

**Enantioselektive
Cycloadditionssequenzen**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.- Chem. Claudia Borm
geboren am 3. Juli 1971 in Lünen

1997

Referent: Prof. Dr. Dr. h.c. E. Winterfeldt

Korreferent: Prof. Dr. H. Meyer

Tag der Promotion: 15. Dezember 1997

Abstract

Borm, Claudia

Enantioselektive Cycloadditionssequenzen

Mit dem chiralen Siloxydien **35** wurde ein neuer Synthesebaustein zur Durchführung diastereoselektiver Synthesen untersucht. In allen Umsetzungen mit unterschiedlichen Dienophilen wurde neben einer großen Reaktionsbereitschaft, die in der hohen Elektronendichte des Diensystems begründet war, auch eine ausgezeichnete α -exo-Selektivität beobachtet.

Wurde der Silylenolether in den Addukten gespalten, so konnte anschließend eine Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Generierung des chiralen Hydrindandiens **17** durchgeführt werden. Über diesen Weg ließ sich diastereoselektiv ein Cyclohexenonring an Dienophile jeden Typs annellieren. Dieses Konzept war auch auf die Darstellung von Spiroverbindungen übertragbar. Ausgehend vom 3-Ethoxy-6-methylcyclohex-2-enon **89** wurden nach Addition, Hydrolyse des Silylenolethers und Retro-Diels-Alder-Reaktion die Spirocyclohexenone **94/95** zugänglich.

Am Beispiel des Spirolactonaddukts **104** demonstrierte man auch die Fähigkeit des Siloxydiens **35** zur Differenzierung enantiotoper Gruppen. Die Grenzen der Fähigkeit zur chiralen Erkennung des Siloxydiens wurden bei der kinetischen Resolution erkannt. Nur mit dem Ketoester **39** war eine Racemattrennung möglich. Andere Cyclopentenone, Cyclohexenone und Butenolide konnten lediglich unter der Bildung von diastereomeren Gemischen addiert werden.

Ausgehend vom Benzochinon- **136**, Monoketal- **49** und Cyclopentenonaddukt **122** wurde das Konzept des stufenweisen Aufbaus von Polycyclen untersucht. Bei den Umsetzungen mit verschiedenen Dienen wurde mit allen Addukten ausschließlich das α -endo Produkt gebildet. Am Dien heranwachsende Moleküle zeigten die Fähigkeit nachfolgende Reaktionen zu lenken. Je weiter man sich allerdings vom Dienrest entfernte, desto schwerer durchführbar wurden die Diels-Alder-Reaktionen. Das Acrylesterdienaddukt **216** demonstrierte als bisher größtes Molekül in dieser Reihe, wie der Aufbau mehrerer Ringe in einem Syntheseschritt durchgeführt werden kann.

Auch Trost-Cyclisierungen und Michael-Additionen konnten an dem Cyclopentenonaddukt **122** diastereoselektiv durchgeführt werden.

Die Retro-Diels-Alder-Reaktion dieser Polycyclen konnte mit den Diolen **145/151** und dem Methoxybutadienaddukt des Monoketals **169** erfolgreich durchgeführt werden. Neben der Flash-Vakuum-Pyrolyse konnte auch die Mikrowellen-Technik zur Durchführung der Retro-Diels-Alder-Reaktionen genutzt werden.

Abstract

Borm, Claudia

Enantioselective cyclo-addition-sequences

A new building block for diastereoselective synthesis was investigated with the chiral siloxydiene **35**. A high reaction rate, established by the high electron density of the diene going along with an excellent α -exo-selectivity was observed in all reactions.

After hydrolysis of the silylenolether in the Diels-Alder-adducts a retro-reaction supported the chiral hydrindan diene **17**.

Using this method a cyclohexenone-ring could be annelated to any dienophils. It was also possible to extend this scheme to the preparation of molecules containing a spiro-center. Starting with the 3-ethoxy-6-methylenecyclohex-2-enone **89** the spiro-cyclohexenones **94/95** were prepared by a sequence of addition, hydrolysis of the silylenolether and retro Diels-Alder-reaction.

The ability of the siloxydiene **35** to differentiate enantiotopic groups was demonstrated by the example of the spiro-lactone **104**. A clean kinetic resolution was only observed with the ketoester **39**. The reaction of other cyclopentenones, cyclohexenones and butenolids resulted in the formation of epimeres.

Starting with benzochinone- **136**, monoketal- **49** and cyclopentenone-adduct **120** the concept of stepwise construction of polycycles was investigated. The addition of various dienes gave only the α -endo-adducts. Adducts of the diene showed the ability to direct subsequent reactions. With increasing distance to the diene-part the starting material became less reactive. The acrylesterdiene-adduct **216** demonstrated how several rings could be annelated in a one step syntheses.

Trost-cyclizations and Michael additions could be realized diastereoselectively with the cyclopentenone-adduct **122**.

Retro-Diels-Alder-reactions were successful with the diols **145/151** and the methoxybutadiene-adduct of the monoketal **169**. Beside the flash-vacuum-pyrolysis the microwave technique could be used for retro-Diels-Alder-reaction.

Schlagworte

Diels-Alder-Reaktionen - Kinetische Resolution - Retro-Diels-Alder-Reaktion

Keywords

Diels-Alder-reaction - kinetic resolution - retro-Diels-Alder-reaction

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1995 bis August 1997 am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. Winterfeldt angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. Winterfeldt danke ich sehr herzlich für die Themenstellung, die zahlreichen Anregungen und die mir gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Frau G. Haß danke ich für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft in organisatorischen Fragen.

Den Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilung danke ich für die Aufnahme der Spektren und ihr Engagement in komplizierten oder dringenden Fällen. Besonders Herrn Hofer danke ich für seine Hilfsbereitschaft.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse bedanke ich mich bei Herrn Dr. R. Wartchow sowie Herrn Prof. Dr. P. G. Jones.

Den Mitarbeitern am Computer-Chemie-Centrum Erlangen danke ich für die gute Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Tim Clark, ohne den die Kooperation nicht zustandegekommen wäre und Herrn Dr. Rainer Koch für die Durchführung weiterer Rechnungen.

Allen Freunden und Mitarbeitern im Institut danke ich für das angenehme Arbeitsklima. Besonderer Dank gilt dem Arbeitskreis Winterfeldt. Hervorzuheben ist Timo Fleßner, dem ich für die unvergeßliche Zeit im gemeinsamen Labor und die vielen Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke. Auch Jan-Dirk Arndt und Kim Goldenstein danke ich für die konstruktive Kritik bei der Anfertigung der Arbeit. Uli Scholz, meinem Berater in Computerfragen und Frank Nerenz danke ich für die vielen lustigen Erlebnisse in und außerhalb des Arbeitskreises.

Meinen Eltern danke ich für die ständige Unterstützung und den Rückhalt, den sie mir im gesamten Studium gaben.

INHALTSVERZEICHNIS

I. THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG	1
1.1 Die Diels-Alder-Cycloaddition	1
1.2 Die asymmetrische Diels-Alder-Reaktion	4
1.3 Chirale Cyclopentadiene	5
2 AUFGABENSTELLUNG	12
3 DARSTELLUNG STABILERER DIENE	12
4 REAKTIVITÄTSUNTERSUCHUNGEN DES SILOXYDIENS	14
4.1 Bekannte Ergebnisse	14
4.2 Die Addition symmetrischer Dienophile	15
4.3 Addition unsymmetrischer Dienophile	19
4.4 Umsetzung mit cyclischen unsymmetrischen Dienophilen	21
5 SPIROVERBINDUNGEN	24
6 DIFFERENZIERUNG ENANTIOTOPER GRUPPEN	31
7 KINETISCHE RESOLUTION	33
7.1 δ -substituierte Cyclopentenone	33
7.2 γ -substituierte Cyclopentenone	35
7.3 4-substituierte Cyclohexenone	39
7.4 Ergebnisse der kinetischen Resolution	41
7.5 Modellrechnungen	42
8 CYCLOADDITIONSSEQUENZEN	49
8.1 Das Benzochinonaddukt	49
8.1.1 Funktionalisierungen der Cyclopentadiendoppelbindung	52
8.1.2 Untersuchungen zur Reduktion des Cyclopentadienadduktes	55
8.1.3 Weitere Diels-Alder-Reaktionen des Benzochinonadduktes	57
8.2 Das Monoketaladdukt	59
8.3 Das Cyclopentenonaddukt	68

8.3.1 Cycloadditionen.....	68
8.3.2 8.3.2 Michael-Additionen.....	76
8.4 o-Chinodimethane	78
9 RETRO-DIELS-ALDER-REAKTIONEN.....	84
10 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	90
II. EXPERIMENTELLER TEIL	
1 ALLGEMEINE BEMERKUNGEN.....	92
2 BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.....	94
2.1 Versuche zu Kapitel 3.....	94
2.2 Versuche zu Kapitel 4.....	98
2.3 Versuche zu Kapitel 5.....	109
2.4 Versuche zu Kapitel 6.....	114
2.5 Versuche zu Kapitel 7.....	114
2.6 Versuche zu Kapitel 8.....	128
2.7 Versuche zu Kapitel 9.....	163
III. ANHANG	
1 DATEN ZUR RÖNTGENSTRUKTURANALYSE DES SPIROLACTONS 104.....	167
1.1 Kristalldaten	167
1.2 Daten zur Molekülstruktur	167
2 DATEN ZUR RÖNTGENSTRUKTURANALYSE DES CYCLOPENTADIENADDUKTS 166.....	171
2.1 Kristalldaten	171
2.2 Daten zur Molekülstruktur	172
3 DATEN ZUR RÖNTGENSTRUKTURANALYSE DES ACETOXYBUTADIENADDUKTS 177	176
3.1 Kristalldaten	176
3.2 Daten zur Molekülstruktur	177
4 LITERATURVERZEICHNIS.....	181

Abkürzungsverzeichnis

α	Substituent unterhalb der Ringebene bzw. in 2-Position
abs.	absolut
Ac	Acetyl
Ac ₂ O	Acetanhydrid
β	Substituent oberhalb der Ringebene bzw. in 3-Position
Bu	Butyl
18-C-6	18-Krone-6
COSY	Correlation-Spectroscopy
d	Tag
DC	Dünnschichtchromatographie
DEAD	Azodicarbonsäurediethylester
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
DMAP	4-N,N-Dimethylaminopyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
dppe	1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan
E	Diethylether
ee	Enantiomerenüberschuß
eq.	Equivalent
Et	Ethyl
ges.	gesättigt
h	Stunde
ⁱ Pr	iso-Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
kbar	Kilobar
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
konz.	konzentriert
LDA	Lithiumdiisopropylamid
M	Mol/Liter
m-CPBA	meta-Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
min	Minute
MHz	Megahertz

MS	Massenspektrometrie
MTB	tert.-Butylmethyl
NEt ₃	Triethylamin
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NOE	Kern-Overhauser-Effekt
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
PIFA	[Bis-(trifluoracetoxy)-iod]-benzol
R	Substituent
RT	Raumtemperatur
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl

I. Theoretischer Teil

1 Einleitung

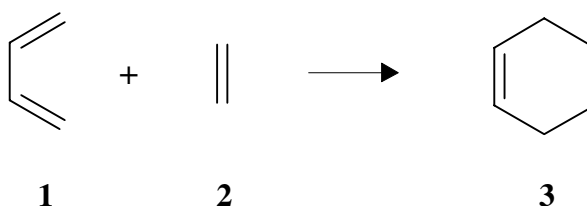
1.1 Die Diels-Alder-Cycloaddition

Im Mittelpunkt der präparativen organischen Chemie steht heutzutage die Entwicklung und Nutzung effizienter und selektiver Transformationen, die zu umwelt- und ressourcenschonenden Syntheseverfahren führt.¹

Die Diels-Alder-Cycloaddition, die 1928² durch Otto Diels und Kurt Alder entdeckt wurde, stellt nach wie vor eine der effizientesten Methoden zum Aufbau sechsgliedriger Ringe dar. Gerade wegen ihrer Reagenzienfreiheit und der meist sehr hohen Ausbeuten kann man von Atomökonomie³ sprechen.

Bei der Diels-Alder-Reaktion bildet sich durch die Addition eines Dienophils **2** an ein Dien **1** ein Cyclohexen **3** (Schema 1).

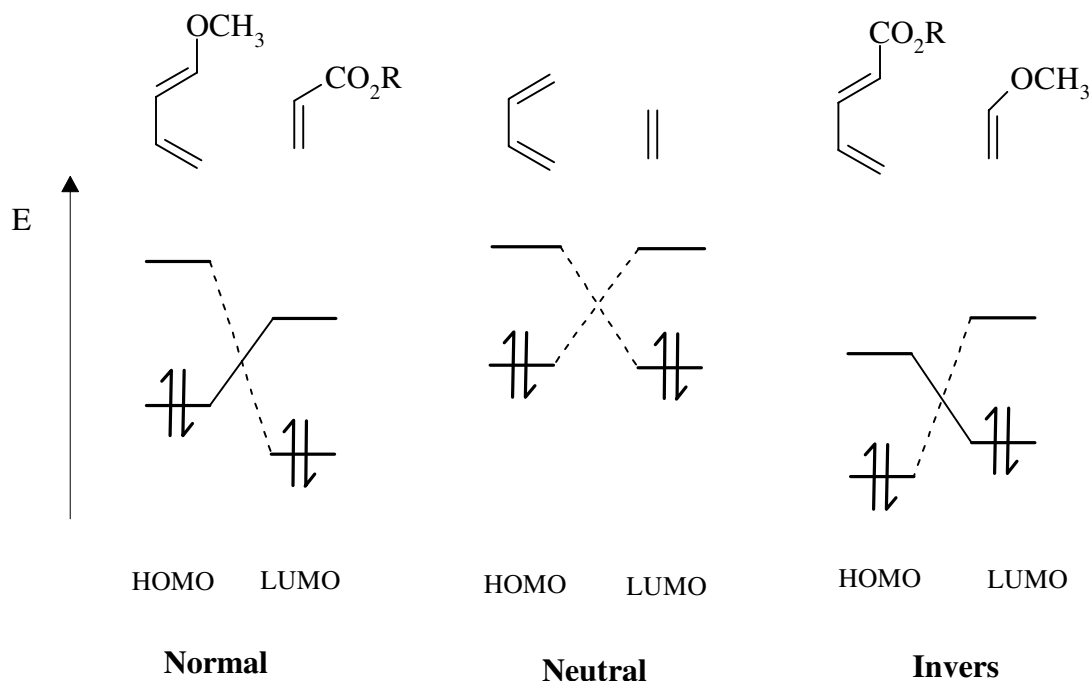
Schema 1



Es handelt sich um einen konzertierten Prozeß, der stereospezifisch als syn-Addition (suprafacial) sowohl am Dienophil als auch am Dien verläuft.⁴ Es werden bei der Reaktion synchron zwei neue σ -Bindungen geknüpft und bis zu vier Stereozentren aufgebaut, was besonders bei der Synthese komplexer Naturstoffe interessante Möglichkeiten eröffnet. Der Einsatz von Heterodienen oder Heterodienophilen erlaubt den Aufbau einer Fülle von Heterocyclen. Die Toleranz einer Vielzahl von funktionellen Gruppen erhöht darüber hinaus die Anwendungsbreite.

Nach dem Grenzorbitalmodell⁵ ist die Reaktivität der beteiligten Systeme abhängig von der Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO). Der Energiegewinn der HOMO-LUMO-Wechselwirkung ist um so größer, je geringer der Abstand der beteiligten Energieniveaus ist. Man kann drei Typen unterscheiden (Abbildung 1):

Abbildung 1

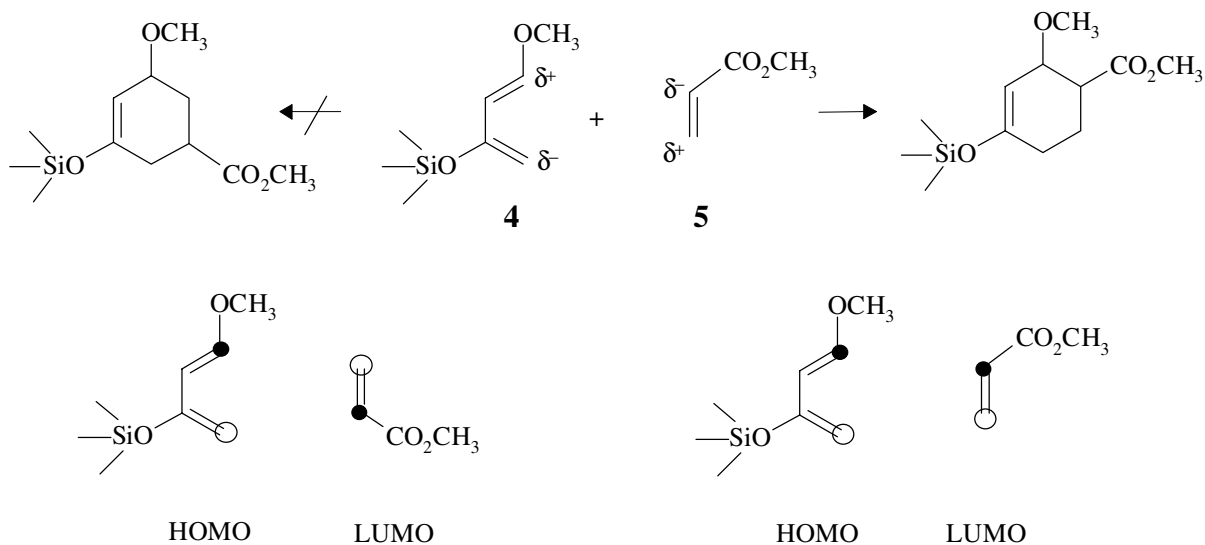


Bei der *normalen* Diels-Alder-Reaktion dominiert die Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils. Elektronendonatoren im Dien und Elektronenakzeptoren im Dienophil erhöhen die Reaktivität. In der *inversen* Diels-Alder-Reaktion dagegen, in der die Wechselwirkung durch das LUMO des Diens und das HOMO des Dienophils bestimmt wird, führen Elektronenakzeptoren im Dien und Elektronendonatoren im Dienophil zu einer Reaktionsbeschleunigung. Sind beide HOMO-LUMO-Abstände gleich, so spricht man von der *neutralen* Diels-Alder-Reaktion.

Während also die Triebkraft der Reaktion durch die HOMO-LUMO-Differenz von Dien und Dienophil bestimmt wird, ist für die Regioselektivität eine optimale Molekülorbitalüberlappung entscheidend.⁶ Die Reaktanden orientieren sich so, daß die Bindungsbildung zwischen den Kohlenstoffatomen erfolgen kann, deren Grenzorbitale den größten Koeffizienten haben. Dies führt zu der in Schema 2 gezeigten Regiochemie.

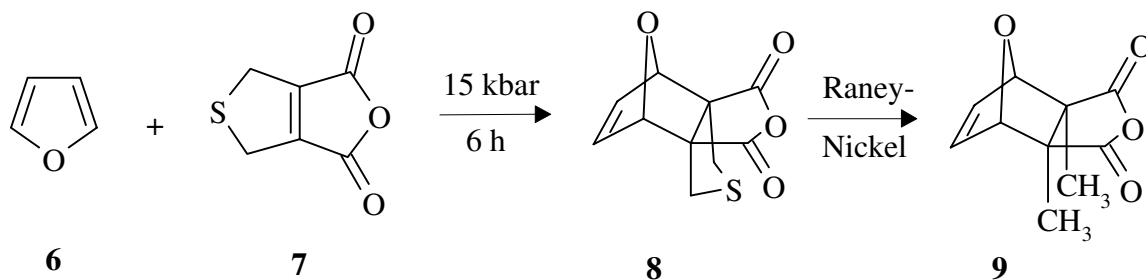
Es wurde hier die Umsetzung des Danishefsky-Diens **4** mit dem Acrylsäuremethylester **5** gewählt, da sie im Verlauf der Arbeit noch häufiger von Interesse sein wird.

Schema 2



Beschleunigt werden kann die Diels-Alder-Reaktion durch Lewis-Säuren, die die Grenzorbitalenergien sowie die Orbitalkoeffizienten verringern oder auch durch die Anwendung von Hochdruck. Das klassischste Beispiel hierfür ist wahrscheinlich die Totalsynthese von Cantharidin **9** nach Dauben ⁷ (Schema 3). Der Schlüsselschritt dieser Synthese ist eine Diels-Alder-Cycloaddition bei 15 kbar.

Schema 3



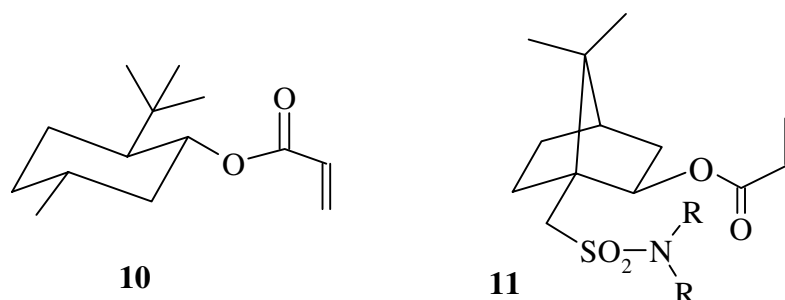
Erste Versuche zur Totalsynthese dieser Substanz wurden bereits 1928 von Bruchhausen und Bersch⁸ unternommen. Jedoch war erst Dauben 50 Jahre später mit der Anwendung von Hochdruck erfolgreich. Bis heute gibt es eine Vielzahl von Reaktionen, die bei hohem Druck durchgeführt werden.⁹ Neben der schon angesprochenen Reagenzienfreiheit der Diels-Alder-Reaktion liegen die Vorteile in der Umweltverträglichkeit und der Einsatzmöglichkeit empfindlicher Edukte.¹⁰

1.2 Die asymmetrische Diels-Alder-Reaktion

Die erste Nutzung einer asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion zur enantioselektiven Synthese wurde 1975 von Corey¹¹ in seiner Prostaglandinsynthese beschrieben. Seitdem wird ein besonderes Augenmerk auf diese Art der Synthese gelegt, da gleichzeitig bis zu vier Stereozentren mit vorraussagbarer relativer und absoluter Konfiguration aufgebaut werden können und damit hochfunktionalisierte Systeme in einem Reaktionsschritt zugänglich sind. Die chirale Information entstammt häufig kovalent gebundenen Hilfsgruppen, die nach erfolgter Reaktion unter effizienter Rückgewinnung abgespalten werden und so enantiomerenreine Synthesebausteine liefern. Man kann zur chiralen Induktion der Diels-Alder-Reaktion drei Möglichkeiten unterscheiden.

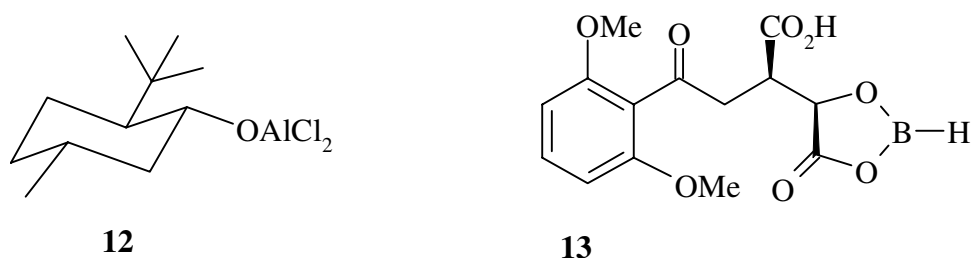
Als erstes soll die diastereoselektive Diels-Alder-Reaktion mit chiralen Dienophilen genannt werden, da sie das größte Themengebiet darstellt.¹² Am häufigsten werden hier aus chiralen sekundären Alkoholen hergestellte ungesättigte Carbonsäureester verwendet. Bekannte Beispiele sind Acrylate, die vom (-)-Menthol **10** oder von Campher-10-sulfonsäure **11** abgeleitet sind (Abbildung 2).

Abbildung 2



Seit Koga 1979 die Reaktion von Cyclopentadien mit Methacrolein durch Einsatz der Lewisäure (-)-Menthyloxyaluminium-dichlorid **12** zur Bildung des *exo*-Produkts mit bis zu 72% ee katalysierte¹³, nahm die Bedeutung chiraler Lewis-Säuren mehr und mehr zu. Es sind hier die Arbeiten von Yamamoto¹⁴ mit chiralen Acyloxyboranen **13** zu nennen (Abbildung 3).

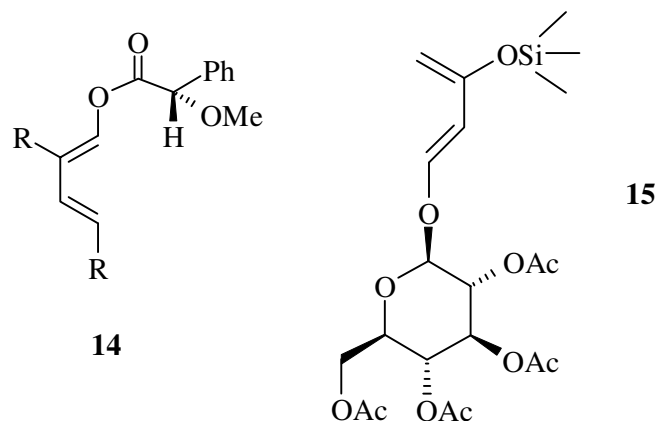
Abbildung 3



Die dritte Möglichkeit der asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion mit chiralen Dienen und prochiralen Dienophilen ist bei weitem nicht so ausgiebig studiert. Sie beschränkt sich auf die

Ester- und die Etherderivate von 1,3-Dienen **14**. Erstere wurden von Trost¹⁵ untersucht. Zu letzteren seien hier die mit Glucose-Derivaten substituierten Diene **15** genannt (Abbildung 4), die im Schlüsselschritt zu einer Anthracyclinsynthese eingesetzt wurden.¹⁶

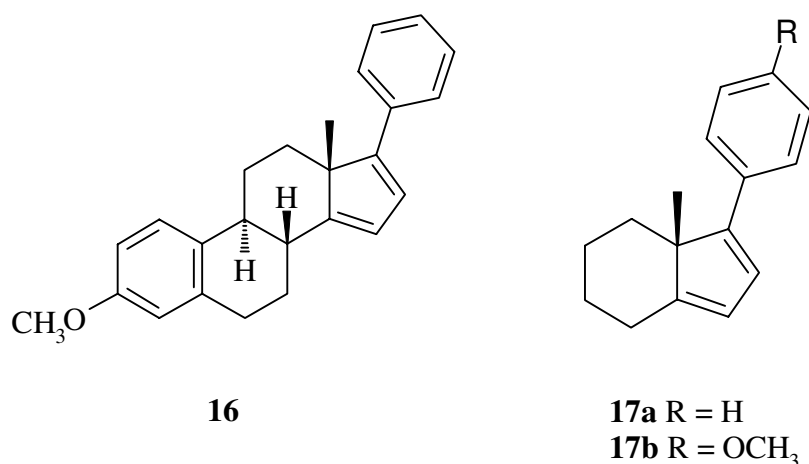
Abbildung 4



1.3 Chirale Cyclopentadiene

Im Arbeitskreis Winterfeldt beschäftigt man sich schon seit längerer Zeit mit chiralen Cyclopentadienen¹⁷ (Abbildung 5).

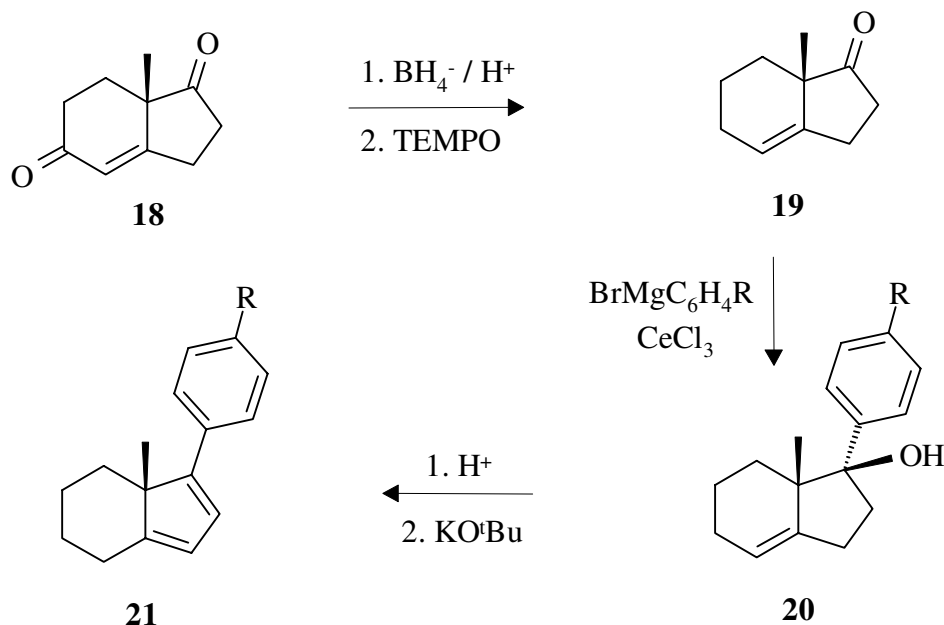
Abbildung 5



Am Beginn der Forschung stand dabei das chirale Östronderivat **16**¹⁸, welches als chirales Auxiliar diente und in einer Sequenz aus Diels-Alder-Reaktion, diastereoselektiver Transformation und Retro-Diels-Alder-Reaktion enantiomerenreine ungesättigte Bausteine mit ausgezeichneten Selektivitäten lieferte. In späteren Arbeiten zeigte sich, daß das Steroiddien ohne Selektivitätsverluste auf sein CD-Ringsystem reduziert werden konnte. Ausgehend vom enantiomerenreinen Hajos-Wiechert-Keton **18**¹⁹ waren die chiralen Cyclopentadiene **17** zugänglich (Schema 4). Die Einführung des p-Methoxyaromaten im Vergleich zum Phenylrest

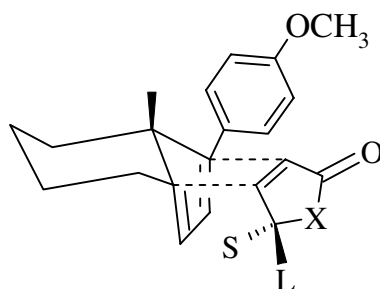
erhöhte die Elektronendichte des Diensystems und sorgte so für eine größere Reaktivität. Da auch ein Hajos-Wiechert-Keton **18** mit α -ständiger angularer Methylgruppe generiert werden konnte, war die Darstellung beider Enantiomere möglich.²⁰

Schema 4



Aufgrund der konkaven Form des Diens addieren Dienophile nur von der β -Seite. Es wird unter kinetischer Kontrolle bevorzugt das endo-Produkt gebildet. Addiert man α,β -ungesättigte Systeme, so wird ausschließlich das Produkt gebildet, in dem sich die Carbonylgruppe des Dienophils in räumlicher Nähe zum Phenylring befindet (Abbildung 6). So wird eine elektronische Interaktion ermöglicht.

Abbildung 6

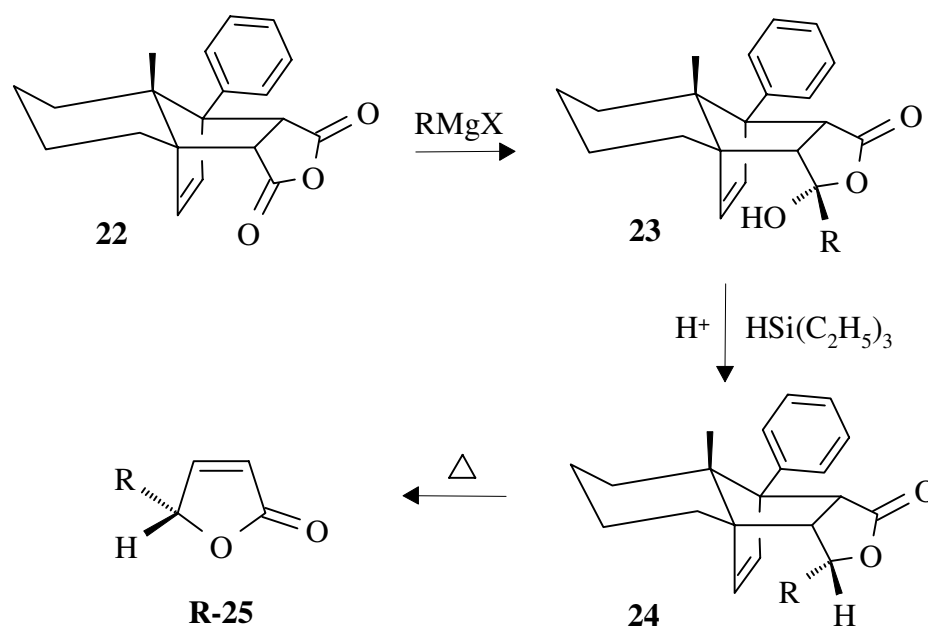


Zur gezielten Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen mit Hilfe des Hydrindandiens wurden im Arbeitskreis fünf unterschiedliche Synthesekonzepte untersucht. Dies sind die Addition symmetrischer sowie unsymmetrischer Dienophile, die kinetische Resolution, die Differenzierung enantiotoper Gruppen und die Reaktionen mit konformativ flexiblen Dienen. Sie sollen kurz erläutert werden:

1. Die Addition symmetrischer Dienophile

Hierbei stand besonders die Regioselektivitätsfrage der Grignard-Reaktion an Hydrindanddukten im Mittelpunkt des Interesses. Bei den Steroidaddukten werden diese Reaktionen durch den Einfluß des B-Rings gelenkt, so daß nur eine Reaktion an der dem Aromaten zugewandten Carbonylgruppe stattfindet. Am Maleinsäureanhydridaddukt **22** wurde der Wechsel der Regioselektivität demonstriert (Schema 5). Es wurde nur die dem Aromaten abgewandte Carbonylgruppe angegriffen, was zum Alkohol **23** führte. Nach Reduktion und Retro-Diels-Alder-Reaktion ist über diesen Weg enantiomerenreines (R)-Butenolid **25** zugänglich.²¹

Schema 5

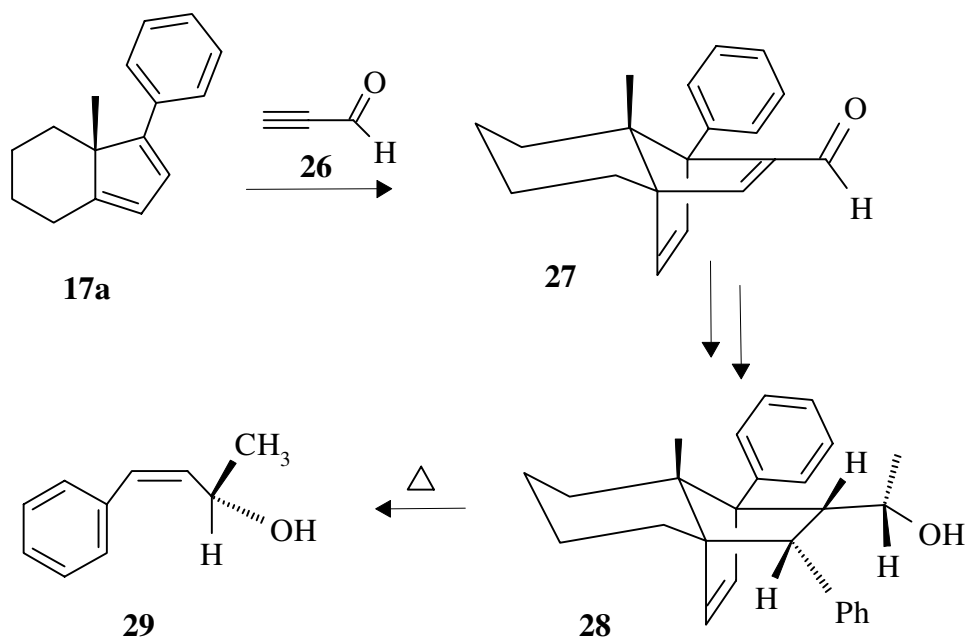


Die gleiche Regioselektivität zeigte sich noch an anderen Addukten und konnte so zur Generierung enantiomerenreiner Bausteine genutzt werden.²²

2. Die Addition unsymmetrischer Dienophile

Bei der Addition unsymmetrischer Dienophile stellte sich das Propargylaldehydaddukt **27** als besonders interessant heraus. Es lieferte nach Cuprat-Addition, Transformation der Carbonylgruppe und Thermolyse enantiomerenreine Z-Allyl-Alkohole **29**²³ (Schema 6).

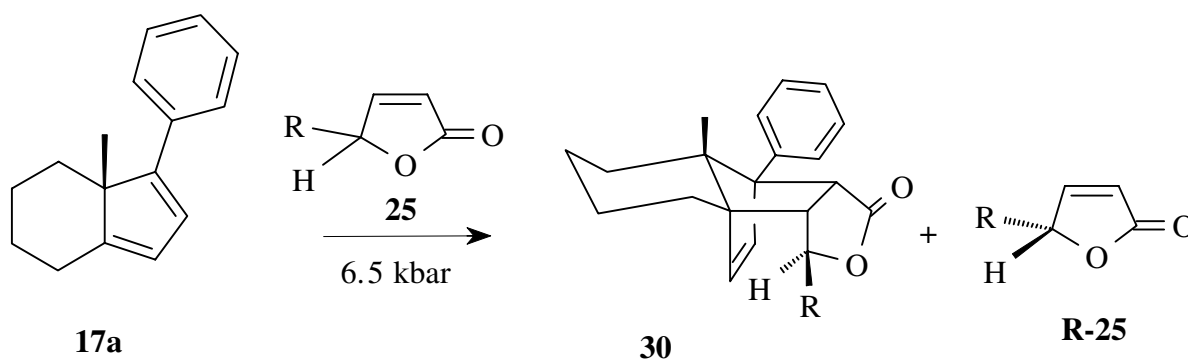
Schema 6



3. Die kinetische Resolution

Durch die Untersuchung der chiralen Erkennung von optisch aktiven Dienophilen, zeigte sich ein neuer Weg die chirale Information des Diens, neben der diastereoselektiven Transformation an Addukten, zu nutzen. Erste Diels-Alder-Reaktionen wurden mit substituierten Butenoliden **25** durchgeführt²⁴ (Schema 7). Es zeigte sich, daß nur das (S)-Enantiomer **25** in das Addukt **30** überführt wurde, während das (R)-Enantiomer **25** mit hoher Enantiomerenreinheit zurückgewonnen werden konnte. Das (S)-Enantiomer **25** läßt sich nach einer Retro-Diels-Alder-Reaktion ebenfalls in reiner Form aus dem Addukt **30** freisetzen.

Schema 7

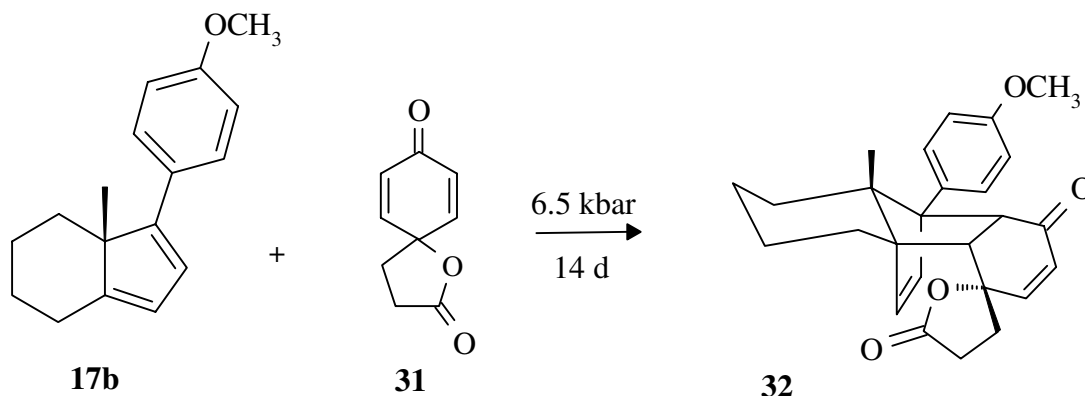


Das Konzept der kinetischen Racematspaltung wurde in Naturstoffsynthesen zur Darstellung enantiomerenreiner Bausteine genutzt. Als Beispiele seien die enantioselectiven Synthesen der Didemnon-Typen A, B und C²⁵, des (+)-Clavularin A²⁶ und des (-)-Methyl Cucurbats²⁷ genannt.

4. Die Differenzierung enantiotoper Gruppen

Die Differenzierung enantiotoper Gruppen in einer Diels-Alder-Reaktion bietet eine weitere Möglichkeit zur Darstellung enantiomerenreiner Produkte. Da hier im Gegensatz zur kinetischen Resolution prochirale Dienophile eingesetzt werden, ergibt sich der Vorteil der kompletten Überführbarkeit des Dienophils in ein einziges enantiomerenreines Addukt. Als erstes gelang die Differenzierung enantiotoper Gruppen mit dem Spirolacton **31**²⁸ (Schema 8), welches dann für diastereoselektive Transformationen zur Verfügung stand.

Schema 8



Es wurden noch weitere Dienophile wie zum Beispiel Spiroether²⁹ oder Spiroisoxazoline³⁰ in diese Art von Reaktionen eingesetzt.

5. Die Reaktion mit konformativ flexiblen Dienen

Auch das konformativ flexible Siloxydien **35**, welches leicht aus dem Butinonaddukt **34** hergestellt werden konnte³¹ (Schema 9) und als chirales enantiomerenreines Danishefsky-Dien³² angesehen werden kann, zeigte in seinen ersten Umsetzungen erstaunlich hohe Selektivitäten.³³ Alle Diels-Alder-Reaktionen erfolgten ausschließlich von der exo-Seite (Abbildung 7). Dies läßt sich durch die sterische und auch elektronische Abstoßung der Carbonylgruppe des Dienophils und der olefinischen Brücke des Siloxydiens im Falle eines endo-Übergangszustandes erklären. Eine α -Selektivität ergibt sich durch die anguläre Methylgruppe, die eine Annäherung von der Oberseite des Moleküls unmöglich macht.

