

**Einfach und mehrfach Vierring-anellierte Arene und  
ihre Chrom-Komplexe**

**Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades**

**Doktor der Naturwissenschaften**

**Dr. rer. nat.**

**genehmigte Dissertation von**

Dipl.-Chem. Stefan Schmitz

geboren am 17.11.1983 in Rendsburg

**2016**

Referent: Prof. Dr. H. Butenschön  
Korreferent: Prof. Dr. A. Kirschning  
Tag der Promotion: 04. März 2016

*Success is not final, failure not fatal:*

*It is the courage that counts.*

– Winston S. Churchill

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Mai 2012 bis November 2015 am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön danke ich für das anspruchsvolle Thema, die freundliche Unterstützung sowie die vielen wertvollen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. Andreas Kirschning danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Des Weiteren danke ich den ehemaligen und jetzigen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit. Mein Dank gilt Dr. Georg Werner, Dr. Monika Böning, Dr. Nico Krauß und Dr. Irina Werner, M. Sc. David Schmiel – auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit – M. Sc. Sandra Lauren Heinisch, M. Sc. Sinem Taşdelen, M. Sc. Thea Schubach, Dipl.-Chem. Wojciech Dziechciejewski, M. Sc. Oliver Sowada und M. Sc. Regina Weber.

Den Mitgliedern der spektroskopischen Abteilung danke ich für die stets freundliche und kompetente Zusammenarbeit. Der Dank geht an Dr. Jörg Fohrer, Monika Rettstadt und Dagmar Körtje.

Meiner Familie danke ich für die stete Unterstützung, ganz besonders jedoch bedanke ich mich bei Anna, meiner wunderbaren Frau, die mir jederzeit ihr nicht-chemisches Ohr lieh und mit Geduld, Verständnis und Liebe deutlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

# Kurzfassung

## Einfach und mehrfach Vierring-anellierte Arene und ihre Chrom-Komplexe

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese von [6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion]tricarbonylchrom(0) (**81**) und die Versuche zur Darstellung von 3,6-Dimethoxybenzo[1,2:4,5]dicyclobutentetraon (**87**) untersucht.

In einigen Fällen zeigen Tricarbonylchromkomplexe eine interessante Strukturanomalie: Aufgrund einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Ketofunktionen des anellierten Rings und der Tricarbonylchrom-Gruppe wird ein Abknicken der Carbonyl-Kohlenstoffatome zur Chrom-Gruppe beobachtet. Da eine direkte Komplexierung von Benzocyclobutendionen nicht möglich ist, muss eine alternative Route beschrrieben werden: Eine Schützung beider Ketogruppen als acyclische Acetale ergab 1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten (**100**), welches mittels ( $\eta^6$ -Naphthalin)tricarbonylchrom(0) (KÜNDIG-Reagens) in mäßigen Ausbeuten komplexiert werden konnte. Nachfolgende Hydrolyse mit Ameisensäure führte schließlich zu [(6-Trifluormethyl)benzocyclobutendion]tricarbonylchrom(0) (**81**). Zur weiteren Untersuchung der vorausgesagten Strukturanomalie konnten bisher keine Kristalle gezüchtet werden.

Basierend auf den etablierten Reaktionen, die die Synthese substituierter Benzocyclobutendione erlaubten, rückt die Darstellung zweifach-anellierter Arene wie etwa 2,7-Dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-4,5,9,10-tetraon (**87**) in den Vordergrund.

Nach zweimaliger [2+2]-Cycloaddition an aus 2,5-Dibrom-1,4-dimethoxybenzen (**84**) erhaltene Arin-Intermediate und anschließender Deacetalisierung mit Salzsäure konnten die Diketone 2,7-Dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-4,10-dion (*syn*-**86**) und 2,7-Dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-5,10-dion (*anti*-**86**) erhalten werden, die erstmals von ABDELAHMID *et al.* dargestellt worden waren. Nachfolgende Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid ergab 5,5,9,9-Tetrabrom-2,7-dimethoxy-tricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-4,10-dion (*syn*-**126**) sowie 4,4,9,9-Tetra-brom-2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-5,10-dion (*anti*-**126**). Hydrolyse-Versuche unter verschiedensten Bedingungen lieferten jedoch nur das Startmaterial oder unidentifizierbare Reste zurück. Obwohl eine direkte Oxidation der Dione **86** vielversprechend ist, konnte bisher nur 4,4-Dihydroxy-2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-5,10-dion (**156**) durch Oxidation mittels Selendioxid erhalten werden.

Chrom • Chromkomplexe • Benzocyclobutene • Polycyclen • Regioselektivität • Acetale • Oxidationen

## Abstract

### Single and multiple four-membered ring annellated arenes and their chromium complexes

This thesis describes the synthesis of [6-(trifluoromethyl)benzocyclobutenedione]-tricarbonylchromium(0) (**81**) and the attempts of preparing 3,6-dimethoxybenzo-[1,2:4,5]dicyclobutenetetraone (**87**).

In several cases the tricarbonylchromium group causes an interesting structure anomaly: Due to an electrostatic interaction between the carbonyl groups of the annulated ring and the tricarbonylchromium group, a bending of the keto-carbon atoms towards the tricarbonylchromium group can be observed. Because it is not possible to prepare tricarbonylchromium complexes of benzocyclobutenediones via direct complexation, a different pathway had to be used: A protection of the two carbonyl moieties as acyclic acetals gave 1,1,2,2-tetramethoxy-6-(trifluoromethyl)benzocyclobutene (**100**), which could undergo a complexation with ( $\eta^6$ -naphthalene)tricarbonylchromium(0) (KÜNDIG reagent) in moderate yields. Subsequent hydrolysis with formic acid led to the desired [(6-trifluoromethyl)-benzocyclobutenedione]tricarbonylchromium(0) (**81**). Crystallization for further investigation of the predicted structural anomaly failed so far.

Based upon the set of reactions, which allowed the synthesis of substituted benzocyclobutenediones, the synthesis of compounds with two annellated four-membered rings, such as 2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-triene-4,5,9,10-tetraone (**87**), get into focus.

After two [2+2]-cycloadditions to aryne intermediates obtained from 2,5-dibromo-1,4-dimethoxybenzene (**84**) and a deacetalization with hydrochloric acid the diketones 2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-triene-4,10-dione (*syn*-**86**) and 2,7-dimethoxytri-cyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-triene-5,10-dione (*anti*-**86**), which had first been prepared by ABDELHAMID *et al.*, could be obtained. A subsequent bromination with *N*-bromosuccinimide gave 5,5,9,9-tetrabromo-2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-triene-4,10-dione (*syn*-**126**) and 4,4,9,9-tetrabromo-2,7-dimethoxy-tricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-triene-5,10-dione (*anti*-**126**). Several conditions for the hydrolysis towards the tetraketone **87** were tested, but yielded only starting material or unidentifiable mixtures. Although a direct oxidation of the diketones **86** seems promising, so far only 4,4-dihydroxy-2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-triene-5,10-dione (**156**) could be obtained via oxidation with seleniumdioxide.

Chromium • Chromium complexes • Benzocyclobutenes Polycycles • Regioselectivity • Acetals • Oxidations

## Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Äq.	Äquivalent
b	broad (breit, NMR, IR)
bar	Bar
BCB	Benzocyclobuten
ber.	berechnet
Bu <sub>2</sub> O	Dibutylether
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
cm	Zentimeter
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl
d	Dublett (NMR)
d	Tage
DABCO	1,3-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBP	Benzoylperoxid
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
desakt.	desaktiviert
DIPA	Diisopropylamin
DMP	DESS-MARTIN-Periodinan
DMPU	Dimethylpropylenharnstoff
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Ethylacetat
EI	Electron Ionization
ESI	Electron Spray Ionization (Elektronenspray-Ionisation)
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde
halbkonz.	halbkonzentriert

HRMS	High Resolution Mass Spectrometry (Hochauflösende Massenspektrometrie)
IBA	2-Iodosobenzoessäure
IBX	2-Iodoxybenzoessäure
IR	Infrared (Infrarot)
KOH	Kaliumhydroxid
konz.	konzentriert
KOtBu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
KSA	Ketensilylacetal
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LiTMP	Lithiumtetramethylpiperidid
m	mittel (IR)
M	Molarität
m	Multipllett (NMR)
mbar	Millibar
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
mind.	mindestens
mm	Millimeter
mmol	Millimol
mol	Mol
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
PE	Petrolether
ppm	parts per million (Teile pro Million)
PTSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
py	Pyridin
q	Quartett (NMR)
s	Singulett (NMR)
s	strong (stark, IR)
SC	Säulenchromatographie



Sdp.	Siedepunkt
SiO <sub>2</sub>	Siliciumdioxid / Kieselgel
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett (NMR)
TBME	<i>tert</i> -Butyldimethylether
TBSCI	<i>tert</i> -Butyldimethylsilylchlorid
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroxyperoxid
THF	Tetrahydrofuran
TMP	Tetramethylpiperidin
TMSCI	Trimethylsilylchlorid
verd.	verdünnt
W	Watt
w	weak (schwach, IR)
δ	chemische Verschiebung (NMR)
μW	Mikrowellen-Strahlung

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Hauptteil</b>	<b>14</b>
2.1	Versuche zur Darstellung von [(6-Trifluormethyl)benzo- cyclobutendion]tricarbonylchrom(0) ( <b>81</b> )	14
2.1.1	Darstellung eines komplexierungsfähigen Ligandensystems	14
2.1.2	Komplexierungsversuche	19
2.1.3	Hydrolyse-Versuche des Komplexes <b>110</b>	24
2.1.4	Versuche zur Kristallisation von <b>81</b>	26
2.2	Zweifach Vierring-anellierte Dimethoxyarene	30
2.2.1	Aufbau höherer Acene	30
2.2.2	Vorangegangene Synthesen	33
2.2.3	Versuche zur Hydrolyse des Tetrabromides <b>126</b>	34
2.2.4	Oxidationsreaktionen	38
2.3	Bidirektionale Synthesen an weiteren Arenen	47
2.3.1	Darstellung geeigneter Arene	47
2.3.2	[2+2]-Cycloadditionen mit 1,1-Dimethoxyethen ( <b>30</b> )	49
2.4	Geeignete Alkene für Cycloadditionen	55
2.4.1	Synthesen von Alkenen und Ketensilylacetalen	55
2.4.2	Verwendung der Alkene in der Synthese von Benzocyclo- butenen	57
2.4.3	Cycloadditionen mit weiteren Alkenen	60
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>63</b>
3.1	(Benzocyclobuten)tricarbonylchrom-Komplexe	63

3.2	Synthesen an Dimethoxybenzodicyclobutenen	65
3.3	Bidirektionale Synthesen an Bis(trifluormethyl)benzen und weitere Reaktionen	70
3.4	Weitere Reaktionen	72
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>76</b>
4.1	Allgemeines	76
4.2	Synthese von Komplexierungsreagenzien	78
4.2.1	Tricarbonyl-( $\eta^6$ -Naphthalin)chrom(0) ( <b>111</b> ) <sup>[111]</sup>	78
4.2.2	Triamintricarbonylchrom(0) <sup>[45]</sup>	78
4.3	Synthese von Alkenen für [2+2]-Cycloadditionen	79
4.3.1	1,1-Dimethoxyethen ( <b>30</b> ) <sup>[99]</sup>	79
4.3.2	1-( <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy)-1-methoxyethen ( <b>196</b> )	80
4.3.3	1-( <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)-1,2,2-trimethoxyethen ( <b>198</b> ) <sup>[101]</sup>	81
4.3.4	1,2,2-Triethoxy-1-trimethylsiloxyethylen ( <b>200</b> ) <sup>[67]</sup>	81
4.3.5	Tetraethoxyethen ( <b>203</b> )	82
4.4	Synthese von [6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion]-tricarbonylchrom(0) ( <b>81</b> )	83
4.4.1	1,1-Dimethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten ( <b>31c</b> ) <sup>[14]</sup>	83
4.4.2	6-(Trifluormethyl)benzocyclobutenon ( <b>32c</b> ) <sup>[14]</sup>	84
4.4.3	2,2-Dibrom-6-(trifluormethyl)benzocyclobutenon ( <b>91</b> ) <sup>[14]</sup>	85
4.4.4	6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion ( <b>93</b> ) <sup>[14]</sup>	85
4.4.5	1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten ( <b>100</b> )	86
4.4.6	Tricarbonyl-[1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten]chrom(0) ( <b>110</b> )	90
4.4.7	6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion-tricarbonylchrom(0) ( <b>81</b> )	92
4.4.8	1,1,2,2-Tetrachlor-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten ( <b>220</b> ) <sup>[14]</sup>	94

4.5	Bidirektionale Synthesen ausgehend von 1,4-Dimethoxybenzen	94
4.5.1	1,4-Dibrom-2,5-dimethoxybenzen ( <b>84</b> ) <sup>[116]</sup>	94
4.5.2	2,4,4,7,10,10-Hexamethoxytricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien ( <i>syn</i> - <b>85</b> ) und 2,5,5,7,10,10-Hexamethoxytricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien ( <i>anti</i> - <b>85</b> ) <sup>[36]</sup>	95
4.5.3	2,7-Dimethoxytricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien-4,10-dion ( <i>syn</i> - <b>86</b> ) und 2,7-Dimethoxytricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien-5,10-dion ( <i>anti</i> - <b>86</b> ) <sup>[36]</sup>	97
4.5.4	5,5,9,9-Tetrabrom-2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien-4,10-dion ( <i>syn</i> - <b>126</b> ) und 4,4,9,9-Tetrabrom-2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien-5,10-dion ( <i>anti</i> - <b>126</b> )	98
4.5.5	2,7-Dimethoxytricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien-4,5,9,10-tetraon ( <b>87</b> )	99
4.5.6	2,4,7,10-Tetramethoxy-4,10-bis( <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)tricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien ( <i>syn</i> - <b>212</b> ) und 2,5,7,10-Tetramethoxy-5,10-bis( <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)tricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien ( <i>syn</i> - <b>212</b> )	110
4.5.7	2,4,5,5,7,9,9,10-Octamethoxy-4,10-bis( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)-benzodicyclobuten ( <i>syn</i> - <b>207</b> ) und 2,4,4,5,7,9,9,10-Octamethoxy-5,10-bis( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)-benzodicyclobuten ( <i>anti</i> - <b>207</b> )	111
4.5.8	4,4,5,5,9,9,10,10-Octachlor-2,7-dimethoxytricyclo-[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien ( <b>218</b> )	113
4.5.9	2,7-Dimethoxytricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien-4,10-diol ( <i>syn</i> - <b>224</b> ) und 2,7-Dimethoxytricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien-5,10-diol ( <i>anti</i> - <b>224</b> ) <sup>[103]</sup>	113
4.6	Synthesen mit 4-Trifluormethylanisol als Grundstruktur	115
4.6.1	4-Trifluormethylanisol ( <b>169</b> ) <sup>[87]</sup>	115

4.6.2	2-Brom-4-trifluormethylanisol ( <b>170</b> ) <sup>[87]</sup>	115
4.6.3	3-Methoxy-(6-trifluormethyl)benzocyclobuten-1-ol ( <b>227</b> ) und 3-Methoxy-(6-trifluormethyl)benzocyclobuten-2-ol ( <b>226</b> ) <sup>[103]</sup>	116
4.7	Synthesen mit 1,4-Bis(trifluormethyl)benzen als Grundgerüst	118
4.7.1	2,5-Dibrom-1,4-bis(trifluormethyl)benzen ( <b>172</b> ) <sup>[88]</sup>	118
4.7.2	4,4,10,10-Tetramethoxy-2,7-bis(trifluormethyl)tricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]- deca-1,3(6),7-trien ( <i>syn</i> - <b>173</b> ) und 5,5,10,10-Tetramethoxy-2,7- bis(trifluormethyl)tricyclo[6.2.0.0 <sup>3,6</sup> ]deca-1,3(6),7-trien ( <i>anti</i> - <b>173</b> )	119
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>122</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>129</b>

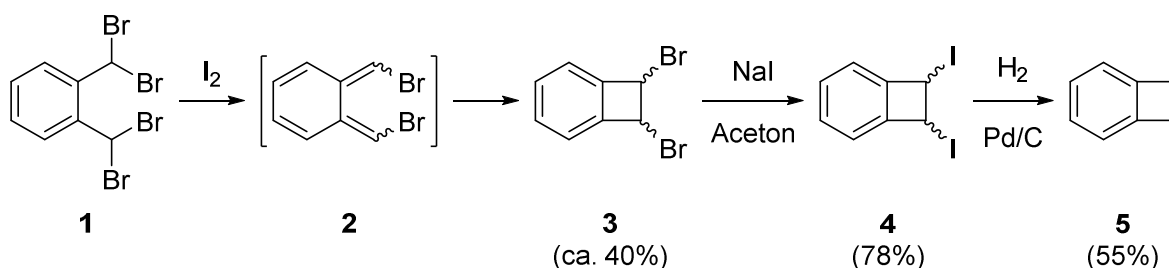
## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Veränderung der Reaktivität von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen. <sup>[22]</sup>	5
Abb. 2:	Planare Chiralität am Beispiel von ( $\eta^6$ -2-Methoxybenzaldehyd)tricarbonylchrom(0).	6
Abb. 3:	Potentielle Energieoberfläche der Wanderung des Cr(CO) <sub>3</sub> -Fragments in KÜNDIG-Reagens. <sup>[44]</sup>	21
Abb. 4:	Vergleich zwischen Mikrowellen-Bestrahlung (links) und konventionellen Heizmethoden (rechts). <sup>[48]</sup>	23
Abb. 5:	Die Kristallstrukturanalysen von <b>67</b> (rechts) <sup>[32]</sup> und <b>72</b> (links) <sup>[14]</sup> zeigen eine deutliche Abwinkelung des Vierrings von ca. 8°.	28
Abb. 6:	Berechnetes Modell von <b>81</b> von der Seite gesehen (links) und von oben gesehen (rechts).	28
Abb. 7:	Proben unter UV-Licht (366 nm), in DCM gelöste, fluoreszierende Verbindung (links) und reines DCM (rechts).	36
Abb. 8:	Vergleich der elektrostatischen Potentiale von <b>186</b> und <b>187</b> .	53
Abb. 9:	Vergleich der elektrostatischen Potentiale von <b>188</b> und <b>189</b> .	53
Abb. 10:	Vergleich der elektrostatischen Potentiale im zwitterionischen Übergangszustand.	54

# 1 Einleitung

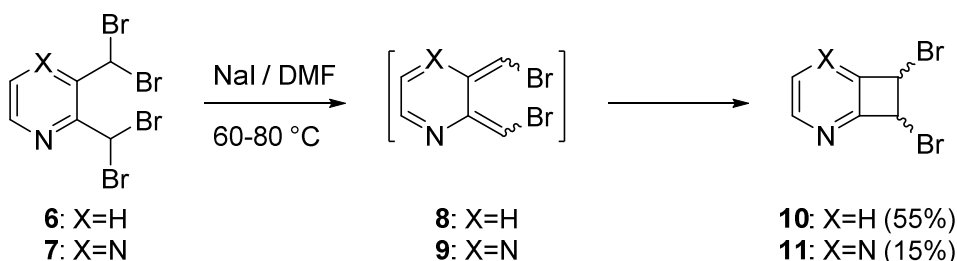
Cyclobutarene, oder auch Benzocyclobutene genannt, stellen eine besondere Stoffklasse dar, denn sie verfügen über die thermodynamische Stabilität der Arene und die kinetische Reaktivität der gespannten Cyclobutene.<sup>[1]</sup>

Benzocyclobuten (**5**) wurde ursprünglich von FINKELSTEIN beschrieben.<sup>[2]</sup> CAVA und NAPIER griffen diese Entdeckung Jahre später auf und stellten aus 1,2-Bis(dibrommethyl)benzen (**1**) durch eine vinyloge Dibrom-Eliminierung<sup>[3]</sup> 1,2-Dibrombenzocyclobuten (**3**) dar, welches in einer FINKELSTEIN-Reaktion in das Diiodid **4** überführt wurde. Anschließende Reduktion mit Wasserstoff in Anwesenheit von Palladium auf Aktivkohle führte schließlich zum gewünschten Benzocyclobuten (**5**).<sup>[2-4]</sup>

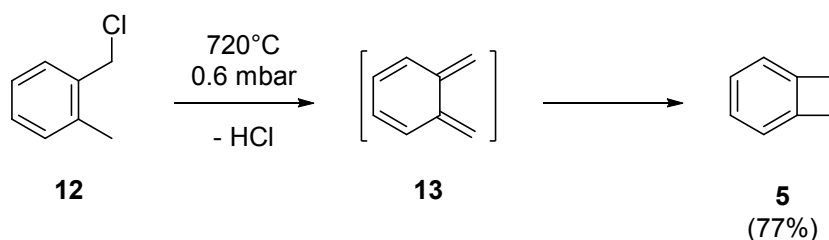


Das *o*-Chinodimethan-Derivat **2** konnte von CAVA *et al.* durch Abfangexperimente mit verschiedenen Dienophilen bestätigt werden.<sup>[5]</sup>

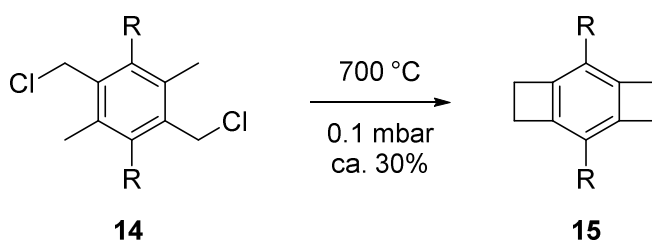
Diese 1,4-Dehalogenierung ist auch an Heteroarenen durchführbar, wie SHEPHARD an den Pyridin- und Pyrazin-Derivaten **6** und **7** zeigen konnte.<sup>[6]</sup>



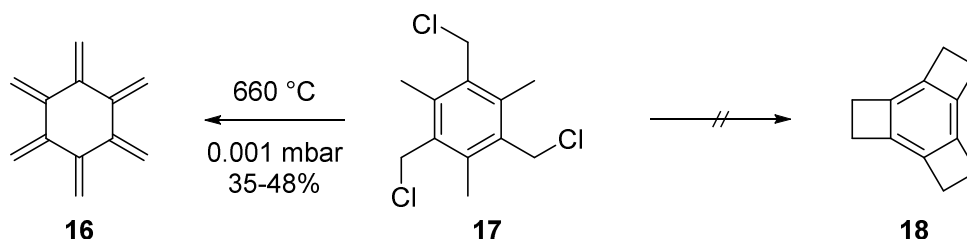
Eine direktere Route wurde von MACCOLL beschrieben, der die Flash Vacuum Pyrolyse (FVP) nutzte. So konnte aus  $\alpha$ -Chlor-*o*-xylol (**12**) Benzocyclobuten (**5**) gewonnen werden.<sup>[7]</sup>



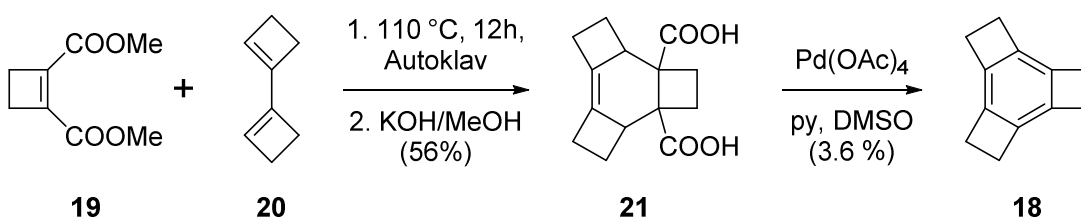
Mit der Methode der FVP lassen sich diverse Cyclobutarene darstellen. Auch Systeme mit zwei anellierten Vierringen wie **15** lassen sich auf diese Weise erzeugen, wie BOEKELHEIDE *et al.* zeigten.<sup>[8]</sup> Tricyclobutabenzen (**18**) konnte allerdings nicht mittels FVP erzeugt werden, da sich stattdessen 1,2,3,4,5,6-Hexamethylencyclohexan (**16**, [6]-Radialen) bildete.<sup>[9]</sup>



a: R=H; b: R=CH<sub>3</sub>; c: R=Br

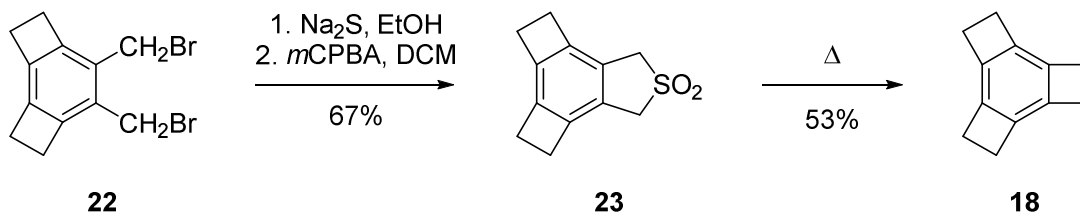


Cycloadditionen stellen weitere effiziente Methoden zur Synthese von Cyclobutarenen dar. So ist die DIELS-ALDER-Reaktion geeignet, aus 1,1'-Bicyclobutenyl (**20**) und Dimethylcyclobuten-1,2-dicarboxylat (**19**) das tetracyclische System **21** zu erzeugen, welches durch Bisdecarboxylierung und Oxidation schließlich das Tricyclobutabenzen (**18**) lieferte.<sup>[10]</sup>

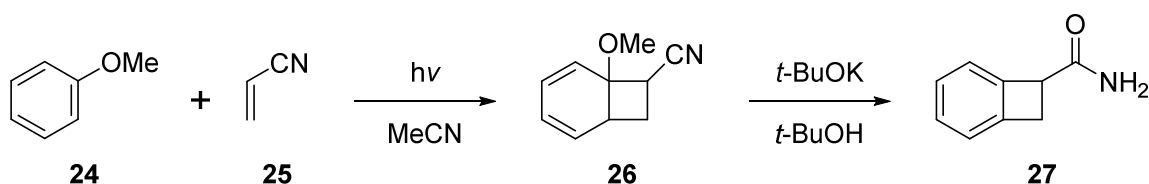




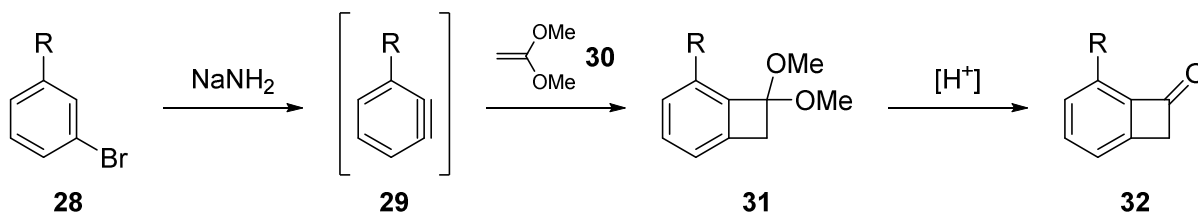
DOECKE *et al.* konnten wenige Jahre später die Synthese von **18** optimieren, indem 5,6-Bis(brommethyl)dicyclobuta[1,2:3,4]benzen (**22**) mit Natriumsulfid umgesetzt und in das Sulfon **23** überführt wurde. Pyrolyse führte daraufhin zu **18** in Ausbeuten von bis zu 53 %.<sup>[11]</sup>



Die photochemische [2+2]-Cycloaddition konnte genutzt werden, um Anisol (**24**) mit Acrylnitril (**25**) in das Benzocyclobuten-Derivat **26** zu überführen, welches dann in einer Eliminierungsreaktion zu **27** umgesetzt wurde.<sup>[12]</sup>



Funktionalisierte Cyclobutarene können auch durch thermische [2+2]-Cycloadditionen erzeugt werden, indem in einer Eliminierungsreaktion mit Natriumamid ein Arin **29** *in situ* generiert wird, das in Anwesenheit eines Alkens, wie z. B. 1,1-Dimethoxyethen (**30**), abgefangen wird und das Benzocyclobuten-Derivat **31** bildet. In einer darauffolgenden sauren Hydrolyse lässt sich Benzocyclobutenon **32** leicht darstellen.<sup>[13, 14]</sup>

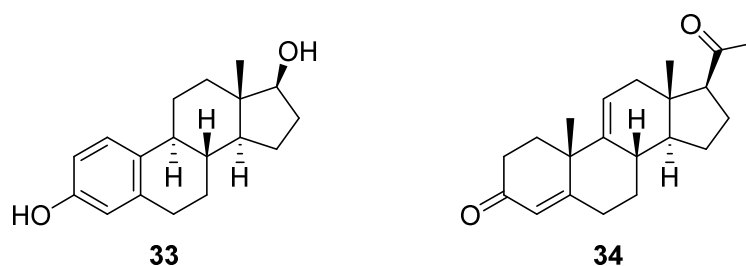


a: R = H; b: R = OMe; c: R = CF<sub>3</sub>

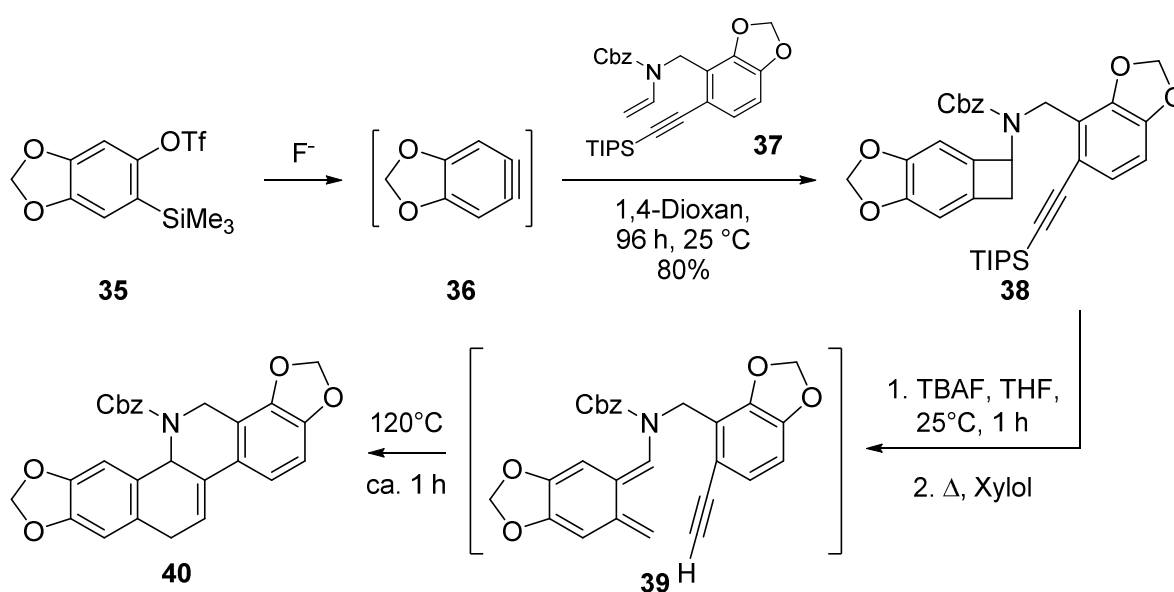
*o*-Chinodimethane, die durch pericyclische Ringöffnungsreaktionen aus Cyclobutarenen entstehen, eignen sich als *s-cis*-Diene hervorragend für DIELS-

ALDER-Reaktionen. Aufgrund der Einschränkung von Freiheitsgraden im Übergangszustand verlaufen intramolekulare Cycloadditionen häufig stereoselektiver als derartige intermolekulare Reaktionen,<sup>[15]</sup> weshalb sie für den Aufbau von polycyclischen Systemen genutzt werden können.<sup>[16]</sup>

KAMETANI *et al.* konnten *o*-Chinodimethane in der Naturstoffsynthese erfolgreich einsetzen, beispielsweise um die Steroide Estradiol (**33**)<sup>[17]</sup> und  $\Delta^9$ -Progesteron (**34**)<sup>[18]</sup> zu synthetisieren.

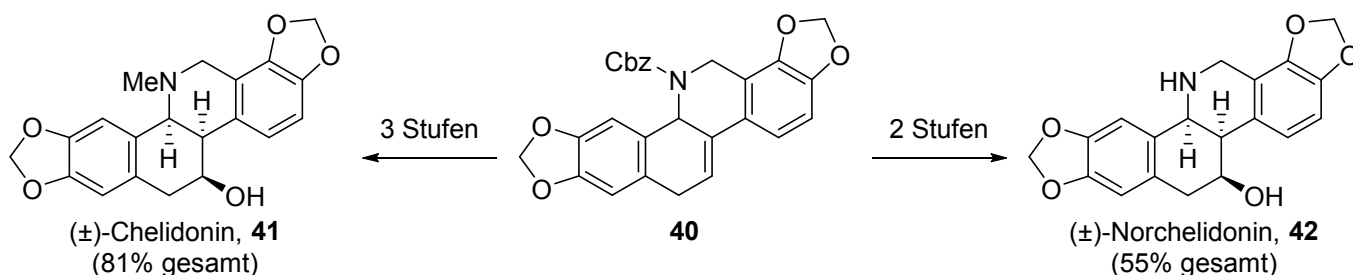


Diese Strategie wurde 2012 von MA *et al.* in der Totalsynthese von ( $\pm$ )-Chelidonin (**41**) und ( $\pm$ )-Norchelidonin (**42**) genutzt. Beginnend mit einer [2+2]-Cycloaddition des Benz-ins **36** mit dem Enamid **37**, gefolgt von einer Öffnung des Adduktes **38** zum *o*-Chinodimethan-Derivat **39** und anschließender intramolekularer [4+2]-Cycloaddition gelang die Synthese des Hexacyclus **40**.<sup>[19]</sup>



## Einleitung

In zwei bzw. drei weiteren Schritten konnten daraufhin die Naturstoffe **41** und **42** erfolgreich synthetisiert werden.<sup>[19]</sup>



Des Weiteren können Cyclobutarene (Halb-)Sandwich-Komplexe mit den Übergangsmetallen der Gruppe 6, insbesondere Chrom, eingehen, was sich in deutlichen Veränderungen der Eigenschaften und des Reaktionsverhaltens widerspiegelt.

Organochromverbindungen sind seit 1905 bekannt, nachdem HEIN unter anderem die Synthese von Triphenylchrom als Komplex mit Phenyllithium und Diethylether beschrieben hatte.<sup>[20]</sup> Der erste Arentricarbonylchrom(0)-Komplex, ( $\eta^6$ -Benzen)-tricarbonylchrom(0), wurde schließlich von FISCHER im Jahre 1957 dargestellt.<sup>[21]</sup>

SEMMElhACK fasste das charakteristische chemische Verhalten von ( $\eta^6$ -Aren)-tricarbonylchrom(0)-Komplexen zusammen (s. Abb. 1).<sup>[22]</sup>

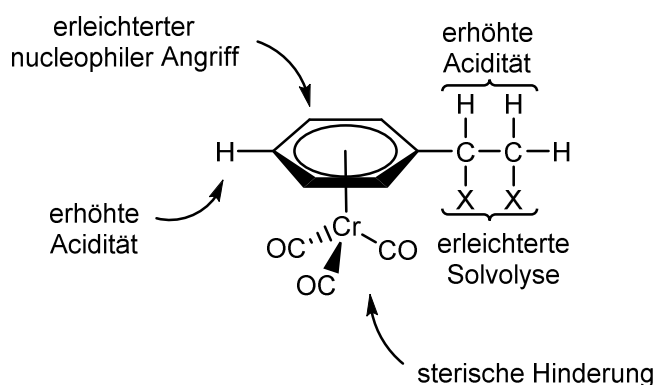


Abb. 1: Veränderung der Reaktivität von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen.<sup>[22]</sup>

Der offensichtlichste Effekt der Tricarbonylchrom-Gruppe in der Piano-Stuhl-Konformation ist die sterische Blockierung einer Seite des Arens, sodass Angriffe auf das Ringsystem an der der Tricarbonylchrom-Gruppe abgewandten Seite

des Rings deutlich bevorzugt werden, was häufig in hohen Stereoselektivitäten resultiert.<sup>[22]</sup> Außerdem tritt durch die Komplexierung ein starker elektronenziehender Effekt auf, der mit einer aromatischen Substitution durch eine Nitro-Funktion in *para*-Stellung verglichen werden kann.<sup>[23]</sup> Die verminderte Elektronendichte im Ring führt zu einer Erhöhung der Acidität der Ring-Protonen sowie der Protonen in benzyli-scher Position und damit zu einer Erleichterung von nucleophilen Angriffen. Gleichzeitig ist jedoch kein Einfluss auf Substituenteneffekte bei einer Zweitsubstitution festzustellen.<sup>[22]</sup>

Zumeist sind Tricarbonylchrom-Komplexe gelbe bis rote, ölig bis kristalline Verbindungen, die in Lösung eine geringe, im festen Zustand mäßige Stabilität gegenüber Luftsauerstoff aufweisen. Zudem zeichnen sie sich durch eine starke Lichtempfindlichkeit aus.<sup>[24]</sup>

Im Gegensatz zu unkomplexierten 1,2- oder 1,3-disubstituierten Arenen weisen ihre Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe planare Chiralität auf (s. Abb. 2), sofern die Substituenten unterschiedlich sind. Die Nomenklatur dieser Komplexe folgt dabei den CIP-Regeln.<sup>[25]</sup>

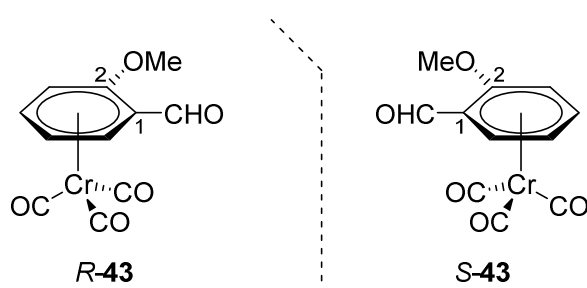
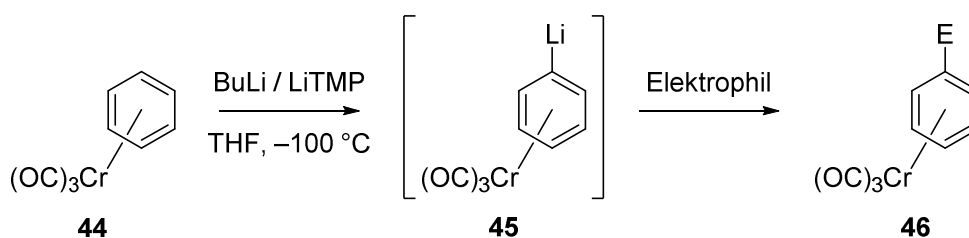
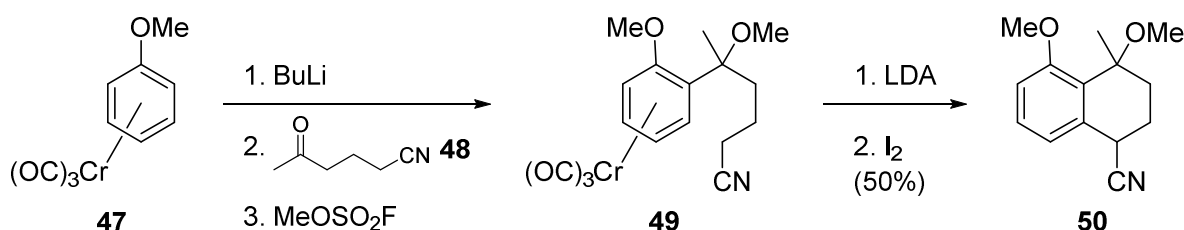


Abb. 2: Planare Chiralität am Beispiel von ( $\eta^6$ -2-Methoxybenzaldehyd)tricarbonylchrom(0).

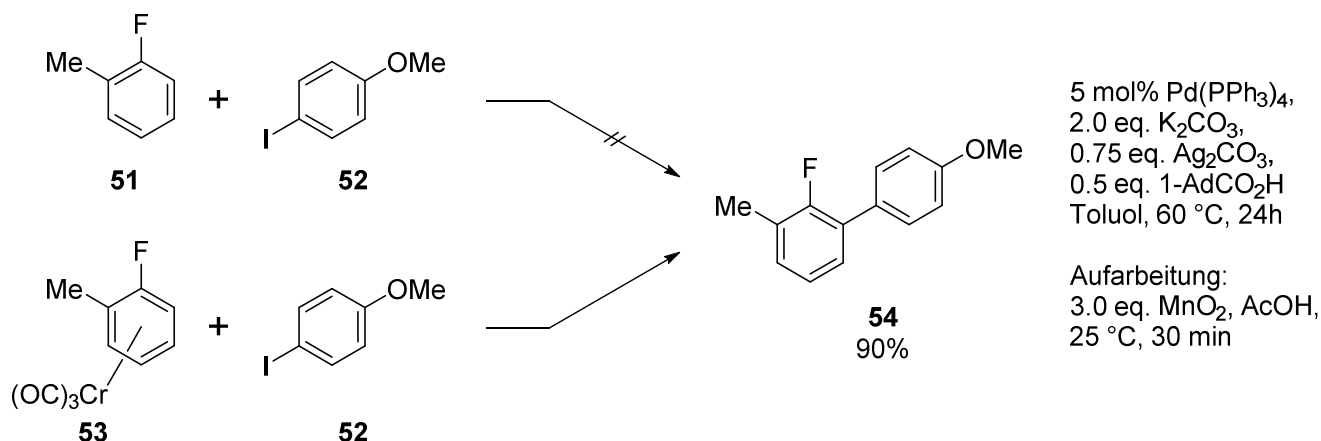
( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom-Komplexe lassen sich durch Organolithium-Verbindungen wie Butyllithium oder Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) leicht deprotonieren, lithieren und anschließend durch Elektrophile abfangen, wie NESMEYANOV *et al.* 1969 zeigten.<sup>[26]</sup>



Dieses Reaktionsschema kann dazu genutzt werden, Alkaloid-Systeme aufzubauen. ( $\eta^6$ -Anisol)tricarbonylchrom (**47**) kann durch Lithiierung, Abfangen mit 5-Oxohexannitril (**48**) und Methylierung durch Methylfluorsulfonat in das Anisolderivat **49** überführt werden, welches mittels LDA und anschließender Dekomplexierung anhand von Iod das bicyclische Nitril **50** liefert.<sup>[27]</sup>

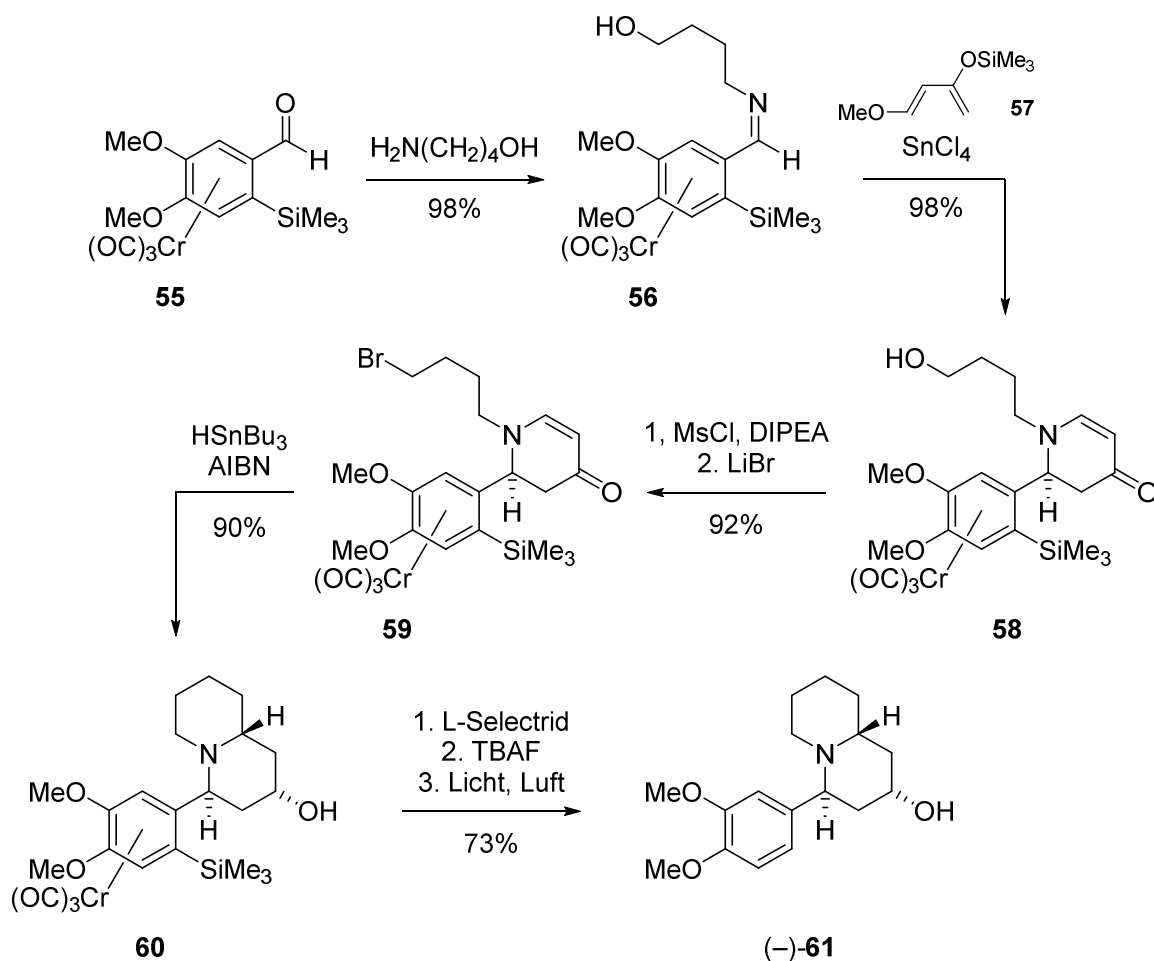


Tricarbonylchrom-Komplexe können zudem für C-H-Arylierungen eingesetzt werden, wie Ricci *et al.* kürzlich berichteten. Dabei wird der elektronenziehende Effekt der Cr(CO)<sub>3</sub>-Gruppe ausgenutzt, um ein elektronenarmes Aren zu erzeugen, welches eine C-H-Arylierung eingehen kann. So konnte unkomplexiertes 2-Fluortoluol (**51**) bisher nicht mit 4-Iodanisol (**52**) zur Reaktion gebracht werden. Erst durch Verwendung des Komplexes **53** und anschließende oxidative Demetallierung konnte das Biaryl **54** in sehr guter Ausbeute dargestellt werden.<sup>[28]</sup>

