.936 (m, 1H, 5-H), 2.158-2.258 (m, 2H, 1'-H), 2.490-2.615 (m, 3H, 4-H / 7-H), 5.030-5.088 (m, 2H, 3'-H), 5.752 (dddd, *J* = 6.8 / 7.0 / 9.6 / 17.6 Hz, 1H, 2'-H), 5.904 (dd, *J* = 2.6 / 12.3 Hz, 1H, 2-H), 6.367 (ddd, *J* = 0.9 / 3.8 / 12.3 Hz, 1H, 3-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 20.54 (C-6), 31.79 (C-5), 39.87 (C-4), 40.25 (C-1'), 43.23 (C-7), 117.27 (C-3'), 131.33 (C-2), 135.71 (C-2'), 149.74 (C-3), 204.19 (C-1).

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 151 (3) [M⁺+1], 150 (12) [M⁺], 149 (3), 135 (6), 132 (3), 122 (8), 121 (8), 117 (4), 109 (6), 108 (7), 107 (11), 106 (6), 105 (3), 104 (10), 95 (6), 94 (19), 93 (25), 92 (6), 91 (28), 84 (3), 82 (6), 81 (53), 80 (32), 79 (100), 78 (14), 77 (35), 68 (11), 67 (26),



66 (13), 65 (14), 55 (24), 54 (10), 53 (39), 52 (11), 51 (11), 50 (3), 43 (4), 42 (7), 41 (57), 40 (10), 39 (51), 29 (8), 28 (7), 27 (31).

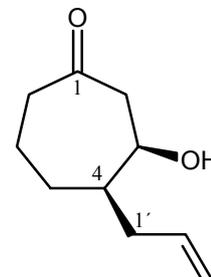
GC-MS (CI); m/z (%): 152 (11) [MH⁺+1], 153 (100) [M⁺].

7.5.13.1 (3R*,4S*)-4-Allyl-3-hydroxy-1-cycloheptanon (69)*

Summenformel: C₁₀H₁₆O₂

Mittlere Masse: 168.23 **Exakte Masse (ber.):** 168.1150

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3453, 3080, 2933, 2867, 1691, 1640, 1451, 1414, 1352, 1256, 1157, 1076, 1018, 996, 914, 873, 839, 790.



NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT)

**Stereochemie ergibt sich aus der axialen Lage des Methinprotons u. a. große Kopplungskonstante mit 5-H*

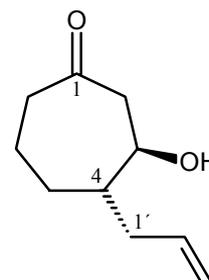
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.529 (dddd, J = 1.7 / 11.3 / 11.3 / 13.1 Hz, 1H, 5-H), 1.570-1.668 (m, 2H, 4-H / 6-H), 1.672-1.730 (m, 1H, 5-H), 1.845 (m, 1H, 6-H), 2.054 (dddd, J = 1.3 / 1.3 / 7.0 / 7.0 / 14.0 Hz, 1H, 1'-H), 2.201 (dddd, J = 1.3 / 1.3 / 7.0 / 7.0 / 14.0 Hz, 1H, 1'-H), 2.402 (ddd, J = 3.7 / 11.5 / 17.5 Hz, 1H, 7-H), 2.469 (dddd, J = 1.4 / 3.7 / 5.2 / 17.5 Hz, 1H, 7-H), 2.474 (d, J = 4.0 Hz, 1H, 3-H (OH)), 2.705 (dd, J = 7.1 / 14.5 Hz, 1H, 2-H), 2.769 (dd, J = 2.0 / 14.5 Hz, 1H, 2-H), 4.042 (dddd, J = 2.0 / 2.4 / 4.0 / 7.1 Hz, 1H, 3-H), 4.989 (dddd, J = 1.3 / 1.3 / 2.0 / 10.0 Hz, 1H, 3'-H), 5.053 (dddd, J = 1.3 / 1.3 / 2.0 / 17.1 Hz, 1H, 3'-H), 5.761 (dddd, J = 7.0 / 7.0 / 10.0 / 17.1 Hz, 1H, 2'-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 22.85 (C-6), 29.13 (C-5), 38.27 (C-1'), 44.04 (C-7), 46.32 (C-4), 49.93 (C-2), 68.20 (C-3), 116.48 (C-3'), 137.06 (C-2'), 213.59 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 149 (3)*, 126 (4), 111 (3), 110 (5), 109 (6), 108 (4), 107 (7), 98 (4), 97 (6), 96 (4), 95 (10), 93 (7), 91 (4), 86 (4), 85 (6), 84 (16), 83 (11), 82 (10), 81 (25), 80 (17), 79 (26), 77 (6), 71 (22), 70 (9), 69 (11), 68 (18), 67 (42), 66 (7), 65 (6), 59 (4), 58 (17), 57 (19), 56 (10), 55 (63), 54 (21), 53 (22), 52 (3), 51 (4), 50 (3), 45 (4), 44 (12), 43 (100), 42 (13), 41 (51), 40 (11), 39 (35), 32 (28), 31 (7), 29 (25), 28 (62), 27 (29).

**kein M⁺ detektiert*

GC-MS (CI); m/z (%): 170 (2) [MH⁺+1], 169 (15) [MH⁺], 153 (5), 152 (11), 151 (100) [MH⁺-H₂O].

7.5.13.2 (3R*,4S*)-4-Allyl-3-hydroxy-1-cycloheptanon (70)**Summenformel:** C₁₀H₁₆O₂**Mittlere Masse:** 168.23 **Exakte Masse (ber.):** 168.1150**IR** (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3442, 3080, 2936, 1697, 1640, 1443, 1415, 1351, 1263, 1226, 1033, 996, 912, 832, 748.**NMR** (¹H/¹H-COSY/¹³C /¹³C-DEPT)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.230 (dddd, J = 1.2 / 8.9 / 9.5 / 14.3 Hz, 1H, 5-H), 1.666 (dddd, J = 1.6 / 4.8 / 9.7 / 9.7 / 14.6 Hz, 1H, 6-H), 1.761 (dddd, J = 3.4 / 4.8 / 8.0 / 8.1 / 8.2 Hz, 1H, 4-H), 1.810 (m, 1H, 6-H), 1.882 (m, 1H, 5-H), 2.023 (dddd, J = 1.3 / 1.7 / 7.8 / 7.8 / 14.2 Hz, 1H, 1'-H), 2.290 (m, 1H, 1'-H), 2.304 (ddd, J = 4.6 / 9.6 / 17.1 Hz, 1H, 7-H), 2.442 (dddd, J = 0.8 / 4.7 / 6.7 / 17.1 Hz, 1H, 7-H), 2.687 (dd, J = 2.4 / 13.0 Hz, 1H, 2-H), 2.749 (d, J = 4.3 Hz, 1H, 3-H (OH)), 2.814 (dd, J = 9.1 / 13.0 Hz, 1H, 2-H), 3.640 (dddd, J = 2.5 / 4.3 / 7.1 / 9.4 Hz, 1H, 3-H), 4.989 (dddd, J = 1.3 / 1.7 / 2.0 / 10.3 Hz, 1H, 3'-H), 5.006 (dddd, J = 1.3 / 1.7 / 2.0 / 16.9 Hz, 1H, 3'-H), 5.371 (dddd, J = 6.5 / 7.8 / 10.3 / 16.9 Hz, 1H, 2'-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 20.40 (C-6), 28.83 (C-5), 36.85 (C-1'), 43.78 (C-7), 46.04 (C-4), 49.78 (C-2), 70.95 (C-3), 116.72 (C-3'), 136.41 (C-2'), 212.50 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 126 (5)*, 110 (3), 109 (5), 108 (4), 107 (6), 98 (4), 97 (5), 96 (4), 95 (9), 94 (4), 93 (6), 92 (4), 91 (5), 86 (4), 85 (4), 84 (14), 83 (9), 82 (10), 81 (21), 80 (15), 79 (24), 78 (3), 77 (6), 71 (20), 70 (5), 69 (9), 68 (17), 67 (42), 66 (6), 65 (7), 59 (3), 58 (18), 57 (15), 56 (9), 55 (57), 54 (18), 53 (20), 52 (3), 51 (5), 45 (3), 44 (7), 43 (100), 42 (12), 41 (48), 40 (7), 39 (32), 32 (3), 31 (5), 29 (21), 28 (16), 27 (24).

*kein M⁺ detektiert

GC-MS (CI); m/z (%): 170 (1) [MH⁺+1], 169 (12) [M⁺], 153 (5), 152 (11), 151 (100) [MH⁺-H₂O].

7.6 Synthese der Silylenolether

7.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift K: Darstellung der Silylenolether

In einer ausgeheizten Apparatur (Einhalskolben/Anschützaufsatz/Septum/Olive mit Hahn und Ballon) werden zu einer Lösung von 360 mmol Diisopropylamin in 500 ml abs. THF unter Argonatmosphäre bei 0 °C innerhalb von 30 min 206 ml (330 mmol) einer 1.6M Lösung von *n*-Butyllithium (in *n*-Hexan) getropft. Der Ansatz wird 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend auf -78 °C abgekühlt. Die so hergestellte LDA-Lösung wird innerhalb von 30 min mit einer Lösung von 300 mmol des entsprechenden Ketons in 50 ml abs. THF versetzt, 1 h gerührt und anschließend mit 450 mmol Trimethylsilylchlorid versetzt. Man lässt den Ansatz auf Raumtemp. erwärmen und bei dieser Temperatur noch 1 h rühren. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 300 ml *n*-Pentan aufgenommen. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird abfiltriert, das *n*-Pentan i. Vak. entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation i. Vak. gereinigt. Bei kleineren Ansatzgrößen wird der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt und sofort gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift E zum entsprechenden Cyclopropan umgesetzt.

7.6.2 Synthese von 1-Cycloheptenyltrimethylsilylether (**12b**)

33.6 g (300 mmol) Cycloheptanon (**11b**) werden gemäß Vorschrift K umgesetzt. Man erhält 39.3 g (72 %) 1-Cycloheptenyltrimethylsilylether (**12b**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60 °C/8 mbar mit einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1.4520$.

Summenformel: C₁₀H₂₀OSi

Mittlere Masse: 184.35 **Exakte Masse (ber.):** 184.1283

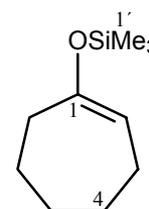
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2849, 1660, 1251, 1228, 1168, 1128, 896, 843.

NMR (¹H/¹³C /¹³C-Gated)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.17 (s, 9H, 1'-H), 1.42-1.75 (m, 6-H), 1.90-2.05 (m, 2H), 2.15-2.30 (m, 2-H), 5.02 (t, J = 6.5 Hz, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 0.3 (C-1'), 25.2 (CH₂), 25.4 (CH₂), 27.8 (CH₂), 31.5 (CH₂), 35.5 (CH₂), 108.6 (C-2), 156.0 (C-1).

MS (70 eV): m/z (%) = 184 (40) [M⁺], 169 (73), 156 (25), 156 (26), 141 (18), 130 (27), 115 (22), 75 (80), 73 (66).



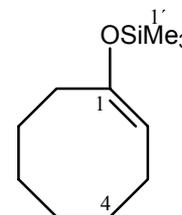
7.6.3 Synthese von 1-Cyclooctenyltrimethylsilylether (**12c**)

31.5 g (250 mmol) Cyclooctanon (**11c**) werden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift K umgesetzt. Man erhält 39.6 g (80%) 1-Cyclooctenyltrimethylsilylether (**12c**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 68 °C/4 mbar mit einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1.4610$.

Summenformel: C₁₁H₂₂OSi

Mittlere Masse: 198.38 **Exakte Masse (ber.):** 198.1440

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2926, 2851, 1661, 1462, 1251, 1231, 1166, 1086, 961, 843, 751.



NMR (¹H/¹³C /¹³C-Gated)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.07 (s, 9H, 1'-H), 1.40-1.70 (m, 8-H), 1.95-2.05 (m, 2H), 2.06-2.22 (m, 2-H), 4.75 (t, J = 8.2 Hz, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 0.9 (C-1'), 25.5 (CH₂), 26.3 (CH₂), 26.4 (CH₂), 27.8 (CH₂), 30.9 (CH₂), 31.0 (CH₂), 105.4 (C-2), 153.0 (C-1).

MS (CI): m/z (%) = 199 (100) [MH⁺], 183 (26), 170 (12), 143 (13), 127 (14), 109 (12), 99 (12), 73 (18).

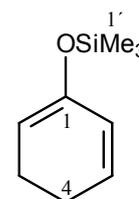
7.6.4 Darstellung von 1,5-Cyclohexadienyltrimethylsilylether (**18a**)

28.8 g (300 mmol) Cyclohexenon (**15a**) werden analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift K umgesetzt. Man erhält 40.9 g (81%) 1,5-Cyclohexadienyltrimethylsilylether (**18a**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 61 °C/16 mbar.

Summenformel: C₉H₁₆OSi

Mittlere Masse: 168.31 **Exakte Masse (ber.):** 168.0970

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 755, 805, 845, 910, 954, 981, 1165, 1199, 1251, 1401, 1428, 1649, 2492, 2724, 2764, 2830, 2880, 2965, 3053.



NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C /¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.16 (s, 9H, 1'-H), 2.05 (m, 2H), 2.14 (m, 2H), 4.85 (dt, J = 2.1 / 4.5 Hz, 1H, 2-H), 5.66 (qd, J = 2.0 / 10.0 Hz, 1H, 5-H), 5.83 (td, J = 4.2 / 10.0 Hz, 1H, 6-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 0.12 (C-1'), 21.71 (CH₂), 22.57 (CH₂), 102.93 (C-2), 126.40 (C-5), 129.80 (C-6), 148.07 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 169 (10) [M⁺+1], 168 (80) [M⁺], 167 (28), 152 (40), 151 (32), 77 (29), 75 (55), 74 (10), 73 (100), 59 (10), 45 (31).

7.6.5 Darstellung von 1,6-Cycloheptadienyltrimethylsilylether (**18b**)

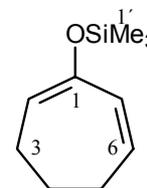
16.0 g (145 mmol) 2-Cyclohepten-1-on (**15b**) werden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift K umgesetzt. Man erhält 23.0 g (87%) 1,6-Cycloheptadienyltrimethylsilylether (**18b**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 67 °C/7.5 mbar.

Summenformel: C₁₀H₁₈OSi

Mittlere Masse: 182.33 **Exakte Masse (ber.):** 182.112693

NMR (¹³C/¹³C-Gated)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 0.17 (C-1'), 26.61 (CH₂), 27.12 (CH₂), 31.27 (CH₂), 112.74 (C-2), 128.16 (C-7), 133.28 (C-6), 148.01 (C-1).



GC-MS (70 eV); m/z (%): 183 (8) [M⁺+1], 182 (43) [M⁺], 181 (7), 168 (6), 167 (43), 165 (5), 155 (3), 154 (13), 151 (17), 149 (3), 139 (3), 93 (3), 92 (5), 91 (15), 85 (3), 83 (6), 81 (3), 79 (4), 78 (3), 77 (12), 76 (13), 75 (46), 74 (9), 73 (100), 65 (6), 61 (5), 59 (9), 53 (3), 47 (5), 45 (20), 43 (4), 41 (4), 39 (4).

GC-MS (CI); m/z (%): 185 (6) [MH⁺+2], 184 (17) [MH⁺+1], 183 (100) [MH⁺], 182 (10) [M⁺].

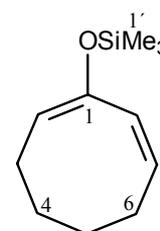
7.6.6 Darstellung von 1,7-Cyclooctadienyltrimethylsilylether (**18c**)

10.2 g (82.1 mmol) 2-Cycloocten-1-on (**15c**) werden wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift K angegeben umgesetzt. Man erhält 12.4 g (77%) 1,7-Cyclooctadienyltrimethylsilylether (**18c**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 56 °C/2 mbar.

Summenformel: C₁₁H₂₀OSi

Mittlere Masse: 196.36 **Exakte Masse (ber.):** 196.128343

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3019, 2930, 2857, 1643, 1446, 1251, 1205, 1177, 1165, 1151, 903, 886, 845.



NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.16 (s, 9H, 1'-H), 1.32-1.61 (m, 4H), 1.98-2.28 (m, 4H), 4.96 (t, J = 8.0 Hz, H-2), 5.55-5.80 (m, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 0.39 (C-1'), 22.39 (CH₂), 25.13 (CH₂), 25.48 (CH₂), 29.05 (CH₂), 110.22 (C-2), 125.07 (C-8), 133.12 (C-7), 148.42 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 197 (5) [M⁺+1], 196 (26) [M⁺], 195 (3), 182 (4), 181 (26), 169 (4), 168 (21), 167 (34), 154 (3), 153 (4), 151 (6), 105 (3), 91 (9), 82 (4), 79 (5), 78 (4), 77 (10), 76 (4), 75 (44), 74 (9), 73 (100), 67 (3), 65 (3), 61 (4), 59 (6), 55 (4), 47 (4), 45 (16), 41 (3).

GC-MS (CI); m/z (%): 199 (7) [MH⁺+2], 198 (17) [MH⁺+1], 197 (100) [MH⁺], 196 (11) [M⁺].

7.6.7 Darstellung von (1Z, 8Z)-1,8-Cyclononadienyltrimethylsilylether (**18d**)

3.50 g (25.4 mmol) 2-Cyclononen-1-on (**15d**) werden wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift K angegeben umgesetzt. Man erhält 3.70 g (69%) 1,8-Cyclononadienyltrimethylsilylether (**18d**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 65 °C/2 mbar.

Summenformel: C₁₂H₂₂OSi

Mittlere Masse: 210.39

Exakte Masse (ber.): 210.1440

Exakte Masse (gef.): 210.1438 **Abweichung:** 0.9 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3008, 2925, 2853, 1650, 1634, 1454, 1406, 1251, 1207, 1172, 1157, 886, 844, 854.

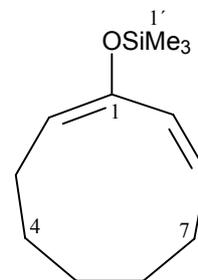
NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.18 (s, 9H, 1'-H), 1.32-1.71 (m, 6H), 1.96-2.35 (m, 4H), 4.96 (t, *J* = 8.6 Hz, H-2), 5.65-5.90 (m, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 0.57 (C-1'), 25.89 (CH₂), 26.95 (CH₂), 28.33 (CH₂), 29.97 (CH₂), 30.04 (CH₂), 110.90 (C-2), 125.47 (C-9), 135.32 (C-8), 147.87 (C-1).

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 211 (2) [M⁺+1], 210 (11) [M⁺], 195 (7), 181 (6), 169 (7), 168 (12), 167 (62), 157 (3), 156 (19), 155 (10), 154 (6), 151 (6), 127 (3), 91 (8), 79 (6), 77 (8), 76 (4), 75 (42), 74 (9), 73 (100), 67 (4), 61 (3), 59 (5), 55 (4), 47 (3), 45 (15), 43 (3), 41 (5), 39 (3).

GC-MS (CI); *m/z* (%): 212 (2) [MH⁺+1], 211 (12) [MH⁺], 210 (5) [M⁺], 209 (3) [(M-1)⁺], 122 (10), 121 (100).



7.6.8 Darstellung von 6,7-Dihydro-5H-benzo[a]cyclohepten-9-yltrimethylsilylether

25.0 g (156 mmol) Benzsuberon (**24**) werden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift K umgesetzt. Nach Destillation i. Vak. lassen sich 31.5 g (87%) 6,7-Dihydro-5H-benzo[a]cyclohepten-9-yltrimethylsilylether als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 73 °C/0.5 mbar isolieren.

Summenformel: C₁₄H₂₀OSi

Mittlere Masse: 232.39

Exakte Masse (ber.): 232.1283

Exakte Masse (gef.): 232.1283 **Abweichung:** 0.6 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2935, 2855, 1633, 1486, 1448, 1353, 1331, 1252, 1229, 1180, 1134, 1094, 1073, 889, 844, 770, 746.

NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.17 (s, 9H, 1'-H), 1.83-2.08 (m, 4H, 6-H / 7-H), 2.65 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, 5-H), 5.418 (t, *J* = 6.6 Hz, 1H, 8-H), 7.12-7.30 (m, 3H), 7.47 (m, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 0.24 (C-1'), 23.84 (C-6), 33.03 (CH₂), 33.30 (CH₂), 109.39 (C-8), 125.77 (CH), 126.82 (CH), 127.46 (CH), 128.66 (CH), 138.18 (C-5a) 140.87 (C-9a), 149.50 (C-8)*, 140.35 (C-9)*.

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

GC-MS (70 eV); m/z (%): 234 (3) [M⁺+2], 233 (13) [M⁺+1], 232 (61) [M⁺], 231 (17), 219 (17), 218 (11), 217 (57), 215 (4), 205 (7), 204 (15), 203 (29), 201 (9), 189 (3), 185 (4), 143 (12), 142 (28), 141 (16), 131 (8), 130 (3), 129 (7), 128 (18), 127 (4), 116 (4), 115 (16), 101 (4), 91 (6), 89 (3), 77 (4), 76 (3), 75 (27), 74 (9), 73 (100), 59 (4), 45 (17), 43 (3).

GC-MS (CI); m/z (%): 235 (5) [MH⁺+2], 234 (21) [MH⁺+1], 233 (100) [MH⁺], 232 (10) [M⁺], 231 (3) [(M-1)⁺].

7.6.9 Darstellung von 6-(3-Butenyl)-1,6-cycloheptadienyltrimethylsilylether

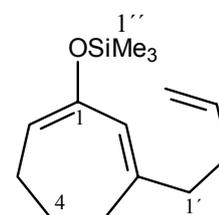
3.65 g (22.2 mmol) 3-(3-Butenyl)-2-cyclohepten-1-on (**55a**) werden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift K umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (2 mbar/Vorlage: Trockeneis-kühlung/Ofentemperatur: Raumtemp. langsam auf 190°C) lassen sich 5.05g (96%) 6-(3-Butenyl)-1,6-cycloheptadienyltrimethylsilylether als farblose Flüssigkeit isolieren.

Summenformel: C₁₄H₂₄OSi

Mittlere Masse: 236.43 **Exakte Masse (ber.):** 236.1596

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2932, 1640, 1438, 1378, 1250, 1168, 1113.

NMR (¹H/¹³C /¹³C-DEPT)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.142 (s, 9H, 1''-H), 1.806 (tt, *J* = 6.3 / 6.3 Hz, 2H, 4-H), 2.070 (dt, *J* = 5.8 / 6.1 Hz, 2H, 3-H), 2.11-2.20 (m, 6H, 5-H / 1'-H / 2'-H), 4.934 (tdd, *J* = 1.2 / 2.0 / 10.4 / 13.6 Hz, 1H, 4'-H), 4.999 (tdd, *J* = 1.6 / 2.0 / 17.0 Hz, 1H, 4'-H), 5.135 (dt, *J* = 1.7 / 5.8 Hz, 1H, 2-H), 5.440 (m, 1H, 7-H), 5.788 (tdd, *J* = 6.3 / 10.4 / 17.0 Hz, 1H, 3'-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 0.22 (C-1''), 26.43 (CH₂), 28.31 (CH₂), 32.60 (CH₂), 33.63 (CH₂), 39.65 (CH₂), 111.38 (C-2), 114.66 (C-4'), 123.78 (C-7), 138.26 (C-3') 145.88 (C-6), 147.94 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 237 (6) [M⁺+1], 236 (30) [M⁺], 235 (5), 221 (15), 208 (5), 207 (9), 195 (13), 194 (18), 193 (9), 182 (3), 181 (9), 180 (5), 179 (10), 168 (4), 167 (9), 165 (5), 131 (6), 117 (4), 106 (4), 105 (5), 104 (4), 91 (13), 79 (5), 77 (4), 75 (27), 74 (10), 73 (100), 61 (3), 59 (5), 55 (3), 47 (3), 45 (18), 41 (5).