Schema 9

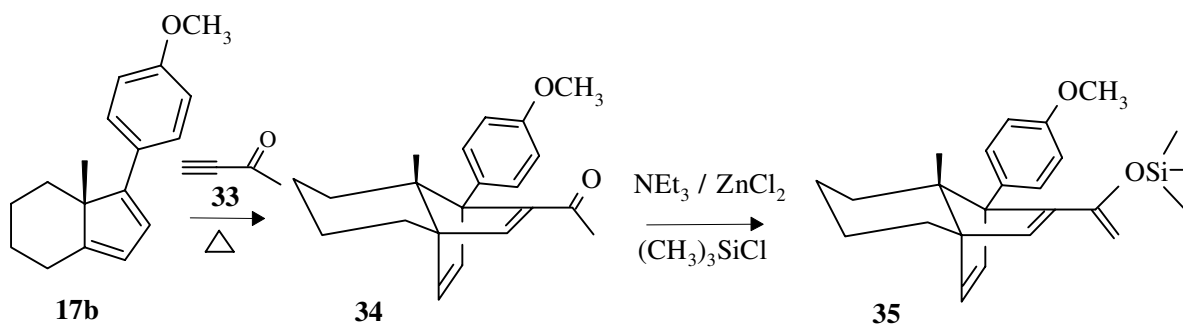
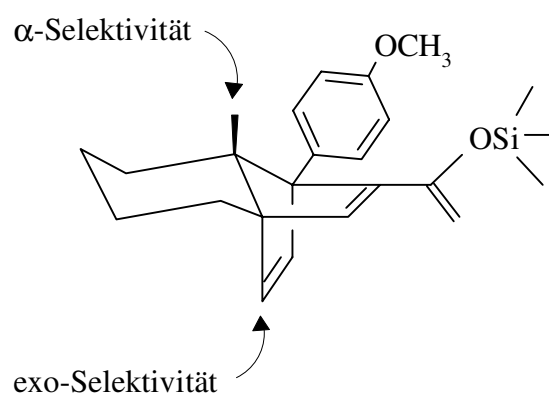
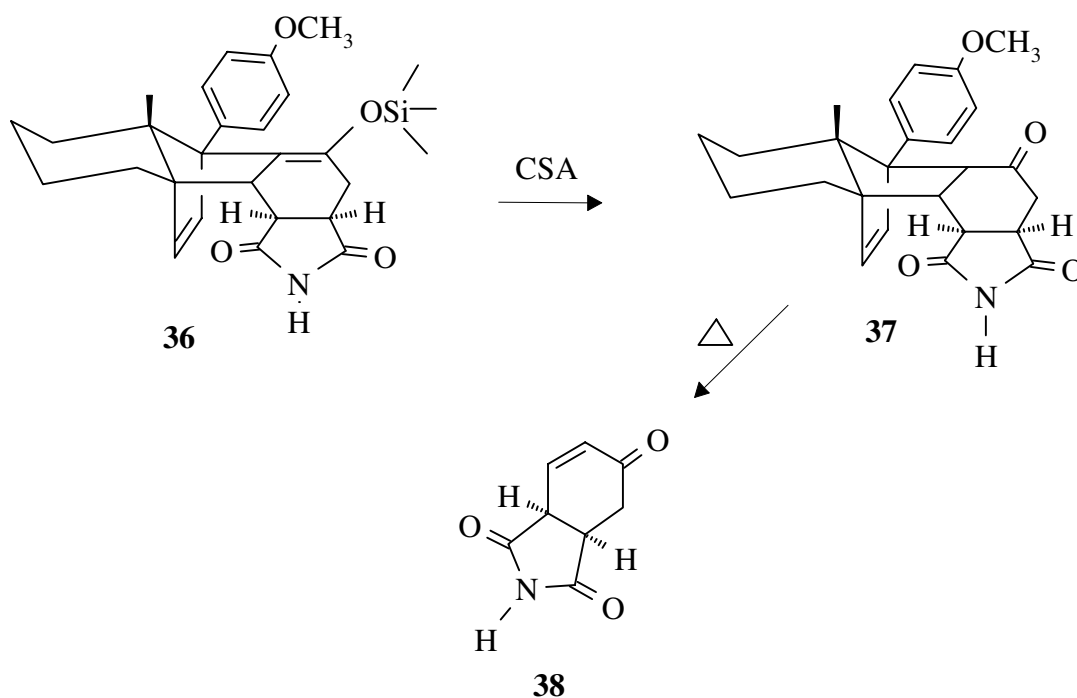


Abbildung 7



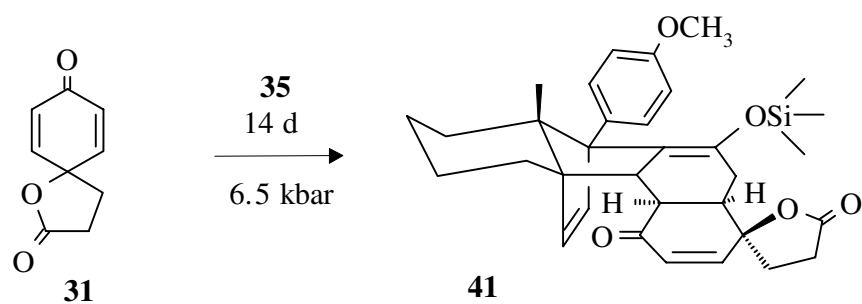
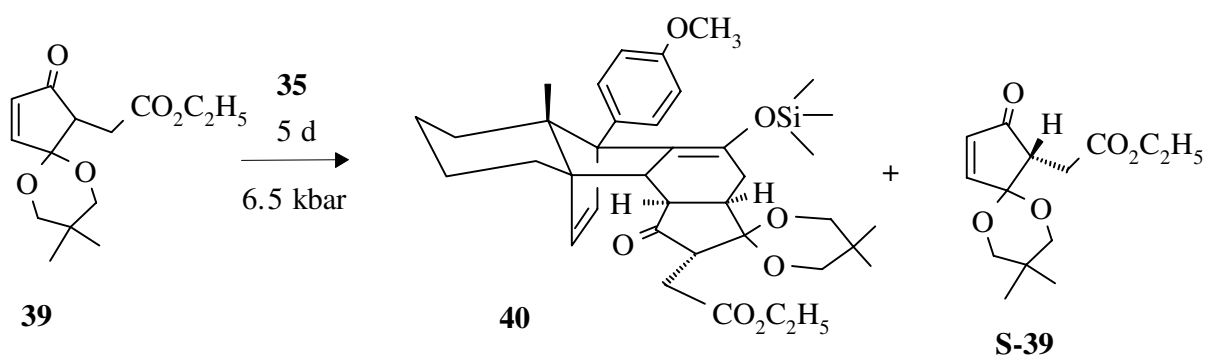
Mit der Addition von Maleinimid, der Spaltung des Silylenolethers und der anschließenden Retro-Diels-Alder-Reaktion konnte ein neuer Weg zu enantiomerenreinen Bausteinen vorgestellt werden³³ (Schema 10).

Schema 10



Es zeigte sich an den Cycloadditionen des Siloxydiens **35** mit dem racemischen Ketoester **39** bzw. dem Spirolacton **31**, daß die Konzepte der kinetischen Resolution und der Differenzierung enantiotoper Gruppen bei diesen Dienophilen auf das Siloxydien **35** übertragbar waren (Schema 11).

Schema 11



2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von Reaktivität und Selektivität des Siloxydiens **35**. Hierbei sollte vor allem das Konzept der kinetischen Resolution mit Hilfe verschiedener Dienophile überprüft und mit den bereits bekannten Resultaten in der Hydrindanreihe verglichen werden. Weiterhin sollte die Frage nach chiraler Lenkung über neu eingeführte Strukturelemente zur Durchführung diastereoselektiver Diels-Alder-Sequenzen geklärt werden. Diese Reaktionen sollten große am Dien heranwachsende enantiomerenreine Moleküle zum Ziel haben. Die Untersuchung der Retro-Diels-Alder-Reaktionen solcher Polycyclen sollte ebenfalls Bestandteil der Arbeit sein.

3 Darstellung stabilerer Diene

Das Siloxydien **35** ist, wie in Schema 9 beschrieben, leicht aus dem Butinonaddukt **34** zugänglich. Es brachte jedoch bei der präparativen Handhabung einige Schwierigkeiten mit sich. Das Dien besaß eine große Tendenz, sich in das Edukt, also das Butinonaddukt **34**, zu zersetzen, was eine Reinigung durch Säulenchromatographie, sowie eine Rückgewinnung aus Diels-Alder-Reaktionen unmöglich machte. Die Addukte erwiesen sich ihrerseits als so stabil, daß sie eine Säulenchromatographie unbeschadet überstehen konnten. Aus den Trimethylsilylenolethern war durch anschließende Säurebehandlung leicht das Keton freizulegen. Getrieben durch die große Tendenz ein α,β -ungesättigtes Cyclohexenonsystem auszubilden, sollte eine Retro-Diels-Alder-Reaktion an dieser Stelle unter Rückbildung des Hydrindandiens möglich sein.

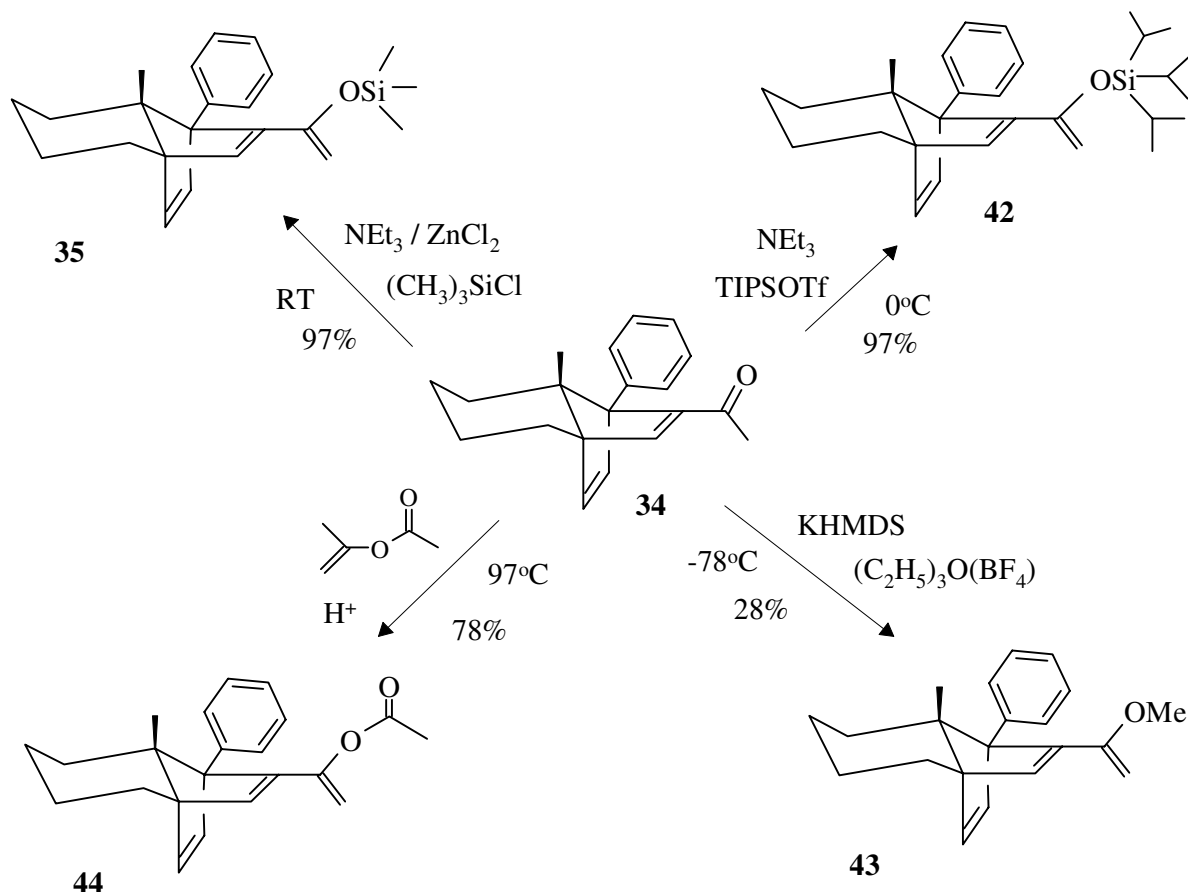
Um die beschriebenen Schwierigkeiten zu beseitigen, standen am Anfang der Arbeit einige Bemühungen ein stabileres Dien herzustellen. Gefordert wurde von diesem neuen Dien natürlich eine zum Siloxydien **35** vergleichbare Elektronendichte, was zu gleichbleibender Reaktionsbereitschaft führen sollte und die schon beschriebene leichte Spaltbarkeit der Schutzgruppe in den Addukten.

Als erstes bot es sich an, eine stabilere Silylenoletherfunktionalität³⁴, die nicht durch einfache Protonenkatalyse zersetzt wird, einzuführen. Hierzu wurde durch Umsatz mit Triethylamin und TIPS-Triflat³⁵ bei 0°C mit 97% Ausbeute das TIPS-Dien **42** generiert (Schema 12). Einen ersten Test im Hinblick auf die Stabilität des Diens stellte die Säulenchromatographie zur Reinigung des Produkts dar. Hier wurde nur eine geringe Tendenz zur Zersetzung beobachtet.

Als zweites wurde versucht, ein Acetoxybutadien-Äquivalent herzustellen. Dies gelang durch Erhitzen des Butinonadduktes **34** in Isopropenylacetat³⁶ unter Säurekatalyse zu 78% (Schema 12). Das erhaltene Dien **44** erwies sich bei der Säulenchromatographie als stabil.

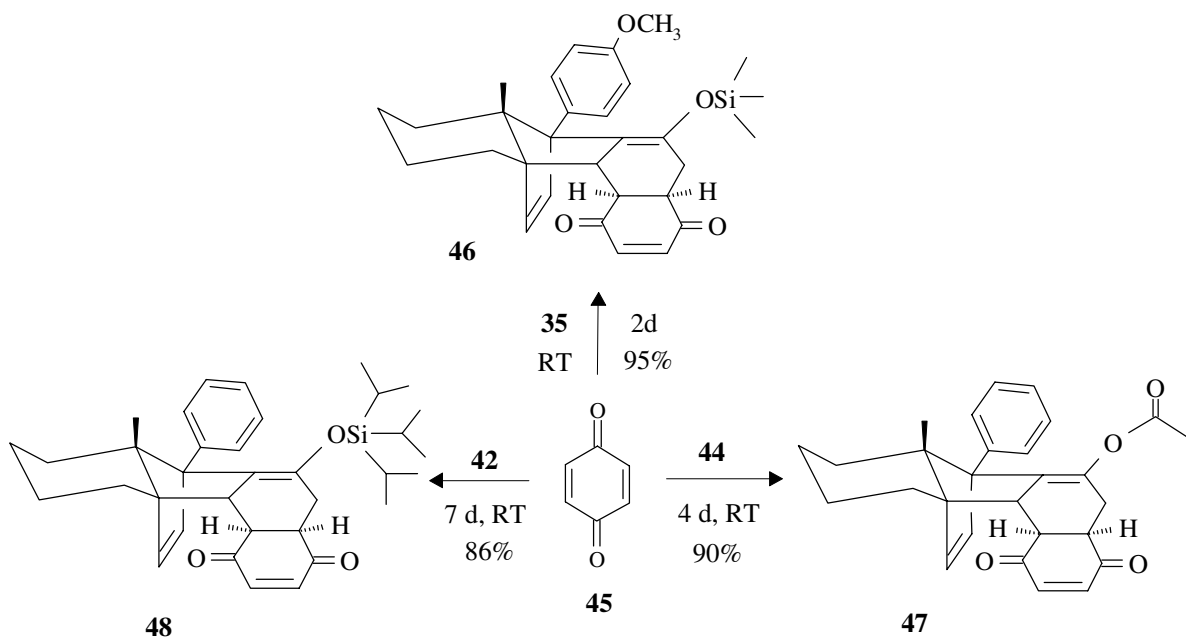
Als letztes wurde noch die Möglichkeit untersucht, ein Methoxybutadien **43** zu generieren. Mit diesem Homologen des Siloxydiens sollte eine Rückgewinnung von Dienophilen in Analogie zum Hydrindandien möglich sein. Setzte man das mit KHMDS gebildete Enolat des Butinonadduktes **34** bei -78°C mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (Meerweinsalz)³⁷ um, so erhielt man das gewünschte Produkt (Schema 12). Es ließ sich säulenchromatographisch reinigen, zeigte jedoch danach eine hohe Tendenz, sich zu zersetzen. Dennoch konnte die Verbindung durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden.

Schema 12



Nachdem die Herstellung verschiedener Diene gelang und auch erhöhte Stabilitäten beobachtet wurden, sollte nun die Reaktivität im Vergleich zum Siloxydien **35** überprüft werden. Am besten schien sich hierzu die Umsetzung mit p-Benzochinon **45** zu eignen, da sie bereits bei Raumtemperatur abläuft. Aus der Arbeit von E. Merten³³ ist bekannt, daß sich das p-Benzochinonaddukt des Siloxydiens **46** nach zwei Tagen bei Raumtemperatur zu 95% bildet. Es wurden nun das TIPS-Dien **42** sowie das Acetoxydien **44** bei Raumtemperatur in Methylenechlorid mit p-Benzochinon **45** umgesetzt (Schema 13). Das Methoxydien **43** wurde für weitere Untersuchungen nicht mehr genutzt, da es sich als zu instabil herausgestellt hatte. Es zeigte sich, daß das Acetoxybutadienaddukt **47** nach vier Tagen zu 90% entstanden war und das TIPS-Dienaddukt **48** sogar erst nach sieben Tagen vollständig gebildet wurde.

Schema 13



Diese Untersuchungen zeigen, daß die hergestellten stabileren Diene eine wesentlich geringere Reaktionsbereitschaft als das Siloxydien **35** besaßen. Da aber gerade die große Reaktivität des Siloxydiens **35** zu einem interessanten Reaktionspartner macht, wurde darauf verzichtet, weitere Diene herzustellen und zu untersuchen, sondern entschieden, die nachfolgende Arbeit mit dem Siloxydien **35** durchzuführen. Nicht umgesetztes Dien sollte als Butinonaddukt **34** aus den Reaktionen gesammelt werden und wieder in das Siloxydien **35** überführt werden. Da zur Synthese sowohl das Phenyldien **17a** sowie das p-Methoxydien **17b** zur Verfügung standen, wurde im Rahmen dieser Arbeit mit beiden Dienen gearbeitet.

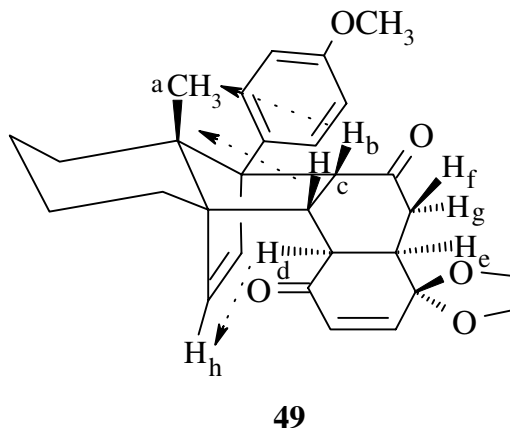
4 Reaktivitätsuntersuchungen des Siloxydiens

4.1 Bekannte Ergebnisse

Zum Studium der Reaktivität des Siloxydiens **35** und vor allem zur Aufklärung der mechanistischen Prinzipien der Cycloaddition, wurde von E. Merten schon eine Auswahl an Dienophilen in die Diels-Alder-Addition eingesetzt.³³ Neben einer erhöhten Reaktivität im Vergleich zum Hydrindandien **17b**, die durch die erhöhte Elektronendichte vorherzusagen war, wurden eine ausgezeichnete Regioselektivität, gelenkt durch die Trimethylsilylgruppe und eine α -exo-Selektivität in der Addition beobachtet. Die exo-Selektivität läßt sich durch die sterische und auch elektronische Abstoßung der Carbonylgruppe des Dienophils und der olefinischen Brücke des Siloxydiens **35**, im Falle eines endo-Übergangszustandes, erklären. Als Grund für die α -Selektivität muß man die anguläre Methylgruppe nennen, die eine Annäherung von der

Oberseite des Moleküls unmöglich macht. Die α -exo-Selektivität der Cycloaddition lässt sich in den Addukten durch NOE-Effekte beweisen. Dies sei hier am Beispiel des Monoketaladduktes **49** demonstriert (Abbildung 8).

Abbildung 8



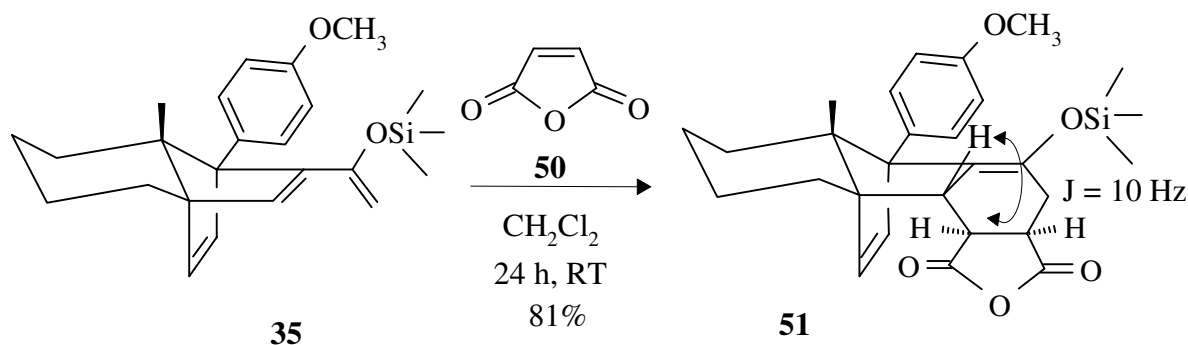
Es zeigen sich NOE-Effekte der angulären Methylgruppe a mit den Brückenkopfprotonen b und c und auch des Protons d mit der olefinischen Brücke h. Zwischen den Protonen c und d liegt eine Kopplungskonstante von 9 Hz vor, die in weiteren Versuchen als Hinweis auf eine α -exo-Selektivität dienen kann.

Es sollten im Verlauf dieser Arbeit weitere gängige Dienophile mit dem Siloxydien **35** umgesetzt werden, um die Reaktivität des Diens, auch im Vergleich zum Hydrindandien, zu untersuchen. Vor allem sollten natürlich die von E. Merten aufgestellten Regeln der Selektivität³³ mit Hilfe weiterer Beispiele unterstützt werden.

4.2 Die Addition symmetrischer Dienophile

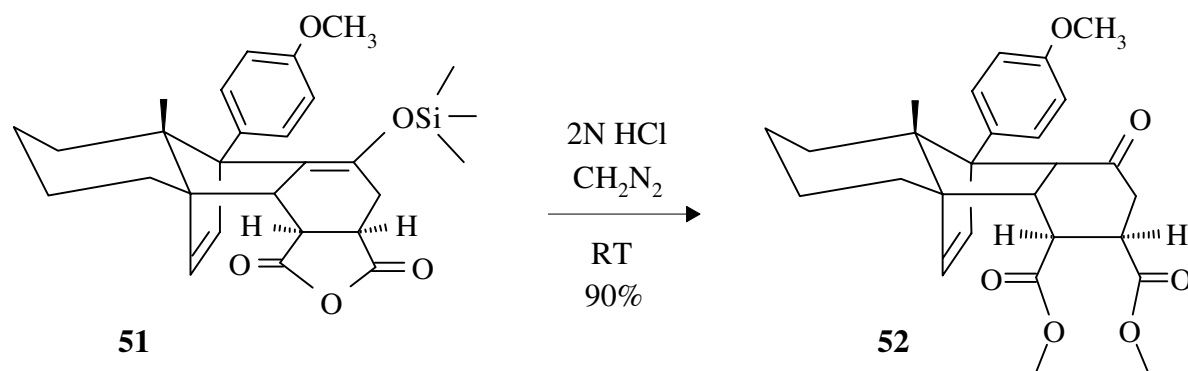
Mit dem Studium symmetrischer Dienophile wurde die Untersuchung des Siloxydiens **35** begonnen. Da die Addition des Dienophils Maleinimid von E. Merten³³ schon durchgeführt war (Schema 10), wurde als erstes das Maleinsäureanhydrid **50** ausgewählt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei Raumtemperatur konnte zu 81% das Maleinsäureanhydridaddukt **51** erhalten werden (Schema 14). Durch Vergleich der Kopplungskonstanten mit dem Maleinimidaddukt **36** bestätigte sich auch hier die α -exo-Selektivität.

Schema 14



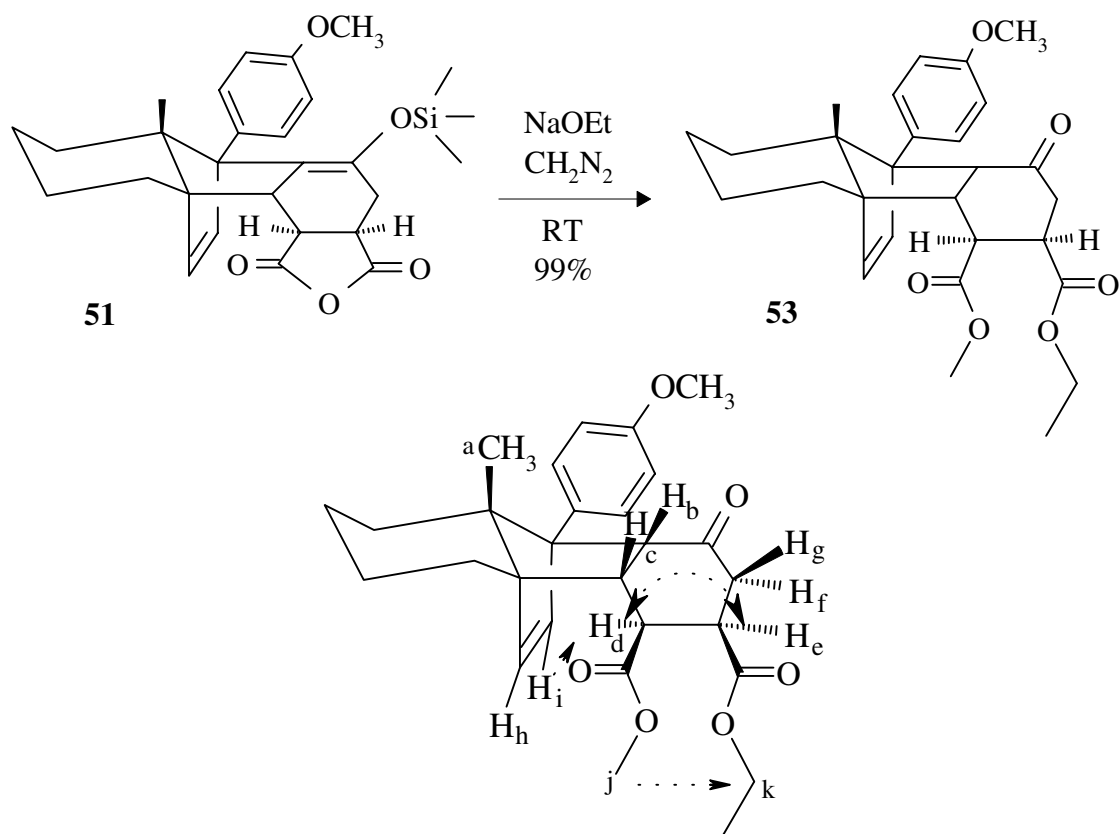
Ein Versuch, das Addukt **51** mit Camphersulfonsäure-Monohydrat zur Spaltung des Silylenolethers umzusetzen, scheiterte überraschenderweise. Es wurde ein polares nicht isolierbares Produkt gebildet. Es lag die Vermutung nahe, daß sich neben der Spaltung des Silylenolethers das Anhydrid geöffnet hatte. Um dies zu überprüfen, wurde versucht das Intemediat abzufangen. Hierzu wurde das Maleinsäureanhydridaddukt **51** in Methanol gelöst, mit einem Tropfen 2N HCl und nach kurzer Zeit mit einer Diazomethan-Diethylether-Lösung versetzt. Es konnte zu 90% das Dimethylesteraddukt **52** isoliert werden, was die Öffnung des Anhydrids beweist (Schema 15).

Schema 15



Es war als nächstes interessant herauszufinden, ob diese Reaktion auch regioselektiv ablaufen konnte. Es wurde deshalb ein zweiter Versuch durchgeführt, in dem das Maleinsäureanhydridaddukt **51** zunächst mit Natriumethanolat und dann wieder mit einer Diazomethan-Diethylether-Lösung umgesetzt wurde. Zu 99% konnte auch hier ein einheitliches Produkt isoliert werden (Schema 16). H-H-COSY- und NOE-Messungen bewiesen die Struktur des Methyl-Ethylesteraddukts **53**.

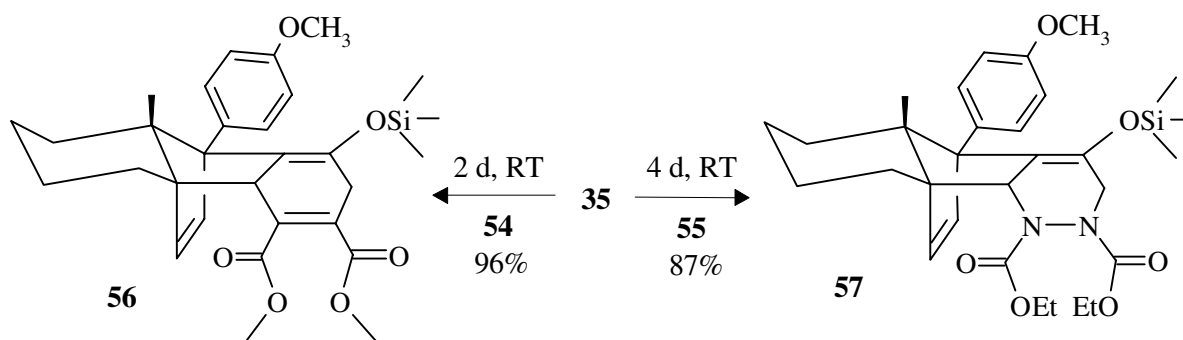
Schema 16



Die *cis*-Ständigkeit beider Estergruppen zeigte sich durch die NOE-Effekte der Protonen d und e sowie j und k. Die α -Selektivität war ebenfalls durch die räumliche Nähe der Protonen d und i bewiesen. Die Regioselektivität der Reaktion läßt sich nur durch eine leichtere nucleophile Angreifbarkeit der nach außen stehenden Carbonylgruppe erklären. Die nach innen gerichtete Carbonylgruppe ist wahrscheinlich durch den Dienrest zu sehr abgeschirmt. Interessant ist, daß die α -exo-Selektivität erhalten bleibt. Eine vergleichbare Tendenz das Anhydrid zu öffnen, wurde weder bei den Steroid- noch den Hydrindananaloga beobachtet. Sie läßt sich nur durch die veränderte elektronische Situation oder die veränderte Konformation erklären.

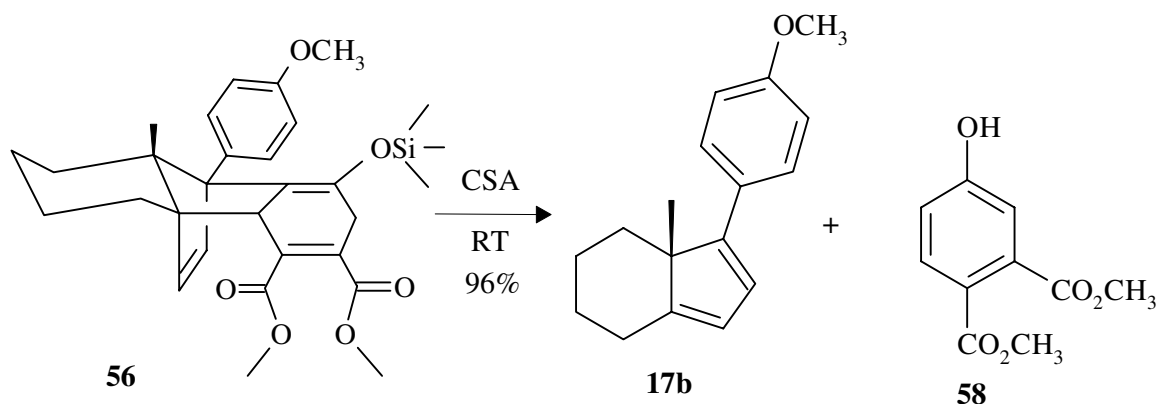
Als nächstes wurden der Acetylendicarbonsäure-methylester **54** und der Azodicarbonsäure-diethylester **55** auf ihre Reaktivität untersucht. Gerade der Azodicarbonsäure-diethylester **55** stellt ein interessantes Dienophil³⁸ dar, da seine Addukte eine synthetische Route zu annelierten Tetrahydropyridazin-Derivaten eröffnen. Beide Dienophile lieferten schon bei Raumtemperatur die entsprechenden Addukte **56/57** (Schema 17).

Schema 17



Am Acetylendicarbonsäuremethylesteraddukt **56** wurde die Möglichkeit zur Durchführung einer weiteren Diels-Alder-Reaktion getestet. Hierzu wurde das Addukt **56** mit dem reaktiven Dien Cyclopentadien 14 Tage einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Da jedoch kein Produkt isoliert werden konnte, wurde diese Möglichkeit zum stufenweisen Aufbau von enantiomerenreinen Polycyclen verworfen. Es zeigte sich jedoch bei Säurebehandlung ein anderes erstaunliches Verhalten. Es konnte nicht das entsprechende Keton isoliert werden, sondern nur die Retro-Diels-Alder-Produkte (Schema 18). Diese große Tendenz zur Retrosplattung läßt sich durch die hohe Triebkraft, ein stabiles Phenol auszubilden, erklären.

Schema 18

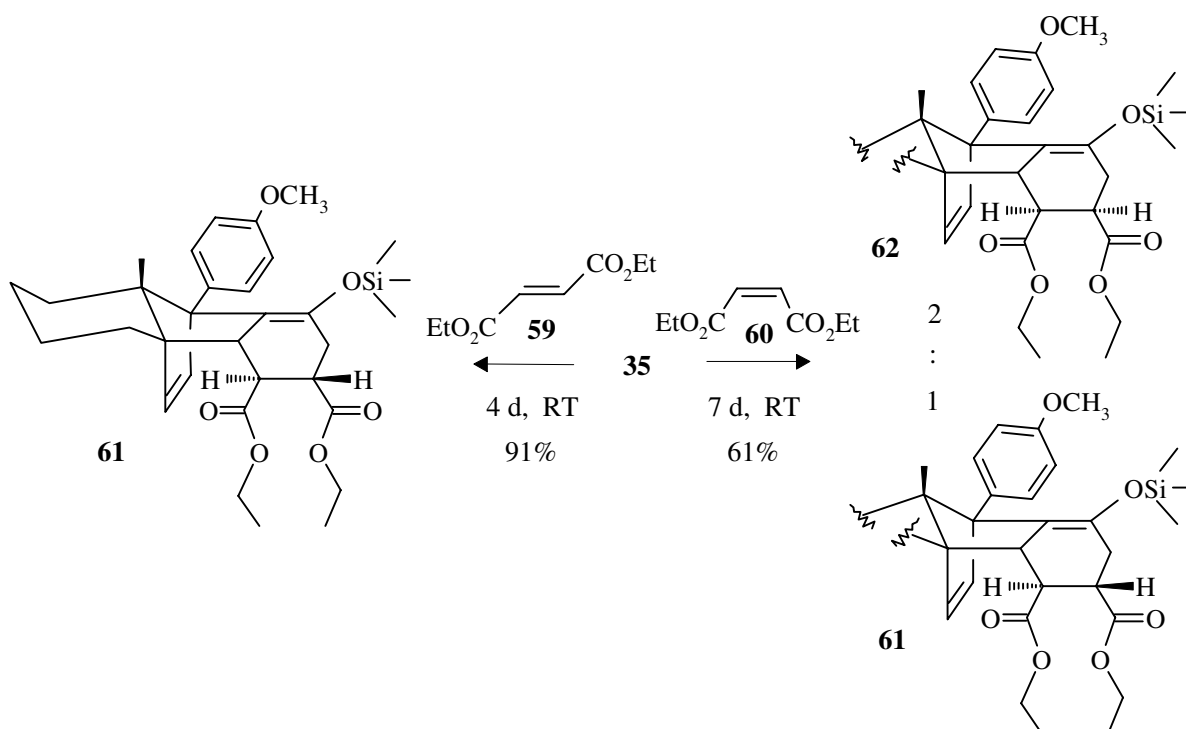


In einem letzten Versuch zum Studium symmetrischer Dienophile wurden der Fumar- **59** und der Maleinsäureethylester **60** mit dem Siloxydien **35** umgesetzt (Schema 19). Hier bestätigte sich die schon 1964 von J.Sauer³⁹ gemachte Beobachtung, daß sich von geometrisch isomeren Dienophilen die *trans*-Verbindungen erheblich schneller an Diene addieren. Grund für dieses Phänomen ist, daß sich im *trans*-Isomeren beide aktivierenden Gruppen in einer koplanaren Anordnung befinden, und ihr reaktionsfördernder Einfluß so voll zur Geltung kommen kann. Im *cis*-Isomeren dagegen spricht man von einer sterischen Mesomeriehemmung³⁹, so daß sich nur der elektronische Effekt einer Gruppe auswirken kann.

In diesem Fall zeigte sich nicht nur ein erheblicher Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern es wurde während der Reaktion auch noch eine

Isomerisierung des Maleinesters beobachtet, die zu einem Malein- Fumaresteradduktgemisch **61/62** von 2:1 führte.

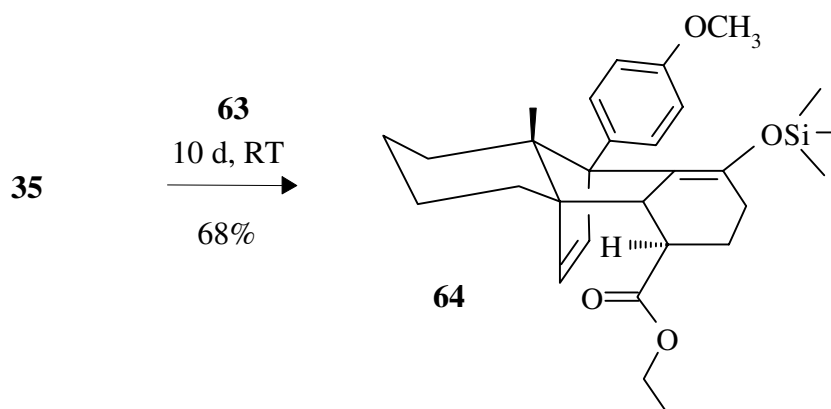
Schema 19



4.3 Addition unsymmetrischer Dienophile

Das Studium des Siloxydiens **35** wurde mit der Addition unsymmetrischer Dienophile fortgesetzt. Hierzu boten sich der Acrylester **63**, der Propiolester **65** und das Butinon **33** an. Sie wurden unter gleichen Bedingungen mit dem Siloxydien **35** umgesetzt. Nach 10 Tagen bei Raumtemperatur konnte zu 68% das Acrylesteraddukt **64** isoliert werden (Schema 20). Die Reaktionszeit läßt sich mit der für den Maleinester **60** vergleichen, da auch hier der elektronische Einfluß nur einer Estergruppe zum Tragen kommt. Entsprechend der elektronischen Situation des Siloxydiens **35** wird nur ein regioisomeres Produkt **64** gebildet.

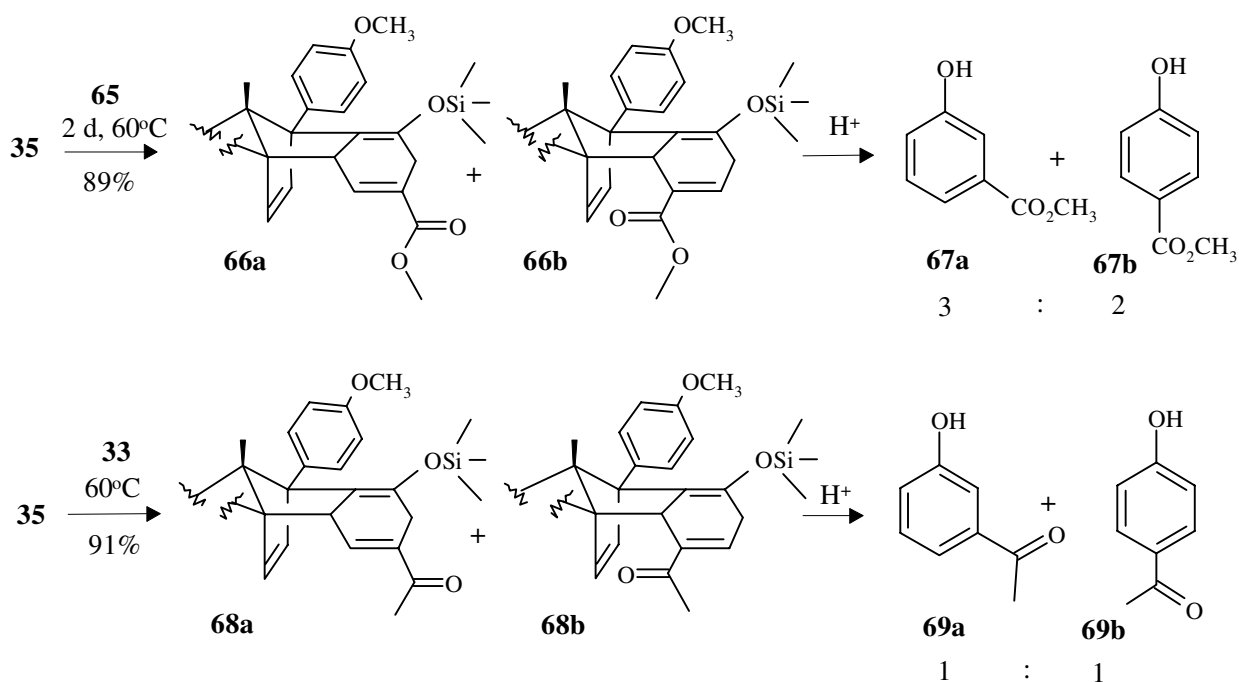
Schema 20



Die Umsetzungen mit Propiolester **65** und Butinon **33** verliefen erheblich schneller, jedoch mußte hier mit Erstaunen eine Signalverdopplung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum festgestellt werden. Dies war nur mit der Bildung von exo-endo Isomeren oder Regioisomeren zu erklären. Da sich die Produktgemische säulenchromatographisch nicht trennen ließen, wurde die schon beim Acetylendicarbonsäure-methylesteraddukt **56** beobachtete Instabilität bei Säurebehandlung ausgenutzt. Es setzten wie erhofft die Retro-Diels-Alder-Reaktionen ein und lieferten jeweils Phenolgemische (Schema 21). Dies bewies, daß es sich bei den Addukten um Regioisomere gehandelt haben muß. Die Verhältnisse wurden durch Vergleich mit den reinen Phenolen bestimmt.

Das Butinonaddukt erwies sich als so instabil, daß die Retro-Diels-Alder-Reaktion schon bei der Reinigung durch Säulenchromatographie einsetzte.

Schema 21

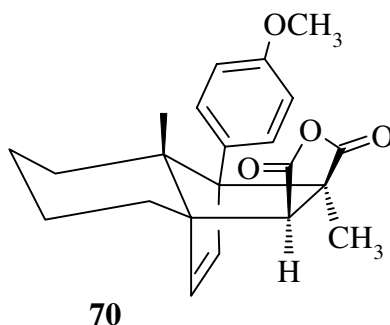


Ein Grund für die fehlende Regioselektivität könnte die hohe Reaktionsgeschwindigkeit verbunden mit sterischer Hinderung sein. Diese ergibt sich aus der räumlichen Nähe der Carbonylgruppe des Dienophils und der olefinischen Brücke des Siloxydiens **35**. Bei Umsetzungen des Danishefsky-Diens **4** mit diesen Dienophilen wurden vergleichbare Geschwindigkeiten beobachtet⁴⁰, jedoch wurde die Regioselektivität stets eingehalten. Auch bei der Addition dieser Dienophile an die Steroid **16**- oder Hydrindandiene **17** wurden keine Regioisomeren gebildet. In diesen Fällen jedoch kann es auch nicht zu vergleichbaren sterischen Hinderungen im Übergangszustand kommen.

4.4 Umsetzung mit cyclischen unsymmetrischen Dienophilen

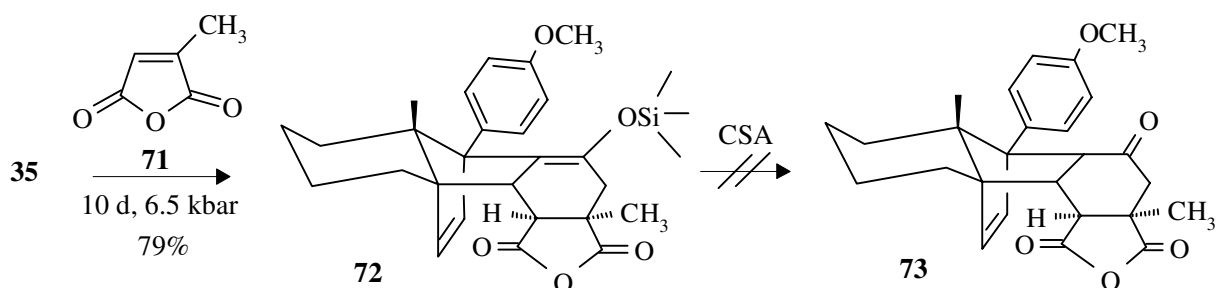
Nach den beschriebenen Regioselektivitätsproblemen bei der Addition acyclischer Dienophile sollten nun cyclische, unsymmetrische Dienophile mit dem Siloxydien **35** umgesetzt werden. Es wurde zunächst das Citraconsäureanhydrid **71** ausgewählt. Interessanterweise zeigte dies bei der Addition an das Hydrindandien **17b** zum ersten Mal die Bildung eines *exo*-Produktes **70**⁴¹ (Abbildung 9). Das sp^3 -Zentrum des Dienophils, also die Methylgruppe wurde *trans* zur angulären Methylgruppe des Diens orientiert, um eine sterische Hinderung zu minimieren.