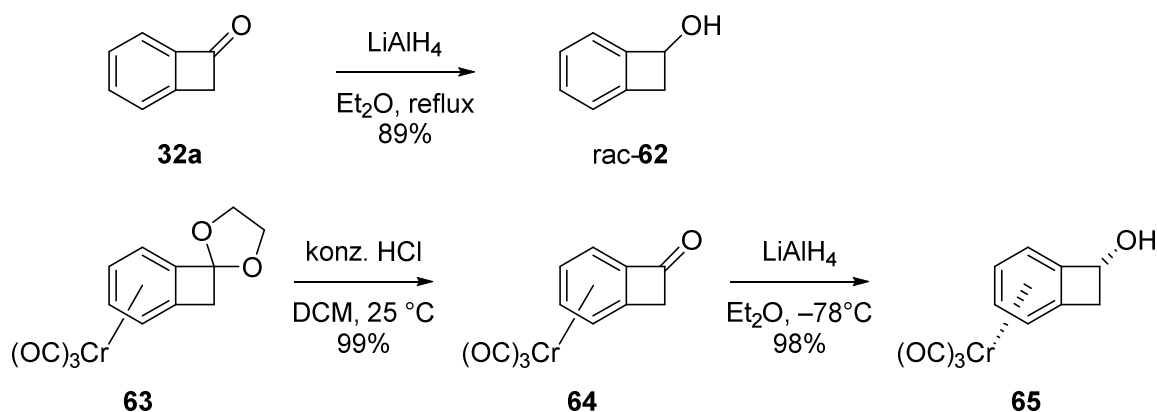


Auch in der Naturstoffsynthese werden ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom-Komplexe eingesetzt. Als Beispiel sei hier KÜNDIG'S Totalsynthese von (-)-Lasubin (**61**) genannt, bei der enantiomerenreines ( $\eta^6$ -2-Trimethylsilyl-4,5-dimethoxybenzaldehyd)tricarbonylchrom (**55**) in das Imin **56** überführt wird, bevor es in einer dia-

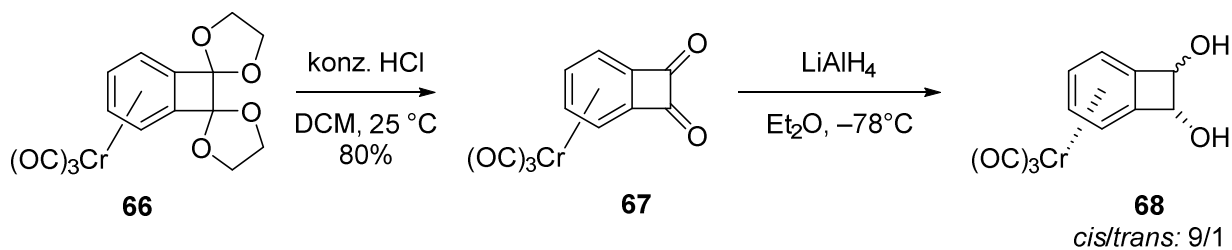
stereoselektiven aza-DIELS-ALDER-Reaktion mit DANISHEFSKY's Dien (**57**) das Dihydropyridinon **58** liefert. Nach Bildung des Mesylats und anschließender S<sub>N</sub>2-Reaktion zum Bromid **59**, führt eine radikalische, intramolekulare Cyclisierung zum Chinolizidinon-Derivat **60**. Schließlich ergeben eine diastereoselektive Reduktion, eine Desilylierung und Dekomplexierung den Naturstoff **61**. Dabei wurde L-Selectrid eingesetzt, um lediglich ein Diastereomer zu erhalten.<sup>[29]</sup>



Eng verbunden mit der Chemie der Tricarbonylchrom-Komplexe sind die Benzocyclobutene, im Besonderen die Benzocyclobutenone und -dione. Eine Komplexierung mit einer Tricarbonylchrom-Funktion führt zu einer gesteigerten Carbonyl-Reaktivität im Liganden, wie eine Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zeigt: Während das unkomplexierte Keton **32a** bei ca. 35 °C zu racemischem Benzocyclobutenol **62** reduziert wird,<sup>[30]</sup> gelingt die Reaktion zum Alkohol **63** mit dem von WEY synthetisierten Komplex **64** bereits bei -78 °C, wobei sich ausschließlich der *syn*-Alkohol **65** bildet.<sup>[31]</sup>

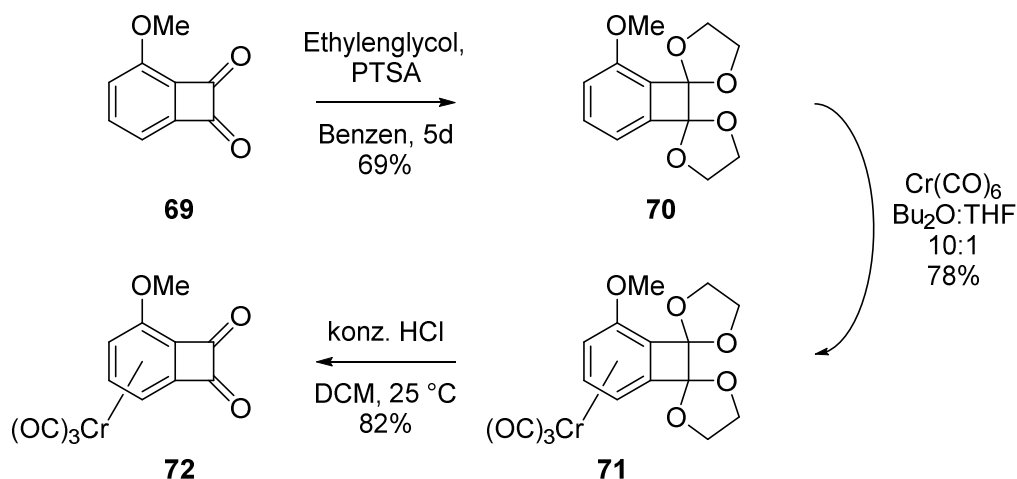


Diese Diastereoselektivität zeigt sich auch in der Reduktion von (Benzocyclobutendion)tricarbylchrom (**67**). Hier wird das Diol **68** jedoch als ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren im Verhältnis von 9:1 (*cis:trans*) erhalten.<sup>[32]</sup>

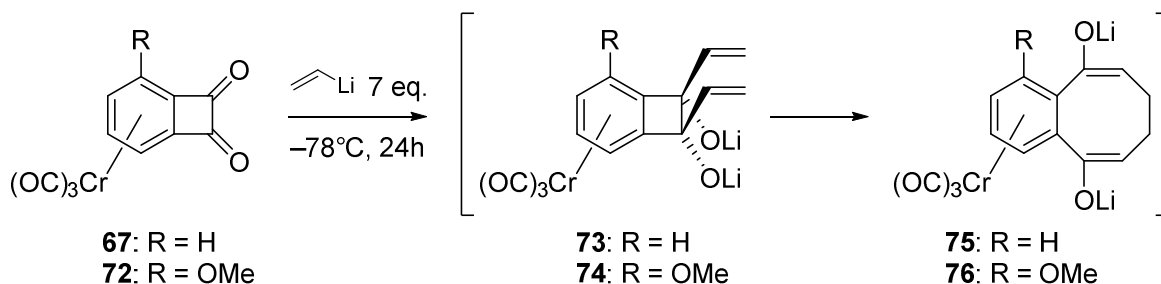


Interessanterweise lassen sich der Keton-Komplex **64** und der Dion-Komplex **67** nicht durch eine direkte Komplexierung mit Hexacarbonylchrom (in  $\text{Bu}_2\text{O}:\text{THF} / 10:1$ ,  $118^\circ\text{C}$ ) oder Triamintricarbylchrom (in Dioxan,  $101^\circ\text{C}$ ) darstellen, da es zu Ringöffnungsreaktionen, Umlagerungen und Dimerisierungen kommt.<sup>[33]</sup> Daher muss das unkomplexierte Keton / Diketon zunächst geschützt werden, wodurch eine Komplexierung möglich wird. Anschließende Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure in  $\text{DCM}$  (Zwei-Phasen-System) liefert dann die entsprechenden Keton- bzw. Diketon-Komplexe in guten Ausbeuten.<sup>[33]</sup>

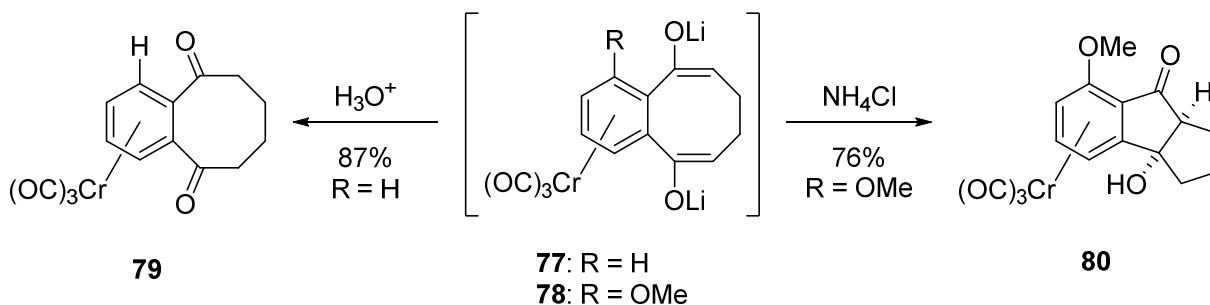
DONGOL nutzte diese Route ebenfalls, um ausgehend von 6-Methoxybenzocyclobutendion (**69**) den Dion-Komplex **72** zu erhalten. Dabei wurden die Carbonyl-Funktionen ebenfalls mit Ethylenglycol als cyclische Acetale geschützt und im nächsten Schritt die Verbindung **70** komplexiert, um **71** zu erhalten.<sup>[14]</sup>



Sowohl BRANDS als auch DONGOL konnten die Tricarbonylchrom-Komplexe **67** und **72** mit Vinylolithium einer dianionischen Oxy-COPE-Umlagerung unterziehen. Die Vinyladdition findet dabei an beiden Carbonylfunktionen des Liganden statt und bildet das *cis-anti*-Diol **73**, bzw. **74**, welches die Umlagerung zum Bicyclus **75**, bzw. **76** durchläuft.<sup>[14, 34]</sup>

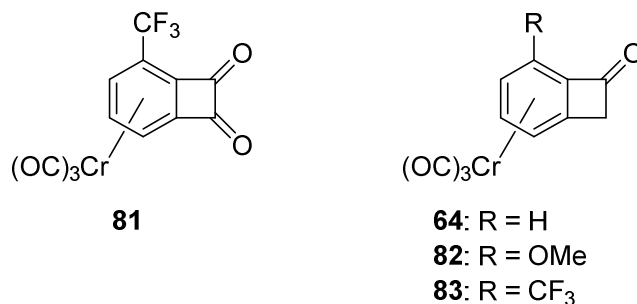


Nach Hydrolyse von **77** wird das Dion **79** erhalten,<sup>[32, 35]</sup> während im Falle des Methoxy-Derivates **78** eine intramolekulare Aldolreaktion zum Tricyclus **80** führt.<sup>[14, 34]</sup>





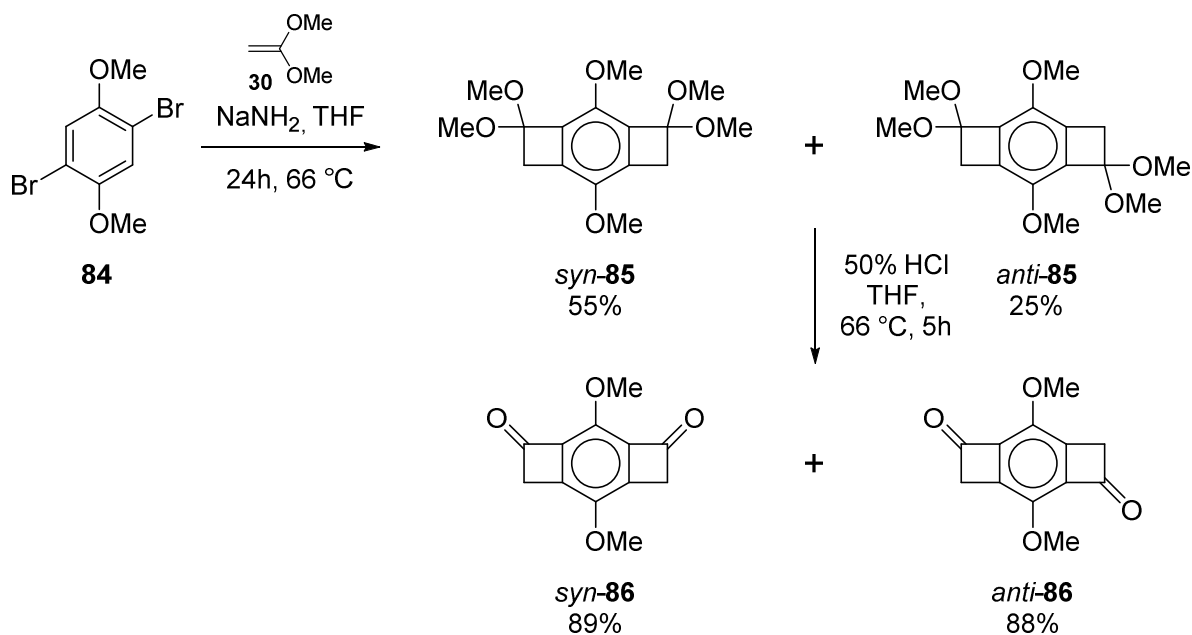
Der Unterschied in der Reaktivität der beiden Dion-Komplexe **67** und **72** hängt direkt mit der Elektronendichte im Liganden zusammen.<sup>[14]</sup> Dies wirft die Frage auf, wie sich [(6-Trifluormethyl)benzocyclobutendion]tricarbonylchrom(0) (**81**) in einer solchen Reaktion verhält.



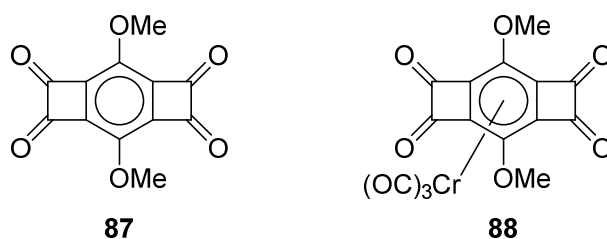
Eine weitere Besonderheit, die dazu beiträgt, den Komplex **81** als äußerst lohnenswertes Synthesziel anzusehen, liegt im strukturellen Aufbau des Komplexes verborgen: Anhand von Kristallstrukturanalysen konnte gezeigt werden, dass bei den Komplexen der Benzocyclobutenone **64**, **82** und **83** als auch bei den Dion-Komplexen **67** und **72** ein Abknicken des Vierrings auftritt, was auf elektronische Wechselwirkungen zwischen Ligand und Chrom hindeutet. Eine Kristallstrukturanalyse des Trifluormethyl-substituierten Benzocyclobutendion-Komplexes **81** soll zeigen, welchen Effekt eine elektronenziehende Gruppe am Arenliganden auf diese Biegung hat.

Anhand der etablierten Syntheseroute von Benzocyclobutendionen, bestehend aus [2+2]-Cycloaddition an ein Dehydrobenzen, Hydrolyse, Bromierung und weiterer Hydrolyse, sollte es möglich sein, auch bidirektional zu arbeiten. ABDELHAMID *et al.* konnten, ausgehend von 2,5-Dibrom-1,4-dimethoxybenzen (**84**), nicht nur die Tetramethoxy-Verbindungen **85**, sondern auch die Diketone **86** darstellen.<sup>[36]</sup>

## Einleitung



Aufgrund der Tatsache, dass 2,7-Dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-4,5,9,10-tetron (**87**), welches ein neues Kohlenstoff-Sauerstoff-Gerüst darstellt, noch nicht synthetisiert werden konnte, können auch noch keine Aussagen über dessen Reaktivität bezüglich DIELS-ALDER-Cycloadditionen zum Aufbau höherer Acene getroffen werden, wodurch es ein weiteres Syntheseziel darstellt.



Nicht zuletzt ist auch der Tricarbonylchrom-Komplex **88** eine interessante Verbindung, um eventuelle Anomalien in Bezug auf die Biegung im Ligand zu untersuchen.

In Anbetracht dieser Zusammenhänge soll in dieser Arbeit auf die folgenden Punkte eingegangen werden:

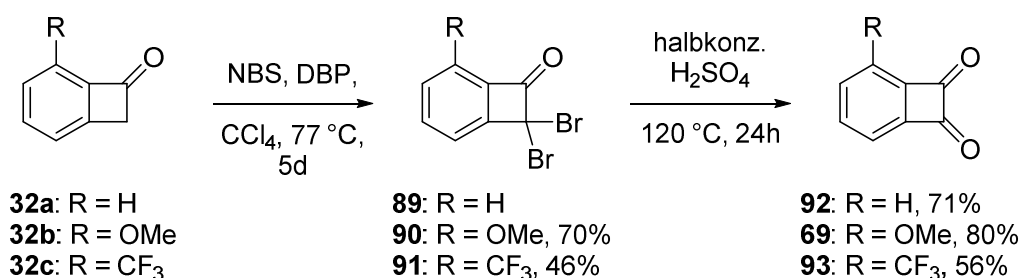
1. Darstellung von [(6-Trifluormethyl)benzocyclobutendion]tricarbonylchrom(0) (**81**) durch Hydrolyse eines acyclischen Acetal-Komplexes.
2. Untersuchung der Strukturanomalie innerhalb **81** anhand einer Kristallstrukturanalyse.
3. Untersuchung der Reaktivität des Tricarbonylchrom-Komplexes **81**.
4. Darstellung des Tetraketons **87**.
5. Untersuchung der Vierringöffnung des Tetraketons **87** mit anschließender [4+2]-Cycloaddition unter Verwendung verschiedener Dienophile.

## 2 Hauptteil

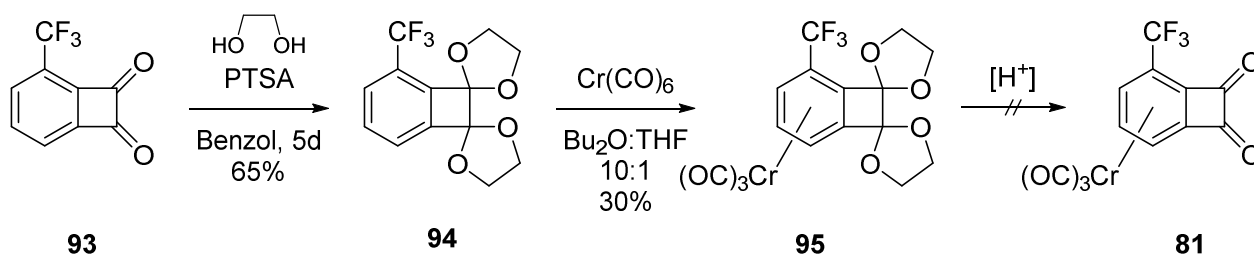
### 2.1 Versuche zur Darstellung von [(6-Trifluormethyl)benzocyclobutendion]tricarbonylchrom(0) (**81**)

#### 2.1.1 Darstellung eines komplexierungsfähigen Ligandensystems

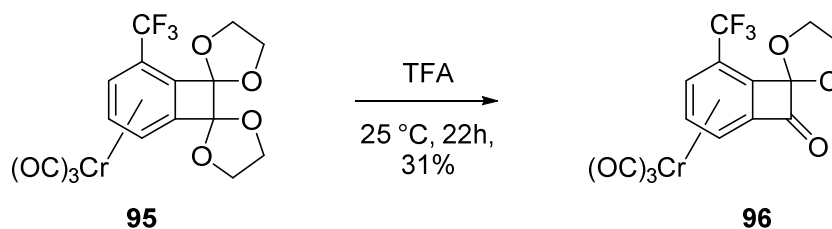
Die Sequenz aus [2+2]-Cycloaddition und Hydrolyse führte bereits zu den Benzocyclobutenonen **32a-c** (*vide supra*). Um zu den entsprechenden Dionen zu gelangen, wurde zunächst mit *N*-Bromsuccinimid und Dibenzoylperoxid in Tetrachlormethan bromiert. Anschließende Hydrolyse mit halbkonzentrierter Schwefelsäure lieferte die Dione **92**, **69** und **93**.<sup>[14, 37]</sup>



DONGOL synthetisierte auf diesem Weg (6-Trifluormethyl)benzocyclobutendion (**93**) und konnte es mit Ethylenglycol als cyclisches Bisacetal **94** schützen, sowie mit dem üblichen System aus Hexacarbonylchrom in Bu<sub>2</sub>O:THF / 10:1 komplexieren. Jedoch war die Hydrolyse von **95** mit konz. Salzsäure zu **81** nicht erfolgreich.<sup>[14, 38]</sup>

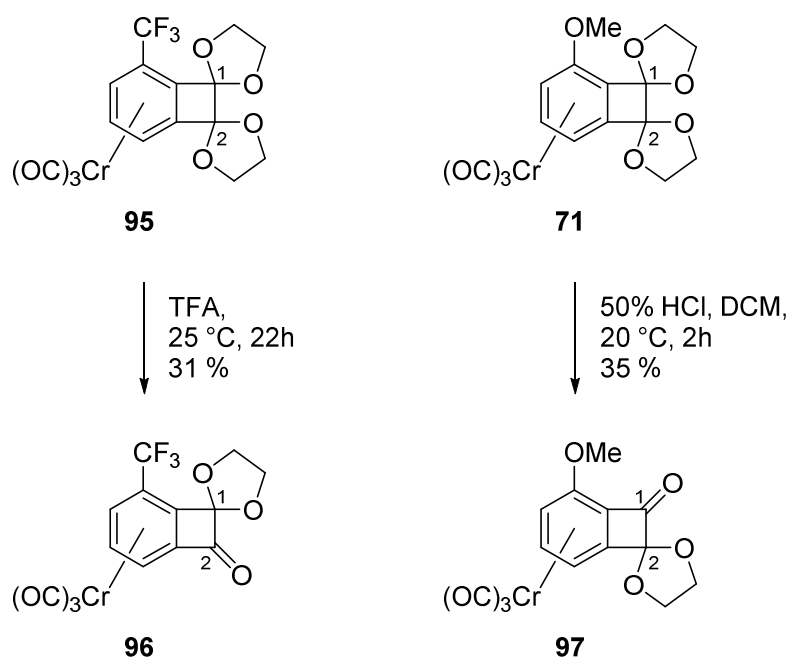


Auch andere Säuren ließen eine vollständige Hydrolyse nicht zu.<sup>[39]</sup> So wurden anorganische Säuren (wie halbkonz. Schwefelsäure), Lewissäuren (z. B. Bortrifluorid-Etherat) und organische Säuren (beispielsweise Ameisensäure) erfolglos getestet.<sup>[39]</sup> Schließlich gelang es PFENNIG mit Trifluoressigsäure (TFA), das der Trifluormethyl-Gruppe abgewandte cyclische Acetal zu spalten, um den Monoacetalcomplex **96** zu erhalten.<sup>[40]</sup>



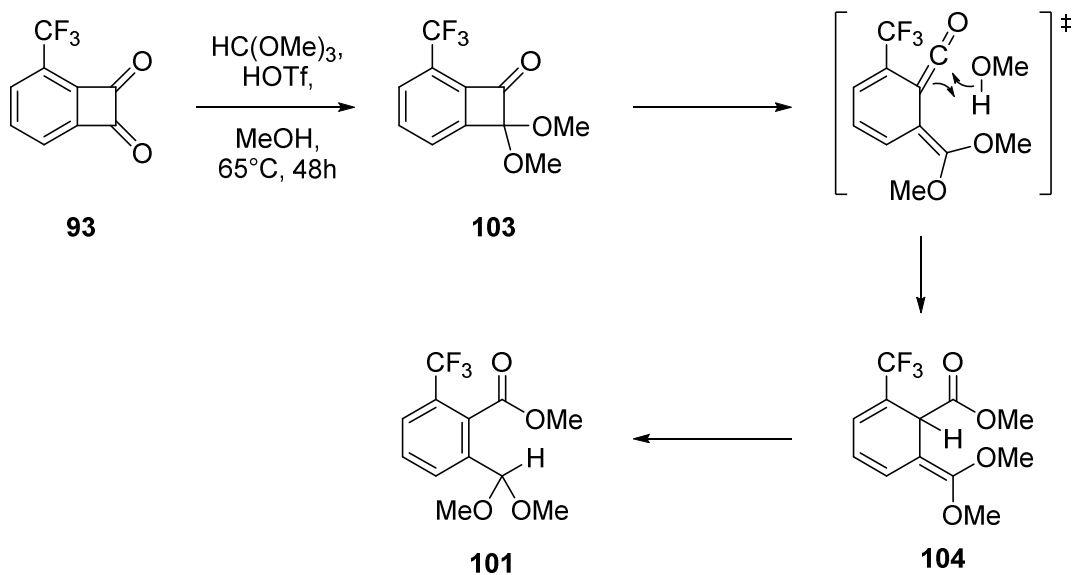
Die Deacetalisierung geht auf den stark elektronenziehenden Charakter der Trifluormethylgruppe zurück, der eine Protonierung eines an C-2 gebundenen Sauerstoffatoms erleichtert.<sup>[40]</sup>

Der Vergleich mit dem Komplex der Methoxy-funktionalisierten Verbindung **70** zeigt zudem, wie der Substituent am Aren die Reaktivität der Carbonylfunktionen beeinflussen kann. Die Deacetalisierung von Komplex **71** findet in Anwesenheit von 50 %iger Salzsäure bevorzugt an C-1 statt (rechts), welcher auf den elektronenschiebenden Charakter der Methoxy-Funktion zurückgeht.<sup>[14, 40]</sup>

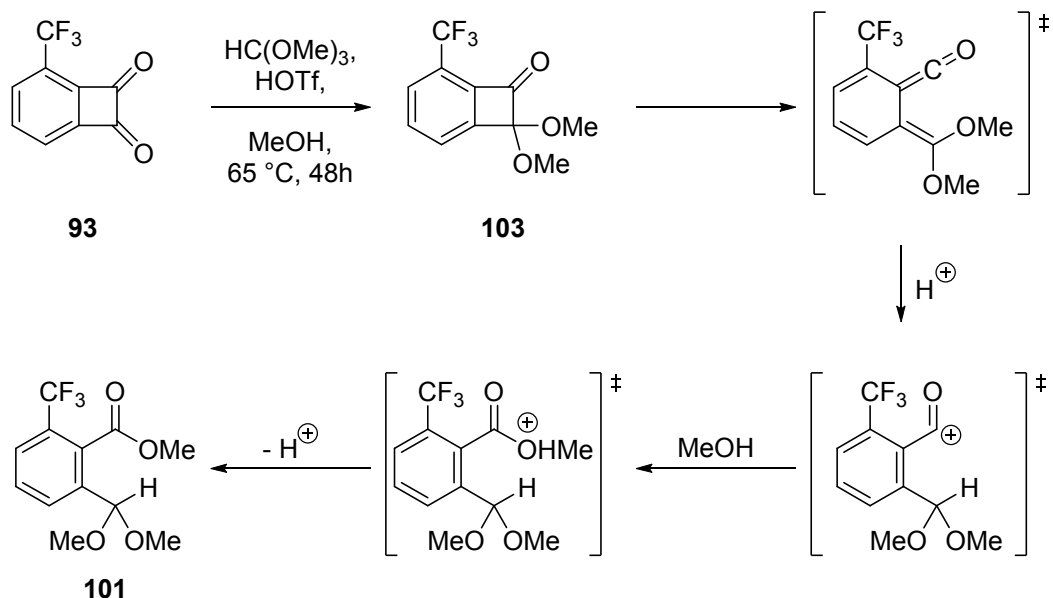




## Hauptteil

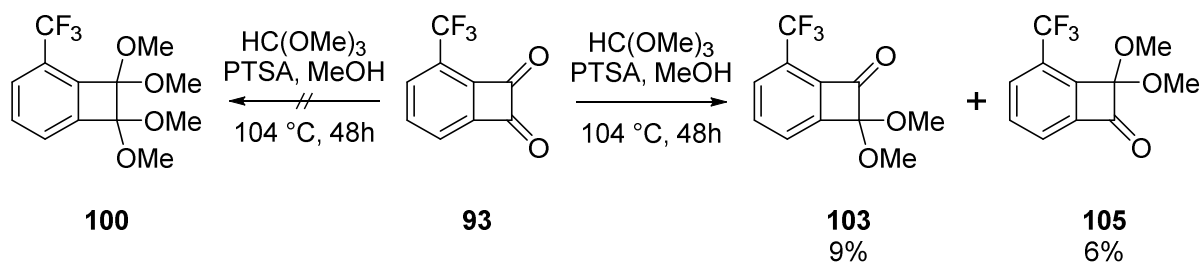


Alternativ kann die Reaktion auch schrittweise verlaufen, indem **103** nach Ringöffnung protoniert wird. Anschließend kann das Methanol-Sauerstoffatom nucleophil angreifen. Deprotonierung liefert daraufhin Verbindung **101**.



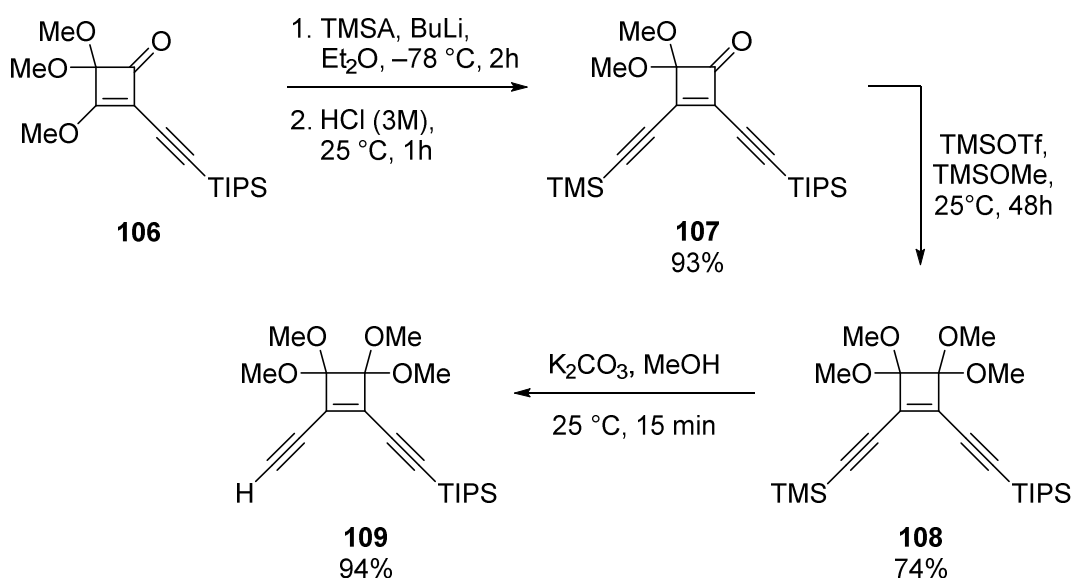
Da Trifluormethansulfonsäure eine starke Säure ist, wurde auf *para*-Toluolsulfonsäure (PTSA) als Katalysator gewechselt. Leider konnte auch auf diesem Weg die vollständige Acetalisierung von **93** nicht erreicht werden. Durch den Verzicht von Methanol als Lösungsmittel, konnte wenigstens die Bildung der Monoacetale **102** und **104** in sehr geringen Ausbeuten beobachtet werden.

## Hauptteil



Das Verhältnis der Monoacetale zueinander beträgt  $103/105 = 1.5:1$ , was die unterschiedliche Reaktivität der beiden Carbonylfunktionen bestätigt (*vide supra*).<sup>[40]</sup>

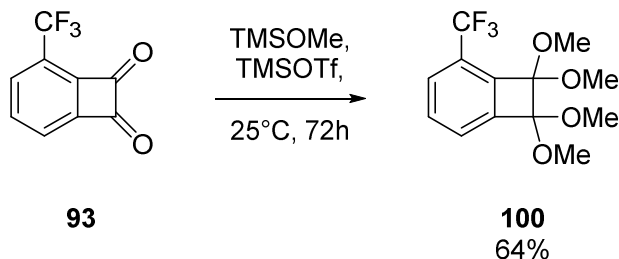
Einen anderen Weg zur Synthese von Bisacetalen an Vierring-Einheiten beschreiben RUBIN *et al.*, denen es gelang, das Cyclobutendion-Derivat **106** in das hochfunktionalisierte Bisacetal **109** zu überführen.<sup>[42]</sup>



Dabei wurde zunächst **106** mit einer Lithium-Trimethylsilylacetylid-Species zur Endiin-Einheit **107** (93%) umgesetzt. Die Ketogruppe wiederum konnte nun mittels Methoxy(trimethyl)silan (TMSOMe) und Trimethylsilyltriflat (TMSOTf) bei Raumtemperatur geschützt werden, wodurch **108** in einer Ausbeute von 74% erhalten wurde. Eine Abspaltung der TMS-Gruppe konnte durch den Einsatz von Kaliumcarbonat herbeigeführt werden, wobei **109** in einer Ausbeute von 93% erreicht werden konnte. Die Gesamtausbeute über diese drei Stufen beträgt 65%.<sup>[42]</sup>



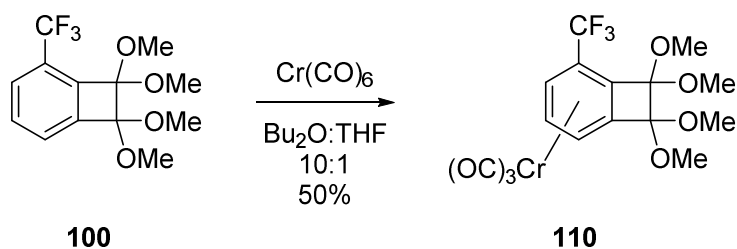
Diese unter milden Reaktionsbedingungen ablaufende Acetalisierung konnte auch auf **93** angewendet werden, sodass das gewünschte Bisacetal **100** in einer guten Ausbeute von 64% erhalten werden konnte.



Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 72 h hatte in diesem Fall eine Ausbeutesteigerung zur Folge, die jedoch bei weiter verlängerten Reaktionszeiten (120 h) zu einer Senkung der Ausbeute führte. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40 °C zeigte keinen Einfluss.

### 2.1.2 Komplexierungsversuche

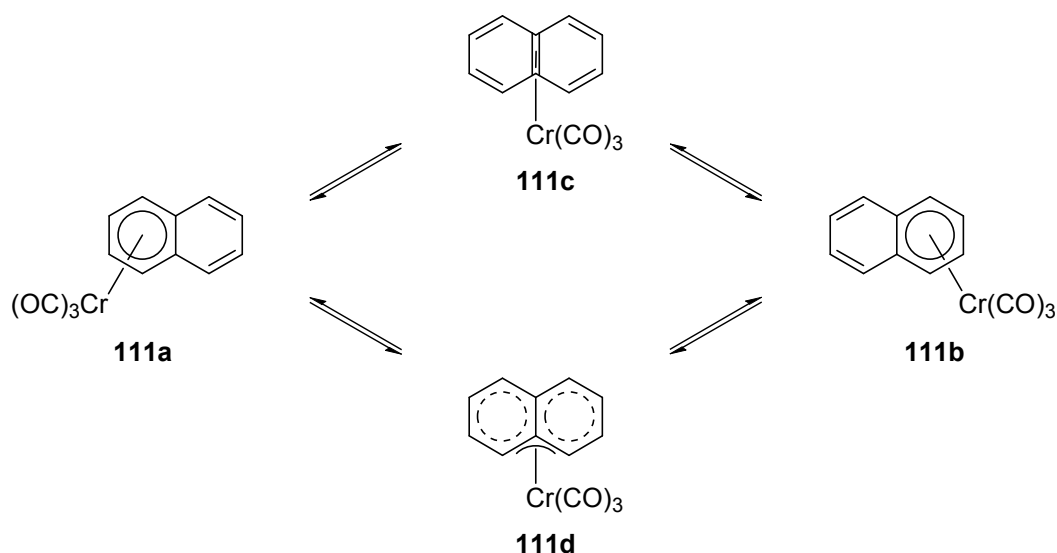
Nachdem die Tetramethoxy-Verbindung **100** synthetisch zugänglich geworden war, konnte daraufhin mit Komplexierungsversuchen begonnen werden. Zunächst wurde auf das Standard-Verfahren zurückgegriffen, bei dem ein Aren mit Hexacarbonylchrom in einem Gemisch aus Dibutylether und THF (10:1, Sdp. 118 °C) für 24 h unter Rückfluss erhitzt wird. **100** konnte daraufhin mit Hexacarbonylchrom unter den genannten Bedingungen zum gewünschten Komplex **110** umgesetzt werden, was in Ausbeuten von bis zu 50% gelang.



Jedoch muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass bei der Säulenchromatographie eine Verunreinigung mitgeschleppt wurde, die im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

einen Peak bei etwa 210 ppm hervorruft. Nach Spektrenvergleich mit einer Messung von Hexacarbonylchrom in Aceton- $d_6$  wurde der Verdacht bestätigt, dass es sich um nicht umgesetztes Komplexierungsreagens handelt. Damit eine Verschleppung von Hexacarbonylchrom in weitere Reaktionen vermieden werden konnte, wurde daraufhin mit ( $\eta^6$ -Naphthalin)tricarbonylchrom(0) (**111**) – auch KÜNDIG-Reagens genannt – gearbeitet.

KÜNDIG *et al.* berichteten, dass in der Anwesenheit von stark koordinierenden Lösungsmitteln (z. B. THF, Acetonitril, etc.) oder Lewis-Basen, wie Kohlenstoffmonoxid oder Trialkylphosphane, **111** einen Ligandenaustausch bevorzugt. Im Gegensatz dazu wird bei Abwesenheit dieser Lösungsmittel bzw. Lewis-Basen die Wanderung des Tricarbonylchrom-Fragmentes von einem Ring zum anderen favorisiert.<sup>[43]</sup>



ALBRIGHT *et al.* beschäftigten sich mit dieser entarteten haptotropen Umlagerung und stellten dazu diverse Berechnungen an.<sup>[44]</sup>

Um ein  $\eta^2$ -Zentrum (**111c**) zu bilden, ist anhand Abb. 3 bereits eine Energie von 44 kcal/mol aufzuwenden. Die berechnete Bindungsenergie von Naphthalin mit Tricarbonylchrom(0) beträgt 47 kcal/mol, ist also nur wenig höher als die für die Verschiebung notwendige Energie. Es ist jedoch der konstant gehaltene Abstand zwischen der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe und der Naphthalin-Ebene zu beachten: In weiteren Rechnungen zeigte sich, dass sich der Abstand der Tricarbonylchrom-Gruppe bei einem  $\eta^2$ -Zustand von 1.73 Å auf 2.11 Å stark vergrößert.

ßert, sodass die Energie im Vergleich zum Grundzustand mit 35 kcal/mol angegeben werden kann.<sup>[44]</sup>

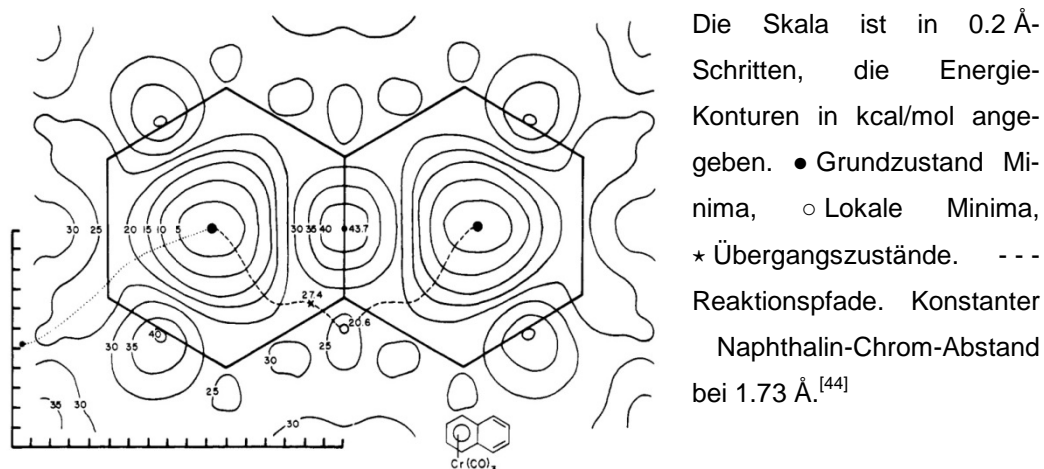
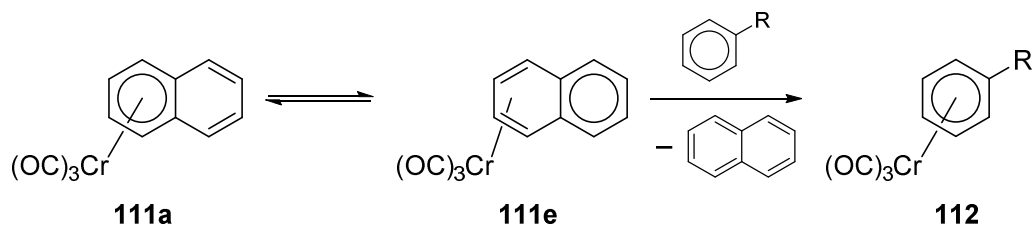


Abb. 3: Potentielle Energieoberfläche der Wanderung des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments in KÜNDIG-Reagens.<sup>[44]</sup>

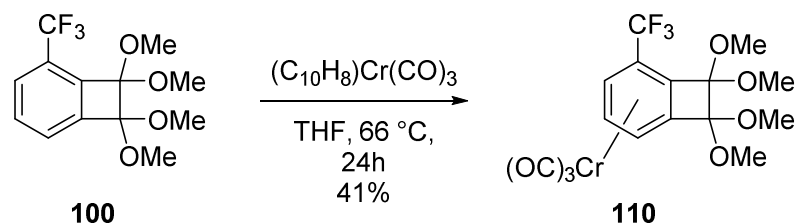
Der Weg, der den geringsten Energieaufwand benötigt, ist als gestrichelte Linie in Abb. 3 angezeigt. Er durchläuft einen Übergangszustand bei 27 kcal/mol und ein lokales Minimum bei 21 kcal/mol, welche sich auch nach Anpassung der Abstände auf 1.86 Å, bzw. 1.96 Å nicht verändern. Es kann also angenommen werden, dass der eigentliche Übergangszustand für die Wanderung der Tricarbonylchrom-Gruppe von einem Ring zum anderen durch den 16-Elektronen-Komplex **111d** beschrieben werden kann.<sup>[44]</sup>

In Anwesenheit eines geeigneten Arens kann diese Umlagerung dazu führen, dass sich zunächst der  $\eta^4$ -Zustand **111e** eingenommen wird, welcher ein intaktes aromatisches System im zweiten Ring ermöglicht (**111e**). Ein geeignetes Aren wie **112** kann daraufhin an die Chrom-Gruppe koordinieren und schrittweise übertragen werden, was schon bei milden Reaktionsbedingungen ablaufen kann.

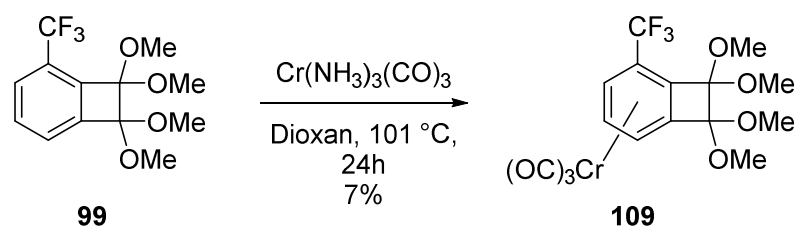


Die Synthese von **110** gelang ebenfalls unter Einsatz von KÜNDIG-Reagens (**111**) in leicht geringerer Ausbeute als mit dem herkömmlichen System. Der Vorteil dieser Methode liegt bei der Reinigung des Komplexes, da kein störendes Hexacarbonylchrom mitgeschleppt werden konnte, das eine säulenchromatographische Reinigung erschwerte.

Der Nachteil dieser Methode besteht allerdings darin, dass das KÜNDIG-Reagens (**111**) erst synthetisiert werden muss, während Hexacarbonylchrom käuflich zu erwerben ist. Da sich **111** leicht im Gramm-Maßstab herstellen lässt und bei  $-18\text{ °C}$  unter Licht- und Luftausschluss längere Zeit gelagert werden kann, ist dieser Nachteil jedoch vernachlässigbar.



Als weiteres Komplexierungsreagens wurde Triammintricarbonylchrom(0)<sup>[45]</sup> nach einer Vorschrift von RAZUVAEV *et al.* verwendet. Die Komplexierung lieferte den Komplex **109** in einer deutlich geringeren Ausbeute, wobei Verluste durch mehrmalige säulenchromatographische Reinigung aufgetreten sein können. Trotz dynamischer Anpassung des Eluenten konnte keine optimale Trennung herbeigeführt werden.



Die Komplexierung von **100** wurde ebenfalls unter Verwendung eines Mikrowellenreaktors versucht.

GIGUERE *et al.*<sup>[46]</sup> und GEDYE *et al.*<sup>[47]</sup> führten diese Technik als Alternative zu herkömmlichen Heizbädern ein, die die Wärme über ein Medium (Öl, Wasser, Sand, etc.) von außen in das Reaktionsgefäß übertragen. Bei der Bestrahlung

mit Mikrowellen wird das Reaktionsgemisch sozusagen von innen heraus erwärmt, da die Lösungsmittelteilchen in Schwingung versetzt werden, wodurch letztendlich Reibungshitze entsteht (vgl. Abb. 4).

Im Vergleich mit konventionellen Heizmethoden treten häufig Ausbeutesteigerungen auf, die allerdings lediglich auf thermische Effekte zurückzuführen sind.<sup>[48, 49]</sup>

Auch eine zum Teil drastische Zeitverkürzung kann durch Mikrowellenbestrahlung beobachtet werden. So konnten GEDYE *et al.* berichten, dass beispielsweise die Veresterung von Benzoesäure mit Methanol im Mikrowellenreaktor ca. 100 mal schneller abläuft als mit einem klassischen Ölbad.<sup>[47]</sup>

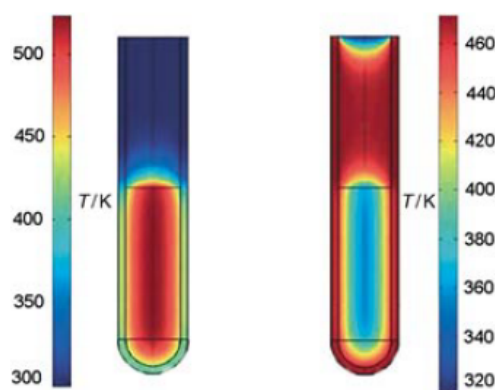
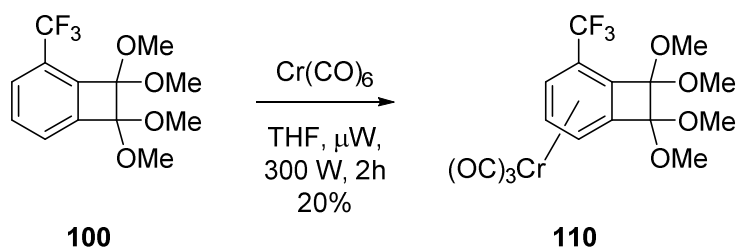


Abb. 4: Vergleich zwischen Mikrowellen-Bestrahlung (links) und konventionellen Heizmethoden (rechts).<sup>[48]</sup>

LEE *et al.* konnten 2005 Komplezierungen von verschiedenen Arenen mit Hexacarbonylchrom unter Bestrahlung mit Mikrowellen in ausreichenden bis sehr guten Ausbeuten durchführen, wobei auf THF als Lösungsmittel gesetzt und auf Dibutylether größtenteils verzichtet wurde.<sup>[50]</sup>

Daraufhin wurde die Tetramethoxy-Verbindung **100** mit Hexacarbonylchrom in THF für 120 min bei 300 W bestrahlt. Anschließende Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung unter Inertgasatmosphäre ergab den Komplex **110** in einer Ausbeute von 20 %. Es bleibt zu überlegen, ob die Zeitersparnis durch die Mikrowellenbestrahlung eine Halbierung der Ausbeute rechtfertigt. Die Optimierung dieser Reaktion, beispielsweise durch eine verlängerte Reaktionszeit und/oder Zugabe von Dibutylether zur Reaktionsmischung, wie sie auch von LEE *et al.* vorgeschlagen wurde, könnten eine Ausbeutesteigerung herbei-

führen, wodurch die Bestrahlung mit Mikrowellen durchaus an Attraktivität gewinnen würde.