7.7 Synthese silylgeschützter Acyloine

7.7.1 Darstellung von 1,2-bis(trimethylsilyloxy)-1-cyclohexen^[139, 140]

In einem 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer (Hershberg-Rührer), Tropftrichter, Rückflusskühler (mit Olive mit Hahn und Ballon) werden unter Argonatmosphäre 23.0 g (1.00 mol) Natrium unter 300 ml wasserfreiem Xylol geschmolzen und beim Abkühlen durch intensives Rühren zerkleinert. Zu dem so erhaltenen Natrium-Sand lässt man ein Gemisch von 118 g (1.10 mol) Trimethylchlorsilan und 50.5 g (250 mmol) Adipinsäurediethylester tropfen und erhitzt anschließend 3.5 h unter Rückfluss.

Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert und der Filterkuchen mit insgesamt 200 ml abs. Xylol nachgewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation über eine Vigreuxkolonne gereinigt. Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 72 °C/3 mbar in einer Ausbeute von 77% (50.0 g).

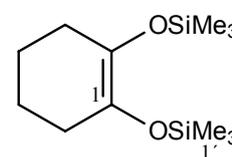
Anmerkung:

Der Filterkuchen sollte vorsichtig hydrolysiert werden um eventuell anhaftende Natriumreste zu vernichten.

Summenformel: C₁₂H₂₆O₂Si₂

Mittlere Masse: 258.50 **Exakte Masse (ber.):** 258.147137

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2934, 2841, 1694, 1345, 1250, 1214, 1123, 952, 903, 844, 753.



NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.16 (s, 18, 1'-H), 1.52-1.68 (m, 4H, 4-H/5-H), 1.98-2.15 (m, 4H, 3-H/6-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 0.83 (C-1'), 23.35 (C-4/C-5)*, 29.68 (C-3/C-6)*, 132.14 (C-1/C-2).

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

GC-MS (70 eV); m/z (%): 260 (9) [M⁺+2], 259 (20) [M⁺+1], 258 (83) [M⁺], 257 (5) [(M-1)⁺], 243 (2), 230 (7), 215 (8), 170 (6), 169 (8), 168 (3), 149 (8), 148 (11), 147 (71), 142 (9), 133 (10), 131 (7), 75 (11), 74 (8), 73 (100), 59 (3), 45 (12), 43 (2).

GC-MS (CI); m/z (%): 261 (10) [MH⁺+2], 260 (27) [MH⁺+1], 259 (100) [MH⁺], 258 (28) [M⁺].

7.7.2 Darstellung von 1,2-bis(trimethylsilyloxy)-1-cyclohepten^[139, 140]

In einem 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer (Hershberg-Rührer), Septum, Rückflusskühler werden unter Argonatmosphäre 23.0 g (1.00 mol) Natrium unter wasserfreiem Toluol geschmolzen und beim Abkühlen durch intensives Rühren zerkleinert. Zu dem so erhaltenen Natrium-Sand werden 118 g (1.10 mol) Trimethylchlorsilan getropft. 54.1 g (250 mmol) Pimelinsäurediethylester in 100 ml abs. Toluol werden bei Raumtemp. innerhalb von 14 h zugegeben und der Ansatz anschließend 3.5 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert und der Filterkuchen mit insgesamt 200 ml abs. Toluol nachgewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation über eine Vigreuxkolonne gereinigt. Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 56 °C/0.5 mbar in einer Ausbeute von 82% (55.8 g).

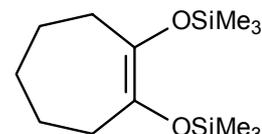
Anmerkung:

Der Filterkuchen sollte vorsichtig hydrolysiert werden um eventuell anhaftende Natriumreste zu vernichten.

Summenformel: C₁₃H₂₈O₂Si₂

Mittlere Masse: 272.53 **Exakte Masse (ber.):** 272.162787

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956, 2921, 2850, 1681, 1444, 1346, 1250, 1206, 1074, 893, 843, 759.



NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.12 (s, 18, 1'-H), 1.45-1.63 (m, 6H), 2.06-2.22 (m, 4H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 0.71 (C-1'), 25.62 (CH₂), 30.58 (CH₂), 33.06 (CH₂), 136.62 (C-1/C-2).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 274 (6) [M⁺+2], 273 (19) [M⁺+1], 272 (73) [M⁺], 257 (4), 245 (4), 244 (3), 243 (12), 218 (5), 215 (3), 184 (3), 183 (3), 182(3), 167 (4), 157 (9), 156 (4), 155 (10), 149 (6), 148 (10), 147 (64), 143 (4), 133 (8), 131 (5), 75 (11), 74 (9), 73 (100), 45 (10).

GC-MS (CI); m/z (%): 275 (9) [MH⁺+2], 274 (23) [MH⁺+1], 273 (100) [MH⁺], 272 (30) [M⁺].

7.8 Synthese der Cyclopropane

7.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift L: Cyclopropanisierung von Silylenolethern, die keine weiteren reaktiven Doppelbindungen tragen.

In einer ausgeheizten Apparatur werden zu einer Lösung von 100 mmol des entsprechenden Silylenolethers in 250 ml abs. Ether unter Argonatmosphäre bei 0 °C mit einer Injektionsspritze durch ein Septum 125 ml (125 mmol) einer 1M Lösung von Diethylzink (in *n*-Hexan) gegeben. 150 mmol frisch destilliertes Diiodmethan in 20 ml Ether wird innerhalb von 30 min zugetropft, der Ansatz auf Raumtemp. erwärmt und 1 h gerührt. Anschließend wird der Ansatz 4 h unter Rückfluss erwärmt. Die Vollständigkeit des Umsatzes wird gaschromatographisch ermittelt, bei Bedarf Diethylzink und Diiodmethan nachdosiert und erneut unter Rückfluss erwärmt. Zur Umsatzkontrolle wird mit einer Injektionsspritze 0.1 ml des Ansatzes entnommen, mit 0.3 ml Ether verdünnt und anschließend vorsichtig mit insgesamt 0.5 ml ges. Ammoniumchloridlösung versetzt und geschüttelt. Die org. Phase wird abgetrennt und zur gaschromatographischen Umsatzkontrolle verwendet. Der vollständig umgesetzte Ansatz wird bis zum kompletten Auflösen der Zinksalze vorsichtig mit ges. Ammoniumchloridlösung versetzt. Die wäss. Phase wird abgetrennt und zweimal je 50 ml Ether extrahiert. Die Vereinigten org. Phasen werden mit 20 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation i. Vak. gereinigt.

7.8.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift M: Cyclopropanisierung von Silylenolethern, die weitere reaktive Doppelbindungen tragen.

In einer ausgeheizten Apparatur werden zu einer Lösung von 100 mmol des entsprechenden Silylenolethers in 250 ml abs. Ether unter Argonatmosphäre bei 0 °C mit einer Injektionsspritze durch ein Septum 150 ml (150 mmol) einer 1M Lösung von Diethylzink (in *n*-Hexan) gegeben. 100 mmol frisch destilliertes Diiodmethan in 20 ml Ether wird innerhalb von 30 min zugetropft, der Ansatz auf Raumtemp. erwärmt und 12-24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Vollständigkeit des Umsatzes wird gaschromatographisch ermittelt, wobei auf eventuell noch nicht abreagiertes Diiodmethan* zu achten ist. Bei Bedarf wird Diiodmethan und evt. Diethylzink nachdosiert und erneut 12-24 h bei Raumtemp. gerührt. Der vollständig umgesetzte Ansatz wird bis zum kompletten Auflösen der Zinksalze vorsichtig mit ges. Ammoniumchloridlösung versetzt. Die wäss. Phase wird abgetrennt und zweimal je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen

*Dabei ist zu beachten, dass Diiodmethan aufgrund seines geringen Flächenfaktors (FID) nur schlecht detektiert wird.

werden mit 20 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation i. Vak. gereinigt.

Variation bei Ansätzen mit geringen Mengen oder bei direkter Umsetzung des Rohproduktes der Silylenolethersynthese gem. Vorschrift K:

Der durch Kugelrohrdestillation vorgereinigte Silylenolether wird mit abs. Ether (ca. 40 ml pro 20 mmol) in eine ausgeheizte Apparatur (Zweihalskolben/Septum/Rückflusskühler mit Olive mit Hahn und Argonballon) überspült. Die Apparatur wird sorgfältig mit Argon gespült. Nach Zugabe von 1.5-2.0 Moläquivalenten Diethylzinklösung und 1.0 Moläquivalenten Diiodmethan wird 12 h-24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Vollständigkeit des Umsatzes wird gaschromatographisch ermittelt, bei Bedarf wird Diiodmethan und evt. Diethylzink nachdosiert und erneut 12-24 h bei Raumtemp. gerührt. Der vollständig umgesetzte Ansatz wird bis zum kompletten Auflösen der Zinksalze vorsichtig mit ges. Ammoniumchloridlösung versetzt. Die wäss. Phase wird abgetrennt und zweimal je 50 ml Ether extrahiert. Die Vereinigten org. Phasen werden mit 5 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch zügige Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester) gereinigt.

Eventuell während der Chromatographie hydrolysiertes Produkt wird in abs. Dichlormethan aufgenommen (ca. 15 ml pro 5 mmol Alkohol) und unter Feuchtigkeitsausschluss mit 2.0 Moläquivalenten Triethylamin und 1.3 Äquivalenten Trialkylsilyltrifluormethansulfonat versetzt. Der Ansatz wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, mit Dichlormethan verdünnt und je einmal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die org. Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird anschließend erneut chromatographisch gereinigt.

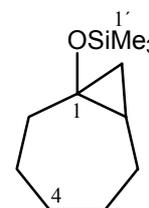
7.8.3 Darstellung von Bicyclo[5.1.0]oct-1-yltrimethylsilylether (**16b**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift L werden 18.4 g (100 mmol) 1-Cycloheptenyltrimethylsilylether (**12b**) cyclopropanisiert. Das bicyclische Produkt **16b**, das einen Sdp. von 52 °C/3.5 mbar und einen Brechungsindex von $n_D^{20}=1.4530$ aufweist, wird in einer Ausbeute von 80% (15.8 g) erhalten.

Summenformel: C₁₁H₂₂OSi

Mittlere Masse: 198.38 **Exakte Masse (ber.):** 198.1440

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2853, 1459, 1250, 1233, 1166, 1079, 1034, 995, 953, 918, 899, 858, 840, 752.



NMR ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ / ^{13}C -Gated)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , Ref.: CHCl_3): δ = 0.13 (s, 9H, 1'-H), 0.38 (dd, J = 4.8 / 5.7 Hz, 1H, 8-H), 0.72-1.84 (m, 10H), 2.02-2.16 (m, 1H), 2.24 (dddd, J = 1.3 / 1.3 / 1.3 / 7.5 / 14.5 Hz, 1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): δ = 1.4 (C-1'), 22.3 (CH_2), 25.0 (C-7), 25.6 (CH_2), 28.7 (CH_2), 31.3 (CH_2), 32.0 (CH_2), 37.7 (CH_2), 61.2 (C-1).

MS (70 eV): m/z (%) = 198 (20) [M^+], 183 (28) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 169 (15), 156 (11), 155 (37) 143 (13), 115 (5), 75 (43) 73 (100) [SiMe_3^+].

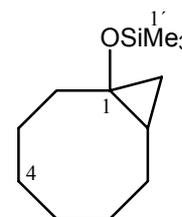
7.8.4 Darstellung von Bicyclo[6.1.0]non-1-yltrimethylsilylether (16c)

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift L werden 14.8 g (75.0 mmol) 1-Cyclooctenyltrimethylsilylether (**12c**) zu Bicyclo[6.1.0]non-1-yltrimethylsilylether (**16c**), umgesetzt. Das farblose, flüssige Produkt vom Sdp. 68 °C/6 mbar, das in einer Ausbeute von 86% (13.7 g) erhalten wird, hat einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1.4572$.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OSi}$

Mittlere Masse: 212.41 **Exakte Masse (ber.):** 212.1596

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2922, 2852, 1462, 1250, 1204, 1188, 1167, 1113, 1088, 1068, 1008, 986, 943, 876, 839, 750.

**NMR** ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ / ^{13}C -Gated)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , Ref.: CHCl_3): δ = -0.02-0.10 (m, 1H), 0.11 (s, 9H, 1'-H), 0.65-0.85 (m, 3H), 1.13 (ddd, J = 3.4 / 12.8 / 14.7 Hz, 1H), 1.25-1.58 (m, 5H), 1.60-1.82 (m, 3H), 1.90-2.00 (m, 1H), 2.11 (dddd, J = 0.65 / 3.6 / 3.6 / 14.7 Hz, 1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): δ = 1.4 (C-1'), 18.6 (CH_2), 24.7 (C-8), 25.2 (CH_2), 26.1 (CH_2), 26.5 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.4 (CH_2), 32.6 (CH_2), 58.5 (C-1).

MS (70 eV): m/z (%) = 212 (14) [M^+], 197 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 183 (22), 170 (11), 169 (39) 155 (17), 144 (10), 143 (32), 130 (25), 115 (16), 75 (40), 73 (100) [SiMe_3^+].

7.8.5 Darstellung von (2Z)-Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-1-yltrimethylsilylether (19a)

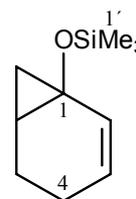
Bei der Umsetzung von 33.7 g (200 mmol) 1,5-Cyclohexadienyltrimethylsilylether (**18a**) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift M erhält nach Destillation über eine Drehbandkolonne 27.7 g (76%) Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-1-yltrimethylsilylether (**19a**) als eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. von 76°C/10 mbar. Darüber hinaus lässt sich der Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-1-yltrimethylsilylether (**21**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 42°C/1 mbar als Nebenprodukt in einer Ausbeute von 0.68g (2%) isolieren.

Summenformel: C₁₀H₁₈OSi

Mittlere Masse: 182.34

Exakte Masse (ber.): 181.1049 [C₁₀H₁₇OSi]*

Exakte Masse (gef.): 181.1036 **Abweichung:** 7.1 ppm



*Massenfeinbestimmung erfolgte anhand des [(M-1)⁺]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3041, 3005, 2963, 2934, 2862, 1638, 1444, 1396, 1370, 1316, 1250, 1213, 1159, 1105, 1087, 1047, 1018, 1002, 977, 930, 863, 841, 753, 715.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.113 (s, 9H, 1'-H), 0.715 (dd, J = 5.3 / 6.2 Hz, 1H, 7-H), 0.942 (dd, J = 5.3 / 9.8 Hz, 1H, 7-H), 1.451 (dddd, J = 1.6 / 2.0 / 4.0 / 6.2 / 9.8 Hz, 1H, 6-H), 1.514 (dddd, J = 2.0 / 2.4 / 6.2 / 12.7 Hz, 1H, 5-H), 1.565 (m, 1H, 4-H), 1.795 (m, 1H, 5-H), 1.934 (m, 1H, 4-H), 5.332 (dddd, J = 1.4 / 1.6 / 6.2 / 10.2 Hz, 1H, 3-H), 6.076 (ddd, J = 1.5 / 1.6 / 10.2 Hz, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 1.05 (C-1'), 17.42 (C-5), 17.74 (C-7), 20.21 (C-4), 22.98 (C-6), 53.85 (C-1), 121.20 (C-3), 133.42 (C-2).

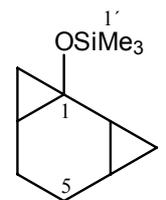
GC-MS (70 eV); m/z (%): 183 (3) [M⁺+1], 182 (16) [M⁺], 181 (5), 168 (6), 167 (38), 165 (7), 154 (11), 153 (4), 152 (3), 151 (20), 149 (4), 91 (7), 77 (6), 76 (10), 75 (35), 74 (9), 73 (100), 65 (5), 61 (4), 59 (8), 55 (5), 53 (5), 51 (3), 47 (7), 45 (28), 44 (5), 43 (8), 41 (6), 39 (8), 29 (3), 28 (5), 27 (5).

7.8.5.1 Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-1-yltrimethylsilylether (21)

Summenformel: C₁₁H₂₀OSi

Mittlere Masse: 186.36 **Exakte Masse (ber.):** 196.1283

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3080, 3010, 2962, 2922, 2869, 1453, 1392, 1374, 1249, 1200, 1105, 1044, 1022, 1006, 983, 938, 916, 840, 751.



NMR (¹H/¹³C/¹³C-DEPT)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.135 (s, 9H, 1'-H), 0.48-0.60 (m, 3H), 0.660 (dd, J = 5.1 / 10.2 Hz, 1H), 0.930 (m, 1H), 0.993 (m, 1H), 1.30-1.39 (m, 2H), 1.51-1.67 (m, 3H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 1.22 (C-1'), 6.89 (CH₂), 12.8 (CH), 16.0 (CH₂), 16.9 (CH₂), 17.2 (CH), 18.4 (CH₂), 20.4 (CH), 56.8 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 196 (15) [M⁺], 181 (37), 168 (10), 167 (13), 75 (29), 73 (100), 45 (19).

7.8.6 Darstellung von (2Z)-Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (**19b**)

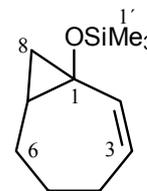
Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift M werden 20.5 g (112 mmol) 1,6-Cycloheptadienyltrimethylsilylether (**18b**) zu Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (**19b**) umgesetzt. Das farblose, flüssige Produkt vom Sdp. 86 °C/20 mbar wird in einer Ausbeute von 91% (20.0 g) erhalten.

Summenformel: C₁₁H₂₀OSi

Mittlere Masse: 196.36

Exakte Masse (ber.): 195.1205 [C₁₁H₁₉OSi]*

Exakte Masse (gef.): 195.1193* **Abweichung:** 6.1 ppm



*Massenfeinbestimmung erfolgte anhand des [(M-1)⁺]

Elementanalyse:

ber.:	C 67.28%	H 10.27%
gef.:	C 67.16%	H 10.03 %

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922, 1451, 1249, 1181, 1090, 984, 840, 753.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.097 (s, 9H, 1'-H), 0.390 (dd, J = 4.9 / 6.9 Hz, 1H, 8-H), 0.949 (dd, J = 4.9 / 9.9 Hz, 1H, 8-H), 1.259 (dddd, J = 2.1 / 4.3 / 9.6 / 9.9 / 14.0 Hz, 1H, 4-H), 1.405-1.490 (m, 2H, 6-H / 7-H), 1.639 (dddd, J = 2.4 / 3.6 / 6.0 / 9.5 / 14.0 Hz, 1H, 5-H), 1.977 (m, 1H, 5-H), 2.057 (m, 1H, 4-H), 2.118 (m, 1H, 4-H), 5.373 (ddd, J = 4.2 / 6.9 / 11.3 Hz, 1H, 3-H), 5.854 (dm, J = 11.3 Hz, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 1.17 (C-1'), 22.07 (C-8), 23.99 (C-5), 28.28 (C-7), 28.44 (C-6), 30.29 (C-4), 59.00 (C-1), 126.75 (C-3), 132.58 (C-2).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 197 (2) [M⁺+1], 196 (9) [M⁺], 181 (9), 169 (3), 168 (10), 167 (49), 165 (3), 155 (2), 154 (7), 153 (2), 151 (5), 105 (3), 91 (6), 83 (2), 82 (2), 79 (4), 78 (3), 77 (7), 76 (3), 75 (29), 74 (8), 73 (100), 67 (3), 65 (2), 61 (2), 59 (5), 55 (3), 53 (2), 47 (3), 45 (16), 43 (2), 41 (3), 39 (3).

GC-MS (CI); m/z (%): 197 (4) [MH⁺], 196 (5) [M⁺], 107 (100) [MH⁺-Me₃SiOH].

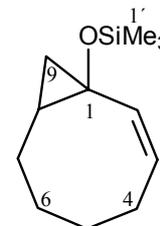
7.8.7 Darstellung von (2Z)-Bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (**19c**)

4.20 g (21.4 mmol) 1,7-Cyclooctadienyltrimethylsilylether (**18c**) werden analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift M umgesetzt. Man erhält nach Destillation über eine Vigreuxkolonne 3.56 g (77%) Bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (**19c**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 64 °C/4 mbar.

Summenformel: C₁₂H₂₂OSi

Mittlere Masse: 210.39 **Exakte Masse (ber.):** 210.1440

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C /¹³C-gated)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.046 (dd, *J* = 5.1 / 6.9 Hz, 1H, 9-H), 0.120 (s, 9H, 1'-H), 0.817 (dddd, *J* = 4.0 / 11.0 / 11.0 / 14.3 Hz, 1H, 7-H), 0.828 (dd, *J* = 5.1 / 10.0 Hz, 1H, 9-H), 1.050 (dddd, *J* = 3.3 / 6.9 / 10.0 / 11.4 Hz, 1H, 8-H), 1.379 (m, 1H, 5-H), 1.58-1.70 (m, 2H, 6-H), 1.87-1.98 (m, 3H, 4-H / 5-H / 7-H), 2.562 (m, 1H, 4-H), 5.59 (d, *J* = 10.5 Hz, 1H, 2-H), 5.743 (ddd, *J* = 5.0 / 7.4 / 10.7 Hz, 1H, 3-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 1.56 (C-1'), 18.92 (C-9), 24.80 (CH₂), 27.32 (C-8), 29.15 (CH₂), 29.28 (CH₂), 30.08 (CH₂), 57.03 (C-1), 127.76 (C-3), 136.73 (C-2).

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 211 (2) [M⁺+1], 210 (12) [M⁺], 209 (4), 195 (4), 181 (7), 169 (6), 168 (11), 167 (47), 156 (7), 155 (7), 154 (6), 151 (4), 91 (7), 79 (5), 77 (6), 76 (4), 75 (33), 74 (9), 73 (100), 67 (3), 59 (5), 55 (4), 53 (3), 45 (14), 43 (4), 41 (5), 39 (3).

GC-MS (CI); *m/z* (%): 212 (2) [MH⁺+1], 211 (15) [MH⁺ / M⁺+1], 210 (5) [M⁺], 209 (2) [(M-1)⁺], 122 (100) [MH⁺-Me₃SiOH+1], 121 (100) [MH⁺-Me₃SiOH].

7.8.8 Darstellung von (2Z)-Bicyclo[7.1.0]dec-2-en-1-yltrimethylsilylether (**19d**)

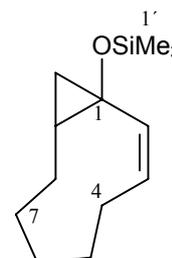
3.00 g (14.3 mmol) 1,8-Cyclononadienyltrimethylsilylether (**18d**) werden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift M umgesetzt. Man erhält nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Ether/ *n*-Pentan 1:200) 1.81 g (56%) Bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (**19d**) als farblose Flüssigkeit.

Summenformel: C₁₃H₂₄OSi

Mittlere Masse: 224.41

Exakte Masse (ber.): 223.1495*

Exakte Masse (gef.): 223.1518 **Abweichung:** 10.6 ppm



*Massenfeinbestimmung erfolgte anhand des [(M-1)⁺]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3008, 2956, 2923, 2854, 1455, 1248, 1202, 1164, 1089, 1042, 1018, 974, 944, 888, 840, 750, 701.

NMR ($^1\text{H}/^1\text{H-COSY}/^{13}\text{C}/^{13}\text{C-DEPT/HMQC}$)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , Ref.: CHCl_3): $\delta = 0.071$ (s, 9H, 1'-H), 0.077 (dd, $J = 5.2 / 6.7$ Hz, 1H, 10-H), 0.472 (dddd, $J = 1.3 / 8.8 / 11.8 / 15.1$ Hz, 1H, 8-H), 0.832 (dd, $J = 5.2 / 10.1$ Hz, 1H, 10-H), 1.065-1.220 (m, 3H, 6-H / 7-H / 9-H), 1.503 (m, 1H, 5-H), 1.615 (m, 1H, 5-H), 1.678-1.765 (m, 2H, 6-H / 7-H), 1.988-2.105 (m, 2H, 4-H / 8-H), 2.881 (m, 1H, 4-H), 5.610-5.675 (m, 2H, 2-H / 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): $\delta = 1.27$ (C-1'), 20.15 (C-10), 26.03 (C-7), 27.29 (C-4 / C-5)*, 28.97 (C-6), 29.06 (C-9), 33.95 (C-8), 56.99 (C-1), 130.93 (C-2), 138.66 (C-3).