Abbildung 9



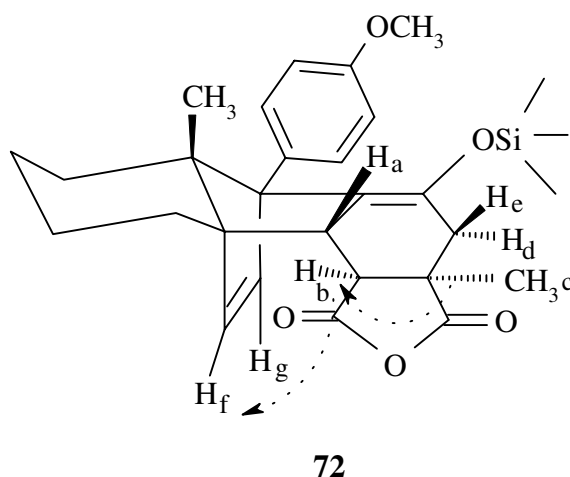
Bei der Umsetzung mit dem Siloxydien **35** konnte nach einer längeren Reaktionszeit (10 d), die sich durch die Ausbildung eines quartären Zentrums erklären läßt, das Citraconsäureanhydridaddukt **72** zu 79% isoliert werden (Schema 22). Es wurde nur ein Regioisomer gebildet, in dem die Methylgruppe der olefinischen Brücke abgewandt war. Auf Grund der sterischen Hinderung und der elektronischen Situation war dieses Ergebnis auch vorherzusagen.

Schema 22



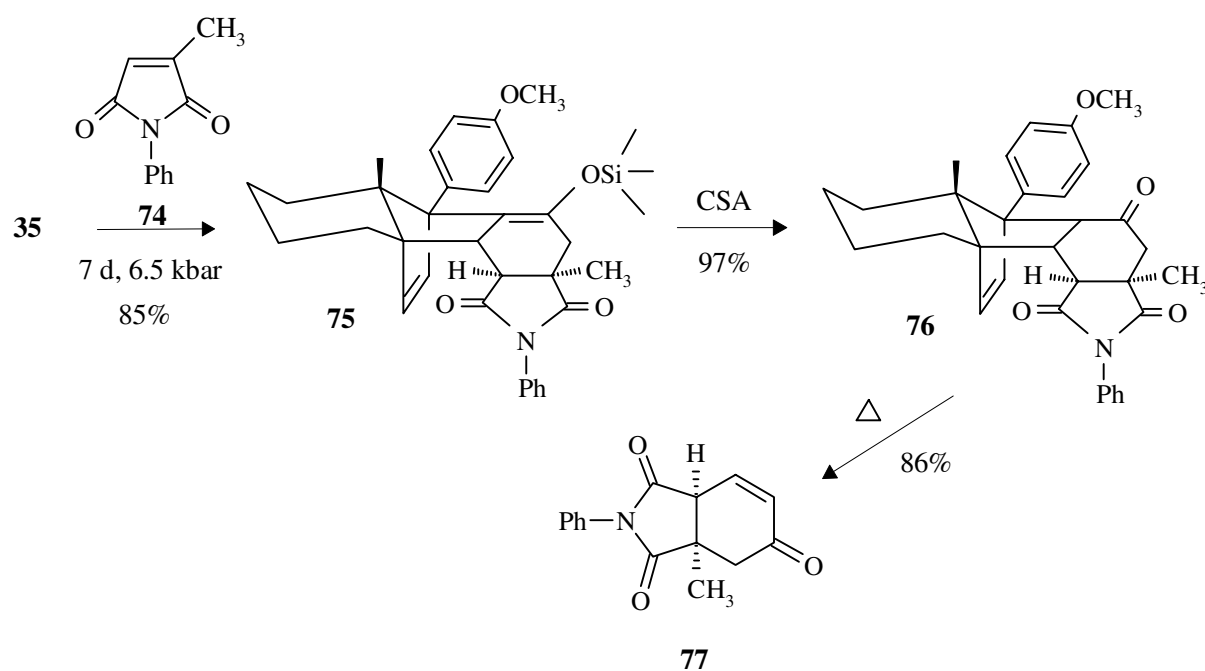
Ein NOE-Experiment sollte abschließend den Beweis für die Selektivität der Addition liefern. Im Experiment zeigte sich die räumliche Nähe der Protonen b, c, g und f, die nur über die Bildung eines α -exo Adduktes zustande kommen konnte (Abbildung 10).

Abbildung 10



Wie schon beim Maleinsäureanhydridaddukt **51** beobachtet, war auch hier eine Spaltung des Silylenolethers, eine wichtige Voraussetzung zur nachfolgenden Retro-Diels-Alder-Reaktion, nicht möglich. Leider konnte so kein präparativer Nutzen aus der Reaktion gezogen werden. Aus diesem Grund wurde das Methyl-N-Phenylmaleinimid **74** in eine Reaktion mit dem Siloxydien **35** eingesetzt. Auch hier wurde ein einheitliches Produkt gebildet, welches sich durch Vergleich mit dem Citraconsäureanhydridaddukt **72** aufklären ließ. Durch Säurebehandlung war in diesem Fall das entsprechende Keton **76** zugänglich, welches in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion neben dem optisch reinen Dien **17b** das α,β -ungesättigte Imidketon **77** in einer Ausbeute von 86% generierte (Schema 23).

Schema 23

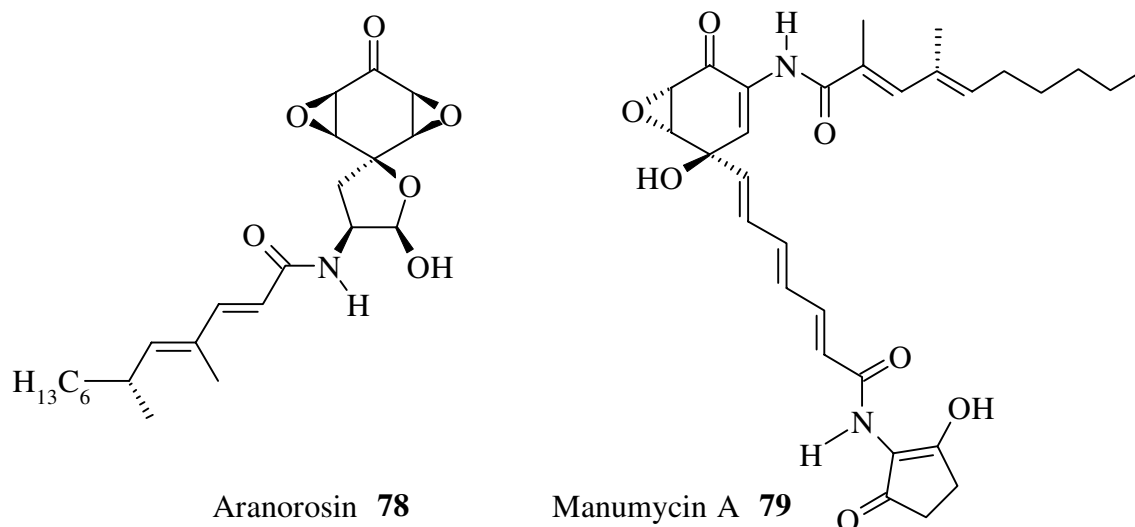


Diese Synthese zeigt einen sehr interessanten neuen Zugang zu hochfunktionalisierten, enantiomerenreinen Hetero-Hydrindansystemen. An beliebige Dienophile sollte sich über diesen Weg ein Cyclohexenonring diastereoselektiv annelieren lassen. Dies gelingt auch durch Umsetzung mit dem Danishefsky-Dien, jedoch können mit dem chiralen Siloxydien zwei Stereozentren gezielt aufgebaut werden, was bei dem Danishefsky-Dien meist nur durch Einführung von chiralen Hilfsgruppen möglich ist.⁴²

5 Spiroverbindungen

Enantiomerenreine Spirocyclohexenone stellen das Grundgerüst vieler niedermolekularer Naturstoffe mit interessanten biologischen Aktivitäten dar. Als Beispiele seien hier nur die antibiotisch wirkenden Verbindungen Aranarosin **78**⁴³ und Manumycin A **79**⁴⁴ genannt (Abbildung 11).

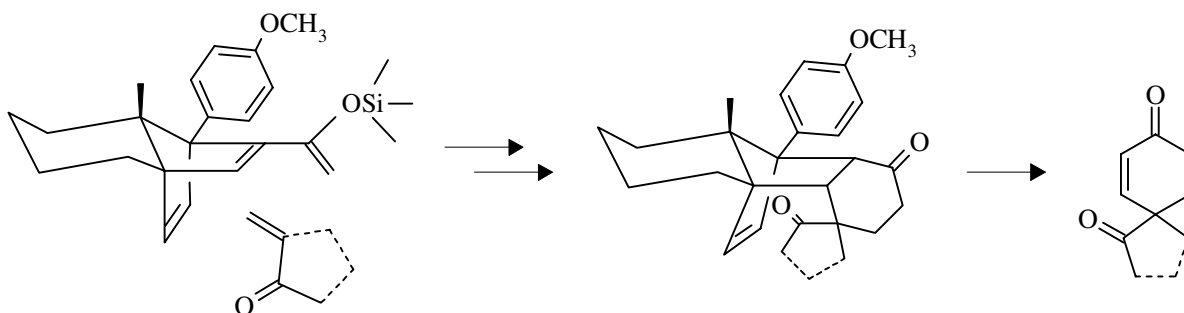
Abbildung 11



Über das Konzept der Differenzierung enantiotoper Gruppen sind ihre Grundkörper zugänglich. Man geht von Spirocyclohexadienonen aus, die über oxidative Cyclisierung mit dem hypervalenten Iodreagenz [Bis-(trifluoracetoxy)-iod]-benzol (PIFA)⁴⁵ aus Phenolderivaten erhalten werden können, addiert diese unter Differenzierung der Doppelbindungen an das Dien **17b** und transformiert das Addukt diastereoselektiv. Eine abschließende Retro-Diels-Alder-Reaktion liefert dann enantiomerenreine Bausteine.

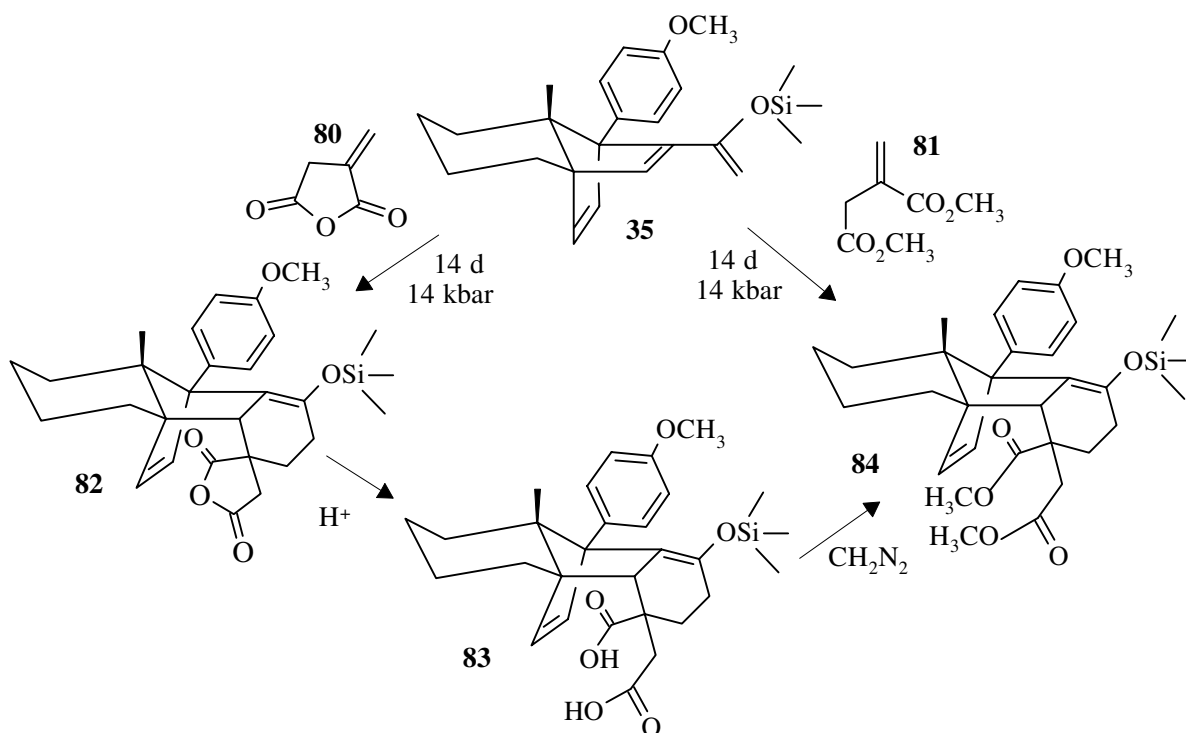
Da man bei der beschriebenen Herstellung der Dienophile auf eine bestimmte Grundstruktur festgelegt war und auch häufig mit geringen Ausbeuten bei der Cyclisierung zu kämpfen hatte, stellte sich die Frage, ob mit dem Siloxydien **35** auch Spiroverbindungen dargestellt werden könnten. Hierzu müßten nur Dienophile mit einer Exomethylengruppe addiert werden (Schema 24). Über diesen Weg sollten auch Verbindungen mit einer Carbonylgruppe neben dem Spirozentrum, die über die oxidative Cyclisierung nicht zu erhalten war, zugänglich sein.

Schema 24



Mit dem Studium der Addition des Itaconsäureanhydrids **80** wurde begonnen. Nach 10 Tagen bei 6.5 kbar hatte noch keine Reaktion stattgefunden. Dies änderte sich durch eine Erhöhung des Drucks auf 14 kbar und einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 14 Tage. Es waren keine Edukte mehr zu detektieren, jedoch war auch kein Produkt zu isolieren. Ein sehr polarer Fleck auf der Dünnschichtkarte deutete darauf hin, daß, wie schon vom Malein- **51** und Citraconsäureanhydrid **72** bekannt, eine Öffnung der Anhydridstruktur zur Säure stattgefunden hatte. Eine Behandlung mit Diazomethan brachte jedoch auch kein isolierbares Produkt. Zur Überprüfung wurde der Itaconsäuredimethylester **81** mit dem Siloxydien **35** umgesetzt (Schema 25). Auch hier konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden. Es ist zu vermuten, daß die Addukte zu instabil sind und sich nach ihrer Entstehung leicht wieder zersetzen.

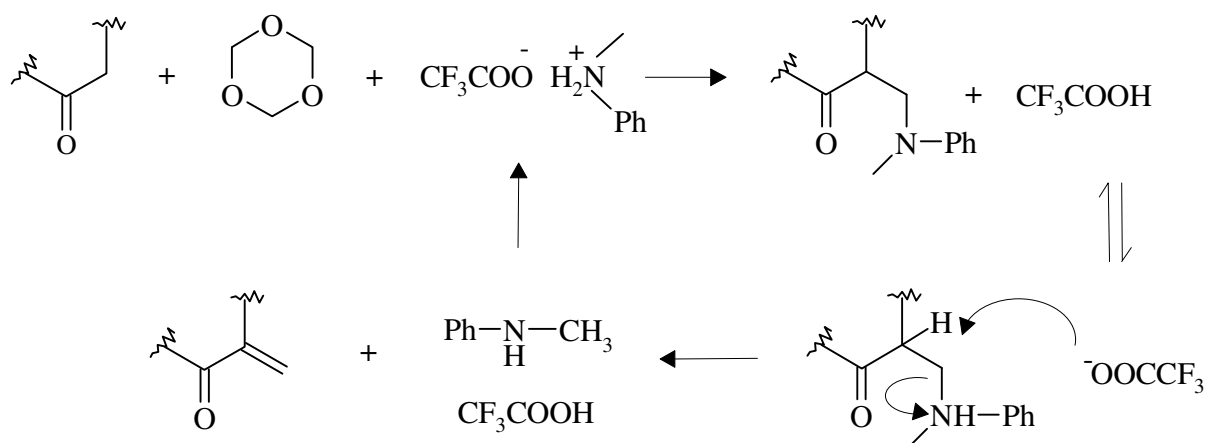
Schema 25



Als nächstes interessierten das α -Methylcyclopentenon **85** und das entsprechende Cyclohexenon **87**. Zur ihrer Darstellung bietet sich eine Mannich-Reaktion mit dem

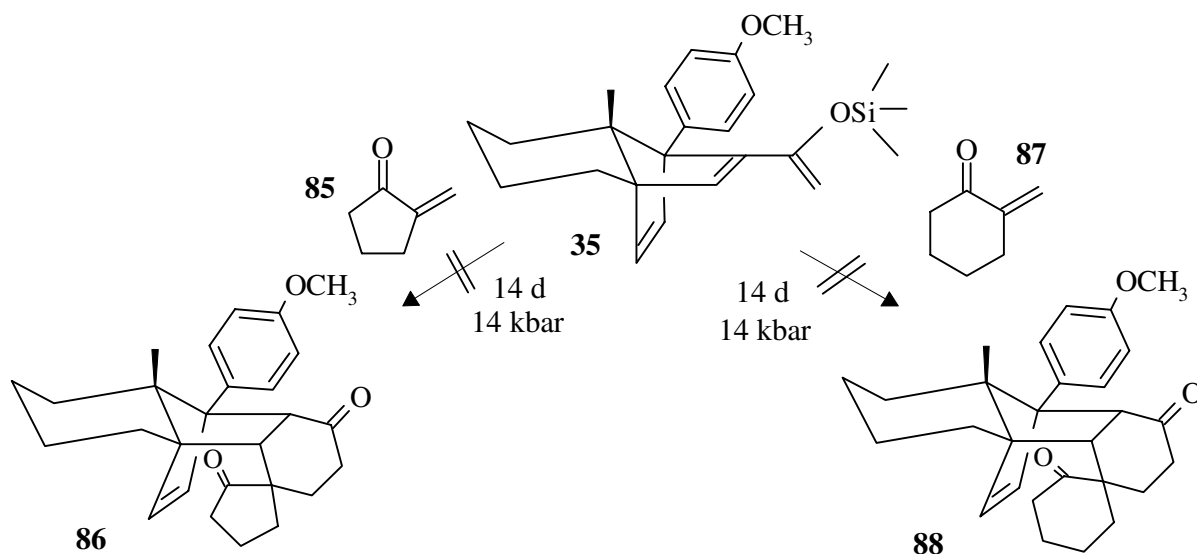
Eschenmoser Salz⁴⁶ Dimethyl(methylen)ammonium-Iodid an. Es sind verschiedene Reaktionsbedingungen⁴⁷ beschrieben. In diesem Fall sollte die einfachere Variante nach Gras⁴⁸ verwandt werden. Er nutzt N-Methylanilinium Trifluoroacetat zum Methyltransfer. Das Salz ist aus N-Methylanilin und Trifluoressigsäure leicht zugänglich.⁴⁹ Durch Erwärmen mit Paraformaldehyd wird ebenfalls ein Imminiumintermediat gebildet, welches mit dem Keton reagieren kann. Unter den Reaktionsbedingungen kann jedoch eine sofortige Eliminierung stattfinden (Schema 26). Durch einfaches Erhitzen mit dem Salz und Paraformaldehyd sollten also die gewünschten Ketone zugänglich sein.

Schema 26



Schon bei der Isolierung der Ketone wurde eine leichte Zersetzung durch Dimerisierung oder Polymerisierung beobachtet. Es wurde dennoch ein Versuch unternommen, sie mit dem Siloxydien **35** umzusetzen. Nach 14 Tagen bei 14 kbar konnte jedoch neben dem Butinonaddukt **34** kein Produkt isoliert werden (Schema 27). Dies spricht dafür, daß unter den Hochdruckbedingungen eine weitere Zersetzung der Dienophile stattgefunden hat.

Schema 27

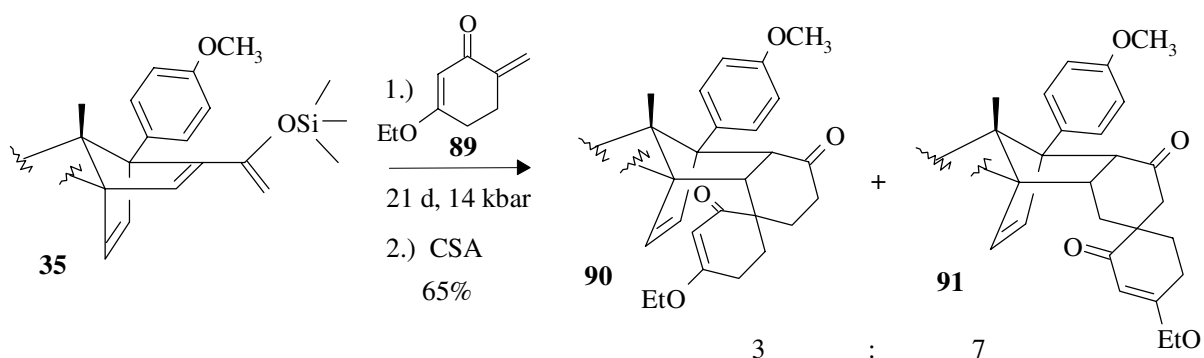


Diese Versuche zeigen, daß sich reine α -Methylenketone aufgrund ihrer Instabilität nicht als Dienophile eignen. Es ist jedoch bekannt, daß eine Substitution in der α -Position des ursprünglichen Ketons, oder eine zusätzliche Konjugation zu einer Erhöhung der Stabilität der α -Methylenketone führen.^{48a}

M. Hansen hatte in seiner Arbeit bereits das 3-Ethoxy-6-methylcyclohex-2-enon **89** dargestellt und seine Stabilität festgestellt.⁵⁰ Weder leicht basische Bedingungen noch eine Säulenchromatographie auf Kieselgel griffen das Molekül an. Die geringe Tendenz zur Aromatisierung oder Polymerisierung war durch eine Kreuzkonjugation der Doppelbindungen zu erklären, die dem Molekül seine Stabilität verleiht.

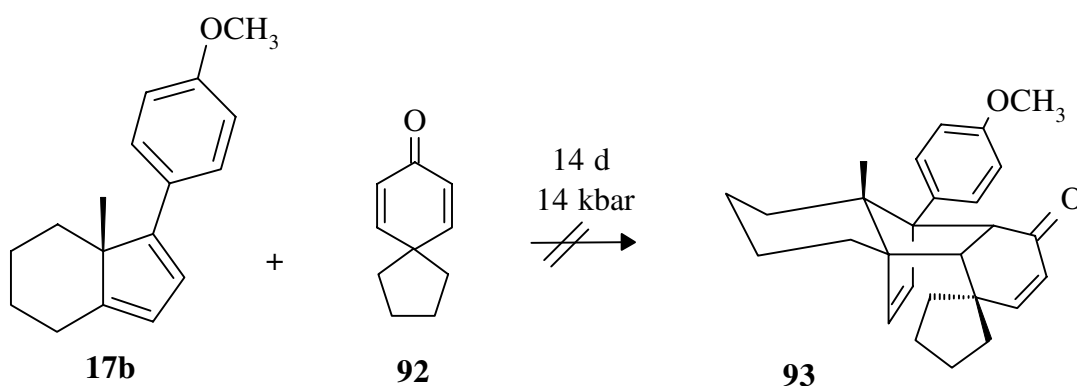
Diese Verbindung schien ein geeignetes Dienophil für weitere Untersuchungen zu sein. Es wurde drei Wochen bei 14 kbar mit dem Siloxydien **35** umgesetzt. Zu 65% konnte ein Produktgemisch isoliert werden (Schema 28). Der Rest stellte sich als Butinonaddukt **34** heraus. Um das Produktgemisch zu trennen, wurden die Silylenolether mit Camphersulfonsäure-Monohydrat in die entsprechenden Ketone gespalten. Auf diesen Stufen war eine Trennung durch Säulenchromatographie möglich. Die Produkte erwiesen sich als regioisomere Addukte. Erstaunlicherweise stellte das Addukt mit der "falschen" Regiochemie **91** das Hauptprodukt dar. Eine solche Nichteinhaltung der Regiochemie wurde bis jetzt nur bei den sehr guten Dienophilen Propiolester **65** und Butinon **33** beobachtet. Es ist zu vermuten, daß sich in dem Spiroaddukt **90** eine große sterische Hinderung der olefinischen Brücke und des zweiten Rings ergibt, die durch Bildung des Adduktes **91** umgangen werden kann. Eventuell spielt es auch eine Rolle, daß die Exo-Doppelbindung durch die Kreuzkonjugation und die Donorsubstitution der Ringdoppelbindung nicht sehr elektronenarm ist, und daher keine große Reaktionsbereitschaft hat.

Schema 28



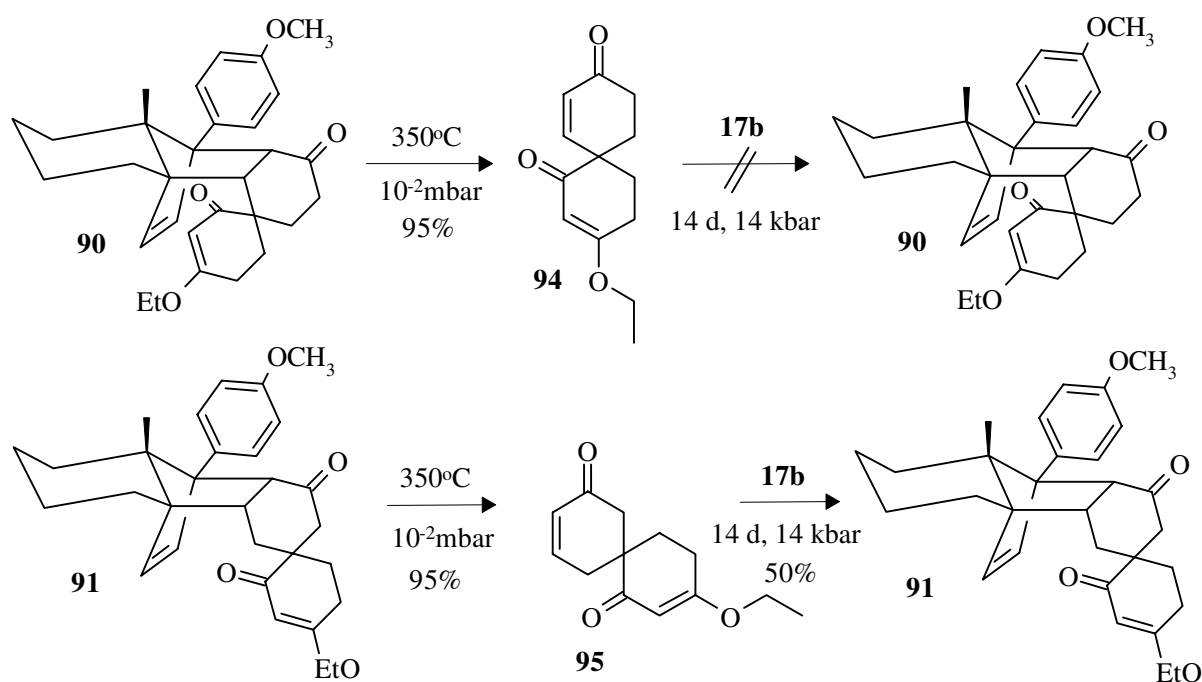
Betrachtet man das Addukt mit der "richtigen" Regiochemie **90**, so ist entweder die Carbonylgruppe oder die CH₂-Gruppe in den Innenraum des Moleküls gerichtet, ein Nachweis zur Aufklärung der Stereochemie konnte bis jetzt leider noch nicht erbracht werden. Aus der Reihe der Addition von Spirocyclohexadienonen ist ein ähnlicher Fall nicht bekannt. Ein Spirocyclopentan **92** wurde von M. Hansen bereits dargestellt, konnte jedoch auch bei 14 kbar nicht addiert werden⁵¹ (Schema 29). Verbindungen mit einer Carbonylgruppe neben dem Spirozentrum wurden noch nicht hergestellt.

Schema 29



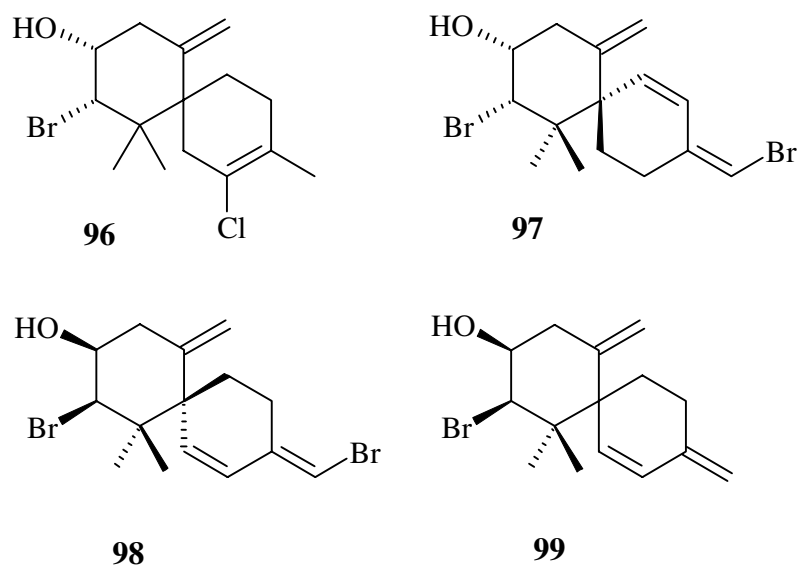
Die beiden erhaltenen Addukte **90/91** wurden dennoch einer Retro-Diels-Alder-Reaktion in der Flash-Vakuum-Pyrolyse-Apparatur unterworfen, in der die Spirocyclohexenone **94/95** zu **92** bzw. **95** gewonnen wurden (Schema 30). In einer anschließenden Umsetzung mit dem chiralen Cyclopentadien **17b** sollte getestet werden, ob beide Addukte entstehen können. Nach unseren Vermutungen sollte die Verbindung **94** nicht addieren. Und tatsächlich wurde nur das eine schon bekannte Addukt **91** erhalten. Aus dem anderen Ansatz konnte unverändertes Dien **17b** sowie Dienophil **94** reisoliert werden. Dies zeigt, daß Spiroverbindungen mit einer Carbonylgruppe neben dem Spirozentrum, wenn auch in geringen Ausbeuten, nur über die Addition eines α -Methylcycloketons an das Siloxydien zugänglich sind. Im Fall der Addition an das chirale Cyclopentadien **17b** wird weder die CH₂- noch die Carbonylgruppe im Adduktinnenraum akzeptiert.

Schema 30



Eine interessante Anwendung ergibt sich aus diesem Ergebnis mit der Darstellung der stark cytotoxischen Verbindungen, die aus der Rotalge *Laurencia cartilanea* isoliert wurden⁵² (Abbildung 12). Durch einige Transformationen der Retro-Diels-Alder-Produkte sollten diese Verbindungen zugänglich sein.

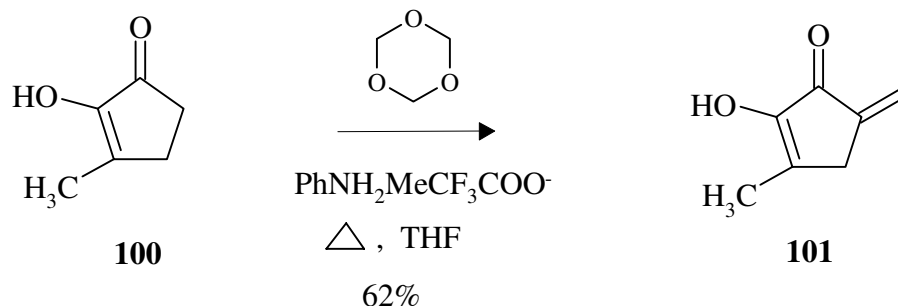
Abbildung 12



Um eventuell auftretende Nebenreaktionen an der Ringdoppelbindung auszuschließen, sollte ein weiteres Dienophil dargestellt werden, bei dem nur an der Exomethylengruppe eine Reaktion erfolgen konnte. Die Ringdoppelbindung sollte tetrasubstituiert sein.

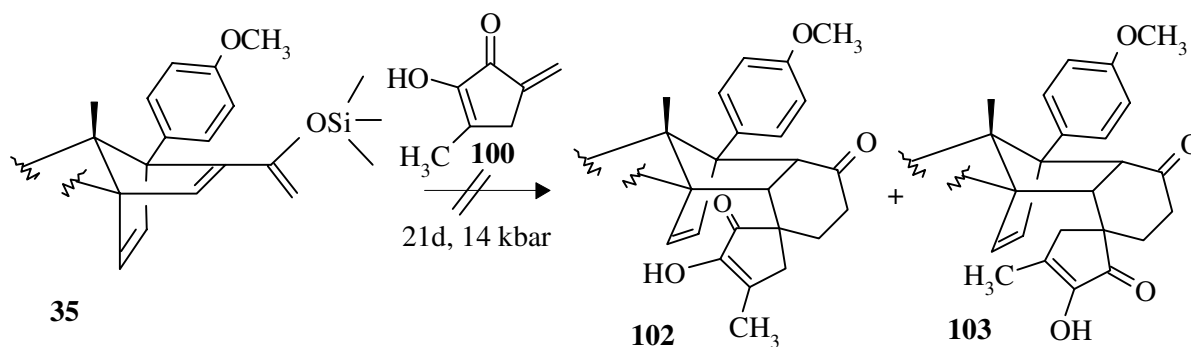
Hierzu bot sich die Darstellung des 2-Hydroxy-3-methyl-methylen-cyclopentenons **101** an. Dies gelang wieder über den Methylentransfer mit Hilfe des N-Methylanilinium Trifluoracetats. Das Produkt konnte zu 62% erhalten werden (Schema 31).

Schema 31



Die nachfolgende Addition an das Siloxydien **35** wurde nach den bekannten Reaktionsbedingungen von 21 Tagen bei 14 kbar durchgeführt. Aus dem Ansatz waren zwei Produkte zu isolieren, die sich jedoch nicht als die erwarteten Addukte **102/103** herausstellten (Schema 32).

Schema 32

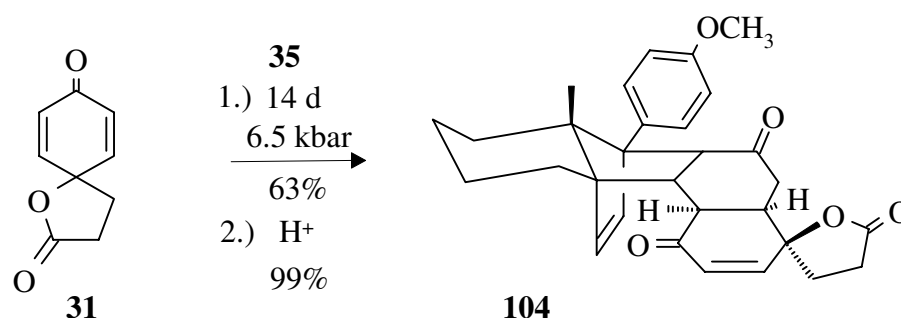


Eine vollständige Aufklärung der entstandenen Produkte war leider nicht möglich. Es schien sich jedoch unter dem sauren Einfluß des Enolethers aus dem Siloxydien das Butinonaddukt gebildet zu haben, welches unter Hochdruck Folgereaktionen eingegangen war.

6 Differenzierung enantiotoper Gruppen

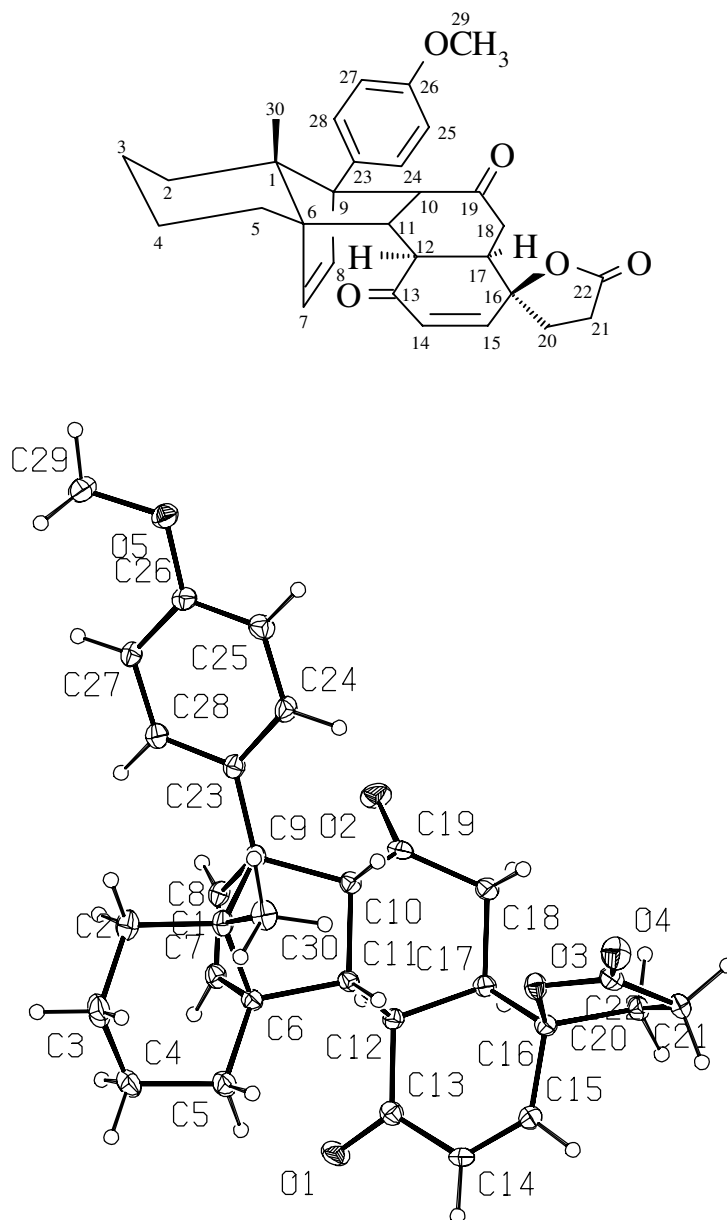
Zur Differenzierung enantiotoper Gruppen wurde bereits von E. Merten das Spirolacton **31** mit dem Siloxydien **35** umgesetzt.³³ Nach 14 Tagen bei 6.5 kbar konnte zu 63% ein einheitliches Produkt **41** isoliert werden, welches durch Säurebehandlung in das entsprechende Keton **104** überführt wurde (Schema 33). Die α -exo-Selektivität war leicht mit Hilfe eines NOE-Experiments nachzuweisen, jedoch erhielt man so keine Aussage über die Seitenselektivität.

Schema 33



Vom Spirolactonaddukt **104** konnte durch langsames Eindampfen aus einer CH₂Cl₂/PE Lösung ein Einkristall gewonnen werden. Mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse war so eine Aufklärung der Struktur möglich. Von den beiden denkbaren Übergangszuständen wurde nur derjenige eingenommen, in dem sich das Sauerstoffatom in der stärker gehinderten endo-Position befindet (Abbildung 13). So wurde eine sterische Wechselwirkung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom 18 mit der Methylengruppe des Spirolactons verhindert.

Abbildung 13



Die terminale Doppelbindung des Siloxydiens **35** hat, wie im Hydrindandien **17** die olefinische Brücke, die Fähigkeit zur Differenzierung enantiotoper Gruppen. Dieses Beispiel unterstützt die These, daß die Fähigkeit zur chiralen Erkennung in anwachsenden Molekülen weitergereicht werden kann. Am Beispiel der kinetischen Resolution sollte diese Aussage im nächsten Kapitel weiter untersucht werden.

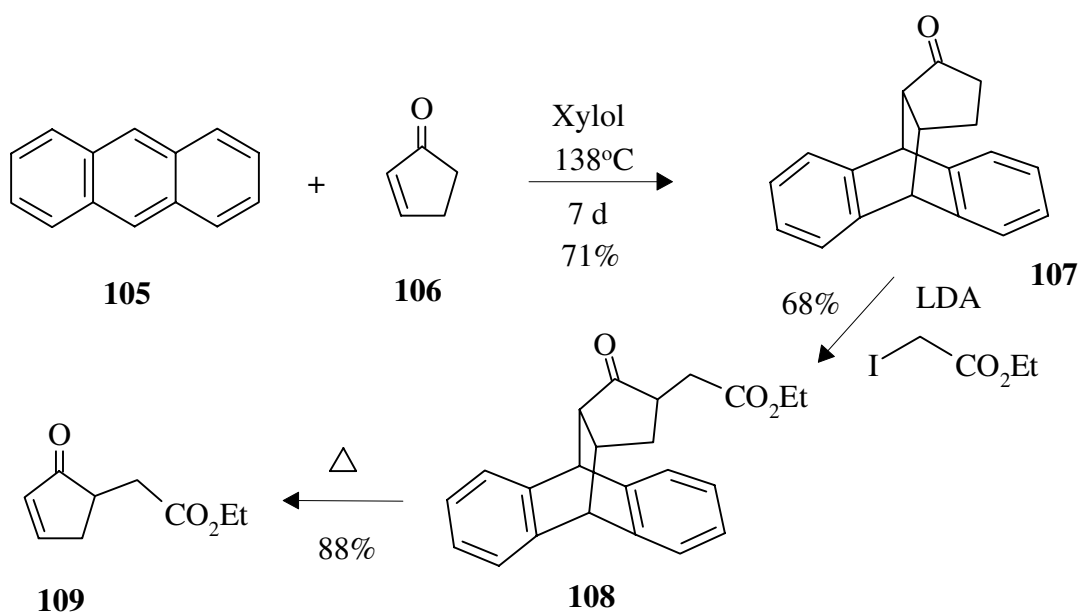
7 Kinetische Resolution

Die kinetische Resolution hat sich beim Hydrindandien **17** als wertvolle synthetische Methode zur Darstellung enantiomerenreiner Butenolide⁵³, Cyclopentenone⁵³ und Cyclohexenone⁵⁰ erwiesen. Auch am Siloxydien **35** zeigte die schon erwähnte Addition des Ketoesters **39** ein vielversprechendes Ergebnis, was auf eine vergleichbare Fähigkeit zur chiralen Erkennung des konformativ mobilen Diens hindeutete. Zwei weitere Additionen mit einem Cyclohexenon und einem Butenolid, durchgeführt von E. Merten, bremsen dann jedoch die erste Euphorie, da hier die Bildung beider möglicher Diastereomere beobachtet wurde.³³ Durch eine systematische Untersuchung verschiedener Dienophile sollte in dieser Arbeit eine klare Aussage über die Möglichkeit zur Racematspaltung mit dem Siloxydiens **35** gemacht werden. Im letzten Teil des Kapitels sollen Berechnungen zu Übergangszuständen und zu Bildungsenthalpien der Produkte vorgestellt werden. Sie sollen mit den experimentellen Befunden verglichen werden.

7.1 δ -substituierte Cyclopentenone

Da bei der Addition des Ketoesters **39** eine kinetische Racematspaltung durchgeführt wurde, sollte zunächst der Einfluß des Ketals auf dieses Ergebnis untersucht werden. Ein Fehlen im Molekül würde auf jeden Fall zu einer höheren konformativen Flexibilität führen. Aus diesem Grunde wurde versucht, daß Ethylester-substituierte Cyclopentenon **109** darzustellen. Einfache Deprotonierung und Alkylierung des Cyclopentenons **106** würde nicht zu der gewünschten Substitution führen. Deshalb bot sich der Weg an, die Cyclopentenondoppelbindung in einem Anthracenaddukt **107**⁵⁴ zu schützen und nachfolgend zu alkylieren. Das Addukt **107** war leicht in einer thermisch-unterstützten Diels-Alder-Reaktion zugänglich und konnte anschließend mit LDA deprotoniert und mit Iodessigester substituiert werden. Die Retro-Diels-Alder-Reaktion, durchgeführt in einer Flash-Vakuum-Pyrolyse-Apparatur, lieferte das gewünschte Produkt (Schema 34).

Schema 34



Die folgenden Umsetzungen mit dem Siloxydien **35** zeigten eine starke Druckabhängigkeit. Bei 6.5 kbar wurden nur geringe Ausbeuten erzielt, die aber bei der Anwendung von 14 kbar auf 56% gesteigert werden konnten (Schema 35).