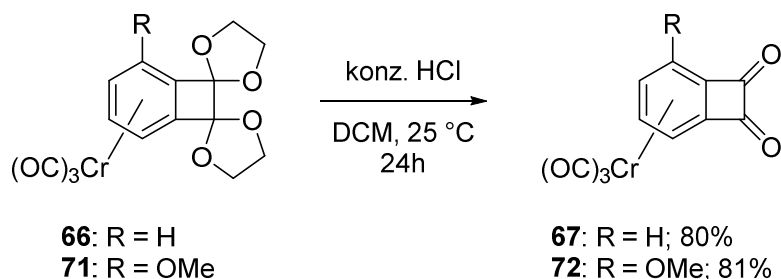


Zusammenfassend hat sich gezeigt, dass eine Komplexierung mittels KÜNDIG-Reagens (**111**) unter Verwendung eines Ölbad als Heizquelle die bislang beste Methode zur Darstellung eines Tricarbonylchrom-Komplexes dieser Verbindung ist.

### 2.1.3 Hydrolyse-Versuche des Komplexes **110**

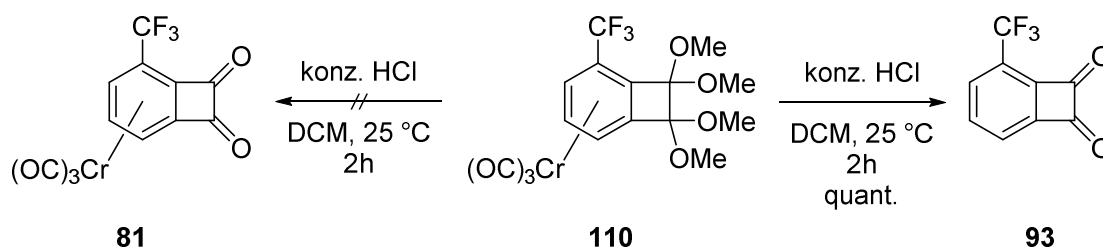
Im nächsten Schritt sollte nun die Hydrolyse von **110** zur Darstellung des Dion-Komplexes **81** angestrebt werden.

Die ersten Versuche wurden – anlehnend an die Vorarbeiten von WEY<sup>[33]</sup> und DONGOL<sup>[14]</sup> – mit konzentrierter Salzsäure durchgeführt, die die Dion-Komplexe **67** und **72** ausgehend von ihren cyclischen Bisacetalen **66** und **71** in sehr guten Ausbeuten lieferte.

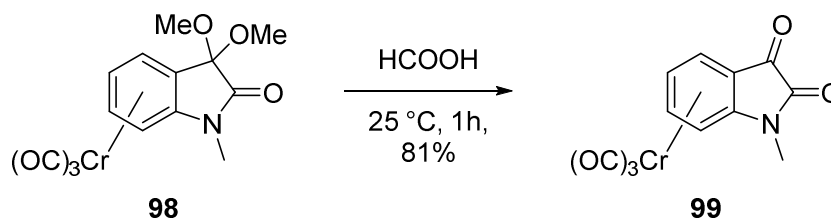


Die Umsetzung von **110** mit konz. Salzsäure führte innerhalb eines Zeitraumes von ca. 30 min zu einer Verfärbung von einem blassen Gelb hin zu einem rot-orangen Farbton, der jedoch rasch in ein leuchtendes Gelb überging. Dünnschichtchromatographie zeigte anschließend, dass zwar eine Hydrolyse, jedoch

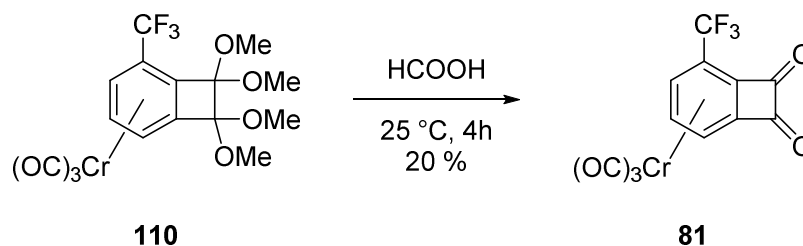
auch eine Dekomplexierung zu **93** stattgefunden hatte. Der Farbverlauf deutet jedoch daraufhin, dass zunächst die Hydrolyse zum roten Diketon-Komplex **81** erfolgt war, danach allerdings eine Dekomplexierung zum gelben Dion **93** zurückführte.



Aufgrund dieses Ergebnisses wurde wieder auf die Arbeiten von WEIDNER zurückgegriffen, der die Synthese von (*N*-Methylisatin)tricarbonylchrom(0) (**99**) durch Verwendung von Ameisensäure erfolgreich abschließen konnte (*vide supra*).<sup>[41]</sup>



Der Einsatz von frisch destillierter, argonierter Ameisensäure lieferte [6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion]-tricarbonylchrom(0) (**81**) erstmals in einer Ausbeute von 20 % als dunkelroten Feststoff, wobei daneben noch nicht umgesetzter Komplex **110** und in geringem Umfang auch das unkomplexierte Ligandensystem **93** wiedergewonnen werden konnten. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 9 h führte nicht zu einer Ausbeutesteigerung, wohl aber zu vollständigem Umsatz von **110** zu **93**. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte die Ausbeute an **81** nicht steigern, sondern führte zur Begünstigung der Dekomplexierung.



Im Gegenzug wurde die Reaktionszeit auf 2 h gesenkt, wobei die Ausbeute an **81** nicht erhöht wurde, allerdings auch die Dekomplexierung weniger ausgeprägt auftrat.

Des Weiteren wurde die Reaktionstemperatur gesenkt, um zwar eine Hydrolyse zu erreichen, gleichzeitig aber die Dekomplexierung zu unterbinden. Jedoch erwies sich Ameisensäure aufgrund ihres Schmelzpunktes von ca. 8 °C als nicht praktikabel. Die Reaktion wurde im Eisbad gerührt, wobei die Ameisensäure fest wurde. Anschließendes langsames Auftauen führte zu einem ähnlichen Ergebnis wie Reaktionen bei Raumtemperatur (Ausbeute von ca. 20 %). Mögliche Säure-Lösungsmittel-Gemische, die einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen wurden an dieser Stelle nicht weiter untersucht.

#### 2.1.4 Versuche zur Kristallisation von **81**

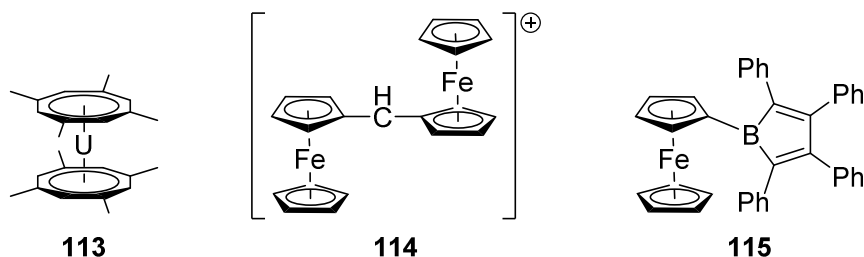
Da nun der Komplex **81** zur Verfügung stand, konnte mit Versuchen zur Kristallisation begonnen werden, mit dem Ziel, anhand einer Kristallstrukturanalyse die Bindungsverhältnisse und die Strukturanomalie im Komplex, die von KÖSTER *et al.*<sup>[51]</sup> bereits durch DFT-Kalkulationen vorhergesagt wurde, näher untersuchen zu können.

RAYMOND *et al.* konnten bereits 1973 bei mehrfach-methylierten Uranocenen eine Abbiegung von Substituenten am Ringsystem zum Metallatom hin beobachten: In Bis(1,3,5,7-tetramethylcyclooctatetraenyl)uran(IV) (**113**) zeigte sich eine durchschnittliche Beugung der Methylgruppen von 4.1° zum Uran hin. Allerdings nahmen Raymond *et al.* an, dass eine Biegung des Systems eine bessere Überlappung der Orbitale von Uran und Ringsystem gewährleistet.<sup>[52]</sup>

CAIS *et al.* untersuchten die Struktur von Diferrocenylmethylum-Ionen wie **114**, die ebenfalls eine Biegung der exocyclischen C-C-Bindung von 17.7° bis zu

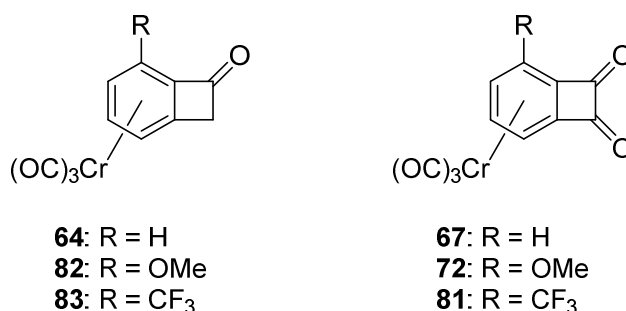


19.9° aufweisen.<sup>[53]</sup> Obwohl eine direkte Wechselwirkung nicht der Grund sei, könne sie nicht ausgeschlossen werden.<sup>[53, 54]</sup>



Auch Ferrocenylborane zeigen eine deutliche Abbiegung im Molekül, wie BRAUNSCHWEIG *et al.* berichteten.<sup>[55]</sup> Die bisher deutlichste Wechselwirkung wurde bei 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**115**) festgestellt werden, wobei die C-B-Bindung einen Neigungswinkel von 29.4° aufweist.<sup>[56]</sup> Aufgrund des Elektronenmangels in Borolen kann eine direkte Eisen-Bor-Wechselwirkung auftreten, sodass eine außergewöhnlich hohe Biegung beobachtet wird.<sup>[55]</sup>

Tricarbonylchrom-Komplexe von Benzocyclobutenonen und -dionen weisen ebenfalls eine derartige Strukturanomalie auf, wie die bereits angefertigten Kristallstrukturanalysen der Monoketon-Komplexe **64**, **82** und **83** belegen.<sup>[14, 33]</sup>



Lediglich im Falle des Trifluormethyl-substituierten Derivates **83** kommt es zu einer nennenswerten Abwinkelung (etwa 4°) des Vierrings zum Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragment.<sup>[14]</sup> Bei den Diketon-Komplexen **67** und **72** ist der Vierring ebenfalls abgewinkelt, wobei der Winkel sogar etwa 8° beträgt (s. Abb. 5).<sup>[14, 35]</sup>

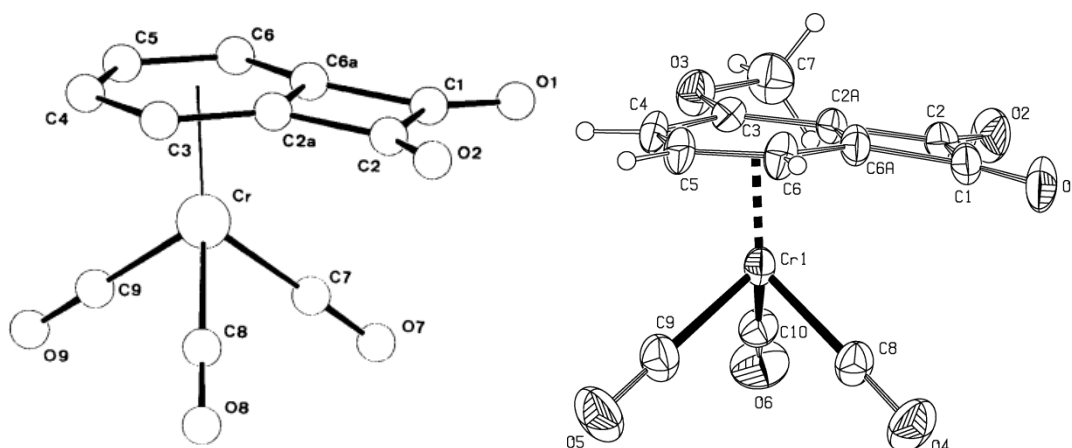


Abb. 5: Die Kristallstrukturanalysen von **67** (rechts)<sup>[32]</sup> und **72** (links)<sup>[14]</sup> zeigen eine deutliche Abwinkelung des Vierrings von ca. 8°.

DONGOL und KÖSTER schreiben diesen Befund der stark elektronenziehenden Wirkung der Tricarbonylchrom-Gruppe zu, die eine elektrostatische Anziehung zu den positiv-polarisierten Carbonylfunktionen hervorruft.<sup>[14, 57]</sup>

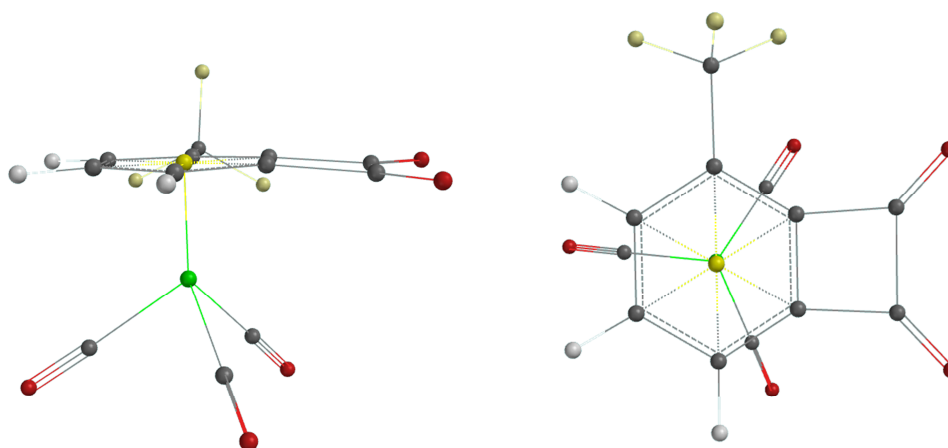


Abb. 6: Berechnetes Modell von **81** von der Seite gesehen (links) und von oben gesehen (rechts).

DFT-Rechnungen<sup>a</sup> des [6-(Trifluormethyl)benzocyclobuten-dion]tricarbonylchroms(0) (**81**) (s. Abb. 6) ergaben ein Abknicken des Cyclobutenrings um ca. 6°. Der berechnete Wert für die Biegung im Methoxy-Derivat **72** beträgt hinge-

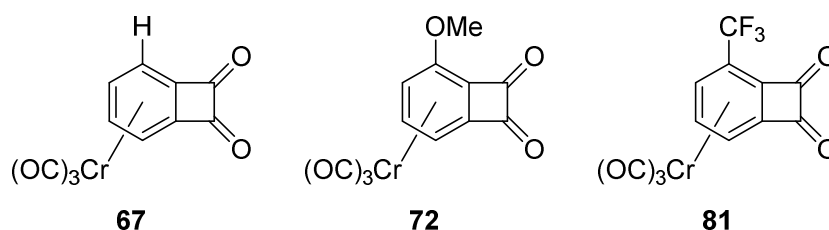
<sup>a</sup> Diese Rechnungen wurden mit der Software WAVEFUNCTION SPARTAN 14 durchgeführt. Zur Berechnung der Gleichgewichtsgeometrie im Grundzustand wurde das DFT-Modell B3LYP/6-31G\* genutzt.

gen etwa 3°. Die berechneten und gemessenen Werte sind in Tab. 1 zusammengefasst dargestellt.

Tab. 1: Berechnete und gemessene Torsionswinkel der Komplexe **72** und **81**.

Torsion zwischen	<b>72</b> berechnet	<b>72</b> <sup>[14]</sup> gemessen	<b>81</b> berechnet
C3-C2a-C6a-C1	177.5(8)	172.2(2)	173.9(6)
C6-C6a-C2a-C2	175.5(2)	171.8(3)	173.9(9)
Winkel (gerundet)	3°	8°	6°

Wie bei den Komplexen **76** und **81** befindet sich beim errechneten Modell des Komplexes **67** ebenfalls kein CO-Ligand unterhalb des anellierten Vierrings, der im eigentlichen Sinne nicht quadratisch sondern trapezoid ist (vgl. Tab. 2).<sup>[14, 33]</sup>



Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen im Vierring.<sup>[14, 35]</sup>

Bindung	<b>67</b> <sup>[35]</sup> (gemessen)	<b>72</b> <sup>[14]</sup> (gemessen)	<b>81</b> (berechnet)
C1-C2	1.566(7)	1.561(4)	1.594
C2-C2a	1.504(6)	1.510(4)	1.515
C2a-C6a	1.418(3)	1.431(4)	1.420
C6a-C1	1.507(6)	1.498(4)	1.526

Um reale Werte zu erhalten, die mit den errechneten Werten abgeglichen werden können und damit die Reihe vervollständigen, werden analysierbare Kristalle des Komplexes **81** benötigt.

Zunächst wurde mit Überschichtungsversuchen begonnen. Unter einer Argon-Atmosphäre wurde Verbindung **81** in einer minimalen Menge DCM gelöst, mit Hexan (etwa das zehnfache Volumen) überschichtet und bei Raumtemperatur erschütterungsfrei gelagert. Nach 3-5 Tagen ist die DCM-Phase in das Hexan

diffundiert, hinterließ jedoch nur einen amorphen Feststoff. Gleiches ergab die Überschichtung einer DCM-Phase mit Diethylether.

Daraufhin wurde versucht, eine Kristallisation mittels langsamer, mehrtägiger Verdampfung eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches unter einem leichten Argonstrom herbeizuführen. Während TBME und THF lediglich amorphen Feststoff zurückließen, konnten winzige Kristalle aus diversen Hexan-Diethylether-Gemischen und auch aus Diethylether gewonnen werden. Leider waren diese Kristalle zu klein, sodass keine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden konnte.

Eine Kühlung auf 0 °C sollte die Verdampfung des Lösungsmittels oder des Gemisches verlangsamen und daher größere Kristalle liefern können. Auch hier konnten mittels Diethylether winzige Kristalle erzeugt werden und auch Gemische aus Hexan und Diethylether führten zu sehr kleinen Strukturen, jedoch war auch in diesen Fällen eine kristallographische Untersuchung aufgrund der geringen Größen nicht möglich.

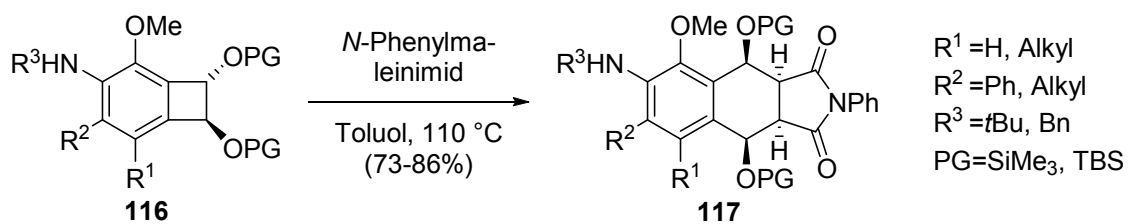
Versuche mit Dioxan und Essigsäureethylester lieferten lediglich amorphe Feststoffe, die nicht für Kristallstrukturanalysen geeignet waren.

Leider war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, Kristalle zu züchten, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse von **81** geeignet waren, sodass diese noch aussteht.

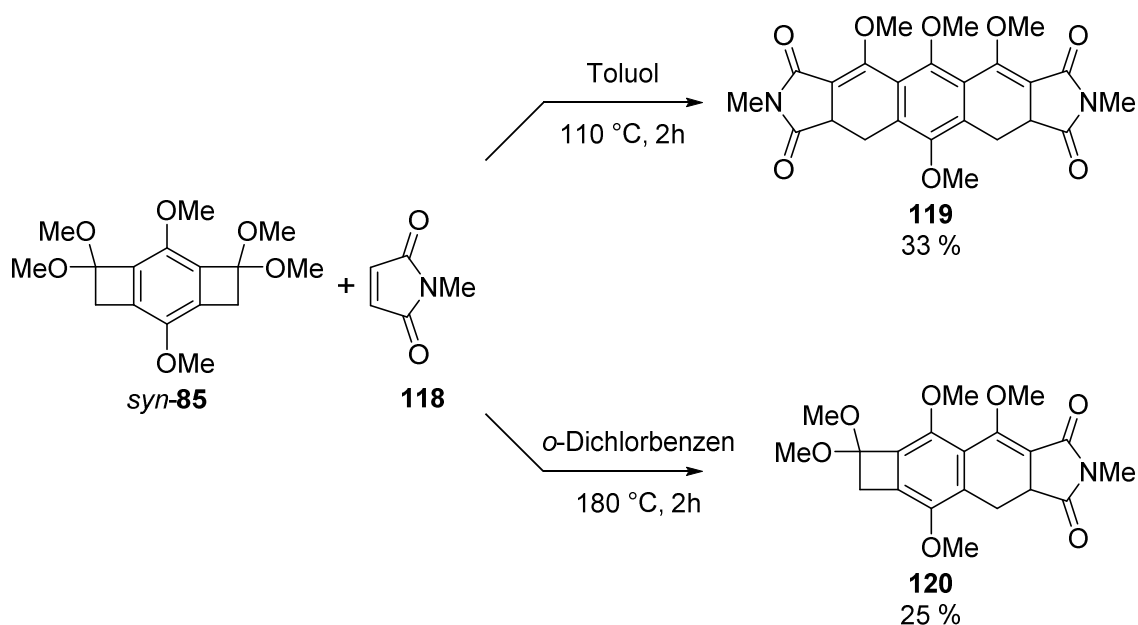
## 2.2 Zweifach Vierring-anellierte Dimethoxyarene

### 2.2.1 Aufbau höherer Acene

Die Strategie aus Ringöffnung und DIELS-ALDER-Cycloaddition lässt sich nicht nur in der Naturstoffsynthese verwenden (*vide supra*), sondern auch für den Aufbau höherer Acene. So zeigten PALOMERO *et al.*, dass *trans*-1,2-Bis(trialkylsilyloxy)-benzocyclobuten-Derivate, wie z. B. **116**, mit reaktiven Dienophilen wie Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD), *p*-Benzochinon oder *N*-Phenylmaleinimid Cycloadditionen eingehen können.<sup>[58]</sup>

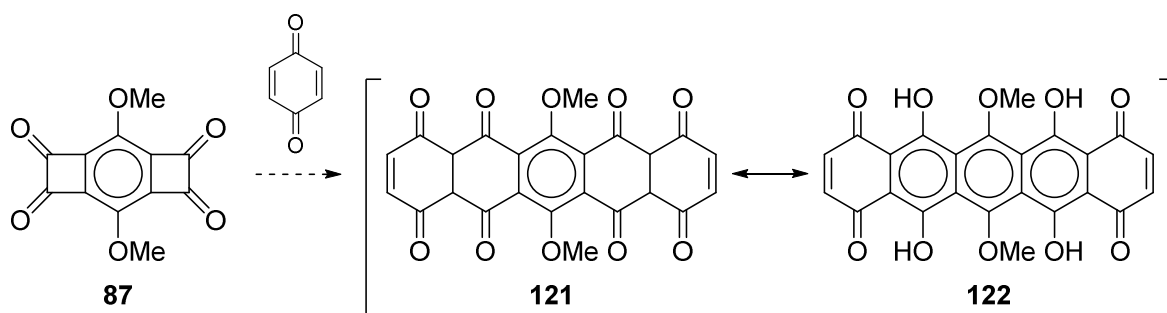


ABDELHAMID *et al.* berichteten in diesem Zusammenhang kürzlich, dass auch bidirektionale polycyclische Systeme wie **119** und **120** durch Umsetzung von Benzo-[1,2:4,5]-dicyclobutenon-Acetalen wie *syn*-**85** mit *N*-Methylmaleinimid (**118**) aufgebaut werden können.<sup>[59]</sup>

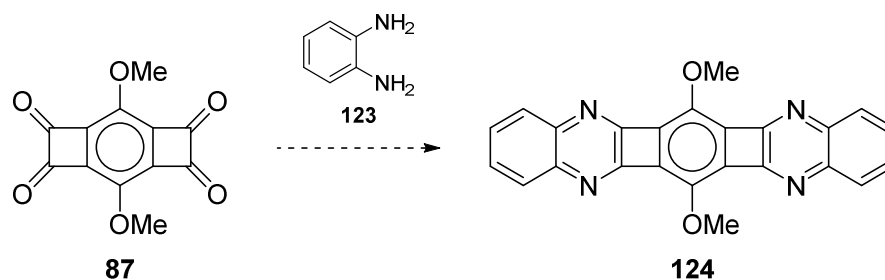


Im Rahmen der zweifach Vierring-anellierten Systeme stellt das Tetraketon **87** eine besonderes Synthesziel dar: Während Benzodicyclobutene mit jeweils einer Ketogruppe an den Vierringen bereits bekannt sind.<sup>[60, 61]</sup> wurden bisher keine Derivate beschrieben, die jeweils zwei Carbonylfunktionen an den Cyclobutan-Einheiten tragen. Auch ähnliche Triketone sind noch unbekannt.

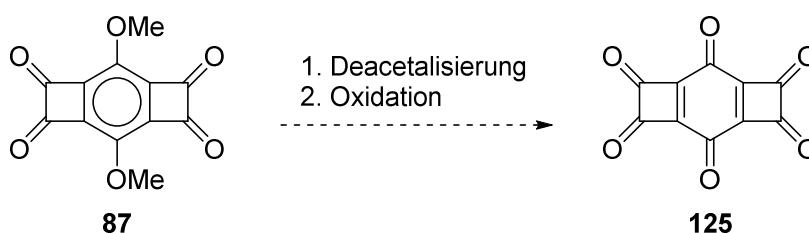
Neben der Tatsache, dass **87** durch die Ringspannung innerhalb der Vierringe eine erhöhte Reaktivität vermuten lässt, dürfte es sich auch für bidirektionale DIELS-ALDER-Reaktionen eignen, um das oxygenierte Pentacenderivat **121** zu erhalten. Eine Rearomatisierung durch Keto-Enol-Tautomerie würde anschließend das Derivat **122** liefern, wobei die Hydroxy-Funktionen eine zusätzliche Stabilisierung durch die Ketogruppen erführen.



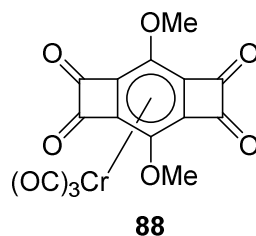
Beim Umsatz mit weiterem Tetraketon **87** könnten zudem noch längere Strukturen erhalten lassen, die gerade im Bereich der Molekularen Elektronik<sup>[62]</sup> und in Solarzellen<sup>[63]</sup> aufgrund ihrer besonderen Redoxchemie von Bedeutung sind. Alternativ könnte eine bidirektionale Verlängerung des Systems durch Kondensation mit 1,2-Diaminobenzen (**123**) – wie sie bereits von BARTON *et al.*<sup>[64]</sup> an Benzocyclobutendionen beschrieben wurde – erreicht werden, sodass ausgehende heteroaromatische  $\pi$ -Systeme wie **124** aufgebaut werden könnten, die durchaus Gegenstand aktueller Forschung sind.<sup>[65]</sup>



Des Weiteren stellt **87** einen Vorläufer eines neuartigen Kohlenstoffoxids  $C_{10}O_6$  (**125**) dar, welches durch Deacetalisierung und Oxidation erhalten werden könnte. Strukturell ist diese Verbindung äußerst interessant, da sie lediglich aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht, die keinerlei Stabilisierung durch aromatische Ringe erfahren. Auch hier dürfte dies zu einer Steigerung der Reaktivität führen.



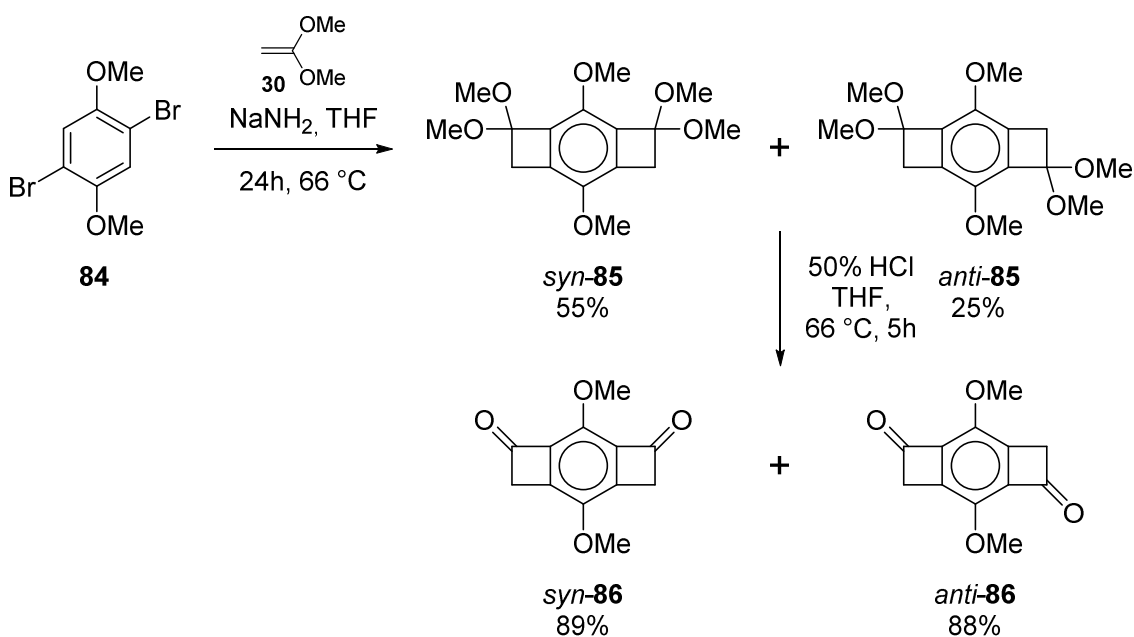
Mit Hinblick auf die strukturelle Anomalie der Benzocyclobutendion-tricarbonylchrom-Komplexe **67**, **72** und **81** stellt sich zudem die Frage, ob und in wieweit diese Biegung auch bei Benzodicyclobuten-Derivaten auftritt, weshalb eine Synthese des Tetraketons **87** und schließlich des Komplexes **88** interessant ist.



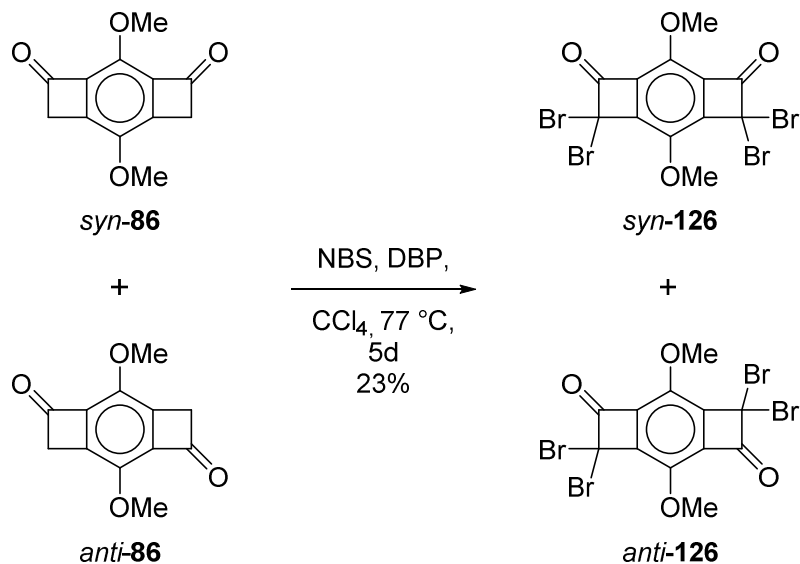
### 2.2.2 Vorangegangene Synthesen

In Anlehnung an die Vorarbeiten von ABDELHAMID *et al.* sollte die Synthese des Tetraketons **87** vorangetrieben werden.<sup>[36]</sup>

Ausgehend von 2,5-Dibrom-1,4-dimethoxybenzen (**84**) konnte eine doppelte Cycloaddition durchgeführt werden, die nach Hydrolyse mit 3 M Salzsäure die Diketone **86** in guten Ausbeuten lieferte.<sup>[36]</sup>



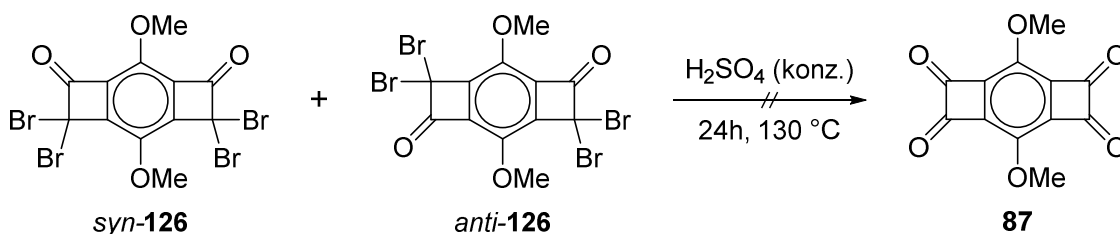
Mittels *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlormethan konnte erfolgreich bromiert werden, um 5,5,9,9-Tetrabrom-2,7-dimethoxy-benzo[1,2:4,5]dicyclobutendion (*syn*-**126**) und dessen Regioisomer *anti*-**126** zu erhalten.<sup>[66]</sup>



### 2.2.3 Versuche zur Hydrolyse des Tetrabromides **126**

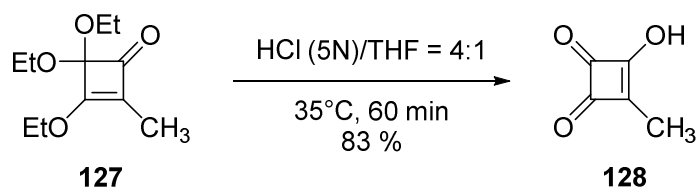
Die darauffolgende Hydrolyse stellte ein großes Problem dar, obwohl ähnliche Systeme (*vide infra*) bereits untersucht und hydrolysiert werden konnten.

Zunächst wurde, wie in den vorangegangenen Arbeiten zu Benzocyclobutendionen, mit konz. Schwefelsäure gearbeitet, wobei jedoch keine Hydrolyse beobachtet werden konnte.

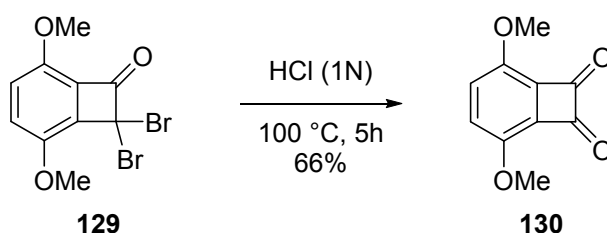


1980 berichteten BELLUS *et al.* von der Hydrolyse einiger Cyclobuten-Derivate, wobei Salzsäure zur Hydrolyse eingesetzt wurde. So konnte Moniliformin (**128**) aus dem Triethoxy-Derivat **127** erhalten werden.<sup>[67]</sup>

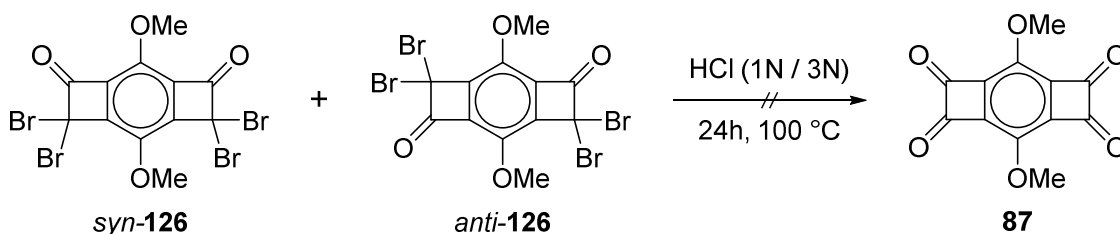




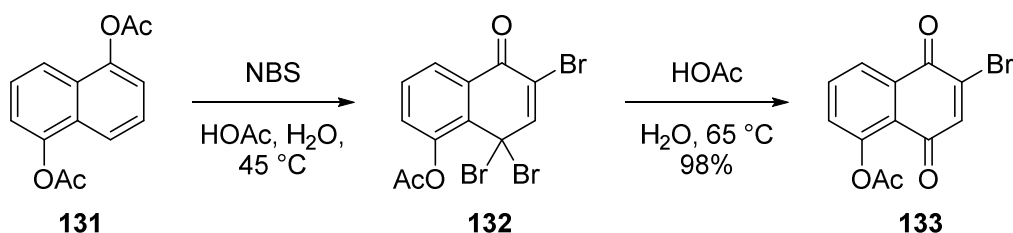
LIEBESKIND *et al.* beschrieben die Hydrolyse von ein- und mehrfach Methoxy-substituierten Dibrombenzocyclobutenonen ebenfalls durch Salzsäure. Die Hydrolyse zum 3,6-Dimethoxybenzocyclobutendion (**130**) gelang dabei in Anwesenheit von verd. Salzsäure in befriedigenden Ausbeuten.<sup>[61]</sup>



Hydrolyse-Versuche mit Salzsäure (1N, 3N) waren jedoch nicht erfolgreich und so konnte lediglich das Startmaterial **126** zurückerhalten werden.



JUNG *et al.* berichteten im Rahmen der Synthese von 2-Bromjuglonacetat (**133**) über die Verwendung von Essigsäure. Dabei wurde zunächst 1,5-Diacetoxynaphthalin (**131**) mit NBS in verd. Essigsäure bromiert, woraufhin Hydrolyse von **132** mittels wäss. Essigsäure zur Zielverbindung **133** führte.<sup>[68]</sup>



Dennoch führte eine entsprechende Anwendung von Essigsäure auf die Tetra-bromide **126** nicht zu einer erfolgreichen Hydrolyse.

In Anlehnung an Arbeiten von LIEBESKIND *et al.*<sup>[69]</sup> und SOUTH *et al.*<sup>[37]</sup> sowie der Vorarbeiten auf anderen Dion-Systemen wurde die Hydrolyse nochmals mit halbkonz. Schwefelsäure/DCM (1:1) wiederholt. Auf den ersten Blick zeigte sich keine Umsetzung, jedoch wurde ein unter UV-Einstrahlung (366 nm) fluoreszierender Spot auf der Basislinie beobachtet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einem dynamischen Laufmittelgemisch aus PE und TBME (2:1 → 0:1) konnte die fluoreszierende Verbindung nicht erhalten werden. Erst eine Elution mit DCM konnte die Verbindung in Mengen von wenigen Milligramm liefern (Abb. 7), die allerdings nicht durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR, sowie MS (EI-MS, LCT, UPLC-MS) identifiziert werden konnte.

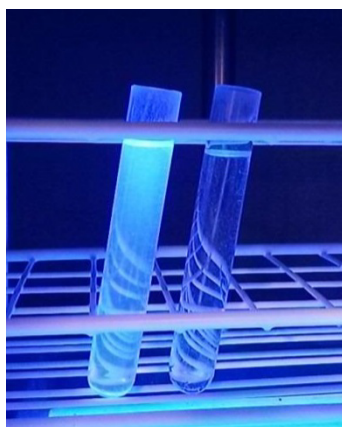
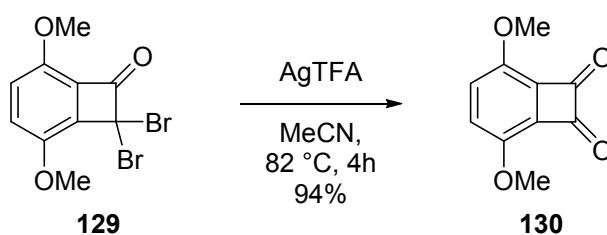
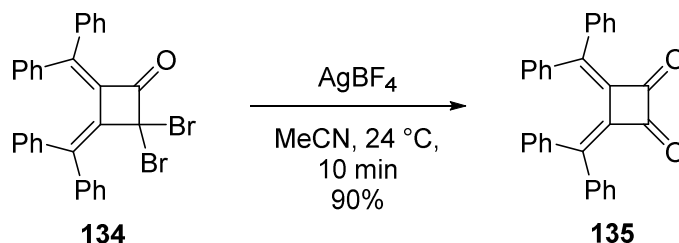


Abb. 7: Proben unter UV-Licht (366 nm), in DCM gelöste, fluoreszierende Verbindung (links) und reines DCM (rechts).

Aufgrund der Affinität von Silber zu Brom wurde auf den Einsatz von Silbersalzen gesetzt. Silbertrifluoracetat konnte von ABOU-TEIM *et al.* erfolgreich zur Hydrolyse des Dibromids **129** in guter Ausbeute genutzt werden.<sup>[70]</sup>

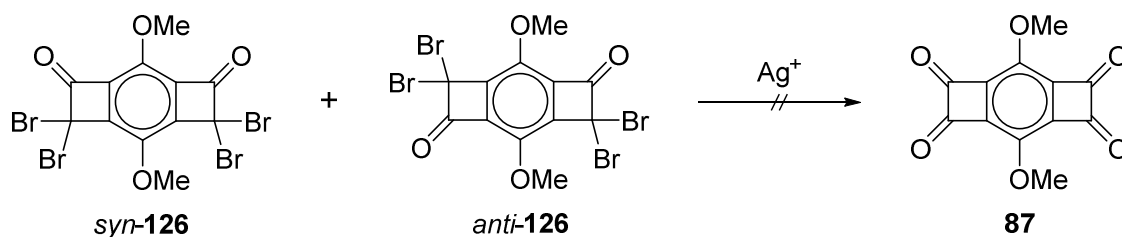


TODA *et al.* konnten das Dibromketon **134** in einer Reaktion mit Silbertetrafluoroborat in Acetonitril in das Diketon **135** überführen, wobei die Reaktionszeit nur 10 min beträgt.<sup>[71]</sup>

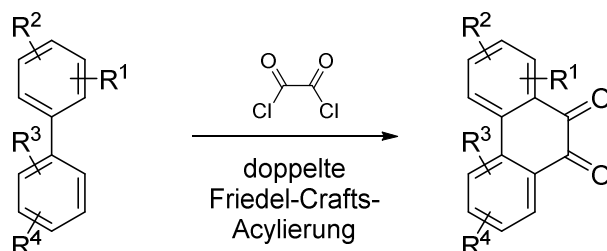


Trotz dieser vielversprechenden Ansätze, führte die Anwendung dieser Vorschriften – angepasst für die doppelte Hydrolyse – nicht zum Erfolg, wobei fast das gesamte Startmaterial **126** zurückgewonnen wurde.

Auch andere Silbersalze wie Silber(I)oxid, Silbernitrat<sup>[72]</sup> und Silberchlorat<sup>[73]</sup> in wässrigen Lösungen konnten nicht zur Bildung des Tetraketons **87** beitragen.

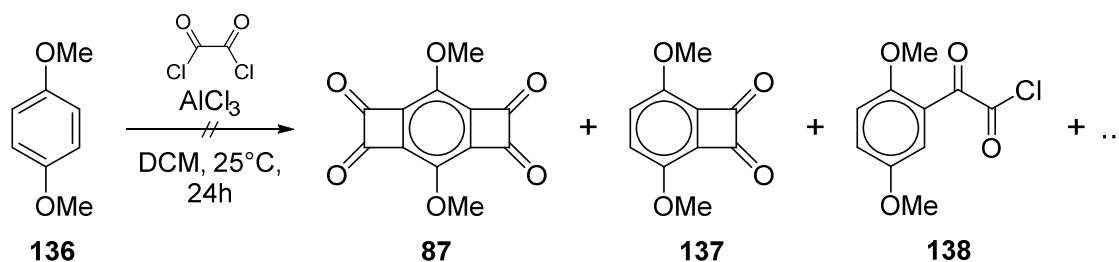


Einen anderen Ansatz boten CROSTA *et al.*, die Oxalylchlorid nutzten, um in einer zweifachen FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung vicinale Dione aufzubauen.<sup>[74]</sup>



Eine vergleichbare Reaktion an 1,4-Dimethoxybenzen (**136**) fand allerdings nicht statt: Weder konnte eine Acylierung zum Aufbau des gewünschten Tetraketons **87** noch zu einfachen Dionen wie **##** beobachtet werden. Auch eine ein-

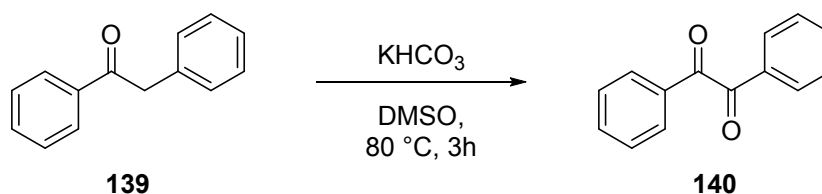
fache FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung konnte unter diesen Bedingungen nicht festgestellt werden.



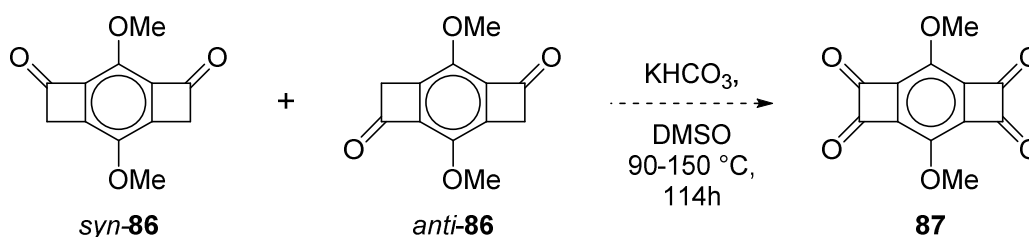
## 2.2.4 Oxidationsreaktionen

Aufgrund der bisherigen Fehlschläge bei der Hydrolyse und der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion wurde nun versucht, anhand von Oxidationsreaktionen eine Synthese des Tetraketons **87** zu ermöglichen.

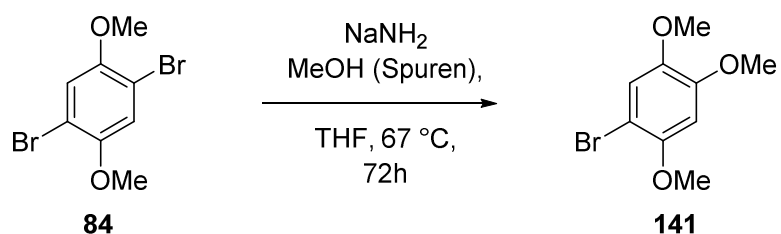
Ausgehend von der mit der SWERN-Oxidation eng verwandten KORNBLUM-Oxidation<sup>[75]</sup> konnten RAVIKUMAR *et al.*  $\alpha$ -Ketoarylmethylene (vgl. Verb. **139**) mittels Dimethylsulfoxid (DMSO) und Kaliumhydrogencarbonat oxidieren, um  $\alpha$ -Diketone wie **140** zu erhalten.<sup>[76]</sup>



Dieses vielversprechende Protokoll wurde zunächst unverändert auf die Synthese des Tetraketons **87** angewendet.