*Signal zeigt Korrelationssignale mit insgesamt 4 Protonen im HMQC

GC-MS (70 eV); m/z (%): 224 (4) [M^+], 223 (2) [($\text{M}-1$) $^+$], 209 (3), 195 (3), 182 (4), 181 (15), 171 (3), 170 (26), 169 (17), 168 (9), 167 (35), 156 (3), 155 (10), 154 (3), 151 (6), 142 (3), 127 (4), 93 (3), 92 (3), 91 (9), 81 (3), 79 (6), 77 (5), 76 (3), 75 (31), 74 (9), 73 (100), 67 (4), 59 (4), 55 (5), 53 (3), 47 (3), 45 (20), 43 (3), 41 (8), 39 (5).

GC-MS (CI); m/z (%): 226 (2) [MH^++1], 225 (12) [MH^+], 234 (2) [M^+], 223 (3) [($\text{M}-1$) $^+$], 137 (4), 136 (11), 135 (100).

7.8.9 Darstellung von 2-Trimethylsilyloxy-tricyclo[6.4.0.0^{2,4}]dodeca-1(8), 9, 11-trien (**29**).

14.6 g (62.8 mmol) 6,7-Dihydro-5H-benzo[*a*]cyclohepten-9-yltrimethylsilylether werden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift L umgesetzt. Man erhält nach Destillation über eine Vigreuxkolonne 14.4 g (93%) 2-Trimethylsilyloxy-tricyclo[6.4.0.0^{2,4}]dodeca-1(8),9,11-trien (**29**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 59 °C/0.2 mbar.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{OSi}$

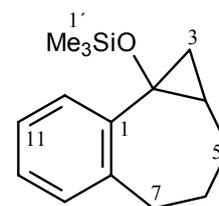
Mittlere Masse: 246.42

Exakte Masse (ber.): 246.1440

Exakte Masse (gef.): 246.1439 **Abweichung:** 0.4 ppm

Elementanalyse:

ber.:	C 73.11%	H 9.00%
gef.:	C 73.41%	H 8.96%



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2934, 2858, 1451, 1249, 1219, 1206, 1190, 1112, 1088, 1042, 990, 931, 840, 752.

NMR ($^1\text{H}/^1\text{H-COSY}/^{13}\text{C}/^{13}\text{C-DEPT/HMQC/HMBC}$)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , Ref.: CHCl_3): $\delta = 0.038$ (s, 9H, 1'-H), 0.114 (dddd, $J = 6.5 / 12.1 / 12.3 / 14.2$ Hz, 1H, 5-H), 0.513 (dd, $J = 5.3 / 5.8$ Hz, 1H, 3-H), 1.076 (dddd, $J = 4.8 / 5.8 / 9.4 / 12.1$ Hz, 1H, 4-H), 1.177 (dd, $J = 5.3 / 9.4$ Hz, 1H, 3-H), 1.487 (dddd, $J = 1.1 / 6.4 / 6.5 / 12.6 / 13.0$ Hz, 1H, 6-H), 1.864 (dddd, $J = 1.4 / 5.9 / 7.2 / 12.3 / 13.0$ Hz, 1H, 6-H), 1.941 (dddd,

$J = 1.1 / 4.8 / 5.9 / 14.2$ Hz, 1H, 5-H), 2.549 (ddd, $J = 1.4 / 6.4 / 13.0$ Hz, 1H, 7-H), 3.358 (ddd, $J = 7.2 / 12.6 / 13.0$ Hz, 1H, 7-H), 7.075 (dd, $J = 2.0 / 7.0$ Hz, 1H, 9-H), 7.177 (dd, $J = 2.0 / 7.0$ Hz, 1H, 10-H)*, 7.200 (dd, $J = 2.0 / 7.0$ Hz, 1H, 11-H)*, 7.075 (dd, $J = 2.0 / 7.0$ Hz, 1H, 12-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): $\delta = 1.23$ (C-1'), 19.71 (C-3), 21.64 (C-4), 24.71 (C-6), 26.88 (C-5), 30.38 (C-7), 59.53 (C-2), 126.18 (C-10), 128.27 (C-11), 128.64 (C-9) 130.11 (C-12), 139.39 (C-8)*, 140.35 (C-1)*.

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

GC-MS (70 eV); m/z (%): 247 (3) [$\text{M}^+ + 1$], 246 (22) [M^+], 245 (3), 231 (12), 219 (5), 218 (10), 217 (41), 205 (10), 204 (22), 203 (20), 201 (3), 157 (4), 156 (7), 155 (4), 142 (3), 141 (12), 131 (4), 130 (3), 129 (9), 128 (12), 127 (3), 117 (3), 116 (3), 115 (13), 91 (8), 77 (3), 75 (24), 74 (10), 73 (100), 59 (4), 45 (20), 43 (3), 41 (3), 39 (3).

GC-MS (CI); m/z (%): 248 (1) [$\text{MH}^+ + 1$], 247(5) [MH^+], 246(7) [M^+], 246 (3) [($\text{M}-1$) $^+$], 159 (4), 158 (13), 157 (100).

7.8.10 Darstellung von 2-Trimethylsilyloxy-tricyclo[6.3.0.0^{2,4}]undec-1(8)-en (**28**).

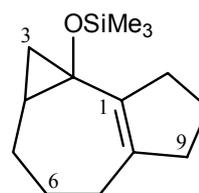
3.24 g (21.6 mmol) Bicyclo[5.3.0]dec-1(7)-en-2-on (**23**) werden gemäß Vorschrift K umgesetzt. Das Rohprodukt wird per Kugelrohrdestillation (Vakuum: 0.05 mbar/Vorlage: Trockeneis-kühlung/ Ofentemperatur langsam von Raumtemp. auf 150°C) gereinigt und das Destillat gemäß Vorschrift M umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 98:2) erhält man 3.47 g (68%) 2-Trimethylsilyloxy-tricyclo[6.3.0.0^{2,4}]undec-1(8)-en (**28**) als farblose Flüssigkeit.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{OSi}$

Mittlere Masse: 236.42

Exakte Masse (ber.): 236.1596

Exakte Masse (gef.): 236.1596 **Abweichung:** 0.0 ppm



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3078, 3000, 2931, 2844, 1671, 1449, 1369, 1346, 1324, 1305, 1260, 1248, 1182, 1137, 1121, 1096, 1079, 1054, 1020, 995, 943, 930, 842, 749, 688.

NMR ($^1\text{H}/^1\text{H-COSY}/^{13}\text{C}/^{13}\text{C-DEPT}/\text{HMQC}/\text{HMBC}$)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , Ref.: CHCl_3): $\delta = 0.085$ (s, 9H, 1'-H), 0.243 (dd, $J = 4.8 / 6.8$ Hz, 1H, 3-H), 0.918 (dd, $J = 4.8 / 10.1$ Hz, 1H, 3-H), 1.104 (dddd, $J = 1.7 / 7.5 / 9.4 / 14.3$ Hz, 1H, 5-H), 1.418 (dddd, $J = 6.8 / 7.5 / 7.0 / 10.1$ Hz, 1H, 4-H), 1.488 (dddd, $J = 1.6 / 5.1 / 5.4 / 8.9 / 14.2$ Hz, 1H, 6-H), 1.660-1.810 (m, 3H, 6-H / 10-H), 2.023 (dddd, $J = 1.3 / 2.6 / 5.1 / 10.0 / 17.7$ Hz, 1H, 7-H), 2.144 (dddd, $J = 1.9 / 6.9 / 8.9 / 14.3$ Hz, 1H, 5-H), 2.14-2.30 (m, 3H, 7-H/11-H), 2.424 (m, 1H, 9-H), 2.669 (m, 1H, 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , Ref.: CDCl_3): $\delta = 1.06$ (C-1'), 21.90 (C-10), 22.10 (C-3), 24.33 (C-6), 27.65 (C-4), 29.39 (C-5), 31.95 (C-7), 35.67 (C-9), 39.61 (C-11), 57.13 (C-2), 134.62 (C-8), 136.16 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 237 (4) [$\text{M}^+ + 1$], 236 (27) [M^+], 221 (12), 209 (8), 208 (25), 207 (79), 205 (6), 195 (4), 194 (23), 193 (6), 191 (7), 180 (5), 179 (3), 166 (10), 165 (3), 151 (3), 131 (8), 118 (4), 117 (7), 115 (5), 105 (7), 93 (6), 92 (3), 91 (16), 79 (9), 78 (4), 77 (9), 76 (3), 75 (33), 74 (10), 73 (100), 67 (4), 65 (4), 59 (7), 55 (4), 53 (5), 45 (20), 43 (3), 41 (13), 39 (6), 29 (4), 28 (3), 27 (4).

GC-MS (CI); m/z (%): 237 (8) [$\text{MH}^+ + 1$], 236 (8) [M^+], 235 (6) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 149 (4), 148 (13), 147 (100).

7.8.11 Darstellung von 3-(3-Butenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (74a)

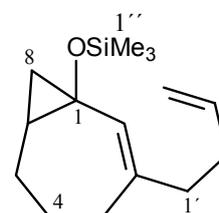
4.63 g (19.6 mmol) 6-(3-Butenyl)-1,6-cycloheptadienyltrimethylsilylether werden analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift M umgesetzt. Man erhält nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 99:1) 3.83 g (78%) 3-(3-Butenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (**74a**) als farblose Flüssigkeit.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{OSi}$

Mittlere Masse: 250.45 **Exakte Masse (ber.):** 250.1753

Elementanalyse:

ber.:	C 71.93%	H 10.46%
gef.:	C 71.80%	H 10.22%



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3081, 2935, 2864, 1641, 1452, 1251, 1218, 1187, 1091, 1050, 1000, 926, 846, 751.

NMR ($^1\text{H}/^1\text{H-COSY}/^{13}\text{C}/^{13}\text{C-DEPT}/\text{HMQC}/\text{HMBC}$)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.09$ (s, 9H, 1''-H), 0.24 (dd, $J = 4.9 / 6.6$ Hz, 1H, 8-H), 0.88 (dd, $J = 4.9 / 9.9$ Hz, 1H, 8-H), 1.00 (dddd, $J = 4.7 / 8.0 / 9.7 / 14.2$ Hz, 1H, 6-H), 1.19 (dddd, $J = 1.6 / 5.0 / 6.6 / 8.0 / 9.9$ Hz, 1H, 7-H), 1.26 (dddd, $J = 4.7 / 4.8 / 6.5 / 11.3 / 13.6$ Hz, 1H, 5-H), 1.63 (dddd, $J = 4.7 / 4.7 / 5.4 / 9.7 / 13.6$ Hz, 1H, 5-H), 1.91 (ddd, $J = 4.7 / 4.8 / 14.9$ Hz, 1H, 4-H), 1.96 (dddd, $J = 4.7 / 5.0 / 6.5 / 14.2$ Hz, 1H, 6-H), 1.99-2.05 (m, 2H, 1'-H), 2.06-2.19 (m, 2H, 2'-H), 2.42 (dddd, $J = 2.1 / 5.4 / 11.3 / 14.9$ Hz, 1H, 4-H), 4.92 (dddd, $J = 1.2 / 1.2 / 2.0 / 10.3$ Hz, 1H, 4'-H), 4.99 (dddd, $J = 1.7 / 1.7 / 2.0 / 17.0$ Hz, 1H, 4'-H), 5.63 (dddd, $J = 1.6 / 1.6 / 1.6 / 2.1$ Hz, 1H, 2-H), 5.77 (dddd, $J = 6.5 / 6.5 / 10.3 / 17.0$ Hz, 1H, 3'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.31$ (C-1''), 20.92 (C-8), 22.57 (C-5), 25.07 (C-7), 28.33 (C-6), 30.99 (C-4), 32.11 (C-1'), 38.67 (C-2'), 57.45 (C-1), 114.53 (C-4'), 125.62 (C-2), 138.42 (C-3'), 140.27 (C-3).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 250 (6) [M^+], 235 (7), 222 (4), 221 (24), 209 (8), 208 (11), 207 (4), 195 (19), 194 (3), 193 (10), 181 (12), 180 (4), 179 (5), 167 (6), 119 (4), 117 (3), 105 (5), 91 (10), 79 (4), 75 (18), 74 (8), 73 (100), 59 (3), 55 (4), 45 (17), 41 (5).

GC-MS (CI); m/z (%): 252 (2) [$MH^+ + 1$], 251 (10) [MH^+], 250 (11) [M^+], 249 (3) [$M^+ - H$], 162 (13), 161 (100), 133 (7), 119 (5).

7.8.12 Darstellung von 3-(3-Butinyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (75a)

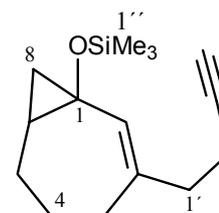
2.17 g (13.4 mmol) 3-(2-Butinyl)-2-cyclohepten-1-on (**57a**) werden gemäß Vorschrift K umgesetzt. Das Rohprodukt wird per Kugelrohrdestillation (Vakuum: 0.5 mbar/Vorlage: Trockeneiskühlung/ Ofentemperatur langsam von Raumtemp. auf 160°C) gereinigt und das Destillat gemäß Vorschrift M umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 99:1) erhält man 2.39 g (72%) 3-(3-Butinyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (**75a**) als farbloses Öl.

Summenformel: $C_{15}H_{24}OSi$

Mittlere Masse: 248.44

Exakte Masse (ber.): 247.1518 [$C_{15}H_{23}OSi$]*

Exakte Masse (gef.): 247.1510* **Abweichung:** 3.4 ppm



*Massenfeinbestimmung erfolgte anhand des $[(M-1)^+]$

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3317, 3077, 2934, 2865, 2122, 1450, 1249, 1218, 1186, 1088, 1050, 995, 927, 840, 754, 628.

NMR ($^1H/^1H$ -COSY/ ^{13}C -APT/HMQC/HMBC)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.09 (s, 9H, 1''-H), 0.26 (dd, J = 4.9 / 6.7 Hz, 1H, 8-H), 0.89 (dd, J = 4.9 / 9.9 Hz, 1H, 8-H), 1.04 (dddd, J = 4.6 / 8.0 / 9.7 / 14.2 Hz, 1H, 6-H), 1.20 (dddd, J = 1.3 / 4.8 / 6.7 / 8.0 / 9.9 Hz, 1H, 7-H), 1.27 (dddd, J = 4.5 / 4.6 / 6.5 / 11.3 / 13.7 Hz, 1H, 5-H), 1.63 (dddd, J = 4.6 / 4.7 / 5.4 / 9.7 / 13.7 Hz, 1H, 5-H), 1.91 (ddd, J = 4.5 / 4.7 / 14.8 Hz, 1H, 4-H), 1.91 (dd, J = 2.6 / 2.6 Hz, 1H, 4'-H), 1.96 (dddd, J = 4.6 / 4.8 / 6.5 / 14.2 Hz, 1H, 6-H), 2.14-2.29 (m, 4H, 1'-H; 2'-H), 2.42 (dddd, J = 2.1 / 5.4 / 11.3 / 14.8 Hz, 1H, 4-H), 5.63 (dd, J = 1.3 / 2.1 Hz, 1H, 2-H).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.29 (C-1''), 17.29 (C-2'), 20.93 (C-8), 22.57 (C-5), 25.13 (C-7), 28.21 (C-6), 30.85 (C-4), 38.00 (C-1'), 57.32 (C-1), 68.62 (C-4'), 83.94 (C-3'), 126.64 (C-2), 138.74 (C-3).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 248 (0.41) [M^+], 233 (3), 219 (6), 206 (3), 195 (5), 143 (4), 129 (4), 105 (3), 91 (7), 79 (4), 77 (7), 75 (18), 74 (9), 73 (100), 59 (36), 45 (15), 43 (3), 41 (4), 39 (4).

GC-MS (CI); m/z (%): 250 (2) [MH⁺+1], 249 (6) [MH⁺], 248 (5) [M⁺], 247 (3) [(M-1)⁺], 160 (13), 159 (100), 131 (11), 117 (14).

7.8.13 Darstellung von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (**76a**)

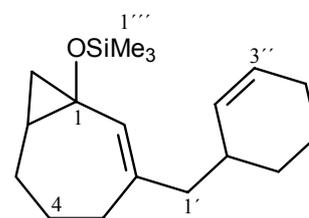
950 mg (4.65 mmol) 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-2-cyclohepten-1-on (**58a**) werden gemäß Vorschrift K umgesetzt. Das Rohprodukt wird per Kugelrohrdestillation (Vakuum: 0.1 mbar/Vorlage: Trockeneiskühlung/ Ofentemperatur langsam von Raumtemp. auf 200°C) gereinigt und das Destillat gemäß Vorschrift M umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 99:1) erhält man 640 mg (47%) 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (**76a**) als farbloses Öl.

Summenformel: C₁₈H₃₀OSi

Mittlere Masse: 290.52

Exakte Masse (ber.): 290.2066

Exakte Masse (gef.): 290.2056 **Abweichung:** 3.3 ppm



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3075, 3021, 2932, 2863, 1745, 1648, 1450, 1379, 1309, 1249, 1219, 1184, 1127, 1090, 1050, 1000, 973, 944, 926, 840, 750, 720.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C /¹³C-DEPT/HMQC/HMBC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.097/0.099 (s, 9H, 1'''-H), 0.24-0.28 (m, 1H, 8-H), 0.86-0.91 (m, 1H, 8-H), 0.97-1.08 (m, 1H, 6-H), 1.12-1.30 (m, 3H, 5-H / 7-H / 6''-H), 1.42-1.54 (m, 1H, 5''-H), 1.58-1.74 (m, 3H, 5-H / 5''-H / 6''-H), 1.84-2.01 (m, 6H, 4-H / 6-H / 1'-H / 4''-H), 2.36-2.45 (m, 1H, 4-H), 2.14-2.23 (m, 1H, 1''-H), 5.46-5.55 (m, 1H, 2''-H), 5.5871/5.570 (s, 1H, 2-H), 5.61-5.67 (m, 1H, 3''-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (C-1'''), 21.00/21.06 (C-8), 21.24/21.36 (C-5''), 22.53/22.69 (C-5), 25.05/25.24 (C-7), 25.29/25.31 (C-4'), 28.41/28.44 (C-6), 28.99/29.28 (C-6''), 30.55/30.90 (C-4), 33.21 (C-1'), 46.19/46.24 (C-1), 57.53/57.58 (C-1), 127.01/127.02 (C-3'')*, 127.11/127.14 (C-2)*, 131.48/131.76 (C-2''), 139.09/139.20 (C-3).

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

GC-MS (70 eV); m/z (%): 291 (2) [M⁺+1], 291 (7) [M⁺], 262 (3), 261 (13), 248 (5), 247 (4), 211 (5), 210 (28), 209 (21), 196 (6), 195 (29), 182 (6), 181 (29), 169 (4), 168 (19), 167 (10), 119 (6), 117 (3), 105 (4), 91 (9), 80 (3), 79 (16), 77 (4), 75 (17), 74 (8), 73 (100), 53 (5), 45 (8), 41 (6).

GC-MS (CI); m/z (%): 292 (2) [MH⁺+1], 291(8) [MH⁺/M⁺+1], 290 (5) [M⁺], 289 (3) [M⁺-H], 203 (6), 202 (18), 201 (100).

7.8.14 Darstellung von 3-(3-Butenyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (74a)

1.70 g (4.65 mmol) 3-(3-Butenyl)-2-cyclohepten-1-on (**55b**) werden gemäß Vorschrift K umgesetzt. Das Rohprodukt wird per Kugelrohrdestillation (Vakuum: 0.1 mbar/Vorlage: Trockeneiskühlung/ Ofentemperatur langsam von Raumtemp. auf 200°C) gereinigt und das Destillat gemäß Vorschrift M umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 99:1) erhält man 1.41 g (56%) 3-(3-Butenyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (**74a**) als farbloses Öl.

Summenformel: C₁₆H₂₈OSi

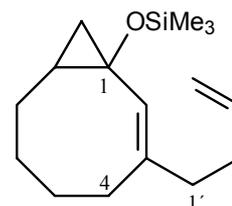
Mittlere Masse: 264.48

Exakte Masse (ber.): 264.1909

Exakte Masse (gef.): 264.1890 **Abweichung:** 7.3 ppm

Elementanalyse:

ber.:	C 72.66%	H 10.67%
gef.:	C 71.61%	H 10.52%



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3080, 2926, 2856, 1658, 1641, 1448, 1383, 1317, 1295, 1249, 1204, 1188, 1159, 1095, 1079, 1020, 995, 976, 952, 910, 894, 844, 752, 709, 687.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.033 (dd, J = 5.0 / 6.8 Hz, 1H, 9-H), 0.076 (s, 9H, 1''-H), 0.710 (dddd, J = 1.9 / 11.4 / 11.6 / 14.0 Hz, 1H, 7-H), 0.784 (dd, J = 5.0 / 10.1 Hz, 1H, 9-H), 1.062 (dddd, J = 3.2 / 6.8 / 10.1 / 10.6 Hz, 1H, 8-H), 1.285 (m, 1H, 5-H), 1.582 (m, 1H, 6-H), 1.670 (m, 1H, 6-H), 1.770-1.900 (m, 3H, 4-H / 5-H / 7-H), 2.015-2.255 (m, 4H, 1'-H / 2'-H), 2.718 (m, 1H, 4-H), 4.936 (dddd, J = 1.4 / 1.4 / 1.9 / 10.2 Hz, 1H, 4'-H), 5.012 (dddd, J = 1.6 / 1.6 / 1.9 / 17.1 Hz, 1H, 4'-H), 5.368 (m, 1H, 2-H), 5.808 (dddd, J = 6.6 / 6.6 / 10.2 / 17.1 Hz, 1H, 3'-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 1.52 (C-1''), 18.75 (C-9), 25.91 (C-5), 28.46 (C-8), 29.66 (C-7), 30.17 (C-6), 31.25 (C-4), 32.16 (C-2'), 36.35 (C-1'), 57.57 (C-1), 114.48 (C-4') 123.69 (C-2), 138.55 (C-3'), 148.48 (C-3).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 264 (2) [M⁺], 223 (8), 222 (6), 221 (24), 211 (3), 210 (10), 209 (52), 208 (5), 207 (4), 193 (5), 181 (6), 180 (4), 179 (5), 167 (7), 156 (5), 155 (3), 133 (3), 131 (3), 119 (3), 117 (3), 105 (4), 93 (3), 91 (12), 79 (6), 77 (4), 75 (20), 74 (9), 73 (100), 67 (4), 59 (3), 55 (4), 45 (9), 41 (7), 39 (3).

GC-MS (CI); m/z (%): 266 (3) [MH⁺+1], 265 (10) [MH⁺ / M⁺+1], 264 (4) [M⁺], 176 (16), 175 (100).

7.8.15 Darstellung von 3-(3-Butinyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (75b)

1.95 g (13.4 mmol) 3-(3-Butinyl)-2-cycloocten-1-on (**57b**) werden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift K umgesetzt. Das Rohprodukt wird per Kugelrohrdestillation (Vakuum: 0.1 mbar/Vorlage: Trockeneiskühlung/ Ofentemperatur langsam von Raumtemp. auf 150°C) gereinigt und das Destillat gemäß Vorschrift M umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 99:1) erhält man 1.21 g (41%) 3-(3-Butinyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (**75b**) als farbloses Öl.