Schema 35

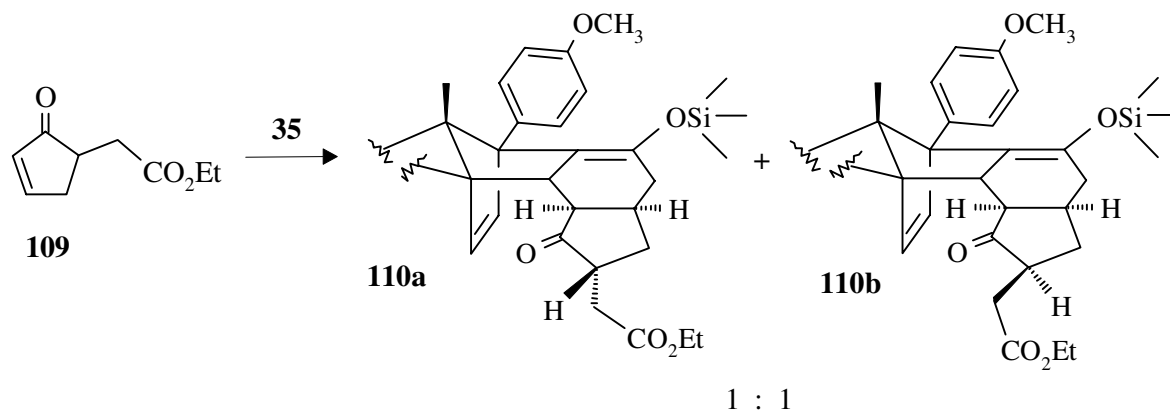


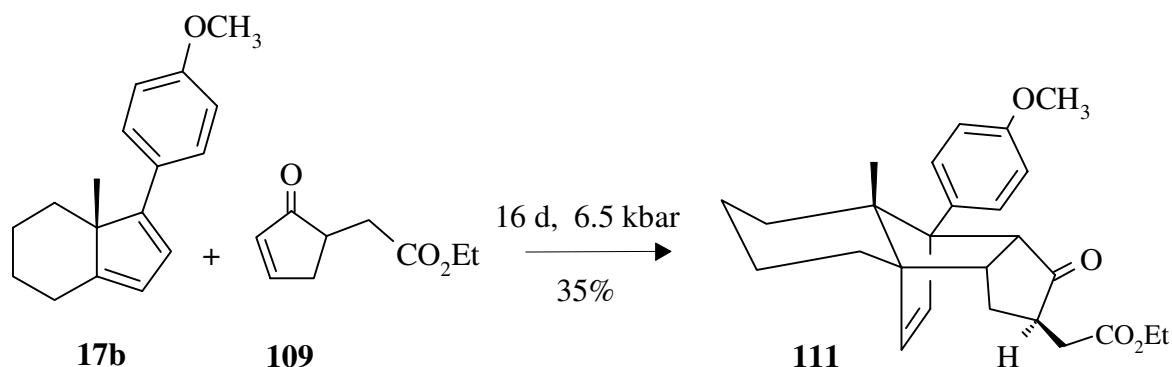
Tabelle 1

Nr.	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]
1	5 d, 6.5 kbar	6
2	28 d, 6.5 kbar	13
3	14 d, 14 kbar	56

In allen Addukten wurde eine Signalaufspaltung der olefinischen Brücke im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet, was für Diastereomergemische typisch ist. Anhand der Integration der Signale war auch eine Aussage über die Verhältnisse möglich. Während in dem Addukt, gebildet nach 5 Tagen bei 6.5 kbar, noch ein 4:1 Verhältnis beobachtet wurde, sah man nach

14 Tagen bei 14 kbar schon ein 1:1 Gemisch. Dies spricht dafür, daß bei geringen Drücken und langen Reaktionszeiten eventuell eine Racematspaltung möglich wäre. Sie ist jedoch nicht von hohem präparativen Nutzen, da das Hydrindandien **17b** nach 16 Tagen bei 6.5 kbar nur ein einheitliches Produkt bildet (Schema 36). Das kleinere Wasserstoffatom zeigt, wie es schon von allen Addukten in dieser Serie bekannt war, in den Innenraum des Moleküls. Spuren des anderen Diastereomers konnten nicht nachgewiesen werden.

Schema 36

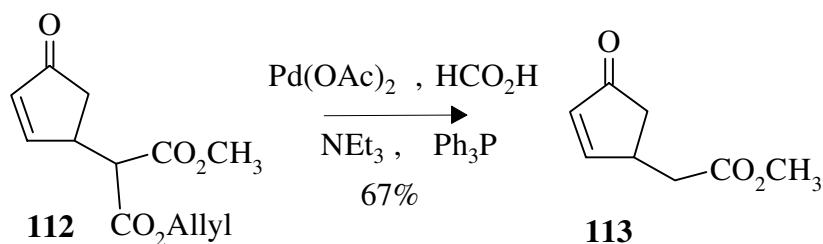


Dieses Beispiel demonstriert den Unterschied der beiden Diene. Während am Siloxydien **35** eine Racematspaltung nur mit sterisch sehr anspruchsvollen und konformativ rigiden Dienophilen durchführbar ist, liefern mit dem Hydrindandien **17b** auch konformativ flexible Dienophile eine vollständige Resolution. Die starre Konformation des Hydrindandiens **17b** lenkt die Reaktion nur zu einem möglichen Übergangszustand. Am mobilen Siloxydien **35** bestehen zu viele konformative Freiheitsgrade, um die Reaktion gezielt zu lenken.

7.2 γ -substituierte Cyclopentenone

Mit dem Studium γ -substituierter Cyclopentenone wurden die Untersuchungen zur kinetischen Resolution des Siloxydiens fortgesetzt. Es interessierte zunächst das Analogon zum δ -substituierten Cyclopentenon **109**. Dies konnte in einer Palladium-katalysierten Entschützung⁵⁵ aus dem Allyl-methylmalonester-substituierten Cyclopentenon **112** hergestellt werden (Schema 37).

Schema 37



Die Additionen an das Siloxydien **34** benötigten ebenfalls die schon beobachteten langen Reaktionszeiten. Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren war wieder deutlich die Bildung von Diastereomergemischen zu erkennen (Schema 38). Die Umsetzung mit dem Hydrindandien **17b** dagegen lieferte nach sechs Wochen zu 42% ein einheitliches Produkt.

Schema 38

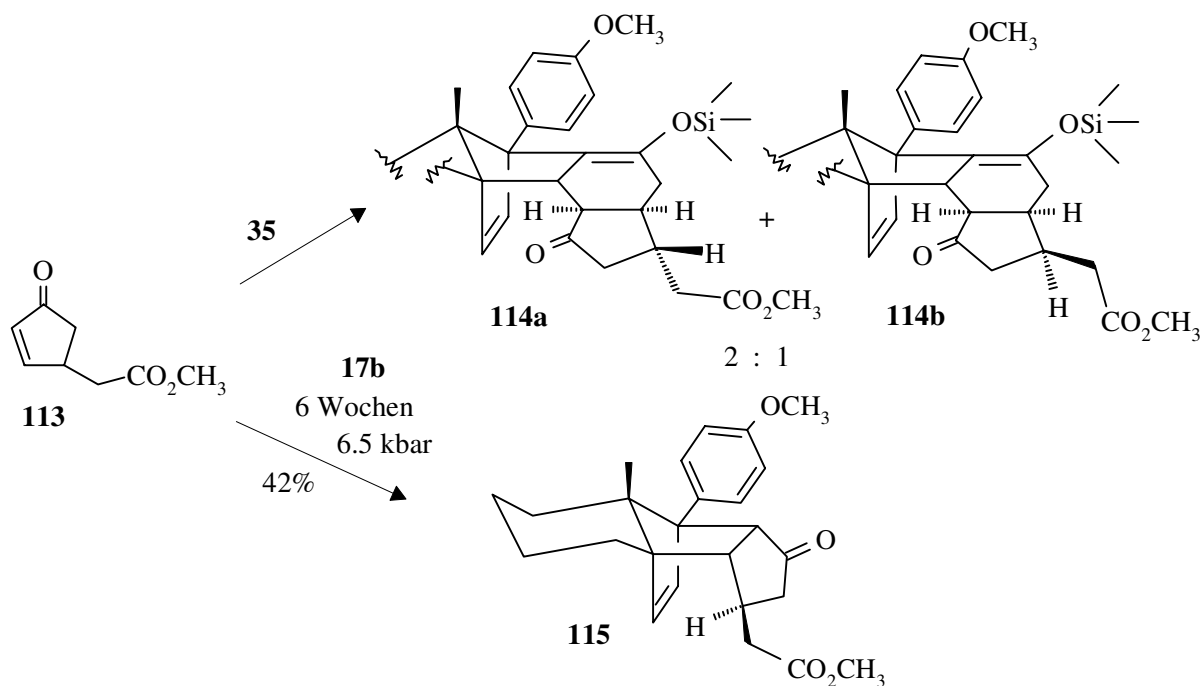


Tabelle 2

Nr	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]
1	5 d, 6.5 kbar	10
2	42 d, 6.5 kbar	42

Während nach 5 Tagen ein 1:1 Gemisch isoliert wurde, erhielt man nach 42 d ein 2:1 Gemisch zugunsten des Produkts mit dem Rest in der weniger gehinderten Position. Dies läßt sich durch Vergleich der Lage der olefinischen Brücke im Ketoesteraddukt **40** mit dem Diastereomergemisch erkennen.

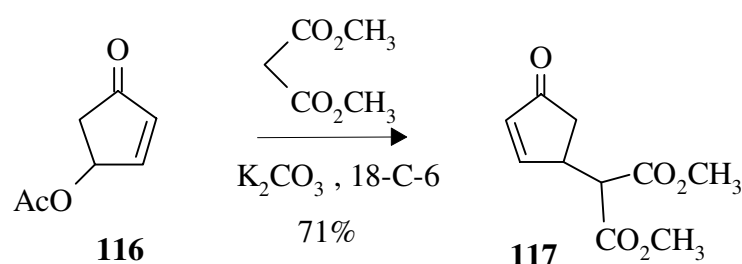
Tabelle 3

Produkt	chemische Verschiebung der Protonen der olefinischen Brücke
Ketoesteraddukt 40	5.90 (1H, d, 5.5 Hz), 6.25 (1H, d, 5.5 Hz)
Hauptprodukt 114a	5.90 (1H, d, 5 Hz), 6.14 (1H, d, 5 Hz)
Nebenprodukt 114b	5.76 (1H, d, 5 Hz), 6.21 (1H, d, 5 Hz)

Schon aus früheren Arbeiten⁵⁰ ist bekannt, daß die Lage der Protonen der olefinischen Brücke Aufschlüsse über die Struktur geben können. Die Aufklärung der Konfiguration des Ketoesteraddukts **40** war durch ein NOE-Experiment gesichert.

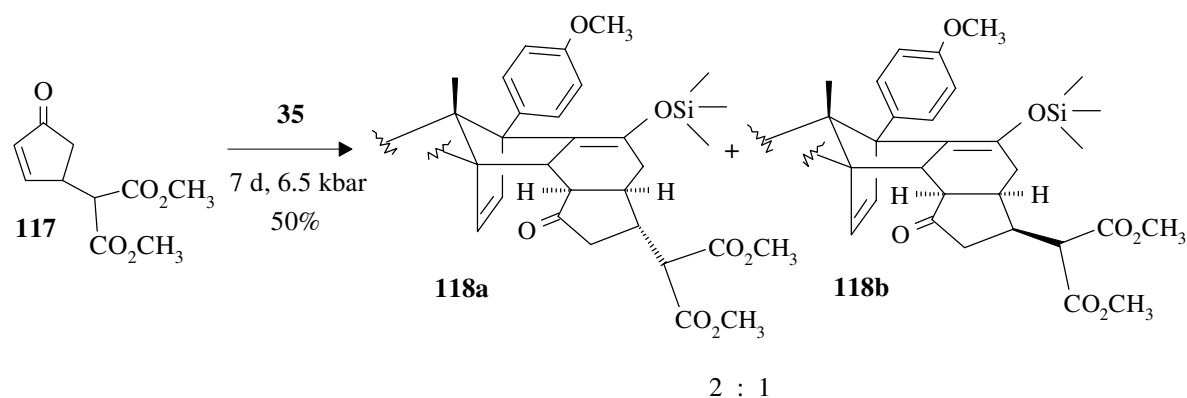
Da das Siloxydien **35** auch mit diesem γ -substituierten Cyclopentenonen **113** keine Resolution durchführen konnte, wurde als nächstes der Frage nach dem sterischen Anspruch der Reste des Dienophils nachgegangen. Vielleicht könnte ein sterisch anspruchsvoller Substituent den Reaktionsverlauf positiv beeinflussen. Hierzu wurde das mit Malonester substituierte Cyclopentenon **117** ausgewählt. Das Dienophil war leicht aus der bekannten Sequenz⁵⁶ aus Michael-Addition und Eliminierung des Malonesters mit Acetoxycyclopentenon **116** zugänglich (Schema 39).

Schema 39



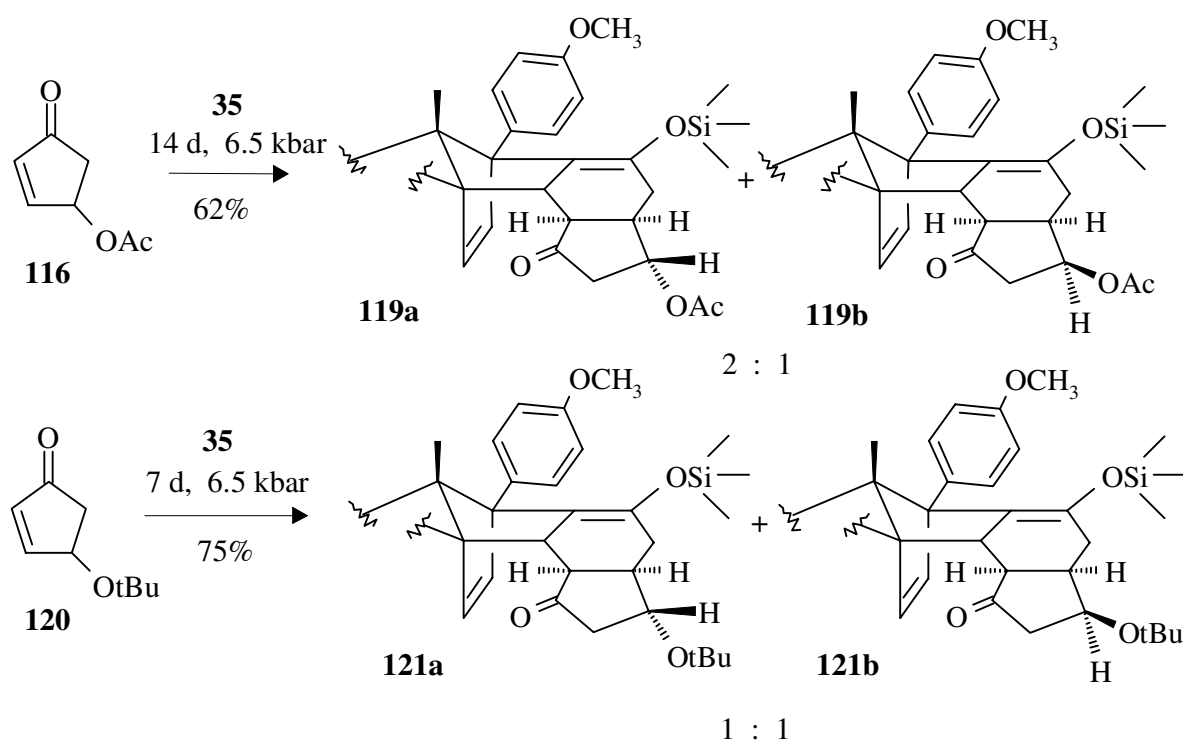
Schon nach 7 Tagen bei 6.5 kbar konnten 50% des Addukts **118** isoliert werden (Schema 40). Jedoch zeigte sich auch hier, trotz des höheren sterischen Anspruchs, die Bildung beider diastereomerer Produkte in einem Verhältnis von 2:1. Es wurde wieder das Produkt mit dem Rest in der weniger gehinderten Position bevorzugt gebildet.

Schema 40



Obwohl dieses Ergebnis schon darauf hindeutet, daß selbst große Substituenten die Reaktion nicht gezielt zu einem Produkt lenken können, wurde noch die Addition des Acetoxycyclopentenons **116**⁵⁷ und des tert-Butoxycyclopentenons **120**⁵⁸ durchgeführt. Schon mit 6.5 kbar konnten nach 14 bzw. 7 Tagen gute Ausbeuten erzielt werden (Schema 41).

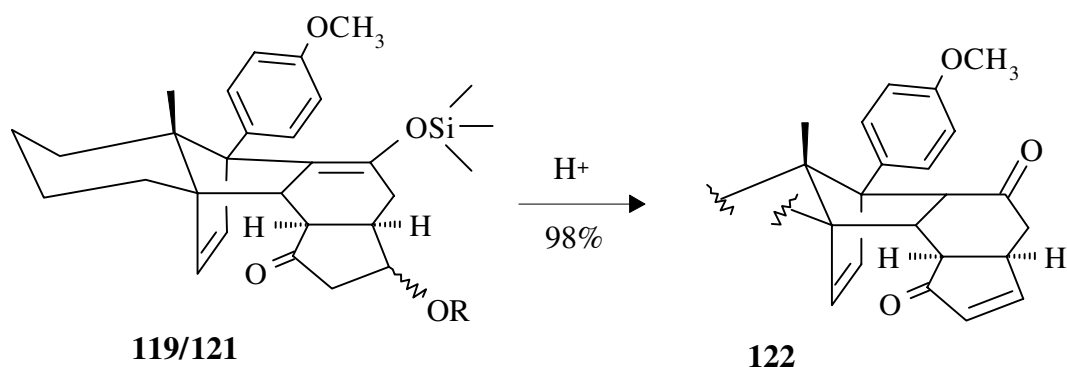
Schema 41



Auch hier wurden Diastereomergemische erhalten. Beim sterisch anspruchsvolleren tert-Butoxycyclopentenon **120** sogar im Verhältnis 1:1, was den geringen Einfluß der Substituentengröße auf die Selektivität zeigt.

Die erhaltenen Produkte ließen sich jedoch durch Säurekatalyse, in Analogie zu den Hydrindanaddukten, in das sterisch einheitliche Cyclopentenonaddukt **122** überführen (Schema 42), was gerade im Hinblick auf weitere Diels-Alder-Reaktionen ein interessantes synthetisches Potential haben sollte.

Schema 42



Da E. Merten schon beim Versuch ein Butenolid zu addieren Diastereomergemische erhielt³³, sollte hier nur noch ein Versuch mit dem Isopropenylbutenolid **123** das Ergebnis bestätigen (Schema 43). Das Dienophil **123** wurde bereits von M. Hansen synthetisiert und in der Hydrindanreihe unter kinetischer Resolution erfolgreich addiert.⁵⁰

Bei den Additionsversuchen an das Siloxydien **35** zeigte sich wieder die Notwendigkeit eines hohen Drucks.

Schema 43

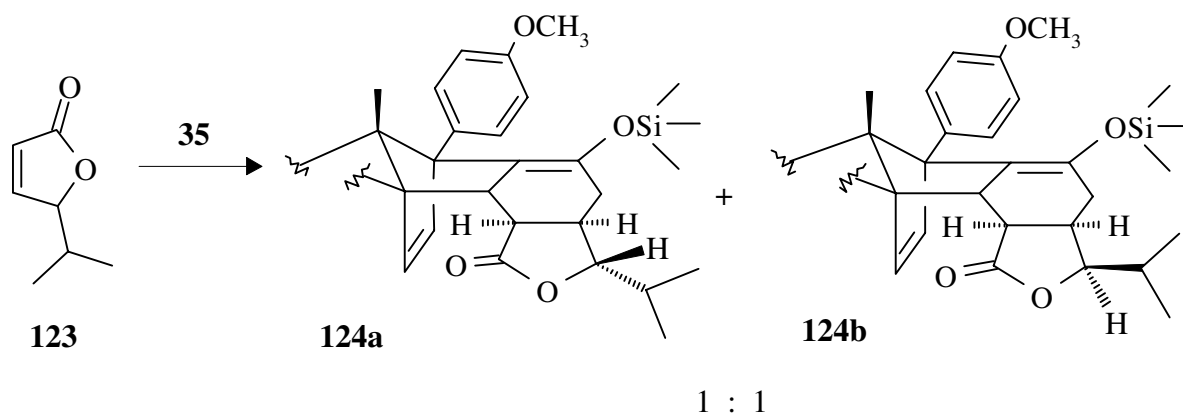


Tabelle 4

Nr.	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]
1	10 d, 6.5 kbar	16
2	14 d, 6.5 kbar	17
3	14 d, 14 kbar	48

Die Produkte **124** stellten sich wieder als untrennbare Diastereomergemische heraus.

7.3 4-substituierte Cyclohexenone

In 4-Position substituierte Cyclohexenone **125-127** wurden bereits von M. Hansen in ihrem Additionsverhalten an das Hydrindandien **17b** untersucht.⁵⁰ Es zeigte sich, daß nur die Anwendung von Hochdruck neben der Anwesenheit von Lewissäuren zu verwertbaren Produkten führte. Im Falle der Cyclohexenone mit unverzweigten Alkylresten fand eine kinetische Resolution in guten Ausbeuten statt. Die in 4-Position akzeptorsubstituierten Cyclohexenone **131/132** waren ebenfalls nur unter Lewissäurekatalyse zu addieren, zeigten dann aber auch eine Resolution.

Es sollte nun überprüft werden, ob das elektronenreichere Siloxydien **35** die Addition mit höherer Geschwindigkeit und eventuell gleicher Selektivität durchführen konnte. Das 4-Methyl-cyclohexenon wurde bereits von E. Merten untersucht.³³ Er erhielt nach Lewissäurekatalyse und einer Reaktionszeit von 14 Tagen bei 6.5 kbar ein Diastereomergemisch als Produkt. Dieser Versuch gab bereits ein Hinweis darauf, daß auch mit dem Siloxydien **35** keine höheren Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten waren.

Da noch das 4-Ethyl **125**, 4-Pentyl **126**- und 4-tert-Butyl-cyclohexenon **127** zu Verfügung standen⁵⁹, wurden sie mit dem Siloxydien **35** umgesetzt, um Aussagen über die Selektivität bei

unterschiedlichem Substitutionsgrad zu machen. Es zeigte sich in allen Fällen eine schlechte Additionsbereitschaft bei 6.5 kbar. Die Anwendung von 14 kbar lieferte jedoch zufriedenstellende Ausbeuten. Sogar das 4-tert-Butylcyclohexenon **127**, welches in der Hydrindanreihe kein Produkt lieferte, konnte addiert werden, jedoch stellten sich alle Produkte als Diastereomergemische **128-130** im Verhältnis 1:1 heraus, was weitere Untersuchungen nutzlos machte (Schema 44).

Schema 44

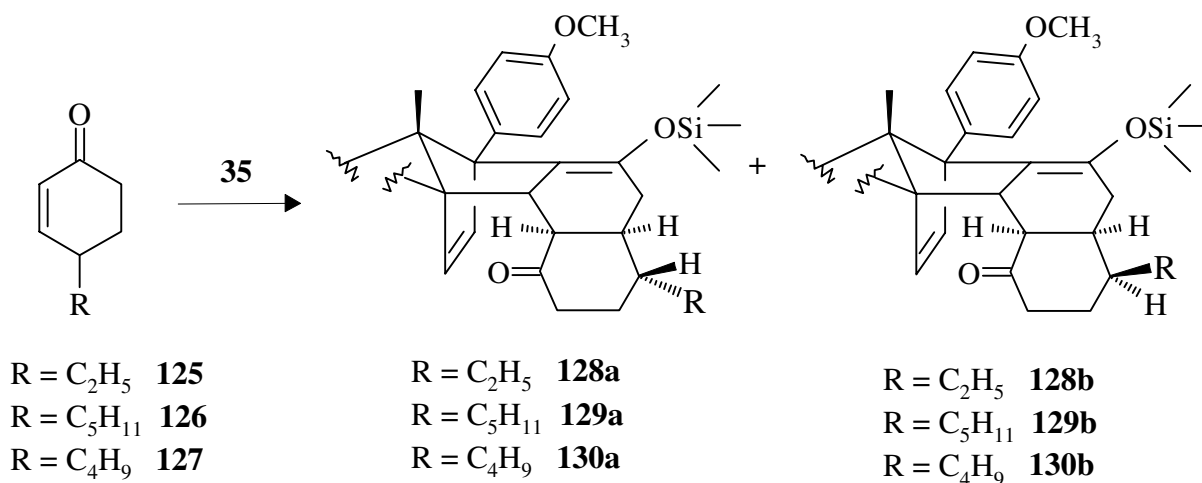
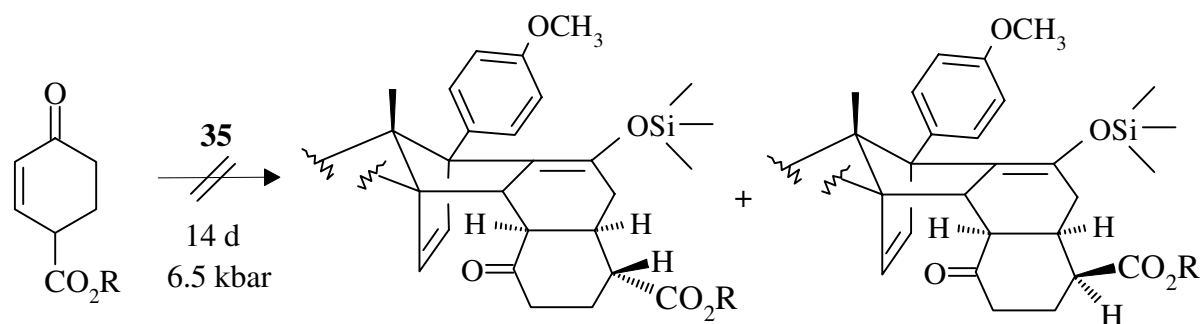


Tabelle 5

Nr.	Reaktionsbedingungen	$R = C_2H_5$ Ausbeute [%]	$R = C_5H_{11}$ Ausbeute [%]	$R = C_4H_9$ Ausbeute [%]
1	14 d, 6.5 kbar	10	0	8
2	42 d, 6.5 kbar	21	31	23
3	14 d, 14 kbar	46	74	37

Die 4-akzeptorsubstituierten Dienophile **131/132** konnten unter Anwendung von Hochdruck nicht mit dem Siloxydien **35** umgesetzt werden (Schema 45). Auf eine Lewisäurekatalyse wurde im Hinblick auf die Instabilität des Diens verzichtet.

Schema 45

R = CH₃ **131**R = C₄H₉ **132**R = CH₃ **133a**R = C₄H₉ **134a**R = CH₃ **133b**R = C₄H₉ **134b**

7.4 Ergebnisse der kinetischen Resolution

Aus den beschriebenen Versuchen läßt sich die Aussage ableiten, daß das konformativ flexible Siloxydien **35** nicht zur kinetischen Resolution genutzt werden kann. Lediglich der Ketoester **39** war, bedingt durch seine starre Konformation, zu einer Racemattrennung in der Lage. Bei anderen Cyclopentenonen, Cyclohexenonen oder Butenoliden ergaben sich Adduktgemische, häufig sogar im Verhältnis 1:1, so daß sich kein präparativer Nutzen aus diesen Reaktionen ergibt. Will man Dienophile in einer kinetischen Resolution trennen, so muß das chirale Cyclopentadien **17b** eingesetzt werden.

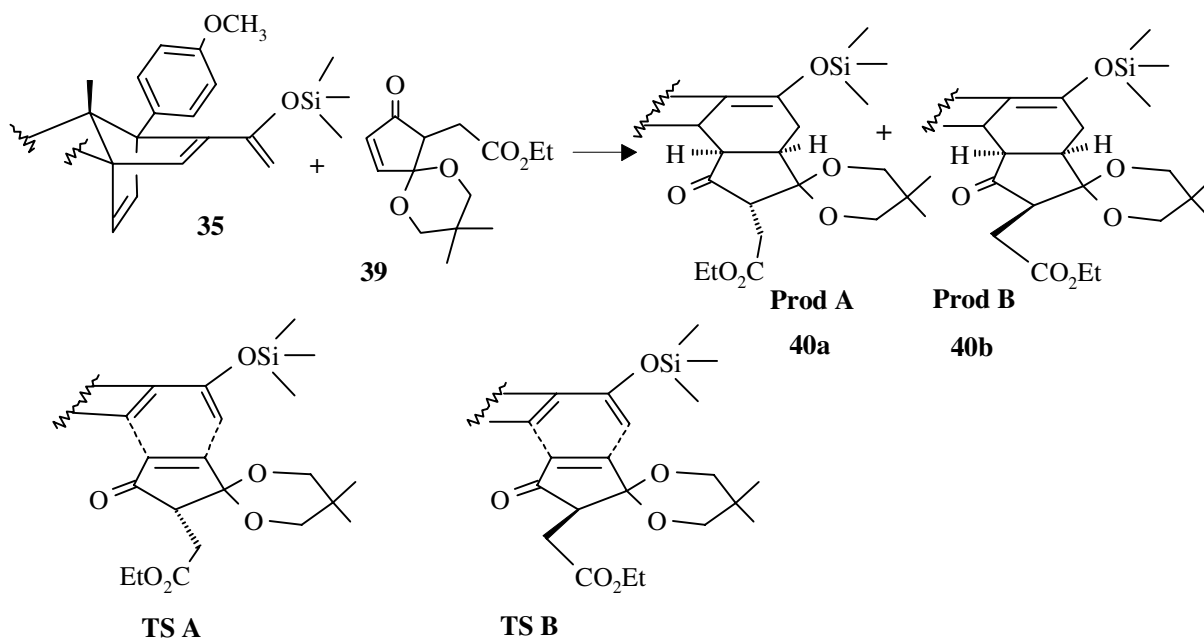
7.5 Modellrechnungen

Die überraschenden Selektivitäten der beschriebenen Versuche sollten mit Hilfe von Modellrechnungen belegt werden. In einer Kooperation mit dem Computer-Chemie-Centrum-Erlangen konnten die unterschiedlichen Übergangszustandsenergien und auch die Bildungsenergien der Produkte berechnet werden und zum Vergleich mit den experimentellen Daten genutzt werden.

Begonnen wurde mit der Berechnung der erfolgreichen Systeme, also der Addition des Spirolactons **31** und des Ketoesters **39**. Zunächst wurden die energieärmsten Konformationen der Edukte und der beiden möglichen Produkte bestimmt. Nach Standardverfahrenⁱ, in denen keine Lösungsmiteleinflüsse einbezogen sind, wurden dann die Übergangszustände TS A und TS B bestimmt und optimiert.

Für die Reaktion mit dem Ketoester **39** (Schema 46) ergaben sich die in der Tabelle aufgeführten Zustandsenergien (Dien, Dienophil), Bildungsenergien (Produkt A, Produkt B) und Übergangszustandsenergien (TS A, TS B). Die gefundenen Übergangszustände sind in Abbildung 14 dargestellt.

Schema 46



ⁱ semiempirische Hamiltonien AM 1 Methode

Programm: Vamp (Oxford Molecular)

Abbildung 14

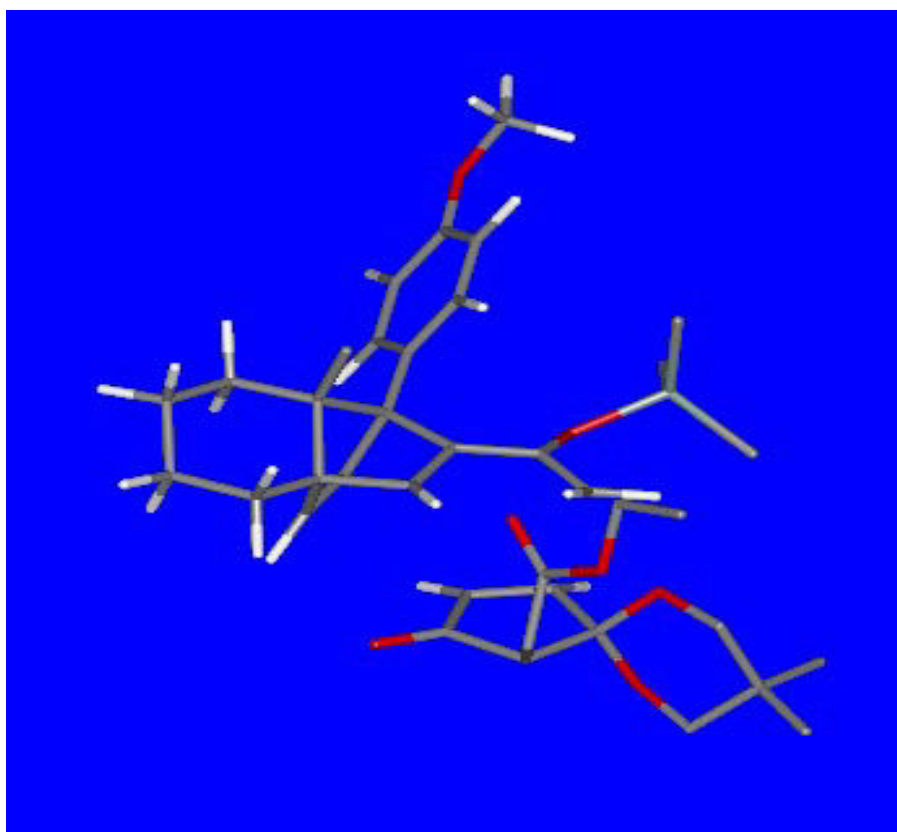
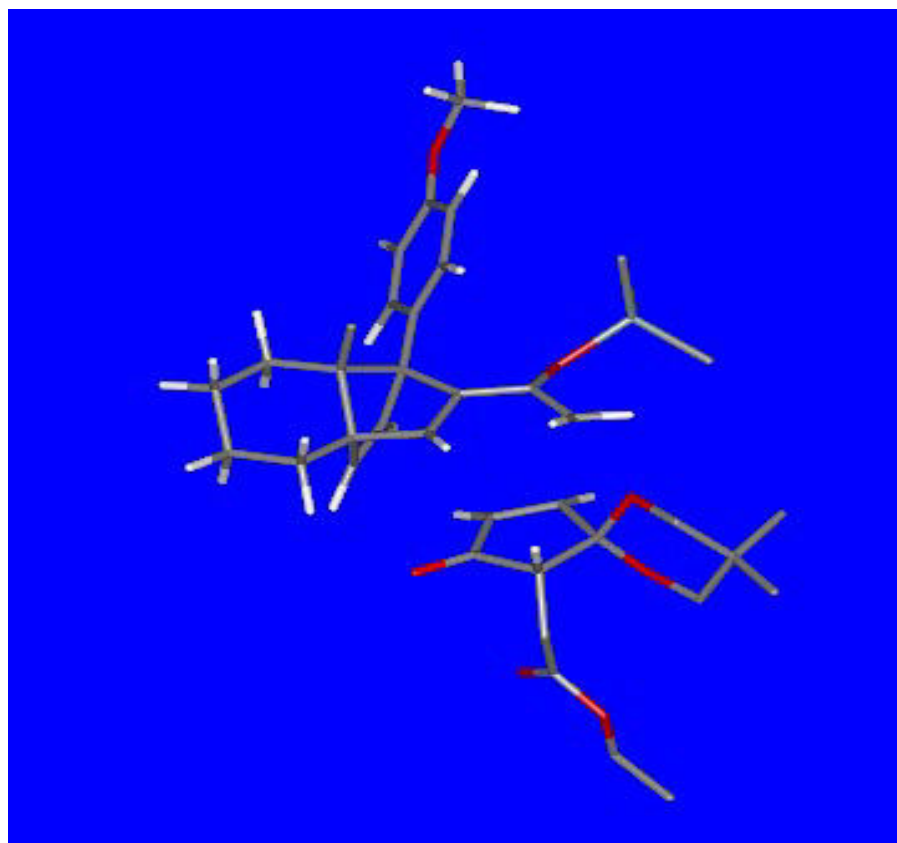


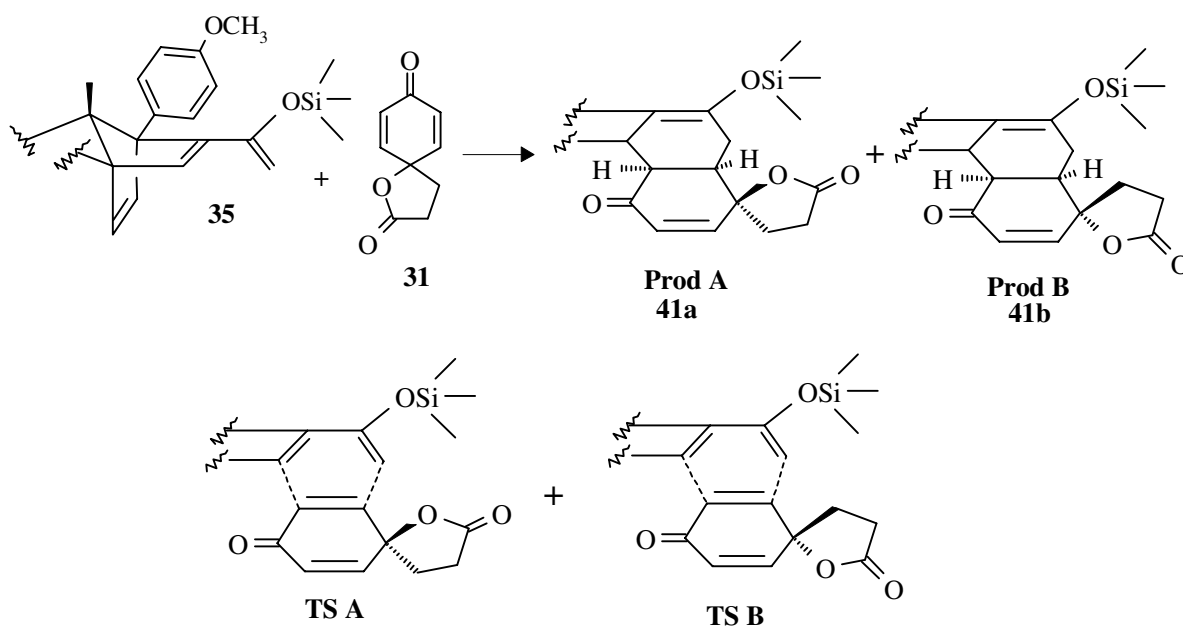
Tabelle 6

Dien [kcal/mol]	Dienophil [kcal/mol]	Edukte [kcal/mol]	Prod.A [kcal/mol]	Prod.B [kcal/mol]	TS A [kcal/mol]	TS B [kcal/mol]	Δ TS [kcal/mol]
-26.19	-194.28	-220.47	-276.54	-276.13	-197.98	-194.95	3.04

Aus den Rechenmethoden ergibt sich für diese Werte ein Fehler von ungefähr 5 kcal/mol. Das bedeutet, daß hier nicht mit Absolutwerten argumentiert werden darf, sondern nur mit Vergleichen der Daten untereinander, bei denen sich die Fehler heraus mitteln.

Aus diesen Zahlen ist abzulesen, daß sich die Aktivierungsenergie zur Bildung der Produkte A und B um 3 kcal/mol unterscheidet. Dies bedeutet, daß eine Annäherung des R-(+)-Ketoesters **39** um etwa 3 kcal/mol günstiger liegt, als die entsprechende Annäherung seines Antipoden. Man erhält hier also schon einen Hinweis auf eine Selektivität, die alleinige Bildung des Produktes A, die im Experimente beobachtet wurde, läßt sich mit Hilfe dieser Daten jedoch nicht erklären. Man sollte dann Unterschiede von 8-10 kcal/mol in den Übergangszustandsenergien erhalten.

Diese erhält man erfreulicherweise aus den Rechnungen zum Spirolactonaddukt **41** (Schema 47).

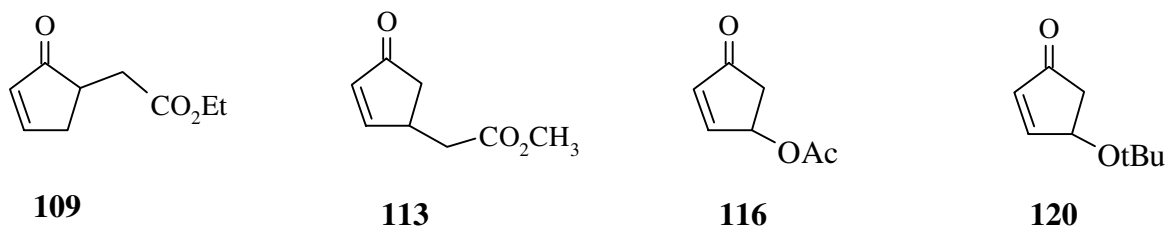
Schema 47**Tabelle 7**

Dien [kcal/mol]	Dienophil [kcal/mol]	Edukte [kcal/mol]	Prod. A [kcal/mol]	Prod. B [kcal/mol]	TS A [kcal/mol]	TS B [kcal/mol]	Δ TS [kcal/mol]
-26.19	-74.62	-100.81	-149.01	-147.19	-75.17	-67.98	7.19

In diesem Fall weisen die Aktivierungsenergien einen Unterschied von 7 kcal/mol auf. Man sieht, daß die Annäherung des Dienophils mit dem Sauerstoff in der räumlichen Nähe zu den terminalen Wasserstoffatomen des Diensystems deutlich energieärmer ist, als die Annäherung mit der CH₂-Gruppe in dieser Position. In diesem Beispiel kann man von einer guten Übereinstimmung der Rechnungen mit dem Experiment sprechen. Es ist aber zu betonen, daß aus diesen Daten keine genauen Versuchsvorhersagen zu treffen sind, sondern daß sie nur als Unterstützung in der Argumentation herangezogen werden sollten. Für den experimentell arbeitenden Chemiker können sich Tendenzen der Selektivitäten, mit denen er bei der Reaktion zu rechnen hat, ergeben.

Im Folgenden sollten die Dienophile, die nicht unter einer kinetischen Resolution an das Siloxydien **35** addiert werden konnten, in die Rechnungen eingesetzt werden. Man erwartete hier geringere Unterschiede in den Übergangszustandsenergien. Vier unterschiedlich substituierte Cyclopentenone wurden als Dienophile ausgewählt (Abbildung 15).

Abbildung 15



Zur Berechnung der Übergangszustandsenergien wurde ein etwas anderer Weg als in den ersten beiden Beispielen beschritten. Der Übergangszustand mit dem Ketoester **39** und dem Siloxydien **35** (s. Abbildung 14) wurde als Grundlage genommen und lediglich Variationen in den Seitenketten und neue Optimierungen der Konformationen mit Hilfe des Programms Vamp durchgeführt.

Die Berechnungen ergaben folgende Bildungs- und Übergangszustandsenergien:

Tabelle 8

Dienophil	TS A [kcal/mol]	TS B [kcal/mol]	Δ TS [kcal/mol]	Diastereomeren- verhältnisse
109	-115.3	-117.2	-1.9	1:1
113	-111.5	-108.9	2.6	2:1
116	-103.7	-101.5	2.2	2:1
120	-71.0	-70.6	0.4	1:1

Die Daten zeigen, daß zwar Unterschiede in den Übergangszustandsenergien vorhanden sind, diese aber weit von den Werten entfernt sind, aus denen eindeutige Selektivitäten abzuleiten sind. Es ergibt sich hier also eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, in dem in allen vier Fällen Diastereomergemische gebildet wurden. Die experimentell beobachteten

Diastereomerenverhältnisse lassen sich sogar sehr gut mit den berechneten Unterschieden in den Übergangszustandsenergien korrelieren.

Nach diesen interessanten Ergebnissen war man sehr an den Daten für die Addition des Hydrindandiens **17b** interessiert. Im Experiment wurde mit den beschriebenen Dienophilen selektiv nur ein Produkt gebildet, so daß man für die Übergangszustandsenergien größere Unterschiede erwarten sollte. Auch diese Daten wurden durch Kooperation mit dem Computer-Chemie-Centrum-Erlangen über die gleiche Rechenmethode erstellt.

Am Spirolactonaddukt **32** bestätigte sich die Annahme in beeindruckender Weise. Fand man beim Siloxydien **35** noch einen Unterschied von 7 kcal/mol in den Übergangszustandsenergien, so ergaben sich für dieses Dien **17b** 12 kcal/mol. Die beiden möglichen Übergangszustände der Reaktion sind in Abbildung 16 dargestellt.