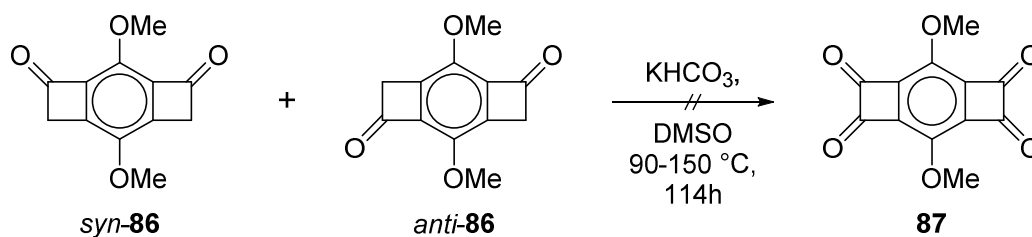


Eine Überwachung der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie zeigte, dass sich nach 24 h bei 80 °C kein nennenswerter Umsatz einstellte. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung für weitere 8 h auf 150 °C erhitzt. Da jedoch das Lösungsmittel verdampfte, wurde nach Zugabe von frischem DMSO für 82 h bei 120 °C weiter gerührt. DC-Kontrolle zeigte, dass die Reaktion nicht fortgeschritten war, sodass die Reaktion beendet wurde. Die säulenchromatographische Reinigung in einem Petrolether/Essigsäureethylester-Gemisch ergab neben einer Startmaterial-Fraktion eine Fraktion, die 1-Brom-2,4,5-trimethoxybenzen (**141**) enthielt. Es ist anzunehmen, dass diese Verbindung während der [2+2]-Cycloaddition durch Spuren von Methanol gebildet wurde und trotz mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung bis zu diesen Oxidationsreaktionen mitgeschleppt wurde.

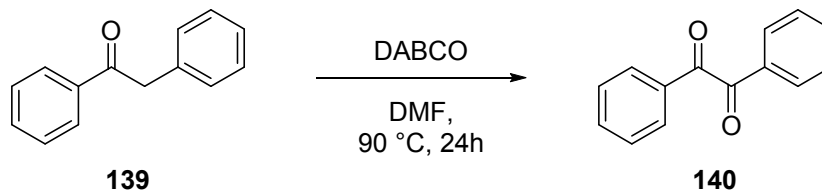


Eine Wiederholung der Oxidation mit einer konstanten Reaktionstemperatur von 130 °C für 72 h lieferte ein ähnliches Ergebnis: Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte lediglich 1-Brom-2,4,5-trimethoxybenzen (**141**) erhalten werden.

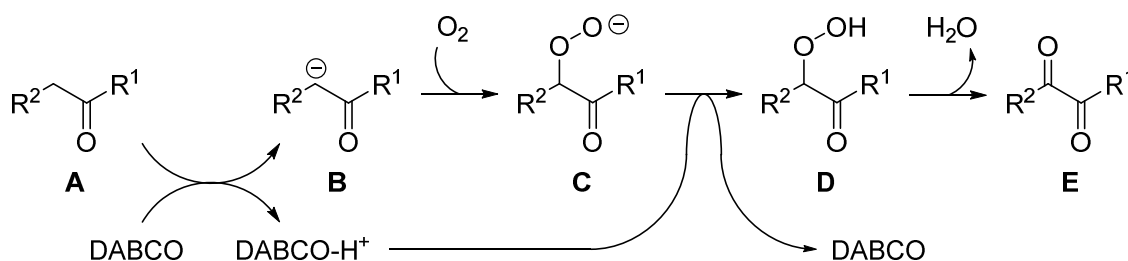
Parallel wurde auch der Einsatz des Mikrowellenreaktors für diese Oxidation getestet. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 300 W bestrahlt, wobei eine maximale Temperatur von 161 °C erreicht wurde. Eine DC-Kontrolle zeigte, dass die Dione **86** fast verbraucht worden waren. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurden allerdings nur **86** und nicht identifizierbare Verunreinigungen erhalten.



Auch CHEN *et al.* beschäftigten sich mit der Synthese von 1,2-Diketonen wie **140**, wobei allerdings ein System aus DABCO in DMF an Luft beschrieben wurde.<sup>[77]</sup>

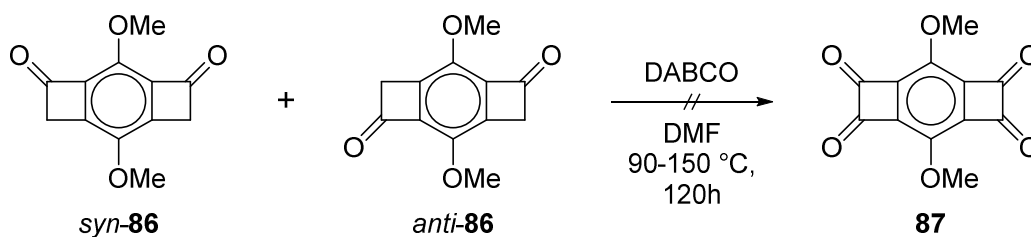


CHEN *et al.* schlugen dabei einen Mechanismus vor, bei dem das Monoketon **A** zunächst durch DABCO in der  $\alpha$ -Position zum Enolat **B** deprotoniert wird, woraufhin Luftsauerstoff eingeführt werden kann. Nach Protonierung des so entstandenen Peroxy-Anions **C** zum Hydroperoxid **D** kann eine Eliminierung von Wasser folgen, die schließlich zur Bildung des Diketons **E** führt.<sup>[77]</sup>

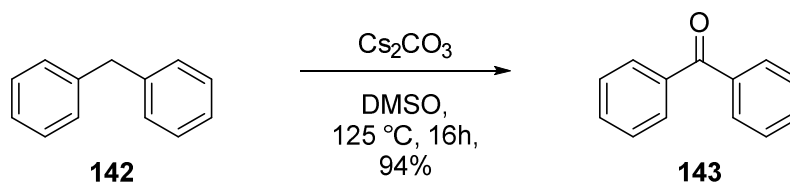


Auch diese Methode wurde zur Synthese des Tetraketons **87** angewendet, wobei der Reaktionsverlauf ebenfalls mittels DC kontrolliert wurde. Da nach einer Reaktionszeit von 120 h immer noch Startmaterial erkennbar war, wurde die Reaktion abgebrochen und wässrig aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung ergab geringe Mengen einer Verbindung, die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lediglich zwei Signale aufwies, welche im für Methoxy-Funktionen typischen Bereich liegen. Weitere Untersuchungen anhand von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Breitband und DEPT135) gaben keinen weiteren Aufschluss. Erst eine HMBC-Messung zeigte, dass eines der Signale nicht mit den weiteren Kohlenstoffatomen im Molekül koppelte, was ein Indiz für das Vorhandensein der Zielverbindung **87** lieferte. Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigten dies jedoch nicht. Zudem erwies sich dieses Ergebnis als nicht-reproduzierbar. Es

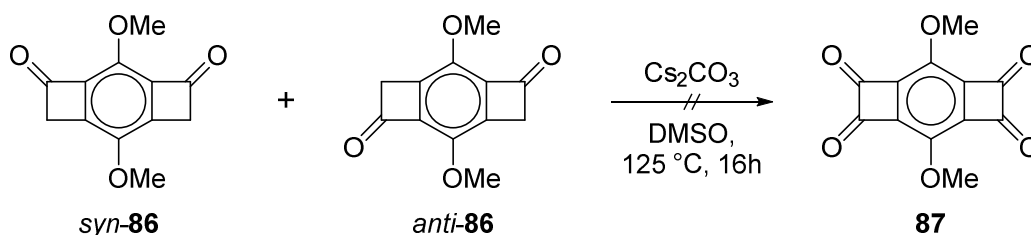
muss vermutet werden, dass die Ursache in der Nichtenolisierbarkeit der Ausgangsverbindung **86** zu suchen ist.



RAVIKUMAR *et al.* zeigten in ihrer Arbeit nicht nur Oxidationen an  $\alpha$ -Ketoarylmethylenen sondern auch an einfachen Diarylmethylenen wie Diphenylmethan (**142**). Hierbei wurde jedoch  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als Base verwendet.

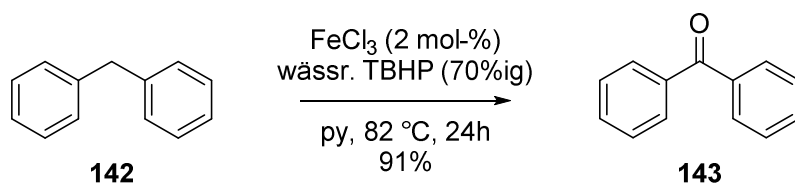


Daraufhin wurde auch diese Vorschrift für eine Oxidation der Dione **86** angewendet. Reaktionskontrolle mittels DC zeigte nach 24h, dass kein Dion mehr vorhanden war, jedoch konnte durch säulenchromatographische Reinigung wiederum nur 1-Brom-2,4,5-trimethoxybenzen (**141**) in geringen Mengen erhalten werden. Andere Produkte konnte nicht isoliert und identifiziert werden.

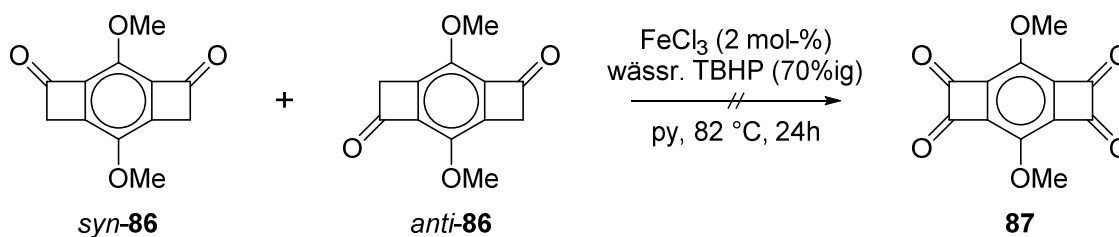


Auch NAKANISHI *et al.* berichteten 2007 in diesem Zusammenhang, dass eine benzyliche Oxidation mittels *tert*-Butylhydroperoxid unter Katalyse durch Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat in Pyridin in guten bis sehr guten Ausbeuten gelingt.<sup>[78]</sup>

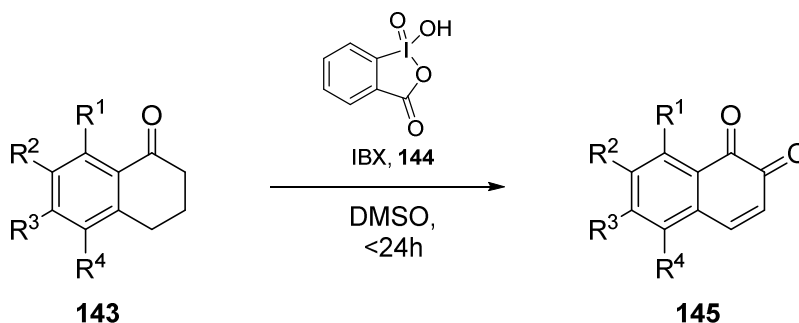
## Hauptteil



Jedoch lieferte auch dieses Protokoll das Tetraketon **87** nicht. Wie auch in den Synthesen davor, wurde das Startmaterial offenbar verbraucht, doch konnten keine identifizierbaren Verbindungen isoliert werden.



Kürzlich konnten REN *et al.* zeigen, dass 1,2-Diketone ebenfalls durch Oxidation mittels 2-Iodoxybenzoesäure (IBX, **144**) erhalten werden können. Ausgehend von 1-Tetralonen (**143**) konnten so selektiv 1,2-Naphthochinone (**145**) dargestellt werden.<sup>[79]</sup>

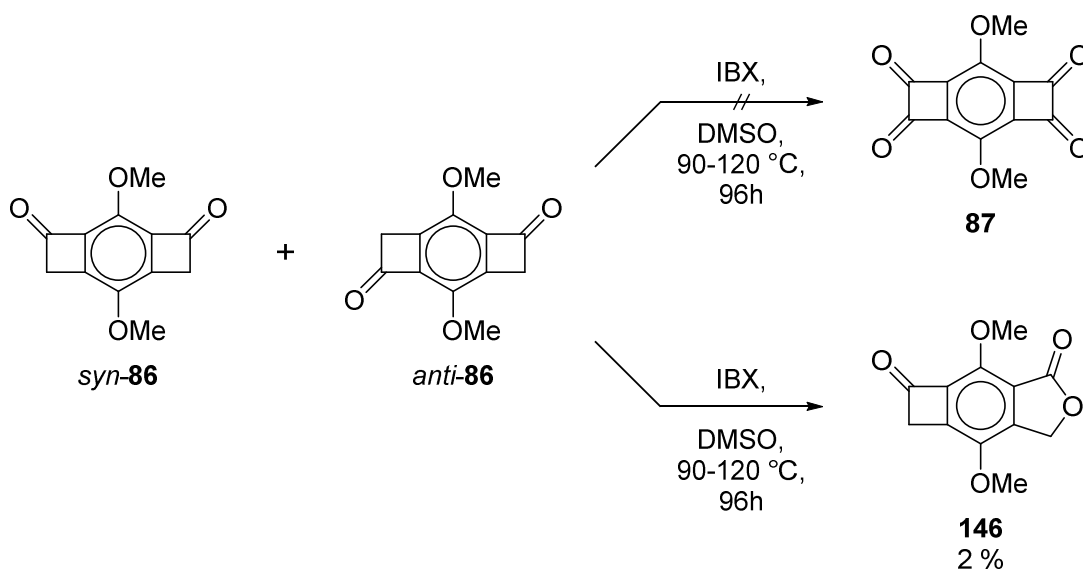


- a: R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me, 73%
- b: R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, R<sup>2</sup> = OMe, 78%
- c: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe, 88%
- d: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = OMe, 75%
- e: R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H, R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> = OMe, 83%
- e: R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> = H, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = OMe, 68%

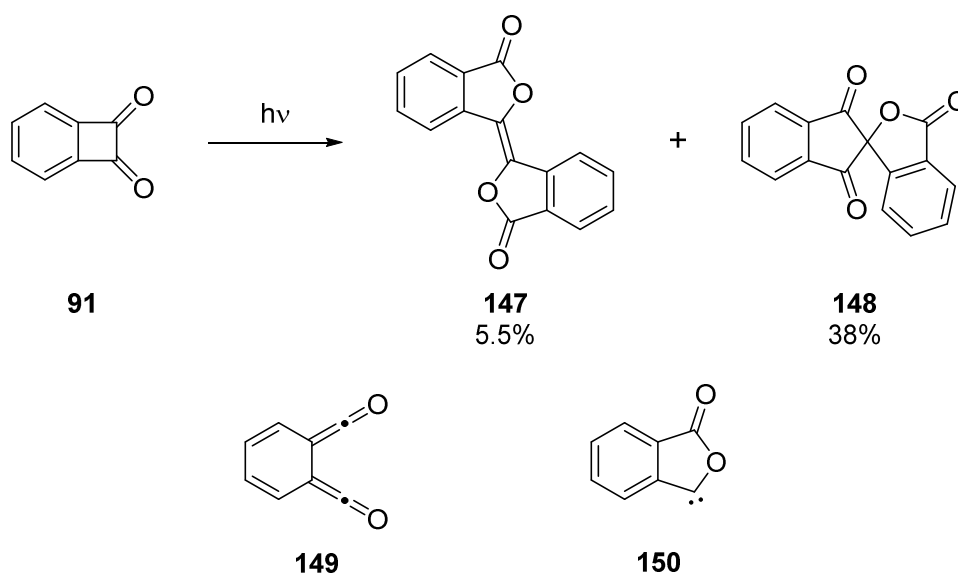
Die Anwendung dieses Protokolls auf die Oxidation der Dione **86** führte nach einer Reaktionszeit von 72 h bei einer Temperatur von 90 °C anhand von DC-Kontrolle nicht zu einer vollständigen Umsetzung und auch anschließendes



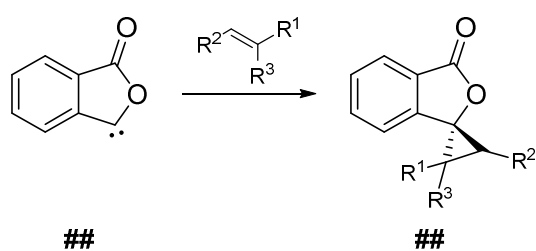
Rühren bei 120 °C für weitere 24 h ergab keine signifikante Änderung. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnten daraufhin zwei Fraktionen erhalten werden. Die erste Fraktion enthielt die eingesetzten Dione **86** (69%), während die zweite Fraktion als Verbindung **146** identifiziert werden konnte.



Es ist durchaus bekannt, dass Benzocyclobutendione unter Einwirkung von Licht dimerisieren können, wobei das Intermediat **150** gebildet werden kann.<sup>[80, 81]</sup>

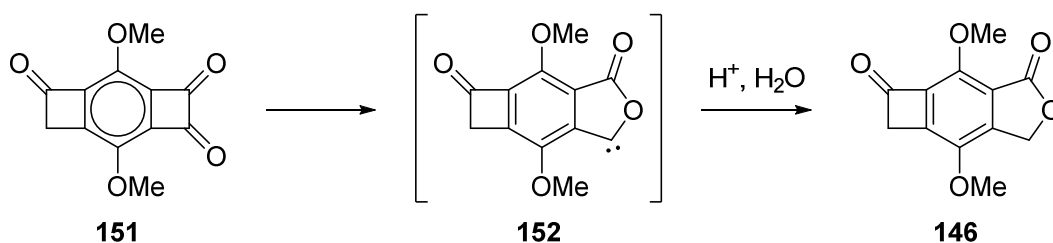


Intermediat **150** konnte zudem durch Abfang-Experimente mit Alkenen nachgewiesen werden.<sup>[81]</sup>

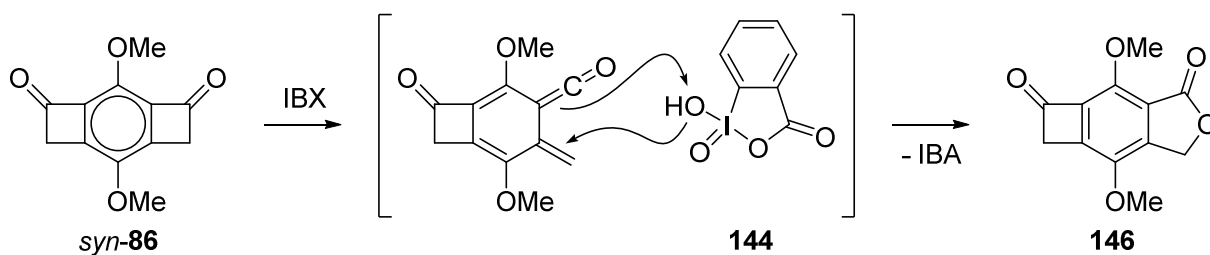


- a:** R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = Me, 42%  
**b:** R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> = Me; R<sup>2</sup> = H, 65%  
**c:** R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, 35%  
**d:** R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, 66%  
**e:** R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = CH=CH<sub>2</sub>, 54%  
**f:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = CMe=CH<sub>2</sub>, 37%  
**g:** R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = OEt, 47%

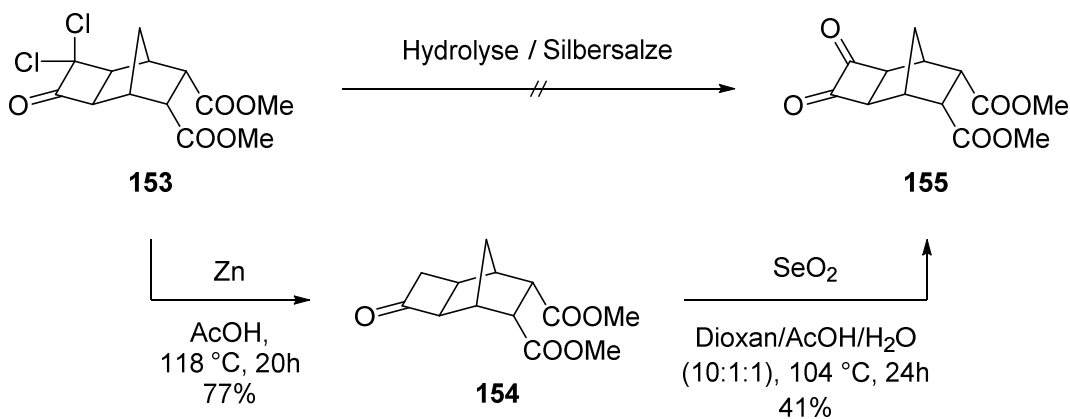
Es ist denkbar, dass das Triketon **151** durch Oxidation mit IBX erzeugt wurde, dann jedoch in das Carben **152** überführt wurde, welches aus Mangel an Alternativen während der wässrig-sauren Aufarbeitung protoniert wurde und so **146** ergab.



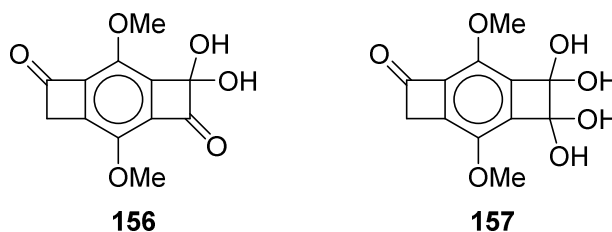
**146** könnte aber auch über eine Ringöffnungsreaktion gebildet worden sein, wobei IBX zu 2-Iodosobenzoessäure (IBA) reduziert wurde.



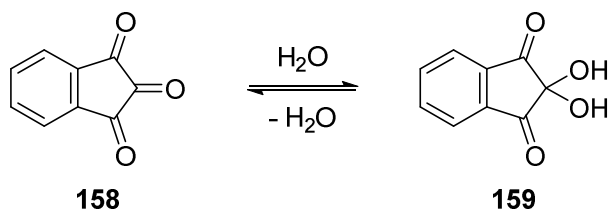
Schließlich wurde auf Selendioxid als Oxidationsmittel zurückgegriffen, welches von RIED *et al.* benutzt wurde, um das Cyclobutenon-Derivat **154** in  $\alpha$ -Position zur Carbonylfunktion zu oxidieren, nachdem auch sie direkte Hydrolysen mit Säuren, Basen und Silbersalzen vergeblich versucht hatten.<sup>[82]</sup>



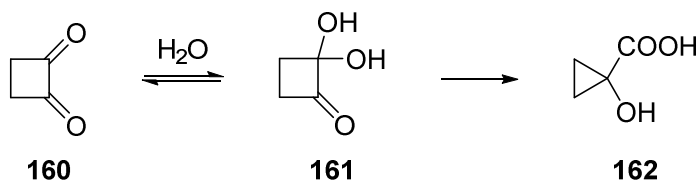
Bei einer ersten Umsetzung des Diketons **86** mit 3.5 Äquivalenten Selendioxid konnte erstmals eine Verbindung isoliert werden, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lediglich Signale von zwei Methoxy-Funktionen und einer Methylen-Gruppe enthielt. Das dazugehörige <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigte allerdings die Anwesenheit nur eines Carbonyl-Kohlenstoffatoms. Jedoch waren zwei weitere Signale im Bereich von 95 ppm hinzugekommen. Massenspektrometrische Untersuchungen nach Trocknung im Ölpumpenvakuum belegten, dass eine Verbindung der Masse  $m/z = 250$  und eine der Masse  $m/z = 232$  vorhanden waren. Die Differenz von  $m/z = 18$  lässt auf den Verlust eines Wasser-Moleküls schließen. Dieser Befund lässt sich dadurch erklären, dass das Triketon **151** als Dihydrat **157** im Falle der NMR-Untersuchungen und (nach Trocknung für mehrere Stunden bei etwa  $10^{-3}$  mbar) als Monohydrat **156** im Falle der massenspektrometrischen Analyse vorlag. Ein IR-Spektrum konnte die Anwesenheit wenigstens einer Keto-Funktion als auch von Hydroxy-Funktionen belegen.



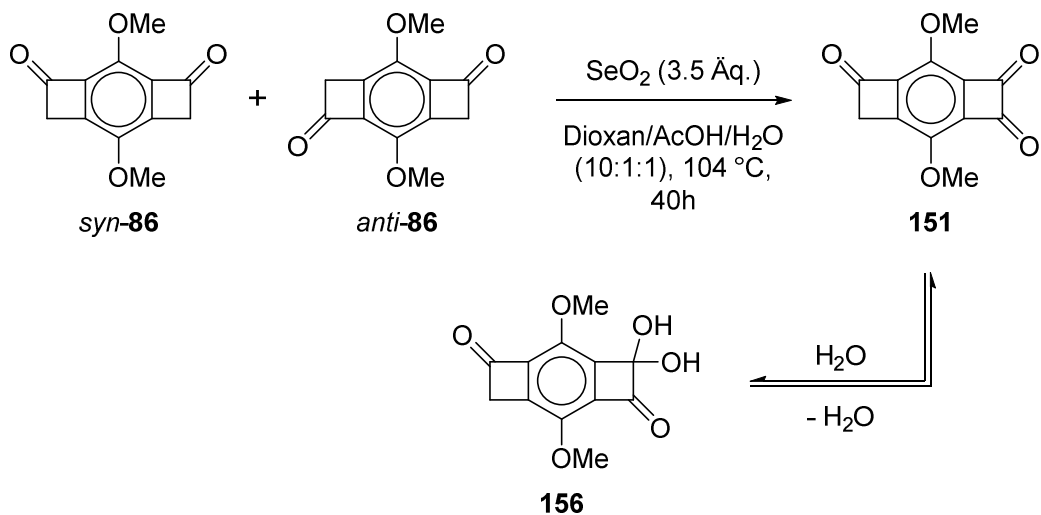
Ein Vergleich mit den NMR-spektroskopischen Daten von Ninhydrin (**159**), welches anhand verschiedener Methoden<sup>[83-85]</sup> in Indan-1,2,3-trion (**158**) überführt werden kann, bestätigte die Annahme, dass es sich bei der untersuchten Verbindung um ein Diol handelte.



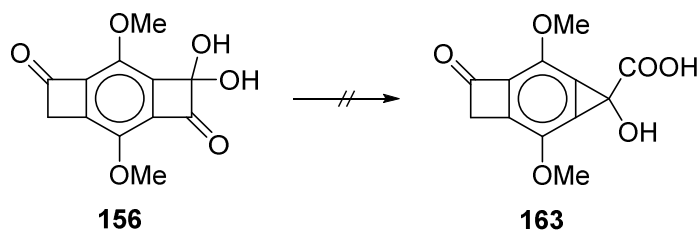
Des Weiteren konnten CONIA *et al.* die Bildung des Monohydrats **161** aus Cyclobutan-1,2-dion (**160**) in Anwesenheit von Wasser beobachten. **161** reagierte jedoch in einem Zeitraum von 48 h zur Carbonsäure **162** weiter.<sup>[86]</sup>



Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich die Dione **86** anhand von Selendioxid oxidieren lassen, sich jedoch in einer ersten Reaktion lediglich das hydratisierte Triketon **156** nachgewiesen werden konnte.



Eine Folgereaktion, wie sie von CONIA *et al.* beschrieben wurde, konnte bei **156** bisher nicht beobachtet werden.



Da diese erste Oxidation teilweise erfolgreich war, wurde die Reaktion mit einer größeren Menge an Selendioxid (10 Äq.) und einer längeren Reaktionsdauer (72 h) wiederholt. Neben dem Ausgangsmaterial **86** konnte das hydratisierte Triketon **156** lediglich in Spuren erhalten werden, nicht aber das gewünschte Tetraketon **87**. Daneben wurde der Tricyclus **146** erhalten.

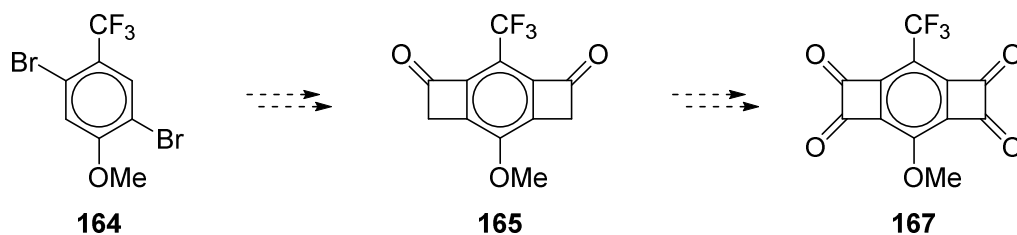
Eine Wiederholung der Oxidation mit 15 Äquivalenten Selendioxid unter Mikrowellenbestrahlung (105 °C, 60 min, 250 W) konnte – neben nicht umgesetztem Dion **86** – ausschließlich Spuren an hydratisiertem Triketon **156** liefern.

Möglicherweise ist das Tetraketon **87** aufgrund der vier Ketofunktionen in organischen Lösungsmitteln unlöslich, sodass es bei der Reaktion als Feststoff ausfällt und bei der Filtration zusammen mit den als Nebenprodukt der Reaktion anfallenden Selen-Verbindungen aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird.

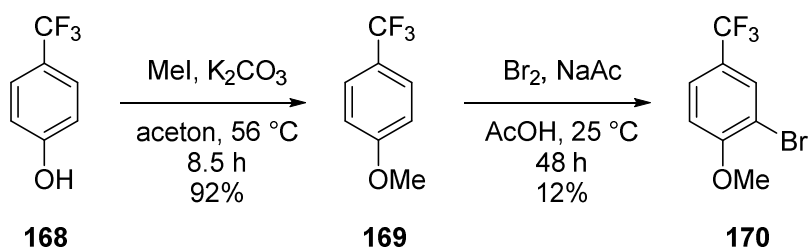
## 2.3 Bidirektionale Synthesen an weiteren Arenen

### 2.3.1 Darstellung geeigneter Arene

Neben der Synthese des Tetraketons **87** wurde auch die bidirektionale Synthese eines unterschiedlich substituierten Systems angestrebt, wobei als Fernziel das Tetraketon **167** diente. Dazu sollten die bereits etablierten Syntheseschritte aus [2+2]-Cycloaddition, Hydrolyse sowie Bromierung – oder alternativ Oxidation – verwendet werden. Eine sehr vereinfachte Syntheseroute ist im nachfolgenden Schema dargestellt.

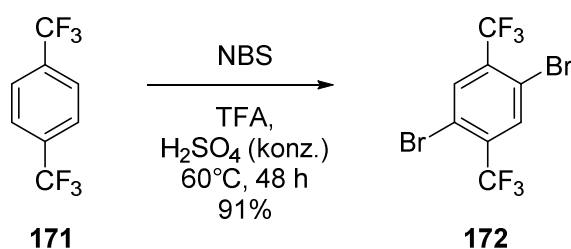


Zunächst wurde mit der Synthese des bromierten Arens **164** begonnen. Nach einer Vorschrift von IWANAGA *et al.* konnte 4-Trifluormethylanisol (**169**) durch Methylierung von 4-Trifluormethylphenol (**168**) in sehr guter Ausbeute dargestellt werden. Im folgenden Schritt erfolgte eine Bromierung zu 2-Brom-4-trifluor-methylanisol (**170**).<sup>[87]</sup>



Aufgrund der geringen Ausbeute dieser Bromierung, die sich nicht durch Zugabe von Eisen(III)-chlorid steigern ließ, wurde auf Bis(trifluormethyl)benzol (**171**) als Grundstruktur gewechselt.

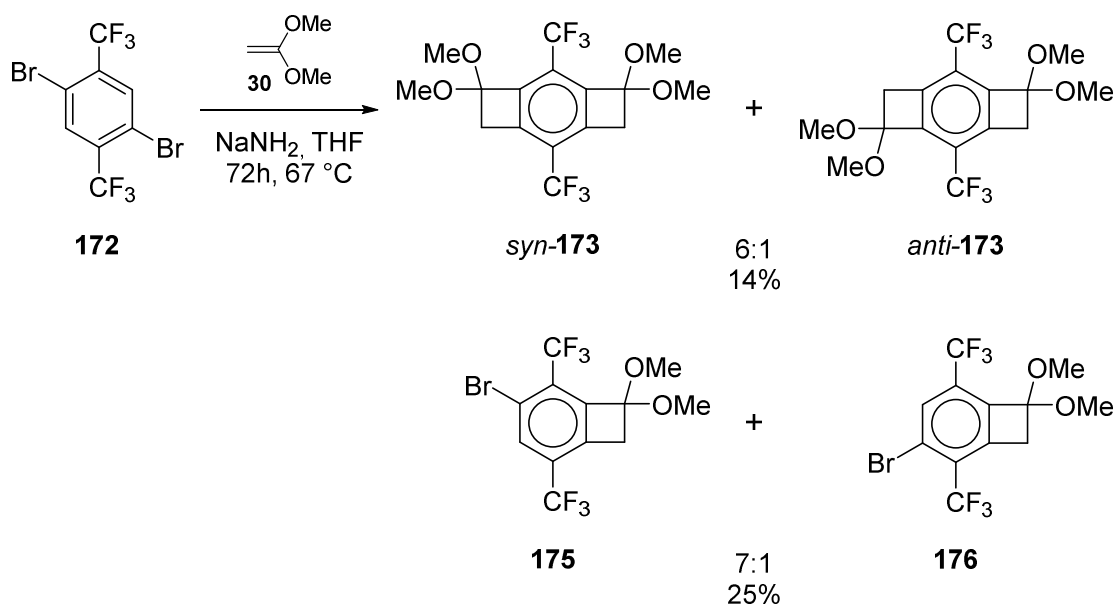
Zunächst konnte aus dem leicht zugänglichen 1,4-Bis(trifluormethyl)benzol (**171**) in sehr guten Ausbeuten das zweifach-bromierte Derivat **172** dargestellt werden. Dabei wurde auf eine Synthesevorschrift von DEVIC *et al.* zurückgegriffen, bei der **171** für 48 h bei 60 °C in einem Gemisch aus *N*-Bromsuccinimid, Trifluoressigsäure und Schwefelsäure gerührt wurde.<sup>[88]</sup>



### 2.3.2 [2+2]-Cycloadditionen mit 1,1-Dimethoxyethen (30)

Mit dem dibromierten Aren **172** konnten nun Versuche zur Darstellung eines ein- und zweifach Vierring-anellierten Systems durchgeführt werden.

Die [2+2]-Cycloaddition mit dem Alken **30** unter Verwendung von Natriumamid als Base konnte die Benzocyclobuten-Derivate **175** und **176** in einer gemeinsamen Ausbeute von 25 % im Verhältnis von **175/176** = 7:1 (anhand von NMR-Daten) liefern. Zudem führte die doppelte Cycloaddition zu den Benzodicyclobuten-Derivaten *syn*-**173** und *anti*-**173**, wobei eine Gesamtausbeute von 14 % (*syn/anti* = 6:1) erreicht wurde.

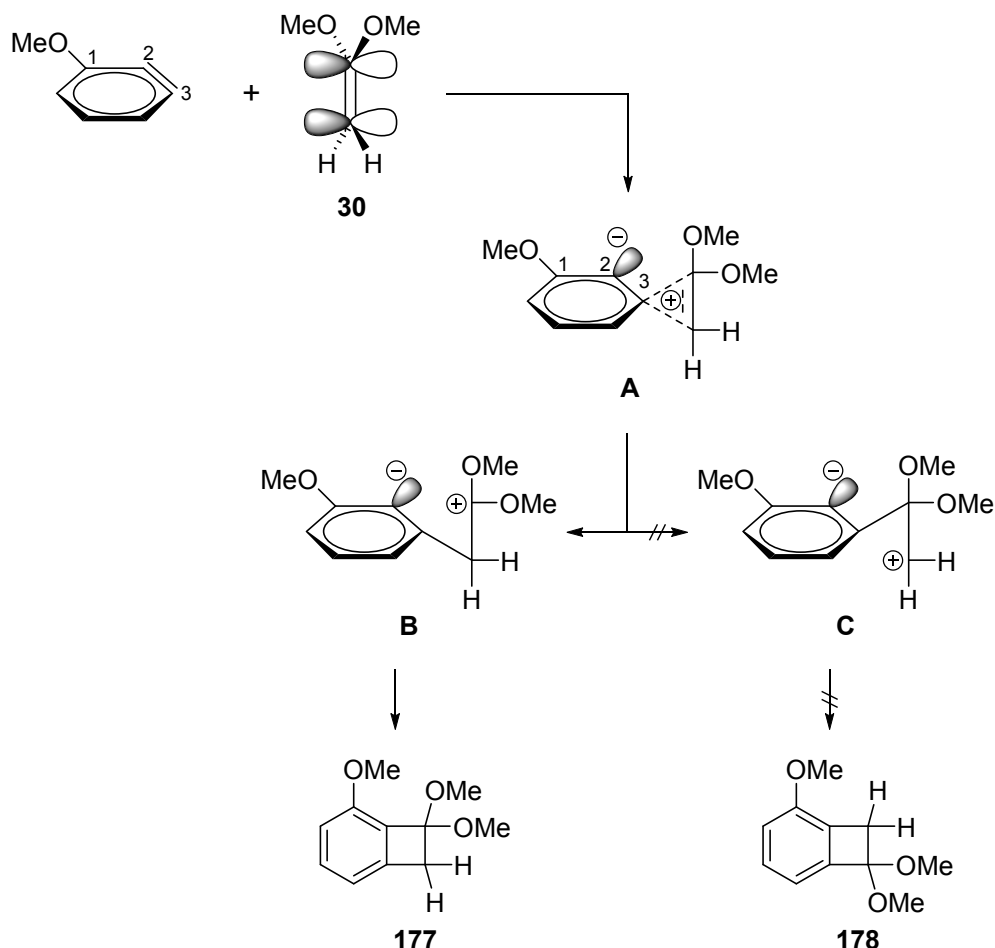


Im Vergleich zu den von ABDELHAMID *et al.* dargestellten Hexamethoxy-Verbindungen *syn*-**86** und *anti*-**86** fällt auf, dass zum einen die zweifache Cycloaddition weniger bevorzugt wird, was auf eine Desaktivierung des Aromaten durch die beiden Trifluormethyl-Funktionen zurückzuführen ist. In diesem Kontext konnte bereits gezeigt werden, dass die Dreifachbindung eines (Trifluormethyl)-benz-ins im Vergleich zu einem Methoxybenz-in eine erhöhte Elektronendichte aufweist, die einen negativen Effekt auf Cycloadditionen haben könnte.<sup>[89]</sup>

Zum anderen wird offensichtlich die Bildung von *syn*-**173** gegenüber *anti*-**173** bevorzugt, wie das *syn/anti*-Verhältnis von 6:1 zeigt. In diesem Zusammenhang könnte die zuvor erfolgte Cycloaddition einen regioselektiven Einfluss haben,

bei der ebenfalls die Bildung von **175** gegenüber **176** bevorzugt wird (**175/176** = 7:1). Es kann davon ausgegangen werden, dass die Bromfunktion einen Einfluss auf die Reaktivität des Arins hat.

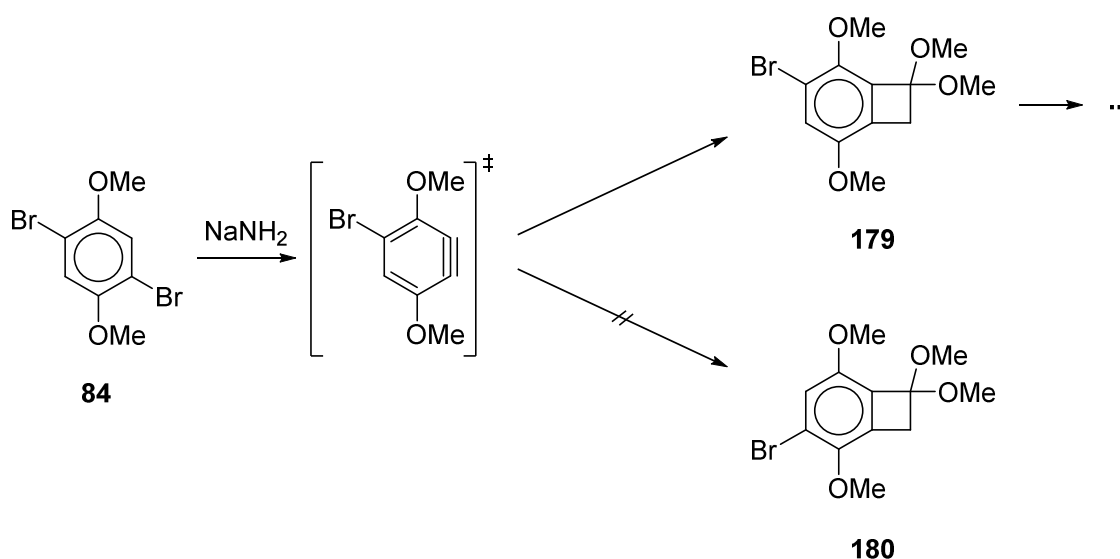
Laut FUKUI<sup>[90]</sup> und HOFFMANN<sup>[91]</sup> verläuft die Cycloaddition nach einem zweistufigen Mechanismus. SUZUKI *et al.* beschrieben bereits eine deutliche Polarisierung der Dreifachbindung im Methoxybenzol, die durch den  $-I$ -Effekt der Methoxyfunktion zustande kommt.<sup>[92]</sup> Bei einem Angriff des Alkens – hier 1,1-Dimethoxyethen (**30**) – entsteht zunächst die zwitterionische Spezies **A**, die anschließend in einer intramolekularen Reaktion einen Ringschluss zu den Verbindungen **177** und **178** durchläuft.<sup>[93]</sup>



Intermediat **C** wird bei der Addition von 1,1-Dimethoxyethen (**30**) nicht gebildet, da die positive Ladung deutlich stärker durch die Methoxy-Funktionen als durch die Wasserstoffatome stabilisiert wird, sodass – nach Ringschluss – lediglich das Regioisomer **177** entsteht.

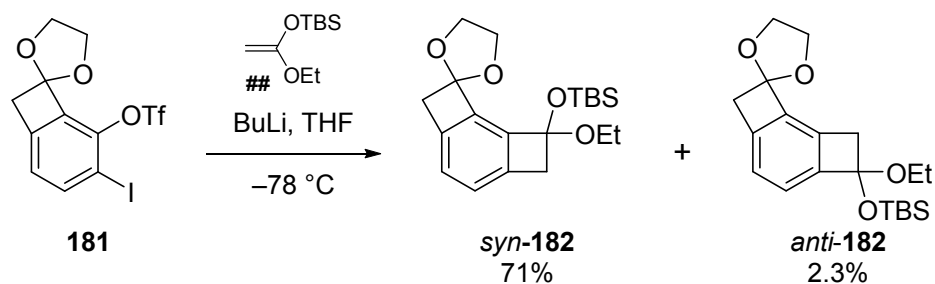


Im Falle der von ABDELHAMID *et al.* untersuchten Verbindungen sind jedoch neben zwei Methoxy-Funktionen auch ein Brom-Substituent vorhanden, der die Regioselektivität beeinflussen könnte. ABDELHAMID *et al.* konnten zeigen, dass die erste Cycloaddition ausschließlich zur Bildung von **180** führt, welches dann in einer zweiten Cycloaddition die Regioisomere *syn*-**85** und *anti*-**85** liefert.<sup>[36]</sup> Dies bedeutet, dass die Brom-Funktion eine dirigierende Rolle bei der ersten Cycloaddition spielen muss.

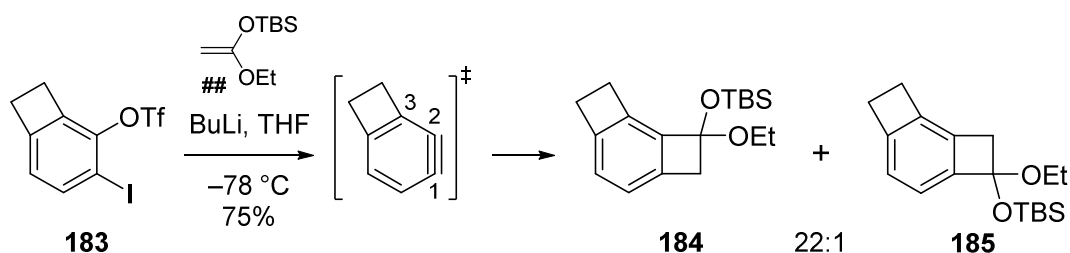


Bis(trifluormethyl)-Verbindungen verhalten sich dahingehend anders: Zwar tritt ebenfalls eine Favorisierung von **175** in der ersten [2+2]-Cycloaddition auf, die einer Steuerung durch den Brom-Substituenten am Arin unterliegt, doch wird in der zweiten Cycloaddition eine Regioselektivität beobachtet, welche nur von dem bereits anellierten Vierring ausgehen kann.

SUZUKI *et al.* beschreiben eine spannungsinduzierte Regioselektivität, die bei der zweiten Cycloaddition an **181** beobachtet wird.<sup>[94, 95]</sup>



Obwohl eine höhere sterische Hinderung bei *syn*-**182** vorliegt, wird dieses regioselektiv (*syn/anti* = 31:1) gebildet. Zunächst gingen SUZUKI *et al.* von einer Steuerung der Regioselektivität durch das cyclische Ethylenacetal aus, doch auch bei unsubstituierten anellierten Vierringen wie in **183** wurde eine hohe Regioselektivität beobachtet (**184/185** = 22:1).<sup>[94, 95]</sup>



Laut SUZUKI *et al.* wird die Regioselektivität durch die Ringspannung im Arin beeinflusst. Durch die erhöhte Ringspannung im Brückenkopf-Kohlenstoffatom (C-3) erhielten die am Vierring beteiligten Bindungen einen höheren *p*-Charakter, während die verbleibende Bindung einen höheren *s*-Charakter aufweist. Dies führe zu einer höheren Elektronegativität an C-2. Quantenchemische Berechnungen zu natürlichen Atomladungen zeigten, dass C-1 (+0.046) einen deutlich positiveren Charakter hat als C-2 (-0.002).<sup>[94]</sup>

Derartige Berechnungen<sup>b</sup> wurden ebenfalls für das Arin **186** angestellt, die für C-1 und C-2 nahezu identische Werte ergaben: Für C-1 wurde ein Wert von +0.070 und für C-2 ein Wert von +0.071 errechnet, wobei der größere Abstand der Dreifachbindung zum Brückenkopf-Kohlenstoffatom (C-4) und die an C-3 gebundene Trifluormethylgruppe zu beachten sind.

Das elektrostatische Potential des Bis(trifluormethyl)dimethylacetals **186** bestätigt die Gleichverteilung der Ladungsverhältnisse über die Dreifachbindung. Lediglich das Diacetal-Kohlenstoffatom weist eine höhere Elektronendichte auf, während das restliche Molekül weitgehend elektronenarm ist (s. Abb. 8, links). Im Vergleich dazu ist die Dreifachbindung im Tetramethoxy-Arin **187** deutlich elektronenreicher, weshalb hier eine Cycloaddition leichter erfolgen kann (s. Abb. 8, rechts).