Summenformel: C₁₆H₂₆OSi

Mittlere Masse: 262.46

Exakte Masse (ber.): 262.1753

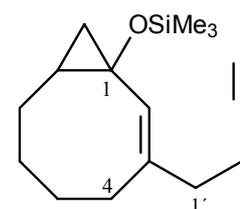
Exakte Masse (gef.): 262.1707 **Abweichung:** 17.4 ppm

Exakte Masse (ber.): 261.1675 [C₁₆H₂₅OSi]

Exakte Masse (gef.): 261.1659 **Abweichung:** 6.1 ppm

Elementanalyse:

ber.:	C 73.22%	H 9.98%
gef.:	C 70.85%	H 10.60%



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3316, 3074, 2995, 2927, 2857, 2122, 1661, 1445, 1383, 1316, 1294, 1249, 10204, 1189, 1157, 1139, 1094, 1079, 1047, 1021, 978, 951, 893, 840, 753.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.047 (dd, J = 5.1 / 6.8 Hz, 1H, 9-H), 0.073 (s, 9H, 1'-H), 0.717 (dddd, J = 1.9 / 11.4 / 11.5 / 14.3 Hz, 1H, 7-H), 0.794 (dd, J = 5.1 / 10.1 Hz, 1H, 9-H), 1.062 (dddd, J = 0.7 / 3.3 / 6.8 / 10.2 / 11.4 Hz, 1H, 8-H), 1.285 (m, 1H, 5-H), 1.589 (m, 1H, 6-H), 1.681 (m, 1H, 6-H), 1.772-1.895 (m, 3H, 4-H / 5-H / 7-H), 1.926 (dd, J = 2.5 / 2.5 Hz, 1H, 4'-H), 2.165-2.370 (m, 4H, 1'-H / 2'-H), 2.723 (m, 1H, 4-H), 5.412 (m, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 1.52 (C-1'), 17.32 (C-2'), 18.72 (C-9), 25.84 (C-5), 28.42 (C-8), 29.57 (C-7), 30.16 (C-6), 31.15 (C-4), 36.85 (C-1'), 57.41 (C-1), 68.62 (C-4') 84.20 (C-3'), 124.44 (C-2), 147.15 (C-3).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 262 (1) [M⁺], 261 (1) [(M-1)⁺], 247 (3), 233 (4), 223 (3), 221 (4), 220 (5), 219 (21), 210 (8), 209 (39), 207 (3), 206 (4), 205 (9), 181 (3), 179 (4), 167 (4), 165 (3), 157 (3), 156 (6), 155 (3), 143 (3), 131 (3), 129 (5), 117 (3), 115 (3), 105 (4), 91 (11), 79 (5), 77 (6), 75 (20), 74 (9), 73 (100), 67 (3), 59 (3), 55 (3), 45 (11), 41 (4), 39 (4).

GC-MS (CI); m/z (%): 264 (5) [MH⁺+1], 263 (19) [MH⁺ / M⁺+1], 262 (4) [M⁺], 174 (13), 173 (100).

7.8.16 Synthese von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (76b)

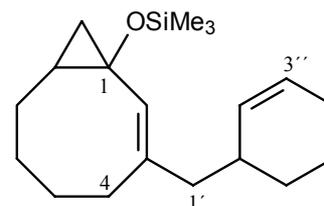
1.48 g (6.77 mmol) 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-2-cycloocten-1-on (**58b**) werden gemäß Vorschrift K umgesetzt. Das Rohprodukt wird per Kugelrohrdestillation (Vakuum: 0.05 mbar /Vorlage: Trockeneiskühlung/ Ofentemperatur langsam von Raumtemp. auf 180°C) gereinigt und das Destillat gemäß Vorschrift M umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 99:1) erhält man 1.10 g (53%) 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (**76b**) als farbloses Öl.

Summenformel: C₁₉H₃₂OSi

Mittlere Masse: 304.54

Exakte Masse (ber.): 304.2222

Exakte Masse (gef.): 304.2211 **Abweichung:** 3.7 ppm



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3072, 3022, 2926, 2857, 1656, 1446, 1314, 1293, 1248, 1204, 1188, 1095, 1079, 1017, 953, 893, 839, 752, 720.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC/HMBC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.01-0.07 (m, 1H, 9-H), 0.084/0.086 (s, 9H, 1'''-H), 0.68-0.77 (m, 1H, 7-H), 0.78-0.83 (m, 1H, 9-H), 1.03-1.10 (m, 8-H), 1.13-1.25 (m, 1H, 6''-H), 1.25-1.34 (m, 1H, 5-H), 1.45-1.77 (m, 5H), 1.77-2.09 (m, 7H), 2.21-2.34 (m, 1H, 1''-H), 2.62-2.72 (m, 1H, 4-H), 5.366/5.378 (s, 1H, 2-H), 5.51-5.59 (m, 1H, 2''-H), 5.62-5.69 (m, 1H, 3''-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 1.52 (C-1'''), 18.73/18.83 (C-9), 21.12/21.50 (C-5''), 25.33/25.34 (C-4''), 25.56/25.72 (C-5), 28.43/28.52 (C-8), 28.87/29.60 (C-6''), 29.69/29.73 (C-7), 30.17/30.20 (C-6), 30.90/31.44 (C-4), 33.18/33.29 (C-1'), 43.97/44.18 (C-1'), 57.65 (C-1), 125.10/125.30 (C-2), 126.87/127.11 (C-3''), 131.54/131.89 (C-2''), 146.89/147.04 (C-3).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 304 (5) [M⁺], 223 (14), 222 (5), 221 (9), 210 (10), 209 (25), 208 (5), 207 (9), 181 (12), 168 (8), 167 (13), 155 (8), 134 (5), 133 (8), 131 (8), 129 (4), 117 (7), 115 (4), 91 (11), 81 (21), 80 (5), 79 (25), 77 (5), 75 (25), 74 (8), 73 (100), 67 (7), 59 (5), 55 (5), 53 (5), 45 (8), 41 (8), 39 (10).

GC-MS (CI); m/z (%): 306 (30) [MH⁺+1], 265 (100) [MH⁺].

7.8.17 Synthese der isomeren 4-(2-Propenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether **77a** und **77b**

650 mg (4.33 mmol) 4-(2-Propenyl)-2-cyclohepten-1-on (**68**) werden gemäß Vorschrift K umgesetzt. Das Rohprodukt wird per Kugelrohrdestillation (Vakuum: 0.1 mbar /Vorlage: Trockeneiskühlung/ Ofentemperatur langsam von Raumtemp. auf 160°C) gereinigt und das Destillat gemäß Vorschrift M umgesetzt. Nach HPLC-Trennung (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 130:1) erhält man 480 mg (47%) eines Gemisches der beiden isomeren 4-(2-Propenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether **77a** und **77b** als farbloses Öl. Zur Identifikation der beiden Isomere wurden diese per präparativer Gaschromatographie (125 °C isotherm) getrennt.

7.8.17.1 (1*S**,4*R**,7*S**)-4-(2-Propenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (**77a**)

Summenformel: C₁₄H₂₄OSi

Mittlere Masse: 236.42

Exakte Masse (ber.): 235.1518 [C₁₄H₂₃OSi]*

Exakte Masse (gef.): 235.1513 **Abweichung:** 2.2 ppm

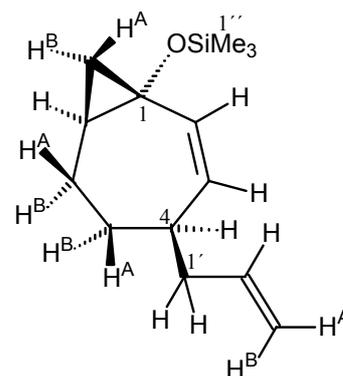
*Massenfeinbestimmung erfolgte anhand des [(M-1)⁺]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3081, 3014, 2962, 2853, 1656, 1640, 1441, 1415, 1378, 1250, 1190, 1125, 1095, 1015, 991, 955, 912, 840, 750.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC/HMBC/NOESY)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.101 (s, 9H, 1''-H), 0.363 (dd, J = 4.9 / 7.1 Hz, 1H, 8-H^A), 0.927 (dd, J = 4.9 / 10.2 Hz, 1H, 8-H^B), 0.964 (dddd, J = 3.5 / 9.4 / 10.6 / 13.9 Hz, 1H, 5-H^B), 1.372 (m, 1H, 7-H), 1.457 (dddd, J = 3.5 / 6.0 / 8.0 / 14.0 Hz, 1H, 6-H^A), 1.585 (dddd, J = 3.6 / 3.8 / 7.4 / 13.9 Hz, 1H, 5-H^A), 1.911 (dddd, J = 3.8 / 4.0 / 9.7 / 14.0 Hz, 1H, 6-H^B), 2.020-2.132 (m, 2H, 1'-H), 2.286 (m, 1H, 4-H), 4.989 (dm, J = 10.2 Hz, 3'-H^A), 5.002 (dm, J = 17.0 Hz, 3'-H^B), 5.258 (ddd, J = 0.9 / 3.8 / 11.2 Hz, 1H, 3-H), 5.748 (dddd, J = 6.9 / 6.9 / 10.2 / 17.0 Hz, 1H, 2'-H), 5.825 (ddd, J = 1.4 / 2.6 / 11.2 Hz, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 1.16 (C-1''), 21.17 (C-8), 27.12 (C-6), 27.13 (C-7), 29.28 (C-5), 38.69 (C-4), 41.25 (C-1'), 58.62 (C-1), 116.12 (C-3'), 131.45 (C-2), 132.47 (C-3), 136.98 (C-2').



GC-MS (70 eV); m/z (%): 236 (1) [M^+], 235 (<1) [($M-1$) $^+$], 221 (5), 207 (6), 195 (7), 194 (8), 193 (6), 182 (3), 181 (4), 180 (4), 179 (5), 168 (7), 167 (27), 154 (3), 151 (3), 105 (3), 91 (4), 79 (4), 77 (5), 75 (18), 74 (9), 73 (100), 59 (3), 45 (7), 41 (3).

GC-MS (CI); m/z (%): 237 (9) [MH^+], 236 (8) [M^+], 149 (4), 148 (13), 147 (100).

7.8.17.2 (1S*,4S*,7S*)-4-(2-Propenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (77b)

Summenformel: $C_{14}H_{24}OSi$

Mittlere Masse: 236.42

Exakte Masse (ber.): 235.1518 [$C_{14}H_{23}OSi$]*

Exakte Masse (gef.): 235.1523 **Abweichung:** 1.9 ppm

*Massenfeinbestimmung erfolgte anhand des [($M-1$) $^+$]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3081, 3004, 2962, 2861, 1658, 1640, 1451, 1413, 1379, 1250, 1182, 993, 912, 840, 751.

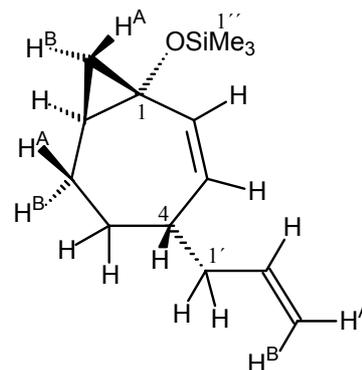
NMR ($^1H/^1H$ -COSY/ $^{13}C/^{13}C$ -DEPT/HMQC/HMBC/NOESY)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, Ref.: $CHCl_3$): δ = 0.118 (s, 9H, 1''-H), 0.389 (dd, J = 4.8 / 6.8 Hz, 1H, 8- H^A), 0.948 (dd, J = 4.8 / 10.1 Hz, 1H, 8- H^B), 1.091 (dddd, J = 3.0 / 7.1 / 7.6 / 14.9 Hz, 1H, 6- H^A), 1.444 (dddd, J = 1.6 / 6.8 / 6.9 / 7.1 / 10.1 Hz, 1H, 7-H), 1.545-1.665 (m, 2H, 5-H), 2.055-2.212 (m, 3H, 4-H / 1'-H), 2.250 (dddd, J = 2.2 / 6.4 / 8.7 / 14.7 Hz, 1H, 6- H^B), 4.985 (dm, J = 10.1 Hz, 3'- H^A), 5.015 (dm, J = 17.1 Hz, 3'- H^B), 5.231 (dd, J = 4.4 / 12.1 Hz, 1H, 3-H), 5.758 (dddd, J = 7.0 / 7.0 / 10.1 / 17.1 Hz, 1H, 2'-H), 5.837 (ddd, J = 2.6 / 1.6 / 12.3 Hz, 1H, 2-H).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, Ref.: $CDCl_3$): δ = 1.48 (C-1''), 23.91 (C-8), 26.65 (C-6), 27.95 (C-7), 30.10 (C-5), 40.03 (C-1'), 42.19 (C-4), 58.02 (C-1), 116.03 (C-3'), 129.88 (C-3), 131.01 (C-2), 137.15 (C-2').

GC-MS (70 eV); m/z (%): 236 (2) [M^+], 235 (3) [($M-1$) $^+$], 221 (5), 207 (5), 195 (9), 194 (7), 193 (7), 182 (3), 181 (4), 180 (4), 179 (5), 168 (6), 167 (21), 154 (3), 151 (3), 105 (4), 91 (4), 79 (4), 77 (5), 75 (18), 74 (9), 73 (100), 59 (3), 45 (7), 41 (3).

GC-MS (CI); m/z (%): 237 (9) [MH^+], 236 (6) [M^+], 149 (4), 148 (13), 147 (100).



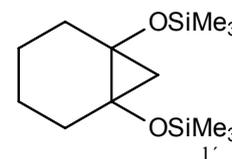
7.8.18 Darstellung von 1,6-bis[(Trimethylsilyl)oxy]bicyclo[4.1.0]heptan

86.0 g (333 mmol) 1,2-bis[(Trimethylsilyl)oxy]-1-cyclohexen werden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift L umgesetzt. Man erhält nach Destillation über eine Vigreuxkolonne 80.8 g (89%) 1,6-bis[(Trimethylsilyl)oxy]bicyclo[4.1.0]heptan als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 56 °C/0.5 mbar.

Summenformel: C₁₃H₂₈O₂Si₂

Mittlere Masse: 272.53 **Exakte Masse (ber.):** 272.1629

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2932, 2858, 1740, 1466, 1448, 1423, 1354, 1249, 1212, 1147, 1087, 1000, 974, 964, 891, 841, 756.



NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.12 (s, 18, 1'-H), 0.55 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, 7-H), 0.76 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, 7-H), 0.98-1.24 (m, 2H), 1.32-1.53 (m, 2H), 1.86-1.98 (m, 4H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 1.27 (C-1'), 21.97 (CH₂), 24.04 (CH₂), 33.70 (CH₂), 58.64 (C-1/C-6).

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 273 (1) [M⁺+1], 272 (43) [M⁺], 271 (10), 257 (4), 245 (4), 244 (11), 243 (43), 217 (2), 215 (7), 183 (7), 182 (25), 169 (3), 167 (5), 155 (5), 153 (3), 149 (3), 148 (5), 147 (31), 143 (3), 133 (5), 81 (3), 75 (15), 74 (8), 73 (100), 45 (10), 43 (3).

GC-MS (CI); *m/z* (%): 273 (4) [MH⁺], 272 (3) [M⁺], 185 (9), 184 (16), 183 (100) [M⁺+H-Me₃SiOH].

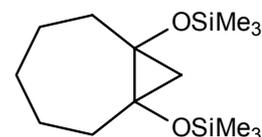
7.8.19 Darstellung von 1,7-bis[(Trimethylsilyl)oxy]bicyclo[5.1.0]octan

27.0 g (99.1 mmol) 1,2-bis[(Trimethylsilyl)oxy]-1-cyclohepten werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift L umgesetzt. Man erhält nach Destillation über eine Vigreuxkolonne 25.9 g (91%) 1,7-bis[(Trimethylsilyl)oxy]bicyclo[5.1.0]octan als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 56 °C/0.5 mbar.

Summenformel: C₁₄H₃₀O₂Si₂

Mittlere Masse: 286.56 **Exakte Masse (ber.):** 286.1784

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923, 2856, 1455, 1250, 1225, 1096, 1075, 958, 905, 841, 754.



NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated/HSQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 0.14 (s, 18, 1'-H), 0.697 (d, J = 6.5 Hz, 1H, 8-H), 0.852 (d, J = 6.5 Hz, 1H, 8-H), 1.175 (m, 2H, 6-H/2-H), 1.22 (m, 1H, 4-H), 1.480 (m, 2H, 3-H/5-H), 1.696 (m, 1H, 4-H), 1.761 (m, 2H, 3-H/5-H), 2.204 (dddd, J = 1.2 / 1.2 / 6.5 / 7.8 / 15.0 Hz, 2H, 2-H/6-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 1.44 (C-1'), 25.08 (C-3/C-5), 28.35 (C-8)*, 31.39 (C-4), 38.48 (C-2/C-6), 61.68 (C-1/C-7).

* Signal ist im ¹³C sehr schwach und verbreitet zeigt aber ein deutliches Korrelationssignal im HSQC.

GC-MS (70 eV); m/z (%): 287 (3) [M⁺+1], 286 (11) [M⁺], 285 (6) [(M-1)⁺], 271 (4), 257 (2), 245 (6), 244 (14), 243 (59), 215 (10), 196 (7), 181 (3), 157 (3), 156 (2), 155 (5), 153 (4), 148 (5), 147 (25), 143 (3), 133 (4), 131 (2), 75 (13), 74 (9), 73 (100), 45 (8).

GC-MS (CI); m/z (%): 288 (2) [MH⁺+1], 287 (9) [MH⁺], 286 (5) [M⁺], 198 (18), 197 (100).

7.9 Photochemische Umsetzungen

7.9.1 PET-oxidative Umsetzung von Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-1-yltrimethylsilylether (19a) mit DCN als Sensibilisator

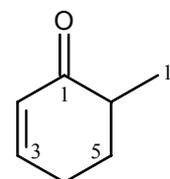
993 mg (5.45 mmol) Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-1-yltrimethylsilylether (**19a**) und 422 mg (2.37 mmol) DCN werden in 169 g Acetonitril gelöst und auf 12 Bestrahlungsröhrchen verteilt. Die Lösung wird durch einstündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und 48 h bei einer Wellenlänge von 350 nm bestrahlt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei reduziertem Druck wird das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Man erhält 91 mg (15 %) 6-Methylcyclohexa-2-enon (**78**).

7.9.1.1 6-Methyl-2-cyclohexen-1-on (78)

Summenformel: C₇H₁₀O

Mittlere Masse: 110.16 Exakte Masse (ber.): 110.0732

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2936, 2877, 1678, 1455, 1427, 1389, 1376, 1215, 1130, 1056, 951, 801.



NMR (¹H/¹³C/¹³C-DEPT)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.085 (d, J = 6.8 Hz, 3H, 1'-H), 1.682 (dddd, J = 6.7 / 8.4 / 11.9 / 13.4 Hz, 1H, 5-H), 2.018 (dddd, J = 1.2 / 4.4 / 4.5 / 4.6 / 13.4 Hz, 1H, 5-H), 2.30-2.39 (m, 3H, 4-H / 6-H), 5.928 (ddd, J = 2.0 / 2.0 / 10.0 Hz, 1H, 2-H), 6.883 (dddd, J = 1.2 / 3.3 / 4.6 / 10.0 Hz, 1H, 3-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 14.80 (C-1'), 25.27 (C-5), 30.57 (C-4), 41.35 (C-6), 129.03 (C-2), 149.71 (C-3), 202.23 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 110 (17) [M⁺], 68 (100), 41 (15), 40 (20), 39 (43), 27 (15).

7.9.2 PET-oxidative Umsetzung von Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (19b) mit DCN als Sensibilisator

1.31 g (6.68 mmol) Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (**19b**) und 350 mg (2.37 mmol) DCN werden in einem Tauchschacht in 400 ml Acetonitril gelöst. Die Lösung wird durch dreistündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und 72 h bei einer Wellenlänge von 350 nm bestrahlt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei reduziertem Druck wird das Rohprodukt über Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 80:20) filtriert. Nach Reinigung per HPLC (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester 85:15) erhält man 489 mg (57%) (3aR*, 6aS*)-Hexahydro-2(1H)pentalenon (**79**).

7.9.2.1 (3aR*, 6aS*)-Hexahydro-2(1H)pentalenon (79)*

Summenformel: C₈H₁₂O

Mittlere Masse: 124.18 **Exakte Masse (ber.):** 124.0888

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2935, 2842, 1725, 1440.

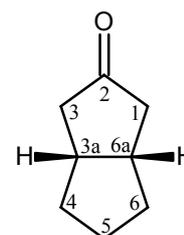
NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.26-1.40 (m, 2H), 1.48-1.77 (m, 2H), 1.80-2.02 (m, 4H), 2.33-2.49 (m, 2H), 2.55-2.71 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 25.19 (C-5), 33.13 (C-4/6), 39.31 (C-3a/6a), 44.39 (C-1/3), 220.88 (C-2).

**Die stereochemische Zuordnung gelingt durch Vergleich mit den NMR-Spektren der entsprechende cis-Verbindung (Original-Vergleichsspektren bei gleicher Feldstärke (Thorsten Kirschberg AK Mattay) lagen vor).^[46, 47]*

GC-MS (CI); m/z (%): 126 (9) [MH⁺+1] 125 (100) [MH⁺].



7.9.3 PET-oxidative Umsetzung von Bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (19c) mit DCN als Sensibilisator

1.20 g (5.70 mmol) Bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (**19c**) und 500 mg (2.81 mmol) DCN werden in einem Tauchschaft in 400 ml Acetonitril gelöst. Die Lösung wird durch dreistündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und 90 h bei einer Wellenlänge von 350 nm bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (Vakuum: 5 mbar/Vorlage: Trockeneiskühlung/ Ofentemperatur langsam von Raumtemp. auf 160°C) vorgereinigt. Anschließend wird das Destillat durch HPLC (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 90:10) getrennt, wobei man 385 mg (49%) (3aR*,7aS*)-Octahydro-2H-inden-2-on (**80**) erhält.

7.9.3.1 (3aR*,7aS*)-Octahydro-2H-inden-2-on (80)*

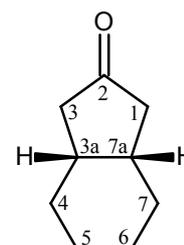
Summenformel: C₉H₁₄O

Mittlere Masse: 138.20 **Exakte Masse (ber.):** 138.1045

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2930, 2857, 1744, 1462, 1449, 1405, 1366, 1235, 1161, 1140, 1119, 1073, 916, 732.

NMR (¹H/¹³C/¹³C-Gated)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.33-1.68 (m, 8H), 2.05-2.35 (m, 6H).



$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , Ref.: TMS): $\delta = 22.39$ (C-5/6), 27.37 (C-4/7), 35.46 (C-3a/7a), 43.23 (C-1/3), 220.35 (C-2).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 139 (8) [M^++1], 138 (63) [M^+], 120 (4), 110 (4), 109 (9), 96 (14), 95 (39), 94 (95), 93 (3), 92 (3), 91 (5), 83 (4), 82 (37), 81 (100), 80 (9), 79 (31), 78 (4), 77 (16), 70 (4), 68 (11), 68 (52), 67 (97), 66 (12), 65 (15), 57 (6), 56 (8), 55 (36), 54 (48), 53 (43), 52 (5), 51 (6), 43 (9), 42 (12), 41 (86), 40 (12), 39 (53), 29 (23), 28 (12), 27 (30).

GC-MS (CI); m/z (%): 140 (1) [MH^++2], 139 (10) [MH^++1], 138 (100) [MH^+].

**Die stereochemische Zuordnung gelingt durch Vergleich mit den NMR-Spektren der entsprechende trans-Verbindung (Original-Vergleichsspektren bei gleicher Feldstärke (Thorsten Kirschberg AK Mattay) lagen vor).^[46, 47]*

7.9.4 PET-oxidative Umsetzung von Bicyclo[7.1.0]dec-2-en-1-yltrimethylsilylether (19d) mit DCN als Sensibilisator

1.01 g (4.50 mmol) Bicyclo[7.1.0]dec-2-en-1-yltrimethylsilylether (**19d**) und 300 mg (1.69 mmol) DCN werden in 150 g Acetonitril gelöst und auf 12 Bestrahlungsröhrchen verteilt. Die Lösung wird durch einstündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und 48 h bei einer Wellenlänge von 350 nm bestrahlt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei reduziertem Druck wird das Rohprodukt über Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 80:20) filtriert und anschließend einer HPLC-Trennung unterzogen. Diese erfolgt in zwei Schritten mit Cyclohexan-Essigsäureethylester-Gemischen unterschiedlicher Polarität (Vortrennung: 90:10/ Feintrennung: 95:5). Man erhält als Hauptprodukt 67 mg (10%) (*Z*)-3-Cyclodecen-1-on (**81**).

7.9.4.1 (*Z*)-3-Cyclodecen-1-on (81)

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$

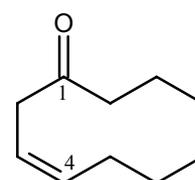
Mittlere Masse: 152.24 **Exakte Masse (ber.):** 152.1201

NMR ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{13}\text{C-DEPT}$)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , Ref.: TMS): $\delta = 1.328$ (m, 2H), 1.391 (m, 2H), 1.464 (m, 2H), 1.688 (m, 2H), 2.163 (m, 2H, 5-H), 2.492 (m, 2H, 10-H), 3.140 (dd, $J = 1.2 / 8.3$ Hz, 1H, 2-H), 5.603 (ttt, $J = 1.2 / 8.3 / 10.8$ Hz, 3-H)*, 5.765 (ttt, $J = 1.2 / 8.3 / 10.8$ Hz, 4-H)*.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , Ref.: TMS): $\delta = 22.54$ (CH_2), 23.66 (CH_2), 24.55 (CH_2), 25.26 (CH_2), 26.37 (CH_2), 39.04 (C-5), 43.24 (C-2), 123.79 (C-3)*, 133.81 (C-4)*, 214.42 (C-1).