Schema 48

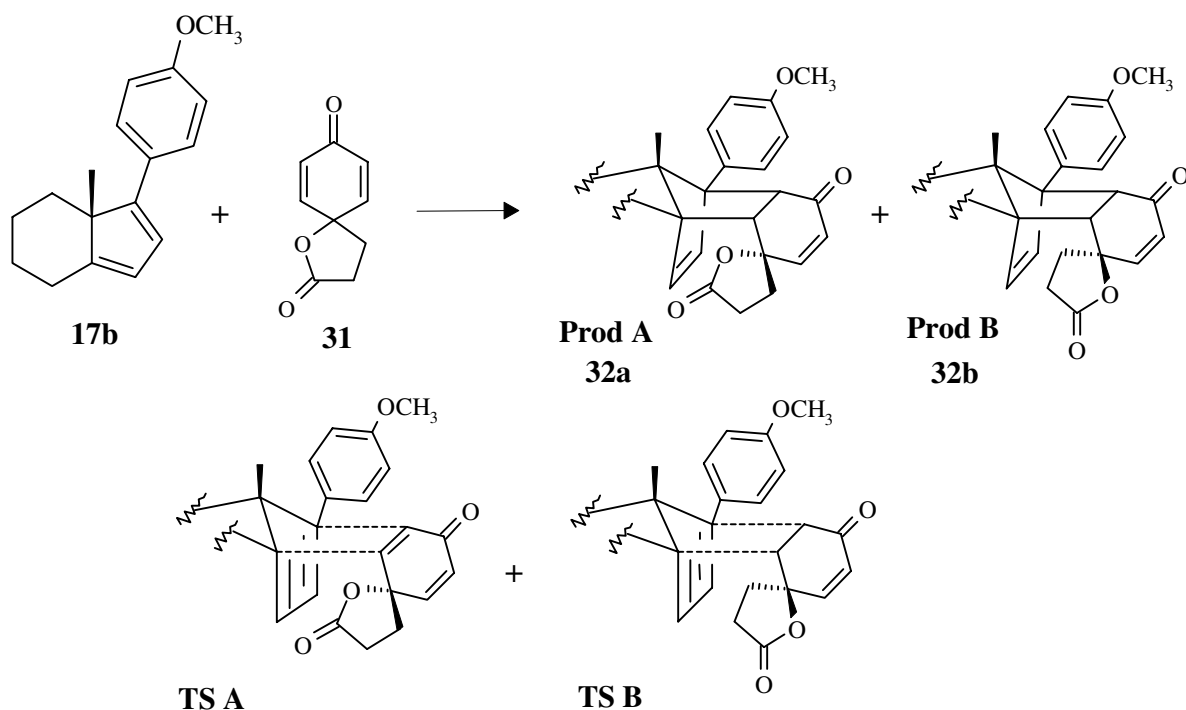


Abbildung 16

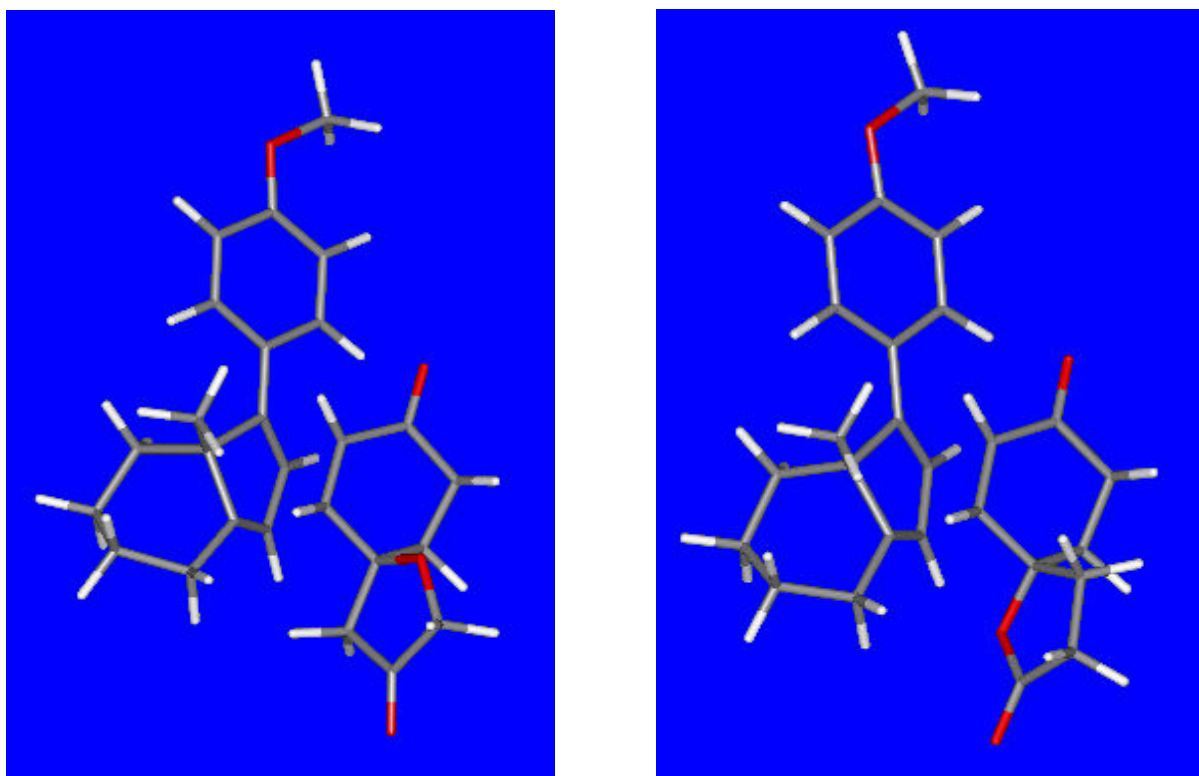


Tabelle 9

Dien [kcal/mol]	Dienophil [kcal/mol]	Edukte [kcal/mol]	Prod. A [kcal/mol]	Prod. B [kcal/mol]	TS A [kcal/mol]	TS B [kcal/mol]	Δ TS [kcal/mol]
5.91	-74.62	-68.71	-95.46	-85.10	-50.18	-38.12	12.06

Diese Daten geben den Vermutungen, die aufgrund der experimentellen Ergebnisse angestellt wurden, einen sicheren Rückhalt. Die Annäherung des Dienophils, mit dem Sauerstoffatom in den Adduktinnenraum gerichtet, erweist sich gegenüber der Annäherung mit der CH₂-Gruppe in den Innenraum gerichtet als wesentlich günstiger. Hier zeigt sich noch einmal der Unterschied in den Konformationen der Diene **17b** und **35**. Das starre chirale Cyclopentadien **17b** ist besser in der Lage, eine Reaktion zu lenken und diastereomerenreine Addukte zu bilden.

Abschließend sollten noch drei unterschiedlich substituierte Cyclopentenone, bei denen im Experiment eine saubere kinetische Resolution beobachtet wurde, in die Rechnungen eingesetzt werden (Schema 49)

Schema 49

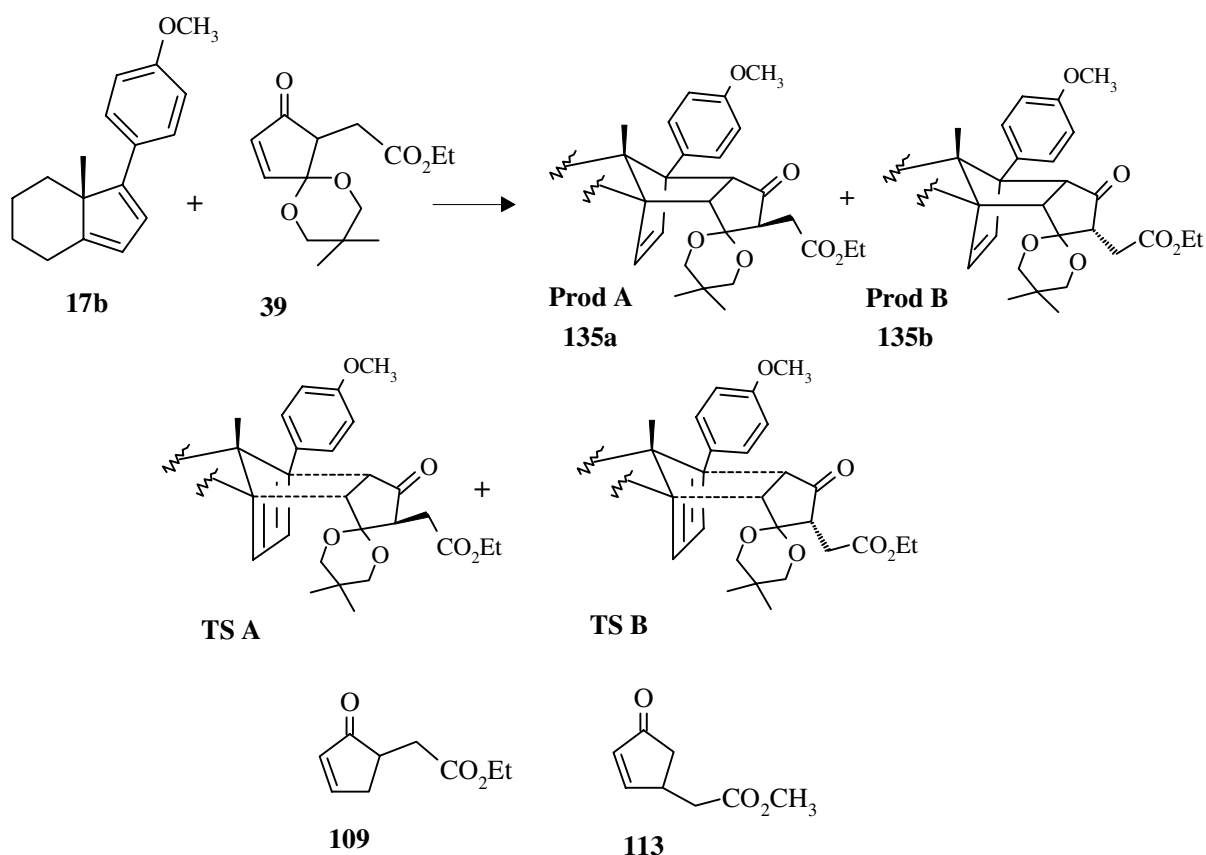


Tabelle 10

Dienophil	Prod. A [kcal/mol]	Prod. B [kcal/mol]	TS A [kcal/mol]	TS B [kcal/mol]	Δ TS [kcal/mol]
39	-191.99	-189.57	-141.67	-140.24	1.43
109	-111.13	-111.03	-61.54	-60.68	0.86
113	-111.45	-108.19	-61.39	-57.53	3.86

Die Daten zeigen erstaunlich geringe Unterschiede in den Übergangszustandsenergien, so daß keine eindeutigen Selektivitäten vorhergesagt werden können.

Nach diesem Ergebnis muß man nach eventuellen Fehlerquellen der Rechnungen suchen. Als ein großes Problem erwies sich im Laufe der Rechnungen die Beurteilung des gefundenen Übergangszustandes. Hat man das absolute Maximum oder nur ein lokales Maximum gefunden? Diese Frage läßt sich mit Hilfe einer Frequenzanalyse beantworten. Dazu werden die angeregten Schwingungen im Übergangszustand berechnet. Damit es zu einer Bindungsknüpfung der Reaktionspartner kommen kann, müssen ihre Schwingungen aufeinander zu gerichtet sein. Ist dies nicht der Fall, so kann man davon ausgehen, daß nicht der richtige Übergangszustand gefunden wurde. Die hier vorgestellten Daten sind alle mit einer Frequenzanalyse überprüft worden, so daß ihre Richtigkeit anzunehmen ist. Man muß also an dieser Stelle die Vorgehensweise einer semiempirischen Rechnung kritisieren. Es wurden

Vereinfachungen in den Berechnungen durch Einführung von Parametersätzen vorgenommen, die zu fehlerhaften Ergebnissen führen können. Dies zeigt einem noch einmal, daß man aus diesen Werten keine Versuchsvorhersagen ableiten darf. Es ist an dieser Stelle zu betonen, daß in die Rechnungen keine Lösungsmiteleinflüsse einbezogen wurden, was natürlich nicht das Experiment wiedergibt.

Zusammenfassend ist aber zu sagen, daß ein interessanter Hintergrund zu den Experimenten geliefert wurde und man eine Argumentationsgrundlage erhielt. Bis auf die letzten diskutierten Werte, ist auch eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment festgestellt worden.

8 Cycloadditionssequenzen

Im folgenden Kapitel sollte der Frage nach chiraler Lenkung über neu eingeführte Strukturelemente zur Durchführung von Diels-Alder-Sequenzen nachgegangen werden. Ziel war der Aufbau von Polycyclen, die nach einer Abspaltung vom Dien enantiomerenrein erhalten werden sollten. Es stellte sich jedoch die Frage, ob ein am Dien heranwachsendes Molekül die Fähigkeit besaß, nur durch seine räumliche Anordnung Reaktionen zu lenken, so daß diese diastereoselektiv ablaufen. Der chirale Dienrest sollte in solchen Molekülen durch die ständig zunehmende Entfernung zum Reaktionszentrum immer weniger Einfluß auf die Selektivität der Diels-Alder-Reaktion haben.

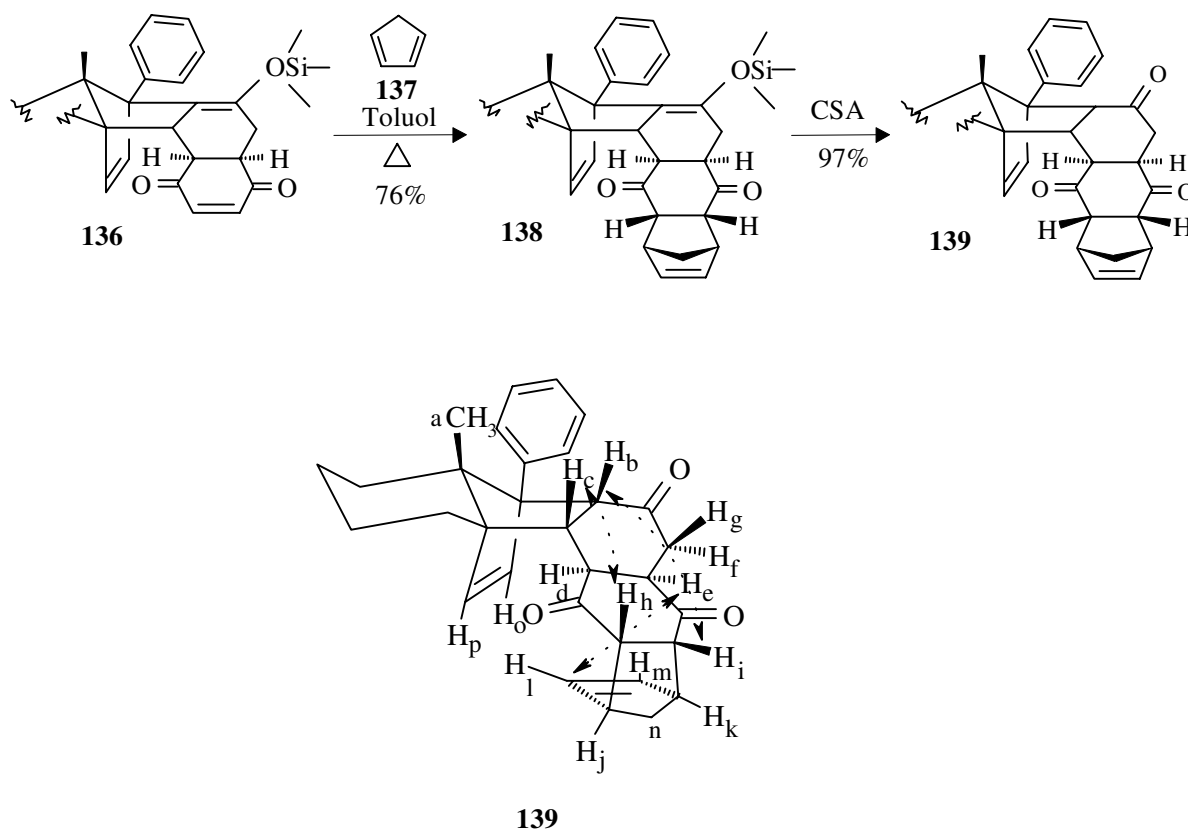
Als besonders geeignet für solche Untersuchungen schienen das schon bekannte Benzochinon-**136** sowie Monoketaladdukt **49** und das in Kapitel 7.2 vorgestellte Cyclopentenonaddukt **122**. Dieses war leicht durch basenkatalysierte Eliminierung aus dem Acetoxycyclopentenon- **119** oder dem tert-Butoxycyclopentenonaddukt **121** zugänglich. Da sich das Additionsverhalten der drei Addukte stark unterschied, soll in getrennten Kapiteln einzeln auf sie eingegangen werden.

8.1 Das Benzochinonaddukt

Das leicht zugängliche Benzochinonaddukt **136** sollte sich durch seine elektronenarme Doppelbindung gut als Reaktionspartner für elektronenreiche Dienophile eignen.

Hierzu wurde es in einem ersten Versuch mit dem reaktiven Cyclopentadien **137** umgesetzt. Nach nur 48 Stunden in siedendem Toluol, was schon die hohe Reaktionsbereitschaft des Adduktes zeigt, konnte zu 76% ein laut ¹H-NMR-Spektroskopie einheitliches Addukt **138** isoliert werden (Schema 50). Aufschlüsse über die exo-oder endo-Selektivität konnten zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht erhalten werden. Deshalb wurde der Silylenolether mit Camphersulfonsäure-Monohydrat umgesetzt und das resultierende Keton **139** in einem NOE-Experiment näher untersucht.

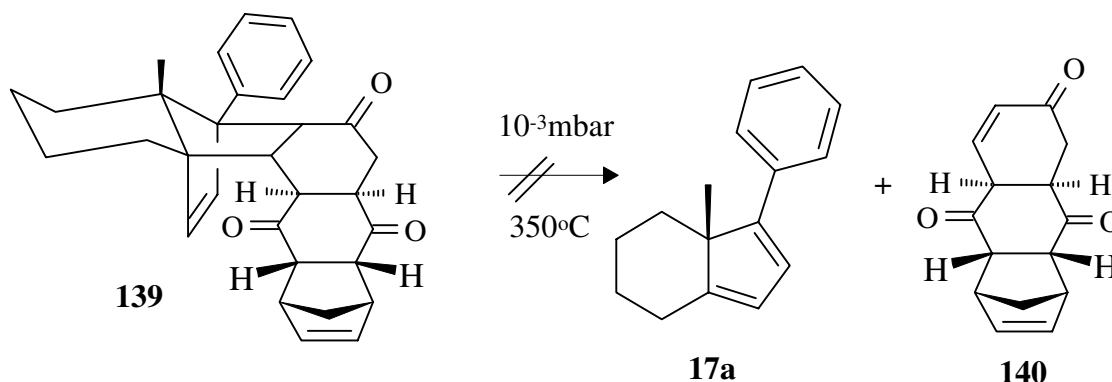
Schema 50



Das NOE-Experiment zeigte die räumliche Nähe der Protonen c, h und i und der Protonen e und l, was eine α -endo-Selektivität der zweiten Diels-Alder-Reaktion eindeutig beweist. Schon dieses erste Experiment lieferte im Hinblick auf den gezielten Aufbau von Polycyclen ein vielversprechendes Ergebnis.

Als nächstes mußte der Frage der Retro-Diels-Alder-Reaktion dieses Adduktes nachgegangen werden, denn ein Gelingen dieser Reaktion war für das ganze Konzept unerlässlich. Das Cyclopentadienaddukt **139** wurde hierzu in einer Pyrolyseapparatur verdampft und durch ein auf 350°C geheiztes Pyrolyserohr geleitet. Am Kühlfinger der Apparatur schieden sich neben dem Dien **17a** zwei Produkte ab, die sich jedoch nicht als das gewünschte Cyclohexenonsystem **140** herausstellten (Schema 51). Es waren Aromatisierungsprodukte, die nicht weiter untersucht wurden.

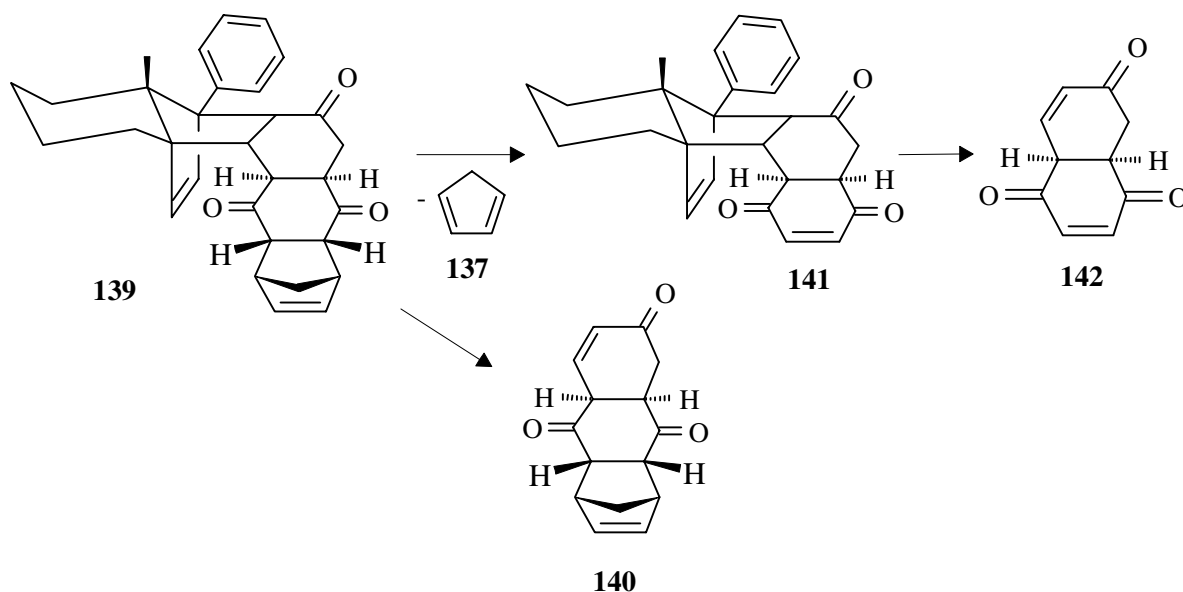
Schema 51



Hier zeigt sich, wie problematisch die Anwendung der herkömmlichen Pyrolyse-Technik auf Polycylen der beschriebenen Art ist. Besonders die hohen erforderlichen Temperaturen können zu der Spaltung an verschiedenen Stellen im Molekül führen und somit nicht das gewünschte Dienophil generieren. Die Entwicklung milderer Reaktionstechniken war für dieses Konzept dringend erforderlich. In Kapitel 9 sollen einige erarbeitete Varianten vorgestellt werden.

Auch an dieser Stelle war eine nähere Untersuchung der Retro-Diels-Alder-Reaktion von großem Interesse. Für das Scheitern der beschriebenen Reaktion kamen zwei Gründe in Frage. Zum einen konnte eine hohe Tendenz bestehen, das Cyclopentadien aus dem Molekül abzuspalten, was wieder zu dem Benzochinonaddukt **141** führen würde, welches in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion leicht zu Aromatisierungsprodukten führen könnte. Zum anderen konnte aber auch die Ausbildung des hochenergiefähigen Triketons **140** zu der Bildung von Aromatisierungsprodukten führen (Schema 52).

Schema 52



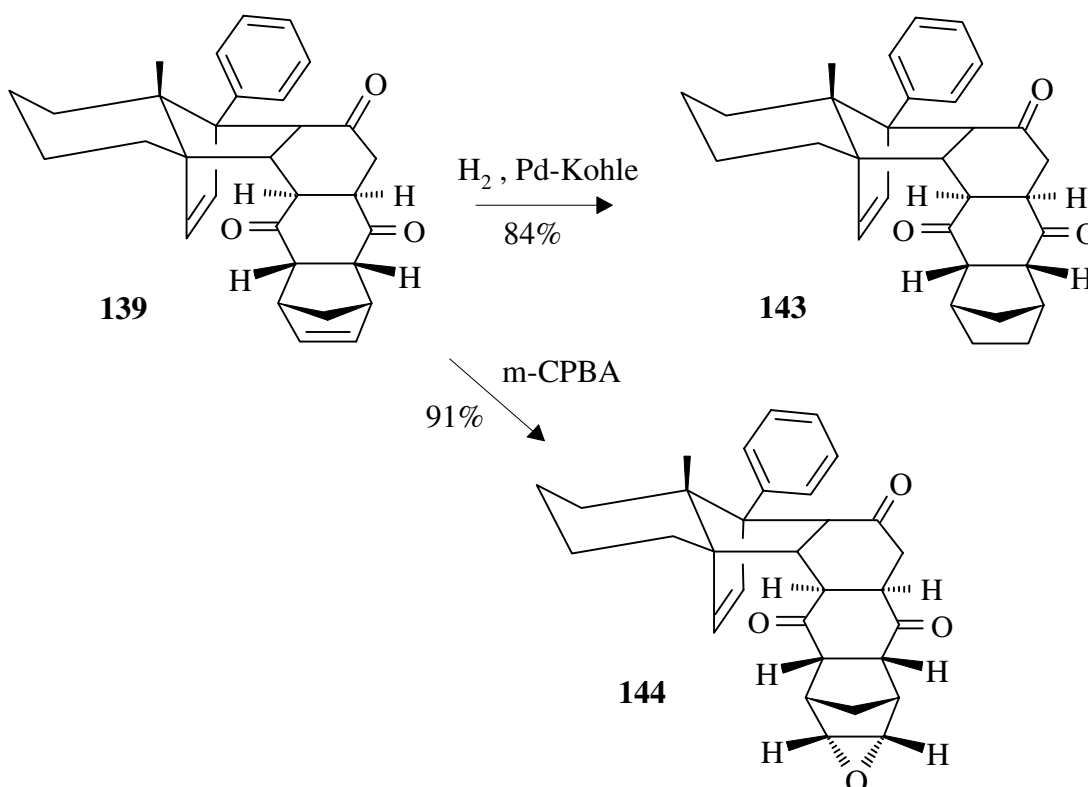
Es wurden systematisch beide Vermutungen überprüft.

8.1.1 Funktionalisierungen der Cyclopentadiendoppelbindung

Da die Möglichkeit zur Abspaltung des Cyclopentadiens durch eine Funktionalisierung der verbleibenden Doppelbindung verhindert werden sollte, wurden verschiedene Derivate des Cyclopentadienaddukts **139** hergestellt und in Retro-Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt. Zur Funktionalisierung boten sich neben der einfachen Hydrierung die Epoxidierung, die Dihydroxylierung und eine 1,3-dipolare Cycloaddition an.

Die Hydrierung wurde mit Palladium auf Kohle als Katalysator durchgeführt und gelang zu 84%. Man mußte sich jedoch im Klaren darüber sein, daß diese Reaktion eine Zerstörung von Funktionalität bedeutete. Aus diesem Grunde wurde als nächstes die Epoxidierung untersucht, die gerade mit der Möglichkeit zur selektiven Öffnung des Epoxids weitere Optionen der Funktionalisierung offen hält. Die Reaktion konnte mit *m*-CPBA erfolgreich durchgeführt werden (Schema 53). Die Struktur des Cyclopentadienadduktes **139** erlaubte nur den Angriff des Reagenzes von der Unterseite des Moleküls, so daß selektiv das α -Epoxid **144** gebildet wurde.

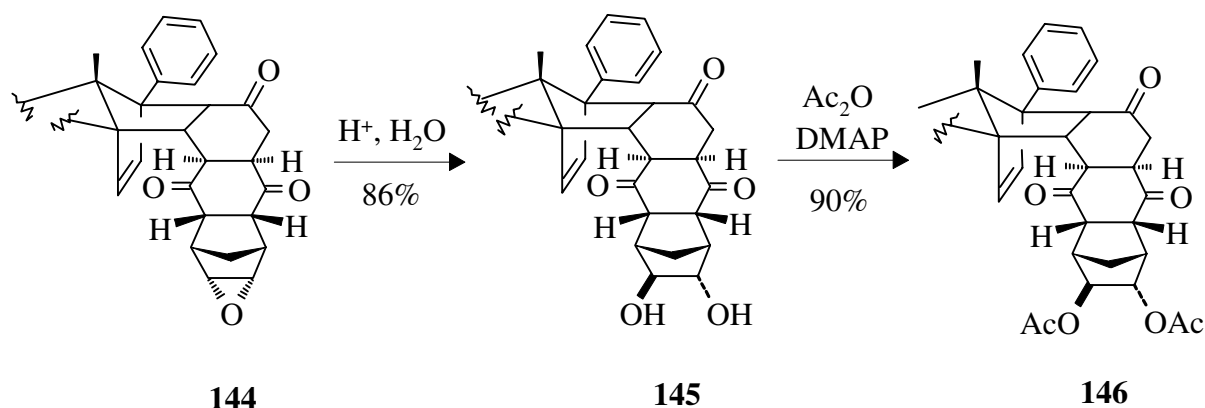
Schema 53



Die anschließende Dihydroxylierung der Doppelbindung, die mit Ruthenium(VIII)-oxid und Natriumperodat nach der Variante von Shing⁶⁰ durchgeführt werden sollte, erwies sich als problematisch. Es konnte nicht das gewünschte Produkt erhalten werden, was vielleicht durch den zu großen Raumanspruch des Reagenzes erklärt werden könnte. Die Tatsache, daß man das Edukt zurückgewinnen konnte, spricht dafür, daß das Reagenz nicht an das Reaktionszentrum, welches durch die Form des Moleküls gut abgeschirmt ist, gelangen

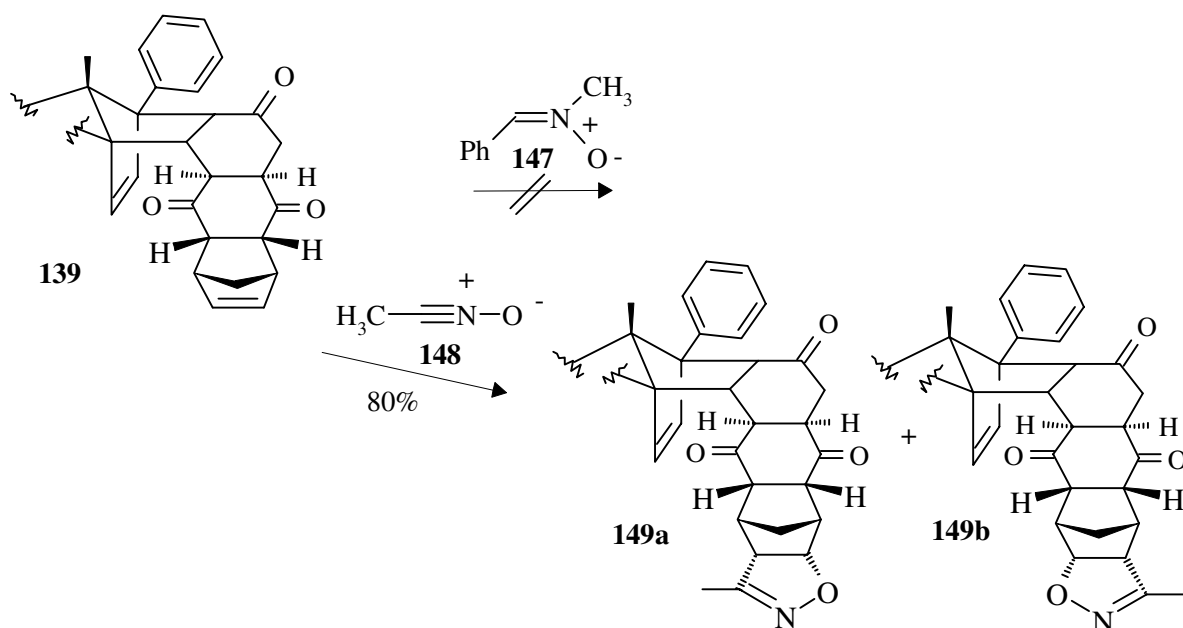
konnte. Da die Stereochemie des Diols für die Untersuchung der Retro-Reaktion nicht ausschlaggebend ist, wurde ein anderer Weg zur Synthese gewählt. Durch eine Säurebehandlung in wäßrigem Aceton⁶¹ war das Diol **145** aus dem Epoxid **144** zugänglich (Schema 54). Im ¹H-NMR-Spektrum zeigte sich, daß ein einheitliches Produkt gewonnen wurde. Es ist anzunehmen, daß das Epoxid **144** an der leichter zugänglichen Position der Doppelbindung nucleophil geöffnet wurde. Dies konnte aber noch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Auf jeden Fall sollte sich ein *trans*-Diol ergeben. Das Diacetat **146** konnte durch Umsatz des Diols **145** mit Acetanhydrid und DMAP zu 90% Ausbeute erhalten werden.

Schema 54



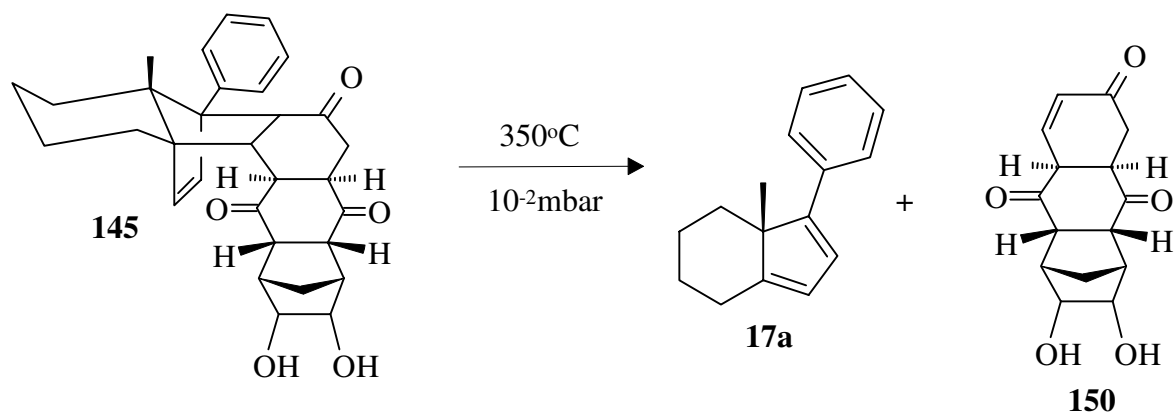
Die Möglichkeit einer 1,3-dipolaren-Cycloaddition⁶² sollte ebenfalls untersucht werden. Da Reaktionen von Nitronen mit p-Benzochinonen intensiv studiert sind⁶³, wurde zunächst aus N-Methylhydroxylamin-hydrochlorid und Benzaldehyd das N-Methylphenylnitron **147**⁶⁴ hergestellt und im nächsten Schritt mit dem Cyclopentadienaddukt **139** umgesetzt (Schema 55). Auch nach 5 Tagen Rückfluß in Toluol konnte kein Produkt isoliert werden, was sich auch nicht durch einen Überschuß an Nitron änderte. Es wurde vermutet, daß die Größe und die geringe Reaktivität des Reagenzes für das Scheitern der Reaktion verantwortlich war. Aus diesem Grunde wurde aus Phenylisocyanat und Nitroethan unter Anwesenheit von Triethylamin *in situ* das reaktivere Nitriloxid **148** hergestellt, welches sich sofort mit dem Cyclopentadienaddukt **139** umsetzte. Zu 80% konnte das erwartete Produkt erhalten werden. Es stellte sich jedoch als ein 1:1 Gemisch von Regioisomeren heraus, was aber durch die elektronisch einheitlich Situation der Doppelbindung zu erwarten war.

Schema 55



Mit den beschriebenen Addukten wurden im folgenden die Retro-Diels-Alder-Reaktionen untersucht. Die Addukte wurden alle identischen Reaktionsbedingungen unterworfen. Bei dem Diol **145** ergab sich tatsächlich das gewünschte Spaltprodukt (Schema 56), was die These der leichten Rückreaktion des Cyclopentadiens unterstützte.

Schema 56



Bei dem Epoxidaddukt **144** wurde das Scheitern der Retro-Diels-Alder-Reaktion auf die thermische Instabilität des Epoxids zurückgeführt, die schon in anderen Arbeiten⁶⁵ beobachtet wurde. Ein Versuch, das Addukt **144** schonender zu spalten, indem es in hochsiedendem Diphenylether erhitzt wurde, mißlang ebenfalls. Das Molekül erwies sich unter diesen Bedingungen als stabil.

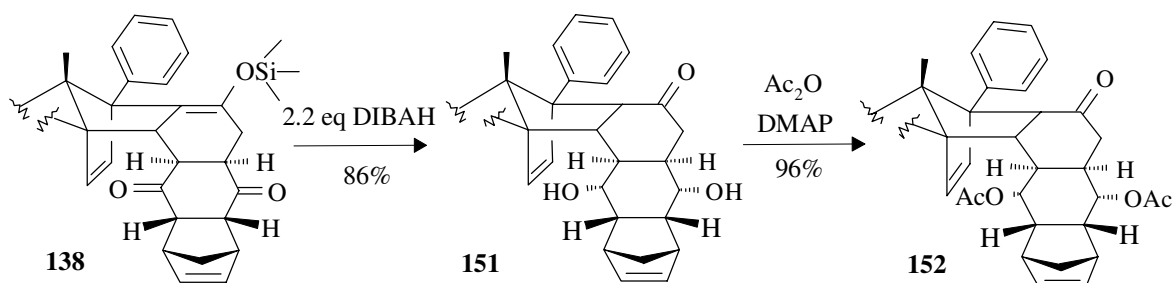
Auch beim Cycloaddukt **149** mußte die thermische Instabilität der schwachen N-O-Bindung in der Isocyanatstruktur der Grund für das Scheitern der Reaktion sein.

Diese Untersuchungen konnten als Erfolg gewertet werden, zeigten sie doch, daß Retro-Diels-Alder-Produkte vom beschriebenen Addukt, durch Verhindern der Rückreaktionen vorher durchgeführter Diels-Alder-Sequenzen, zugänglich waren.

8.1.2 Untersuchungen zur Reduktion des Cyclopentadienadduktes

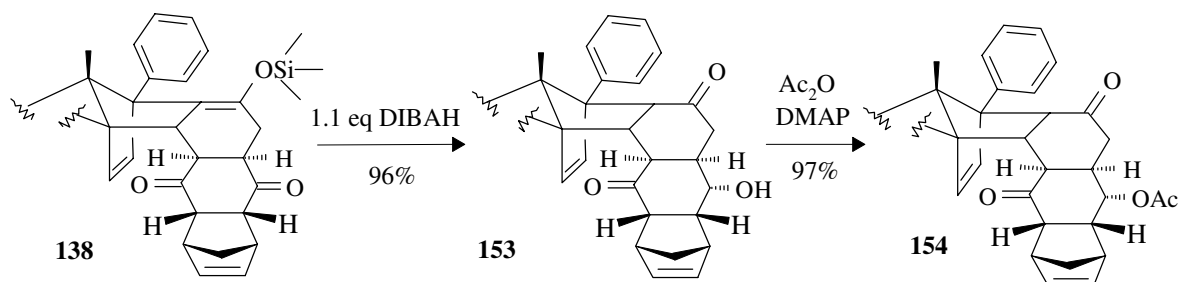
Um der zweiten Vermutung zum Scheitern der Retro-Reaktion nachzugehen, wurden Studien zur Reduktion des Cyclopentadienadduktes **139** durchgeführt. Da die Ausbildung von Allylkoholen im Vergleich zur Bildung von ungesättigten Ketonen eine höhere Aktivierungsenergie der Retro-Reaktion erfordert, sollten nur die Benzochinon-Carbonylfunktionen reduziert werden. Um dies sicher zu stellen, wurde der Silylenolether **138** in die folgenden Reaktionen eingesetzt, was auch zu einer leichteren Differenzierbarkeit der Ketone führen würde. In einem ersten Versuch wurde das Edukt mit NaBH_4 in THF umgesetzt. Es wurde jedoch nur eine Zersetzung des Edukts beobachtet. Im nächsten Versuch wurde das schonendere Reduktionsmittel DIBAH^{66} eingesetzt und es erfolgte eine Reduktion. Zum gewünschten Diol **151** konnte in einer Ausbeute von 86% gelangt werden (Schema 57). Die Abschirmung des Moleküls von der Unterseite, bedingt durch die Cyclopentadiendoppelbindung, erlaubte nur einen β -Angriff des Reduktionsmittels, so daß die Stereochemie der neugebildeten Chiralitätszentren eindeutig war. Eine anschließende Acetylierung gelang mit Acetanhydrid und DMAP zu 96%.

Schema 57



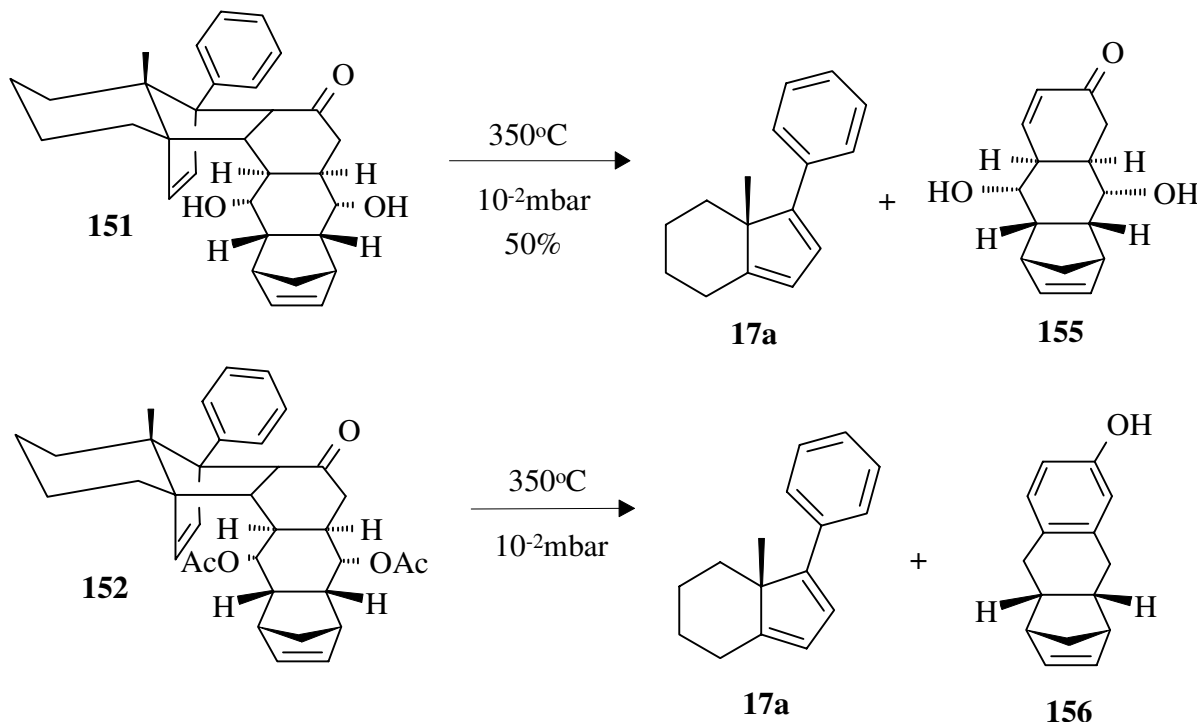
Im Reaktionsverlauf der Reduktion konnte die Bildung eines Zwischenproduktes beobachtet werden, was auf eine unterschiedliche Geschwindigkeit der beiden Carbonylgruppen bei ihrer Umsetzung schließen ließ. Um dies nachzuweisen, wurde der Silylenolether **138** mit nur einem Äquivalent Reduktionsmittel umgesetzt und tatsächlich konnte ein einheitliches Addukt **153** erhalten werden (Schema 58). Durch Umsatz mit DMAP und Acetanhydrid konnte es in das entsprechende Acetat **154** überführt werden. Dieses Addukt eignete sich, um die Selektivität der Reduktion nachzuweisen. H-H-COSY-Aufnahmen bewiesen, daß die vom Dienrest abgewandte Carbonylgruppe zuerst angegriffen wurde, was für eine Abschirmung der anderen Carbonylgruppe spricht.