<sup>b</sup> Diese Rechnungen wurden mit der Software WAVEFUNCTION SPARTAN 14 durchgeführt. Zur Berechnung der Gleichgewichtsgeometrie im Grundzustand wurde das DFT-Modell B3LYP/6-31G\* genutzt.

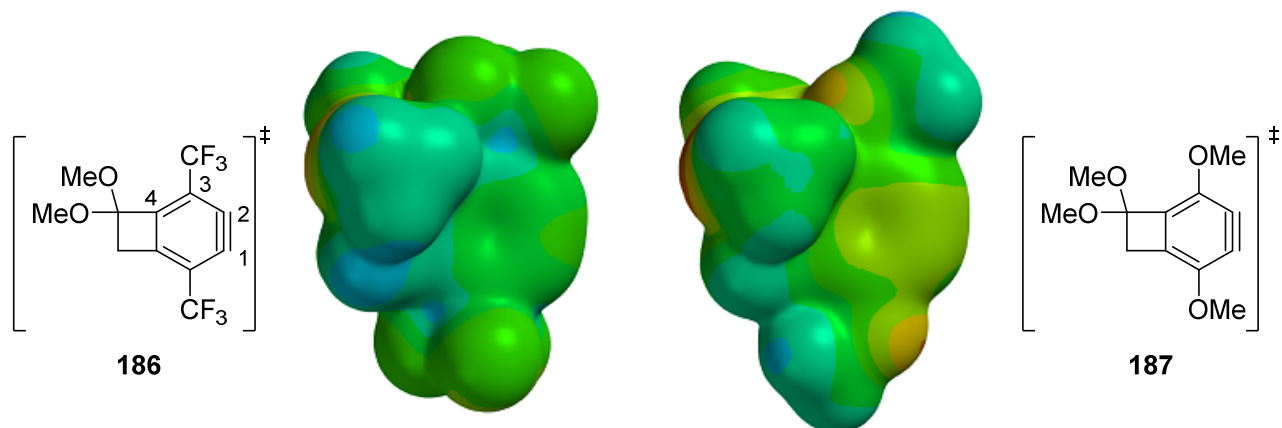


Abb. 8: Vergleich der elektrostatischen Potentiale von **186** und **187**.

Auch bei den beiden Arinen **188** und **189** ist ein bemerkenswerter Unterschied in der Elektronendichte an der Dreifachbindung zu erkennen: Wie zuvor ist die Dreifachbindung im Dimethoxy-Derivat **189** elektronenreicher als die des Bis(trifluormethyl)-Derivates **188** (s. Abb. 9), jedoch ist diese wiederum elektronenreicher als die des ersten Cycloadduktes **186**.

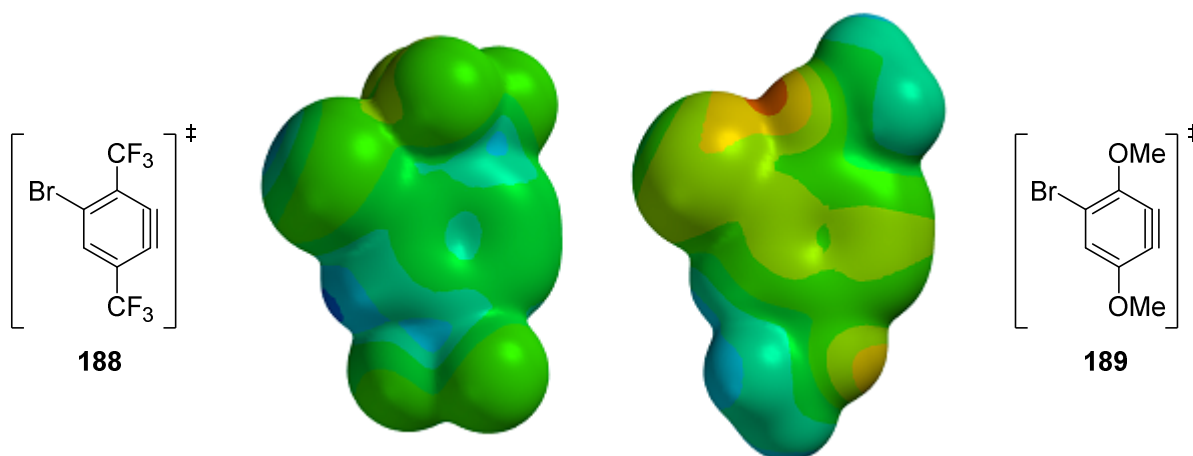


Abb. 9: Vergleich der elektrostatischen Potentiale von **188** und **189**.

Daraufhin wurden die zwei zwitterionischen Übergangszustände der schrittweisen Cycloaddition von **30** an **188** berechnet (Abb. 10). Dabei fiel zunächst auf, dass bereits im Übergangszustand die nahezu viereckige Struktur des Vierrings ausgebildet wurde.

Zudem wurden die natürlichen Atomladungen an C-6a berechnet: C-6a weist in **190** (links) einen Wert von  $-0.057$  auf und in **191** (rechts) einen Wert von

-0.069. Dies zeigt, dass die negative Ladung im System **190** besser stabilisiert ist.

Das Acetal-Kohlenstoffatom C-1 weist einen Wert von +0.632 in **190** (links) auf und ist damit positiver als das C-1 des **191** (rechts), dessen Wert für die natürliche Atomladung +0.626 beträgt.

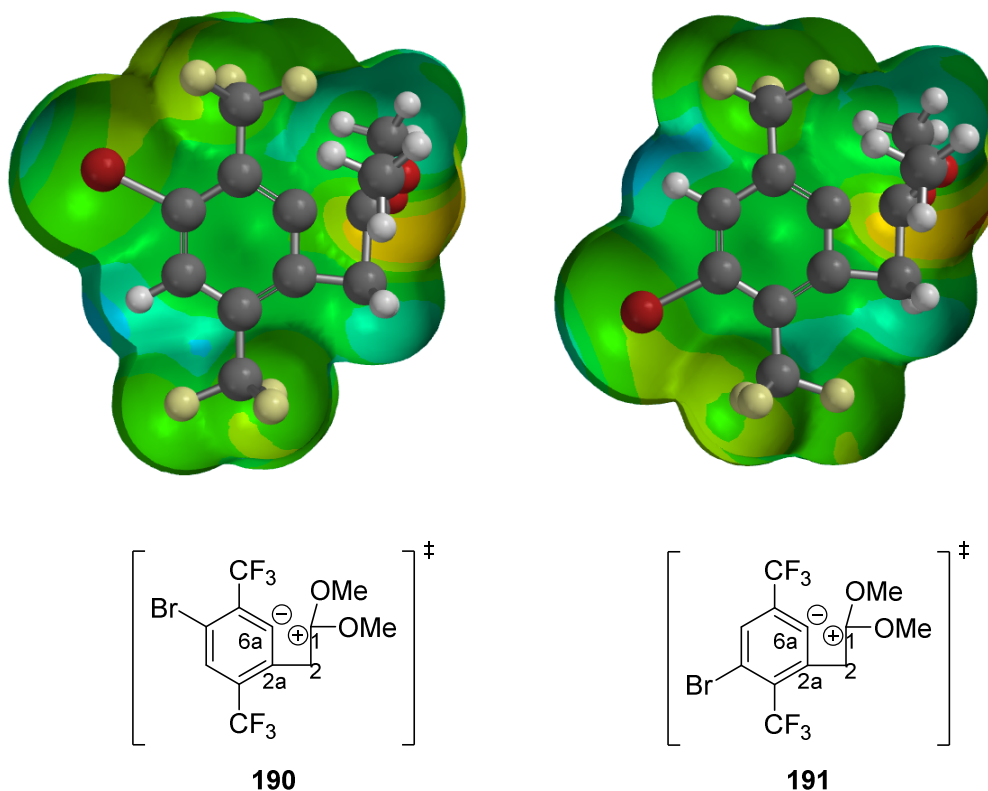


Abb. 10: Vergleich der elektrostatischen Potentiale im zwitterionischen Übergangszustand.

Im Intermediat **190** ist die negative Ladung zwar nicht so ausgeprägt, dafür ist das Acetal-Kohlenstoffatom positiver. Die Differenz der Ladungswerte ergibt einen Wert von +0.701. Im Intermediat **191** ist diese Differenz etwas geringer und hat einen Wert von +0.683, da die negative Ladung an C-6a weniger und die positive Ladung an C-1 besser stabilisiert sind.

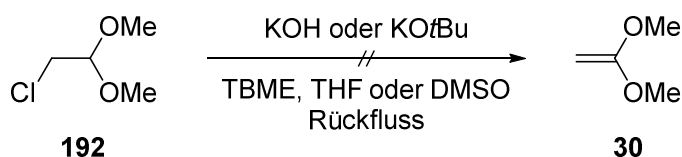
Offenbar haben diese Ladungsdifferenzen einen Einfluss auf die Regioselektivität dieser Reaktion, sodass eine leichte Bevorzugung des Produktes **175** auftritt.

## 2.4 Geeignete Alkene für Cycloadditionen

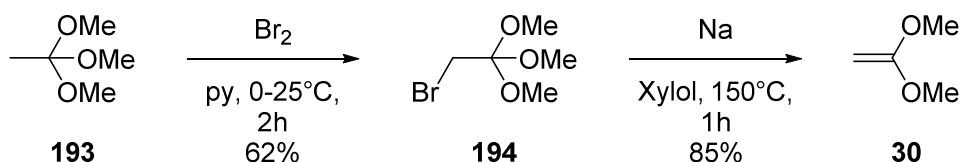
### 2.4.1 Synthesen von Alkenen und Ketensilylacetalen

Aufgrund der Tatsache, dass 1,1-Dimethoxyethen (**30**) käuflich nicht mehr zu erwerben war, musste **30** im Labormaßstab dargestellt werden, um weitere [2+2]-Cycloadditionen durchführen zu können.

Zunächst wurde dabei auf das Patent der WACKER CHEMIE GMBH zurückgegriffen, indem 2-Chlor-1,1-dimethoxyethan (**192**) mit Kaliumhydroxid durch Eliminierung von HCl das gewünschte Alken geben sollte. Im Labormaßstab konnte jedoch nur das Startmaterial durch (fraktionierende) Destillation zurück gewonnen werden. Eine Wiederholung mit DMSO als Lösungsmittel schlug ebenfalls fehl.<sup>[96]</sup> Auch die Reaktionen von **192** mit Kalium-*tert*-butanolat in den Lösungsmitteln TBME,<sup>[97]</sup> THF<sup>[98]</sup> und DMSO lieferten das gewünschte Acetal nicht.



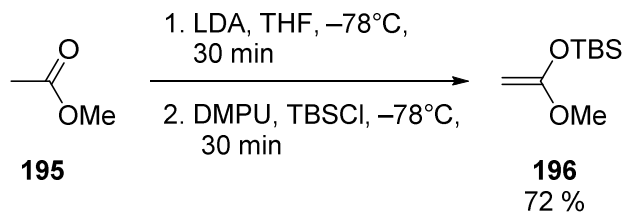
Erst die Reaktionskette, die durch KESTELEYN *et al.* aufgezeigt wurde, erwies sich im Labormaßstab als praktikabel. Es wurde dabei von Trimethylorthoacetat (**193**) ausgegangen, welches in Pyridin bromiert wurde. Nach einer Vakuumdestillation konnte reines Trimethylbromorthoacetat (**194**) erhalten werden, das mit flüssigem Natrium in Xylol umgesetzt wurde. Rektifikation ergab daraufhin das reine Acetal **30**.<sup>[99]</sup>



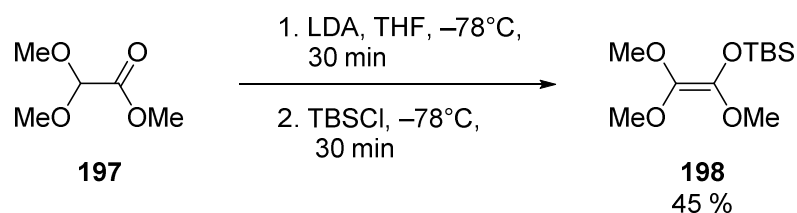
Nicht nur die Synthese von 1,1-Dimethoxyethen (**30**) wurde untersucht. Es wurde auch nach Alternativen gesucht.

Die Darstellung von 1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-1-methoxyethen (**196**) verlief nach einer von JACOBSEN *et al.* vorgeschlagenen Synthese, bei der Methyl-

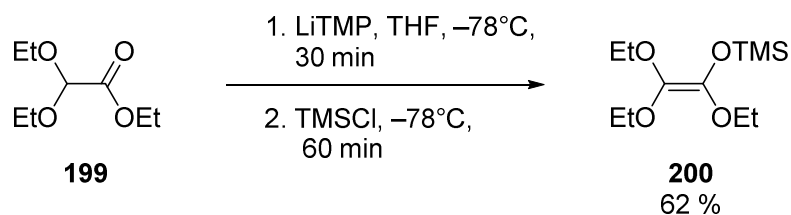
acetat (**195**) mit LDA, 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1*H*)-pyrimidinon (DMPU) und *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (TBSCl) zum Ketensilylacetal **196** in einer Ausbeute von 72 % umgesetzt wurde.<sup>[100]</sup>



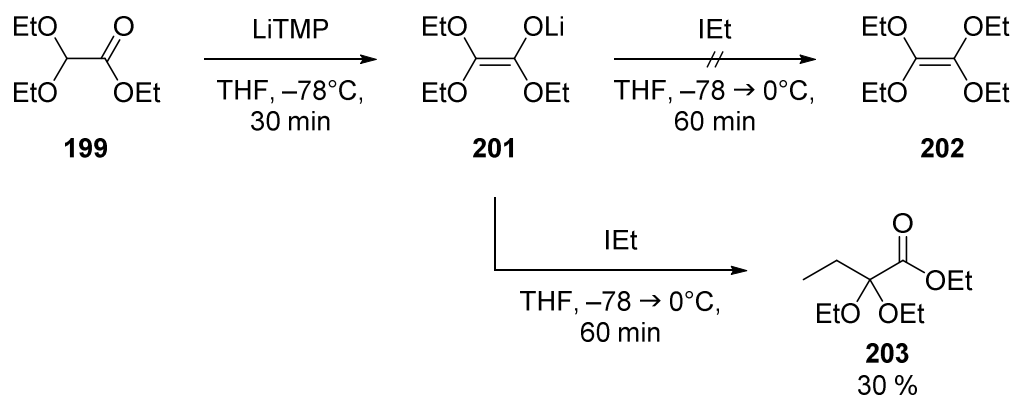
Da SUZUKI *et al.* mit dem Ketensilylacetal **198** Tricyclen und Tetracyclen aufbauen konnten, wurde 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-1,2,2-trimethoxyethen (**198**) mittels LDA in einer Ausbeute von 45 % synthetisiert.<sup>[89, 101]</sup>



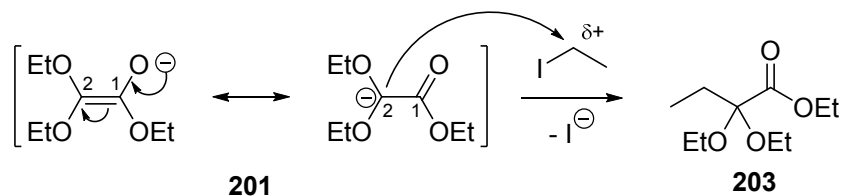
Auch das Ethoxyderivat von **198** wurde im Rahmen dieser Arbeiten synthetisiert, welches ausgehend von Ethyl-2,2-diethoxyacetat (**199**) mittels LiTMP und Trimethylsilylchlorid in das Ketensilylacetal **200** in einer Ausbeute von 62 % überführt werden konnte.<sup>[67]</sup>



In diesem Zuge wurde ebenfalls die Synthese von Tetraethoxyethen (**202**) angestrebt, welches durch Zugabe von Iodethan zum Enolat **201** erhalten werden sollte.

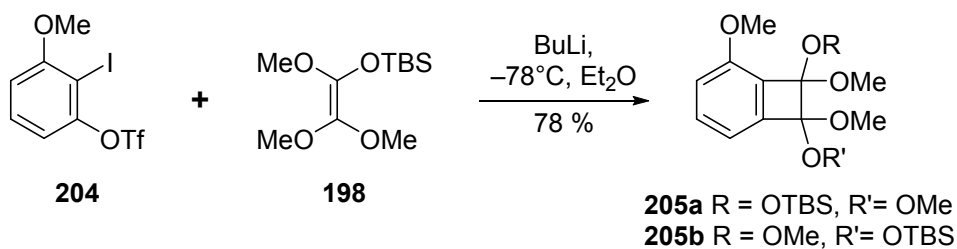


Es wurde allerdings nicht die Bildung von **202** beobachtet, sondern die Reaktion zum Butansäurederivat **203**. Hierbei erfolgt der nucleophile Angriff nicht vom Sauerstoffatom aus, sondern von C-2.

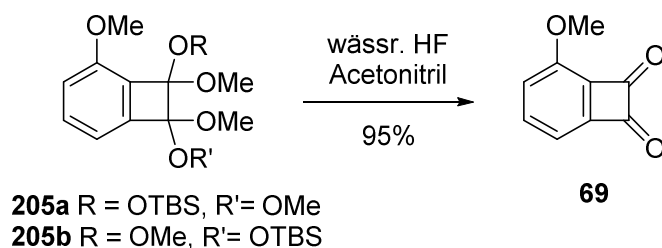


#### 2.4.2 Verwendung der Alkene in der Synthese von Benzocyclobutenen

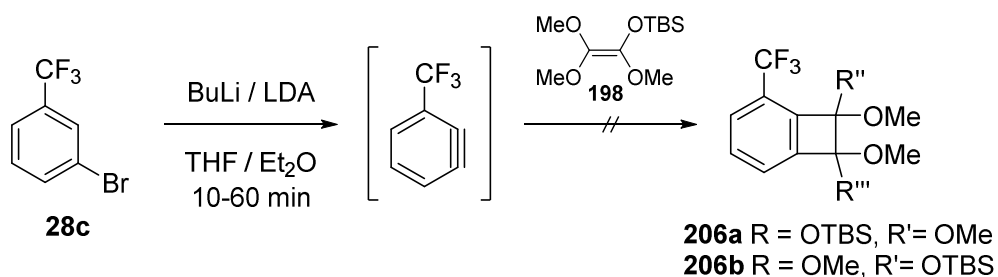
SUZUKI *et al.* konnten bereits zeigen, dass tetrasubstituierte Alkene mit *o*-Halogenaryltriflaten [wie z. B. 2-Iod-3-methoxyphenyltriflat (**204**)] [2+2]-Cycloadditionsreaktionen zum Aufbau von Benzocyclobuten-Systemen eingehen können. Dabei verwendeten SUZUKI *et al.* hauptsächlich 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-1,2,2-trimethoxyethen (**198**) als Alken und Butyllithium in Diethylether als Base zur Dehalogenierung und damit zur Bildung eines Arin-Intermediates.<sup>[92, 93]</sup>



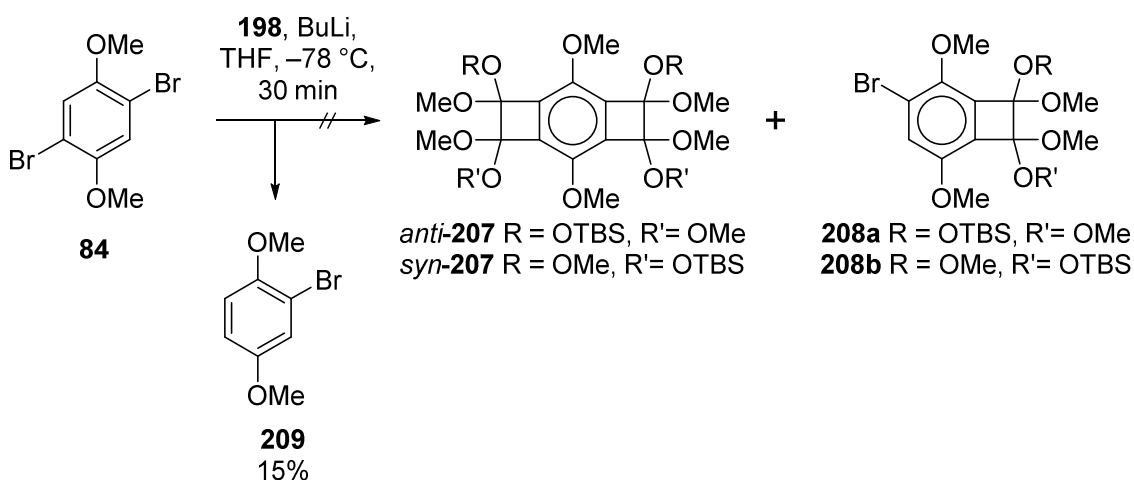
Anschließend gelang SUZUKI *et al.* die doppelte Hydrolyse der Acetale am Vier-ring von **205** durch Verwendung von wässriger Flusssäure in Acetonitril.



Da eine Cycloaddition mit dem Ketensilylacetal **198** eine deutliche Verkürzung des Syntheseweges zu Diketonen wie **69** darstellt, wurden Versuche mit Ketensilylacetal **198** durchgeführt, obgleich die Cycloaddition von **198** mit **28c** bisher nicht erfolgreich war.<sup>[89]</sup>

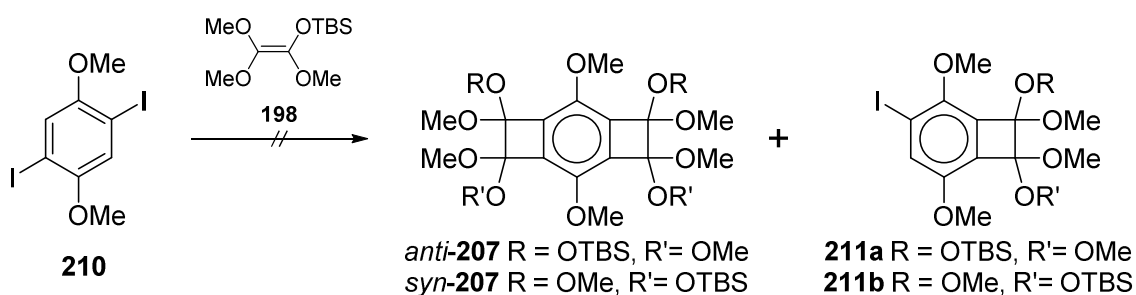


Zunächst wurde 2,5-Dibrom-1,4-dimethoxybenzen (**84**) mit **198** umgesetzt, wobei weder bei der Umsetzung mit Natriumamid noch bei der Umsetzung mit Butyllithium eine Reaktion zu Cycloaddukten wie **207** oder **208** beobachtet wurde. Stattdessen konnte in beiden Fällen das Startmaterial **84** zurückerhalten werden.

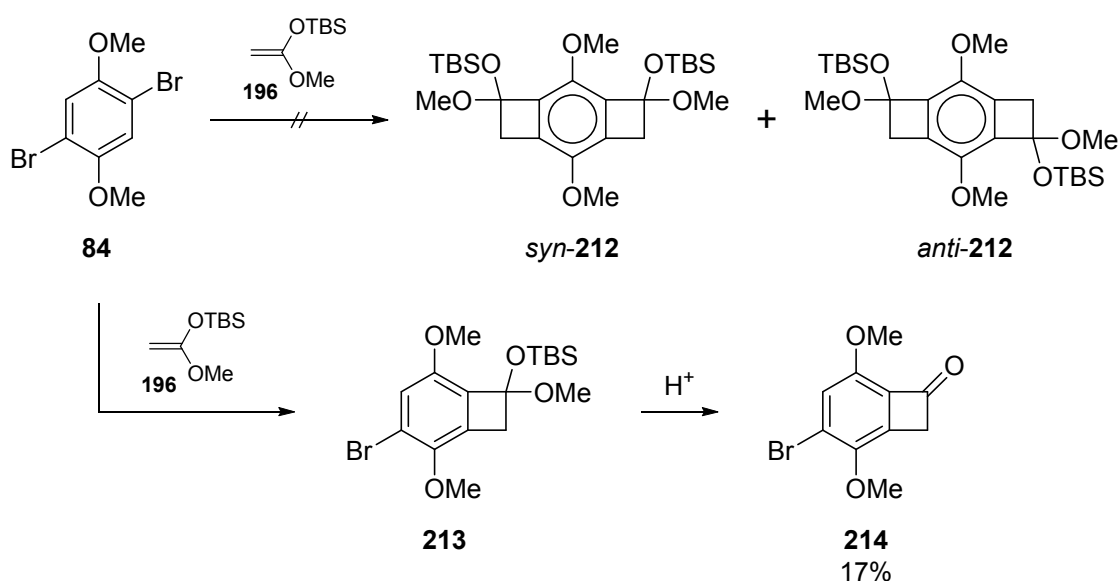




Zusätzlich konnte bei der Umsetzung mit Butyllithium jedoch 2-Brom-1,4-dimethoxybenzen (**209**) erhalten werden, was auf eine Bildung des Arins schließen lässt, welches allerdings nicht in der gewünschten Weise mit **198** reagierte. Die Reaktion wurde mit 2,5-Diod-1,4-dimethoxybenzen (**210**) als Arin-Vorläufer wiederholt, da Iod eine bessere Abgangsgruppe darstellt und ggf. eine Cycloaddition erleichtert werden könnte. Jedoch konnten keine Cycloadditionen (zu **207** oder **211**) beobachtet werden, sodass lediglich das Aren **210** zurückerhalten wurden.



Daraufhin wurde die Reaktion nochmals mit dem Ketensilylacetal **196** durchgeführt. Die doppelte Cycloaddition konnte wie zuvor ebenfalls nicht beobachtet werden, allerdings konnte die einfache Cycloaddition bestätigt werden. Bei der Reaktion bildete sich keines der direkt erwarteten Cycloaddukte, dafür konnte das Keton **214** in einer Ausbeute von 17 % isoliert werden.

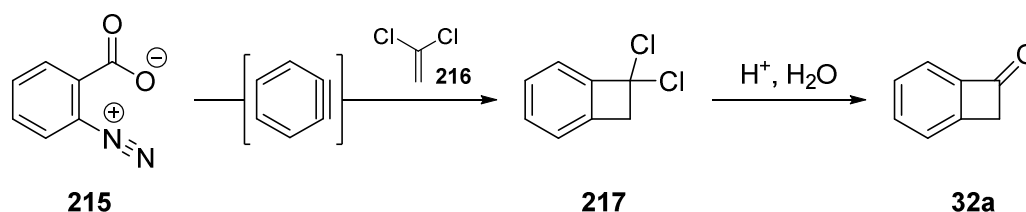


Es hat sich also ein Additionsprodukt gebildet, welches anschließend hydrolysiert worden ist. Die Silylether-Funktion könnte z.B. während der wässrig-sauren Aufarbeitung oder der säulenchromatographischen Reinigung an nicht desaktiviertem Kieselgel entfernt worden sein, weshalb sich die geschützte Form nicht isolieren ließ. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Cycloaddition von **196** an derartige Arene bzw. Arine prinzipiell möglich ist.

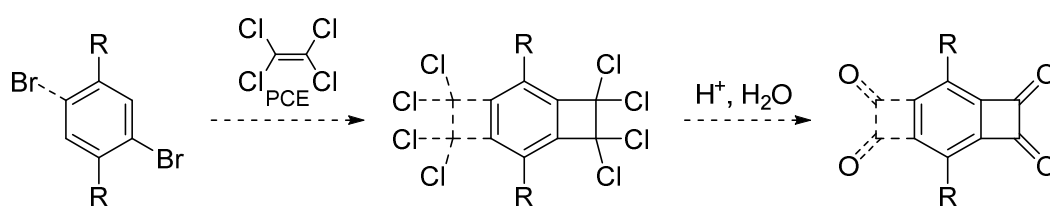
### 2.4.3 Cycloadditionen mit weiteren Alkenen

Neben den bereits genannten Alkenen, wie **30**, und Ketensilylacetallen wurden auch andere Alkene zur Verwendung in [2+2]-Cycloadditionen getestet.

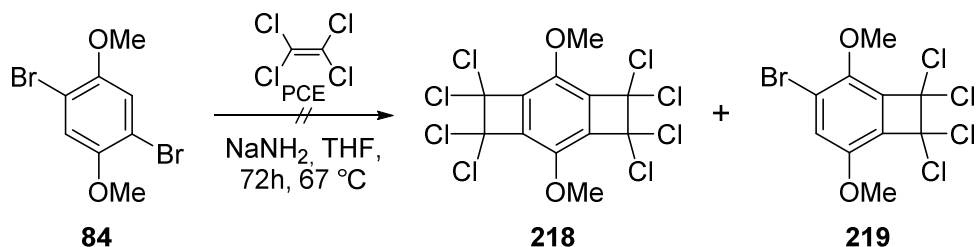
So konnten DÜRR *et al.* Benzocyclobutenon (**32a**) durch Umsetzung von 1,1-Dichlorethen (**216**) mit diazotierter Anthranilsäure (**215**) mit anschließender saurer Hydrolyse darstellen.<sup>[102]</sup>



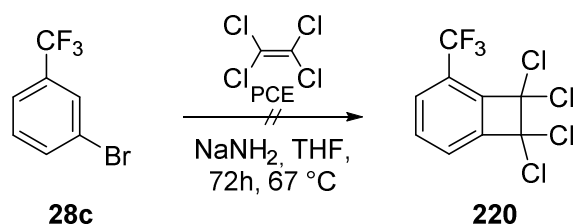
Es wäre in diesem Zusammenhang denkbar, dass Perchlorethylen (PCE), welches im Gegensatz zu **216** ungiftig ist, ein geeignetes Alken zur Synthese eines Tetrachlor-BCB-Derivates, bzw. eines Octachlor-BCB-Derivates darstellt. Im Nachgang ließen sich diese ebenfalls mittels saurer Hydrolyse in das gewünschte Diketon / Tetraketon überführen. Zudem ist PCE käuflich zu erwerben, wodurch es eine günstige und schnelle Route zu Benzocyclobutendionen und Benzodicyclobutentetraonen ermöglicht.



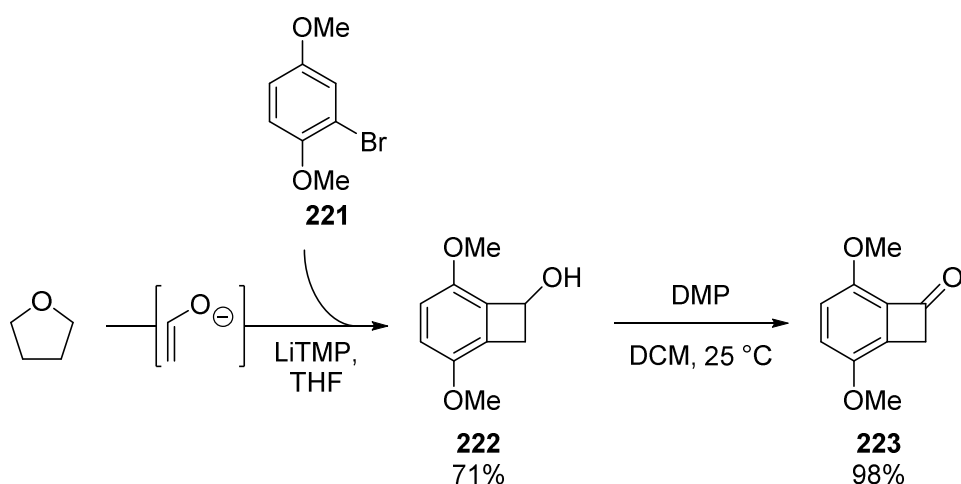
Jedoch fand in einer Umsetzung des Benzolderivates **84** mit PCE keinerlei Reaktion statt: Weder das einfache noch das zweifache Cycloaddukt wurden gebildet. Stattdessen wurde fast ausschließlich **84** zurückerhalten.



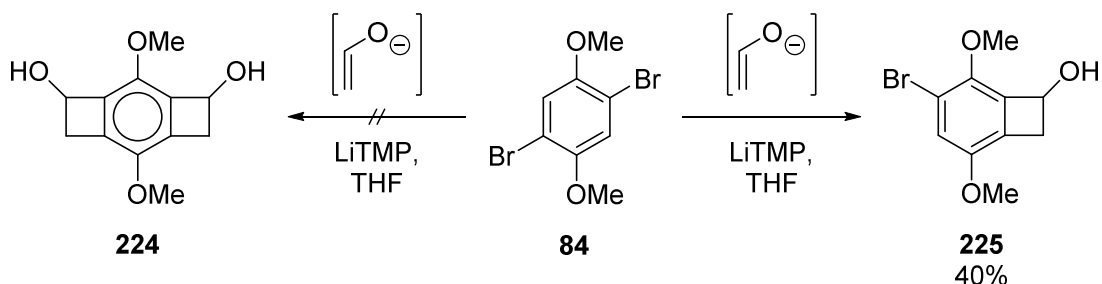
Ebenso verhielt es sich mit der Umsetzung von **28c** mit PCE, bei anstatt des gewünschten Cycloadduktes **220** nur 3-Brombenzotrifluorid (**28c**) zurückgewonnen wurde.



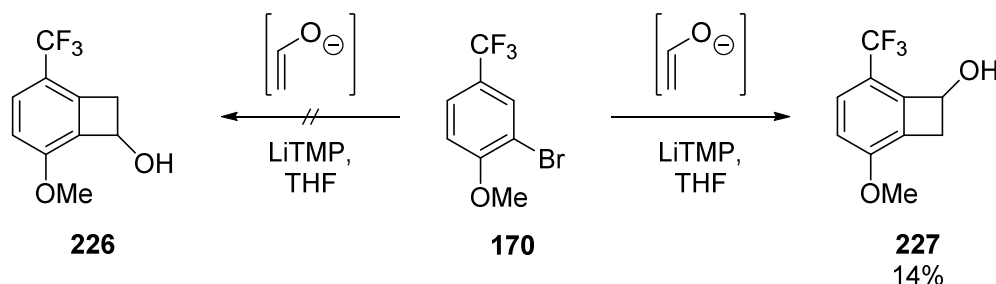
CHEN *et al.* nutzten 2014 *in situ* generiertes Acetaldehyd-Enolat zur Synthese von Benzocyclobutenolen, beispielsweise **222**. Dabei wurde das Acetaldehyd-Enolat durch Reaktion von Butyllithium mit THF dargestellt.<sup>[103]</sup>



Dieser Ansatz bot einen einfachen Zugang zu Benzocyclobuten-Derivaten ohne vorherige Synthesen von Alkenen. Eine erste Reaktion wurde aufgrund der Ähnlichkeit der Systeme mit **84** durchgeführt, wobei lediglich die einfache Cycloaddition in einer Ausbeute von 40 % beobachtet werden konnte, die – wie zuvor beschrieben – regioselektiv zu **225** führte. Das doppelte Cycloaddukt **224** konnte nicht beobachtet werden.



Auch das *p*-Trifluormethylanisol-Derivat **170**, welches nur einseitig bromiert werden konnte, wurde mittels Acetaldehyd-Enolat umgesetzt. Dabei wurde 3-Methoxy-(6-trifluormethyl)benzocyclobutenol (**227**) in einer Ausbeute von 14 % erhalten, jedoch nicht dessen Regioisomer **226**.

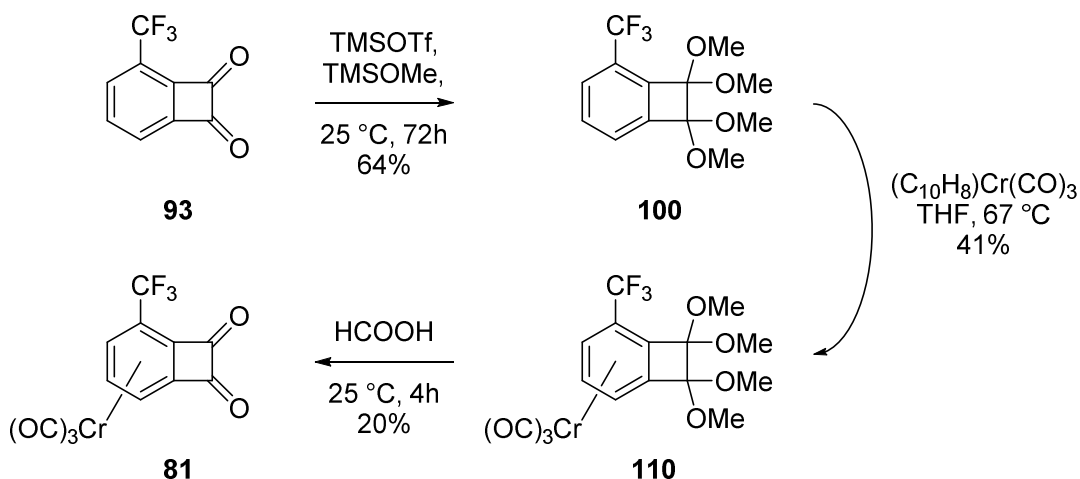


Leider konnten diese Reaktionen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr genauer untersucht und optimiert werden. Auch die nachfolgenden Oxidationen, wie sie von CHEN *et al.* vorgeschlagen wurden, konnten nicht mehr durchgeführt werden.

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

#### 3.1 (Benzocyclobuten)tricarbonylchrom-Komplexe

Aufbauend auf den von DONGOL durchgeführten Synthesen zur Darstellung des [(6-Trifluormethyl)benzocyclobutendions (**93**) konnte der Komplex **81** dargestellt werden: Die Sequenz aus Schützung der Carbonyl-Funktionen des Dions **93** als offene Acetale, Komplexierung der Verbindung **100** und abschließende Hydrolyse der Methoxyfunktionen des Komplexes **110** lieferte die gewünschte Zielverbindung **81**.



Durch die Verwendung von Methoxytrimethylsilan und Trimethylsilyloxytriflat, die auf einer Vorschrift von RUBIN *et al.*<sup>[42]</sup> basiert, konnte das Bisacetal **100** in einer guten Ausbeute von 64% erhalten werden. Optimierungsversuche zeigten, dass eine Reaktionszeit von ca. 72 h die besten Ausbeuten liefert.

Im Vergleich mit anderen Komplexierungsreagenzien stellte sich heraus, dass (Naphthalin)tricarbonylchrom(0) (Kündig-Reagens) den anderen Reagenzien vorzuziehen ist, da so eine Verschleppung von Hexacarbonylchrom(0) vermieden und eine ähnliche Ausbeute erzielt werden konnte.

Die Hydrolyse des Tetramethoxy-Komplexes **110** konnte mit Ameisensäure innerhalb einer Reaktionszeit von max. 4 h beobachtet werden. Der Komplex **81** wurde in mäßiger Ausbeute (20 %) erhalten. Weder durch Kühlung des Reaktionsgemisches noch durch Verlängerung der Reaktionszeit konnte hierbei eine

Ausbeutesteigerung erzielt werden. Ein Wechsel auf ein Gemisch von Ameisensäure in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. THF oder Diethylether) könnte einen positiven Effekt haben. Während Salzsäure eine sehr schnelle Dekomplexierung zur Folge hatte, könnten andere (organische) Säuren, beispielsweise Essigsäure, einen positiven Effekt auf die Hydrolyse der Acetale haben und sollten getestet werden. Zudem könnte eine Kühlung der Reaktion auf 0 ° oder gar auf –18 °C (Natriumchlorid-Eis-Gemisch) hilfreich sein.

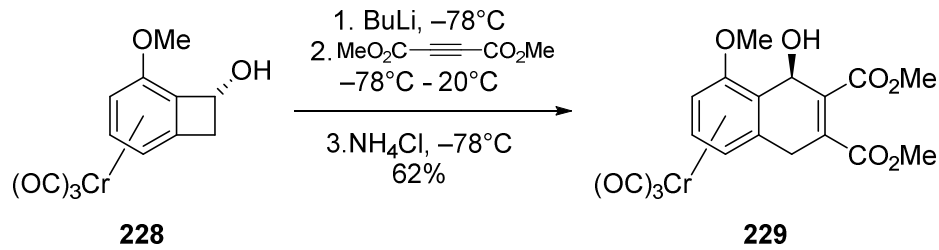
Zur Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse des Komplexes **81** sind bislang keine vermessbaren Kristalle erhalten worden, wobei diverse Methoden zur Erzeugung von Kristallen herangezogen wurden: Überschichtungsversuche lieferten amorphen Feststoff als Rückstand, die langsame Verdampfung von Lösungsmitteln erzeugte sehr kleine Kristalle, die leider nicht vermessen werden konnten, und die gleichzeitige Kühlung lieferte ebenfalls keine geeigneten Kristalle. Neben den üblichen Lösungsmitteln wie Hexan, Aceton, DCM und Diethylether wurden auch Essigsäureethylester und Dioxan, sowie Gemische der aufgezählten Lösungsmittel bisher erfolglos eingesetzt.

Eine Verwendung von aromatischen Lösungsmitteln, etwa Benzol oder Toluol, wurde bislang noch nicht getestet.

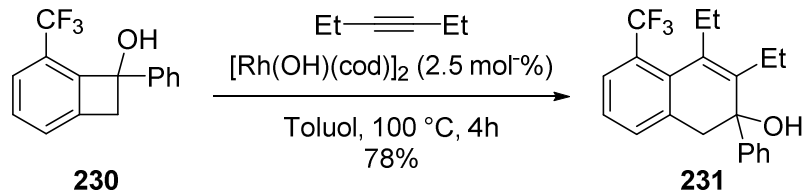
Aufgrund der fehlenden Kristallstrukturanalyse können die – u. a. von KÖSTER<sup>[51]</sup> – bereits angestellten quantenchemischen Berechnungen, die eine stärkere Abwinkelung des Vierrings im Ligandensystem des Komplexes **81** als im vergleichbaren Methoxy-Derivat **72** vorhersagen, immer noch nicht bestätigt oder widerlegt werden.

Ein anderes interessantes Feld stellt die [4+2]-Cycloaddition von *o*-Chinodimethan-Derivaten mit Alkenen oder Alkinen dar. Solche Reaktionen kommen beispielsweise in der Naturstoffsynthese<sup>[104]</sup> zur Anwendung, da sich dadurch sehr leicht Tetralin-Einheiten aufbauen lassen.

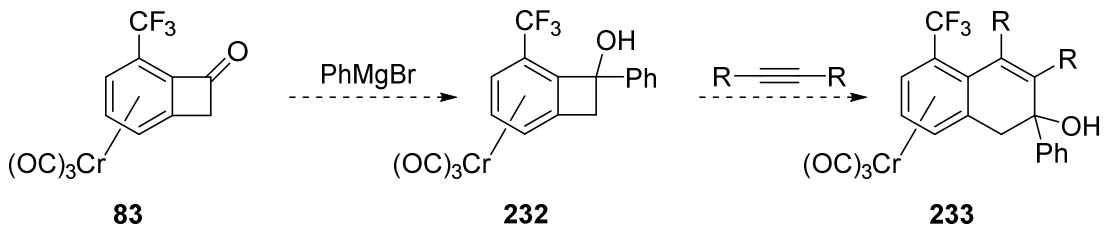
So konnte DONGOL die [4+2]-Cycloaddition von Acetylendicarbonsäuredimethylester an (6-Methoxybenzocyclobutenol)-tricarbonylchrom(0) (**228**) erfolgreich durchführen.



Die Insertion des Alkins erfolgt dabei in die vom Benzolring entferntere („distale“) Bindung. ISHIDA *et al.* berichteten kürzlich von einer Rhodium-katalysierten Insertion eines Alkins in die proximale Bindung und konnten **230** mit 3-Hexin in einer guten Ausbeute von 78% zum Tetralin-Derivat **231** umsetzen.<sup>[105]</sup>

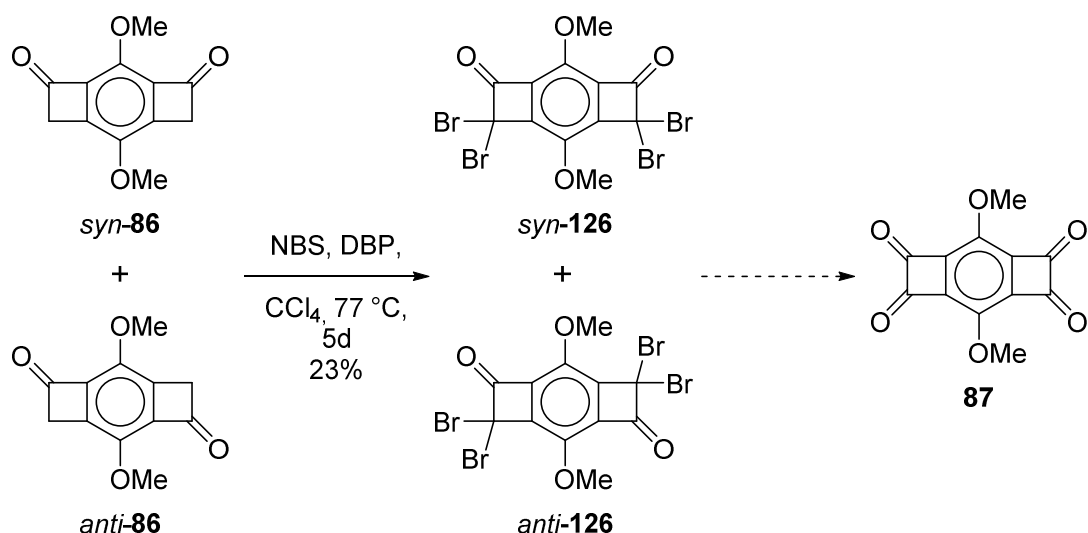


[(6-Trifluormethyl)benzocyclobutenon]tricarbonylchrom(0) (**83**) könnte durch GRIGNARD-Reagenzien zum tertiären Alkohol **232** und anschließend in Anwesenheit des Rhodium-Katalysators zum Tetralin-Komplex **233** umgesetzt werden. Nicht zuletzt wäre auch hier die Regioselektivität zu beobachten.



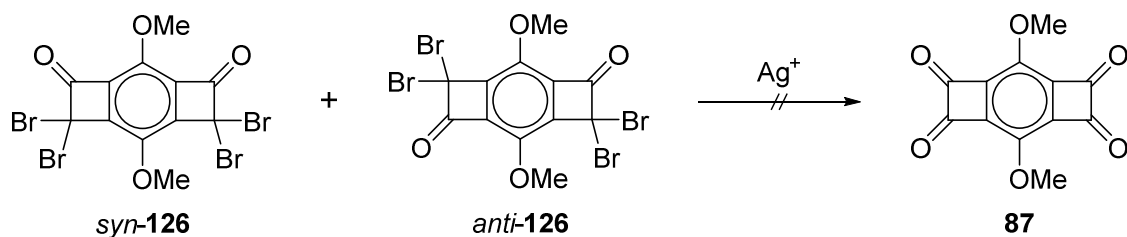
### 3.2 Synthesen an Dimethoxybenzodicyclobutenen

ABDELHAMID *et al.* gelang bereits die Synthese der Dione *syn*-**86** und *anti*-**86**,<sup>[36]</sup> die anhand der bekannten Route aus geminaler Bromierung und anschließender Hydrolyse in das Tetraketon **87** überführt werden sollten.



Die Bromierung zu den Tetrabromiden **126** gelang mit dem bewährten System aus *N*-Bromsuccinimid mit Dibenzoylperoxid in Tetrachlorkohlenstoff für 120 h bei 77 °C in einer Ausbeute von 23%.