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar



7.9.5 PET-oxidative Umsetzung von 2-Trimethylsilyloxy-tricyclo[6.3.0.0^{2,4}]undec-1(8)-en (**28**) mit DCA als Sensibilisator

370 mg (1.57 mmol) 2-Trimethylsilyloxy-tricyclo[6.3.0.0^{2,4}]undec-1(8)-en (**28**) werden in 190 g Acetonitril gelöst und zusammen mit 119 mg (0.52 mmol) DCA auf 17 Bestrahlungsröhrchen verteilt. Die Lösung wird durch einstündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und 48 h bei einer Wellenlänge von 420 nm bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wird das Rohprodukt an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 925:75) chromatographiert. Man erhält 170 mg (66%) (3aS*,5aR*,8aS*)-3-Octahydrocyclopenta[*c*]pentalen-4(5*H*)-on (**71**).

7.9.5.1 (3aS*,5aR*,8aS*)-3-Octahydrocyclopenta[*c*]pentalen-4(5*H*)-on (**71**)

Summenformel: C₁₁H₁₆O

Mittlere Masse: 164.24

Exakte Masse (ber.): 174.1201

Exakte Masse (gef.): 174.1199 **Abweichung:** 1.6 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2945, 2868, 1738, 1469, 1449, 1409, 1314, 1267, 1211, 1163, 1113, 1040, 946, 924, 907, 775.

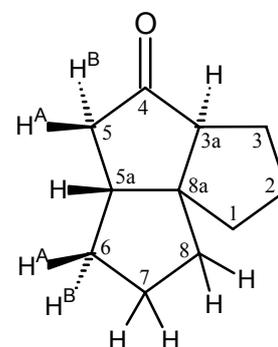
NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.35 (m, 1H, 2-H), 1.37 (m, 1H, 6-H^B), 1.58 (m, 1H, 1-H), 1.61 (m, 1H, 2-H), 1.62 (m, 1H, 7-H), 1.64 (m, 1H, 8-H), 1.65 (m, 1H, 7-H), 1.69 (m, 1H, 1-H), 1.73 (m, 1H, 8-H), 1.79-1.87 (m, 2H, 3-H), 1.934 (m, 1H, 6-H^A), 2.079 (ddd, J = 1.8 / 6.0 / 18.3 Hz, 1H, 5-H^B), 2.162 (dddd, J = 4.4 / 6.0 / 8.4 / 9.0 Hz, 1H, 5a-H), 2.231 (ddd, J = 1.8 / 6.3 / 6.9 Hz, 1H, 3a-H), 2.493 (dd, J = 9.0 / 18.3 Hz, 1H, 5-H^A).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 25.70 (C-7), 26.76 (C-2), 30.81 (C-3), 34.41 (C-6), 40.75 (C-8), 41.92 (C-1), 44.74 (C-5a), 46.40 (C-5), 58.55 (C-8a), 59.43 (C-3a), 223.70 (C-4).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 165 (3) [M⁺+1], 164 (31) [M⁺], 146 (7), 136 (25), 135 (5), 123 (34), 122 (31), 121 (56), 120 (12), 119 (4), 117 (3), 108 (14), 107 (18), 105 (7), 104 (4), 96 (11), 95 (25), 94 (41), 93 (43), 92 (6), 91 (33), 83 (3), 82 (16), 81 (34), 80 (47), 79 (100), 78 (10), 77 (50), 76 (5), 68 (16), 67 (86), 66 (14), 65 (23), 55 (37), 54 (15), 53 (26), 52 (5), 51 (6), 42 (6), 41 (58), 40 (9), 39 (32), 29 (14), 27 (16).

GC-MS (CI); m/z (%): 165 (100) [MH⁺+1], 164 (12) [MH⁺].



7.9.6 PET-oxidative Umsetzung von 2-Trimethylsilyloxy-tricyclo[6.4.0.0^{2,4}]dodeca-1(8), 9, 11-trien (**29**) mit DCN als Sensibilisator.

1.57 g (6.37 mmol) 2-Trimethylsilyloxy-tricyclo[6.4.0.0^{2,4}]dodeca-1(8), 9, 11-trien (**29**) und 398 mg (2.33 mmol) DCN werden in einem Tauschsacht in 500 ml Acetonitril gelöst. Die Lösung wird durch dreistündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und 84 h bei einer Wellenlänge von 350 nm bestrahlt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei reduziertem Druck wird das Rohprodukt über Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 85:15) filtriert und anschließend einer HPLC-Trennung (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 90:10) unterzogen. Man erhält 366 mg (34%) 6-Methyl-6,7,8,9-tetrahydro-5*H*-benzo[*a*]cyclohepten-5-on (**72**) und 125 mg (11%) 3-Propyl-1-indanon (**73**).

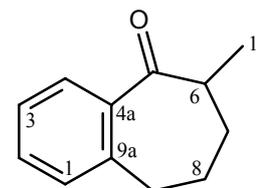
7.9.6.1 6-Methyl-6,7,8,9-tetrahydro-5*H*-benzo[*a*]cyclohepten-5-on (**72**)

Summenformel: C₁₂H₁₄O

Mittlere Masse: 174.24

Exakte Masse (ber.): 174.1045

Exakte Masse (gef.): 174.1037 **Abweichung:** 4.5 ppm



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3069, 3025, 2937, 2867, 1679, 1598, 1481, 1448, 1375, 1348, 1322, 1276, 1251, 1223, 1204, 1160, 1122, 1106, 1091, 1072, 989, 970, 895, 852, 822, 782, 760, 737, 711.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C /¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.120 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, 1'-H), 1.574 (dddd, *J* = 5.0 / 6.5 / 11.3 / 13.3 Hz, 1H, 7-H), 1.678 (dddd, *J* = 3.3 / 6.5 / 8.5 / 11.8 / 13.3 Hz, 1H, 8-H), 1.886 (dddd, *J* = 5.2 / 6.9 / 8.5 / 13.4 Hz, 1H, 7-H), 2.048 (dddd, *J* = 3.3 / 5.2 / 6.8 / 6.8 / 13.8 Hz, 1H, 8-H), 2.899 (ddd, *J* = 3.3 / 6.8 / 15.5 Hz, 1H, 9-H), 2.901 (dtd, *J* = 5.2 / 6.6 / 11.3 Hz, 1H, 6-H), 1.670 (ddd, *J* = 3.3 / 11.0 / 15.5 Hz, 1H, 9-H), 7.183 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, 4-H), 7.351 (ddd, *J* = 1.5 / 7.5 / 7.5 Hz, 1H, 3-H), 7.250 (dd, *J* = 7.7 / 7.5 Hz, 1H, 2-H), 7.649 (dd, *J* = 1.5 / 7.7 Hz, 1H, 1-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 16.33 (C-1'), 25.38 (C-8), 31.80 (C-7), 33.47 (C-9), 43.93 (C-6), 126.15 (C-3), 128.22 (C-1), 129.65 (C-4), 131.15 (C-2), 139.46 (C-4a), 141.76 (C-9a), 207.61 (C-5).

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 175 (10) [M⁺+1], 174 (78) [M⁺], 173 (4), 159 (11), 156 (14), 147 (4), 146 (39), 145 (42), 144 (32), 143 (6), 142 (3), 141 (15), 133 (6), 132 (34), 131 (100), 130 (33), 129 (24), 128 (22), 127 (9), 120 (12), 119 (21), 118 (29), 117 (18), 116 (19), 115 (36), 105 (10), 104 (34), 103 (30), 102 (10), 92 (5), 91 (55), 90 (50), 89 (46), 79 (5), 78 (27), 77 (54), 76 (13),

75 (4), 65 (24), 64 (9), 63 (12), 55 (15), 53 (4), 52 (4), 51 (10), 50 (4), 43 (5), 41 (13), 39 (16), 29 (8).

GC-MS (CI); m/z (%): 176 (14) [MH⁺+1], 175 (100) [MH⁺].

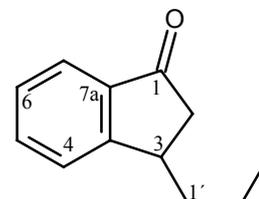
7.9.6.2 3-Propyl-1-indanon (73)

Summenformel: C₁₂H₁₄O

Mittlere Masse: 174.24

Exakte Masse (ber.): 174.1045

Exakte Masse (gef.): 174.1039 **Abweichung:** 3.1 ppm



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3074, 2962, 2933, 2876, 1714, 1605, 1463, 1406, 1378, 1328, 1281, 1236, 1209, 1196, 1150, 1094, 1042, 1015, 971, 758.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.932 (dd, J = 7.2 / 7.2 Hz, 3H, 3'-H), 1.34-1.48 (m, 3H, 1'-H / 2'-H), 1.858 (m, 1H, 1'-H), 2.318 (dd, J = 3.3 / 19.0 Hz, 1H, 2-H), 2.808 (dd, J = 7.5 / 19.0 Hz, 1H, 2-H), 3.323 (dddd, J = 3.3 / 4.2 / 7.5 / 8.3 Hz, 1H, 3-H), 7.325 (dddd, J = 0.9 / 0.9 / 7.7 / 7.4 Hz, 1H, 6-H), 7.467 (dddd, J = 0.9 / 0.9 / 0.9 / 7.7 Hz, 1H, 4-H), 7.556 (ddd, J = 1.2 / 7.3 / 7.7 Hz, 1H, 5-H), 7.687 (ddd, J = 0.9 / 1.2 / 7.7 Hz, 1H, 7-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 14.06 (C-3'), 20.72 (C-2'), 37.95 (C-3), 38.26 (C-1'), 43.00 (C-2), 123.38 (C-7), 125.52 (C-4), 127.33 (C-6), 134.52 (C-5), 136.62 (C-7a), 158.93 (C-3a), 206.45 (C-1).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 175 (6) [M⁺+1], 174 (27) [M⁺], 145 (8), 133 (10), 132 (100), 131 (40), 129 (3), 128 (4), 118 (3), 117 (6), 116 (4), 115 (14), 104 (10), 103 (45), 102 (16), 91 (12), 90 (4), 89 (5), 78 (7), 77 (34), 65 (5), 51 (11), 50 (3), 43 (3), 41 (7), 39 (7).

GC-MS (CI); m/z (%): 176 (13) [MH⁺+1], 175 (100) [MH⁺].

7.9.7 PET-oxidative Umsetzung von 3-(3-Butenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (74a) mit DCA als Sensibilisator und Phenanthren als Cosensibilisator

560 mg (2.24 mmol) 3-(3-Butenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (**74a**) und werden zusammen mit 1.98 g Phenanthren in 128 g Acetonitril gelöst und zusammen mit 180 mg (0.79 mmol) DCA auf 12 Bestrahlungsröhrchen verteilt. Die Lösung wird durch einstündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und bis zum vollständigem Umsatz bei einer Wellenlänge von 420 nm bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wird das Rohprodukt an Kieselgel (Eluent: Ether/*n*-Pentan: 1:18) chromatographiert. Man erhält 80 mg (20%) 3-(3-Butenyl)-7-methyl-3-cyclohepten-1-on (**85**)

und 133 mg (33%) eines Gemisches (Verhältnis laut GC-Analyse: 12:15:6) der drei isomeren Cyclisierungsprodukte **86a**, **87a** und **88a**. Das Gemisch wird anschließend zur spektroskopischen Identifikation per Umkehrphasen-HPLC (Eluent: Acetonitril/Wasser: 70:30) und präparativer Gaschromatographie (155°C/Vordruck: 0.38 bar) getrennt.

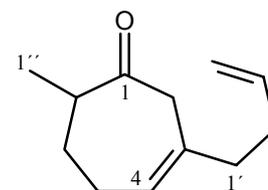
7.9.7.1 3-(3-Butenyl)-7-methyl-3-cyclohepten-1-on (**85**)

Summenformel: C₁₂H₁₈O

Mittlere Masse: 178.27

Exakte Masse (ber.): 178.1358

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃MS): δ = 1.065 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, 1''-H), 1.589 (dddd, *J* = 3.7 / 9.9 / 9.9 / 13.7 Hz, 1H, 6-H), 1.932 (dddd, *J* = 3.3 / 5.2 / 8.3 / 13.8 Hz, 1H, 6-H), 2.07-2.30 (m, 6H, 5-H / 1'-H / 2'-H) 2.641 (dq, *J* = 5.1 / 6.9 / 9.9 Hz, 1H, 7-H), 3.066 (d, *J* = 13.8 Hz, 1H, 2-H), 3.156 (dd, *J* = 1.1 / 13.8 Hz, 1H, 2-H), 4.925 (dddd, *J* = 0.9 / 0.9 / 1.6 / 11.2 Hz, 1H, 4'-H), 4.977 (dddd, *J* = 1.6 / 1.6 / 1.6 / 17.2 Hz, 1H, 4'-H), 5.525 (dd, *J* = 5.5 / 5.5 Hz, 1H, 4-H), 5.741 (dddd, *J* = 6.4 / 6.4 / 10.3 / 17.2 Hz, 1H, 3'-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 16.60 (C-1''), 26.46 (C-5), 31.87 (C-2'), 32.39 (C-6), 39.23 (C-1'), 45.37 (C-2), 47.79 (C-7), 114.81 (C-4'), 125.67 (C-4), 133.36 (C-3), 137.97 (C-3'), 210.87 (C-1).

GC-MS (CI); *m/z* (%): 180 (13) [MH⁺+1], 179 (100) [MH⁺].

7.9.7.2 (3aR*,5aS*,9aR*)-Octahydro-1H-cyclopenta[c]inden-5(5aH)-on (86)

Summenformel: C₁₂H₁₈O

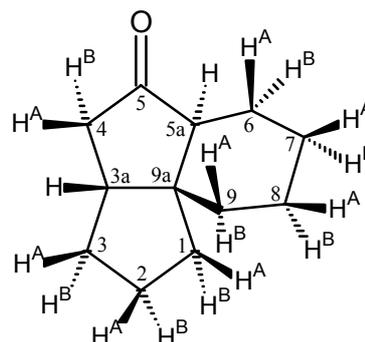
Mittlere Masse: 178.27

Exakte Masse (ber.): 178.1358

Exakte Masse (gef.): 178.1353 **Abweichung:** 2.3 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2931, 2862, 1738, 1447, 1408.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HSQC/HMBC/NOESY)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 1.096 (m, 1H, 7-H^B), 1.218 (m, 1H, 9-H^A), 1.260 (m, 1H, 8-H^B), 1.414 (m, 1H, 3-H^B), 1.418 (m, 1H, 6-H^A), 1.461 (m, 1H, 9-H^B), 1.477 (m, 1H, 7-H^A), 1.532 (m, 1H, 8-H^A), 1.560 (m, 1H, 1-H^A), 1.750 (m, 1H, 2-H^A), 1.832 (m, 1H, 2-H^B), 1.843 (m, 1H, 1-H^B), 1.989 (m, 1H, 6-H^B), 2.026 (dd, J = 4.1 / 8.0 / 8.4 / 12.4 Hz, 1H, 3-H^A), 2.027 (m, 1H, 5a-H), 2.094 (dddd, J = 2.7 / 8.8 / 8.9 / 9.0 Hz, 1H, 3a-H), 2.144 (ddd, J = 1.6 / 2.7 / 19.4 Hz, 1H, 4-H^B), 2.448 (dd, J = 8.8 / 19.4 Hz, 1H, 4-H^A).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 21.18 (C-6), 23.18 (C-7), 23.40 (C-8), 24.68 (C-2), 32.49 (C-3), 35.64 (C-9), 36.78 (C-1), 41.41 (C-4), 44.13 (C-3a), 50.16 (C-9a), 52.95 (C-5a), 220.05 (C-5).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 179 (13) [M⁺+1], 178 (100) [M⁺], 163 (3), 161 (3), 150 (15), 149 (62), 137 (9), 136 (77), 135 (47), 134 (10), 133 (3), 124 (3), 123 (34), 122 (12), 121 (29), 120 (10), 119 (6), 117 (4), 110 (4), 109 (12), 108 (31), 107 (30), 106 (4), 105 (11), 97 (4), 96 (15), 95 (36), 94 (40), 93 (60), 92 (13), 91 (50), 83 (5), 82 (13), 81 (75), 80 (26), 79 (97), 78 (12), 77 (35), 69 (5), 68 (17), 67 (66), 66 (11), 65 (17), 56 (3), 55 (29), 54 (9), 53 (23), 52 (4), 51 (6), 43 (6), 42 (9), 41 (89), 40 (5), 39 (42), 29 (31).

7.9.7.3 (3S*,3aS*,5aR*,8aS*)-3-Methyloctahydrocyclopenta[c]pentalen-4(5H)-on (87a)

Summenformel: C₁₂H₁₈O

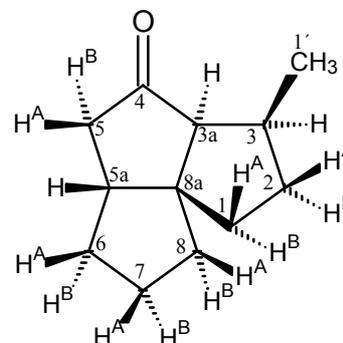
Mittlere Masse: 178.27

Exakte Masse (ber.): 178.1358

Exakte Masse (gef.): 178.1347 **Abweichung:** 5.5 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2944, 2866, 1735, 1715, 1480.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HSQC/HMBC/NOESY)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 0.913 (d, J = 7.0 Hz, 3H, 1'-H), 1.156 (dddd, J = 6.3 / 11.5 / 12.2 / 11.5 Hz, 1H, 2-H^A), 1.258 (dddd, J = 5.2 / 5.2 / 7.0 / 12.8 Hz, 1H, 6-H^B), 1.477 (dddd, J = 7.0 / 7.0 / 8.2 / 8.4 / 12.4 Hz, 1H, 7-H^B),

1.566 (dddd, $J = 5.2 / 5.5 / 6.2 / 6.7 / 12.4$ Hz, 1H, 7-H^A), 1.636 (ddd, $J = 6.2 / 8.2 / 12.6$ Hz, 1H, 8-H^A), 1.660 (ddd, $J = 5.5 / 7.0 / 12.6$ Hz, 1H, 8-H^B), 1.670 (ddd, $J = 6.3 / 12.2 / 12.5$ Hz, 1H, 1-H^B), 1.752 (ddd, $J = 2.1 / 6.3 / 12.5$ Hz, 1H, 1-H^A), 1.778 (dddd, $J = 2.1 / 5.9 / 6.3 / 12.2$ Hz, 1H, 2-H^B), 1.905 (dddd, $J = 6.7 / 8.4 / 8.5 / 12.8$ Hz, 1H, 6-H^A), 2.004 (ddd, $J = 2.0 / 3.3 / 18.4$ Hz, 1H, 5-H^B), 2.107 (dd, $J = 2.0 / 10.5$ Hz, 1H, 3a-H), 2.162 (dddd, $J = 3.3 / 5.2 / 8.5 / 10.2$ Hz, 1H, 5a-H), 2.252 (dqdd, $J = 5.9 / 7.0 / 10.5 / 11.5$ Hz, 1H, 3-H), 2.374 (ddd, $J = 0.6 / 10.2 / 18.4$ Hz, 1H, 5-H^A).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): $\delta = 15.77$ (C-1'), 25.90 (C-7), 35.31 (C-6), 35.60 (C-2), 39.14 (C-3), 40.98 (C-1), 41.10 (C-8), 46.00 (C-5a), 48.79 (C-5), 59.78 (C-8a), 63.19 (C-3a), 222.39 (C-4).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 179 (14) [M⁺+1], 178 (72) [M⁺], 163 (4), 161 (3), 150 (16), 149 (100), 137 (11), 136 (69), 135 (22), 131 (3), 124 (7), 123 (75), 122 (5), 121 (33), 120 (10), 119 (5), 110 (3), 109 (6), 108 (20), 107 (51), 106 (4), 105 (16), 96 (32), 95 (32), 94 (32), 93 (78), 92 (13), 91 (67), 82 (9), 81 (79), 80 (19), 79 (87), 78 (12), 77 (45), 69 (8), 68 (7), 67 (37), 66 (10), 65 (17), 55 (26), 54 (6), 53 (23), 52 (5), 51 (5), 43 (7), 42 (7), 41 (83), 40 (9), 39 (46), 38 (33), 29 (39).

7.9.7.4 (3R*,3aS*,5aR*,8aS*)-3-Methyloctahydrocyclopenta[c]pentalen-4(5H)-on (88a)

Summenformel: C₁₂H₁₈O

Mittlere Masse: 178.27

Exakte Masse (ber.): 178.1358

Exakte Masse (gef.): 178.1352 Abweichung: 3.3 ppm

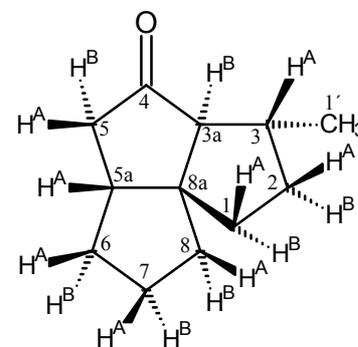
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2942, 2865, 1735, 1701.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HSQC/HMBC/NOESY)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): $\delta = 1.037$ (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, 1'-H), 1.266 (m, 1H, 6-H^B), 1.288 (m, 1H, 2-H^B), 1.58 (m, 1H, 7-H^A), 1.61 (m, 1H, 7-H^B), 1.63 (m, 1H, 1-H^A), 1.65 (m, 1H, 8-H^A), 1.685 (m, 1H, 2-H^A), 1.69 (m, 1H, 8-H^B), 1.76 (m, 1H, 1-H^B), 1.804 (dd, $J = 1.8 / 5.5$ Hz, 1H, 3a-H), 1.908 (dddd, $J = 6.8 / 7.2 / 8.6 / 13.4$ Hz, 1H, 6-H^A), 2.023 (ddd, $J = 1.9 / 4.9 / 18.5$ Hz, 1H, 5-H^B), 2.045 (m, 1H, 3-H), 2.159 (dddd, $J = 4.9 / 5.3 / 8.6 / 9.2$ Hz, 1H, 5a-H), 2.560 (ddd, $J = 0.6 / 9.2 / 18.5$ Hz, 1H, 5-H^A).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): $\delta = 20.78$ (C-1'), 25.90 (C-7), 34.48 (C-6), 35.53 (C-2), 40.14 (C-3), 40.81 (C-1), 41.76 (C-8), 44.95 (C-5a), 45.69 (C-5), 59.22 (C-8a), 67.44 (C-3a), 222.68 (C-4).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 179 (13) [M⁺+1], 178 (88) [M⁺], 163 (5), 151 (5), 150 (35), 149 (53), 137 (3), 136 (34), 135 (30), 134 (8), 133 (3), 123 (17), 122 (8), 121 (36), 120 (4), 119 (6),



117 (3), 110 (3), 109 (8), 108 (37), 107 (90), 106 (5), 105 (17), 103 (3), 97 (3), 96 (8), 95 (27), 94 (89), 93 (91), 92 (12), 91 (74), 83 (4), 82 (11), 81 (100), 80 (20), 79 (88), 78 (13), 77 (51), 69 (11), 68 (12), 67 (42), 66 (11), 65 (18), 55 (26), 54 (5), 53 (22), 52 (3), 51 (5), 43 (5), 42 (6), 41 (87), 40 (6), 39 (48), 29 (41).

7.9.8 PET-oxidative Umsetzung von 3-(3-Butinyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (**75a**) mit DCA als Sensibilisator

580 mg (2.33 mmol) 3-(3-Butinyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (**75a**) werden in 160 g Acetonitril gelöst und zusammen mit 100 mg (0.44 mmol) DCA auf 14 Bestrahlungsröhrchen verteilt. Die Lösung wird durch einstündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und 96 h bei einer Wellenlänge von 420 nm bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wird das Rohprodukt über Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 90:10) filtriert und anschließend per HPLC-Trennung (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 95:5) gereinigt. Man erhält 62 mg (15%) 3-(3-Butinyl)-7-methyl-3-cyclohepten-1-on (**93**), 123 mg (30%) (3a*S**,5a*R**,8a*S**)-3-Methylenoctahydrocyclopenta[*c*]pentalen-4(5*H*)-on (**94a**) und 25 mg (15%) (3a*R**,5a*S**,9a*S**)-2,3,3a,4,8,9-Hexahydro-1*H*-cyclopenta[*c*]inden-5(5a*H*)-on (**95a**), jeweils als farblose Öle.