Schema 58



Mit dem Diol **151** und dem Diacetat **152** hatte man nun zwei Verbindungen in der Hand, mit denen die Retro-Diels-Alder-Reaktion untersucht werden konnte. Die monoreduzierten Verbindungen sollten nicht in eine Rückspaltung eingesetzt werden, da Enolisierungen der entstehenden Dienophile befürchtet wurden, die zu einer Zerstörung der Struktur führen könnten. Das Diol **151** und das Diacetat **152** wurden identischen Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Tatsächlich konnte das Cyclohexenondiol **155** isoliert werden (Schema 59). Bei dem anderen Addukt **152** schienen die Acetatreste als gute Fluchtgruppen den Molekülverband verlassen zu haben, da sie in dem isolierten Produkt, dem Phenolderivat **156**, nicht mehr nachgewiesen werden konnten.

Schema 59



Auch diese Ergebnisse erwiesen sich als großer Erfolg der Untersuchungen, da kleine Veränderungen der Struktur eine weitere Möglichkeit zur Durchführung von Retro-Diels-Alder-Reaktionen eröffneten. Zudem zeigt sich erneut, daß freie OH-Gruppen für den Retro-Prozeß durchaus akzeptabel sind.

8.1.3 Weitere Diels-Alder-Reaktionen des Benzochinonadduktes

Zur Beurteilung der Reaktivität des Benzochinonadduktes **136** und zur Untersuchung der Selektivität anderer Cycloadditionen, wurde das Benzochinonaddukt **136** mit weiteren Dienen umgesetzt.

Als erstes bot sich das Dien Furan **157** an. Es ist zwar als schlechtes Dien in Cycloadditionen bekannt, jedoch bietet es in einem Addukt, im Gegensatz zum Cyclopentadienaddukt **138**, die Option zur Öffnung der Sauerstoffbrücke⁶⁷ und damit neue Funktionalität. Nach 7 Tagen Rückfluß in Toluol oder 3 Wochen bei 6.5 kbar konnte kein Produkt isoliert werden, was die geringe Reaktionsbereitschaft des Furans **157** demonstriert (Tabelle 11, Nr. 1, Nr. 2). Aus dem Hochdruckansatz von 14 kbar konnte neben polymerisiertem Furan nur das Benzochinonaddukt **136** zurück gewonnen werden (Tabelle 11, Nr. 3). Da in einem Artikel zur Totalsynthese von Palasonin⁶⁸ aus Furan **157** und Citraconsäureanhydrid **71**, die Vorteile der Anwendung von Lewissäuren gegenüber der reinen Hochdruckchemie beschrieben wurden, sollte auch in unserem Fall die Lewissäurekatalyse getestet werden. In dem beschriebenen Artikel wurde LiClO₄ als Lewissäure eingesetzt. Da mit dieser Reaktion ein gewisses Sicherheitsrisiko verbunden ist, sollte in diesem Fall Lithium Trifluormethansulfonimid⁶⁹ eingesetzt werden. Diese Lewissäure zeigt eine dem LiClO₄ vergleichbare Reaktivität, ist aber als sichere Alternative bekannt. Es war jedoch auch unter diesen Bedingungen keine Addition zum Furanaddukt **158** möglich (Schema 60).

Schema 60

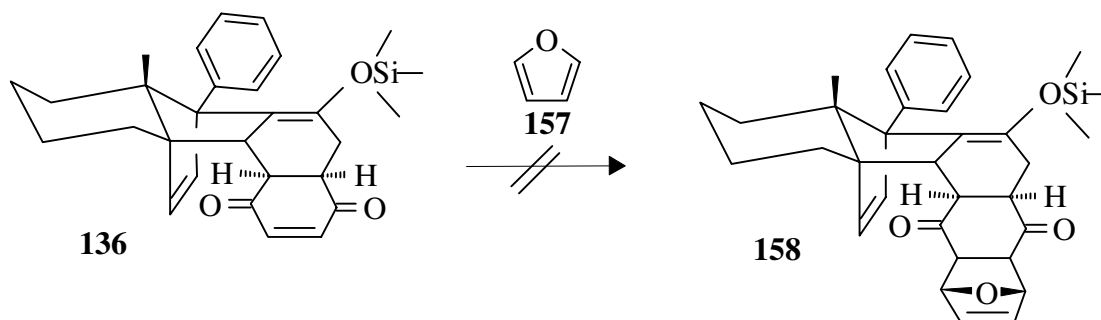


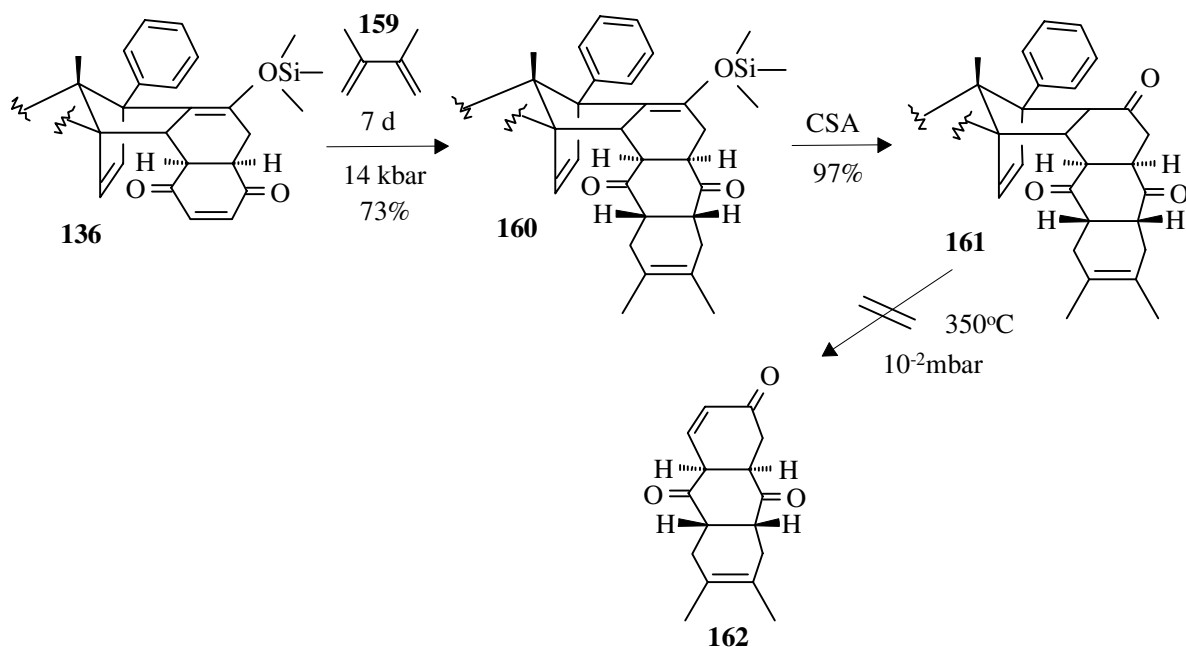
Tabelle 11

Nr.	Reaktionsbedingungen
1	7 d Rückfluß in Toluol
2	21 d, 6.5 kbar
3	14 d, 14 kbar
4	LiNTf ₂ in Aceton

Aus diesem Grund wurden im folgenden reaktivere offenkettige Diene untersucht. Das symmetrische 2,3-Dimethylbutadien **159** konnte unter Anwendung von 14 kbar mit dem Benzochinonaddukt **136** umgesetzt werden (Schema 61). Mit Camphersulfonsäure-Monohydrat wurde der Silylenolether zum Keton **161** gespalten und dieser als Edukt in eine

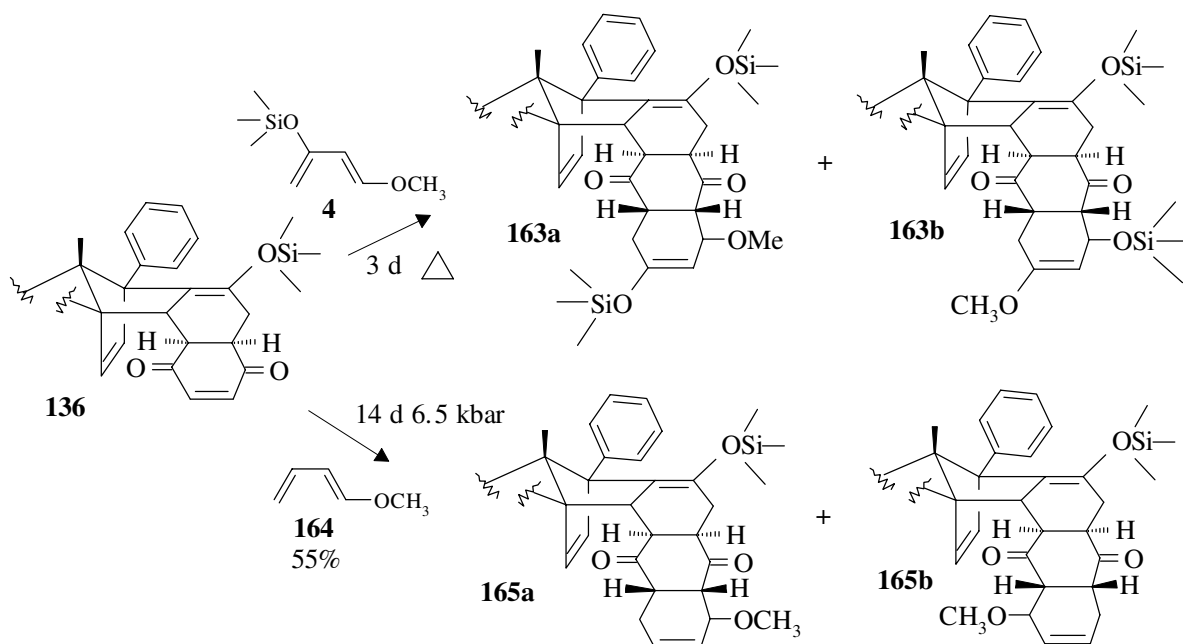
Retro-Diels-Alder-Reaktion eingesetzt, um zu sehen, ob die Tendenz zur Abspaltung des zuletzt eingebrachten Diens in diesem Fall geringer war. Doch auch hier konnten neben dem Hydrindandien **17a** nur Aromatisierungsprodukte isoliert werden. Die beschriebenen Auswege wurden an diesem Addukt jedoch nicht mehr beschriftet.

Schema 61



Statt dessen wurden weitere Diene bezüglich ihres Umsatzverhaltens untersucht. Mit dem Danishefsky-Dien **4** konnte schon nach 3 d Rückfluß in Toluol kein Edukt mehr beobachtet werden. Auch das 1-Methoxybutadien **164** lieferte nach 14 Tagen bei 6.5 kbar das gewünschte Addukt **165** (Schema 62). Jedoch erwiesen sich die Produkte in beiden Fällen leider als Regioisomerengemische. Beim Danishefsky-Dienaddukt **163** war die Charakterisierung darüberhinaus wegen der hohen Zersetzungstendenz unmöglich.

Schema 62



Diese Beispiele zeigen das große Problem des Benzochinonaddukts **136**. Es besaß keine Lenkungsmöglichkeiten für die Umsetzung mit unsymmetrischen Dienen. Dies sollte aber gerade den synthetischen Nutzen eines Adduktes, welches als Edukt zu Cycloadditionssequenzen ausgewählt wird, ausmachen. An dieser Stelle wurden die Untersuchungen zum Benzochinonaddukt **136** abgebrochen und zum Benzochinonmonoketal **49** übergegangen, da von diesem durch die unsymmetrische Doppelbindung keine Regioselektivitätsprobleme mehr erwartet wurden.

8.2 Das Monoketaladdukt

Da sich in der Benzochinonreihe das Cyclopentadien **137** als reaktivstes Dien herausgestellt hatte, wurde auch hier mit seiner Untersuchung begonnen. Thermisch war kein Umsatz zu erzielen, und auch beim Einsatz von 6.5 kbar konnten nach 14 Tagen lediglich 2% des gewünschten Adduktes **166** erhalten werden. Durch die Anwendung von 14 kbar war dann jedoch eine Steigerung der Ausbeute auf 40% möglich (Schema 63).

Schema 63

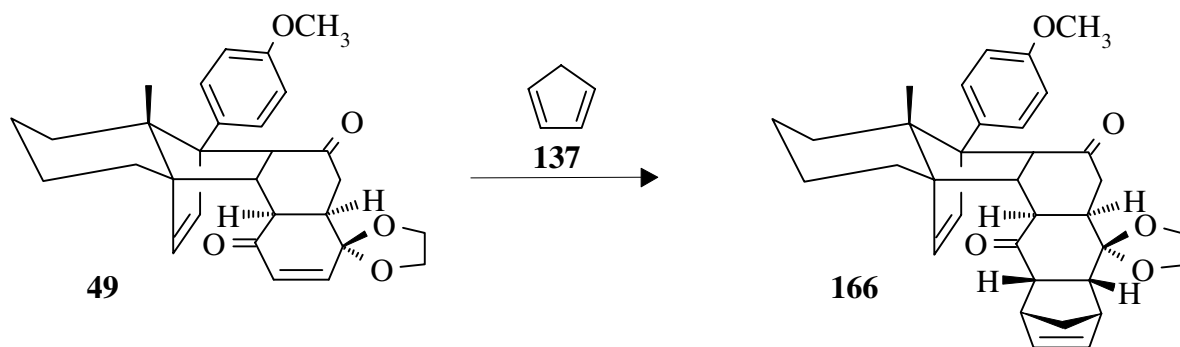


Tabelle 12

Nr.	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]
1	Rückfluß in Toluol	0
2	7 d, 6.5 kbar	0
3	14 d, 6.5 kbar	2
4	14 d, 14 kbar	40

Diese Untersuchungen zeigten schon den großen Unterschied zwischen dem Benzochinonaddukt **136**, in dem zwei Carbonylgruppen für die geringe Elektronendichte der Doppelbindung sorgen, und dem Monoketaladdukt **49**, in dem nur der Einfluß einer Carbonylgruppe zum Tragen kommt und zusätzlich der sterische Anspuch des Ketals die Reaktionsbereitschaft senkt.

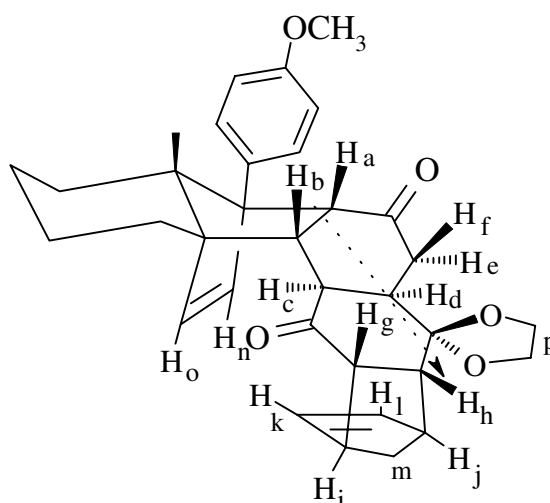
Zur Erhöhung der Ausbeute wurden weiterhin Lewissäuren getestet. Zunächst wurde ausgeheiztes ZnCl_2 eingesetzt, was aber bei Raumtemperatur keine Produktbildung brachte. Eine Erhöhung der Temperatur führte zur Zersetzung des Monoketaladduktes. Auch der Einsatz der stärkeren Lewissäuren LiBF_4 und $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3\text{Cl}$ brachte nur eine Zersetzung des Ausgangsmaterials. Dies zeigte die große Empfindlichkeit hochfunktionalisierter Addukte gegenüber Lewissäuren und wurde aus diesem Grund nicht weiter untersucht.

Tabelle 13

Nr.	Reaktionsbedingungen	Beobachtung
1	2 eq ZnCl_2 , Toluol	Zersetzung
2	2 eq LiBF_4 , Toluol	"
3	2 eq $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3\text{Cl}$, Toluol	"

Als nächstes stellte sich aber die Frage der absoluten Konfiguration des Cyclopentadienadduktes **166**. Beim entsprechenden Produkt des Benzochinonaddukts **139** konnte durch NOE-Effekt der α -endo Angriff bewiesen werden (Schema 50). Es wurden also zunächst alle Protonen durch ein H-H-COSY-Spektrum zugeordnet und dann ein NOE-Experiment durchgeführt (Abbildung 17).

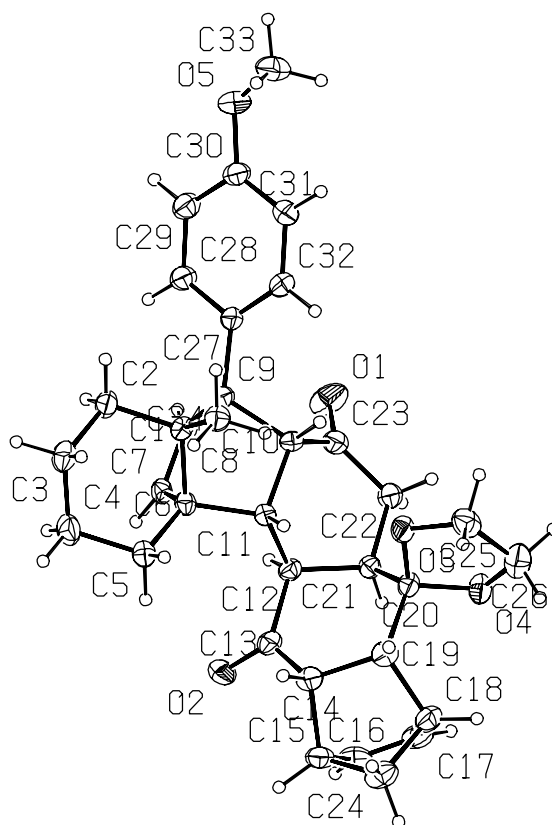
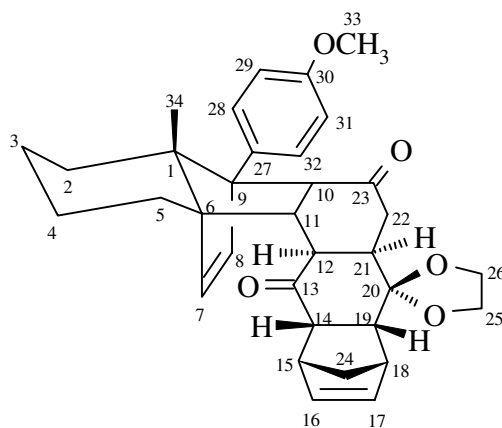
Abbildung 17



166

Die räumliche Nähe der Protonen b und h zeigte zwar die α -Addition, jedoch fehlte ein Beweis für die endo-Selektivität. Die wäre durch NOE-Effekte der Protonen c und d mit den Protonen k und l geklärt. Da das Ausbleiben eines NOE-Effekts nicht als Beweis für oder gegen eine Struktur dienen kann, konnte nur eine Röntgenstrukturanalyse Klarheit über die Konfiguration des Adduktes liefern. Aus einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ -Lösung des Cyclopentadienaddukts **166** konnte durch langsames Eindampfen ein geeigneter Kristall gewonnen werden. Die anschließende Aufnahme bewies neben der α -Addition auch die endo-Selektivität (Abbildung 18).

Abbildung 18

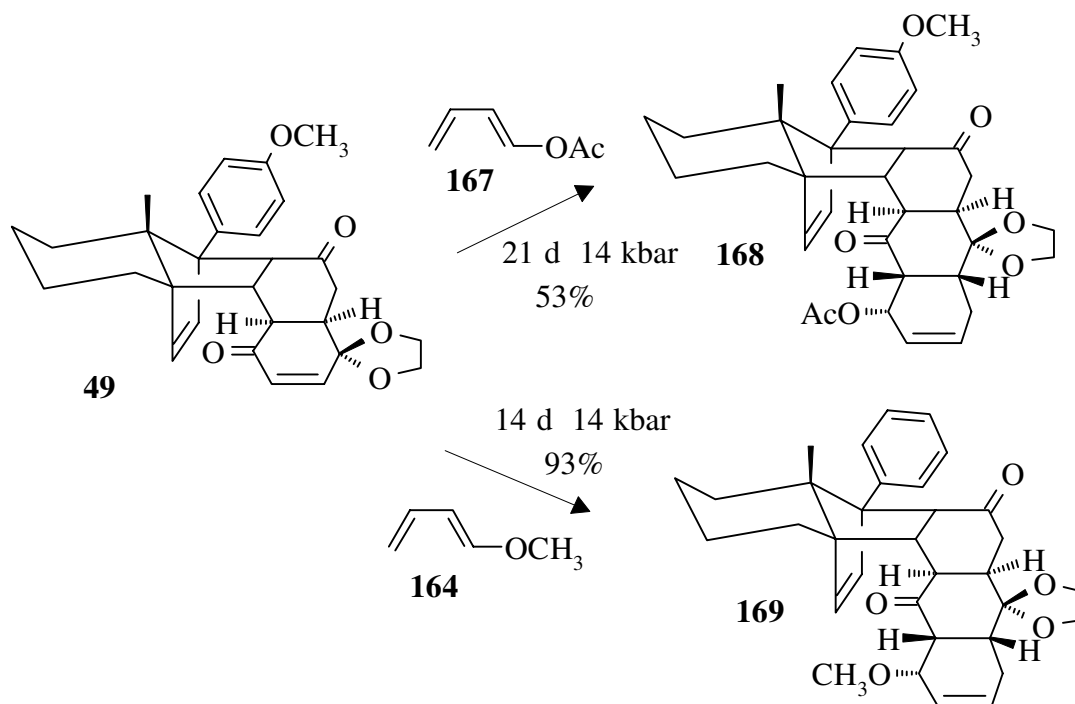


Dieses Ergebnis konnte als großer Erfolg angesehen werden, da doch die Annahme der chiralen Lenkung neueingebrachter Strukturelemente zum Aufbau von Polycyclen voll bestätigt wurde. Allein die Konformation des Adduktes schien die nachfolgende Cycloaddition zu lenken und von vier möglichen Reaktionsprodukten selektiv nur eines zu bilden.

Mit großer Neugier konnte jetzt auch zu dem Einsatz unsymmetrischer Diene übergegangen werden. Hierzu boten sich das 1-Methoxy-**164** sowie das 1-Acetoxybutadien **167** an. Beide konnten wieder nur durch den Einsatz von 14 kbar in zufriedenstellenden Ausbeuten von 93% bzw. 53% an das Monoketal **49** addiert werden (Schema 64). Die nur mäßige Ausbeute des 1-

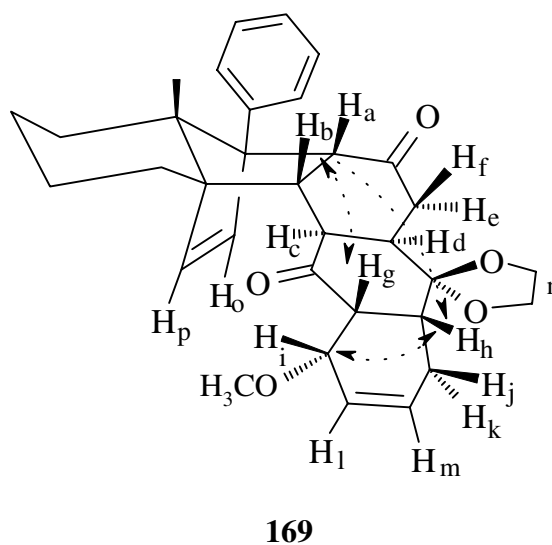
Acetoxybutadienadduktes **168** war auf die große Polymerisierungstendenz des Butadiens zurückzuführen.

Schema 64



In beiden Fällen wurde das Regioisomer mit dem Rest zum Monoketal abgewandt gebildet, was auch aus der elektronischen Situation vorherzusagen war. Als Beweis wurden hier H-H- sowie C-H-COSY-Spektren herangezogen, die dann auch die Grundlage zu einem NOE-Experiment, durchgeführt am 1-Methoxybutadienaddukt **169**, legten (Abbildung 19).

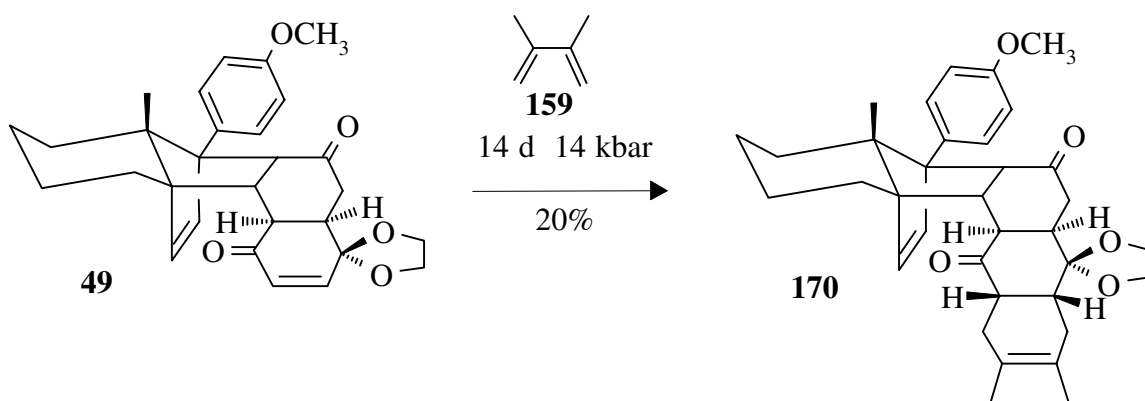
Abbildung 19



Es wurden wie im Cyclopentadienaddukt **166** NOE-Effekte der Protonen b, g und h beobachtet, die die α -Selektivität belegten, jedoch konnte ebenfalls die räumlich Nähe der Protonen h und i festgestellt werden, die eindeutig für eine endo-Selektivität spricht. Auch hier wurde also selektiv das α -endo-Produkt gebildet.

In einem weiteren Versuch wurde mit 2,3-Dimethylbutadien **159** das entsprechende Monoketaladdukt **170** gebildet. Dies gelang nur zu 20%, da auch hier Polymerisierung des Diens **159** höhere Ausbeuten verhinderte (Schema 65).

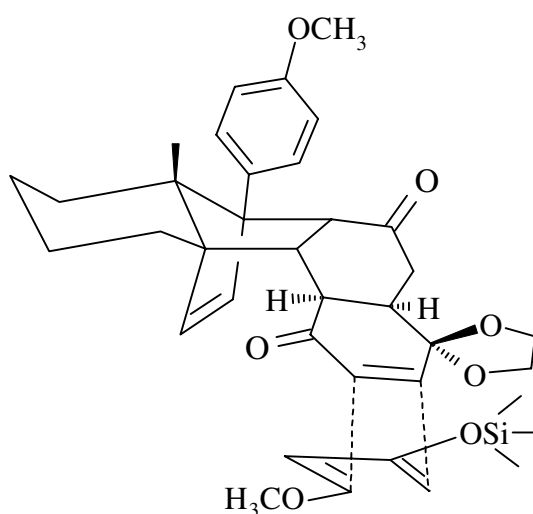
Schema 65



Durch Vergleich der Kopplungskonstanten mit dem sehr ähnlichen Cyclopentadienaddukt **166** wurde auch hier eine α -endo-Selektivität angenommen, die jedoch nicht durch NOE-Experimente belegt wurde.

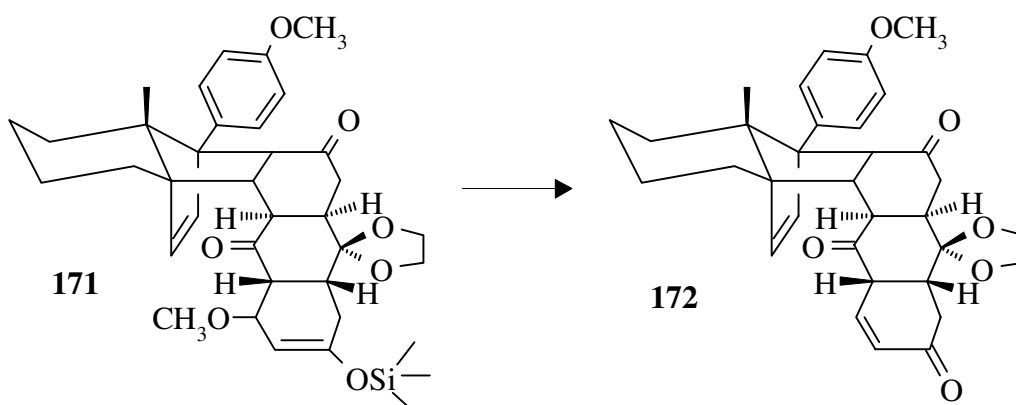
Das sehr reaktive elektronenreiche, acyclische Danishefsky-Dien **4**, sollte ebenfalls mit dem Monoketal **49** umgesetzt werden. Hier konnte überraschenderweise weder bei 6.5 kbar, noch bei 14 kbar ein Umsatz erzielt werden. Zunächst erstaunte das Ergebnis, doch beim näheren Betrachten des Übergangszustandes, der durchlaufen werden mußte, konnten Wechselwirkungen des Ketals mit dem Trimethylsilylrest des Diens **4** erkannt werden, die aus sterischen Gründen für ein Scheitern der Reaktion verantwortlich sein können (Abbildung 20). Die Bildung des regioisomeren Produktes war aus elektronischen Gründen nicht möglich.

Abbildung 20



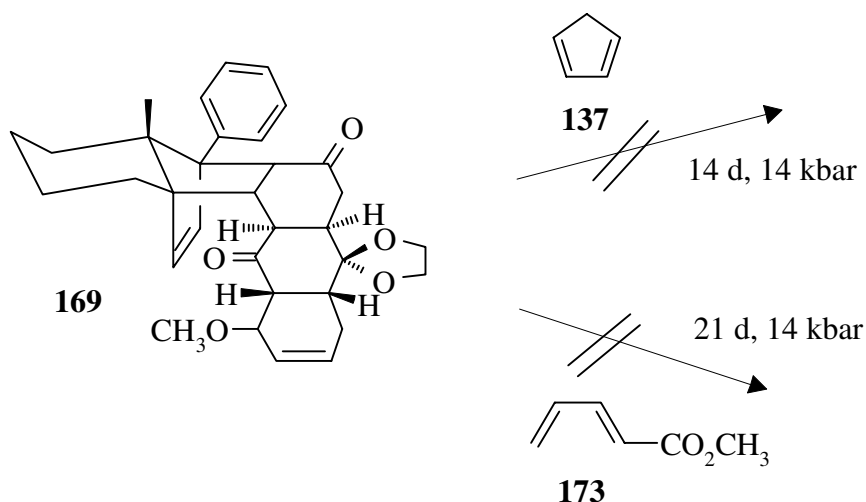
Mit diesem Ergebnis wurde leider das Konzept der nichtlinearen Annelierungsreaktionen zerstört. Hierzu sollte das Danishefsky-Dienaddukt **171** dienen, welches durch Säurebehandlung wiederum in ein Cyclohexenonaddukt **172** und damit neues Ausgangsprodukt für Cycloadditionen überführt werden sollte (Schema 66).

Schema 66



Der Idee vom weiter anwachsenden Addukt wurde aber mit Hilfe des leicht zugänglichen 1-Methoxybutadienaddukts **169** nachgegangen. Für eine erste Umsetzung wurde das reaktive Cyclopentadien **137** ausgewählt. Man hoffte, daß die große Tendenz zur Aufhebung der Ringspannung eine Addition fördern würde. Nach 14 Tagen bei 14 kbar konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. In einem zweiten Versuch wurde der elektronenarme Butadiencarbonsäuremethylester **173** eingesetzt. Auch hier ergaben Reaktionen bei 14 kbar für 7 bzw. 21 Tage nicht das gewünschte Produkt (Schema 67).

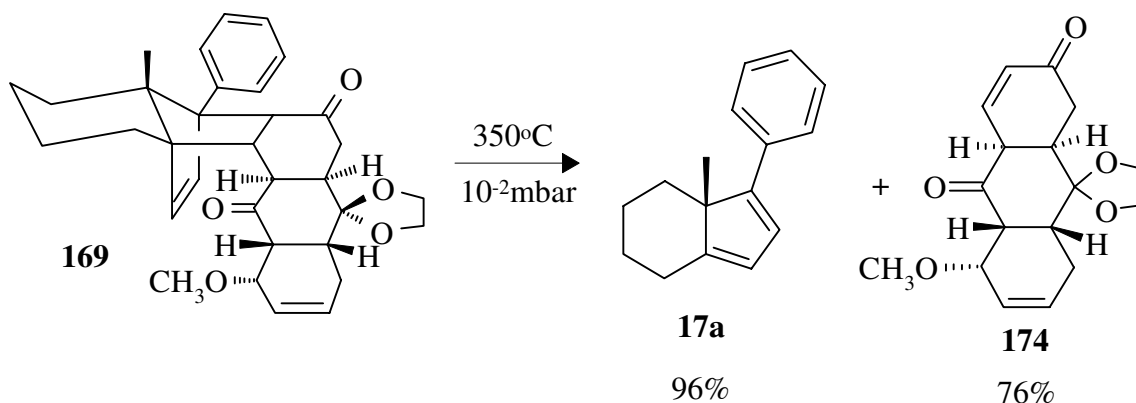
Schema 67



Aus diesen Ergebnissen zeichnete sich eine mit zunehmender Adduktgröße abnehmende Reaktionsbereitschaft ab. Man konnte sich vorstellen, daß die entscheidende Doppelbindung vom anwachsenden Molekülrest zunehmend abgeschirmt wurde und damit für das Dien nicht mehr erreichbar war. Es besteht aber noch die Option, das weitere Kettenwachstum am Retro-Diels-Alder-Produkt durchzuführen. Dies sollte allein durch seine räumliche Anordnung in der Lage sein, nachfolgende Cycloadditionen zu lenken. Dieser Annahme wurde nicht weiter nachgegangen, sie soll aber Bestandteil weitergehender Studien sein.

Die Retro-Diels-Alder-Reaktionen der Monoketaladdukte sollten leichter durchzuführen sein, als die der Benzochinonaddukte, da hier keine problematische Triketonstruktur gebildet wurde. Dennoch blieben dem Molekül viele Schnittstellen, die einen Zerfall des Adduktes in seine Bestandteile möglich machten. Mit Interesse wurde der Frage nachgegangen, ob das Molekül an der richtigen Stelle spaltet. Eine Untersuchung mit dem 1-Methoxybutadienaddukt **169** sollte hier Klarheit liefern. Tatsächlich konnte neben dem Hydrindandien **17a** nur das gewünschte Cyclohexenon **174** isoliert werden (Schema 68). Zu einem geringen Teil konnte Zersetzung beobachtet werden, die den Grund für die etwas geringe Ausbeute von 76% darstellte.

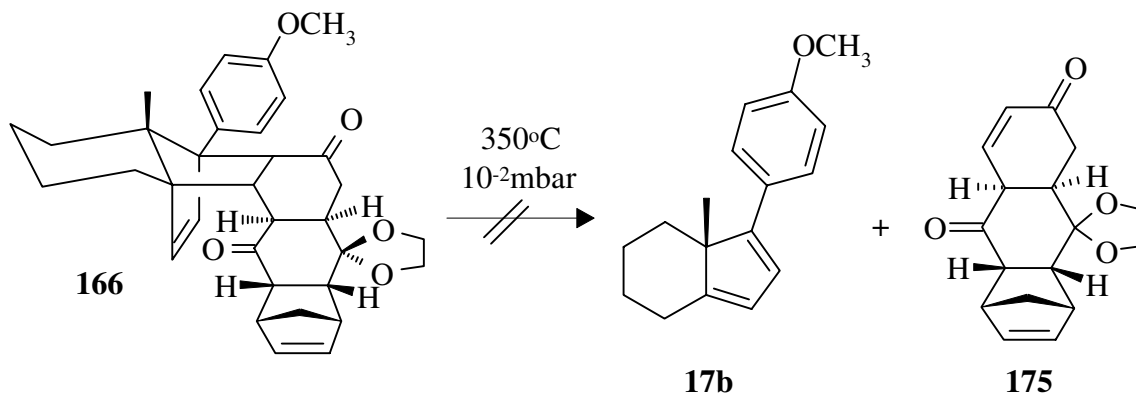
Schema 68



Dieses Ergebnis wurde mit großer Freude aufgenommen, zeigt es doch, daß die höchste Triebkraft zur Retro-Reaktion in der durch die erste Cycloaddition ausgebildeten Bindung liegt. Dies unterstützt das verfolgte Konzept und bietet hier im Gegensatz zum Benzochinonaddukt **136** die Möglichkeit regioselektiver Additionen.

Die nachfolgende Retro-Diels-Alder-Reaktion des Cyclopentadienadduktes **166** bremste dann leider die erste Euphorie. Es war nicht das gewünschte Dienophil **175** zu isolieren (Schema 69). Als Grund hierfür ist wieder die große Triebkraft, zunächst das Cyclopentadien **137** abzuspalten, zu nennen. Das entstehende Monoketaladdukt **49** zerfällt dann in das Dien **17b** und verschiedene aromatische Bruchstücke.

Schema 69



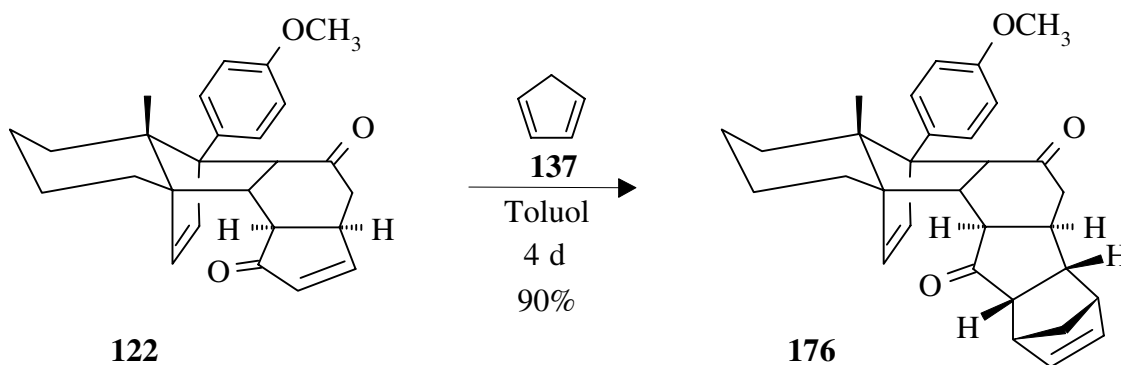
Mit diesen Ergebnissen wurde das Gebiet des Monoketaladduktes **49** verlassen und der dritte Partner zum Kettenwachstum, das Cyclopentenonaddukt **122** untersucht.

8.3 Das Cyclopentenonaddukt

8.3.1 Cycloadditionen

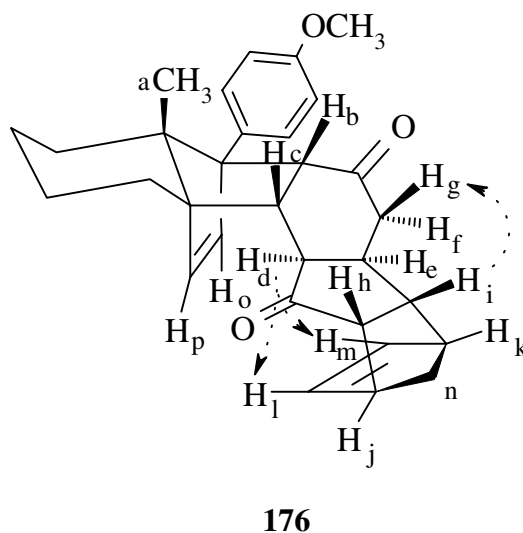
Das Cyclopentenonaddukt **122** wurde ebenfalls zunächst mit Cyclopentadien **137** umgesetzt. Erstaunlicherweise konnten hier schon nach vier Tagen Rückfluß in Toluol 90% des Adduktes **176** isoliert werden. Auch eine Lewisäurekatalyse mit Lithium-trifluormethansulfonimid lieferte nach 24 Stunden 80% des gewünschten Produktes (Schema 70). Dies zeigte schon die erhöhte Reaktivität des Cyclopentenonadduktes **122** gegenüber dem Monoketaladdukt **49**.

Schema 70



Nachdem im Addukt **176** alle Protonen durch ein H-H-bzw. C-H-COSY-Spektrum zugeordnet werden konnten, sollte auch hier ein NOE-Experiment Klarheit über die relative Konfiguration der Cycloaddition bringen (Abbildung 21).

Abbildung 21



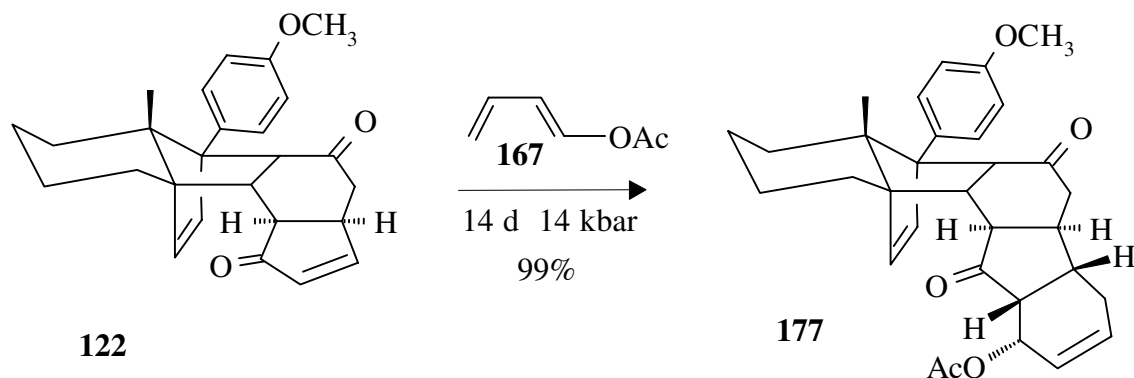
Die in bisher allen Beispielen beobachtete und auch hier vermutete α -endo-Selektivität wurde durch dieses NOE-Experiment bestätigt. Die räumlich Nähe der Protonen d, l, m und o sowie i

und g bewies eindeutig diese Struktur. Das Konzept der Selbstorientierung wurde auch hier wieder voll bestätigt.

Das bisher nicht umgesetzte Dien Furan **157** sollte ebenfalls auf sein Reaktionsverhalten mit dem Cyclopentenonaddukt **122** getestet werden. Da sich die Lewissäurekatalyse im Ansatz mit Cyclopentadien bewährt hatte, wurde auch hier ein Versuch mit Lithiumtrifluormethansulfonimid unternommen, doch es zeigte sich wieder das geringe Additionsvermögen des Furans **157**. Es konnte kein Produkt isoliert werden. Auf einen Einsatz von Hochdruck wurde an dieser Stelle verzichtet, da dies schon beim Benzochinonaddukt zu keinem Umsatz geführt hatte.

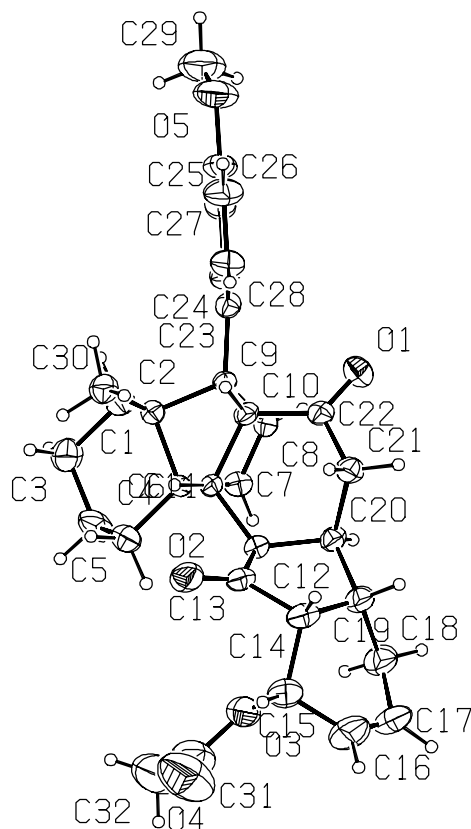
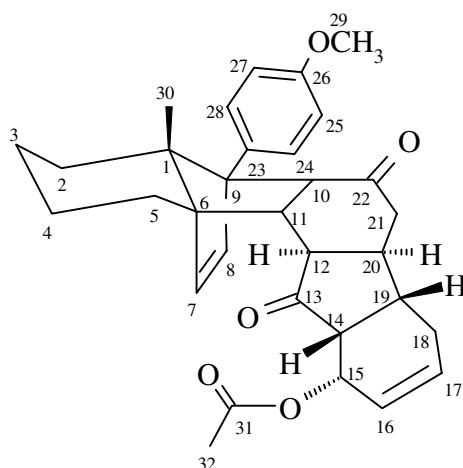
Es wurde stattdessen das unsymmetrische 1-Acetoxybutadien **167** auf seine Regioselektivität in der Addition mit dem Cyclopentenonaddukt **122** getestet. Wie beim Monoketaladdukt **49** sollte auch hier nur ein Produkt gebildet werden. Nach 14 Tagen bei 14 kbar konnte in fast quantitativer Ausbeute ein einheitliches Addukt **177** isoliert werden (Schema 71).