Die Hydrolyse hingegen stellte sich als äußerst schwierig heraus. Zunächst wurde saure Hydrolyse mittels Salz-, Schwefel- oder Essigsäure (in verschiedenen Konzentrationen) getestet, wobei keine Reaktion auftrat. Die Hydrolyse mittels wässriger Silbersalze, bei denen die Affinität von Silber zu Brom ausgenutzt werden sollte, schlug ebenfalls fehl. So konnten beispielsweise Silber(I)oxid, Silbertetrafluoroborat und Silbertrifluoracetat keine Hydrolyse herbeiführen.



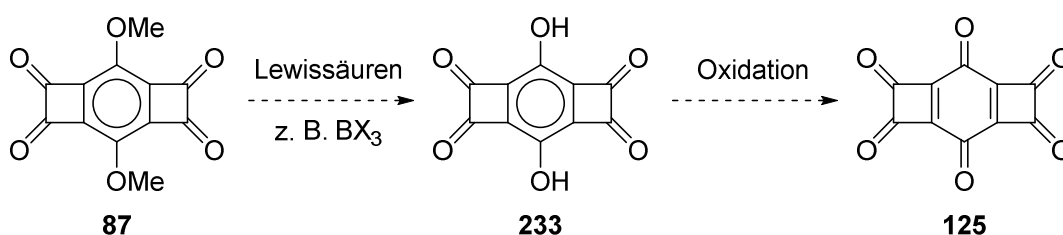
Da die direkte Oxidation der Dione *syn-86* und *anti-86* eine attraktive Alternative darstellte, wurden diverse Reaktionsbedingungen und Systeme getestet. Nach einer Vorschrift von RAVIKUMAR *et al.*<sup>[76]</sup> blieben Versuche mit KHCO<sub>3</sub> oder CsCO<sub>3</sub> in DMSO leider erfolglos. Eine Oxidation mittels DABCO in DMF an der Luft wurde von CHEN *et al.*<sup>[77]</sup> beschrieben, erwiesen sich jedoch nicht als zielführend. Ebenso konnte das System aus TBHP, Eisen(III)chlorid hexahydrat in Pyridin keine Oxidation herbeiführen.





strahlung mit Mikrowellen, konnten keine Reaktion zum Tetraketone **87** ermöglichen.

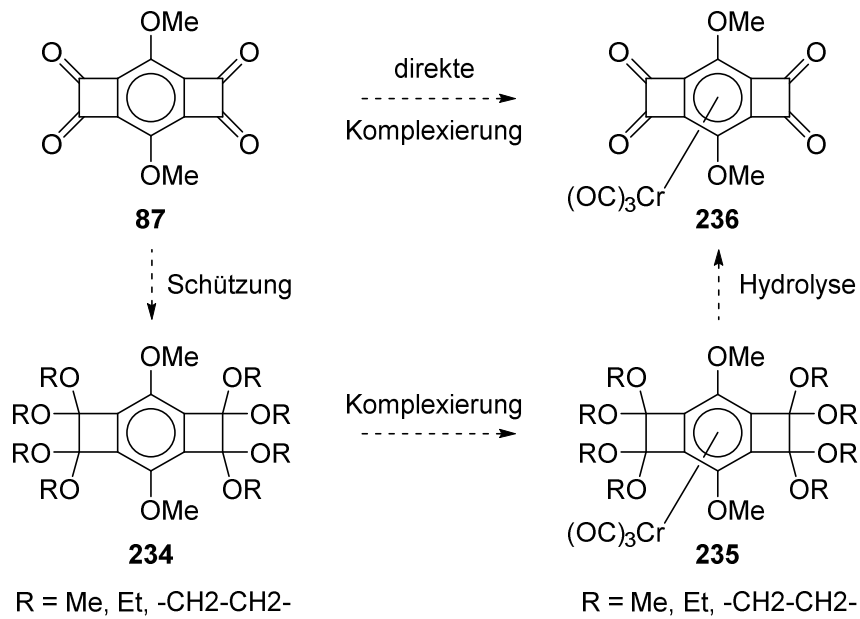
Sobald das Tetraketone **87** zur Verfügung stehen sollte, würde das Kohlenstoff-Sauerstoff-Gerüst **125** eine interessante Verbindung darstellen. Zunächst könnte eine Spaltung der Methoxyfunktionen zu **233** durch Lewisäuren, wie etwa Bortrihalogenide, erfolgen,<sup>[106]</sup> woraufhin eine (weitere) Oxidation<sup>[107]</sup> zum neuartigen Kohlenstoffoxid **125** führen könnte.



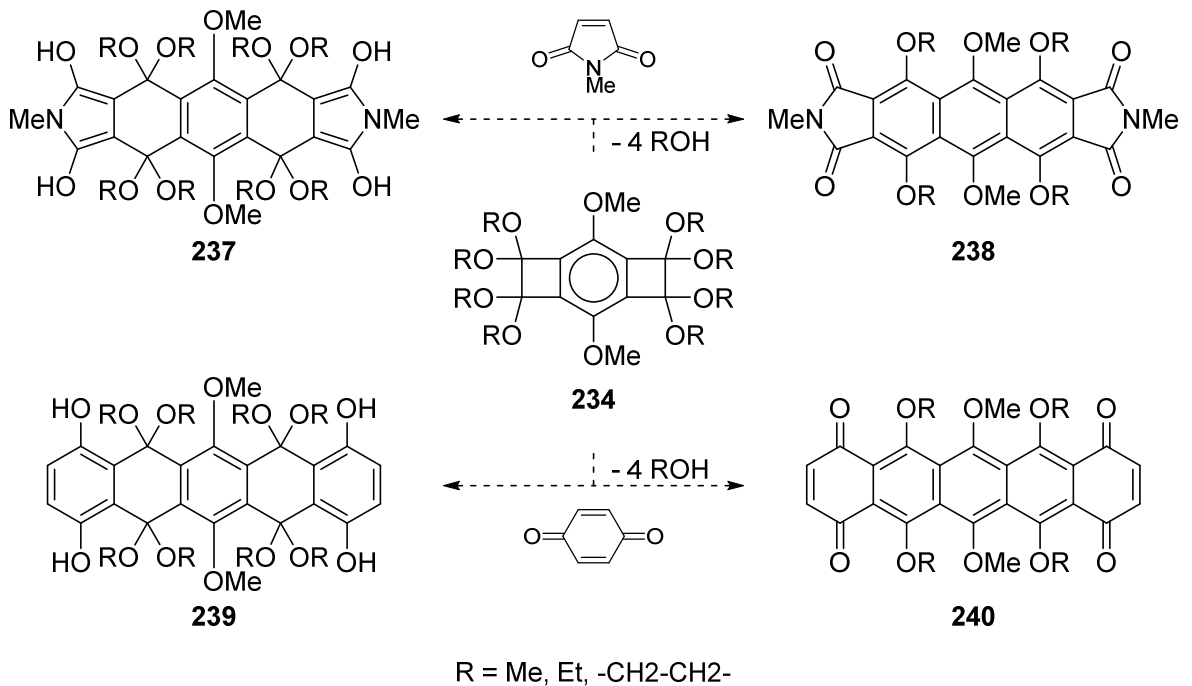
In Anlehnung an die vorangegangenen Arbeiten zu Benzocyclobutendion-Komplexen stellt der Chromkomplex des Tetraketons ein äußerst lohnenswertes Synthesziel dar: Nicht nur aufgrund einer möglichen Biegung im Liganden, sondern auch wegen des Verhaltens in Anwesenheit von Organometall-Reagenzien wie Vinylmagnesiumbromid, Vinyllithium oder deren Derivate.

Wie auch im Falle des 6-Methoxybenzocyclobutendions (**69**) kann davon ausgegangen werden, dass eine direkte Komplexierung zum Komplex **236** nicht erfolgreich ist, obgleich dies nicht ausgeschlossen werden kann.

Eine Überführung der Carbonylfunktionen in Acetale – sowohl geschlossene als auch offene wären denkbar – wäre vor einer Komplexierung, vorzugsweise mit Hexacarbonylchrom, notwendig. Abschließend müsste auch hier eine (saure) Hydrolyse stattfinden, um zum Tetraketone-Komplex **236** zu gelangen.



Nach dem Vorbild der von ABDELHAMID *et al.* kürzlich durchgeführten Cycloadditionen zum Aufbau von (höheren) Acenen (*vide infra*),<sup>[59]</sup> könnten auch Octaalkoxy-Verbindungen wie **234** in Diels-Alder-Reaktionen zu Acenen führen. Es könnte mit *N*-Methylmaleinimid (oberer Reaktionsweg, Verbindungen **237** und **238**) als Dienophil begonnen werden und auch mit Hydrochinon (unterer Reaktionsweg, Verbindungen **239** und **240**) ließen sich bidirektional Acen-Strukturen aufbauen.



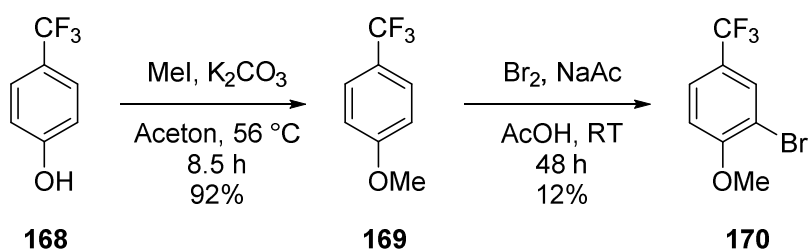
Es könnte dabei allerdings zu einer großen Anzahl an Nebenprodukten kommen, da aufgrund der sterischen Überfrachtung der Ausgangsverbindung **234** nicht unbedingt beidseitig DIELS-ALDER-Cycloadditionen stattfinden müssen.

### 3.3 Bidirektionale Synthesen an Bis(trifluormethyl)benzen und weitere Reaktionen

Im Zuge der bidirektionalen Arbeiten am *p*-Methoxyanisol-Grundgerüst wurden auch Versuche an *p*-Trifluormethylanisol (**169**) und *p*-Bis(trifluormethyl)benzen (**171**) durchgeführt.

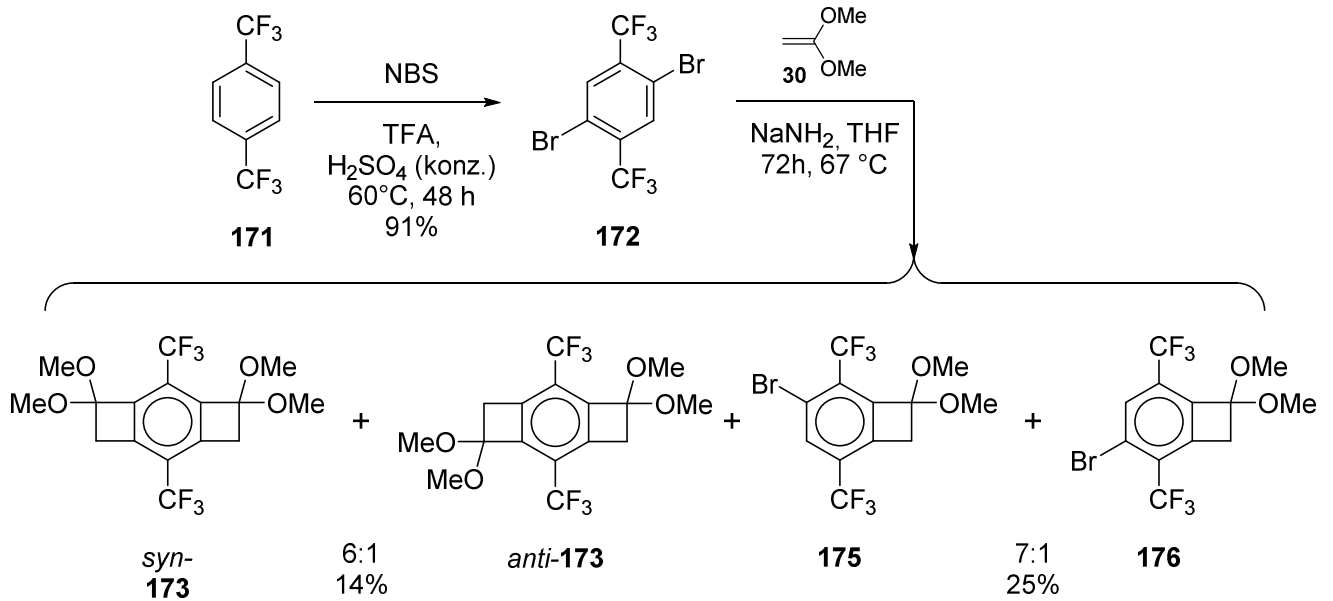
Die ersten Bromierungsversuche sollten an *p*-Trifluormethylanisol (**169**) stattfinden, wobei **169** in einer Ausbeute von 92 % aus *p*-Trifluormethylphenol (**168**) dargestellt werden konnte.<sup>[87]</sup> Daraufhin konnte die doppelte Bromierung an **169** versucht werden, um anschließende [2+2]-Cycloadditionen zu ermöglichen.

Während die einfache Bromierung zu **170** in einer Ausbeute von 12 % gelang,<sup>[87]</sup> sich allerdings nicht optimieren ließ, konnte eine zweifache Bromierung an **169** nicht beobachtet werden. Aufgrund der geringen Ausbeute wurde auf weitere Synthesen an **169** verzichtet.



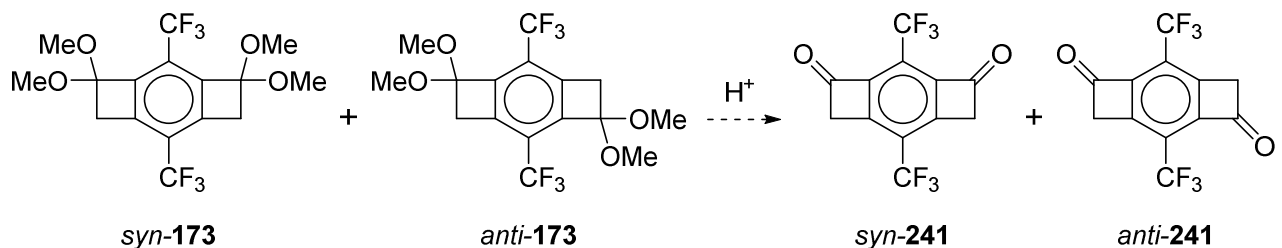
Anders als bei **169** gelang eine doppelte Bromierung an Bis(trifluormethyl)benzen (**171**) nach einer Vorschrift von DEVIC *et al.* in einer Ausbeute von 91 %. Anschließend führte eine Cycloadditionsreaktion mit 1,1-Dimethoxyethen (**30**) zu den Cycloaddukten **173** (zweifach), sowie **175** und **176** (einfach).

## Zusammenfassung und Ausblick

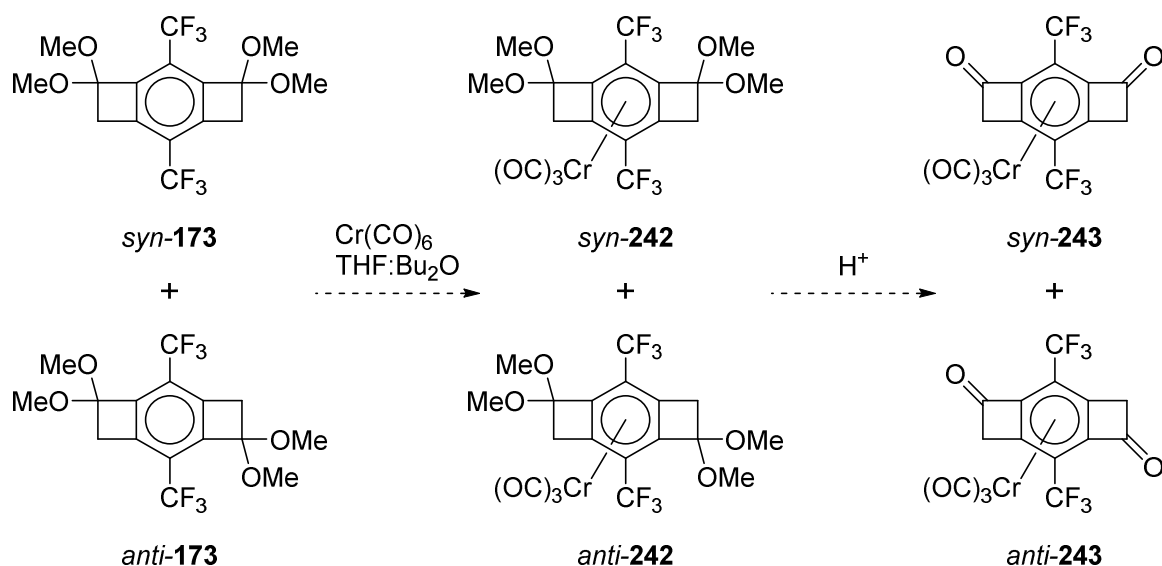


Anhand von quantenchemischen Rechnungen der Arine und der Übergangszustände bei schrittweisen Mechanismen konnte gezeigt werden, dass weder die Ringspannung noch die Ladungsverteilung innerhalb der Dreifachbindung die Regioselektivität beeinflussen, sondern die elektrostatischen Wechselwirkungen innerhalb des zwitterionischen Übergangszustandes.

Zum Aufbau eines Benzodicyclobuten-tetraons sollte daraufhin zunächst eine Hydrolyse der Methoxy-Funktionen angestrebt werden. Wie bei vorangegangenen Synthesen könnte dabei zunächst mit Salzsäure hydrolysiert werden, um zu den Dionen **241** zu gelangen.

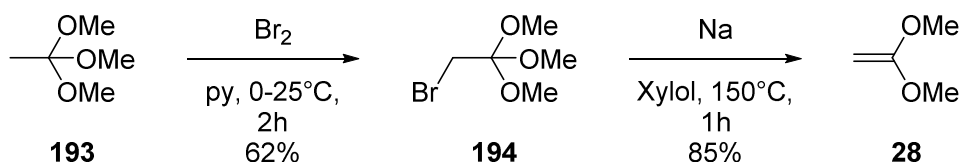


Ausgehend von den Tetramethoxy-Verbindungen *syn-173* und *anti-173* wäre eine Synthese der Tricarbonylchrom-Komplexe *syn-242* und *anti-242* möglich, die nach einer Hydrolyse die Dion-Komplexe *syn-243* und *anti-243* liefern würde.

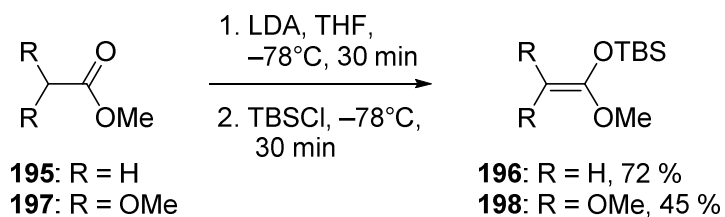


### 3.4 Weitere Reaktionen

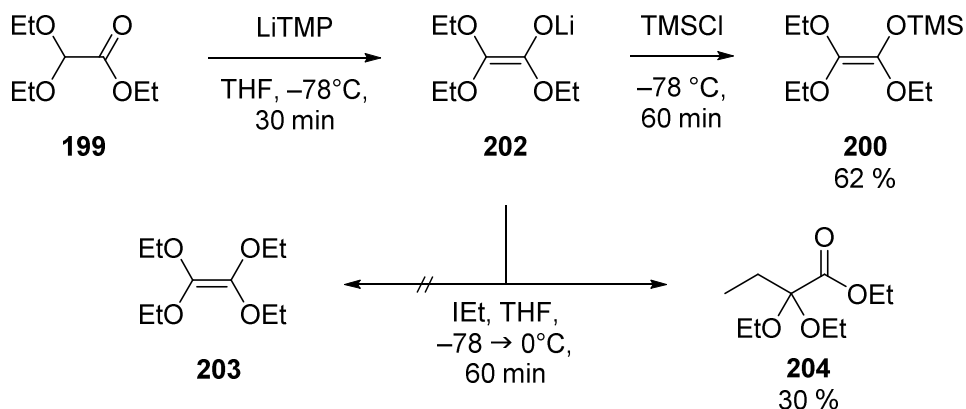
Zur Darstellung der Cycloaddukte wurde größtenteils auf 1,1-Dimethoxyethen (**30**) gesetzt, welches nach einer Synthesevorschrift von KESTELEYN *et al.*<sup>[99]</sup> in guter Ausbeute von 53 % über zwei Stufen dargestellt werden kann, während sich andere Methoden<sup>[96-98]</sup> als nicht zielführend erwiesen.



Daneben wurden auch andere Alkene für Cycloaddition untersucht. So konnten auch die Ketensilylacetale **196**<sup>[100]</sup> und **198**<sup>[89, 101]</sup> dargestellt werden.

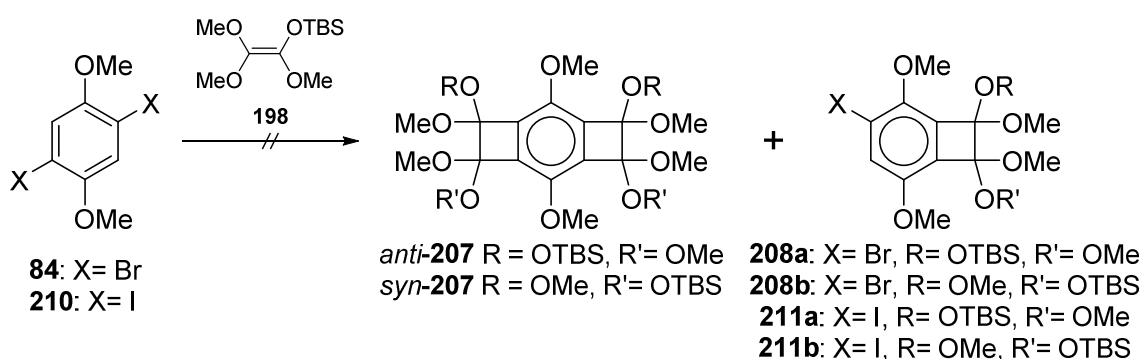


Die Synthese des Ethoxy-Derivates **200** war ebenfalls erfolgreich,<sup>[67]</sup> während Tetraethoxyethen (**203**) nach einer Vorschrift von SCHEIBLER *et al.*<sup>[108]</sup> nicht dargestellt werden konnte. Stattdessen wurde Verbindung **204** erhalten.

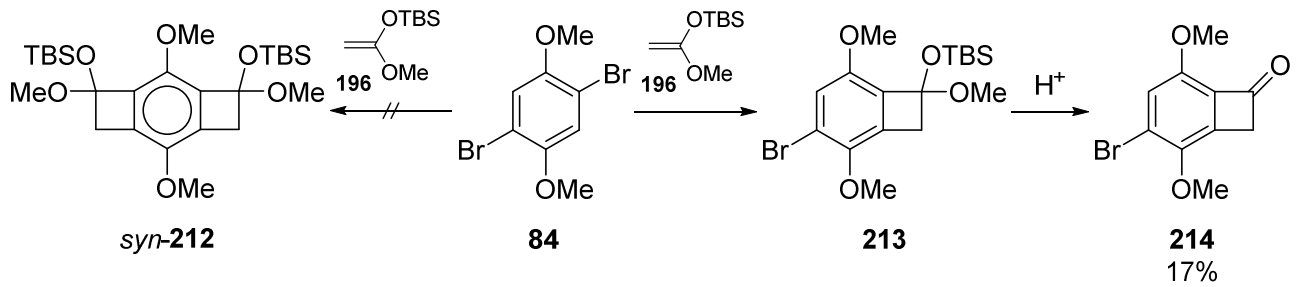


Nachdem diese Alkene zur Verfügung standen, wurde versucht sie in Cycloadditionen umzusetzen, wobei zunächst bidirektionale Synthesen im Vordergrund standen, weshalb hauptsächlich mit 2,5-Dibrom-1,4-dimethoxybenzen (**84**) gearbeitet wurde. Für die Erzeugung des Arins wurden sowohl Natriumamid in THF als auch BuLi in THF genutzt.

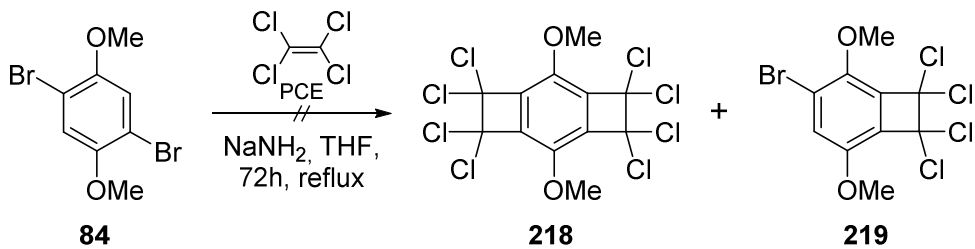
Es zeigte sich, dass das Ketensilylacetal **198** unter keinen Bedingungen mit **84** reagierte. Auch mit Diioddimethoxybenzen (**210**) als Arin-Vorläufer konnte keinerlei Cycloaddukt wie **207**, **208** oder **211** erhalten werden.



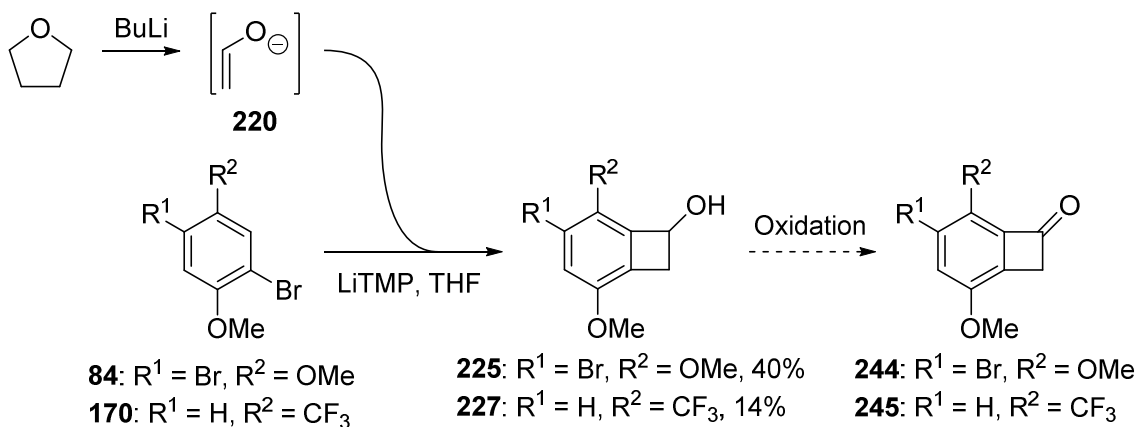
Lediglich das Ketensilylacetal **196** konnte unter den genannten Bedingungen eine Cycloaddition zur Verbindung **213** eingehen, die allerdings nicht isoliert werden konnte. Stattdessen konnte das Benzocyclobutenon **214** erhalten werden.



Als weiteres Alken kam Perchlorethylen (PCE) als nicht toxisches Derivat von 1,1-Dichlorethen (**216**) in Frage, doch lieferte eine Reaktion mit dem Aren **84** keine Cycloaddukte.



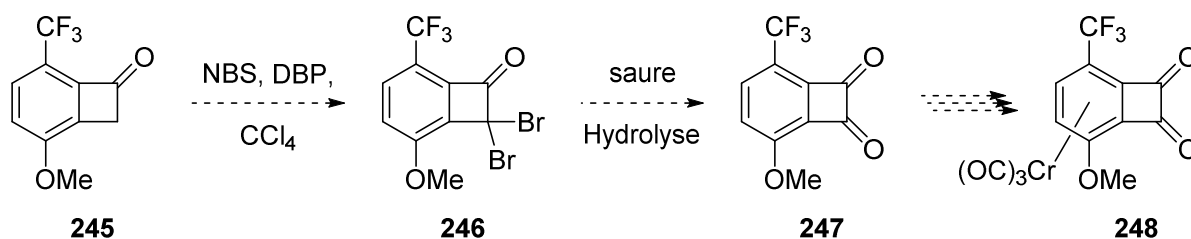
CHEN *et al.* konnten *in situ* generiertes Acetaldehyd-Enolat **220** zum Aufbau von Benzocyclobutenolen nutzen, wobei **220** durch Reaktion von BuLi mit THF synthetisiert wurde.<sup>[103]</sup> Dieser Ansatz führte im Fall von **84** als Aren zur Synthese des einfachen Cycloadduktes **225**, sowie zur Synthese des Cycloadduktes **227**, welche am Aren **170** durchgeführt wurde.





Die von CHEN *et al.* vorgeschlagene Oxidation<sup>[103]</sup> zu den Benzocyclobutenon-Derivaten **244** und **245** konnte jedoch nicht mehr durchgeführt werden, sodass diese Gegenstand weiterer Untersuchungen bleibt.

Anhand der bekannten Strategie aus geminaler Bromierung und anschließender Hydrolyse könnte das Benzocyclobutenon **245** in das Dion **247** überführt werden und ferner zum Komplex **248** führen, welcher im Kontext der Benzocyclobutendion-tricarbonylchrom-Komplexe und ihrer Strukturanomalie ebenfalls ein interessantes Synthesziel darstellen könnte.



## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

**Luft- und Hydrolyse-empfindliche Substanzen** wurden mit der Schlenktechnik unter Argon als Schutzgas gehandhabt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zunächst mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum mehrmals von Luft und Feuchtigkeitsspuren befreit und mit Argon unter Normaldruck gesetzt. THF, Diethylether und Hexan wurden über einer Kalium/Natrium-Legierung unter Rückfluss erhitzt, bis sich zugesetztes Benzophenon blau verfärbte. PE und TBME wurden über Calciumchlorid getrocknet. DIPA und EE wurden über Calciumhydrid getrocknet. Anschließend wurde das jeweilige Lösungsmittel unter Stickstoff abdestilliert. Die Ausgangsverbindungen wurden entweder nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt oder wie kommerziell erhältlich eingesetzt. Die verwendete Phosphat-Puffer-Lösung wurde durch Zugabe von Natriumdihydrogenphosphat (1.2 g) und Dinatriumhydrogenphosphat (0.89 g) zu destilliertem Wasser (250 mL) hergestellt.<sup>[109]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren** wurden mit den Geräten AVS 200 (200.1 MHz), AM 400 (400.1 MHz) sowie AM 500 (500.1 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen. Alle gemessenen chemischen Verschiebungen wurden anhand des Signals von unvollständig deuteriertem Lösungsmittel (CHCl<sub>3</sub>:  $\delta = 7.26$  ppm; Aceton:  $\delta = 2.05$  ppm, Benzol:  $\delta = 7.16$  ppm) kalibriert, welches zur Vermessung von luft- und hydrolyse-empfindlichen Substanzen unter Argon destilliert und sofort eingesetzt wurde. Die Signalmultiplizitäten wurden wie folgt abgekürzt: Singulett = s, Dublett = d, Triplett = t, Quartett = q, Multiplett = m.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektren** wurden mit den Geräten AM 400 (100.6 MHz) sowie AM 500 (125 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen. Alle gemessenen chemischen Verschiebungen wurden anhand des Signals von deuteriertem Chloroform (CDCl<sub>3</sub>:  $\delta = 77.2$  ppm) kalibriert.

**Massenspektren (MS)** wurden mit einem FINNEGAN AM 400 Massenspektrometer (Ionisierungspotential 70 eV) erhalten.

**Hochaufgelöste Massenspektren (HRMS)** wurden mit der peak matching Methode in einem Micromass LCT Spektrometer mit lock-spray-unit (ESI) erhalten.

**Infrarot-Spektren (IR)** wurden durch PERKIN-ELMER FT-IR 580 und 1170 Spektrometer als Golden Gate ATR aufgenommen. Die Signalstärken wurden mit s (stark), m (mittel) und w (schwach), sowie br (breit) abgekürzt.

**Analytische Dünnschichtchromatographie (DC)** wurde mit Fertigfolien Typ 60F-254 der Firma MERCK durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht der Wellenlängen 254 nm und 366 nm, sowie mit Cer(IV)-sulfat.

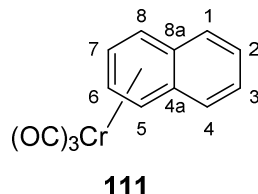
**Säulenchromatographische Trennungen (LC)** wurden an Kieselgel der Firma J. T. BAKER, durchschnittliche Partikelgröße 60 µm, als stationäre Phase durchgeführt. Für Luft- und Hydrolyse-empfindliche Substanzen wurde das Kieselgel im Vakuum mehrmals ausgeheizt und mit Argon unter Normaldruck gesetzt. Falls eine Desaktivierung des Kieselgels erforderlich war, so wurde das aufgeschlämmte Kieselgel mit Triethylamin (7 mL Triethylamin auf 100 g Kieselgel) versetzt. Die Trennungen wurden nach der Methode der FLASH-Säulenchromatographie<sup>[110]</sup> durchgeführt.

**Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung** wurden mit einem Gerät der Firma CEM, Typ DiscoverLabmate unter Argon („open vessel“, 100 mL Gefäß) durchgeführt. Als Steuerungssoftware zur Überwachung und Einstellung der Reaktionsparameter wurde „CHEMDRIVER“ genutzt. Die Temperaturmessung erfolgte durch einen IR-Sensor. Die Leistung, die Rampzeiten (Zeit, um das Reaktionsgemisch auf die gewünschte Temperatur zu bringen) sowie die Holdzeiten (eigentliche Reaktionszeit nach Erreichen der Reaktionstemperatur) werden angegeben.

Die **Nummerierung** der Atome in Verbindungen erfolgte nicht nach IUPAC-Regularien.

## 4.2 Synthese von Komplexierungsreagenzien

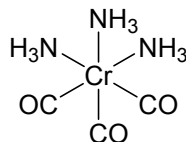
### 4.2.1 Tricarbonyl-( $\eta^6$ -Naphthalin)chrom(0) (**111**)<sup>[111]</sup>



Naphthalin (6.17 g, 48.2 mmol, 1.9 Äq.) und Hexacarbonylchrom (5.58 g, 25.4 mmol, 1.0 Äq.) wurden in Dibutylether/THF (10:1, 200 mL) für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde durch eine Kieselgurschicht (3 x 5 cm) filtriert, mit Diethylether gewaschen und das Lösungsmittel anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 15 x 4 cm, PE/TBME = 1:0 → 1:1) gereinigt, wodurch das Reagens **111** als rot-oranger Feststoff (2.68 g, 10.1 mmol, 40 %) erhalten wurde. Identifikation durch Spektrenvergleich.<sup>[38, 111]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.34 [s, 4H, 1(4,5,8)-H], 5.82 [s, 4H, 2(3,6,7)-H] ppm.

### 4.2.2 Triammintricarbonylchrom(0)<sup>[45]</sup>

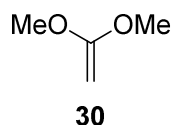


Hexacarbonylchrom (6.00 g, 27.3 mmol, 1.0 Äq.) und KOH (10.71 g, 0.19 mol, 7.0 Äq.) in Ethanol/Butanol (1:1, 160 mL) wurden mit Wasser (9 mL) versetzt und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde mit ges. wss. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (51 mL) versetzt und weitere 2 h gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel, der mit ges. wss. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und im Ölpum-

penvakuum getrocknet wurde. Triammintricarbonylchrom(0) (4.03 g, 21.5 mmol, 79 %) wurde als gelber Feststoff (Smp.: 100-102 °C)<sup>[112]</sup> erhalten.

### 4.3 Synthese von Alkenen für [2+2]-Cycloadditionen

#### 4.3.1 1,1-Dimethoxyethen (**30**)<sup>[99]</sup>



Zur Darstellung der Verbindung **30** wurden diverse Vorschriften<sup>[96-98, 113]</sup> herangezogen, die sich im Labormaßstab jedoch nicht als zielführend erwiesen.

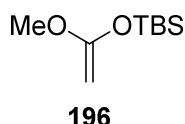
Zu einer eisgekühlten Lösung aus Trimethylorthoacetat (**193**, 100.0 mL, 96.0 g, 0.8 mol, 1.0 Äq.) in Pyridin (63.2 g, 0.8 mol, 1.0 Äq.) wurde Brom (41.2 mL, 0.8 mol, 1.0 Äq.) über 60 min hinzuge tropft. Nach zwei Stunden Rühren bei ca. 25 °C wurde die Lösung in Diethylether (wasserfrei, 500 mL) gegossen, wodurch Pyridiniumbromid als rotbrauner Feststoff ausfiel. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Mittels Destillation wurde 2-Brom-1,1,1-trimethoxyethan (**194**, 96.0 g, 0.5 mol, 62 %, Sdp.: 46-48 °C / <1 mbar) erhalten, welches anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Literaturspektren<sup>[96, 98]</sup> identifiziert wurde.

Ein Gemisch aus Natrium (23 g, 1.0 mol, 2.0 Äq.) in Xylol (200 mL) wurde in einem Dreihalskolben mit zwei Rückflusskühlern und einem Tropftrichter auf 140-150 °C erhitzt. Sobald sich ein Rückfluss einstellte, wurde das zuvor erhaltene 2-Brom-1,1,1-trimethoxyethan (**194**, 96.0 g, 0.5 mol, 1.0 Äq.) über 20 min zugetropft, wobei eine heftige Reaktion beobachtet werden konnte. Nach vollständiger Zugabe wurde für weitere 30 min bei ca. 150 °C gerührt, bevor das Reaktionsgemisch auf ca. 25 °C abkühlen konnte. Der Feststoff wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit wenig Xylol gewaschen. Das Filtrat wurde über eine Vigreux-Kolonne (ca. 80 cm) destilliert und gab das gewünschte

1,1-Dimethoxyethen (**30**, 37.5 g, 0.4 mol, 85 %, Sdp.: 89-92 °C) als farblose Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.60 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.09 (s, 2H, =CH<sub>2</sub>) ppm.

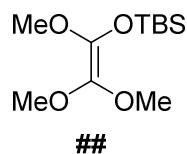
#### 4.3.2 1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-1-methoxyethen (**196**)



In eisgekühltem THF (75 mL) wurde DIPA (5.2 mL, 37.3 mmol, 1.2 Äq.) vorgelegt und mit Butyllithium (13.6 mL, 34.2 mmol, 1.1 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach Rühren für 30 min wurde die entstandene LDA-Lösung auf –78 °C gekühlt. Nach Zugabe von Methylacetat (**195**, 2.5 mL, 30 mmol, 1.0 Äq.) wurde für 30 min gerührt, bevor die Zugabe von DMPU (6.2 ml, 51.2 mmol, 1.5 Äq.) und *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (5.2 g, 34.2 mmol, 1.1 Äq.) erfolgte. Nach Rühren für 30 min bei –78 °C, wurde die Lösung für etwa 60 min langsam auf ca. 25 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in PE aufgenommen. Das Gemisch wurde mit Wasser (1 x 100 mL), ges. wss. Kupfersulfat-Lösung (1 x 100 mL), ges. wss. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (1 x 100 mL) und abschließend mit ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 100 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Mittels Destillation wurde die Zielverbindung **196** (4.18 g, 22.2 mmol, 72 %, Sdp.: 74-76 °C/30 mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten. Identifikation erfolgte durch Vergleich mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aus der Literatur.<sup>[100]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.53 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.23 (d, 1H, *J* = 2.6 Hz, =CH<sub>2</sub>), 3.10 (d, 1H, *J* = 2.6 Hz, =CH<sub>2</sub>), 0.93 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.16 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ppm.

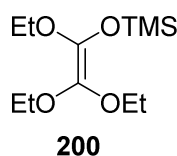
### 4.3.3 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-1,2,2-trimethoxyethen (**198**)<sup>[101]</sup>



DIPA (12.0 mL, 81.7 mmol, 1.5 Äq.) wurde mit BuLi (28 mL, 2.5 M in Hexan, 70.8 mmol, 1.3 Äq.) tropfenweise innerhalb von 30 min versetzt, für weitere 30 min gerührt und im Ölpumpenvakuum von überschüssigem DIPA befreit. Nachdem das feste LDA in THF (90 mL) aufgenommen worden war, erfolgte die Zugabe von Methyl-dimethoxyacetat (**197**, 6.7 mL, 54.5 mmol, 1.0 Äq.) und *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (9.85 g, gelöst in 20 mL THF, 65.3 mmol, 1.2 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde zunächst bei  $-78^{\circ}\text{C}$  für 15 min und dann bei  $20^{\circ}\text{C}$  für 60 min gerührt. Beim Verdünnen mit PE (300 mL) fiel ein weißer Feststoff aus, der über Celite abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Zielverbindung **198** (5.7 g, 24.4 mmol, 45 %, Sdp.:  $93^{\circ}\text{C}/15\text{ mbar}$ ) konnte durch Destillation als farblose Flüssigkeit erhalten werden. Identifikation erfolgte mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleichsspektren.<sup>[101]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.58$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.56 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.52 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 0.94 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.15 [s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ] ppm.

### 4.3.4 1,2,2-Triethoxy-1-trimethylsiloxyethen (**200**)<sup>[67]</sup>

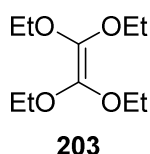


Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde TMP (11.2 mL, 65.8 mmol, 1.2 Äq.) in THF (60 mL) vorgelegt und innerhalb von 10 min mit BuLi (25.0 mL, 62.4 mmol, 1.1 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach Rühren für 15 min wurde Ethyl-2,2-diethoxyacetat (**199**, 10.0 mL, 56.8 mmol, 1.0 Äq.), gelöst in THF (10 mL), dazugegeben und für weitere 15 min gerührt, bevor die Zugabe von Trimethylsilylchlorid (7.9 ml,

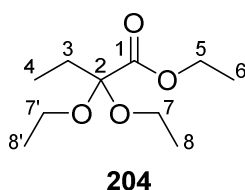
62.4 mmol, 1.1 Äq.), gelöst in THF (10 mL), erfolgte. Die Lösung wurde für etwa 60 min langsam auf ca. 25 °C erwärmt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und die Zielverbindung **200** (7.87 g, 35.5 mmol, 62 %, Sdp.: 70-73 °C/<1 mbar) durch Destillation als farblose Flüssigkeit erhalten. Identifikation durch Spektrenvergleich.<sup>[67, 109]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.86-3.72 (m, 6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.28-1.20 (m, 9H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-), 0.21 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ppm.

#### 4.3.5 Tetraethoxyethen (**203**)



Bei -78 °C wurde in THF (70 mL) DIPA (10.4 mL, 73.8 mmol, 1.3 Äq.) vorgelegt und mit BuLi (26.1 mL, 65.3 mmol, 1.15 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach Rühren für 15 min wurde Ethyldiethoxyacetat (**199**, 10.0 mL, 56.8 mmol, 1.0 Äq.) dazugegeben und für weitere 15 min gerührt, bevor die Zugabe von Iodethan (5.0 ml, 62.4 mmol, 1.1 Äq.) erfolgte. Die Lösung wurde für etwa 60 min langsam auf ca. 25 °C erwärmt. Nach Zugabe von PE (300 mL) wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und in DCM (50 mL) aufgenommen. Es wurde mit Wasser (3 x 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und anschließend destilliert (15 mbar). Die Fraktion, die bei 89-96 °C überging, enthielt jedoch nicht die erwartete Zielverbindung **203**, sondern 2,2-Diethoxybutansäureethylester **204** (3.813 g, 18.7 mmol, 30 %) als farblose Flüssigkeit.<sup>[114]</sup>

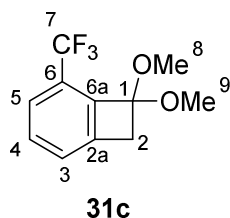




**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2976 (m, OCH<sub>2</sub>), 2936 (m, CH), 2886 (m, CH), 1740 (s, C=O), 1649 (w), 1460 (w, CH), 1445 (w, CH), 1391 (w, CH), 1368 (w, CH), 1331 (w), 1306 (w), 1234 (m), 1140 (s, C-O-C), 1113 (s), 1090 (s), 1053 (s, C-O-C), 1022 (s), 988 (s), 889 (w), 858 (w), 833 (w), 748 (m, CH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.25 (q, 2H,  $J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 5-H), 3.52 (q, 2H,  $J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 7'-H), 1.90 (q, 2H,  $J_{H,H}$  = 7.6 Hz, 3-H), 1.30 (t, 3H,  $J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 6-H), 1.22 [t, 6H,  $J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 8(8')-H], 3.46 (q, 2H,  $J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 7-H), 0.82 (t, 3H,  $J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 4-H) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (100.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.4 (C-1), 102.6 (C-2), 61.2 (C-5), 57.6 (C-7/C-7'), 27.5 (C-3), 15.2 (C-8/C-8'), 14.3 (C-6), 7.6 (C-4) ppm. – **HRMS** (ESI, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Na): ber.: 227.1259, gef.: 227.1262.

## 4.4 Synthese von [6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion]-tricarboxylchrom(0) (**81**)

### 4.4.1 1,1-Dimethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten (**31c**)<sup>[14]</sup>

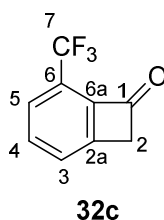


Zu einer Suspension aus Natriumamid (4.27 g, 109.4 mmol, 2.1 Äq.) in THF (40 mL) wurden 3-Brombenzotrifluorid (**28c**, 7.2 mL, 51.6 mmol, 1.0 Äq.) und 1,1-Dimethoxyethen (**30**, 34.5 mL, 258.1 mmol, 5.0 Äq.) gegeben. Das Gemisch wurde für 80 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen über 14 h wurde Eis/Wasser (100 mL) sowie Wasser (100 mL) dazugegeben, um überschüssiges Natriumamid zu zersetzen. Das Produktgemisch wurde mit DCM (4 x 50 mL) extrahiert und mit ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 100 mL) gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung (desakt. SiO<sub>2</sub>, 40 x 3 cm, PE/TBME = 9:1), die die Zielverbindung **31c** (5.63 g, 24.3 mmol, 47 %) als gelbe Flüssigkeit lieferte. Zudem

konnte nicht umgesetztes Edukt **28c** zurückgewonnen werden. Produkt **31c** wurde durch Vergleich von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>[14]</sup> identifiziert.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.34 (m, 3H, ArH), 3.44 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.41 (2, 2H, H-2) ppm.

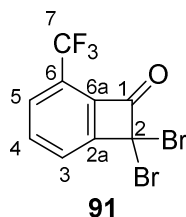
#### 4.4.2 6-(Trifluormethyl)benzocyclobutenon (**32c**)<sup>[14]</sup>



Eisgekühltes 1,1-Dimethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten (**31c**, 4.60 g, 19.2 mmol, 1.0 Äq.) wurde mit verd. Salzsäure (50.0 mL, 50.0 mmol, 2.5 Äq., 1 M in  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt und für 24 h bei 25 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit TBME (3 x 20 mL) extrahiert und mit Wasser (1 x 20 mL) sowie ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 20 mL) gewaschen. Danach wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Eine säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , 30 x 3 cm, PE/TBME = 5:1) lieferte die blassgelbe Zielverbindung **32c** (2.55 g, 13.7 mmol, 69 %), die durch Vergleich von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>[14]</sup> identifiziert werden konnte.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.74 (d, 1H, 3-H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz), 7.65 [m, 2H, 4(5)-H], 4.10 (s, 2H, 2-H) ppm.