7.9.8.1 3-(3-Butinyl)-7-methyl-3-cyclohepten-1-on (**93**)

Summenformel: C₁₂H₁₆O

Mittlere Masse: 176.25

Exakte Masse (ber.): 176.1201

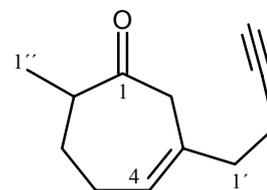
IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3293, 2936, 2119, 1706, 1458, 1376, 1169, 1049.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.063 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, 1''-H), 1.600 (dddd, *J* = 3.5 / 9.8 / 10.1 / 13.4 Hz, 1H, 6-H), 1.923 (dd, *J* = 2.5 / 2.5 Hz, 1H, 4'-H), 1.944 (dddd, *J* = 3.3 / 5.2 / 8.6 / 13.4 Hz, 1H, 6-H), 2.16-2.32 (m, 6H, 5-H / 1'-H / 2'-H) 2.665 (dq, *J* = 5.2 / 6.9 / 10.1 Hz, 1H, 7-H), 3.081 (dd, *J* = 1.0 / 14.0 Hz, 1H, 2-H), 3.165 (dddd, *J* = 1.0 / 1.1 / 1.2 / 14.0 Hz, 1H, 2-H), 5.599 (dddd, *J* = 1.0 / 1.0 / 5.1 / 6.1 Hz, 1H, 4-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 16.57 (C-1''), 17.33 (C-2'), 26.44 (C-5), 32.33 (C-6), 38.51 (C-1'), 45.21 (C-2), 47.71 (C-7), 68.76 (C-4'), 83.61 (C-3'), 126.81 (C-4), 132.22 (C-3), 210.57 (C-1).

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 176 (1) [M⁺], 161 (25), 143 (3), 134 (9), 133 (7), 132 (3), 119 (11), 118 (3), 109 (3), 107 (4), 106 (14), 105 (30), 104 (5), 103 (3), 98 (9), 95 (6), 93 (9), 92 (16), 91 (100), 82 (5), 81 (8), 80 (5), 79 (40), 78 (25), 77 (29), 69 (8), 67 (16), 66 (7), 65 (20), 56 (3), 55 (16), 54 (5), 53 (6), 52 (13), 43 (5), 42 (11), 41 (78), 40 (4), 39 (48), 29 (16).



GC-MS (CI); m/z (%): 178 (12) [MH⁺+1], 177 (100) [MH⁺].

7.9.8.2 (3aS*,5aR*,8aS*)-3-Methylenoctahydrocyclopenta[c]pentalen-4(5H)-on (94a)

Summenformel: C₁₂H₁₆O

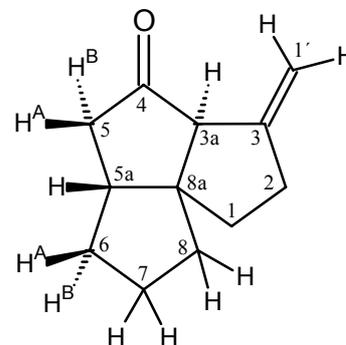
Mittlere Masse: 176.25

Exakte Masse (ber.): 176.1201

Exakte Masse (gef.): 176.1193 Abweichung: 4.7 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2947, 2866, 2163, 1737, 1650, 1447, 1407, 1222, 1167, 1042, 888.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC/NOESY)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.388 (dddd, J = 4.5 / 4.7 / 5.0 / 14.7 Hz, 1H, 6-H^B), 1.55-1.72 (m, 3H, 7-H / 8-H), 1.72-1.81 (m, 3H, 8-H / 1-H), 1.958 (m, 1H, 6-H^A), 2.023 (ddd, J = 1.9 / 4.5 / 18.8 Hz, 1H, 5-H^B), 2.272 (dddd, J = 4.2 / 4.5 / 8.9 / 9.7 Hz, 1H, 5a-H), 2.296-2.432 (m, 2H, 2-H), 2.626 (dd, J = 9.7 / 18.8 Hz, 1H, 5-H^A), 2.760 (dddd, J = 1.9 / 2.0 / 2.2 / 2.2 Hz, 1H, 3a-H), 4.952 (ddd, J = 2.2 / 2.2 / 2.2 Hz, 1H, 1'-H), 5.021 (ddd, J = 2.2 / 2.2 / 2.2 Hz, 1H, 1'-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 25.43 (C-7), 33.63 (C-2), 34.35 (C-6), 39.16 (C-8)*, 39.19 (C-1)*, 44.03 (C-5a), 45.39 (C-5), 59.56 (C-8a), 64.66 (C-3a), 108.40 (C-1') 149.33 (C-3), 218.09 (C-4).

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

GC-MS (70 eV); m/z (%): 177 (8) [M⁺+1], 176 (58) [M⁺], 161 (10), 149 (3), 148 (18), 147 (37), 135 (9), 134 (84), 133 (35), 132 (15), 131 (4), 121 (4), 120 (14), 119 (32), 117 (8), 115 (4), 107 (10), 106 (45), 105 (38), 104 (5), 103 (8), 95 (3), 94 (18), 93 (21), 92 (31), 91 (100), 82 (5), 81 (6), 80 (12), 79 (55), 78 (22), 77 (46), 67 (8), 66 (4), 65 (17), 63 (3), 55 (8), 54 (3), 53 (18), 52 (7), 51 (9), 42 (4), 41 (33), 40 (5), 39 (27), 29 (8), 27(11).

GC-MS (CI); m/z (%): 178 (13) [MH⁺+1], 177 (100) [MH⁺], 176 (7) [M⁺].

7.9.8.3 (3a*R**,5a*S**,9a*S**)-2,3,3a,4,8,9-Hexahydro-1*H*-cyclopenta[*c*]inden-5(5a*H*)-on (95a)

Summenformel: C₁₂H₁₆O

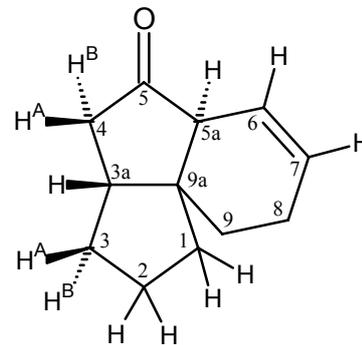
Mittlere Masse: 176.25

Exakte Masse (ber.): 176.1201

Exakte Masse (gef.): Abweichung: ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] =

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 1.429 (dddd, J = 2.2 / 7.0 / 13.7 / 15.6 Hz, 1H, 3-H^B), 1.44-1.49 (m, 2H, 9-H), 1.67-1.83 (m, 3H, 1-H / 2-H), 1.552 (m, 1H, 1-H), 1.97-2.06 (m, 3H, 3-H / 8-H), 2.111 (ddd, J = 1.6 / 3.8 / 18.9 Hz, 1H, 4-H^B), 2.183 (dddd, J = 3.8 / 7.0 / 8.2 / 9.0 Hz, 1H, 3a-H), 2.506 (dd, J = 9.0 / 18.9 Hz, 1H, 3-H^A), 2.528 (m, 1H, 5a-H), 5.691 (dddd, J = 2.1 / 2.1 / 4.3 / 9.9 Hz, 1H, 6-H), 5.848 (dddd, J = 2.3 / 3.9 / 3.9 / 3.9 Hz, 1H, 7-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 22.90 (C-8), 24.07 (C-2), 31.11 (C-9), 33.06 (C-3), 37.78 (C-1), 42.72 (C-4), 43.25 (C-3a), 49.08 (C-9a), 55.31 (C-5a), 122.18 (C-6), 129.23 (C-7), 219.05 (C-5).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 177 (4) [M⁺+1], 176 (33) [M⁺], 158 (5), 148 (8), 147 (12), 135 (5), 134 (33), 133 (12), 132 (16), 131 (6), 130 (12), 129 (6), 121 (3), 120 (8), 119 (18), 118 (3), 117 (8), 115 (3), 107 (9), 106 (19), 105 (29), 104 (18), 103 (6), 98 (5), 95 (3), 94 (9), 93 (17), 92 (38), 91 (100), 81 (5), 80 (11), 79 (38), 78 (18), 77 (38), 67 (10), 66 (6), 65 (12), 63 (3), 55 (6), 53 (14), 52 (6), 51 (8), 43 (3), 42 (6), 41 (35), 40 (5), 39 (24), 29 (6).

GC-MS (CI); m/z (%): 178 (13) [MH⁺+1], 177 (100) [MH⁺].

7.9.9 PET-oxidative Umsetzung von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (76a) mit DCA als Sensibilisator

268 mg (0.93 mmol) 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether (**76a**) werden in 100 g Acetonitril gelöst und zusammen mit 100 mg (0.44 mmol) DCA auf 14 Bestrahlungsröhrchen verteilt. Die Lösung wird durch einstündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und 48 h bei einer Wellenlänge von 420 nm bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wird das Rohprodukt über Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 75:25) filtriert und anschließend per HPLC-Trennung (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 95:5) gereinigt. Es lassen sich 38 mg (19%) 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-7-methyl-3-cyclohepten-1-on (**101**), 22 mg (11%)

(3a*R**,5a*S**,5b*S**,9a*S**,10a*S**)-Dodecahydropentaleno[1,6a-*a*]inden-5(1*H*)-on (**98a**) und 24 mg (12%) (3a*R**,5a*S**,5b*R**, 9a*R**, 10a*S**)-Dodecahydropentaleno[1,6a-*a*]inden-5(1*H*)-on (**99a**) jeweils als farblose Öle isolieren.

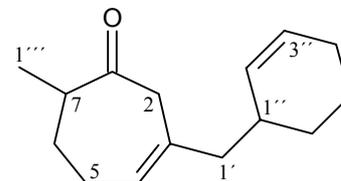
7.9.9.1 3-(2-Cyclohexenylmethyl)-7-methyl-3-cyclohepten-1-on (**101**)

Summenformel: C₁₅H₂₂O

Mittlere Masse: 218.33

Exakte Masse (ber.): 218.1671

Exakte Masse (gef.): 218.1672 **Abweichung:** 0.7 ppm



IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3022, 2933, 1708, 1662, 1448, 1376, 1324, 1279, 1214, 1137, 1051, 957, 862, 784, 721.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C /¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃MS): δ = 1.063/1.061 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, 1'''-H), 1.086-1.172 (m, 1H, 6''-H), 1.440-1.530 (m, 1H, 5''-H), 1.550-1.683 (m, 3H, 6-H / 5''-H / 6''-H), 1.900-2.045 (m, 5H, 6-H / 1'-H / 4''-H), 2.140-2.318 (m, 3H, 5-H / 1''-H), 2.591-2.683 (m, 1H, 7-H), 3.028-3.090 (m, 1H, 2-H), 3.12-3.19 (m, 1H, 2-H), 5.450-5.530 (m, 2H, 4-H / 2''-H), 5.610-5.665 (m, 1H, 3''-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 16.57/16.66 (C-1'''), 21.22 (C-5'), 25.26 (C-4'), 26.50/26.57 (C-5), 28.71/28.90 (C-6), 32.30/32.34 (C-6'), 32.54/32.56 (C-1'), 45.04/45.13 (C-2), 46.73 (C-1'). 47.82/47.89 (C-7), 127.06/127.07 (C-4), 127.22 (C-3'), 131.03/131.16 (C-2'), 132.16/132.22 (C-3), 210.82 (C-1).

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 218 (11) [M⁺], 175 (7), 138 (21), 123 (3), 121 (4), 110 (19), 109 (5), 107 (3), 105 (6), 96 (5), 95 (15), 94 (4), 93 (5), 92 (3), 91 (13), 82 (8), 81 (100), 80 (19), 79 (44), 78 (3), 77 (12), 69 (4), 68 (4), 67 (10), 66 (4), 65 (6), 55 (10), 53 (17), 43 (4), 42 (3), 41 (31), 39 (10), 29 (4).

GC-MS (CI); *m/z* (%): 220 (17) [MH⁺+1], 219 (100) [MH⁺].

7.9.9.2 (3aR*,5aS*,5bS*,9aS*,10aS*)-Dodecahydropentaleno[1,6a-a]inden-5(1H)-on (98a)

Summenformel: C₁₅H₂₂O

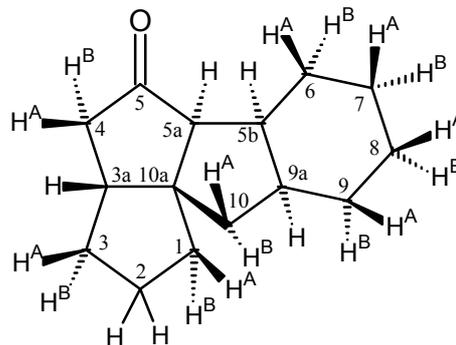
Mittlere Masse: 218.33

Exakte Masse (ber.): 218.1671

Exakte Masse (gef.): 218.1674

Abweichung: 1.3 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2931, 2863, 1730, 1467, 1447, 1407, 1316, 1270, 1248, 1166, 1039.



NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HSQC/HMBC/NOESY)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 0.951 (dddd, J = 3.2 / 12.0 / 12.9 / 12.9 Hz, 1H, 6-H^A), 1.106 (dddd, J = 3.1 / 3.3 / 12.0 / 12.9 / 12.9 Hz, 1H, 7-H^B), 1.274 (m, 1H, 3-H^B), 1.319 (dddd, J = 3.3 / 4.4 / 12.8 / 12.8 / 13.1 Hz, 1H, 8-H^A), 1.455 (dddd, J = 1.6 / 3.3 / 3.3 / 3.3 / 4.8 / 13.1 Hz, 1H, 8-H^B), 1.521 (m, 1H, 6-H^B), 1.558 (dddd, J = 4.8 / 4.8 / 13.5 / 13.6 Hz, 1H, 9-H^A)*, 1.571 (dd, J = 7.0 / 12.6 Hz, 1H, 10-H^B)*, 1.587 (m, 1H, 2-H), 1.627 (dm, J = 13.5 Hz, 1H, 9-H^B)*, 1.640 (m, 1H, 2-H), 1.642 (m, 1H, 7-H^A), 1.657 (m, 1H, 1-H^B), 1.734 (m, 1H, 1-H^A), 2.006 (dd, J = 12.3 / 13.0 Hz, 1H, 10-H^A), 2.038 (m, 1H, 3-H^A), 2.104 (ddd, J = 2.1 / 4.6 / 19.2 Hz, 1H, 4-H^B), 2.216 (m, 1H, 9a-H), 2.243 (dddd, J = 1.2 / 5.0 / 5.9 / 8.2 / 12.0 Hz, 1H, 5b-H), 2.333 (dddd, J = 4.6 / 5.8 / 8.5 / 10.1 Hz, 1H, 3a-H), 2.482 (dd, J = 2.1 / 8.2 Hz, 1H, 5a-H), 2.644 (ddd, J = 0.8 / 9.9 / 19.2 Hz, 1H, 4-H^A).

*Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte anhand des HSQC – Korrelationssignales.^[143]

Die stereochemische Zuordnung der jeweiligen geminalen Cyclohexylprotonen erfolgte anhand der charakteristischen Kopplungskonstanten (axial/äquatorial)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 21.02 (C-8), 24.35 (C-6), 25.70 (C-7), 26.15 (C-2), 26.51 (C-9), 35.26 (C-3), 40.96 (C-9a), 42.11 (C-5b), 43.86 (C-1), 44.16 (C-10), 46.35 (C-3a), 49.09 (C-4), 58.43 (C-10a), 65.52 (C-5a), 222.95 (C-5).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 218 (6) [M⁺], 190 (3), 189 (12), 176 (7), 175 (4), 147 (4), 138 (6), 137 (9), 136 (3), 133 (7), 124 (16), 123 (100), 122 (14), 121 (4), 119 (6), 117 (3), 108 (3), 107 (5), 106 (4), 105 (10), 97 (4), 96 (43), 95 (28), 94 (11), 93 (14), 92 (8), 91 (33), 82 (3), 81 (23), 80 (8), 79 (34), 78 (6), 77 (18), 67 (19), 66 (4), 65 (5), 55 (15), 53 (9), 52 (5), 43 (6), 42 (3), 41 (35), 39 (6), 29 (6).

GC-MS (CI); m/z (%): 220 (17) [MH⁺+1], 219 (100) [MH⁺].

7.9.9.3 (3aR*,5aS*,5bR*,9aR*,10aS*)-Dodecahydropentaleno[1,6a-a]inden-5(1H)-on (99a)

Summenformel: C₁₅H₂₂O

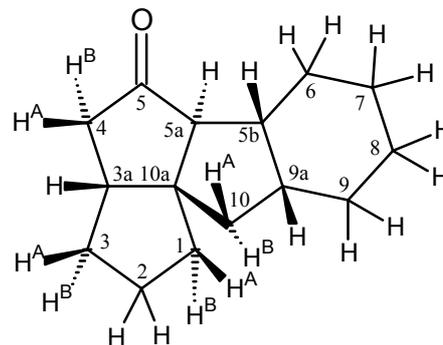
Mittlere Masse: 218.33

Exakte Masse (ber.): 218.1671

Exakte Masse (gef.): 218.1673

Abweichung: 0.9 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2929, 2862, 1736, 1659, 1529, 1465, 1446, 1407, 1252, 1166, 1061.



NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/¹³C-Gated/HSQC/HMBC/NOESY)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 1.243 (m, 1H, 7-H), 1.356-1.415 (m, 2H, 8-H), 1.361 (dddd, J = 3.0 / 10.4 / 13.1 / 15.2 Hz, 1H, 6-H), 1.383 (dddd, J = 4.5 / 5.8 / 6.2 / 12.7 Hz, 1H, 3-H^B)*, 1.485-1.535 (m, 2H, 9-H), 1.567 (m, 1H, 6-H), 1.587 (m, 1H, 7-H), 1.630 (m, 1H, 2-H), 1.680 (m, 1H, 2-H), 1.685 (m, 1H, 10-H^A), 1.772 (ddd, J = 6.4 / 8.3 / 12.6 Hz, 1H, 1-H^A), 1.821 (dddd, J = 6.3 / 6.3 / 12.6 Hz, 1H, 1-H^B), 1.919 (m, 1H, 9a-H), 1.932 (m, 1H, 10-H^B), 1.963 (dddd, J = 6.6 / 8.2 / 8.3 / 12.7 Hz, 1H, 3-H^A), 2.011 (dd, J = 1.8 / 3.0 Hz, 1H, 5a-H), 2.076 (ddd, J = 1.8 / 6.1 / 18.4 Hz, 1H, 4-H^B), 2.092 (dddd, J = 3.0 / 5.2 / 5.2 / 10.4 Hz, 1H, 5b-H), 2.222 (dddd, J = 4.5 / 6.1 / 8.3 / 9.3 Hz, 1H, 3a-H), 2.557 (ddd, J = 0.7 / 9.3 / 18.4 Hz, 1H, 4-H^A).

*Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte anhand des HSQC –Korrelationssignales.^[143]

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: TMS): δ = 21.58 (C-8), 24.76 (C-7), 26.13 (C-2), 26.61 (C-9), 27.86 (C-6), 34.54 (C-3), 39.07 (C-9a), 43.08 (C-1), 44.84 (C-10), 45.08 (C-5b), 46.59 (C-4), 46.70 (C-3a), 57.26 (C-10a), 65.99 (C-5a), 223.42 (C-5).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 218 (6) [M⁺], 189 (6), 176 (4), 175 (3), 161 (3), 149 (3), 148 (5), 147 (13), 134 (6), 133 (7), 124 (15), 123 (100), 121 (10), 120 (3), 119 (7), 117 (4), 108 (3), 107 (4), 106 (4), 105 (12), 96 (13), 95 (12), 94 (9), 93 (17), 92 (9), 91 (34), 81 (17), 80 (9), 79 (39), 78 (6), 77 (19), 67 (21), 66 (4), 65 (5), 55 (15), 53 (4), 52 (6), 51 (3), 43 (5), 42 (3), 41 (25), 39 (10), 29 (8).

GC-MS (CI); m/z (%): 220 (16) [MH⁺+1], 219 (100) [MH⁺].

7.9.10 PET-oxidative Umsetzung von 3-(3-Butenyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yl-trimethylsilylether (74b) mit DCA als Sensibilisator

650 mg (2.45 mmol) 3-(3-Butenyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (**74b**) werden in 160 g Acetonitril gelöst und zusammen mit 160 mg (0.70 mmol) DCA auf 15 Bestrahlungsröhrchen verteilt. Die Lösung wird durch einstündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und 96 h bei einer Wellenlänge von 420 nm bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wird das Rohprodukt an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 75:25) filtriert und anschließend per HPLC-Trennung (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 95:5) gereinigt. Man erhält 43 mg (9%) (*3R**,*3aS**,*5aR**,*9aS**)-3-Methyldecahydro-4*H*-cyclopenta[*c*]inden-4-on (**87a**) und 175 mg (37%) eines Gemisches (Verhältnis laut GC-Analyse: 22:17) der beiden isomeren Cyclisierungsprodukte **86a** und **88a**. Das Gemisch wird anschließend zur spektroskopischen Identifikation per präparativer Gaschromatographie (190 °C/Vordruck: 0.45 bar) getrennt.

7.9.10.1 (*4aS**,*6aR**,*10aS**)-Decahydrobenzo[*c*]inden-5(1*H*)-on (**86a**)

Summenformel: C₁₃H₂₀O

Mittlere Masse: 192.30

Exakte Masse (ber.): 192.1514

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2929, 2860, 1737, 1449, 1413, 1356, 1296, 1262, 1230, 1196, 1184, 1154, 1107, 1070, 1040, 1002, 909, 892, 878, 850.

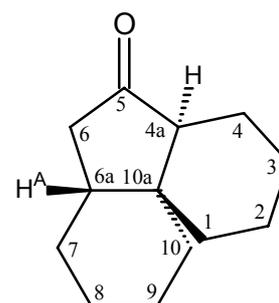
NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC/HMBC/NOESY)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.06-1.33 (m, 6H), 1.34-1.48 (m, 5H), 1.51-1.67 (m, 3H), 1.80-1.99 (m, 3H, 4-H / 6a-H / 10-H), 1.941 (ddd, *J* = 1.4 / 2.9 / 19.5 Hz, 1H, 6-H), 2.218 (m, 1H, 4a-H), 2.404 (dd, *J* = 8.3 / 19.5 Hz, 1H, 6-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 20.99 (C-8 / C-9)*, 21.29 (C-4), 23.35 (C-3), 24.30 (C-2), 28.69 (C-7), 32.84 (C-10), 35.79 (C-1), 37.72 (C-6a), 39.70 (C-10a), 42.57 (C-6), 49.66 (C-4a), 221.19 (C-5).

*Signal zeigt Korrelationssignale mit insgesamt 4 Protonen im HMQC

GC-MS (70 eV); *m/z* (%): 193 (5) [M⁺+1], 192 (34) [M⁺], 163 (3), 150 (9), 149 (21) 138 (14), 137 (100), 136 (17), 135 (14), 134 (6), 122 (7), 121 (10), 110 (5), 109 (8), 108 (10), 107 (15), 105 (3), 98 (3), 97 (4), 96 (8), 95 (18), 94 (14), 93 (18), 92 (4), 91 (12), 83 (7), 82 (15), 81 (33), 80 (10), 79 (32), 78 (4), 77 (12), 69 (5), 68 (16), 67 (45), 66 (5), 65 (8), 55 (32), 54 (11), 53 (18), 52 (4), 51 (5), 43 (4), 42 (3), 41 (37), 40 (4), 39 (17), 29 (11), 28 (6), 27 (15).