Schema 71



Ein Nachweis der Selektivität konnte in diesem Fall nicht über ein NOE-Experiment geliefert werden, da sich entscheidende Protonen im ¹H-NMR-Spektrum überlagerten und so keine eindeutige Aussage gemacht werden konnte. Es blieb also nur die Möglichkeit über eine Röntgenstrukturanalyse den fehlenden Strukturbeweis zu liefern. Durch langsames Verdampfen aus einer CH₂Cl₂/PE-Lösung der Verbindung konnte ein geeigneter Einkristall erhalten werden. Die gezeigte Aufnahme bestätigt die α -endo Addition des Diens **167** (Abbildung 22).

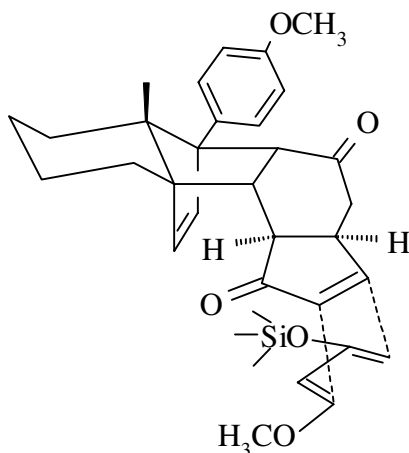
Abbildung 22



In weiteren Versuchen wurde das Danishefsky-Dien **4** mit dem Cyclopentenonaddukt **122** umgesetzt. Erstaunlicherweise konnte auch hier, in Analogie zum Monoketaladdukt **49**, kein Produkt erhalten werden. Die Versuche wurden bei 6.5 und auch bei 14 kbar durchgeführt. Von der Reaktivität her gesehen sollte das Danishefsky-Dien **4** schneller als das 1-Acetoxybutadien **167** reagieren, welches ja schon nach 14 Tagen bei 14 kbar quantitativen Umsatz geliefert hatte. Im gleichen Zeitraum konnte hier jedoch nur nicht umgesetztes Edukt zurückerhalten werden. Beim Monoketaladdukt **49** wurde die sterische Hinderung des

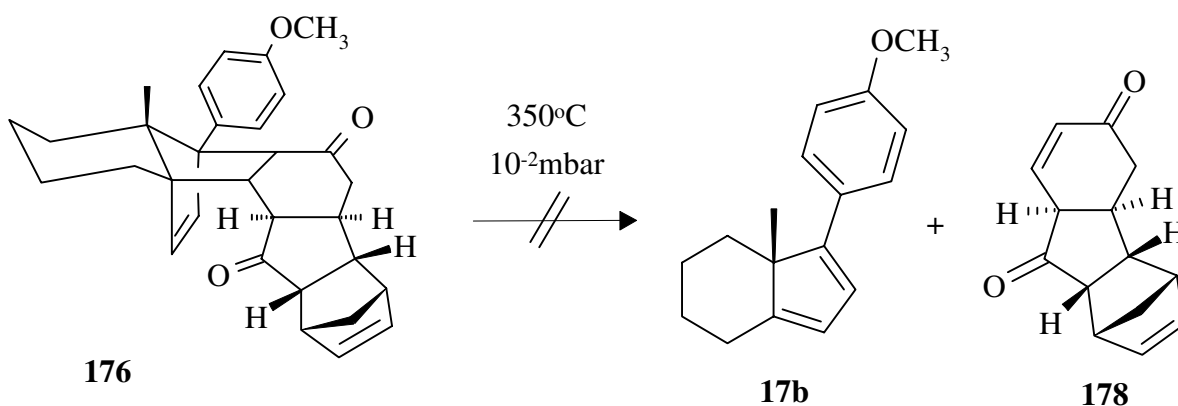
Silylrests und des Ketals als Erklärung angenommen, doch diese scheint nicht ausreichend zu sein. Es muß vielmehr vermutet werden, daß generell eine α -endo-Annäherung des Danishefsky-Diens **4** an Addukte vom beschriebenen Typ unmöglich ist. Die räumliche Nähe des Trimethylsilylrests und des Addukts zeigt sich in dem Übergangszustand (Abbildung 23). Man kann nur vermuten, daß eine Annäherung bis auf einen Abstand, der zur Bindungsknüpfung erforderlich ist, nicht zustande kommen kann.

Abbildung 23



Anhand dieser Adduktreihe sollte die nötige Retro-Diels-Alder-Reaktion untersucht werden. Das Cyclopentadienaddukt **176** bot sich hierfür als geeigneter Kandidat an. Es wurde in einer Pyrolyseapparatur verdampft und durch ein auf 350°C geheiztes Spaltrohr geleitet. Am Kühlfinger schied sich neben dem Hydrindandien **17b** ein weiteres Produkt ab, welches sich leider nicht als das gewünschte Dienophil **178** herausstellte (Schema 72).

Schema 72

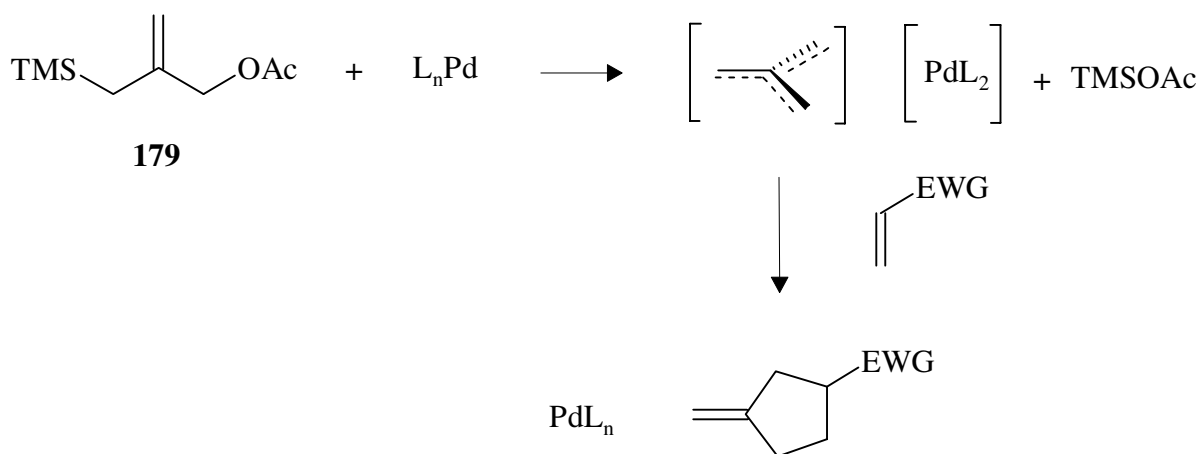


Es schien wieder zunächst das Cyclopentadien den Molekülverband verlassen zu haben, so daß sich ein Cyclopentenon ergab. Dieses Ergebnis spricht aber nicht dafür, daß eine Rückspaltung generell unmöglich ist. Auch am Monoketaladdukt **166** hat man dieses Ergebnis beobachtet und an einem anderen Addukt eine erfolgreiche Retro-Diels-Alder-Reaktion durchgeführt.

Das 1-Acetoxybutadienaddukt **177** wurde nicht in eine Retro-Reaktion eingesetzt, da sich die Acetoxygruppen unter den Pyrolysebedingungen als nicht sehr stabil erwiesen hatten.

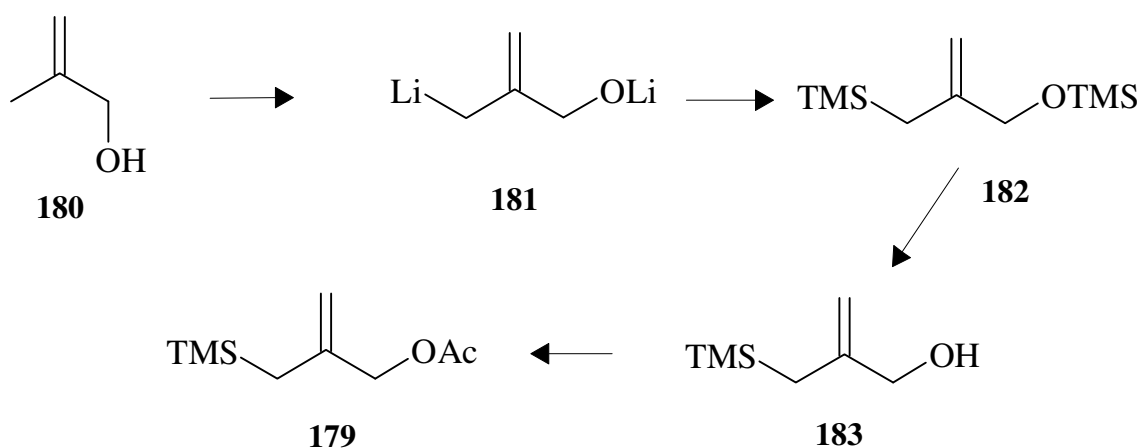
Nachdem sich die Diels-Alder-Reaktionen am Cyclopentenonaddukt **122** durch hohe Chemo-, Regio- und Diastereoselektivität ausgezeichnet hatten, sollten diese Vorzüge auch zur Bildung fünfgliedriger Carbocyclen genutzt werden. Hierzu wurde von Trost ein Prozeß entwickelt, in dem Methylencyclopentane selektiv an elektronenarme Olefine anneliert werden können.⁷⁰ Er nutzt hierzu unter anderem 2-(Silylmethyl)allylester, die sich unter Palladiumkatalyse in das reaktive Trimethylenmethan (TMM) umsetzen (Schema 73), welches dann in der Cycloaddition mit dem Dienophil reagiert. TMM läßt sich nicht isolieren, sondern ist nur als entsprechender Pd(0)-Komplex stabil.

Schema 73



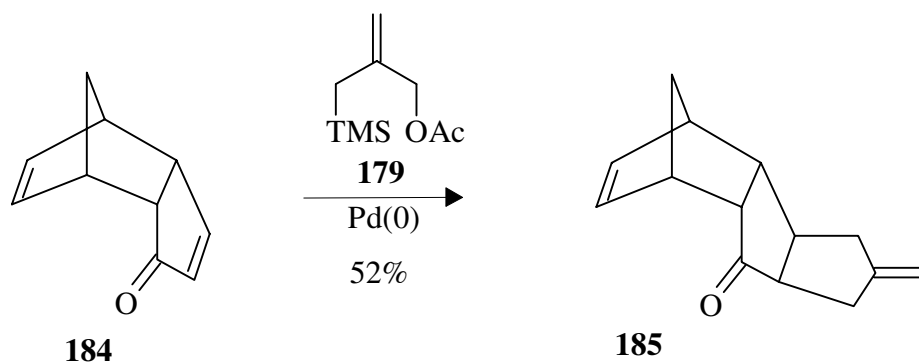
Darstellen läßt sich 2-Acetoxyethyl-3-allyltrimethylsilan **179** aus Methallylalkohol **180**⁷¹ (Schema 74). Über das bis-lithiierte Intermediat ist 2-Trimethylsilyloxyethyl-3-allyltrimethylsilan **182** zugänglich. Dies kann durch Hydrolyse des Silylethers in den Alkohol **183** überführt werden, der im letzten Schritt durch Acetylierung das entsprechende Acetat **179** liefert.

Schema 74



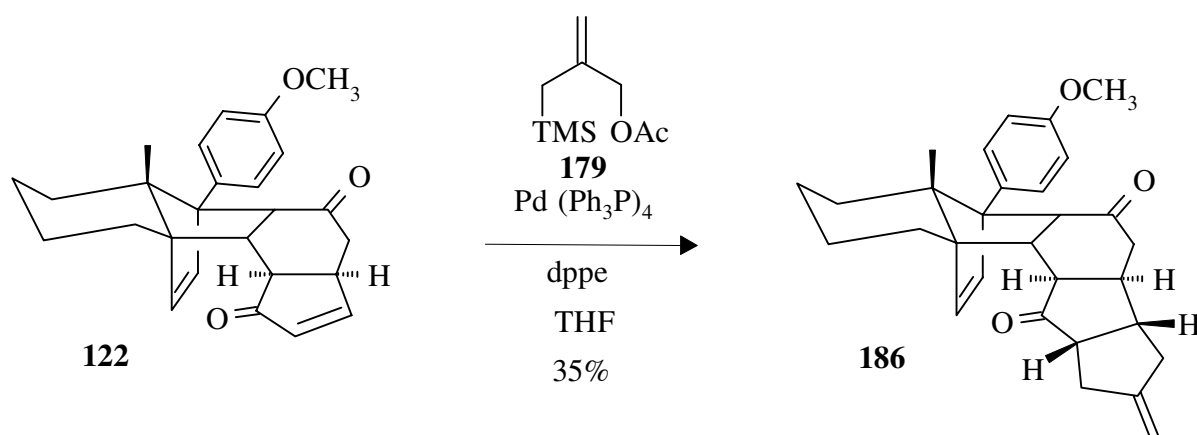
Es sind viele Beispiele in der Literatur beschrieben⁷⁰, in denen sich die breiten Einsatzmöglichkeiten der TMM-Systeme zeigen. Ein Beispiel, welches mit unserem Cyclopentenonaddukt **122** vergleichbar ist, zeigt das Schema 75. Die Edukte wurden mit einer katalytischen Menge eines Pd(0)-Komplexes erhitzt und lieferten durch Cycloaddition mit der elektronenarmen Doppelbindung das beschriebene Produkt **185**. Ein Umsatz an der elektronenreichen Doppelbindung konnte nicht nachgewiesen werden.

Schema 75



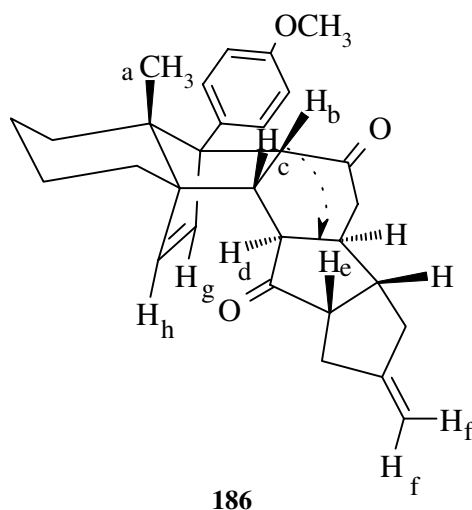
Nach der bekannten Vorschrift wurde das 2-Acetoxyethyl-3-allyltrimethylsilan **179** hergestellt und unter den oben beschriebenen Bedingungen mit dem Cyclopentenonaddukt **122** umgesetzt. Nach 48 Stunden konnte zu 35% das gewünschte Produkt **186** isoliert werden (Schema 76). Die geringe Ausbeute läßt sich eventuell durch den größeren Raumanpruch des Addukts im Vergleich zum Beispiel oben begründen.

Schema 76



Ein NOE-Experiment brachte auch hier den Nachweis für die Diastereoselektivität der Addition (Abbildung 24).

Abbildung 24

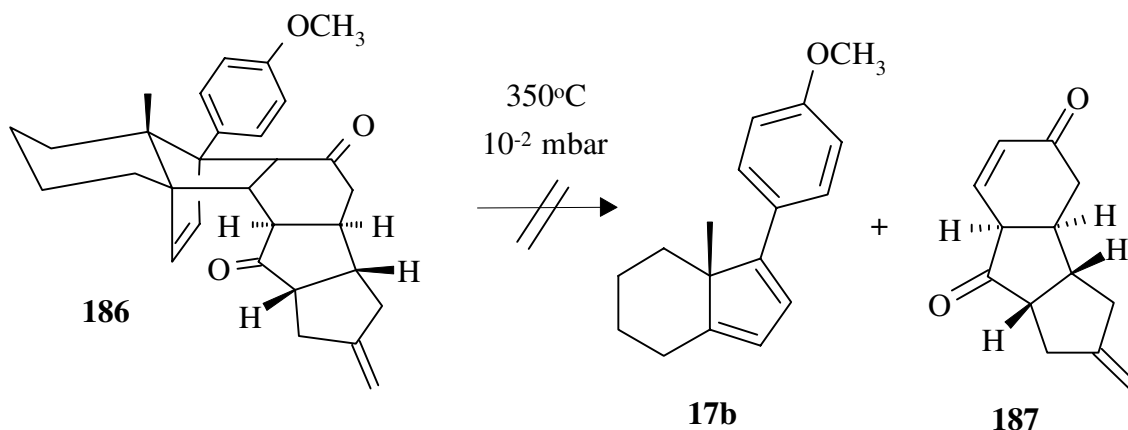


In diesem Experiment ist zwar nur die räumlich Nähe der Protonen c und e nachzuweisen, jedoch sollte sie als Beweis für die α -endo-Selektivität ausreichen.

In folgenden Versuchen wurden das Benzochinon **136**- sowie das Monoketaladdukt **49** mit dem 2-Acetoxymethyl-3-allyl-trimethylsilan **179** umgesetzt. Jedoch konnte in beiden Fällen unter den bekannten Bedingungen kein Produkt isoliert werden. Dies deckt sich auch mit den von Trost gemachten Beobachtungen. Cyclohexenone lassen sich nur in schlechten Ausbeuten oder häufig auch gar nicht in den beschriebenen Reaktionen umsetzen.⁷⁰ Aus diesem Grunde wurden keine weiteren Bemühungen unternommen.

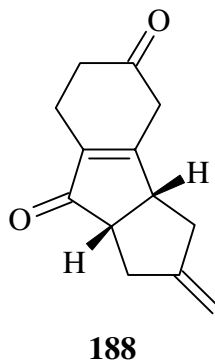
Es stand aber noch aus, das Verhalten des Methylencyclopentanaddukt **186** in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zu untersuchen (Schema 77).

Schema 77



Zu 83% konnte ein Produkt isoliert werden, welches sich jedoch nicht als das gewünschte Cyclohexenon **187** herausstellte. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fand man an olefinischen Signalen lediglich diejenigen für die Methylengruppe, das Cyclohexenonsystem schien nicht mehr vorzuliegen. Ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum war aufgrund der hohen Zersetzungstendenz in Lösung nicht durchführbar. Nach den weiteren spektroskopischen Untersuchungen vermutete man, daß eine Isomerisierung der Doppelbindung zum ungesättigten Fünfringketon **188** stattgefunden hatte (Abbildung 25).

Abbildung 25



Ein abschließender Beweis für diese Struktur konnte jedoch nicht erbracht werden. Dieses Beispiel zeigte wieder die große Bedeutung der Retro-Diels-Alder-Reaktion. Sie kann in einem Schritt hochfunktionalisierte und enantiomerenreine Bausteine liefern, kann aber auch eine Syntheseroute zum Scheitern verurteilen. Leider sind Vorhersagen über das Verhalten der Addukte meist nicht möglich. In diesem Fall scheinen wieder die drastischen Pyrolyse-Bedingungen für das Scheitern der Reaktion verantwortlich zu sein, so daß die Notwendigkeit der Entwicklung schonender Reaktionstechniken zur Retro-Diels-Alder-Reaktion noch einmal deutlich wird.

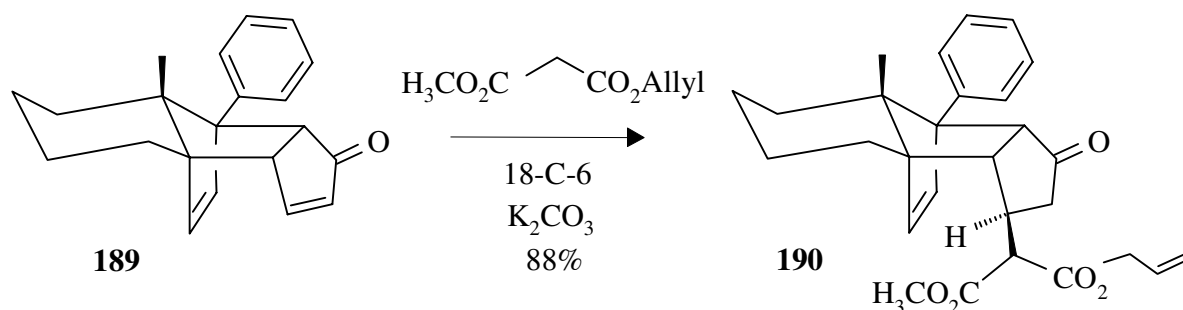
Über die Bildung des Methylencyclopentanadduktes **186** wurde dennoch auch die diastereoselektive Annelierung von fünfgliedrigen Ringen erfolgreich auf unsere Addukte übertragen. Da noch viele weitere Syntheseäquivalente⁷² zu diesem Verfahren entwickelt wurden, ist nicht auszuschließen, daß andere Addukte ein besseres Spaltverhalten zeigen

könnten. Es wurden zu diesem Thema jedoch keine weiteren Versuche unternommen, sie könnten aber ein Bestandteil weitergehender Studien sein.

8.3.2 Michael-Additionen

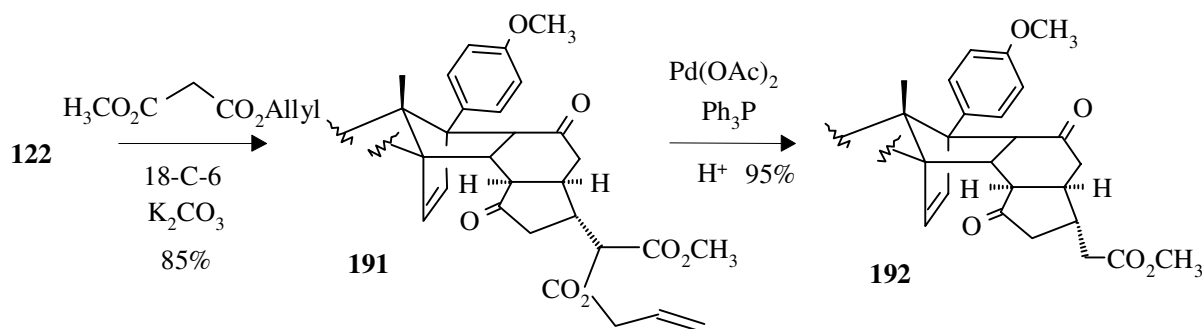
Da sich das Cyclopentenonaddukt **122** in seinen Cycloadditionen durch große Diastereoselektivität ausgezeichnet hatte, sollte in den nächsten Versuchen erarbeitet werden, ob auch Michael-Additionen gelenkt durch die Konformation des Adduktes ablaufen können. Am Cyclopentenonaddukt **189** des Hydrindandiens konnte dies bereits auf dem Wege zur Totalsynthese des Cucurbinsäuremethylesters durch die Addition des Allyl-methyl-malonesters gezeigt werden⁷³ (Schema 78).

Schema 78



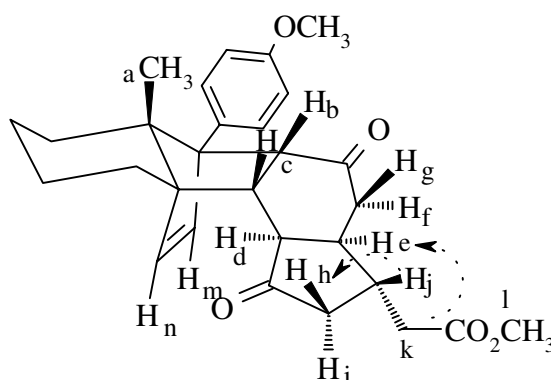
Um einen Vergleich mit den bekannten Ergebnissen zu ermöglichen, wurde das Cyclopentenonaddukt **122** unter identischen Bedingungen mit dem Ester umgesetzt. Zu 85% konnte hier das entsprechende Addukt **191** isoliert werden. Eine Signalverdopplung der Estersignale im ^1H -NMR-Spektrum sollte sich aus dem Chiralitätszentrum des Malonesters ergeben, es war jedoch noch keine Aussage über die Diastereoselektivität der Addition zu treffen. Aus diesem Grunde wurde das Addukt einer Pd-katalysierten Entschützung und Decarboxylierung unterzogen, die zu 95% ein einheitliches Addukt **192** lieferte (Schema 79).

Schema 79



Durch H-H-bzw. C-H-COSY-Spektren wurden alle Protonen im Addukt zugeordnet, so daß ein NOE-Experiment durchgeführt werden konnte (Abbildung 26).

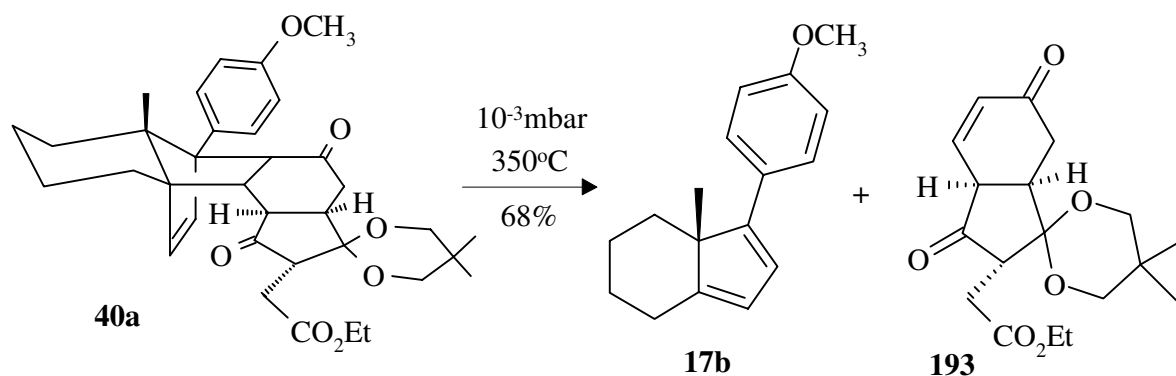
Abbildung 26



192

Die NOE-Effekte der Protonen k und e sowie j und h bewiesen, daß das Produkt über eine α -Addition gebildet wurde. Schon an diesem Beispiel zeigte sich, daß nicht nur Cycloadditionen an dem Addukt selektiv ablaufen, sondern daß auch über Michael-Additionen ein Zugang zu enantiomerenreinen Bausteinen besteht. Betrachtet man noch einmal die Ergebnisse zur kinetischen Resolution, so nimmt die Bedeutung dieser Reaktion zu. Denn über eine Diels-Alder-Cycloaddition von einem substituierten Cyclopentenon mit dem Siloxydien **35** war dieses Produkt nur als Diastereomerengemisch zugänglich. Dies stellt die konformative Flexibilität des Siloxydiens **35** und die konformative Rigidität der Addukte in sehr anschaulicher Weise gegenüber. Man kann also abschließend sagen, daß alle Produkte, die in Kapitel 7 nur als Diastereomerengemische zugänglich waren, durch eine nachgeschaltete Einführung des Restes an das Cyclopentenonaddukt **122** diastereomerenrein hergestellt werden können. Eine Retro-Diels-Alder-Reaktion dieser Addukte sollte auch möglich sein, da das sehr ähnliche Ketoesteraddukt **40a** von E. Merten bereits erfolgreich gespalten wurde³³ (Schema 80).

Schema 80

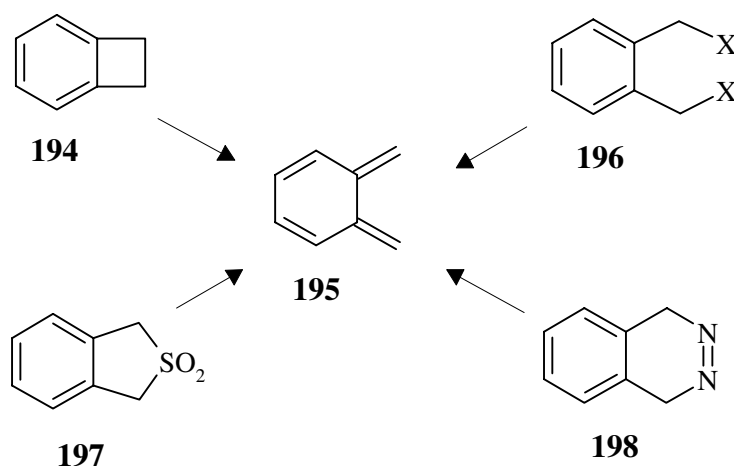


8.4 o-Chinodimethane

Da sich beim Studium des Kettenwachstums schon Grenzen der Reaktivität von Addukten aufgezeigt hatten, war es interessant nach neuen Möglichkeiten, also eventuell reaktiveren Dienen, Ausschau zu halten.

Hierzu boten sich die o-Chinodimethane **195**⁷⁴ an. Sie stellen eine Klasse außerordentlich reaktiver Diene dar, die eine große Tendenz zur Rearomatisierung besitzen. Darstellen lassen sich diese Verbindungen durch Pyrolyse von Benzocyclobuten **194**⁷⁵ oder durch Eliminierung von α, α' -ortho-disubstituierten Arenen **196**.⁷⁶ Es sind aber auch Extrusionen von N₂ aus Diazenen **198**⁷⁷ und von SO₂ aus Sulfolenen **197**⁷⁸ oder Sultinen⁷⁹ bekannt (Schema 81).

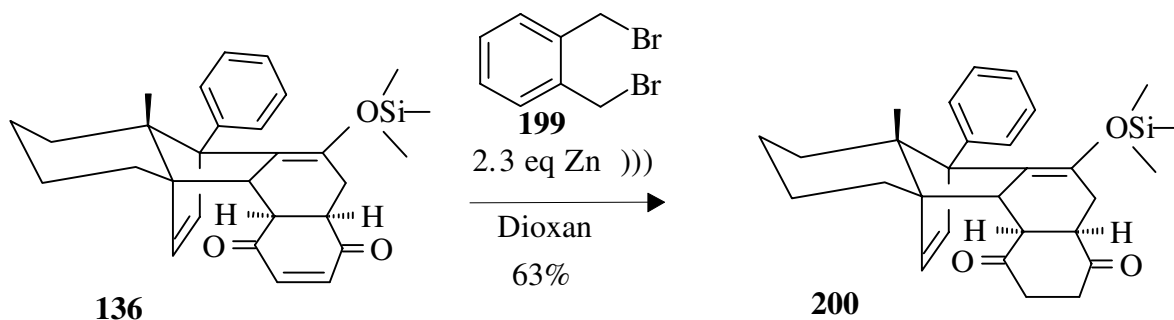
Schema 81



Um das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen mit den Addukten zu untersuchen, wurde mit dem Studium des kommerziell verfügbaren α, α' -Dibrom-o-xylois **199** begonnen. Aus der Literatur sind eine Reihe von Verfahren zur Bildung des reaktiven Intermediats bekannt. Es werden die Verwendungsmöglichkeiten von NaI⁸⁰, Lithium⁸¹, Zink⁸², Kupfer⁸³, Eisen⁸⁴, Nickel⁸⁵ und Chrom⁸⁶ beschrieben.

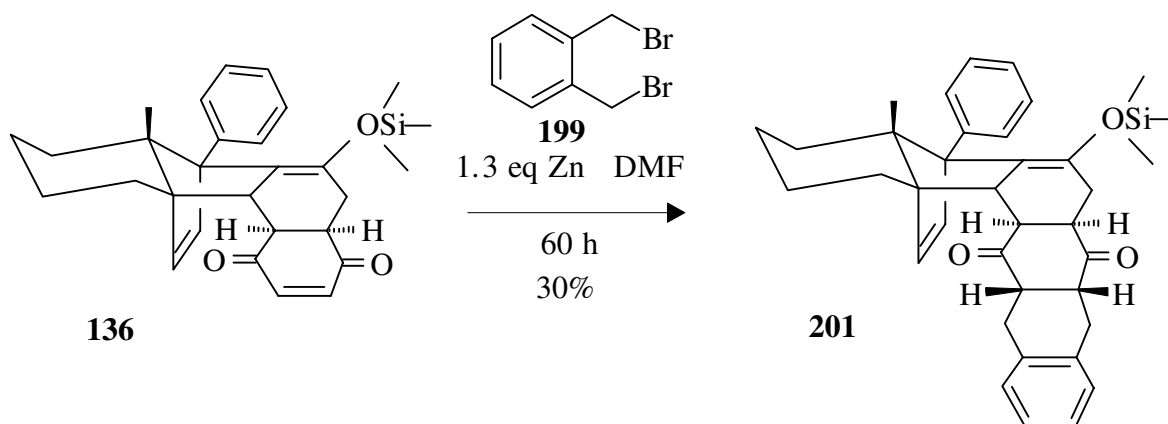
Mit dem Einsatz von NaI wurden die Untersuchungen begonnen. Als Edukt wurde das Benzochinonaddukt **136** als reaktivstes Addukt ausgewählt. Ein Versuch, in dem das Addukt **136** mit α, α' -Dibrom-o-xylois **199** in DMF gelöst, mit 10 eq NaI versetzt und auf 60°C erhitzt wurde, führte jedoch nur zur Zersetzung des Ausgangsmaterials. Da auch schon in anderen Versuchen eine thermische Instabilität des Benzochinonadduktes **136** beobachtet wurde, sollten im folgenden nur noch Verfahren untersucht werden, die bei Raumtemperatur ablaufen. Hierzu bot sich der Einsatz von Zink an. Besonders interessant schien ein unter Ultraschall-Bedingungen⁸⁷ durchgeführter Ansatz. Laut Literaturvorschrift wurde das Benzochinonaddukt **136** mit α, α' -Dibrom-o-xylois **199** in Dioxan gelöst, mit 2.3 eq Zink versetzt und in ein Ultraschallbad gestellt. Schon nach drei Stunden war kein Edukt mehr vorhanden. Das isolierte Produkt stellte sich jedoch nicht als das o-Chinodimethanaddukt **201** heraus, sondern war das reduzierte Benzochinonaddukt **200** (Schema 82).

Schema 82



Dieser Versuch bewies, wie man sich auf die Schwelle zwischen Reduktion und Bildung des o-Chinodimethans begab. Ein Versuch mit 15 eq durch Rühren mit NH_4Cl -Lösung-aktiviertem Zink⁸⁸ in DMF bei RT lieferte ebenfalls schon nach 3 Stunden 63% des reduzierten Produktes **200**. Man mußte folglich weniger Zink einsetzen. Und tatsächlich konnten aus einem Ansatz mit 1.3 eq aktiviertem Zink in DMF 30% des gewünschten o-Chinodimethanaddukts **201** isoliert werden (Schema 83). Damit sich das reaktive Intermediat bilden konnte, wurde zunächst nur das Dibromid mit Zink in DMF gerührt und erst nach $\frac{1}{2}$ h mit dem Addukt versetzt.

Schema 83



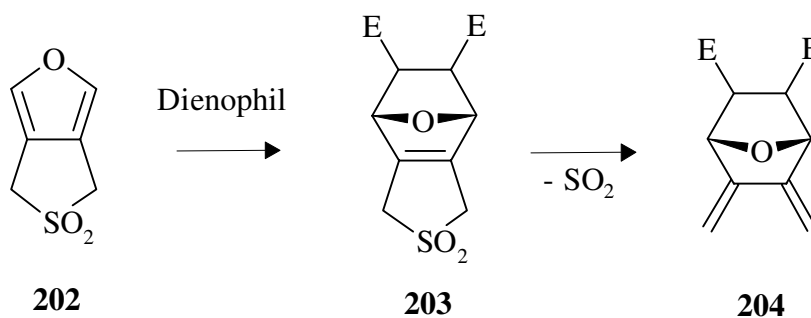
Dies war zwar ein sehr interessantes Ergebnis, das Verfahren jedoch stellte sich als sehr wenig reproduzierbar heraus. Mit jedem Versuch wurden andere, im allgemeinen schlechtere Ausbeuten beobachtet und teilweise fand gar kein Umsatz statt. Es wurde angenommen, daß die Aktivierung des Zinkpulvers mit NH_4Cl -Lösung, die für die Reaktion unerlässlich war, für dieses Problem verantwortlich war. Man suchte deshalb nach anderen effizienteren Aktivierungsmöglichkeiten. Dabei bot sich ein von Nozaki und Lombardo⁸⁹ entwickeltes Verfahren mit TiCl_4 an. Zu einer Lösung des Dibromids in THF wurden 1.3 eq Zink und TiCl_4 gegeben und erst nach fünf Minuten das Addukt **136** zugespritzt. Eine sofortige Schwarzfärbung der Reaktionslösung zeigte die Zersetzung des Adduktes an. TiCl_4 schien sich also nicht als Aktivierungsreagenz zu eignen.

Bei einem nächsten Versuch mit der Verwendung eines Zink-Silberpaares⁹⁰ war man jedoch erfolgreich. Das Zink-Silberpaar wurde durch Umsatz von Zink mit einer siedenden Lösung aus 0.1% Silberacetat in Acetanhydrid hergestellt.⁹¹ Ansätze mit 2 eq dieses Reagenz, 1 eq Dibromid und 3 eq Addukts in DMF lieferten mit 50% eine bessere Ausbeute und erwiesen sich als reproduzierbar.

Parallel zu diesen Ansätzen wurde auch das Monoketaladdukt **49** in seinem Additionsverhalten untersucht. Es konnte jedoch nach allen beschriebenen Verfahren kein Produkt isoliert werden. Es wird auch hier wieder der große Reaktionsunterschied zwischen dem Benzochinon **136**- und dem Monoketaladdukt **49** demonstriert.

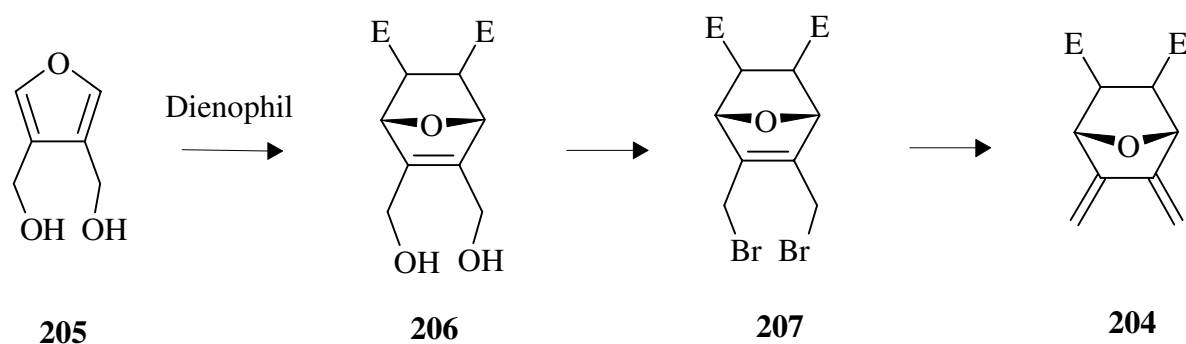
Bestärkt durch das Experiment mit dem Benzochinonaddukt **136**, wurden weitere Diene zum Studium gesucht. Besonders der später nur schwer und unter drastischen Bedingungen zu funktionalisierende Benzolring sollte in neuen Addukten vermieden werden. Aus der Literatur sind eine Vielzahl von Heteroanalogen des o-Chinodimethans bekannt.⁹² Das in Schema 84 beschriebene Dien **204**⁹³ erweckte jedoch besonderes Interesse. Konnte man es mit dem Benzochinonaddukt **136** umsetzen, so hätte man nicht nur zwei Ringe gleichzeitig anneliert, sondern hätte auch ein Furanadduktanalogon, welches ja durch einfache Cycloaddition mit Furan **157** nicht zugänglich war, hergestellt. Die Sauerstoffbrücke sowie die frei wählbaren Reste sollten spätere Funktionalisierungen ermöglichen. Dargestellt werden Diene dieses Typs aus dem Thienofurandioxid **202**, welches sich zu einem interessanten Baustein für intermolekulare Diels-Alder-Reaktionen entwickelt hat.

Schema 84



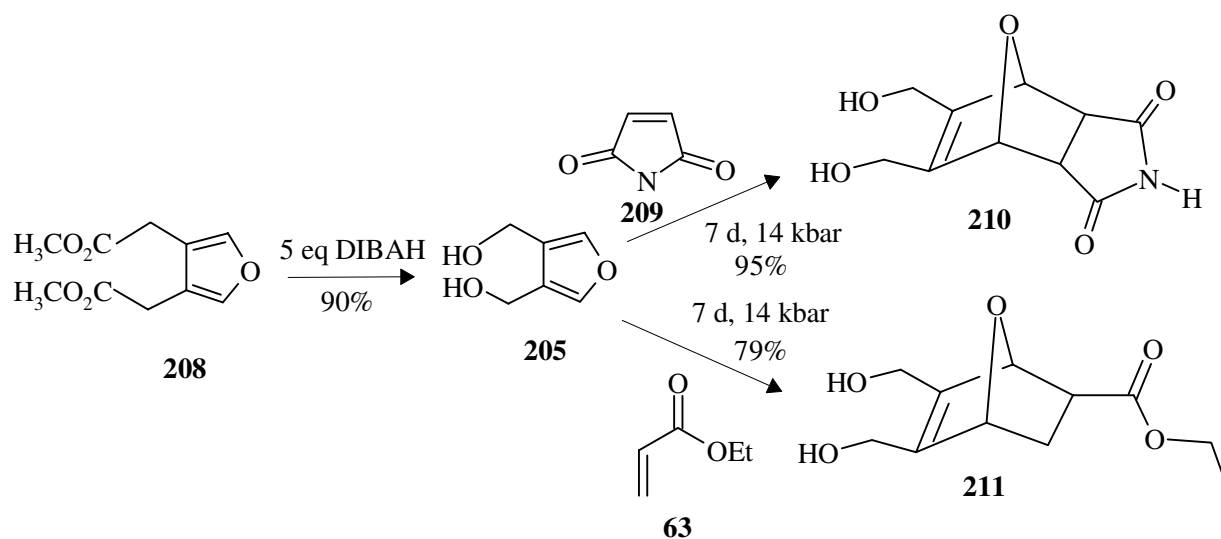
Da sich die Darstellung des Thienofurandioxids **202** aus 3,4-Dimethylbutadien **159**⁹⁴ als schwierig erwies und da bereits einige Erfahrung mit der Bildung reaktiver Diene aus Dibromiden gemacht wurden, wurde ein neuer Weg zur Darstellung des Diens entwickelt. Ausgehend vom 3,4-Dihydroxymethylfuran **205** sollten mit unterschiedlichen Dienophilen Cycloaddukte **206** hergestellt werden, die dann nach Überführung in die Dibromide **207** die Vorstufen zu den Dienen darstellen sollten (Schema 85).

Schema 85



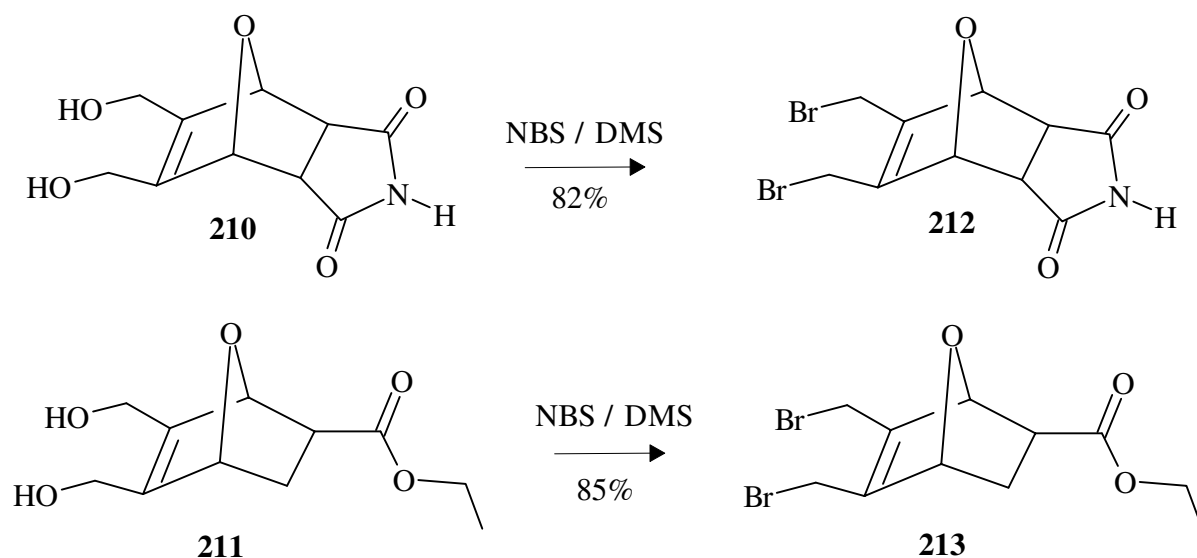
Die Synthese wurde mit der Reduktion des kommerziell verfügbaren Dimethyl-3,4-furandicarboxylats **208**⁹⁵ begonnen, die mit 5 eq des Reduktionsmittes DIBAH durchgeführt werden konnte. Anschließend erfolgte eine Diels-Alder-Reaktion mit den Dienophilen Acrylester **63** und Maleinimid **209**.⁹⁶ Sie wurde bei 14 kbar durchgeführt und lieferte nach 7 Tagen zu **79** bzw. **95%** die gewünschten Addukte **210/211** (Schema 86).