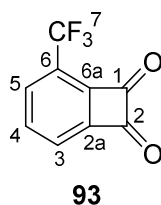
#### 4.4.3 2,2-Dibrom-6-(trifluormethyl)benzocyclobutenon (**91**)<sup>[14]</sup>



Zu einer Lösung aus 6-(Trifluormethyl)benzocyclobutenon (**32c**, 1.00 g, 5.4 mmol, 1.0 Äq.) in Tetrachlormethan (20 mL) wurden NBS (2.39 g, 13.4 mmol, 2.5 Äq.) und DBP (0.20 g, 0.8 mmol, 0.15 Äq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 120 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 25 °C und Zugabe von PE (30 mL), um überschüssiges NBS auszufällen, wurde der erhaltene Feststoff durch einen Büchner-Trichter filtriert und mit weiterem PE gewaschen. Das Filtrat wurde anschließend im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, 30 x 2 cm, PE/TBME = 9:1) ergab 2,2-Dibrom-6-(trifluormethyl)benzocyclobutenon (**91**, 1.68 g, 4.9 mmol, 91 %), welches anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Vergleichsspektren<sup>[14]</sup> identifiziert wurde.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.01 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 5-H), 7.92 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.84 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, 4-H), 7.86 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 3-H) ppm.

#### 4.4.4 6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion (**93**)<sup>[14]</sup>

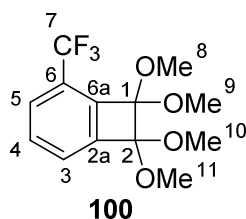


Zu eisgekühlter Schwefelsäure (halbkonz., 27 mL) wurde 2,2-Dibrom-6-(trifluormethyl)benzocyclobutenon (**91**, 1.61 g, 4.7 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde die Mischung mit DCM (2 x 100 mL) extrahiert, mit Wasser (1 x 100 mL) gewaschen,

über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 30 x 2 cm, PE/TBME = 2:1) konnte die Zielverbindung **93** (0.40 g, 2.0 mmol, 43 %) isoliert und anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Vergleichsspektren<sup>[14, 38]</sup> identifiziert werden. Nicht umgesetztes Startmaterial **91** konnte reisoliert werden.

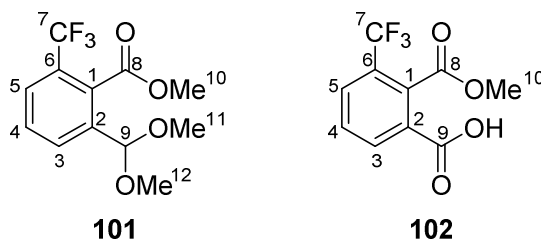
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.26 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 5-H), 8.00 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.52 Hz, 3-H), 7.94 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 4-H) ppm. – <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 8.46 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 5-H), 8.26 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3-H), 8.18 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 4-H) ppm. – <sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ = –62.68 (s, CF<sub>3</sub>) ppm.

#### 4.4.5 1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten (100)



*Variante 1: Katalyse durch Trifluormethansulfonsäure<sup>[115]</sup>*

6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion (**93**, 0.10 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Methanol (1 mL) gelöst und mit Trimethylorthoformiat (0.6 mL, 5.0 mmol, 10.0 Äq.) versetzt und anschließend auf 0 °C gekühlt. Es wurde vorsichtig Trifluormethansulfonsäure (0.1 mL, 1.0 mmol, 0.2 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde mit ges. wss. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (5 mL) versetzt und mit Diethylether (2 x 5 mL) extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 10 x 1.5 cm, PE/TBME = 4:1) aufgereinigt. Zwar wurde kein Produkt isoliert, jedoch konnten die Verbindungen **101** (0.014 g, 0.5 mmol, 10 %) und **102** (0.011 g, 0.4 mmol, 9 %) als blassgelbe Öle isoliert werden. Nicht umgesetztes Startmaterial **93** konnte reisoliert werden.



Methyl-2-(dimethoxymethyl)-6-(trifluormethyl)benzoat (**101**):

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.85 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 3-H), 7.67 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 5-H), 7.75 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4-H), 5.61 (s, 1H, 9-H), 3.93 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.31 (s, 6H, 2 OCH<sub>3</sub>) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (100.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 167.6 (C-8), 137.2 (ArC), 130.5 (q, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 0.8 Hz, C-2), 129.4 (ArC), 127.9 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 31.9 Hz, C-6), 126.3 (q, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 4.7 Hz, C-1), 123.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 273.8 Hz, C-7), 100.1 (C-9), 53.0 (OCH<sub>3</sub>), 52.7 (OCH<sub>3</sub>) ppm. – **HRMS** (ESI, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Na): ber. 301.0664; gef. 301.0663.

2-(Methoxycarbonyl)-3-(trifluormethyl)benzoesäure (**102**):

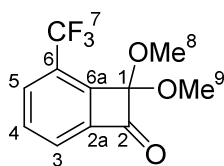
**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.49 (s, 1H, COOH), 8.12 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 3-H), 7.96 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 5-H), 7.75 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4-H), 4.02 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (100.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 188.9 (C-9), 166.3 (C-8), 133.9 (ArC), 133.8 (q, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 0.8 Hz, C-2), 131.4 (q, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 4.5 Hz, C-1), 130.3 (ArC), 129.6 (ArC), 128.7 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 32.1 Hz, C-6), 122.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 273.8 Hz, C-7), 53.4 (OCH<sub>3</sub>) ppm. – **HRMS** (ESI, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Na): ber. 271.0194; gef. 271.0201.

#### Variante 2: Katalyse durch PTSA

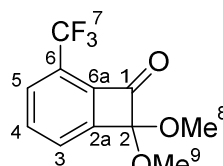
6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion (**93**, 0.10 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Methanol (1 mL) gelöst, mit Trimethylorthoformiat (0.6 mL, 5.0 mmol, 10.0 Äq.) und PTSA (0.17 g, 1.0 mmol, 0.2 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde mit ges. wss. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (5 mL) versetzt und mit Diethylether (2 x 5 mL) extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 15 x 1.5 cm, PE/TBME = 6:1) aufgereinigt. Es wurde lediglich das Startmaterial **93** zurückgewonnen.

*Variante 3: Katalyse durch PTSA, ohne Methanol als Lösungsmittel*

6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion (**93**, 0.10 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Trimethylorthoformiat (0.6 mL, 5.0 mmol, 10.0 Äq.) gelöst und mit PTSA (0.19 g, 1.0 mmol, 2.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde mit ges. wss. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (5 mL) versetzt und mit Diethylether (2 x 5 mL) extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 10 x 1.0 cm, PE/TBME = 9:1 → 6:1) aufgereinigt. Die Zielverbindung **100** konnte nicht isoliert werden. Stattdessen wurden sowohl 1,1-Dimethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten-2-on (**105**, 0.013 g, 0.04 mmol, 9 %) als auch 2,2-Dimethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten-1-on (**103**, 0.007 g, 0.03 mmol, 6 %) als blassgelbe Öle, sowie Startmaterial **93** als gelbe Kristalle erhalten.



**105**



**103**

1,1-Dimethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten-2-on (**105**):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (w, OCH<sub>3</sub>), 1782 (s, C=O), 1591 (w, aromat. C=C), 1435 (w), 1323 (s, CF<sub>3</sub>), 1273 (s), 1211 (m), 1171 (s, CF<sub>3</sub>), 1128 (s, C-O-C), 1084 (s), 1068 (s), 945 (m), 858 (m), 821 (m), 754 (s, 3-benachbarte aromat. C-H), 713 (m), 663 (m), 596 (m), 518 (w) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.84 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 5-H), 7.77 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 3-H), 7.73 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 4-H), 3.55 [s, 6H, 8(9)-H] ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (100.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 191.1 (C-2), 156.8 (q, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.5 Hz, C-1), 149.1 (C-2a), 132.4 (C-3), 132.1 (q, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 4.2 Hz, C-5), 130.8 (C-6a), 127.3 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 36.0 Hz, C-6), 125.1 (q, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 1.0 Hz, C-4), 122.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 276.7 Hz, C-7), 53.4 [C-8(9)] ppm. – **<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -62.11 (s, CF<sub>3</sub>) ppm. **HRMS** (ESI, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>): ber. 247.0582; gef. 247.0583.

2,2-Dimethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten-1-on (**103**):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2916 (w, OCH<sub>3</sub>), 2849 (w, ArH), 1724 (s, C=O), 1591 (w, aromat. C=C), 1435 (w), 1325 (s, CF<sub>3</sub>), 1273 (s), 1213 (m), 1172 (s, CF<sub>3</sub>), 1130 (s, C-O-C), 1090 (s), 1069 (s), 941 (m), 858 (m), 831 (m), 770 (s), 754 (s, 3-benachbarte aromat. C-H), 716 (w), 678 (m), 553 (w) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.91 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 5-H), 7.83 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 3-H), 7.75 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 4-H), 3.60 [s, 6H, 8(9)-H] ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (100.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 185.4 (C-1), 159.0 (C-2), 144.9 (C-2a), 135.6 (C-3), 130.8 (C-6a), 128.7 (q, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 4.3 Hz, C-5), 125.3 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 36.5 Hz, C-6), 126.0 (q, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 1.0 Hz, C-4), 121.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 272.6 Hz, C-7), 52.8 [C-8(9)] ppm. – **<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -62.11 (s, CF<sub>3</sub>) ppm. – **HRMS** (ESI, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>): ber. 247.0582; gef. 247.0583.

*Variante 4: Verwendung von Methoxy(trimethyl)silan und (Trimethylsilyl)trifluormethansulfonat<sup>[42]</sup>*

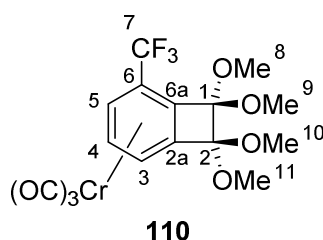
6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion (**93**, 0.73 g, 3.7 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Methoxytrimethylsilan (15.2 mL) gelöst und mit (Trimethylsilyl)trifluormethansulfonat (0.07 g, 0.3 mmol, 0.1 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei ca. 28 °C gerührt. Anschließend wurde mit ges. wss. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (30 mL) versetzt und mit Et<sub>2</sub>O (3 x 50 mL) extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 35 x 2 cm, PE/TBME = 6:1) aufgereinigt. Es wurde die Zielverbindung **100** (0.69 g, 2.3 mmol, 64 %) als blassgelbes Öl erhalten.

1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten (**100**):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2946 (w, OCH<sub>3</sub>), 2837 (w, ArH), 1461 (w), 1320 (s, CF<sub>3</sub>), 1260 (m), 1237 (m), 1209 (s), 1172 (s, CF<sub>3</sub>), 1124 (s, C-O-C), 1078 (s), 1033 (s), 1002 (s), 984 (s), 911 (m), 812 (m), 799 (m), 758 (m), 731 (s), 657 (m) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.63 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 5-H), 7.61 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3-H), 7.52 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4-H), 3.53 [s, 6H, 8(9)-H], 3.51 [s, 6H, 10(11)-H] ppm. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.77 [t, 2H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 3(5)-H], 7.68 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4-H) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (100.1 MHz,

CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 144.9 (C-2), 141.1 (q,  $^4J_{C,F}$  = 2.38 Hz, C-1), 130.4 (C-3), 127.6 (q,  $^3J_{C,F}$  = 4.4 Hz, C-5), 126.5 (q,  $^2J_{C,F}$  = 34.8 Hz, C-6), 126.0 (C-4), 123.0 (q,  $^1J_{C,F}$  = 272.5 Hz, C-7), 109.9 (C-6a), 109.0 (C-2a), 51.6 (4 OCH<sub>3</sub>) ppm. – **HRMS** (ESI, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Na): ber. 315.0820; gef. 315.0819.

#### 4.4.6 Tricarbonyl-[1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten]chrom(0) (**110**)



##### *Variante 1: Komplexierung mit Hexacarbonylchrom*

Unter Argon-Atmosphäre wurden Hexacarbonylchrom (1.77 g, 8.0 mmol, 2.5 Äq.) und 1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten (**100**, 0.94 g, 3.2 mmol, 1.0 Äq.) in einem Bu<sub>2</sub>O/THF-Gemisch (10:1, 55 mL) vorgelegt. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 24 h und anschließendem Abkühlen auf 25 °C, wurde das Gemisch durch eine kurze Kieselgur-Schicht filtriert (Celite 577, ca. 1 cm) sowie das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 30 x 1.5 cm, PE/TBME = 2:1) aufgereinigt. Neben unkomplexiertem Startmaterial **100** (0.320 g, 1.1 mmol, 34 %, anhand von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Vergleich identifiziert) konnte der Komplex **110** (0.687 g, 1.6 mmol, 50 %) erhalten werden.

##### *Variante 2: Mikrowellen-Reaktion<sup>[50]</sup>*

Unter Argon-Atmosphäre wurden Hexacarbonylchrom (3.00 g, 13.6 mmol, 1.5 Äq.) und 1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten (**100**, 2.63 g, 9.0 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt. Es folgte die Zugabe von THF (15 mL). Die Reaktion wurde unter Bestrahlung mit Mikrowellen (300 W, 70 °C, 15 min Ramp, 120 min Hold, T<sub>max</sub> = 68 °C) durchgeführt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde der Rückstand durch Celite filtriert, mit Et<sub>2</sub>O (ca. 20 mL) gewaschen und



das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 40 x 2 cm, PE → PE/TBME = 4:1 → PE/TBME = 2:1) gereinigt. Neben unkomplexiertem Startmaterial **100** (1.796 g, 6.1 mmol, 68 %, anhand von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Vergleich identifiziert) konnte der Komplex **110** (0.76 g, 1.8 mmol, 20 %) erhalten werden.

*Variante 3: Komplexierung mit KÜNDIG-Reagens<sup>[41]</sup>*

Unter Argon-Atmosphäre wurden Tricarbonyl( $\eta^6$ -naphthalin)chrom (**111**, 0.98 g, 4.4 mmol, 1.1 Äq.) und 1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten (**100**, 1.18 g, 4.0 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt. Es folgte die Zugabe von THF (20 mL). Nach Erhitzen unter Rückfluss für 24 h und anschließendem Abkühlen auf 25 °C, wurde das Gemisch durch eine kurze Kieselgel-Schicht filtriert (ca. 1 cm) sowie das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 30 x 1.5 cm, PE/TBME = 4:1 → 2:1 → TBME) aufgereinigt. Neben unkomplexiertem Startmaterial **100** (0.474 g, 1.6 mmol, 40 %, anhand von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Vergleich identifiziert) konnte der Komplex **110** (0.702 g, 1.7 mmol, 41 %) erhalten werden.

*Variante 4: Komplexierung mit Triamintricarbonylchrom<sup>[45]</sup>*

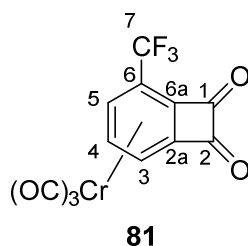
Unter Argon-Atmosphäre wurden Triamintricarbonylchrom (2.33 g, 12.5 mmol, 2.0 Äq.) und 1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten (**100**, 1.83 g, 6.2 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt. Es folgte die Zugabe von Dioxan (40 mL). Nach Erhitzen unter Rückfluss für 15 h und anschließendem Abkühlen auf 25 °C, wurde das Gemisch durch eine kurze Kieselgur-Schicht filtriert (Celite 577, ca. 1 cm) sowie das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 30 x 1.5 cm, PE/TBME = 1:0 → 9:1 → 4:1 → 1:1 → 1:2) aufgereinigt. Neben unkomplexiertem Startmaterial (**100**, anhand von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Vergleich identifiziert) konnte der Komplex **110** (0.19 g, 0.4 mmol, 7 %) erhalten werden.

1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(Trifluormethyl)benzocyclobuten-tricarbonylchrom(0)  
(**110**):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2943 (w, OCH<sub>3</sub>), 2841 (w, ArH), 1977 (s, C≡O), 1911 (s, C≡O), 1846 (s, C≡O), 1524 (s), 1445 (s), 1318 (s, CF<sub>3</sub>), 1250 (s), 1200 (s), 1174 (s,

CF<sub>3</sub>), 1126 (s), 1083 (s), 1023 (s), 1000 (s), 840 (m), 801 (m), 718 (w), 654 (m), 634 (m), 611 (m) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 6.33 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 5-H), 5.90 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 3-H), 5.45 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 4-H), 3.47 (s, 12H, OCH<sub>3</sub>) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 230.9 (3 x CO), 128.3 (q, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 4.4 Hz, C-6a), 127.6 (q, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 1.0 Hz, C-2a), 124.1 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 271.9 Hz, C-7), 111.4 [C-2(1)], 110.0 [C-1(2)], 91.3 (q, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.2 Hz, C-5), 91.0 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 38.1 Hz, C-6), 91.0 (C-3), 89.0 (C-4), 52.30 (OCH<sub>3</sub>) ppm. – **HRMS** (ESI, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>O<sub>7</sub>CrNa): ber. 451.0073; gef. 451.0074.

#### 4.4.7 6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion-tricarbonylchrom(0) (**81**)



##### *Variante 1: Hydrolyse durch konz. Salzsäure* <sup>[33]</sup>

Unter Argon-Atmosphäre wurden [1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(Trifluormethyl)benzocyclobuten]tricarbonylchrom(0) (**110**, 0.50 g, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) in Salzsäure (konz., 20 mL) gelöst und für 120 min bei 25 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag von Gelb zu Rot und wieder zu Gelb beobachtet werden konnte. Anschließend wurde mit Wasser (50 mL) hydrolysiert, mit Diethylether (3 x 25 mL) extrahiert und nochmals mit Wasser (1 x 25 mL) gewaschen. Nach Trocknung, Schutzgasfiltration durch eine Magnesiumsulfat-Schicht (ca. 3 cm) und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle (Ölpumpenvakuum) wurde ein gelber Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 150 x 10 mm, PE/TBME = 2:1) aufgereinigt wurde. Dies ergab lediglich 6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion (**81**, 0.23 g, 1.2 mmol, 100 %), welches anhand von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Vergleich<sup>[14]</sup> identifiziert wurde.

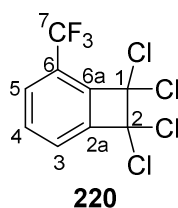
*Variante 2: Deacetalisierung durch Ameisensäure* <sup>[41]</sup>

Unter Argon-Atmosphäre wurden 1,1,2,2-Tetramethoxy-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten-tricarbonylchrom(0) (**110**, 0.70 g, 1.7 mmol, 1.0 Äq.) in Ameisensäure (5 mL) gelöst und für 4 h bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde mit Wasser (40 mL) hydrolysiert und mit DCM (4 x 15 mL) extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration durch eine Glasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle (Ölpumpenvakuum) wurde das rote Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 30 x 1.5 cm, PE → PE/TBME = 6:1 → 4:1 → 2:1 → 1:1 → 1:2 → TBME) aufgereinigt. Neben Startmaterial **110** (anhand von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Vergleich identifiziert) und unkomplexiertem Dion **93** konnte der Komplex **81** (0.11 g, 0.3 mmol, 20 %) nachgewiesen werden.

[6-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion]tricarbonylchrom(0) (**81**):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2851 (w, ArH), 1993 (s, C≡O), 1917 (s, C≡O), 1782 (m, C=O), 1737 (m, C=O), 1578 (m, arom. C=C), 1445 (s), 1304 (s, CF<sub>3</sub>), 1172 (s, CF<sub>3</sub>), 1133 (s), 1082 (s), 1053 (s), 1017 (s), 806 (m), 701 (w), 655 (m), 639 (m), 601 (m) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.79 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 6.40 Hz, H-3), 6.59 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 6.24 Hz, H-5), 6.19 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 6.19 Hz, H-4) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 226.3 (3 x CO), 186.8 [C-2(1)], 184.9 [C-1(2)], 133.2 (q, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.4 Hz, C-6a), 122.9 (q, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 1.0 Hz, C-2a), 123.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 272.9 Hz, C-7), 94.8 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 40.3 Hz, C-6), 92.9 (q, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.3 Hz, C-5), 92.9 (C-4), 91.3 (C-3) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 226.2 (3 x CO), 186.7 [C-2(1)], 184.8 [C-1(2)], 137.4 (s, C-6a), 122.8 (s, C-2a), 123.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 272.8 Hz, C-7), 94.8 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 40.4 Hz, C-6), 92.9 (q, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.2 Hz, C-5), 92.8 (C-4), 91.2 (C-3) ppm. – **<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = -59.61 (s, CF<sub>3</sub>) ppm. – **MS** (70 eV): *m/z* (%) = 336 (1.4), 280 (1.6), 252 (3.8), 224 (0.6), 219 (1.2), 196 (10.0), 172 (100.0), 144 (78.8), 125 (26.3), 106 (11.9), 87 (4.3), 75 (6.9). – **HRMS** (EI, C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>F<sub>3</sub>Cr): ber. 335.9338; gef. 335.9333.

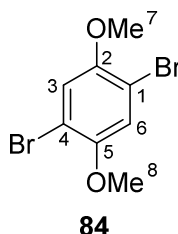
#### 4.4.8 1,1,2,2-Tetrachlor-6-(trifluormethyl)benzocyclobuten (**220**)<sup>[14]</sup>



Zu einer Suspension aus Natriumamid (3.50 g, 89.6 mmol, 2.5 Äq.) in PCE (30 mL) wurde 3-Brombenzotrifluorid (**28c**, 5.0 mL, 35.8 mmol, 1.0 Äq.) gegeben. Das Gemisch wurde unter Rückfluss für 96 h gerührt. Nach Abkühlen über Nacht, wurde Eis/Wasser (75 mL) sowie Wasser (75 mL) dazugegeben, um überschüssiges Natriumamid zu zersetzen. Das Produktgemisch wurde mit DCM (4 x 50 mL) extrahiert und mittels ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 100 mL) gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration, Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und säulenchromatographischer Reinigung (desakt. SiO<sub>2</sub>, 40 x 3 cm, PE:TBME / 9:1) konnte lediglich das Startmaterial **28c** (7.54 g, 33.5 mmol, 93 %) zurückgewonnen werden.

## 4.5 Bidirektionale Synthesen ausgehend von 1,4-Dimethoxybenzen

### 4.5.1 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxybenzen (**84**)<sup>[116]</sup>

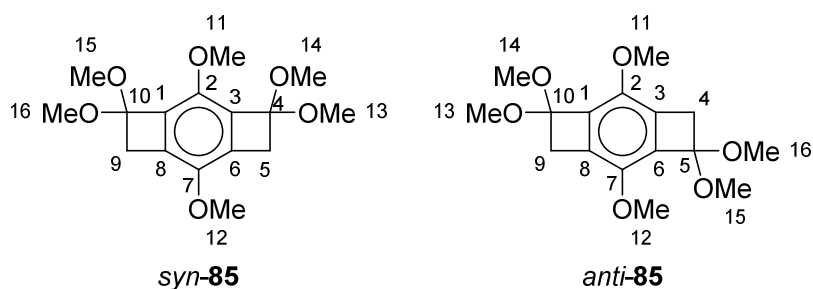


In eisgekühltem Methanol (35 mL) wurde wss. Bromwasserstoffsäure (48 %-ig, 11.6 mL, 0.101 mol, 4.0 Äq.) vorgelegt, mit Wasserstoffperoxid-Lösung (30 %-ig, 10.3 mL, 0.101 mol, 4.0 Äq.) versetzt und für 5 min gerührt. Danach

wurde 1,4-Dimethoxybenzen (3.5 g, 0.025 mol, 1.0 Äq.) hinzugegeben, für weitere 30 min gerührt und über 7 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung kühlte über Nacht ab und – nach Kontrolle mittels DC – wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (15 mL) aufgenommen und mit DCM (3 x 20 mL) gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand säulenchromatographisch (desakt. SiO<sub>2</sub>, 30 x 2 cm, PE/EE = 9:1) gereinigt. Das kristalline, farblose Produkt **84** (5.96 g, 0.20 mol, 80 %) konnte mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR durch Vergleich mit der Literatur<sup>[116, 117]</sup> identifiziert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.10 (s, 2H, ArH), 3.85 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>) ppm. –  
<sup>13</sup>C-NMR (100.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 150.5 [C-3(6)], 117.1 [C-2(5)], 110.5 [C-1(4)], 57.0 [C-7(8)] ppm.

#### 4.5.2 2,4,4,7,10,10-Hexamethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien (*syn*-**85**) und 2,5,5,7,10,10-Hexamethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien (*anti*-**85**)<sup>[36]</sup>



In THF (100 mL) wurde Natriumamid (5.52 g, 141.9 mmol, 4.2 Äq.) vorgelegt, mit 1,1-Dimethoxyethen (20.0 mL, 211.2 mmol, 6.25 Äq.) sowie 2,5-Dibrom-1,4-dimethoxybenzen (**84**, 10.00 g, 33.8 mmol, 1.0 Äq.) versetzt und für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde das Reaktionsgemisch durch eine kurze Kieselgel-Säule filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (desakt. SiO<sub>2</sub>, 40 x 3 cm, PE/TBME = 7:1) lieferte die Zielverbindungen (**85**, 6.44 g, 20.8 mmol, 62 %) sowie das einfache Cycloaddukt **179** (1.02 g, 3.4 mmol,

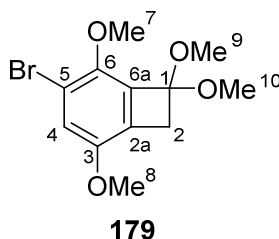
10 %), die anhand von  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Vergleichsspektren identifiziert wurden.<sup>[36]</sup>

2,4,4,7,10,10-Hexamethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien (*syn-85*):<sup>[36]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.94 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.85 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.42 (s, 12H, 4  $\text{OCH}_3$ ), 3.32 [s, 4H, 5(9)-H] ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 145.0 (C-2), 142.5 (C-7), 131.5 [C-1(3)], 128.6 [C-6(8)], 104.9 [C-4(10)], 59.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 57.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.0 (4  $\text{OCH}_3$ ), 40.1 [C-5(9)] ppm.

2,5,5,7,10,10-Hexamethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien (*anti-85*):<sup>[36]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.87 (s, 6H, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.45 (s, 12H, 4  $\text{OCH}_3$ ), 3.42 [s, 4H, 5(10)-H] ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 142.9 [C-2(7)], 133.9 [C-1(6)], 124.7 [C-3(8)], 104.9 [C-5(10)], 57.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 42.9 [C-4(9)] ppm.

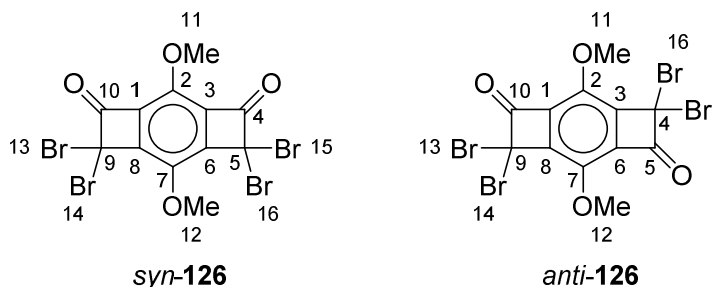


5-Brom-1,1,3,6-tetramethoxybenzocyclobuten (**179**):<sup>[36]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.03 (s, 1H, 4-H), 3.97 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.82 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.45 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.37 (s, 2H, 2-H) ppm. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.2 (C-3), 145.2 (C-6), 133.7 (C-6a), 125.4 (C-2a), 120.4 (C-4), 112.9 (C-5), 104.9 (C-1), 60.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 51.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 39.8 (C-2) ppm.



**4.5.4 5,5,9,9-Tetrabrom-2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-4,10-dion (*syn*-126) und 4,4,9,9-Tetrabrom-2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-5,10-dion (*anti*-126)**



*Variante 1: Konventionelles Ölbad:*<sup>[118]</sup>

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 2.29 g, 10.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Tetrachlormethan (75 mL) gelöst, mit NBS (9.34 g, 52.5 mmol, 5.0 Äq.) sowie DBP (0.64 g, 2.6 mmol, 0.25 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 120 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde das überschüssige NBS mit PE (20 mL) ausgefällt und mittels Büchnertrichter zweimal filtriert. Nachdem das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt worden war, wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, 35 x 2 cm, PE/TBME = 7:1), um die gewünschte Zielverbindung **126** (1.30 g, 2.4 mmol, 23 %) als braunen Feststoff zu erhalten. Zudem konnte Startmaterial **86** zurückgewonnen werden.

*Variante 2: Mikrowellen-Bestrahlung:*

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 0.25 g, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Tetrachlormethan (10 mL) gelöst, mit NBS (1.02 g, 5.8 mmol, 5.0 Äq.) sowie DBP (0.07 g, 0.6 mmol, 0.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Bestrahlung mit Mikrowellen (300 W, 90 °C, 15 min RAMP, 60 min HOLD, T<sub>max</sub> = 84 °C) erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde das überschüssige NBS mit PE (20 mL) ausgefällt und mittels Büchnertrichter zweimal filtriert. Nachdem das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt worden war, wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, 35 x 2 cm, PE/TBME = 2:1), um die gewünschte Zielverbindung **126** (0.08 g, 0.1 mmol, 13 %) als braunen Feststoff zu erhalten. Zudem konnte Startmaterial **86** zurückgewonnen werden.



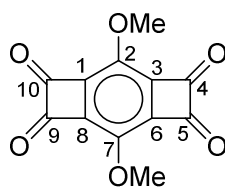
5,5,9,9-Tetrabrom-2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-4,10-dion  
(*syn*-**126**):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2937 (w), 1782 (s, C=O), 1555 (m), 1489 (s), 1415 (m), 1265 (m), 1054 (s, OCH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.63 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.26 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (100.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 173.7 [C-4(10)], 151.3 [C-1(3)], 143.1 (C-2), 142.9 (C-7), 130.1 [C-6(8)], 62.2 (OCH<sub>3</sub>), 60.9 (OCH<sub>3</sub>), 54.4 [C-5(9)] ppm. – **HRMS** (ESI, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): ber. 529.7000; gef. 529.7003.

4,4,9,9-Tetrabrom-2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-5,10-dion  
(*anti*-**126**):

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.33 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (100.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 173.7 (C-4/9), 151.3 (C-1/3), 143.1 (C-2/7), 130.1 (C-6/8), 61.8 (OCH<sub>3</sub>), 54.4 (C-5/10) ppm. – **HRMS** (ESI, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): ber. 529.7000; gef. 529.7003.

#### 4.5.5 2,7-Dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-4,5,9,10-tetraon (**87**)



**87**

*Variante 1: Umsetzung von **126** mit 2 Äquivalenten Silber(I)-trifluoracetat<sup>[70]</sup>*

Tetrabromdimethoxybenzodicyclobutendion (**126**, 0.20 g, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Acetonitril (10 mL) gelöst und mit Silber(I)-trifluoracetat (0.17 g, 0.7 mmol, 2.0 Äq.) versetzt. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 20 h sowie Lichtausschluss wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 25 °C abgekühlt, durch einen Büchnertrichter filtriert, um nicht umgesetztes Silber(I)-trifluoracetat zu entfernen. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit und der Rückstand in DCM (10 mL) aufgenommen, mit Wasser (3 x 5 mL) und ges.

wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 15 x 1.5 cm, PE/TBME = 6:1 → DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **87** konnte nicht isoliert werden, sondern lediglich das Startmaterial **126**.

*Variante 2: Umsetzung von **126** mit 4 Äquivalenten Silber(I)-trifluoracetat<sup>[70]</sup>*

Tetrabromdimethoxybenzodicyclobutendion (**126**, 0.20 g, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Acetonitril (10 mL) gelöst und mit Silber(I)-trifluoracetat (0.34 g, 1.4 mmol, 4.0 Äq.) versetzt. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 72 h sowie Lichtausschluss wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 25 °C abgekühlt, durch einen Büchnertrichter filtriert, um nicht umgesetztes Silber(I)-trifluoracetat zu entfernen. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit und der Rückstand in DCM (10 mL) aufgenommen, mit Wasser (3 x 5 mL) und ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 15 x 1.5 cm, PE/TBME = 2:1 → 1:1 → 1:2 → DCM) gereinigt. Es wurde lediglich Startmaterial **##** zurückerhalten.

*Variante 3: Bromierung von **86** mit anschließender, (salz-)saurer Hydrolyse*

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 1.00 g, 4.6 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Tetrachlormethan (40 mL) gelöst und mit NBS (4.08 g, 22.9 mmol, 5.0 Äq.) sowie DBP (0.28 g, 1.1 mmol, 0.25 Äq.) versetzt. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 48 h wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 25 °C abgekühlt, mit PE versetzt (zum Ausfällen von überschüssigem NBS) und durch einen Büchnertrichter filtriert. Nach Waschen des Feststoffs mit weiterem PE und Filtration wurde das Filtrat im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wurde in HCl (3N, 30 mL) aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde mit DCM (3 x 30 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, 30 x 2 cm, DCM). Es konnte lediglich das Startmaterial **86** zurückgewonnen werden.

### *Variante 4: Bromierung von **86** in Anwesenheit von Wasser*

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 0.5 g, 2.3 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Tetrachlormethan (20 mL) gelöst, mit NBS (2.04 g, 11.5 mmol, 5.0 Äq.), DBP (0.14 g, 0.6 mmol, 0.25 Äq.) sowie Wasser (0.1 mL, 5.7 mmol, 2.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 120 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde überschüssiges NBS mit PE (20 mL) ausgefällt und zweimal durch einen Büchnertrichter filtriert. Nachdem das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt worden war, wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 35 x 2 cm, PE/TBME = 2:1) gereinigt, wobei Startmaterial **##** (0.53 g, 2.4 mmol, 42 %) und das Tetrabromid **126** (0.23 g, 0.4 mmol, 19 %) isoliert werden.

### *Variante 5: Doppelte FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung an 1,4-Dimethoxybenzen<sup>[74]</sup>*

In DCE (100 mL) wurde Oxalylchlorid (2.76 g, 21.7 mmol, 3.0 Äq.) vorgelegt und mit Aluminiumtrichlorid (2.41 g, 18.1 mmol, 2.5 Äq.) sowie 1,4-Dimethoxybenzen (1.0 g, 7.2 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 7 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Gemisch auf 1.8-molare Salzsäure gegeben und für weitere 15 min gerührt. Es folgten Extraktion mit DCM (3 x 50 mL), Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer. Eine DC (PE/EE = 3:2) zeigte, dass keine Umsetzung stattgefunden hatte und 1,4-Dimethoxybenzen wurde durch eine kurze säulenchromatische Reinigung wieder gewonnen.

### *Variante 6: Umsetzung von **126** mit Silber(I)-oxid*

Tetrabromdimethoxybenzodicyclobutendion (**126**, 0.20 g, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Acetonitril (10 mL) gelöst und mit Silber(I)-oxid (0.26 g, 1.1 mmol, 3.0 Äq.) sowie Wasser (0.1 mL, 5.6 mmol, 15.0 Äq.) versetzt. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 20 h unter Lichtausschluss wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 25 °C abgekühlt, durch einen Büchnertrichter filtriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wurde in DCM (10 mL) aufgenommen, mit Wasser (3 x 5 mL) und ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 5 mL) gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>,

15 x 1.5 cm, PE/TBME = 6:1 → DCM) gereinigt, wobei nur Startmaterial **126** erhalten wurde.

*Variante 7: Umsetzung von **126** mit 2.2 Äquivalenten Silbernitrat<sup>[72]</sup>*

Tetrabromdimethoxybenzodicyclobutendion (**126**, 0.25 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Aceton (15 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Silbernitrat (0.18 g, 1.0 mmol, 2.2 Äq.) in Aceton/Wasser (4:1, 3.6 mL) versetzt. Nach intensivem Rühren für 60 min bei ca. 25 °C wurde der entstandene, graue Feststoff abfiltriert und das Filtrat mit DCM (20 mL) versetzt, mit Wasser (3 x 5 mL) und ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 10 x 1 cm, PE/TBME = 9:1) gereinigt. Die Zielverbindung **87** konnte nicht isoliert, sondern lediglich Startmaterial **126**.

*Variante 8: Umsetzung von **126** mit 10 Äquivalenten Silbernitrat<sup>[72]</sup>*

Tetrabromdimethoxybenzodicyclobutendion (**126**, 0.25 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Aceton (15 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Silbernitrat (0.80 g, 4.7 mmol, 10.0 Äq.) in Aceton/Wasser (4:1, 20 mL) versetzt. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 2 h wurde der entstandene, graue Feststoff abfiltriert und das Filtrat mit DCM (60 mL) versetzt, mit Wasser (3 x 30 mL) gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 10 x 1 cm, PE/TBME = 9:1) gereinigt, wodurch die Zielverbindung **87** nicht erhalten wurde, sondern das Startmaterial **126**.

*Variante 9: Umsetzung von **126** mit Silberchlorat<sup>[73]</sup>*

Tetrabromdimethoxybenzodicyclobutendion (**126**, 0.25 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Aceton (10 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Silberchlorat (1.06 g, 4.7 mmol, 10.0 Äq.) in Aceton/Wasser (4:1, 20 mL) versetzt. Nach Rühren für 24 h wurde der entstandene, schwarz-graue Feststoff mit DCM (10 mL) aufgenommen und mit Wasser (3 x 20 mL) gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 10 x 1 cm,

PE/TBME = 2:1 → DCM) gereinigt, wodurch die Zielverbindung **87** nicht erhalten wurde, sondern das Startmaterial **126**.

*Variante 10: Essigsäure Hydrolyse<sup>[68]</sup>*

Tetrabromdimethoxybenzodicyclobutendion (**126**, 0.27 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Essigsäure (100%, 0.5 mL) gelöst und mit Natriumacetat (0.03 g, 0.1 mmol, 0.22 Äq) versetzt. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 60 min wurde auf ca. 25 °C abgekühlt. Das Gemisch wurde auf ca. 35°C erwärmt und mit heißem Wasser (ca. 80 °C) versetzt, bis eine Trübung eintrat. Der Feststoff wurde über einen Büchnertrichter abgesogen und das Filtrat im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Ein NMR-Spektrum des Roh-Produktes wies lediglich Startmaterial **126** auf.

*Variante 11: Umsetzung von **126** mit halbkonz. Schwefelsäure in DCM<sup>[37]</sup>*

Tetrabromdimethoxybenzodicyclobutendion (**126**, 0.20 g, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (5 mL) gelöst, mit Schwefelsäure (halbkonz., 5 mL) versetzt und bei heftigem Rühren für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf ca. 25 °C abgekühlt sowie mit Eis (ca. 20 mL) versetzt. Es wurde mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert und ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 10 mL) gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 15 x 1 cm, PE/TBME = 1:1 → 1:4 → TBME → DCM) gereinigt, wodurch neben Startmaterial **126** (0.11 g, 0.2 mmol, 55 %) auch eine weitere Verbindung (0.02 g) isoliert, die jedoch nicht anhand von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren identifiziert werden konnte.

*Variante 12: Umsetzung von **126** mit halbkonz. Schwefelsäure in 1,2-Dichlorethan<sup>[37]</sup>*

Tetrabromdimethoxybenzodicyclobutendion (**126**, 0.20 g, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst und mit Schwefelsäure (halbkonz., 5 mL) versetzt. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 24 h und anschließendem abkühlen wurde Eis (ca. 20 mL) dazugegeben. Es wurde mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert und ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 10 mL) gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels

im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , 15 x 1 cm, PE/TBME = 1:1  $\rightarrow$  1:4  $\rightarrow$  TBME  $\rightarrow$  DCM) gereinigt, wodurch neben Startmaterial **126** (0.09 g, 0.2 mmol, 47 %) auch eine weitere Verbindung (x.xx g) isoliert, die jedoch nicht anhand von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren identifiziert werden konnte.

*Variante 13: Umsetzung von **126** mit Silbertetrafluoroborat in Acetonitril<sup>[71]</sup>*

Tetrabromdimethoxybenzodicyclobutendion (**126**, 0.25 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) und Silbertetrafluoroborat (0.20 g, 1.0 mmol, 2.2 Äq.) wurden in Acetonitril (7 mL) gelöst und für 30 min gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. DC-Kontrolle zeigte keinerlei Umsetzung und so wurde das Startmaterial **126** zürückerhalten.

*Variante 14: Oxidation des Tetrabromids **126** in DMSO mit  $\text{KHCO}_3$*

Tetrabromdimethoxybenzodicyclobutendion (**126**, 0.20 g, 0.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DMSO (10 mL) gelöst und mit  $\text{KHCO}_3$  (0.04 g, 0.5 mmol, 0.5 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h (DC-Kontrolle, PE:EE / 1:2) auf 110 °C erhitzt. Anschließend wurde auf ca. 25 °C abgekühlt, mit EE (ca. 60 mL) verdünnt und anschließend Eis (ca. 100 mL) hinzugegeben. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase zweimal mit EE (ca. 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , 30 x 2 cm, PE/EE = 1:2  $\rightarrow$  1:4) ergab lediglich Spuren an Startmaterial **126** sowie anhand von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nicht identifizierbare Verbindungen.

*Variante 15: Oxidation des Tetrabromids **126** in DABCO in DMF*

Tetrabromdimethoxybenzodicyclobutendion (**126**, 0.20 g, 0.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DMF (3 mL) gelöst und mit DABCO (0.05 g, 0.5 mmol, 0.5 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 72 h (DC-Kontrolle, PE:EE / 1:2) auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde auf ca. 25 °C abgekühlt, mit EE (ca. 75 mL) verdünnt und anschließend Eis (ca. 100 mL) hinzugegeben. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase zweimal mit EE (ca. 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert

und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , 30 x 2 cm, PE/EE = 1:2  $\rightarrow$  1:4  $\rightarrow$  1:9  $\rightarrow$  Aceton) ergab die gewünschte Zielverbindung **87** nicht, sondern lediglich Spuren an Startmaterial **126** sowie anhand von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nicht identifizierbare Verbindungen.

### *Variante 16: Oxidation von **86** mit DABCO in DMF*

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 0.20 g, 0.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DMF (3 mL) gelöst und mit DABCO (0.05 g, 0.5 mmol, 0.5 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 120 h (DC-Kontrolle, PE:EE / 1:2) auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde auf ca. 25 °C abgekühlt mit EE (ca. 75 mL) verdünnt und anschließend Eis (ca. 100 mL) hinzugegeben. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase zweimal mit EE (ca. 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , 30 x 2 cm, PE/EE = 1:2  $\rightarrow$  1:4) ergab neben Startmaterial **86** (0.144 g, 0.7 mmol, 64 %) eine Fraktion (9.6 mg), deren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein einzelnes Singulett bei 3.09 ppm, aufweist, welches auf die Zielverbindung **87** hindeutet. Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigte zudem 4 Signale, die aufgrund der hohen Symmetrie der Zielverbindung **87** zugeordnet werden könnten. Weitere Analysen (IR/MS) konnten dies jedoch nicht bestätigen. Zudem erwies sich dieses Ergebnis als nicht-reproduzierbar.

### *Variante 17: Oxidation von **86** in DMSO mit $\text{KHCO}_3$*

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 0.20 g, 0.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DMSO (10 mL) gelöst und mit  $\text{KHCO}_3$  (0.04 g, 0.5 mmol, 0.5 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h (DC-Kontrolle, PE:EE / 2:1) auf 80 °C erhitzt, danach für 8 h bei 150 °C gerührt, wobei das Lösungsmittel verdampfte. Daraufhin wurde weiteres DMSO (10 mL) hinzugegeben sowie für weitere 82 h bei 120 °C erhitzt (DC-Kontrolle, PE:EE / 2:1). DC-Kontrolle zeigte keinen weiteren Umsatz, weshalb die Reaktion auf ca. 25 °C abgekühlt, mit EE (ca. 75 mL) verdünnt und anschließend Eis (ca. 100 mL) hinzugegeben. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase zweimal mit EE (ca. 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet,

filtriert und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, 30 x 2 cm, PE/EE = 1:2 → 1:4) ergab Startmaterial **86** (0.03 g, 0.1 mmol, 14 %), sowie 1-Brom-2,4,5-trimethoxybenzen (**141**, 0.03 g, 0.1 mmol, 14 %).

*Variante 18: Oxidation von **86** in DMSO mit KHCO<sub>3</sub>, Ölbad, 130 °C*

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 1.17 g, 5.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DMSO (100 mL) gelöst und mit KHCO<sub>3</sub> (0.25 g, 2.5 mmol, 0.5 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 72 h (DC-Kontrolle, PE:EE / 1:1) auf 130 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktion auf ca. 25 °C abgekühlt mit EE (ca. 500 mL) verdünnt und anschließend Eis (ca. 300 mL) hinzugegeben. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit EE (4 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, 40 x 3 cm, PE/EE = 6:1 → 4:1 → 2:1 → 1:1 → 1:2 → 1:4 → EE → Aceton → EtOH) ergab 1-Brom-2,4,5-trimethoxybenzen (**141**, 0.07 g, 0.3 mmol, 6 %) sowie Startmaterial **86**.

*Variante 19: Oxidation von **86** in DMSO mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ölbad, 150 °C*

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**##**, 0.20 g, 0.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DMSO (10 mL) gelöst und mit KHCO<sub>3</sub> (0.20 g, 2.0 mmol, 2.2 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 28 h (DC-Kontrolle, PE:EE / 1:1) auf 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde mit EE (ca. 500 mL) verdünnt und anschließend Eis (ca. 300 mL) hinzugegeben. Extraktion erfolgte mit EE (4 x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, 30 x 2 cm, PE/EE = 2:1 → 1:1 → 1:2 → 1:4 → EE) ergab die Verbindung **86** (0.03 g, 0.1 mmol, 8%) und nicht identifizierbare Verunreinigungen.

*Variante 20: Oxidation von **86** in DMSO mit KHCO<sub>3</sub>, Mikrowellenbestrahlung, 150 °C*

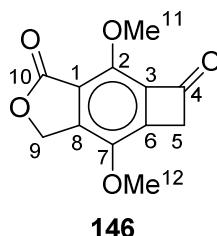
Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 0.20 g, 0.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DMSO (10 mL) gelöst und mit KHCO<sub>3</sub> (0.20 g, 2.0 mmol, 2.2 Äq.) versetzt. Die



Reaktion wurde unter Bestrahlung mit Mikrowellen (300 W, 150 °C, 15 min Ramp, 120 min Hold,  $T_{\max} = 161$  °C) durchgeführt. DC-Kontrolle (PE:EE / 1:1) zeigte kein Startmaterial an. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde mit EE (ca. 500 mL) verdünnt und anschließend Eis (ca. 300 mL) hinzugegeben. Extraktion erfolgte mit EE (4 x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , 30 x 2 cm, PE/EE = 2:1  $\rightarrow$  1:1) ergab die Verbindung **86** (0.04 g, 0.2 mmol, 17 %) sowie nicht identifizierbare Verunreinigungen.