7.9.10.2 (3*R,3*aS**,5*aR**,9*aS**)-3-Methyldecahydro-4*H*-cyclopenta[*c*]inden-4-on
(87a)**

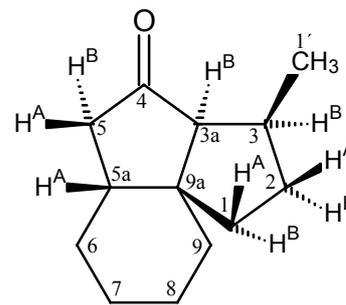
Summenformel: C₁₃H₂₀O

Mittlere Masse: 192.30

Exakte Masse (ber.): 192.1514

Exakte Masse (gef.): 192.1517 **Abweichung:** 1.2 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2928, 2861, 1735, 1449, 1413, 1380, 1257, 1193, 1165, 1114, 1034, 934.



NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC/HMBC/NOESY)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 0.988 (m, 1H, 6-H), 1.053 (d, J = 6.9 Hz, 3H, 1'-H), 1.145 (dddd, J = 9.0 / 10.7 / 11.3 / 13.0 Hz, 1H, 2-H^A), 1.218-1.315 (m, 2H, 7-H / 8-H), 1.371 (m, 1H, 9-H), 1.471-1.551 (m, 2H, 7-H / 8-H), 1.542 (ddd, J = 8.2 / 10.7 / 13.6 Hz, 1H, 1-H^B), 1.643 (m, 1H, 9-H), 1.650 (m, 1H, 6-H), 1.813 (dddd, J = 2.1 / 6.4 / 8.2 / 13.0 Hz, 1H, 2-H^B), 1.836 (ddd, J = 2.1 / 9.0 / 13.6 Hz, 1H, 1-H^A), 1.945 (dddd, J = 4.0 / 5.3 / 7.1 / 9.8 Hz, 1H, 5a-H), 2.026 (ddd, J = 1.8 / 4.0 / 17.1 Hz, 1H, 5-H^B), 2.111 (dd, J = 1.8 / 9.2 Hz, 1H, 3a-H), 2.226 (dqdd, J = 6.4 / 6.9 / 9.2 / 11.3 Hz, 1H, 3-H), 2.307 (dd, J = 7.1 / 17.1 Hz, 1H, 5-H^A).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 16.02 (C-1'), 23.39 (C-7)*, 23.70 (C-8)*, 30.00 (C-6), 34.65 (C-2), 36.34 (C-9), 38.27 (C-3), 40.67 (C-1), 40.69 (C-5a), 47.19 (C-5), 51.14 (C-9a), 58.40 (C-3a), 221.91 (C-4).

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

GC-MS (70 eV); m/z (%): 193 (3) [M⁺+1], 192 (14) [M⁺], 149 (10), 138 (11), 137 (100), 136 (11), 135 (5), 134 (3), 121 (4), 108 (5), 107 (12), 95 (9), 94 (6), 93 (9), 92 (8), 91 (15), 82 (4), 81 (24), 80 (5), 79 (27), 78 (4), 77 (12), 69 (5), 68 (3), 67 (19), 66 (3), 65 (4), 55 (15), 53 (7), 51 (3), 43 (4), 42 (3), 41 (30), 40 (5), 39 (9), 29 (9).

GC-MS (CI); m/z (%): 194 (14) [MH⁺+1], 193 (100) [MH⁺].

7.9.10.3 (3*R**,3*aS**,5*aR**,9*aS**)-3-Methyldecahydro-4*H*-cyclopenta[*c*]inden-4-on (88a)

Summenformel: C₁₃H₂₀O

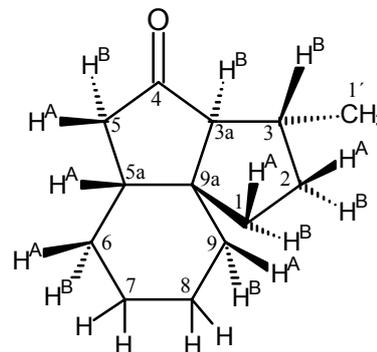
Mittlere Masse: 192.30

Exakte Masse (ber.): 192.1514

Exakte Masse (gef.): 192.1514 **Abweichung:** 0.0 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2928, 2858, 1736, 1450, 1413, 1375, 1346, 1315, 1234, 1197, 1156, 1123.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC*/HMBC/NOESY)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.077 (d, J = 6.8 Hz, 3H, 1'-H), 1.35 (m, 1H, 8-H), 1.375 (dddd, J = 8.4 / 8.9 / 8.9 / 12.4 Hz, 1H, 2-H^B), 1.38 (m, 1H, 6-H^B), 1.40 (m, 1H, 7-H), 1.41 (m, 1H, 9-H^A), 1.42 (m, 1H, 7-H), 1.45 (m, 1H, 8-H), 1.57 (m, 1H, 1-H^B), 1.585 (ddd, J = 4.4 / 8.4 / 13.1 Hz, 1H, 9-H^B), 1.643 (dddd, J = 5.4 / 5.4 / 8.0 / 13.3 Hz, 1H, 6-H^A), 1.710 (ddd, J = 7.8 / 8.9 / 13.1 Hz, 1H, 1-H^A), 1.794 (dd, J = 1.5 / 7.4 Hz, 1H, 3a-H), 1.897 (dddd, J = 4.4 / 7.7 / 7.8 / 12.4 Hz, 1H, 2-H^A), 2.015 (dddd, J = 5.0 / 5.0 / 7.5 / 9.4 Hz, 1H, 5a-H), 2.104 (qddd, J = 6.7 / 7.4 / 7.4 / 8.9 Hz, 1H, 3-H), 2.219 (ddd, J = 1.5 / 9.4 / 17.9 Hz, 1H, 5-H^B), 2.306 (dd, J = 7.5 / 17.9 Hz, 1H, 5-H^A).

*Aufgrund der geringeren Auflösung des nicht phasensensitiv aufgenommenen HMQC Spektrums^[143] erfolgte die Zuordnung der chemischen Verschiebungen anhand der Korrelationssignale nur auf 0.01 ppm genau.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 20.80 (C-1'), 21.70 (C-7), 23.18 (C-8), 26.64 (C-6), 34.77 (C-9), 35.30 (C-2), 37.73 (C-1), 38.19 (C-3), 39.25 (C-5a), 43.25 (C-5), 51.42 (C-9a), 66.59 (C-3a), 221.45 (C-4).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 193 (9) [M⁺+1], 192 (50) [M⁺], 165 (6), 164 (49), 163 (23), 150 (11), 149 (36), 148 (5), 147 (3), 138 (6), 137 (45), 136 (21), 135 (28), 134 (4), 133 (3), 131 (3), 123 (3), 122 (11), 121 (23), 119 (3), 110 (5), 109 (9), 108 (23), 107 (74), 105 (12), 97 (5), 96 (6), 95 (28), 94 (61), 93 (50), 92 (11), 91 (42), 83 (7), 82 (14), 81 (92), 80 (20), 79 (79), 78 (11), 77 (35), 69 (13), 68 (13), 67 (59), 66 (15), 65 (15), 55 (44), 54 (9), 53 (11), 51 (8), 43 (7), 42 (12), 41 (100), 40 (9), 39 (34), 29 (20).

GC-MS (CI); m/z (%): 194 (13) [MH⁺+1], 193 (100) [MH⁺].

7.9.11 PET-oxidative Umsetzung von 3-(3-Butinyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (**75b**) mit DCA als Sensibilisator

600 mg (2.29 mmol) 3-(3-Butinyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (**75b**) werden in 134 g Acetonitril gelöst und zusammen mit 200 mg (0.88 mmol) DCA auf 12 Bestrahlungsröhrchen verteilt. Die Lösung wird durch einstündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und 134 h bei einer Wellenlänge von 420 nm bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wird das Rohprodukt über Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 95:5) filtriert und anschließend per HPLC-Trennung (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 95:5) gereinigt. Es lassen sich 52 mg (12%) (3a*S**,5a*R**,9a*S**)-3-Methylen-decahydro-4*H*-cyclopenta[*c*]-inden-4-on (**94b**) und 139 mg (32%) (4a*S**,6a*R**,10a*S**)-2,4a,6,6a,7,8,9,10-Octahydrobenzo[*c*]inden-5(1*H*)-on (**95b**), jeweils als farblose Öle isolieren.

7.9.11.1 (3a*S**,5a*R**,9a*S**)-3-Methylen-decahydro-4*H*-cyclopenta[*c*]-inden-4-on (**94b**)

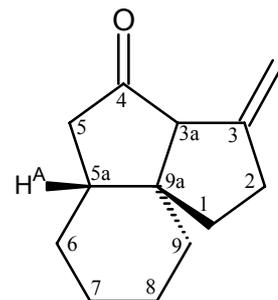
Summenformel: C₁₃H₁₈O

Mittlere Masse: 190.28

Exakte Masse (ber.): 190.1358

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.274 (dddd, *J* = 3.7 / 6.9 / 7.4 / 13.0 Hz, 1H, 6-H), 1.368-1.480 (m, 5H, 7-H / 8-H / 9-H), 1.479 (ddd, *J* = 7.0 / 8.9 / 13.0 Hz, 1H, 1-H), 1.630-1.730 (m, 2H, 6-H / 9-H), 1.906 (ddd, *J* = 6.9 / 8.2 / 13.0 Hz, 1H, 1-H), 2.025 (dddd, *J* = 6.0 / 6.2 / 7.4 / 7.7 Hz, 1H, 5a-H), 2.165 (ddd, *J* = 1.5 / 7.7 / 18.2 Hz, 1H, 5-H), 2.387 (dd, *J* = 7.4 / 18.2 Hz, 1H, 5-H), 2.36-2.49 (m, 2H, 2-H), 2.741 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, 3a-H), 4.950 (ddd, *J* = 2.3 / 2.4 / 2.4 Hz, 1H, 1'-H), 5.072 (ddd, *J* = 2.4 / 2.4 / 2.4 Hz, 1H, 1'-H).



¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 22.31 (C-7)*, 22.81 (C-8)*, 27.52 (C-6), 31.76 (C-2), 33.27 (C-9), 36.00 (C-1), 36.63 (C-5a), 42.85 (C-5), 51.35 (C-9a), 62.97 (C-3a), 109.23 (C-1'), 148.10 (C-3), 217.57 (C-4).

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

GC-MS (70 eV); m/z (%): 191 (8) [M⁺+1], 190 (59) [M⁺], 175 (3), 163 (3), 162 (22), 161 (12), 149 (8), 148 (70), 147 (46), 146 (12), 135 (3), 134 (22), 133 (39), 132 (3), 131 (6), 121 (6), 120 (16), 119 (30), 118 (3), 117 (10), 115 (5), 108 (4), 107 (13), 106 (24), 105 (42), 104 (6), 103 (7), 95 (8), 94 (17), 93 (30), 92 (31), 91 (100), 82 (6), 81 (15), 80 (28), 79 (71), 78 (25), 77 (67), 69 (3), 68 (4), 67 (20), 66 (7), 65 (23), 63 (3), 55 (18), 54 (5), 53 (24), 52 (5), 51 (8), 43 (3), 42 (4), 41 (40), 40 (4), 39 (20), 29 (10).

GC-MS (CI); m/z (%): 192 (3) [MH⁺+2], 192 (13) [MH⁺+1], 191 (100) [MH⁺], 190 (4) [M⁺].

7.9.12 (4a*S**,6a*R**,10a*S**)-2,4a,6,6a,7,8,9,10-Octahydrobenzo[*c*]inden-5(1*H*)-on (95a)

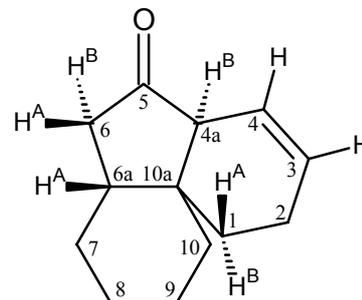
Summenformel: C₁₃H₁₈O

Mittlere Masse: 190.28

Exakte Masse (ber.): 190.1358

Exakte Masse (gef.): 192.1352 **Abweichung:** 2.7 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3032, 2928, 2855, 1741, 1449, 1412, 1343, 1280, 1256, 1240, 1225, 1200, 1163, 1146, 1128, 1100, 1065, 1010, 949, 921, 902, 872, 834, 816, 774, 744, 713.



NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC/HMBC/NOESY)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.16-1.40 (m, 4H, 7-H / 8-H / 9-H / 10-H), 1.230 (ddd, J = 6.4 / 6.7 / 13.3 Hz, 1H, 1-H^B), 1.47-1.57 (m, 2H, 8-H / 9-H), 1.63 (m, 1H, 7-H), 1.65 (m, 1H, 10-H), 1.799 (ddd, J = 5.7 / 7.6 / 13.3 Hz, 1H, 1-H^A), 1.947 (dddd, J = 2.1 / 3.8 / 6.4 / 7.6 / 18.3 Hz, 1H, 2-H), 1.99-2.09 (m, 2H, 2-H / 6a-H), 2.078 (ddd, J = 1.2 / 6.1 / 18.6 Hz, 1H, 6-H^B), 2.414 (dd, J = 7.7 / 18.6 Hz, 1H, 6-H^A), 2.550-2.590 (m, 1H, 4a-H), 5.576 (dddd, J = 2.1 / 2.2 / 4.4 / 9.9 Hz, 1H, 4-H), 5.742 (dddd, J = 2.4 / 3.6 / 3.8 / 9.9 Hz, 1H, 3-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 21.23 (C-2)*, 21.39 (C-9)*, 22.65 (C-8)*, 27.17 (C-7), 29.65 (C-1), 32.56 (C-10), 36.24 (C-6a), 38.71 (C-10a), 41.73 (C-6), 53.75 (C-4a), 122.28 (C-4), 128.29 (C-3), 219.17 (C-5).

*: *Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar*

GC-MS (70 eV); m/z (%): 191 (10) [M⁺+1], 190 (59) [M⁺], 172 (9), 163 (3), 162 (21), 161 (8), 149 (7), 148 (50), 147 (31), 146 (10), 145 (8), 144 (6), 143 (4), 135 (3), 134 (19), 133 (29), 132 (3), 131 (6), 130 (11), 129 (5), 121 (5), 120 (12), 119 (16), 118 (4), 117 (10), 115 (4), 108 (6), 107 (8), 106 (14), 105 (29), 104 (31), 103 (6), 96 (3), 95 (30), 94 (16), 93 (22), 92 (37), 91 (100), 81 (17), 80 (23), 79 (65), 78 (26), 77 (48), 68 (3), 67 (19), 66 (7), 65 (16), 55 (11), 54 (3), 53 (13), 52 (4), 51 (7), 43 (4), 42 (4), 41 (39), 40 (4), 39 (21), 29 (8).

GC-MS (CI); m/z (%): 192 (13) [MH⁺+1], 191 (100) [MH⁺], 190 (5) [M⁺].

7.9.13 PET-oxidative Umsetzung von 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (**76b**) mit DCA als Sensibilisator

470 mg (1.54 mmol) 3-(2-Cyclohexenylmethyl)bicyclo[6.1.0]non-2-en-1-yltrimethylsilylether (**76b**) werden in 165 g Acetonitril gelöst und zusammen mit 150 mg (0.66 mmol) DCA auf 15 Bestrahlungsröhrchen verteilt. Die Lösung wird durch einstündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und 68 h bei einer Wellenlänge von 420 nm bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wird das Rohprodukt über Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 95:5) filtriert und anschließend per HPLC-Trennung (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 95:5) gereinigt. Es lassen sich 36 mg (10%) (4aR*,6aS*,6bS*,10aS*,11aS*)-Tetradecahydro-6H-indeno[1,7a-a]inden-6-on (**98b**) und 43 mg (12%) (4aR*,6aS*,6bR*,10aR*,11aS*)-Tetradecahydro-6H-indeno[1,7a-a]inden-6-on (**99b**) jeweils als farblose Öle isolieren.

7.9.13.1 (4aR*,6aS*,6bS*,10aS*,11aS*)-Tetradecahydro-6H-indeno[1,7a-a]inden-6-on (**98b**)

Summenformel: C₁₆H₂₄O

Mittlere Masse: 232.36

Exakte Masse (ber.): 232.1827

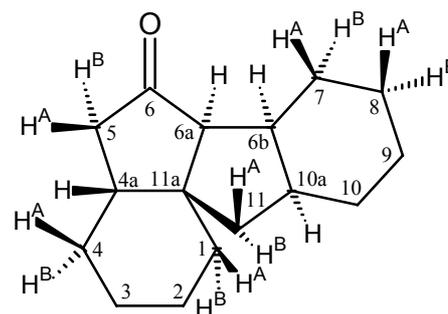
Exakte Masse (gef.): 232.1825

Abweichung: 1.0 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924, 2857, 1732, 1446, 1411, 1249, 1227, 1196, 1164, 1080.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HSQC/HMBC/NOESY)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆ (mit Spur CDCl₃)*, Ref.: TMS): δ = 0.806 (dddd, J = 3.4 / 12.7 / 12.8 / 12.9 Hz, 1H, 7-H^A), 0.989 (dddd, J = 3.3 / 3.3 / 12.8 / 12.8 / 12.8 Hz, 1H, 8-H^B), 1.061 (m, 1H, 1-H^B), 1.079 (m, 1H, 3-H), 1.090 (m, 1H, 2-H), 1.185 (m, 1H, 1-H^A), 1.216 (m, 1H, 9-H), 1.269 (m, 1H, 4-H^B), 1.286 (m, 1H, 3-H), 1.318 (ddd, J = 0.6 / 7.5 / 12.6 Hz, 1H, 11-H^B), 1.361 (m, 1H, 9-H), 1.360-1.440 (m, 2H, 10-H), 1.369 (m, 1H, 4-H^A), 1.390 (m, 1H, 2-H), 1.449 (dd, J = 12.8 / 12.9 Hz, 1H, 11-H^A), 1.554 (dddd, J = 1.3 / 3.4 / 3.4 / 3.4 / 12.8 Hz, 1H, 8-H^A), 1.766 (m, 1H, 7-H^B)*, 1.790 (m, 1H, 4a-H)*, 1.931 (dddd, J = 2.7 / 5.3 / 5.4 / 7.5 / 12.9 Hz, 1H, 10a-H), 1.975 (ddd, J = 1.0 / 7.0 / 16.9 Hz, 1H, 5-H^A)*, 2.019 (dddd, J = 5.4 / 5.4 / 7.5 / 12.7 Hz, 1H, 6b-H), 2.134 (ddd, J = 1.0 / 1.4 / 7.6 Hz, 1H, 6a-H), 2.194 (ddd, J = 1.4 / 13.5 / 16.9 Hz, 1H, 5-H^B).



*Auswertung erfolgte anhand des ausführlichen in Kiel erstellten Spektrensatzes. Eine erneute ¹H/¹H-COSY/NOESY-Messung in reinem Benzol-d₆ in Bielefeld zeigte, dass die Verschiebungen

in reinem Benzol leicht von den so bestimmten abweichen. Entscheidend ist dies bei den mit *markierten Verschiebungen, da diese Signale überlagern und die Reihenfolge ändern.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , Ref.: TMS): δ = 20.06 (C-3), 21.22 (C-9), 23.82 (C-2), 25.56 (C-4), 25.69 (C-7), 25.85 (C-8), 26.84 (C-10), 36.04 (C-1), 40.72 (C-11), 40.85 (C-10a), 41.26 (C-6b), 43.67 (C-4a), 45.31 (C-5), 49.01 (C-11a), 66.87 (C-6a), 216.70 (C-6).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 232 (4) [M^+], 189 (3), 138 (14), 137 (100), 136 (30), 119 (3), 109 (3), 107 (3), 105 (5), 96 (7), 95 (8), 94 (5), 93 (10), 92 (4), 91 (17), 81 (10), 80 (4), 79 (20), 77 (7), 67 (10), 65 (4), 55 (9), 53 (4), 43 (5), 41 (14), 39 (6), 29 (4).

GC-MS (CI); m/z (%): 234 (17) [$\text{MH}^+ + 1$], 233 (100) [MH^+].

7.9.13.2 (4aR*,6aS*,6bR*,10aR*,11aS*)-Tetradecahydro-6H-indeno[1,7a-a] inden-6-on (99a)

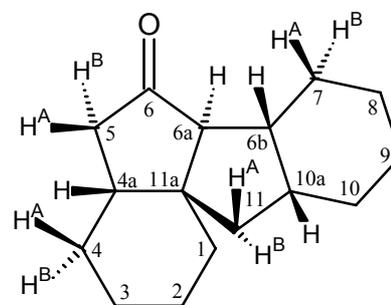
Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$

Mittlere Masse: 232.36

Exakte Masse (ber.): 232.1827

Exakte Masse (gef.): 232.1826 **Abweichung:** 0.6 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2927, 2856, 1733, 1446, 1415, 1362, 1332, 1232, 1199, 1158, 1129, 1020.



NMR ($^1\text{H}/^1\text{H-COSY}/^{13}\text{C}/^{13}\text{C-DEPT/HSQC/HMBC/NOESY}$)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , Ref.: TMS): δ = 1.084 (m, 1H, 3-H), 1.091 (m, 1H, 2-H), 1.130 (m, 1H, 10-H), 1.149 (m, 1H, 9-H), 1.197 (m, 1H, 4-H), 1.215 (dd, J = 6.0 / 13.1 Hz, 1H, 11- H^{B}), 1.231-1.352 (m, 2H, 1-H), 1.232 (m, 1H, 3-H), 1.264 (m, 1H, 8-H), 1.298 (m, 1H, 2-H), 1.332 (m, 1H, 10-H), 1.347 (m, 1H, 4-H), 1.354 (m, 1H, 9-H), 1.413 (m, 1H, 8-H), 1.429 (m, 1H, 7- H^{B}), 1.482 (dd, J = 7.3 / 13.1 Hz, 1H, 11- H^{A}), 1.616 (dddd, J = 3.6 / 5.3 / 7.0 / 12.3 Hz, 1H, 4a-H), 1.687 (m, 1H, 7- H^{A}), 1.817 (dddd, J = 0.6 / 5.9 / 6.0 / 7.3 / 12.8 Hz, 1H, 10a-H), 1.961 (dd, J = 6.9 / 17.0 Hz, 1H, 5- H^{A}), 2.043 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 6a-H), 2.073 (m, 1H, 6b-H), 2.112 (ddd, J = 1.3 / 12.3 / 17.0 Hz, 1H, 5- H^{B}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , Ref.: TMS): δ = 20.98 (C-3), 22.94 (C-8), 23.72 (C-2), 23.94 (C-9), 25.30 (C-4), 26.98 (C-7), 28.75 (C-10), 36.52 (C-1), 40.38 (C-10a), 40.77 (C-4a), 41.86 (C-6b), 43.17 (C-11), 43.26 (C-5), 49.20 (C-11a), 62.97 (C-6a), 217.73 (C-6).

GC-MS (70 eV); m/z (%): 233 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 232 (10) [M^+], 189 (4), 162 (4), 161 (4), 149 (3), 147 (9), 138 (13), 137 (100), 136 (30), 134 (4), 133 (4), 121 (10), 120 (3), 119 (4), 109 (3), 108 (4), 107 (4), 105 (8), 96 (4), 95 (8), 94 (6), 93 (16), 92 (6), 91 (25), 81 (12), 80 (6), 79 (22), 77 (10), 67 (18), 66 (3), 65 (4), 55 (16), 53 (5), 43 (3), 42 (4), 41 (27), 39 (9), 29 (5).

GC-MS (CI); m/z (%): 234 (18) [$\text{MH}^+ + 1$], 233 (100) [MH^+].

7.9.14 PET-oxidative Umsetzung der isomeren 4-(2-Propenyl)bicyclo[5.1.0]oct-2-en-1-yltrimethylsilylether **77a** und **77b** mit DCA als Sensibilisator

Insgesamt 277 mg (1.17 mmol) der beiden isomeren Trimethylsilylether **77a** und **77b** werden in unterschiedlichen Isomerenverhältnissen auf 9 Bestrahlungsröhrchen verteilt und mit jeweils 12 ml Acetonitril und 10 mg DCA versetzt. Die Lösung wird durch einstündiges Durchleiten von Argon im Ultraschallbad vom gelösten Sauerstoff befreit und unter gaschromatographischer Kontrolle bis zum vollständigen Umsatz bei einer Wellenlänge von 420 nm bestrahlt. Die gaschromatographische Kontrolle der jeweiligen Bestrahlungsröhrchen zeigte, dass unabhängig von der Zusammensetzung der eingesetzten Isomere (3*aR**,4*R**,6*aR**)-4-Allylhexahydro-2(1*H*)pentalenon (**102**) als Hauptprodukt gebildet wird. Die einzelnen Ansätze werden vereint. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wird das Rohprodukt an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester: 925:75) chromatographiert. Es lassen sich 78 mg (40%) (3*aR**,4*R**,6*aR**)-4-Allylhexahydro-2(1*H*)pentalenon (**102**) als farbloses Öl isolieren.