*Variante 21: Oxidation von **86** mit IBX<sup>[79]</sup>*

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 0.10 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DMSO (3 mL) gelöst und mit IBX (0.770 g, 2.7 mmol, 6.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 72 h bei 90 °C und für weitere 24h bei 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde Wasser (ca. 10 mL) zugegeben und mit EE (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmals mit ges. wss. Natriumcarbonat-Lösung (2 x 10 mL) sowie Wasser (2 x 10 mL) gewaschen. Anschließend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , 15 x 1 cm, PE/EE = 4:1  $\rightarrow$  2:1  $\rightarrow$  1:1) ergab neben Startmaterial **86** (0.068 g, 0.3 mmol, 68 %) auch die Verbindung **146** (0.010 g, 0.04 mmol, 2 %) als weißgelben Feststoff, jedoch nicht das gewünschte Tetraketon **87**.



4,7-Dimethoxycyclobuta[*f*]isobenzofuran-1,6(3*H*,5*H*)-dion (**146**)

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2959$  (w,  $\text{OCH}_3$ ), 2924 (w), 2853 (w,  $\text{OCH}_3$ ), 1775 (m), 1753 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1584 (w), 1491 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1458 (m), 1443 (m), 1420 (m), 1412 (m), 1379 (w, aromat.  $\text{C}=\text{C}$ ), 1341 (m), 1300 (m), 1281 (m), 1271 (m), 1194 (w), 1092 (s,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 1061 (s), 1018 (s), 982 (m), 941 (m), 880 (m), 785 (m,  $\text{CH}_2$ ),

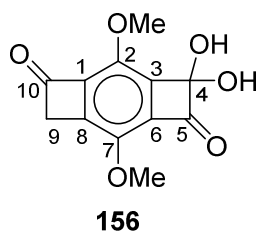
721 (m), 702 (m), 654 (m), 635 (w), 590 (m), 567 (m), 507 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . –  **$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.16 (s, 2H, 9-H), 4.28 (s, 3H, 11-H), 4.12 (s, 2H, 5-H), 3.98 (s, 3H, 12-H) ppm. –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 182.8 (C-4), 168.1 (C-10), 146.9 (C-2), 145.9 (C-8), 142.6 (C-7), 136.9 (C-6), 134.6 (C-3), 115.1 (C-1), 67.2 (C-9), 62.0 (C-11), 57.8 (C-12), 49.9 (C-5) ppm. – **HRMS** (EI,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ ): ber. 234.0528, gef. 234.0530.

*Variante 22: Oxidation von **86** mit TBHP und  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$* <sup>[78]</sup>

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 0.10 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Pyridin (1 mL) gelöst, mit  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6 mg, 5-mol%) und TBHP (1.1 mL, 8.7 mmol, 19.0 Äq., 70 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h (DC-Kontrolle, PE:EE / 1:1) auf 82 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde die Reaktionsmischung auf verd. Salzsäure (25 mL) gegeben. Extraktion erfolgte mit EE (3 x 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 30 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, sowie im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , 15 x 1 cm, PE/EE = 4:1 → 1:1 → 1:4 → EE → Aceton) ergab lediglich nicht identifizierbare Verunreinigungen.

*Variante 23: Erste Oxidation von **86** mit  $\text{SeO}_2$  (3.5 Äq.)*<sup>[82, 119]</sup>

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 0.10 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) und Selendioxid (0.18 g, 1.6 mmol, 3.5 Äq.) wurden in einem Dioxan-Essigsäure-Wasser-Gemisch (10:1:1, 2 mL) gelöst und für 40 h (DC-Kontrolle, PE:EE / 1:1) unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde mit DCM (ca. 10 mL) verdünnt, durch eine kurze Kieselgelschicht (mit DCM als Eluent) filtriert und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , 15 x 1 cm, PE/EE = 4:1 → 2:1 → 1:1 → 1:2 → EE → Aceton → EtOH) ergab neben Startmaterial **86** (0.07 g, 0.3 mmol, 69 %) das hydratisierte Triketon **156** (0.01 g, 0.1 mmol, 11 %) als weißen Feststoff, jedoch nicht das gewünschte Tetraketone **87**.



4,4-Dihydroxy-2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-5,10-dion  
(**156**):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3410 (w, br, OH), 2920 (w, CH), 2851 (w, OCH<sub>3</sub>), 1775 (s, C=O), 1721 (s), 1586 (m), 1492 (s), 1445 (m, CH<sub>2</sub>), 1422 (m), 1404 (m), 1377 (m), 1366 (m, aromat. C=C), 1325 (m), 1308 (m), 1280 (s), 1200 (m), 1151 (m, C-O-C), 1086 (s), 1051 (s), 982 (m), 930 (m), 883 (m), 826 (m), 800 (m), 758 (s), 706 (m), 685 (m), 569 (m), 547 (m), 507 (m) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.25 (s, 2H, 9-H), 4.17 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.03 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (100.1 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 183.8 (C-10), 165.5 (C-5), 146.5 (C-2), 145.1 (C-7), 145.0 (C-1), 140.6 (C-8), 137.0 (C-6), 116.4 (C-3), 95.3 (C-4), 61.6 (C-11), 58.3 (C-12), 50.6 (C-9) ppm. – **HRMS** (EI, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>): ber. 250.0477, gef. 250.0477.

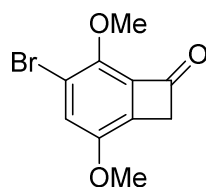
*Variante 24: Oxidation von **86** mit SeO<sub>2</sub> (10.0 Äq.)*<sup>[82, 119]</sup>

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 0.087 g, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) und Selendioxid (0.45 g, 4.1 mmol, 10.0 Äq.) wurden in einem Dioxan-Essigsäure-Wasser-Gemisch (10:1:1, 1.2 mL) gelöst und für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde mit Aceton (ca. 10 mL) verdünnt, durch eine kurze Kieselgelschicht (mit Aceton als Eluent) filtriert und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, 20 x 1.5 cm, PE/EE = 4:1 → 2:1 → 1:1 → 1:4 → EE → Aceton → EtOH) ergab neben Startmaterial **86** (0.06 g, 0.3 mmol, 71 %) das hydratisierte Triketon **156** (0.02 g, 0.1 mmol, 16 %) als weißen Feststoff.

*Variante 25: Oxidation von **86** mit SeO<sub>2</sub> (15.0 Äq.), Mikrowellenbestrahlung, 105 °C*

Dimethoxybenzodicyclobutendion (**86**, 0.600 g, 2.7 mmol, 1.0 Äq.) und Selendioxid (4.58 g, 41.2 mmol, 15.0 Äq.) wurden in einem Dioxan-Essigsäure-Wasser-



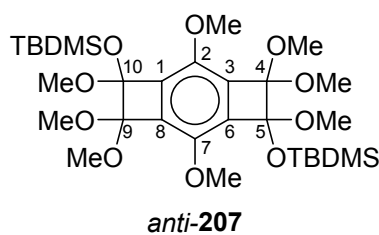
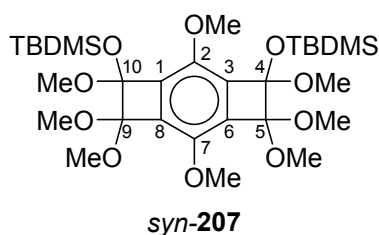


##

5-Brom-3,6-dimethoxybenzocyclobutenon (**214**):<sup>[36]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.24 (s, 1H, ArH), 4.20 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.00 (s, 2H, H-2), 3.88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4.5.7 2,4,5,5,7,9,9,10-Octamethoxy-4,10-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-benzodicyclobutene (*syn*-**207**) und 2,4,4,5,7,9,9,10-Octamethoxy-5,10-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-benzodicyclobutene (*anti*-**207**)



Variante 1: Umsetzung von **84** mit BuLi<sup>[92]</sup>

In THF (30 mL) wurde 2,5-Dibrom-1,4-dimethoxybenzen (**84**, 1.00 g, 3.4 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt. Nach Zugabe von KSA (1.18 g, 5.1 mmol, 1.5 Äq.) und BuLi (1.6 mL, 4.1 mmol, 1.2 Äq., 2.5 M in Hexan) bei -78 °C, wurde zunächst für 10 min, danach bei ca. 25 °C für weitere 20 min gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Phosphat-Puffer (pH = 7.0, 30 mL) beendet. Die organische Phase wurde mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert, woraufhin die vereinigten organischen Phasen mit ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 20 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet wurden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde eine säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, 40 x 3 cm, PE/Et<sub>2</sub>O = 95:5) durchgeführt, die keine der Zielverbindungen **207** lieferte. Dennoch konnte das Startmaterial **84** (0.78 g, 2.6 mmol, 78 %) zurückgewonnen werden. Auch war es möglich 2-Brom-

1,4-dimethoxybenzen (**209**, 0.11 g, 0.5 mmol, 15 %) zu isolieren. Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.<sup>[116, 117, 120]</sup>

2-Brom-1,4-dimethoxybenzen (**209**):<sup>[120]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.12 (d, 1H, ArH,  $J$  = 2.6 Hz), 6.82 (m, 2H, ArH), 3.84 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm. – <sup>13</sup>C-NMR (100.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 154.0 (C-4), 150.3 (C-1), 118.9 (C-3), 113.6 (C-5), 112.9 (C-2), 111.9 (C-6), 56.8 (OCH<sub>3</sub>), 55.9 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

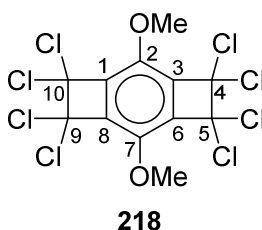
*Variante 2: Umsetzung von **84** mit NaNH<sub>2</sub>*

In THF (10 mL) wurde Natriumamid (0.53 g, 13.5 mmol, 4.0 Äq.) vorgelegt, mit KSA (3.14 g, 13.5 mmol, 4.0 Äq.) sowie 2,5-Dibrom-1,4-dimethoxybenzen (**84**, 1.00 g, 3.4 mmol, 1.0 Äq.) versetzt und für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde das Reaktionsgemisch durch eine kurze Kieselgel-Säule filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, 25 x 3 cm, PE/Et<sub>2</sub>O = 95:5) lieferte lediglich Startmaterial **84**, welches anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Vergleichsspektren identifiziert werden konnte.

*Variante 3: Umsetzung von **210** mit BuLi*

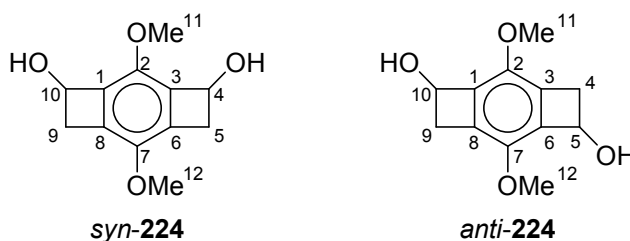
In THF (20 mL) wurde 2,5-Diod-1,4-dimethoxybenzen (**210**, 1.00 g, 2.6 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt. Nach Zugabe von KSA (2.09 g, 9.0 mmol, 3.5 Äq.) und BuLi (2.6 mL, 6.5 mmol, 2.5 Äq., 2.5 M in Hexan) bei –78 °C, wurde zunächst für 30 min, danach bei ca. 25 °C für weitere 60 min gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Phosphat-Puffer (pH = 7.0, 30 mL) beendet. Die organische Phase wurde mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert, woraufhin die vereinigten organischen Phasen mit Brine (1 x 20 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde eine säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, 40 x 3 cm, PE/Et<sub>2</sub>O = 95:5) durchgeführt, die keines der gewünschten Cycloaddukte **207** lieferte. Dennoch wurde Startmaterial **210** zurück erhalten. Außerdem wurden in Spuren weitere Reaktionsprodukte erhalten, die nicht identifiziert werden konnten.

**4.5.8 4,4,5,5,9,9,10,10-Octachlor-2,7-dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien (218)**



Zu einer Trockeneis/Aceton-gekühlten Suspension aus Natriumamid (5.27 g, 135.2 mmol, 4.0 Äq.) in THF (20 mL) wurden langsam Perchlorethylen (20.8 mL, 202.7 mmol, 6.0 Äq.) und 2,5-Dibrom-1,4-dimethoxybenzen (**84**, 10.0 g, 33.8 mmol, 1.0 Äq., gelöst in 50 mL THF) zugetropft. Nachdem das Gemisch eine Temperatur von ca. 25 °C erreicht hatte, wurde das Gemisch für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Um das überschüssige Natriumamid zu deaktivieren wurden ca. 100 mL Eis/Wasser hinzugegeben. Das Gemisch wurde mittels DCM (3 x 75 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Anhand von DC-Kontrolle und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurde lediglich das Startmaterial **84** identifiziert und konnte zurückgewonnen werden.

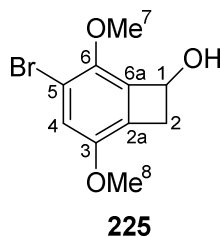
**4.5.9 2,7-Dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-4,10-diol (*syn*-224) und 2,7-Dimethoxytricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien-5,10-diol (*anti*-224)<sup>[103]</sup>**



In Gefäß A wurde THF (40 mL) vorgelegt und bei einer Temperatur von ca. 0 °C mit BuLi (4.78 mL, 12.0 mmol, 3.0 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach Auftauen auf ca. 25 °C wurde das Gemisch für 16 h gerührt.

In Gefäß B wurde 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (LiTMP, 1.61 mL, 9.6 mmol, 2.4 Äq.) zu THF (15 mL) gegeben, und bei 0 °C mit BuLi (3.83 mL, 9.6 mmol, 2.4 Äq., 2.5M in Hexan) versetzt. Anschließend wurde die Temperatur für 30 min gehalten und das Gemisch gerührt.

Nachdem Gefäß A auf -78 °C abgekühlt wurde und die Zugabe von 1,4-Dimethoxy-2,5-dibrombenzen (**84**, 1.18 g, 4.0 mmol, 1.0 Äq., gelöst in 5 mL THF) erfolgte, wurde die LiTMP-Lösung aus Gefäß B tropfenweise hinzugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC (PE:EE / 5:1) kontrolliert. Danach wurde ges. wss. Ammoniumchlorid-Lösung (60 mL) dazugegeben und langsam auf ca. 25 °C aufgetaut, woraufhin die Zugabe von Wasser (60 mL) erfolgte. Es wurde mit EE (3 x 30 mL) extrahiert, mit ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließende Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 30 x 2 cm, PE/EE = 5:1) ergab Dibromdimethoxybenzen **84** und Verbindung **225** (0.41 g, 1.6 mmol, 40 %), jedoch nicht **224**.



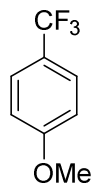
#### 5-Brom-3,6-dimethoxybenzocyclobutenol (**225**)

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3275 (w, br, OH), 2967 (m), 2926 (m, CH), 2866 (w, OCH<sub>3</sub>), 2843 (w, OCH<sub>3</sub>), 1587 (w), 1477 (s), 1422 (m, CH<sub>2</sub>), 1389 (m), 1373 (m), 1360 (m, aromat. C=C), 1334 (m), 1273 (m), 1246 (s), 1213 (m), 1202 (m), 1179 (m), 1130 (s, C-O-C), 1107 (m), 1076 (m, CH), 1045 (s, C-Br), 1005 (m), 976 (w), 943 (w), 932 (w), 818 (m), 787 (w), 729 (w, CH<sub>2</sub>), 677 (w), 521 (w) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.76 (s, 1H, 4-H), 5.33 (q, 1H, 1-H), 3.93 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.72 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.5 Hz, 2-H), 3.09 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2-H) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (100.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 150.3 (C-6), 147.0 (C-3), 135.8 (C-6a), 131.2 (C-2a), 122.8 (C-4), 115.2 (C-5), 71.5 (C-1), 57.2 (OCH<sub>3</sub>), 56.5 (OCH<sub>3</sub>), 41.9 (C-2) ppm.



## 4.6 Synthesen mit 4-Trifluormethylanisol als Grundstruktur

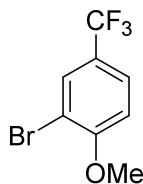
### 4.6.1 4-Trifluormethylanisol (**169**)<sup>[87]</sup>

**169**

Zu einer Lösung aus 4-Trifluormethylphenol (**168**, 5.0 g, 30.0 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (4.4 g, 30.1 mmol, 1.0 Äq.) in Aceton (50 mL) wurde Iodmethan (4.29 mL, 46.3 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 24 h wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser (50 mL) aufgenommen und mittels EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit. Das Produkt **169** (4.32 g, 24.5 mmol, 80 %) wurde anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Vergleichsspektren<sup>[87]</sup> identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.55 (d, 2H, ArH,  $J$  = 8.6 Hz), 6.96 (d, 2H, ArH,  $J$  = 8.6 Hz), 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

### 4.6.2 2-Brom-4-trifluormethylanisol (**170**)<sup>[87]</sup>

**##**

*Variante 1: Literaturbedingungen nach INAWAGA et al.*<sup>[87]</sup>

Zu einer Lösung aus 4-Trifluormethylanisol (**169**, 4.32 g, 24.5 mmol, 1.0 Äq.) und Natriumacetat (2.25 g, 27.6 mmol, 1.12 Äq.) in Essigsäure (100 mL) wurde

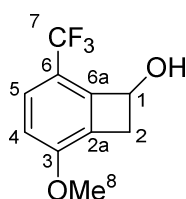
Brom (1.9 mL, 36.8 mmol, 1.5 Äq., gelöst in 15 mL Essigsäure) hinzutropft. Nach Rühren bei ca. 25 °C für 48 h wurde ges. wss. Natriumsulfit-Lösung (100 mL) hinzugegeben und das Gemisch mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Destillation im Ölpumpenvakuum lieferte die Zielverbindung **170** (0.72 g, 2.8 mmol, 12 %, Sdp.: 41 °C), die anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Vergleichsspektren<sup>[87]</sup> identifiziert werden konnte.

*Variante 2: Zusatz von Eisen als Katalysator*

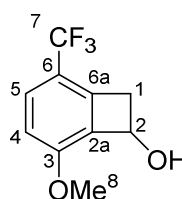
Zu einer eisgekühlten Lösung aus 4-Trifluormethylanisol (**169**, 8.81 g, 50.0 mmol, 1.0 Äq.), Natriumacetat (4.51 g, 55.0 mmol, 1.1 Äq.) und Eisen (Pulver, 0.14 g, 2.5 mmol, 0.05 Äq.) in Essigsäure (150 mL) wurde Brom (4.0 mL, 78.0 mmol, 1.56 Äq.) 30 min lang zugetropft. Nach Rühren bei ca. 25 °C für 24 h wurde ges. wss. Natriumsulfit-Lösung (150 mL) hinzugegeben und das Gemisch mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Destillation im Ölpumpenvakuum lieferte die Zielverbindung **170** (1.48 g, 5.8 mmol, 12 %, Sdp.: 41 °C), die anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Vergleichsspektren<sup>[87]</sup> identifiziert werden konnte.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.89 (d, 1H, 3-H, *J* = 1.96 Hz), 7.55 (d, 1H, 5-H, *J* = 9.1 Hz), 6.95 (d, 1H, 6-H, *J* = 8.6 Hz), 3.94 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**4.6.3 3-Methoxy-(6-trifluormethyl)benzocyclobuten-1-ol (227) und 3-Methoxy-(6-trifluormethyl)benzocyclobuten-2-ol (226)<sup>[103]</sup>**



**227**



**226**

In Gefäß A wurde THF (40 mL) vorgelegt und bei einer Temperatur von 0 °C mit BuLi (4.78 mL, 12.0 mmol, 4.2 Äq., 2.5M in Hexan) versetzt. Nach Auftauen auf ca. 25 °C wurde das Gemisch für 16 h gerührt.

In Gefäß B wurde 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (1.6 mL, 9.6 mmol, 3.4 Äq.) zu THF (15 mL) gegeben, und bei 0 °C mit BuLi (3.8 mL, 9.6 mmol, 3.4 Äq., 2.5M in Hexan) versetzt. Anschließend wurde die Temperatur für 30 min gehalten und das Gemisch gerührt.

Nachdem Gefäß A auf –78 °C abgekühlt worden war und die Zugabe von 2-Brom-4-trifluormethylanisol (0.72 g, 2.8 mmol, 1.0 Äq., gelöst in 5 mL THF) erfolgt war, wurde die LiTMP-Lösung aus Gefäß B tropfenweise hinzugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC (PE:EE / 5:1) kontrolliert. Danach wurde ges. wss. Ammoniumchlorid-Lösung (60 mL) dazugegeben und langsam auf ca. 25 °C aufgetaut, woraufhin die Zugabe von Wasser (60 mL) erfolgte. Es wurde mit EE (3 x 30 mL) extrahiert, mit ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt.

Anschließende Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 30 x 2 cm, PE/TBME = 1:2) ergab lediglich 3-Methoxy-(6-trifluormethyl)benzocyclobuten-1-ol (**227**, 0.10 g, 0.4 mmol, 14 %). Das Regioisomer **226** konnte nicht nachgewiesen werden.

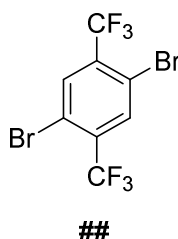
3-Methoxy-(6-trifluormethyl)benzocyclobuten-1-ol (**227**):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3290 (w, OH), 2983 (w, CH), 2846 (w, OCH<sub>3</sub>), 1618 (m), 1585 (m), 1506 (m), 1458 (w, CH<sub>2</sub>), 1356 (w, arom. C=C), 1327 (s), 1269 (s), 1188 (m, ), 1157 (s, CF<sub>3</sub>), 1091 (s, C-O-C), 1066 (s, CH), 993 (s), 979 (s), 916 (m), 831 (s, zwei benachbarte ArH), 794 (m), 758 (w), 738 (w, CH<sub>2</sub>), 694 (m), 665 (m), 625 (w), 578 (m), 501 (m), 457 (m) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.40 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 5-H), 6.76 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4-H), 5.38 (m, 1H, 1-H), 4.01 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.71 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.4 Hz, 2-H), 3.13 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, 2-H), 2.57 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.0 Hz, 2-H) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 164.7 (C-3), 156.8 (q, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 0.8 Hz, C-2a), 142.6 (q, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.4 Hz, C-6a), 114.7 (C-4), 128.2 (q, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.8 Hz, C-5), 123.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 270.7 Hz, C-7), 118.2 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 34.1 Hz, C-6), 70.7 (q, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 0.8 Hz, C-1), 57.4 (OCH<sub>3</sub>), 42.1 (C-2) ppm.

–  **$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -60.44$  (s,  $\text{CF}_3$ ) ppm. – **HRMS** (EI,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_3$ ): ber. 218.0555; gef. 218.0554.

## 4.7 Synthesen mit 1,4-Bis(trifluormethyl)benzen als Grundgerüst

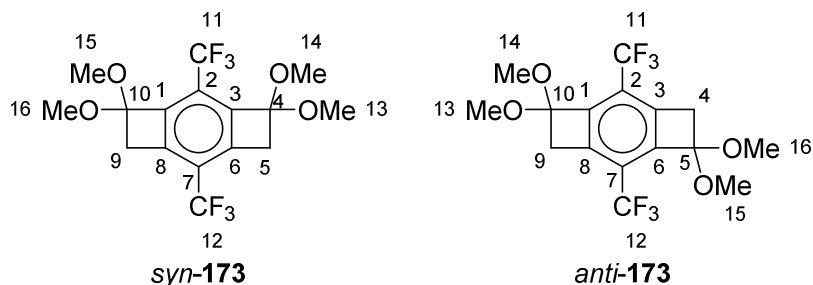
### 4.7.1 2,5-Dibrom-1,4-bis(trifluormethyl)benzen (**172**)<sup>[88]</sup>



Zu einer Lösung aus Trifluoressigsäure (TFA, 75 mL) und konz. Schwefelsäure (18 mL) wurde 1,4-Bis(trifluormethyl)benzen (**171**, 4.0 mL, 5.5 g, 26.0 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben und für 10 min unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde auf 60 °C abgekühlt. Über einen Zeitraum von 90 min erfolgte die portionsweise Zugabe von NBS (13.8 g, 77.9 mmol, 3.0 Äq.) und es wurde bei einer Temperatur von 60 °C für 48 h weiter gerührt. Bei Zugabe von Eis (ca. 150 g) fiel ein gelblich-weißer Feststoff aus, der abfiltriert und mit Eis-Wasser gewaschen wurde, bevor der Feststoff für mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde und die Zielverbindung **172** (7.92 g, 21.3 mmol, 82%) erhalten werden konnte.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.01$  (s, 2H, ArH) ppm.

**4.7.2 4,4,10,10-Tetramethoxy-2,7-bis(trifluormethyl)tricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]-deca-1,3(6),7-trien (*syn*-173) und 5,5,10,10-Tetramethoxy-2,7-bis(trifluormethyl)tricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3(6),7-trien (*anti*-173)**



In THF (60 mL) wurde Natriumamid (2.94 g, 75.3 mmol, 4.0 Äq.) vorgelegt, mit 1,1-Dimethoxyethen (**30**, 10.7 mL, 112.9 mmol, 6.0 Äq.) sowie 2,5-Dibrom-1,4-bis(trifluormethyl)benzen (**172**, 7.00 g, 18.8 mmol, 1.0 Äq.) versetzt und für 96 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 25 °C wurde das Reaktionsgemisch mit einem Eis-Wasser-Gemisch (ca. 120 mL) versetzt, mit DCM (4 x 100 mL) extrahiert und mit ges. wss. Natriumchlorid-Lösung (1 x 150 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, 35 x 3 cm, PE/TBME = 9:1) lieferte die Zielverbindung **173** (1.02 g, 2.6 mmol, 14 %) sowie Verbindung **175** (1.80 g, 4.7 mmol, 25 %).

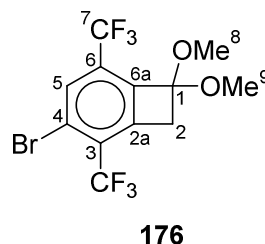
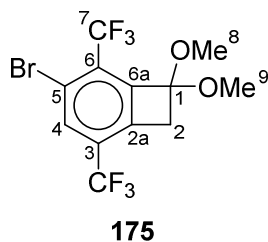
4,4,10,10-Tetramethoxy-2,7-bis(trifluormethyl)tricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]-deca-1,3(6),7-trien (*syn*-173):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3005 (w), 2961 (w, OCH<sub>3</sub>), 2833 (w, OCH<sub>3</sub>), 1493 (w, CH<sub>2</sub>), 1366 (w, arom. C=C), 1310 (m), 1290 (m), 1233 (s), 1206 (s), 1171 (s, CF<sub>3</sub>), 1121 (s, C-O-C), 1111 (s), 1063 (s), 1038 (s), 1018 (s), 985 (m), 907 (m), 851 (s), 758 (m, CH<sub>2</sub>), 708 (w), 696 (w), 629 (w), 615 (w), 501 (m) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.46 [s, 4H, 5(9)-H], 3.43 (s, 12H, 4 OCH<sub>3</sub>) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 142.9 [C-1(3), <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.8 Hz), 142.6 [C-6(8), <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.4 Hz), 125.9 (C-2, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 37.0 Hz), 122.7 (C-7, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 36.2 Hz), 122.5 (C-11, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 270.2 Hz), 121.6 (C-12, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 273.4 Hz), 105.3 [C-4(10), <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 1.1 Hz), 51.6 (4 OCH<sub>3</sub>), 42.3 [C-5(9)] ppm. – **<sup>19</sup>F-NMR**

(376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -56.74$  (s, CF<sub>3</sub>),  $-61.28$  (s, CF<sub>3</sub>) ppm. – **HRMS** (EI, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>F<sub>6</sub>): ber. 386.0953; gef. 386.0954.

5,5,10,10-Tetramethoxy-2,7-bis(trifluormethyl)tricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]-deca-1,3(6),7-trien (*anti*-**173**):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2951$  (w, OCH<sub>3</sub>), 2841 (w, OCH<sub>3</sub>), 1495 (w, CH<sub>2</sub>), 1465 (w), 1365 (w, arom. C=C), 1307 (m), 1290 (m), 1227 (s), 1209 (s), 1169 (s, CF<sub>3</sub>), 1122 (s, C-O-C), 1111 (s), 1061 (s), 1033 (s), 1014 (s), 981 (m), 905 (m), 852 (s), 758 (m, CH<sub>2</sub>), 698 (w), 628 (w), 615 (w), 555 (w), 501 (m) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.46$  [s, 4H, 5(9)-H], 3.43 (s, 12H, 4 OCH<sub>3</sub>) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 144.5$  [C-1(6), <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.7 Hz], 140.5 [C-3(8), <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.8 Hz], 124.2 [C-2(7), <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 36.6 Hz], 122.1 [C-11(12), <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 272.5 Hz], 104.9 [C-5(10), <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 0.8 Hz], 51.6 (4 OCH<sub>3</sub>), 42.8 [C-4(9)] ppm. – **<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -59.07$  (s, 2 CF<sub>3</sub>) ppm. – **HRMS** (EI, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>F<sub>6</sub>): ber. 386.0953; gef. 386.0952.



5-Brom-3,6-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethoxybenzocyclobuten (**175**):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2945$  (w, OCH<sub>3</sub>), 2839 (w, ArH), 1470 (w, CH<sub>2</sub>), 1391 (w, arom. C=C), 1325 (m), 1308 (m), 1234 (s), 1171 (s, C-O-C), 1122 (s, CF<sub>3</sub>), 1065 (s, CBr), 1036 (s), 958 (w, isoliertes Ar-H), 893 (m), 854 (m), 746 (m), 698 (w), 658 (w), 557 (w), 472 (m) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.81$  (s, 1H, H-4), 3.45 (s, 2H, H-2), 3.41 (s, 6H, 2 OCH<sub>3</sub>) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 146.77$  (C-2a, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.8 Hz), 139.74 (C-6a, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.1 Hz), 132.89 (C-4, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.9 Hz), 130.55 (C-6, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 35.2 Hz), 128.33 (C-3, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 35.4 Hz), 121.96 (C-7, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 273.1 Hz), 121.48 (C-8, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 274.1 Hz), 111.68 (C-5, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 5.7 Hz), 104.59 (C-1, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 1.5 Hz), 51.90 (2 OCH<sub>3</sub>), 42.44 (C-2) ppm. – **<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -59.57$  (s, CF<sub>3</sub>),  $-62.71$  (s, CF<sub>3</sub>) ppm. – **HRMS** (EI, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Br): ber. 377.9690; gef. 377.9691.

4-Brom-3,6-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethoxybenzocyclobuten (**176**):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2945 (w, OCH<sub>3</sub>), 2839 (w, ArH), 1470 (w, CH<sub>2</sub>), 1391 (w, aromat. C=C), 1325 (m), 1308 (m), 1234 (s), 1171 (s, C-O-C), 1122 (s, CF<sub>3</sub>), 1065 (s, CBr), 1036 (s), 958 (w, isoliertes Ar-H), 893 (m), 854 (m), 746 (m), 698 (w), 658 (w), 557 (w), 472 (m) cm<sup>-1</sup>. – **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.81 (s, 1H, 5-H), 3.96 (s, 2H, 2-H), 3.43 (s, 6H, 2 OCH<sub>3</sub>) ppm. – **<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 144.1 (C-6a, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.9 Hz), 142.5 (C-2a, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.3 Hz), 133.5 (C-4, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 4.9 Hz), 131.1 (C-5, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 4.1 Hz), 129.6 (C-6, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 33.7 Hz), 128.8 (C-3, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 35.7 Hz), 122.3 (C-7, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 274.1 Hz), 121.5 (C-8, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 273.3 Hz), 119.1 (C-1, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.6 Hz), 51.5 (2 OCH<sub>3</sub>), 44.6 (C-2) ppm. – **<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -60.19 (s, CF<sub>3</sub>), -60.92 (s, CF<sub>3</sub>) ppm. – **HRMS** (EI, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Br): ber. 377.9690; gef. 377.9691.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] H. Butenschön, T.-L. Chan, A. de Meijere, S. Haber, G. Haufe, P. Imming, S. I. Kozhushkov, G. Mann, P. Margaretha, H. M. Muchall, M. Regitz, G. Seitz, T. K. M. Shing, L. K. Sydnes, *Houben-Weyl: Methods of Organic Chemistry (Carbocyclic Four Membered Ring Compounds)*, Vol. E 17f, 4th ed., Thieme-Stuttgart: New York, **1997**; G. Mehta, S. Kotha, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 625-659; P.-Y. Michellys, H. Pellissier, M. Santelli, *Org. Prep. Proced. Int.* **1996**, *28*, 545-608.
- [2] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528-1532.
- [3] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1701-1705.
- [4] W. Oppolzer, *Synthesis* **1978**, 793-802; M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2255-2257.
- [5] M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6458-6460.
- [6] M. K. Shepherd, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1495-1498.
- [7] A. G. Loudon, A. Maccoll, S. K. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7577-7580; A. G. Loudon, A. Maccoll, S. K. Wong, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1733-1739.
- [8] R. Gray, L. G. Harruff, J. Krymowski, J. Peterson, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2892-2893; P. F. T. Schirch, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3125-3126; Y. Sekine, M. Brown, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3126-3127.
- [9] P. Schiess, M. Heitzmann, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 844-847.
- [10] E. Heilbronner, B. Kovac, W. Nutakul, A. D. Taggart, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5279-5284; W. Nutakul, R. P. Thummel, A. D. Taggart, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 770-771.
- [11] C. W. Doecke, P. J. Garratt, H. Shahriari-Zavareh, R. Zahler, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1412-1417.
- [12] W. E. Parham, L. D. Jones, Y. A. Sayed, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1184-1186.
- [13] J. H. Markgraf, S. J. Basta, P. M. Wege, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2361-2363.
- [14] K. G. Dongol, *Dissertation*, Universität Hannover **2001**.



- [15] D. Craig, *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16*, 187-238; W. R. Roush, in *Comprehensive Organic Synthesis* (Ed.: B. M. T. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 513-550.
- [16] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 1-8; R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 41-61; T. Kametani, H. Nemoto, H. Ishikawa, K. Shiroyama, K. Fukumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3378-3379; W. Oppolzer, K. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3836-3837; K. Krohn, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 788-805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 790-807; L. A. Spangler, J. S. Swenton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 828-829; T. Kametani, *Pure & Appl. Chem.* **1979**, *51*, 747-768.
- [17] T. Kametani, H. Matsumoto, H. Nemoto, K. Fukumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6218-6220; T. Kametani, H. Matsumoto, H. Nemoto, K. Fukumoto, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 2425-2428.
- [18] H. Nemoto, M. Nagai, K. Fukumoto, T. Kametani, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4613-4616.
- [19] Z.-X. Ma, J. B. Feltenberger, R. P. Hsung, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2742-2745.
- [20] F. Hein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series)* **1921**, *54*, 1905-1938; F. Hein, R. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *295*, 145-152.
- [21] E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2532-2535.
- [22] M. F. Semmelhack, *J. Organomet. Chem. Lib.* **1976**, *1*, 361-395.
- [23] D. A. Brown, J. R. Raju, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 40-43.
- [24] A. R. Pape, K. P. Kaliappan, E. P. Kündig, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2917-2940.
- [25] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413-447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385-415; M. Schnebel, *Dissertation*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover **2001**; E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, in *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, pp. 1119-1124, 1175-1176.
- [26] A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, Y. V. Markarov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1969**, 2665.
- [27] M. F. Semmelhack, J. Bisaha, M. Czarny, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 768-770.

- [28] P. Ricci, K. Krämer, X. C. Cambeiro, I. Larrosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13258-13261.
- [29] H. Ratni, E. P. Kündig, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1997-1999; H. Ratni, E. P. Kündig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1983-1984.
- [30] L. Horner, P. V. Subramaniam, K. Eiben, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *714*, 91-111.
- [31] H. G. Wey, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 871-873; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 880-881.
- [32] M. Brands, R. Goddard, H. G. Wey, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 285-287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 267-269.
- [33] H. G. Wey, *Dissertation*, Universität Bochum **1990**.
- [34] K. G. Dongol, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1972-1983.
- [35] M. Brands, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum **1993**.
- [36] I. A. Abdelhamid, O. M. A. Habib, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4877-4884.
- [37] M. S. South, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3815-3821.
- [38] M. Pfennig, *Diplomarbeit*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover **2008**.
- [39] K. Baack, *Staatsexamensarbeit*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover **2007**.
- [40] M. Pfennig, *Dissertation*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover **2012**.
- [41] I. Weidner, *Dissertation*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2006**.
- [42] Y. Rubin, T. C. Parker, S. J. Pastor, S. Jalisatgi, C. Boule, C. L. Wilkins, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1353-1356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1226-1229.
- [43] E. P. Kündig, V. Desobry, C. Grivet, B. Rudolph, S. Spichiger, *Organometallics* **1987**, *6*, 1173-1180.
- [44] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3396-3411.
- [45] G. A. Razuvaev, A. N. Artemov, A. A. Aladjin, N. I. Sirotkin, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *111*, 131-135.

- [46] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4945-4948.
- [47] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 279-282.
- [48] C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6408-6443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6250-6284.
- [49] A. Stadler, C. O. Kappe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1363.
- [50] Y. T. Lee, S. Y. Choi, S. I. Lee, Y. K. Chung, T. J. Kang, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 6569-6572.
- [51] J. M. DelCampo, A. M. Köster, **2006**, *unpubliziert*.
- [52] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 458-466.
- [53] S. Lupan, M. Kapon, M. Cais, F. H. Herbstein, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 1104-1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 1025-1027.
- [54] A. A. Koridze, P. V. Petrovskii, S. P. Gubin, E. I. Fedin, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, C26-C30.
- [55] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, M. Kaupp, I. Krummenacher, T. Kupfer, R. Müller, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 11732-11746.
- [56] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1977-1980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1951-1954.
- [57] J. M. DelCampo, A. M. Köster, **2006**, Mexiko, *unpubliziert*.
- [58] J. Barluenga, F. Aznar, M. A. Palomero, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4149-4163.
- [59] I. A. Abdelhamid, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 226-234.
- [60] P. Maurin, M. Ibrahim-Ouali, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8147-8149.
- [61] L. S. Liebeskind, L. J. Lescosky, C. M. McSwain, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1435-1439.
- [62] P. Kwolek, M. Oszejca, K. Szaciłowski, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 1706-1731.
- [63] J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 460-492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452-483.
- [64] J. W. Barton, M. C. Goodland, K. J. Gould, J. F. W. McOmie, W. R. Mound, S. A. Saleh, *Tetrahedron* **1979**, 35, 241-247.
- [65] A. Mateo-Alonso, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6311-6324.

- [66] I. A. Abdelhamid, **2011**, *unpubliziert*.
- [67] D. Bellus, P. Martin, H. Sauter, T. Winkler, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1130-1140.
- [68] M. E. Jung, J. A. Hagenah, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5359-5361.
- [69] L. S. Liebeskind, S. L. Baysdon, M. S. South, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7397-7398.
- [70] O. Abou-Teim, R. B. Jansen, J. F. W. McOmie, D. H. Perry, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 1841-1846; O. Abou-Teim, M. C. Goodland, J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 2659-2662.
- [71] F. Toda, K. Akagi, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 2801-2810.
- [72] A. Tutar, K. Berkil, R. R. Hark, M. Balci, *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 1333-1345.
- [73] A. Tutar, O. Cakmak, M. Balci, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9759-9763.
- [74] N. Crosta, S. Müller, D. Gradl, K.-S. Masters, S. Bräse, *Synlett* **2013**, *24*, 951-954.
- [75] N. Kornblum, J. W. Powers, G. J. Anderson, W. J. Jones, H. O. Larson, O. Levand, W. M. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6562-6562; N. Kornblum, W. J. Jones, G. J. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4113-4114.
- [76] R. Chebolu, A. Bahuguna, R. Sharma, V. K. Mishra, P. C. Ravikumar, *Chem. Commun.* **2015**.
- [77] C. Qi, H. Jiang, L. Huang, Z. Chen, H. Chen, *Synthesis* **2011**, 387-396.
- [78] M. Nakanishi, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 861-864.
- [79] J. Ren, L. Lu, J. Xu, T. Yu, B.-B. Zeng, *Synthesis* **2015**, *47*, 2270-2280.
- [80] R. F. C. Brown, R. K. Solly, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 169-174.
- [81] H. A. Staab, J. Ipaktschi, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 583-589; H. A. Staab, J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1457-1472.
- [82] W. Ried, O. Bellinger, *Synthesis* **1982**, 729-730.
- [83] D. Leinweber, *Dissertation*, Universität Hannover **1998**.
- [84] D. Leinweber, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 167-179.
- [85] G. B. Gill, M. S. H. Idris, K. S. Kirolos, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 2355-2365.
- [86] J. M. Conia, J. M. Denis, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2845-2846.

- [87] K. Iwanaga, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10127-10132.
- [88] T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Grenèche, B. L. Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalley, M. Daturi, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127-1136.
- [89] S. Schmitz, *Diplomarbeit*, Leibniz Universität Hannover **2012**.
- [90] S. Inagaki, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *46*, 2240-2242.
- [91] D. M. Hayes, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 656-663.
- [92] T. Hosoya, T. Hasegawa, Y. Kuriyama, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Synlett* **1995**, 177-179.
- [93] T. Hosoya, T. Hamura, Y. Kuriyama, M. Miyamoto, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Synlett* **2000**, 520-522.
- [94] T. Hamura, Y. Ibusuki, K. Sato, T. Matsumoto, Y. Osamura, K. Suzuki, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3551-3554.
- [95] T. Hamura, Y. Ibusuki, K. Sato, T. Matsumoto, Y. Osamura, K. Suzuki, *ChemInform* **2004**, 35.
- [96] L. I. Livantsova, O. P. Novikova, G. S. Zaitseva, Y. I. Baukov, *Zh. Obshch. Khim.* **1989**, *59*, 2293-2299.
- [97] E. Taskinen, M. L. Pentikäinen, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2365-2370.
- [98] Q.-H. Zheng, J. Su, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 3467-3476.
- [99] B. Kesteleyn, N. De Kimpe, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 635-639.
- [100] A. G. Wenzel, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12964-12965.
- [101] T. Hamura, T. Hosoya, H. Yamaguchi, Y. Kuriyama, M. Tanabe, M. Miyamoto, Y. Yasui, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3589-3604.
- [102] H. Dürr, H. Nickels, L. A. Pacala, M. Jones, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 973-980.
- [103] P. H. Chen, N. A. Savage, G. Dong, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4135-4146.
- [104] I. Takemura, K. Imura, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2503-2505; T. Kametani, Y. Katoh, K. Fukumoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1712-1714; J. J. Fitzgerald, F. E. Michael, R. A. Olofson,

- Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9191-9194; G. A. Kraus, G. Zhao, *Synlett* **1995**, 541-542.
- [105] N. Ishida, S. Sawano, Y. Masuda, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17502-17504.
- [106] S. A. Weissman, D. Zewge, *Tetrahedron* **2005**, 61, 7833-7863.
- [107] K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron* **1978**, 34, 1651-1660; K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1946**, 39-45; D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4155-4156.
- [108] H. Scheibler, W. Beiser, W. Krabbe, *J. Prakt. Chem. (Leipzig)* **1932**, 133, 131-153.
- [109] G. M. Romêro-Boston, *Masterarbeit*, University of Fribourg **2011**.
- [110] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923-2925.
- [111] A. Perez-Encabo, S. Perrio, A. M. Z. Slawin, S. E. Thomas, A. T. Wierzchleyski, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 629-642.
- [112] T. J. McNeese, M. B. Cohen, B. M. Foxman, *Organometallics* **1984**, 3, 552-556.
- [113] G. Fleischmann, H. Eck, H. Petersen, S. Pflaum, (Wacker Chemie GmbH), DE 4231193 A1, **1994**.
- [114] E. Vogel, H. Schinz, *Helv. Chim. Acta* **1950**, 33, 116-130.
- [115] A. Thurkauf, A. E. Jacobson, K. C. Rice, *Synthesis* **1988**, 233-234.
- [116] N. B. Barhate, A. S. Gajare, R. D. Wakharkar, A. V. Bedekar, *Tetrahedron* **1999**, 55, 11127-11142.
- [117] S. M. Dirk, D. W. Price Jr, S. Chanteau, D. V. Kosynkin, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2001**, 57, 5109-5121.
- [118] I. A. Abdelhamid, **2011**, Leibniz Universität Hannover, *unpubliziert*.
- [119] A. N. Lowell, M. W. Fennie, M. C. Kozlowski, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6488-6502.
- [120] A.-H. Liu, L.-N. He, F. Hua, Z.-Z. Yang, C.-B. Huang, B. Yu, B. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 3187-3195.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Stefan Schmitz
Geburtsdatum/-ort	17. November 1983 in Rendsburg
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet mit Anna Maria Schmitz (geb. Osowski)

### Studium

05/2012 – 10/2015	Doktorarbeit an der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Butenschön mit dem Thema: „Einfach und mehrfach Vierring-anellierte Arene und ihre Chrom-Komplexe“
10/2005 – 03/2012	Chemie-Studium an der Leiniz Universität Hannover einschließlich Diplom-Arbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Butenschön mit dem Thema: „Untersuchungen zur Herstellung des [3-(Trifluormethyl)benzocyclobutendion]-tricarbonylchrom(0)“ Abschluss: Diplom-Chemiker

### Wissenschaftliche Konferenzbeiträge

02/2015	Poster und Posterpreis, 13 <sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Leipzig: “Keto-functionalized benzocyclobutene and benzodicyclobutene derivatives and their chromium complexes”.
02/2014	Poster, 12 <sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Innsbruck: “Keto-functionalized benzocyclobutene and benzodicyclobutene derivatives and their chromium complexes”.
02/2013	Poster, 11 <sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Hannover: „Keto-functionalized benzocyclobutene and benzodicyclobutene derivatives and their chromium complexes”.
09/2012	Poster, ORCHEM 2012, Weimar: „Tricarbonylchromium complexes of keto-functionalized benzocyclobutene derivatives”.

## Lebenslauf

---

02/2012 Poster, 10<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Braunschweig:  
„Synthesis of *P*-stereogenic ligands and chromium complexes of benzocyclobutene derivatives“.

### Praktika

08/2008 – 09/2009 Praktikum bei Solvay Fluor GmbH (Hannover);  
Tätigkeiten: Berechnung von Ansatzgrößen, Bearbeitung und Auswertung von Laborversuchen, Wartungs-, Montage- und Überwachungsarbeiten im Technikum, Analysen- und Versuchsauswertungen

08/2006 – 09/2006 Praktikum bei Solvay Fluor GmbH (Hannover);  
Tätigkeiten: Berechnung von Ansatzgrößen, Bearbeitung und Auswertung von Laborversuchen, Wartungs-, Montage- und Überwachungsarbeiten im Technikum, Analysen- und Versuchsauswertungen

03/2006 Praktikum bei Solvay Fluor GmbH (Hannover);  
Tätigkeiten: Überwachungstätigkeiten bei der Destillation, selbstständige Probennahme, -vorbereitung und -auswertung, Datenerfassung der Probedaten

06/2005 – 08/2005 Praktikum bei Solvay Fluor GmbH (Hannover);  
Tätigkeiten: Allgemeine Laborarbeiten, Durchführung von Synthesen und Reinigungsschritten, Durchführung von Analysen, Arbeiten im Technikum

### Schulbildung

2003 – 2004 Ricarda-Huch-Schule Hannover (Gymnasium),  
Schulabschluss: Abitur

1996 – 2003 Schillerschule Hannover