7.9.14.1 (3*aR**,4*R**,6*aR**)-4-Allylhexahydro-2(1*H*)pentalenon (**102**)

Summenformel: C₁₁H₁₆O

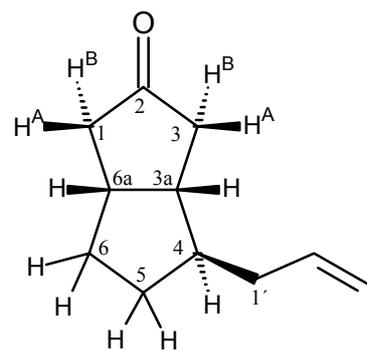
Mittlere Masse: 164.24

Exakte Masse (ber.): 164.1201

Exakte Masse (gef.): 164.1198 **Abweichung:** 1.6 ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3080, 2950, 2866, 1740, 1700, 1678, 1660, 1640, 1547, 1438, 1404, 1242, 1159, 994, 911.

NMR (¹H/¹H-COSY/¹³C/¹³C-DEPT/HMQC/HMBC/NOESY)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, Ref.: CHCl₃): δ = 1.255-1.395 (m, 2H, 5-H / 6-H), 1.651 (dddd, J = 7.0 / 7.3 / 7.5 / 7.6 / 7.7 Hz, 1H, 4-H), 1.910 (dddd, J = 4.0 / 6.8 / 7.0 / 12.3 Hz, 1H, 5-H), 1.968 (ddd, J = 2.1 / 5.6 / 19.1 Hz, 1H, 1-H^B), 1.97-2.06 (m, 2H, 1'-H / 6-H), 2.062 (ddd, J = 2.1 / 4.6 / 18.8 Hz, 1H, 3-H^B), 2.151 (dddd, J = 1.1 / 1.5 / 6.8 / 7.0 / 13.8 Hz, 1H, 1'-H), 2.252 (dddd, J = 4.8 / 7.6 / 9.2 / 9.2 Hz, 1H, 3a-H), 2.427 (ddd, J = 1.5 / 9.2 / 18.8 Hz, 1H, 3-H^A), 2.446 (ddd, J = 1.5 / 10.1 / 19.2 Hz, 1H, 1-H^A), 2.692 (m, 1H, 6a-H), 4.946 (dddd, J = 1.1 / 1.1 / 2.2 / 10.1 Hz, 1H, 3'-H), 4.986 (dddd, J = 1.5 / 1.5 / 2.2 / 17.1 Hz, 1H, 3'-H), 5.746 (dddd, J = 7.0 / 7.0 / 10.1 / 17.1 Hz, 1H, 2'-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, Ref.: CDCl₃): δ = 32.54 (C-6)*¹, 32.56 (C-5)*¹, 39.24 (C-1')*², 39.26 (C-6a)*², 43.88 (C-3), 44.86 (C-1), 45.56 (C-3a), 46.73 (C-4), 115.59 (C-3'), 137.35 (C-2'), 220.89 (C-2).

*: Signalzuordnungen sind wechselseitig vertauschbar

GC-MS (70 eV); m/z (%): 164 (<1) [M^+], 123 (7), 122 (58), 121 (3), 96 (6), 95 (94), 94 (13), 93 (28), 92 (4), 91 (11), 82 (7), 81 (100), 80 (84), 79 (63), 78 (11), 77 (26), 68 (8), 67 (45), 66 (11), 65 (9), 55 (21), 54 (14), 53 (35), 51 (5), 43 (5), 42 (11), 41 (98), 40 (8), 39 (55), 29 (7).

GC-MS (CI); m/z (%): 166 (12) [$MH^+ + 1$], 165 (100) [MH^+].

8 Literaturverzeichnis

- [1] B. Giese, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 771-782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *95*, 753.
- [2] B. Giese, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 555-567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *97*, 553.
- [3] B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon Press, Oxford, **1986**.
- [4] D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417-439.
- [5] a) D. P. Curran, M.-H. Chen, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2489-2490.
b) D. P. Curran, M.-H. Chen, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *111*, 6265-6276.
c) D. P. Curran, Ch. M. Seong, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2157-2174.
d) D. P. Curran, Ch. M. Seong, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2175-2190.
- [6] a) M. Newcomb, D. P. Curran, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 206-214.
b) D. P. Curran, E. Bosch, J. Kaplan, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1826-1831.
- [7] D. P. Curran, *Aldrichimica Acta* **2000**, *33*, 104-110.
- [8] B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon Press, Oxford, **1986**, Chap. 2.
- [9] a) A. L. J. Beckwith, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3073-3100.
b) A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3925-3941.
c) A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 373-376.
d) A. L. J. Beckwith, G. Phillipou, A. K. Serelis, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2811-2814.
- [10] A. L. J. Beckwith, R. Kazlauskas, M. R. Syner Lyons, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4718-4722.
- [11] a) D. P. Curran, D. M. Rakiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1448-1449.
b) D. P. Curran, D. M. Rakiewicz, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3943-3958.
- [12] a) U. Katscher, S. Petersson, *Physikalische Blätter* **2000**, *56*, 51-54.
b) J. H. Ardenkjær-Larsen, I. Laursen, I. Leunbach, G. Ehnholm, L.-G. Wistrand, J. S. Petersson, K. Golman, *J. Magn. Reson.* **1998**, *133*, 1-12.
- [13] T. Linker, M. Schmittel, *Radikale und Radikationen in der Organischen Synthese*, Wiley-VCH Weinheim **1998**, S. 5.
- [14] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1995**, Chap. 26.
- [15] P. A. Baguley, J. C. Walton, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3272-3283.

- [16] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1995**, Chap. 12.
- [17] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1995**, Chap. 13.
- [18] D. Avila, K. U. Ingold, J. Lusztyk, W. R. Dolbier, Jr., H.-Q. Pan, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12351-12356.
- [19] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, 2. Nachdr. der 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**, Kap. 5.
- [20] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734-736.
- [21] D.C. Spellmeyer, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 959-974.
- [22] T. V. (Babu) RajanBabu, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 139-145.
- [23] B. B. Snider, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 339-363.
- [24] P. Dowd, Z. Zhang, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2091-2115.
- [25] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1995**, Chap. 11.
- [26] G. Haufe, G. Mann, *Chemistry of Alicyclic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, Chap. 6.
- [27] J. G. Traynham, T. M. Couvillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3205-3211.
- [28] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 12.6.1.
- [29] a) V. Balzani (Ed.), *Electron transfer in chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2001**, Vol. 1-5.
b) J. Mattay (Hrsg.), *Top. Curr. Chem*, Springer, Berlin **1994-1996**, *169*, 177.
c) L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **1987**.
- [30] a) R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161-1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *105*, 1111.
b) R. A. Marcus, *N. J. Chem.* **1987**, *11*, 80-82.
c) R. A. Marcus, *Pure & Appl. Chem.* **1997**, *69*, 13-29.
- [31] D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834-839.
- [32] Autorengemeinschaft, (H. G. O. Becker Hrsg.), *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**, Kap. 12.1.

- [33] a) J. R. Miller, L. T. Calterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047-3049.
b) J. R. Miller, J. V. Beitz, R. K. Huddleston, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5057-5058.
c) J. R. Miller, *N. J. Chem.* **1987**, *11*, 83-89.
- [34] a) J. Mattay (Hrsg.), *Top. Curr. Chem.*, Springer, Berlin, **1990-1993**, *156*, *158*, *159*, *163*, *168*.
b) M. A. Fox M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, Part A-D.
c) J. Mattay, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 849-870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *99*, 825.
d) J. Mattay, *Synthesis* **1989**, 233-252.
- [35] G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, Weinheim, **1993**, Chap. 2.
- [36] A. Weller, *Z. Phys. Chem. (München)* **1982**, *133*, 93-98.
- [37] J. Mattay, M. Vondenhof, *Top. Curr. Chem.*, **1991**, *159*, 219-255.
- [38] G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, Weinheim **1993**, Chap. 1.
- [39] M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, Part A; Chap 1.1.
- [40] a) J. Mattay, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2393-2404.
b) J. Mattay, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2405-2417.
- [41] Autorengemeinschaft, (H. G. O. Becker Hrsg.), *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**, Kap. 4.2.
- [42] I. R. Gould, D. Ege, J. E. Moser, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4290-4301.
- [43] E. Meggers, S. Steckhan, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2317-2319;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1995**, *107*, 2337.
- [44] a) C. Siedschlag, H. Luftmann, C. Wolf, J. Mattay, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3587-3592.
b) E. Fasani, M. Freccero, M. Mella, A. Albin, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2219-2232.
- [45] a) W. Adam, J. Sendelbach, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5310-5315.
b) W. Adam, J. Sendelbach, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5316-5322.
- [46] T. Kirschberg, *Dissertation Universität Münster* **1995**.
- [47] T. Kirschberg, J. Mattay, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8885-8896.
- [48] S. Hintz, *Dissertation Universität Münster* **1997**.

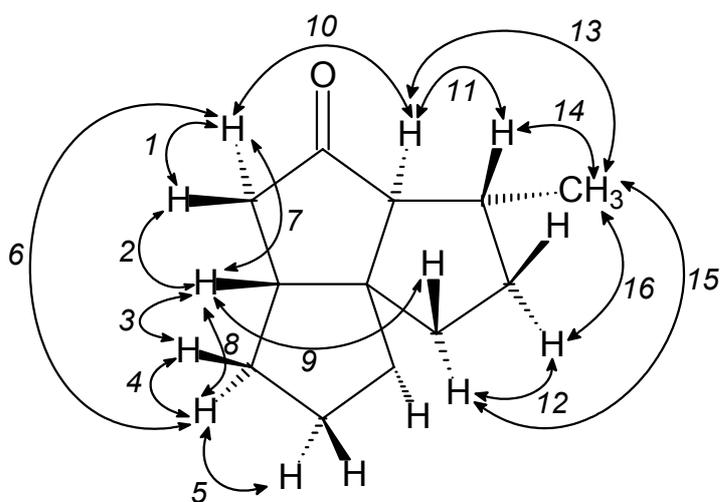
- [49] A. Heidbreder, *Dissertation Universität Münster* **1994**.
- [50] S. Hintz, R. Fröhlich, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7349-7352.
- [51] S. Hintz, J. Mattay, R. van Eldik, W.-F. Fu, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1583-1596.
- [52] S. Hintz, J. Mattay, *J. Inf. Rec. Mats.*, **1996**, *23*, 35-38.
- [53] L. Ackermann, A. Heidbreder, F. Wurche, F.-G. Klärner, J. Mattay, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1999**, 863-870
- [54] J. D. Ha, J. Lee, S. C. Blackstock, J. K. Cha, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8510-8514.
- [55] Y. Ito, S. Fujii, M. Nakatsuka, F. Kawamoto, T. Saegusa, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1988**, *6*, 327-333.
- [56] a) K. I. Booker-Milburn, D.F. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 2315-2321.
b) K. I. Booker-Milburn, D.F. Thompson, *Synlett* **1993**, 592-594.
c) K. I. Booker-Milburn, B. Cox, T. E. Mansley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2577-2578.
d) K. I. Booker-Milburn, *Synlett* **1992**, 809-810.
- [57] H. Rinderhagen, *Diplomarbeit Universität Kiel* **1997**.
- [58] Ch. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325-332.
- [59] B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *Organometallics*. **2000**, *19*, 844-848.
- [60] a) M. Mella, M. Fagnoni, M. Freccero, E. Fasani, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 381-89.
b) N. Alessandaro, A. Albini, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 937-942.
c) M. Freccero, A. Pratt, A. Albini, C. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 284-297.
- [61] M Asaoka, T. Ohkubo, H. Itahana, T. Koaka, H. Takei, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3115-3128.
- [62] R. D. Smith, H. E. Simmons, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1973**, *5*, 855-858.
- [63] O. Pepic, S. Vogt, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2729-2732.
- [64] E. C. Friedrich, J. M. Domek, R. Y. Pong, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4640-4642.
- [65] E. W. Garbisch, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2109-2120.
- [66] H. O. House, J. H. C. Lee, D. VanDerveer, J. E. Wissinger, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5285-5288.
- [67] T. Satoh, Y. Kawase, K. Yamakawa, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3962-3965.
- [68] V. Bhushan, S. Chandrasekaran, *Synth. Comm.* **1984**, *14(4)*, 339-345.

- [69] Y. D. Vankar, N. C. Chaudhuri, C. T. Rao, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 551-554.
- [70] J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165-185.
- [71] B. Fleming, H. Bolker, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 888-893.
- [72] H. Bolker, B. Fleming, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 2818-2821.
- [73] B. Bartels, R. Hunter, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6756-6765.
- [74] H. C. Brown, *Hydroboration*, W.A. Benjamin, New York **1962**, p. 250.
- [75] C. H. Heathcock, R. Ratcliffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1746-1757.
- [76] H.C. Brown, S.K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5249-5255.
- [77] H.C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1241-1246.
- [78] G. Zweifel, K. Nagase, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 190-195.
- [79] H.C. Brown, E.F. Knights, C. G. Scouten, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7765-7760.
- [80] L. Hadjarapoglou, I. Klein, D. Spitzner, A. de Meijere, *Synthesis* **1996**, 525-527.
- [81] M. C. Pirrung, N. J. G. Webster, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3602-3613.
- [82] G. A. Kraus, K. Landgrebe, *Synthesis* **1984**, 885.
- [83] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam **1971**, p. 159.
- [84] M. Chini.; P. Crotti; L. Flippin; C. Gardelli; F. Macchia, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1713-1718.
- [85] F. Alber; G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4093-4096.
- [86] J. Hartmann; M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 453-466.
- [87] K. Nützel in Eugen Müller (Hrsg.) *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) vierte Auflage Band XIII/2a*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1973**, S. 297-300.
- [88] U. Schöllkopf in Eugen Müller (Hrsg.) *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) vierte Auflage Band XIII/1*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1970**, S. 177.
- [89] A. Maercker, L. *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1002-1019.
- [90] R.W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, Teubner, Stuttgart **1991**, Kap. 2.1.1.
- [91] P. v. Ragué Schleyer, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester **1998**, Volume 2: E-L, p. 1015-1024.
- [92] H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1380-1414.

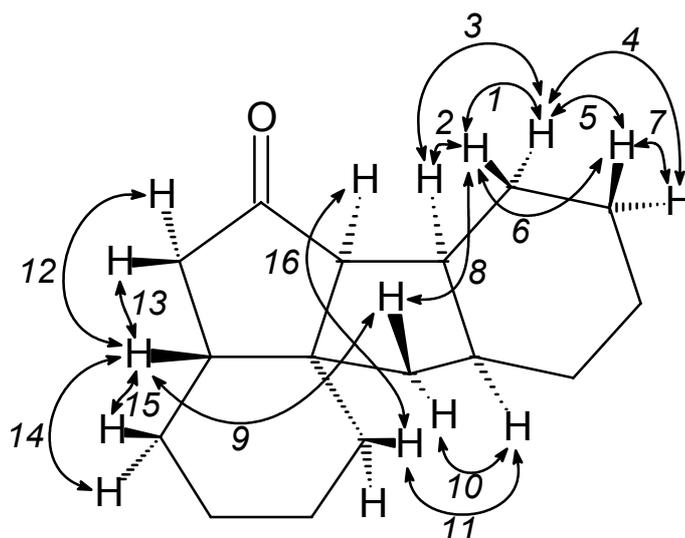
- [93] H. Zuilhof, J. P. Dinnocenzo, A. Ch. Reddy, S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15774-15784.
- [94] Alternativ wird der Basissatz 6-31G* als 6-31G(d) und der Basissatz 6-311G** als 6-31G(d,p) bezeichnet
- [95] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie Band 2: Die chemische Bindung*, Zweite, ergänzte und aktualisierte Auflage, VCH, Weinheim **1994**, Kap. 6.6.
- [96] J. Hartung, R. Stowasser, D. Vitt, G. Bringmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3056-3059.
- [97] P. v. Ragué Schleyer, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester **1998**, *Volume 2: E-L*, p. 1217-1225.
- [98] M. Klessinger, E.-U. Würthwein, R. Berger, M. Böckmann, *Skript zum Praktikum : "Grundlagen und Anwendungen quantenchemischer und molekülmechanischer Methoden"*, Westf. Wilhelms-Universität Münster **1996**.
- [99] P. W. Atkins, *Quanten*, VCH, Weinheim **1994**, S.183.
- [100] R.W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, Teubner , Stuttgart **1991**, Kap. 3.1.3.2.
- [101] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie Band 2: Die chemische Bindung*, Zweite, ergänzte und aktualisierte Auflage, VCH, Weinheim **1994**, Kap. 10.7.
- [102] H.D. Roth, M. L. M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7958-7960.
- [103] H.D. Roth, M. L. M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7210-7217.
- [104] H.D. Roth, M. L. M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6805-6808.
- [105] H.D. Roth, M. L. M. Schilling, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1027-1035.
- [106] H.D. Roth, T. Herbertz, P. S. Lakkaraju, G. Sluggett, N. J. Turro, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11350-11354.
- [107] K. K. Jespersen, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8388-8394.
- [108] T. Herbertz, H.D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11904-11911.
- [109] P. CH. Wong, D. R. Arnold, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *23*, 2101-2104.
- [110] Ch. E. Hudson, C. S. Giam, D. J. McAdoo, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2017-2019.
- [111] S.B. Karki, J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I.R. Gould, T.A. Zona, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 431-432.
- [112] J. P. Dinnocenzo, D. R. Liebermann, T. R. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 336-367.

- [113] J. P. Dinnocenzo, W. P. Todd, T. R. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2462-2464.
- [114] J. P. Dinnocenzo, T. R. Simpson, H. Zuilhof, W. P. Todd, T. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 987-993.
- [115] J. P. Dinnocenzo, H. Zuilhof, D.R. Liebermann, T. R. Simpson, M. W. McKechney, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 994-1004.
- [116] H.D. Roth in Vincenzo Balzani (Ed.), *Electron Transfer in Chemistry Volume 2: Organic, Organometallic and Inorganic Molecules*, Wiley VCH Weinheim **2001**, p. 55-132.
- [117] F.A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie: ein weiterführendes Lehrbuch*, VCH, Weinheim **1995**, S. 194.
- [118] H.Rinderhagen, J.Grota, J.Mattay, *J. Inf. Rec. Mats.* **2000**, 229-233.
- [119] L. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim **1996**, p. 72.
- [120] R. Rigaudy, S.P. Klesney, *Nomenclature of Organic Chemistry*, Pergamon Press Oxford **1979**, Section E: Stereochemistry.
- [121] K. I. Booker-Milburn, R. F. Dainty, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5097-5100.
- [122] M. Karplus, *J. Chem Phys.* **1959**, *30*, 11-15.
- [123] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870-2871.
- [124] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Weinheim **1992**, Kap. 2.2.
- [125] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopischen Methoden in der organischen Chemie 4. überarbeitete Auflage*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1991**, S. 105.
- [126] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Weinheim **1992**, Kap. 4.1.2.
- [127] D. Neuhaus, M. P. Williamson, *The nuclear Overhauser effect in structural and conformational analysis*, VCH, Weinheim **1989**.
- [128] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- [129] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Weinheim **1992**, S. 355-364.
- [130] H. Kessler, M. Gehrke, Ch. Griesinger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 507-554.
- [131] D. Neuhaus, M. P. Williamson, *The nuclear Overhauser effect in structural and conformational analysis*, VCH, Weinheim **1989**, Chap. 6.

- [132] L. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim **1996**, Ch. 2.2.3..
- [133] S. Handa, G. Pattenden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 843-845.
- [134] S. Handa, P. S. Nair, G. Pattenden, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 2629-2643.
- [135] C.-K. Sha, T.-S.-. Jean, Wang, D.-Ch., *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3745-3748.
- [136] D. P. Curran, S. C. Kuo, *Tetrahedron* **1987**, 43, 5653-5661.
- [137] H. Rinderhagen, J. Mattay, *J. Inf. Rec. Mats.* **1998**, 261-264.
- [138] J. C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1641-1646.
- [139] K. Rühlmann, *Synthesis* **1971**, 236-253.
- [140] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthese im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1991**, S. 268.
- [141] B.C. Gilbert, R. O. C. Normann, G. Placucci, R.C. Sealy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 885-891.
- [142] A. Li, A. B. Shtarev, B. E. Smart, Z.-Y. Yang, J. Luszyk, K. U. Ingold, A. Bravo, W. R. Dolbier, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5993-5999.
- [143] Als $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ Korrelationsexperimente wurden sowohl das HSQC (Kiel) als auch das HMQC (Bielefeld) genutzt. Die HSQC-Spektren wurden grundsätzlich phasensensitiv aufgenommen (TPPI) und prozessiert. Die HMQC-Spektren wurden grundsätzlich im Magnitudenmodus also nicht phasensensitiv prozessiert, lassen also im Gegensatz zu den phasensensitiven HSQC-Spektren keine Multiplettanalyse des Korrelationssignal zu.



Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}	r_{MIN}	r_{MAX}	Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}	r_{MIN}	r_{MAX}
1	$\cong 1.79$	1.79	1.79	1.80	9	2.70	2.58	2.24	2.68
2	2.25	2.37	2.30	2.39	10	2.99	3.82	3.45	3.91
3	2.35	2.32	2.24	2.42	11	2.69	2.97	2.74	3.08
4	1.84	1.76	1.76	1.77	12	2.25	2.42	2.35	2.44
5	2.39	2.37	2.34	2.45	13	2.15			
6	2.47	2.44	2.31	2.64	14	2.10			
7	2.42	2.76	2.74	3.05	15	2.65			
8	2.84	2.97	2.69	3.07	16	2.25			



Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}	r_{MIN}	r_{MAX}	Nr.	r_{NOE}	r_{Bolz}	r_{MIN}	r_{MAX}
1	1.73	1.73	1.74	1.72	9	2.40	2.50	2.90	2.21
2	3.12	2.76	3.05	2.55	10	2.47	2.23	2.33	2.19
3	2.32	2.24	2.40	2.18	11	2.93	3.60	4.36	2.86
4	2.43	2.33	2.45	2.22	12	2.65	3.04	3.05	3.03
5	2.61	2.82	3.05	2.49	13	2.30	2.34	2.36	2.32
6	2.41	2.35	2.52	2.29	14	2.56	2.53	2.99	2.47
7	1.83	1.74	1.77	1.72	15	2.44	2.30	2.33	2.23
8	2.55	4.20	5.35	2.74	16	2.73	2.55	2.57	2.45

Lebenslauf

Name: Heiko Rinderhagen
Geburtsdatum: 8. Dezember 1970
Geburtsort: Celle
Eltern: Gerhard Rinderhagen
Irmgard Rinderhagen geb. Thiele
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1977-1981: Grundschule Westercelle
1981-1983: Orientierungsstufe Westercelle
1983-1990: Herrmann-Billing-Gymnasium Celle
8. Mai 1990: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

1990-1991: Fernmeldebetriebsgast bei der Marine

Hochschulausbildung:

10/1991-7/1997 Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
15. April 1994 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
24. Juli 1997 Diplom
08/1997-10/1998 Anfertigung der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. J. Mattay am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
11/1998-06/2002 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

Tätigkeiten:

10/1994-12/1994 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Agrarökonomie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
10/1994-03/1995 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
08/1995 Praktikum bei der Agfa AG in Leverkusen
04/1997-07/1997 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
08/1997-10/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
11/1998-dto Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Fakultät Chemie der Universität Bielefeld.

Meine akademischen Lehrer waren:

Alsen-Hinrichs, Doden, Dreizler, Friedrichsen, Guanieri, Hadenfeldt, Homburg, Jaquet, Kruse, Kuck, Lagaly, Lüning, Mäder, Mattay, Müller-Buschbaum, Popkirow, Preetz, Schaller, Schiemenz, Schindler, Stahl, Stamm, Sutter, Temps, Teske, Tochtermann, Vowinkel, Wassermann, Wolf.