Schema 86



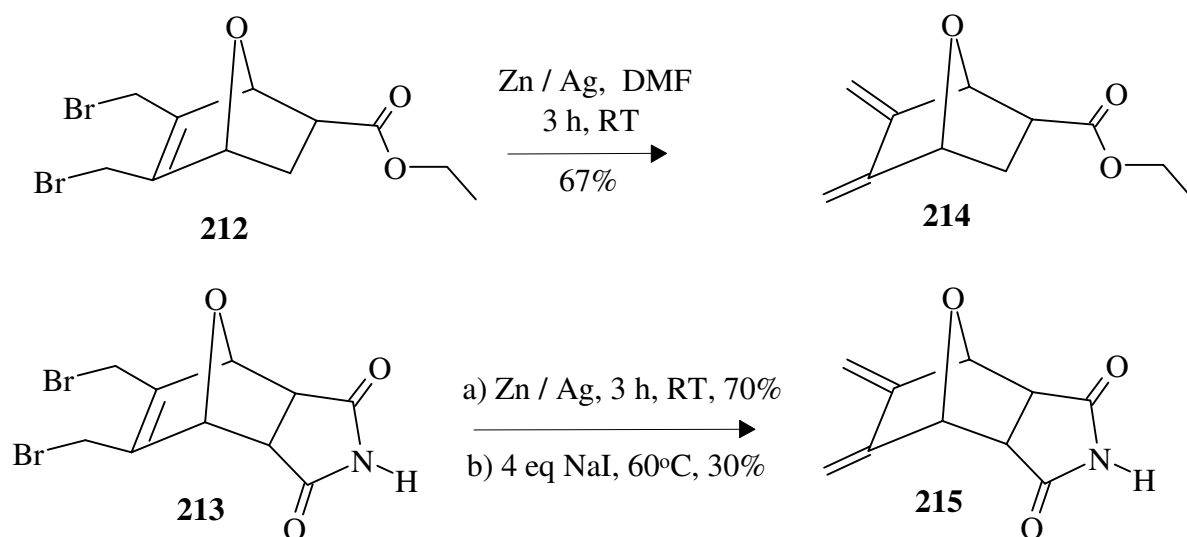
Im folgenden Schritt mußten die Allylalkohole selektiv in die Allylbromide überführt werden. Hierzu bot sich ein von Corey entwickeltes Verfahren⁹⁷ mit N-Bromsuccinimid-Dimethylsulfid an. Das Reagenz wird durch Umsatz von NBS mit DMS in Methylenchlorid bei 0°C erhalten. In die Lösung wird dann der Alkohol gegeben. Aus den beiden Diolen **210/211** konnten **82** bzw. **85%** des Dibromids **212/213** isoliert werden (Schema 87).

Schema 87



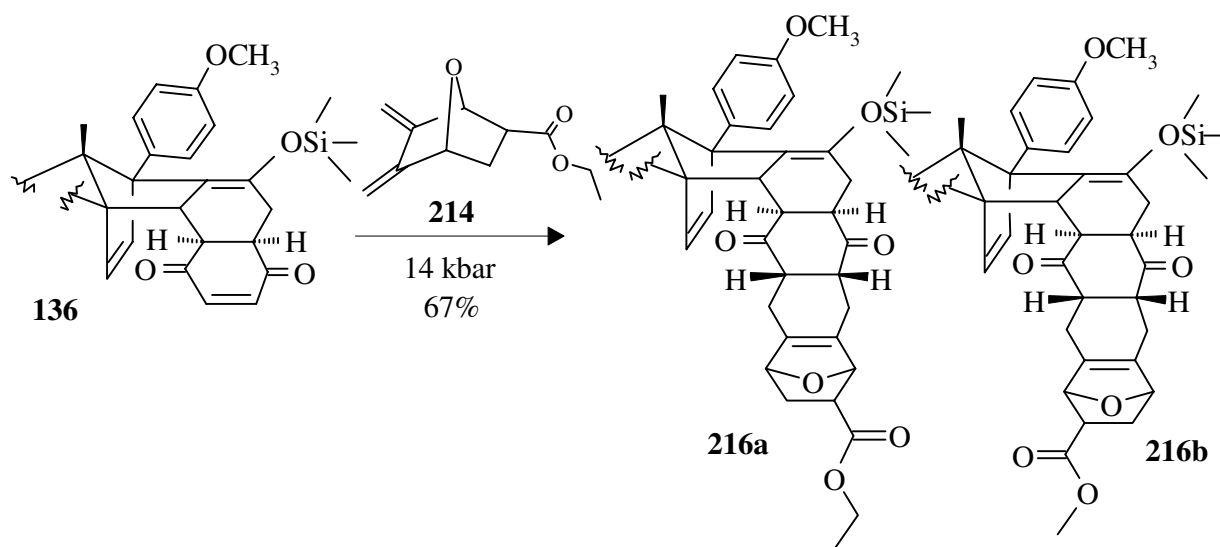
Abschließend mußte noch das Dien generiert werden. Da in der Literatur von der Isolierung entsprechender Diene berichtet wird⁹⁸, wurde auch in unserem Fall eine gewisse Stabilität erwartet. Die Ausbildung der exocyclischen Doppelbindungen sollte sogar bevorzugt ablaufen, da im Edukt eine Abstoßung der freien Elektronenpaare des Brückenkopfsauerstoffs und der endocyclischen Doppelbindung vorliegt. Es zeigte sich, daß die Diene über die Verwendung des Zink-Silberpaares aber auch durch Behandlung mit NaI zugänglich waren (Schema 88). Sie konnten isoliert und säulenchromatographisch gereinigt werden, was die hohe Stabilität zeigt.

Schema 88



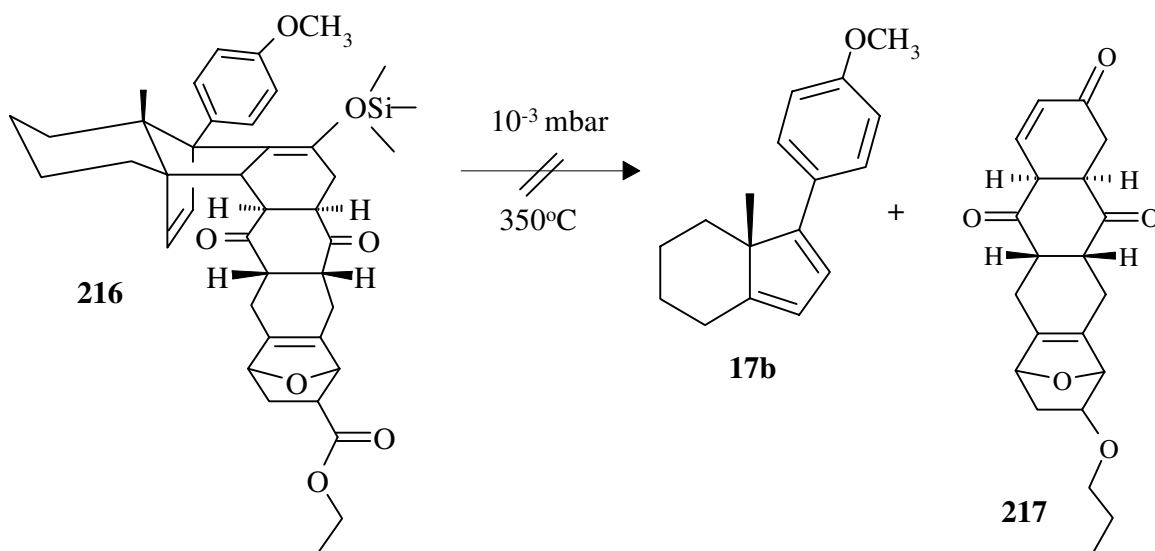
Man hatte nun zwei interessante Diene **214/215** in der Hand, die mit dem Benzochinonaddukt **136** umgesetzt werden sollten. Sollte ein Addition gelingen, so hätte man die in dieser Arbeit größten Addukte auf einfache Weise dargestellt. Begonnen wurden die Untersuchungen der Diels-Alder-Reaktion in siedendem Toluol. Die erste Euphorie wurde jedoch gebremst, da kein

Umsatz festgestellt werden konnte. Im folgenden wurde Hochdruck angewendet. Die Edukte wurden 14 Tage einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Aus dem Ansatz mit dem Acrylesterdien **214** konnten dann tatsächlich 67% des gewünschten Produktes **216** isoliert werden (Schema 89). Mit diesem Ergebnis wurde das verfolgte Konzept des sequenziellen Aufbaus von Polycyclen in eindrucksvoller Weise bestätigt. Es handelte sich bei dem Addukt **216** um ein 1:1 Regioisomerengemisch. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß der lenkende Dienrest schon weit vom Reaktionszentrum entfernt ist. Das Maleinimiddien **215** stellte sich unter den Hochdruckbedingungen als zu instabil heraus. Aus dem Ansatz war kein Produkt zu isolieren.

Schema 89

Mit dem erhaltenen Acrylesterdienaddukt **216** wurde auch die Retro-Diels-Alder-Reaktion untersucht. Die Reaktion wurde unter den üblichen Bedingungen in der Pyrolyseapparatur durchgeführt. Leider konnte neben dem Dien **17b** kein verwertbares Produkt isoliert werden (Schema 90). Aus diesem Ergebnis sollte aber nicht geschlossen werden, daß die Retro-Diels-Alder-Reaktion generell unmöglich ist. Da auch schon bei anderen Benzochinonaddukten Probleme in der Spaltung auftraten und diese mit Veränderungen der Struktur beseitigt werden konnten, stehen hier noch alle Möglichkeiten offen. Auch an eine schonendere Technik als die Pyrolyse wäre zu denken. Man kann sich vorstellen, daß gerade die drastischen Bedingungen der Pyrolyse-Technik, mit ihren sehr hohen Temperaturen ein Addukt dieser Form zerstören können. Auf Grund der geringen Substanzmenge konnten leider keine weiteren Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt werden.

Schema 90



9 Retro-Diels-Alder-Reaktionen

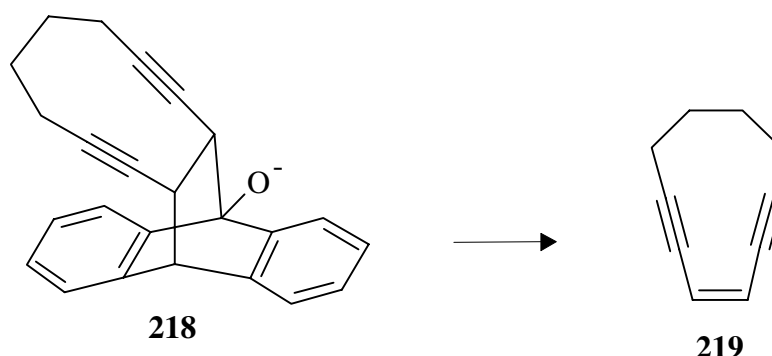
Retro-Diels-Alder-Reaktionen⁹⁹ stellen in vielen Fällen den Schlüsselschritt einer Synthese dar. Ihr Scheitern kann zum Mißerfolg einer ganzen Reaktionssequenz führen. Auch in dieser Arbeit traten bei der thermischen Retro-Diels-Alder-Reaktion mehrfach Probleme auf. Am Benzochinonaddukt **139** konnten zwei alternative Wege erarbeitet werden, die eine Rückspaltung ermöglichten, jedoch waren andere Probleme nicht zu lösen. Die Technik der Flash-Vakuum-Pyrolyse, die sich seit dem Anfang der 70`er Jahre durch Stork¹⁰⁰ zu einem Standardprozeß entwickelt hat, scheint besonders temperaturempfindliche Moleküle zu sehr zu beanspruchen. Die Verbindungen sind relativ lange hohen Temperaturen ausgesetzt, was in manchen Fällen zur Zersetzung des Moleküls führt. Aus diesem Grund ist eine Weiterentwicklung der Retro-Diels-Alder-Techniken, besonders im Hinblick auf schonendere Methoden dringend notwendig.

Von Grieco wurde hierzu eine Lewisäuren katalysierte Variante der Retro-Diels-Alder-Reaktion entwickelt.¹⁰¹ Norbornen-Derivate unterliegen schon bei $50\text{-}60^\circ\text{C}$ in Anwesenheit von Methylaluminiumdichlorid einer Rückspaltung. In einigen Fällen wird zur Vervollständigung der Reaktion ein externes Dienophil wie Maleinsäureanhydrid zugesetzt. Ein Einsatz von Bortrifluorid-Etherat ist ebenfalls beschrieben.¹⁰² In dieser Arbeit wurde schon im Hinblick auf Cycloadditionssequenzen der Einsatz von Lewisäuren untersucht. Hier zeigte sich eine relativ hohe Empfindlichkeit der Addukte gegenüber einigen gängigen Lewisäuren. In den meisten Fällen konnte lediglich eine Zersetzung des Moleküls beobachtet werden. Für unsere Addukte scheint diese Variante nach Grieco nicht anwendbar zu sein.

Ein weiteres Konzept zur kontrollierten Rückspaltung von Diels-Alder-Addukten bei niedrigen Temperaturen wurde von Czarnik vorgeschlagen. Er nutzte den elektronenschiebenden Effekt

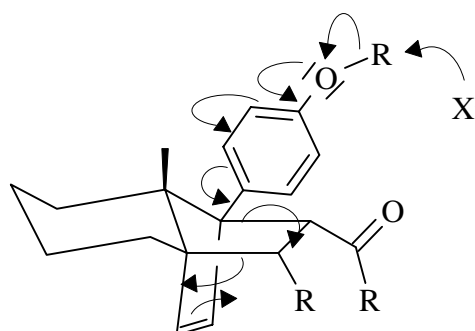
von Oxy-Anionen zur Freisetzung der Dienophile.¹⁰³ Von Nicolaou wurde diese Idee bereits erfolgreich zur Darstellung von cyclischen Endiinen **219** genutzt¹⁰⁴ (Schema 91).

Schema 91



Der Frage, ob dieses Konzept auch auf unsere Addukte anwendbar war, ging zunächst H. Weinmann nach. Er stellte Diene und auch Addukte vom gezeigten Typ (Abbildung 27) dar und untersuchte sie im Hinblick auf ihre Rückspaltung.²⁹

Abbildung 27



Eine umfangreichere Untersuchung dieses Konzept führte D. Meibom durch.¹⁰⁵ Leider ergab sich bei allen dargestellten Addukten zwar eine Abspaltung der Schutzgruppe, eine spontane Retro-Diels-Alder-Reaktion setzte jedoch nicht ein.

Ein neuer Ansatz zu schonenderen Retro-Diels-Alder-Reaktionen scheint sich in der Anwendung von Mikrowellen zu zeigen. Der Einsatz von speziellen Mikrowellengeräten in der organischen Synthese hat sich in letzter Zeit als effiziente Alternative zum herkömmlichen Erhitzen erwiesen. Reaktionen wie Oxidationen¹⁰⁶, Veresterungen¹⁰⁷, Hydrolysen¹⁰⁸ oder auch Diels-Alder-Reaktionen¹⁰⁹ konnten bereits erfolgreich durchgeführt werden. Als Vorteile sind die kurze Reaktionszeit, hohe Ausbeuten und Selektivitäten und die große Reinheit der Produkte zu nennen. Auch das Arbeiten ohne Lösungsmittel spricht für die Zukunft dieser Art der Energieübertragung. Beim Studium der Diels-Alder-Reaktionen von Anthracen mit Maleinsäureanhydrid oder auch Acetylendicarbonester, die auf Graphit mit sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden konnten^{109a}, wurde beim längeren Einstrahlen eine Zersetzung in die Edukte festgestellt, die jedoch nicht näher untersucht wurde. Dieses war Grund genug,

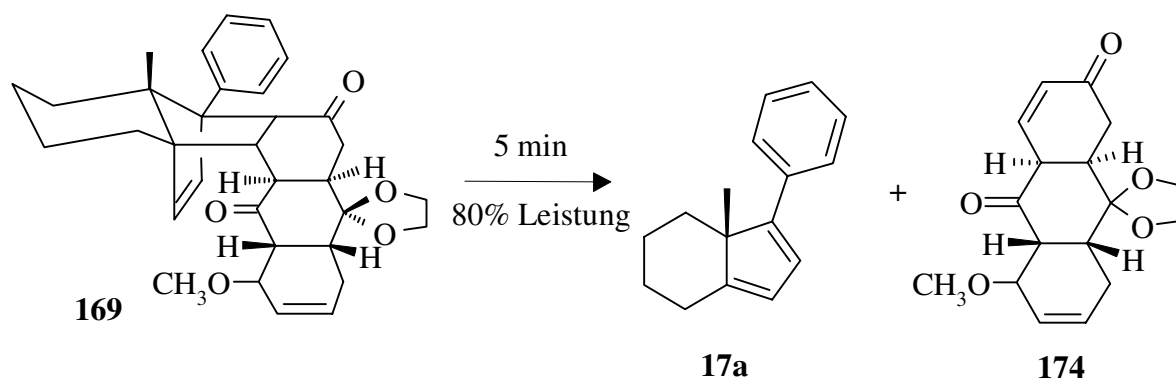
sich mit der Technik der Mikrowelle zum Studium der Retro-Diels-Alder-Reaktionen genauer zu beschäftigen. Als Gerät wurde das von Prolabo neu entwickelte Synthewave™402 genutzt.¹¹⁰ Das Gerät arbeitet mit fokussierten Mikrowellen, bei einer Leistung von 300 W und einer Frequenz von 2450 MHz.

Die Untersuchungen wurden mit dem Erhitzen verschiedener Addukte in hochsiedenden Lösungsmitteln begonnen. Ein vorhandenes Dipolmoment ist essentiell, um durch Wechselwirkungen mit elektromagnetischen Strahlen ein Erwärmen zu gewährleisten. Dies Dipolmoment kann in dem Molekül oder auch in dem Lösungsmittel vorliegen. Da in den folgenden Versuchen nur geringe Eduktmengen eingesetzt wurden, wählte man Ethylenglycol als polares Molekül, um die Bedingungen zu erfüllen.

Die Addukte wurden in das Quarzglasreaktionsgefäß gefüllt, mit dem Lösungsmittel versetzt und 10 Minuten einem Programm ansteigender Leistung ausgesetzt. Schon nach einer Minute konnte ein Sieden des Ethylenglykols beobachtet werden. Nach der Reaktionszeit wurde das Gefäß abgekühlt, die Lösung mit H₂O versetzt und mit Diethylether extrahiert.

Im ersten Versuch wurde das Methoxybutadienmonoketaladdukt **169** eingesetzt. Nach den 10 Minuten war das Molekül zwar gespalten, das Dien **17a** wurde quantitativ erhalten, das Dienophil **174** schien sich jedoch schon zersetzt zu haben. Dieses Ergebnis war ein Zeichen dafür, daß die Einstrahldauer zu lang gewählt wurde. Es war also für diese Art der Reaktion besonders wichtig, genau die richtige Reaktionszeit zu ermitteln. Das Methoxybutadienaddukt **169** wurde also unter den gleichen Bedingungen nur fünf Minuten den Mikrowellen ausgesetzt und tatsächlich konnte das Dienophil **174** aus diesem Ansatz zu 86% erhalten werden (Schema 92).

Schema 92



Für die polycyclischen Addukte scheint also diese Technik eine echte Alternative zur herkömmlichen Flash-Vakuum-Pyrolyse zu sein. Es ist jedoch eine dem Molekül angepaßte Einstrahldauer experimentell zu ermitteln.

Als nächstes sollten einfache Addukte in diese Art der Retro-Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt werden. Es wurden die Spirodiketone **220/221** und der hydrierte Spiroether **222** (Abbildung 28) 10 Minuten den schon bekannten Reaktionsbedingungen unterworfen.

Abbildung 28

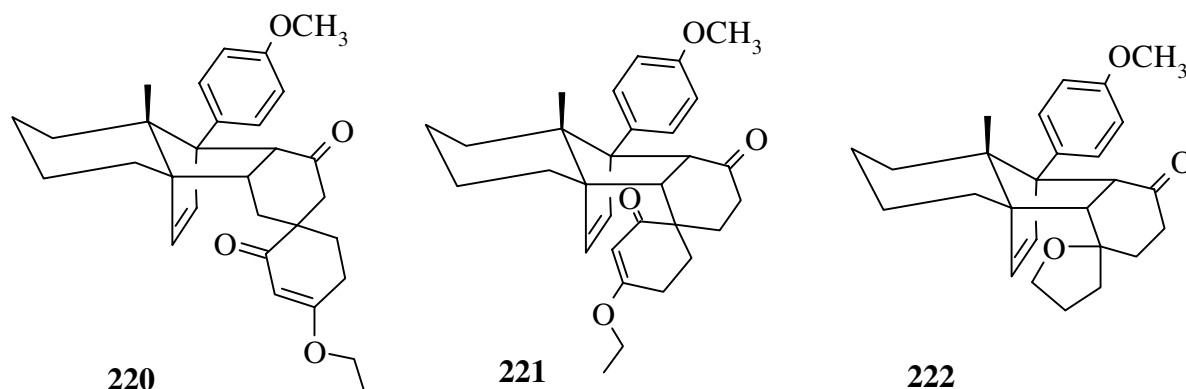


Tabelle 14

Addukt	Bedingungen	Ausbeute Dienophil [%]	FVP-Ausbeute [%]
220	10 min. bis P = 80% $T_{\max} = 196^{\circ}\text{C}$	84	95
221	s.o.	84	92
222	s.o.	96	95

Es zeigte sich, daß die Reaktionen mit vergleichbar guten Ausbeuten zur Flash-Vakuum-Pyrolysen-Technik ablaufen. Die Vorteile liegen dennoch klar auf seiten der Mikrowellenreaktionen. Man muß den Zeitaufwand beider Techniken deutlich unterscheiden. Während man bei der Mikrowellen-Technik ca. 30 Minuten beschäftigt ist, benötigt man für die FVP-Technik mindestens 4-5 Stunden. Auch das Problem des begrenzten Durchsatzvolumens ist bei der Mikrowelle durch ein großes Reaktionsgefäß, in dem problemlos Grammengen umgesetzt werden können, gelöst.

Drei Addukte aus der Spiroisoxazolinreihe, die bereits von F. Nerenz in der Flash-Vakuum-Pyrolyse-Apparatur gespalten wurden³⁰, sollten ebenfalls untersucht werden. Hierbei bot sich das hydrierte **223**, das dihydroxylierte **224** und das acetonid-geschützte Addukt **225** (Abbildung 29) an.

Abbildung 29

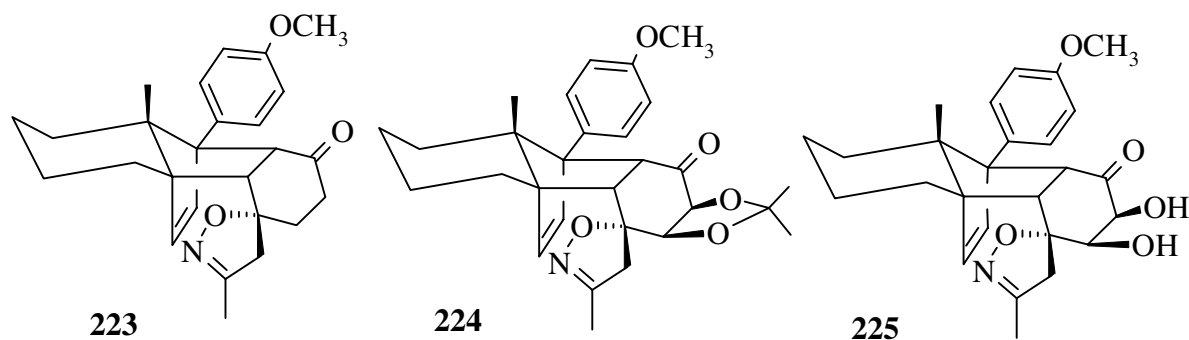


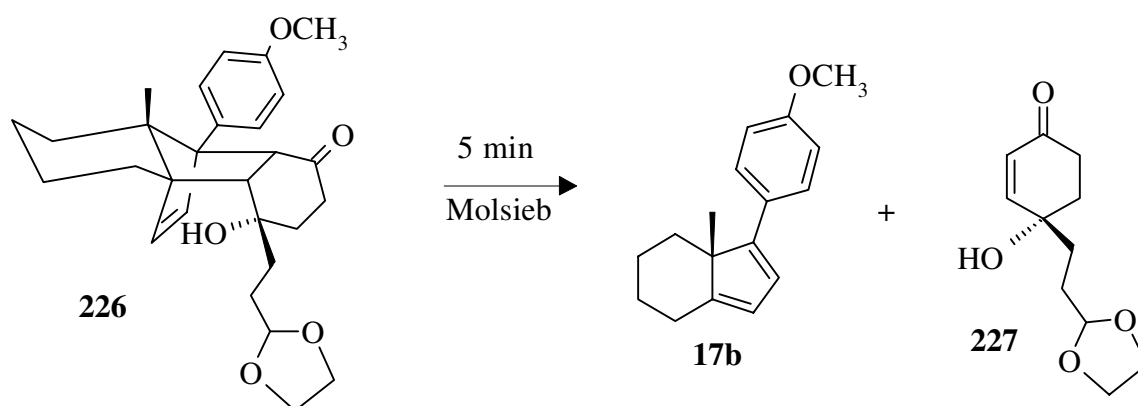
Tabelle 15

Addukt	Bedingungen	Ausbeute Dienophil	FVP-Ausbeute
		[%]	[%]
223	10 min. bis P = 80% $T_{\max} = 196^{\circ}\text{C}$	91	87
224	s.o.	89	87
225	s.o.	-	72

Bei den ersten beiden Addukten zeigen sich wieder hervorragende Ausbeuten, die mit der herkömmlichen Technik vergleichbar waren. Aus dem dritten Ansatz konnte leider nur das Dien quantitativ isoliert werden. Das Dienophil konnte nicht mehr aus der Ethylenglykolphase extrahiert werden, da es zu polar war. Dies zeigt die Notwendigkeit zur Weiterentwicklung der Technik, die mit diesen Versuchen erst am Anfang steht. Bei sehr polaren Produkten, müssen andere Lösungsmittel gewählt werden, um eine Isolierung der Dienophile zu ermöglichen. Hierfür stehen aber noch alle Möglichkeiten offen. In dieser Arbeit wurden zu diesem Thema keine weitere Untersuchung vorgenommen.

Von Y.S. Wong wurde zu diesem Thema eine noch interessantere Alternative erarbeitet.¹¹¹ Er führte die Reaktion ohne Lösungsmittel durch und setzte dem Addukt **226** nur gemörsertes Molsieb zu, um eine Erwärmung zu gewährleisten. Nach fünf Minuten Einstrahlung konnte aus einem ersten Versuch das Dien **17b** sowie das Dienophil **227** quantitativ erhalten werden (Schema 93). Diese Technik sollte für alle Addukte anwendbar sein und liefert einen weiteren Vorteil in der Aufarbeitung. Nach der Reaktion ist nur noch eine Säulenchromatographie zur Auftrennung der Produkte nötig.

Schema 93



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß schon diese kleine Auswahl an Reaktionen eindrucksvoll bewiesen hat, wie die Technik der Mikrowellen für die Retro-Diels-Alder-Reaktionen einsetzbar ist. Die Vorteile der kürzeren Reaktionszeit und damit der schonenderen Behandlung der Addukte wurden genannt. Aus diesen Beispielen ist natürlich keine generelle Technik für den Umgang mit der Mikrowelle abzuleiten, vielmehr sind für jedes Problem die Reaktionsbedingungen speziell zu entwickeln. Besonders wichtig ist dabei die Einstrahldauer. Hat nach einer bestimmten Zeitspanne noch keine Reaktion stattgefunden, so spricht dies nicht dafür, daß sie generell unmöglich ist. Ebenso muß ein zersetztes Produkt als Hinweis auf eine geringere Einstrahldauer gesehen werden. Mit dieser Technik könnte sich ein Ausweg für Addukte ergeben, die bei der herkömmlichen Flash-Vakuum-Pyrolyse nicht zu spalten waren.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Das Siloxydien **35** wurde im Verlauf dieser Arbeit mit verschiedenen Dienophilen umgesetzt, um seine Reaktivität und besonders seine Selektivität zu studieren. Bei den Umsetzungen zeigte sich in allen Fällen eine höhere Reaktivität, als sie vom Hydrindandien **17b** bekannt war. Als Grund hierfür ist die hohe Elektronendichte des Siloxydiens **35** zu nennen. Beobachtete man am Hydrindandien **17b** eine α -endo-Selektivität beim Umsatz mit unterschiedlichen Dienophilen, so wurde hier eine ausgezeichnete α -exo-Selektivität bei der Addition festgestellt. Die Abschirmung der Oberseite des Moleküls durch die anguläre Methylgruppe und die sterische Abstoßung der olefinischen Brücke des Siloxydiens mit der Carbonylgruppe eines Dienophils im endo Übergangszustand sind als Gründe für die Selektivität zu nennen. Bis auf das Acrylester- **66** und das Butinonaddukt **68** wurde in allen Reaktionen eine Einhaltung der Regioselektivität beobachtet. Die Bildung der beiden regioisomeren Produkte läßt sich nur mit dem Ausweichen an sterischer Hinderung zwischen dem Dien und dem Dienophil erklären. Die Untersuchung zur Darstellung von Spiroverbindungen mit Hilfe des Siloxydiens und Dienophilen mit einer Exomethylengruppe gestalteten sich, auf Grund der großen Instabilität dieser Dienophile, als sehr schwierig. Dennoch konnte mit dem 3-Ethoxy-6-methylencyclohex-2-enon **89** eine Adduktbildung erzielt werden. Dabei bildeten sich im Verhältnis 3:7 das Spirocyclohexenonaddukt mit der "richtigen" Regiochemie **90** und sein regioisomeres Produkt **91**. Mit diesen Addukten konnten über eine erfolgreiche Retro-Diels-Alder-Reaktion die beiden Spirocyclohexenone **94/95** freigesetzt werden.

Am Beispiel des Spirolactonaddukts wurde die Fähigkeit des Siloxydiens zur Differenzierung enantiotoper Gruppen demonstriert. Bei der Untersuchung zur kinetischen Resolution zeigten sich dann aber die Grenzen des Siloxydiens im Bezug auf die chirale Erkennung. Nur mit dem Ketoester **39** war eine Racemattrennung möglich. Unterschiedlich substituierte Cyclopentenone sowie Cyclohexenone konnten lediglich unter der Bildung von diastereomeren Gemischen an das Siloxydien addiert werden. An diesen Beispielen zeigte sich die hohe konformative Flexibilität des Diens, die dazu führte, daß beide möglichen Übergangszustände bei der Addition durchlaufen werden konnten. Mit Hilfe von Modellrechnungen wurden die Übergangszustandsenergien zu einigen Beispielen berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Bei den Spirolactonaddukten ergaben sich sehr große Unterschiede in den Übergangszustandsenergien, die sich mit der beobachteten Selektivität im Experiment deckten. Für die Beispiele, in denen Diastereomeregemische gebildet wurden, ergaben sich auch nur geringe Unterschiede in den berechneten Übergangszustandsenergien.

Das Konzept des sequenziellen Aufbaus von Polycylen am Dien wurde mit Hilfe des Benzochinon- **136**, des Monoketal- **49** und des Cyclopentenonadduktes **122** verfolgt. Es wurden in allen Fällen beeindruckende Selektivitäten beobachtet. Erfolgte die erste Cycloaddition am Siloxydien **35** unter Bildung des α -exo-Adduktes, so zeigte sich bei der folgenden Umsetzung in allen Fällen eine α -endo-Selektivität. Dies zeigte, daß ein

anwachsendes Molekül in der Lage ist, den nächsten Reaktionsschritt selektiv zu lenken. Bei den Untersuchungen zum Cyclenwachstum wurde auch beobachtet, daß eine Addition um so schwerer durchzuführen war, je weiter man sich vom Dienrest entfernte. Das Reaktionszentrum schien für das Dien immer schwerer zugänglich zu sein. Am Beispiel des Acrylesterdienaddukts **216** wurde demonstriert, welche Möglichkeiten einem zum Aufbau von Polycyclen zur Verfügung stehen. Das Acrylesterdienaddukt stellte das bisher größte Molekül in dieser Reihe dar.

Die Retro-Diels-Alder-Reaktionen konnten mit den beiden Diolen **145/151** und dem Methoxybutadienaddukt des Monoketals **169** erfolgreich durchgeführt werden. An anderen Addukten zeigte sich leider eine zu hohe Empfindlichkeit gerade der Technik der Flash-Vakuum-Pyrolyse gegenüber. Aus diesem Grund wurde nach einer schonenderen Möglichkeit der Rückspaltung gesucht. Mit der Mikrowellen-Technik konnte ein Erfolg erzielt werden. An einigen Addukten wurde die Retro-Diels-Alder-Reaktion unter milden Bedingungen in nur 10 Minuten, mit vergleichbarer Ausbeute zur herkömmlichen Technik, durchgeführt. Dies eröffnet gerade im Hinblick auf die Rückspaltung empfindlicher Moleküle neue Möglichkeiten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Siloxydien **35** sich als ein interessanter Synthesebaustein zur Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen erwiesen hat. Zur Annelierung von Cyclohexenonen an beliebige Dienophile oder auch zur Durchführung von enantioselektiven Cycloadditionssequenzen hat sich das synthetische Potential des Siloxydiens **35** gezeigt. Mit diesen Untersuchungen konnte nur der Grundstein zur der Siloxydienchemie gelegt werden, die noch viele Synthesemöglichkeiten bietet.

II. Experimenteller Teil

1 Allgemeine Bemerkungen

Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Gallenkamp ermittelt und sind nicht korrigiert.

Drehwerte wurden mit den Polariometern 241 und 341 der Firma Perkin-Elmer bei Raumtemperatur im angegebenen Lösungsmittel gemessen. Die Messungen wurden mit der Natrium-D-Linie durchgeführt.

IR-Spektren wurden mit den Spektrometern 580 und FT 1710 der Firma Perkin-Elmer in Chloroform (CHCl_3) gelöst, als kapilarer Film (Kap.Film) oder als KBr-Pressling (Kbr) wie angegeben aufgenommen. Die Wellenzahlen ν charakteristischer Absorptionsbanden sind in cm^{-1} angegeben. Die Intensitäten sowie die Form der Banden werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden mit den Geräten WP 200 (200.13 MHz) sowie AM 400 (400.13 MHz) der Firma Bruker gemessen. Die Messungen wurden im angegebenen Lösungsmittel mit Tetramethylsilan als internem Standard durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. Für die Signalmultiplizitäten gelten folgende Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, ddd = Doppeldoppeldublett, dtr = Doppeltriplett, q = Quartett, m = Multiplett. Breite Signale sind mit einem b gekennzeichnet.

$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ wurden mit dem Gerät AM 400 (100.61 MHz) der Firma Bruker gemessen. Die Messungen wurden im angegebenen Lösungsmittel mit Tetramethylsilan als internem Standard durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. Die Multiplizität der Signale wurde durch die DEPT-Aufnahmetechnik bestimmt. Für die Signalmultiplizitäten gelten folgende Abkürzungen: p = primäre, s = sekundäre, t = tertiäre, q = quartäre Kohlenstoffkerne

Massenspektren (MS) wurden mit dem Massenspektrometer MAT 312 der Firma Finnigan bei einem Ionisierungspotential von 70 eV und der jeweils angegebenen Temperatur gemessen. Die relativen Signalintensitäten sind in % bezogen auf den Basispeak angegeben.

FAB-Spektren (FAB-MS) wurden mit einem VG Autospec in einer m-Nitrobenzylalkohol-Matrix bei Niederauflösung aufgenommen.

MS-Hochauflösungen wurden mit dem VG Autospec bei Auflösung größer gleich 10000 nach der Peak-Matching-Methode gemessen.

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit DC-Alufolien Kieselgel 60F₂₅₄ der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit Hilfe einer UV-Lampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und mit einem Tauchreagenz aus Cer(IV)-Sulfat/Phosphormolybdänsäure¹¹².

Präparative Säulenchromatographie wurde nach dem Prinzip der Flash-Chromatographie¹¹³ mit Kieselgel der Firma Baker (Korngröße 30-60 µm) bei angepaßtem Überdruck mit den angegebenen Lösungsmitteln durchgeführt.

Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls entsprechend den Standard-Methoden¹¹⁴ absolutiert.

Die Reaktionen unter Hochdruck wurden in einer **Hochdruckapparatur** der Firma Nova Swiss mit einer pneumatischen Pumpe 7 kbar Einzelkopf 550.0441-A durchgeführt. Für die Reaktionen bei 14 kbar stand eine 14 kbar Hochdruckanlage, die mit einer Hydraulikpumpe arbeitet, der Firma Hofer zur Verfügung.

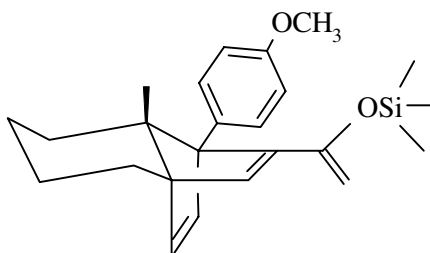
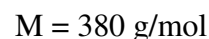
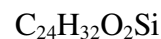
Für die Retro-Diels-Alder-Reaktionen wurde eine **Flash-Vakuum-Pyrolyse-Apparatur** nach Seybold und Jersak¹¹⁵ verwendet.

Die Mikrowellen-Reaktionen wurden in der **Mikrowelle** SynthewaveTM402 der Firma Prolabo durchgeführt.

2 Beschreibung der Versuche

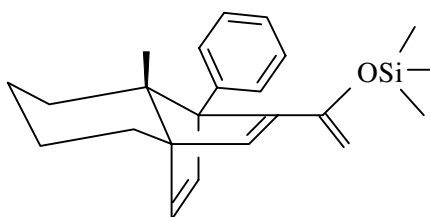
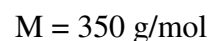
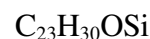
2.1 Versuche zu Kapitel 3

Siloxydien **35**



Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.³³

Ph-Siloxydien



470 mg (3.5 mmol) ZnCl_2 wurden im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen in 2 ml Triethylamin suspendiert. Die Suspension wurde 30 min bei RT gerührt und dann mit einer Lösung von 1.00 g (3.60 mmol) Butinonaddukt **34** in 7 ml Toluol (abs.) versetzt. Es wurde für weitere 10 min bei RT gerührt. Anschließend wurden 600 μl (6.5 mmol) Trimethylsilylchlorid zugespritzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 d bei RT gerührt und dann einer Säulenfiltration (Diethylether) über Alox N unterzogen. Man erhielt das Produkt als gelbes Öl.

Ausbeute: 1.23 g (3.5 mmol; 97%)

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7.4^\circ$ ($c = 0.84$, CHCl_3)

IR (CHCl_3): $\nu = 3060$ (w), 2928 (m), 2860 (w), 1604 (m), 1444 (m), 1252 (s), 1168 (m), 1008 (m), 848 (s) cm^{-1}

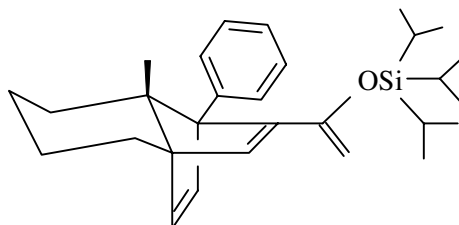
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.15$ (9H, s), 0.56 (1H, dbr, 13 Hz), 1.06 (3H, s), 1.15-1.42 (3H, m), 1.52-1.73 (2H, m), 1.98-2.22 (2H, m), 3.78 (1H, s), 4.11 (1H, d, 0.5 Hz), 6.58 (1H, d, 6 Hz), 6.59 (1H, d, 0.5 Hz), 6.98 (1H, d, 6 Hz), 7.14-7.39 (5H, m)

MS (50°C): m/z (%) = M^+ fehlt, 278 (M^+-72 , 1), 222 (8), 210 (7), 181 (3), 167 (3), 147 (100), 131 (17), 105 (13)

MS-Hochauflösung: berechnet: 278.1670660
 gefunden: 278.1668609

TIPS-Dien 42

$C_{29}H_{42}OSi$
 $M = 434 \text{ g/mol}$



308 mg (1.1 mmol) Butinonaddukt **34** wurden in Methylenchlorid (abs.) gelöst und bei 0°C mit 457 µl (3.3 mmol; 3 eq) Triethylamin versetzt. Nach 10 min wurden 388 µl (1.4 mmol; 1.3 eq) TIPS-Triflat zugespritzt. Es wurden 30 min bei 0°C und 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 10:1) gereinigt. Das Dien **42** wurde als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 463 mg (1.07 mmol; 97%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -6.7^\circ$ ($c = 0.92$, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2944$ (m), 2864 (m), 1600 (w), 1464 (w), 1384 (w), 1244 (w), 1080 (w), 884 (w) cm^{-1}

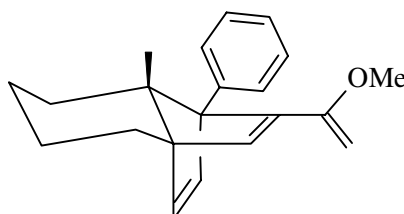
1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.59$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.83 (3H, s), 1.07 (21H, s), 1.21-1.49 (2H, m), 1.53-1.77 (2H, m), 1.98-2.25 (3H, m), 3.86 (1H, d, 1 Hz), 4.10 (1H, d, 1 Hz), 6.59 (1H, d, 6 Hz), 6.63 (1H, s), 6.97 (1H, d, 6 Hz), 7.03-7.39 (5H, m)

MS (140°C): m/z (%) = 434 (M^+ , 4), 407 (22), 381 (6), 320 (12), 287 (70), 246 (35), 235 (35), 210 (71), 167 (48), 153 (50), 131 (86), 103 (85)

MS-Hochauflösung: berechnet: 434.300495
 gefunden: 434.299835

Methoxydien 43

$C_{21}H_{24}O$
 $M = 292 \text{ g/mol}$



In einem ausgeheizten 10 ml Zweihalskolben wurden 100 mg (0.36 mmol) Butinonaddukt **34** in THF (abs.) gelöst und auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 708 µl (0.47 mmol; 1.3 eq) KHMDS zugespritzt. Es wurde langsam bis auf -40°C erwärmt. Diese Lösung wurde mit Hilfe einer double-ended-needle in eine auf -30°C vorgekühlte Suspension

von 53 mg (0.47 mmol; 1.3 eq) Triethyloxonium-tetrafluoroborat (Meerweinsalz) in 1 ml Methylenchlorid überführt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und dabei bis auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde mit ges. NH_4Cl -Lsg versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 2:1) lieferte das Dien **43** als gelbes Öl.

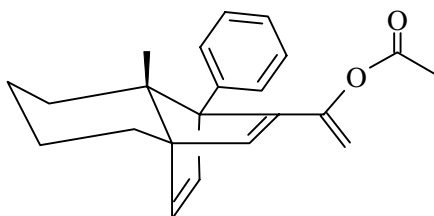
Ausbeute: 30 mg (0.1 mmol; 28%)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.60 (1H, dbr, 13 Hz), 1.04 (3H, s), 1.13-1.49 (2H, m), 1.53-1.78 (3H, m), 1.98-2.23 (2H, m), 3.49 (3H, s), 3.78 (1H, d, 1 Hz), 3.97 (1H, d, 1 Hz), 6.62 (1H, d, 6 Hz), 6.68 (1H, s), 6.98 (1H, d, 6 Hz), 7.10-7.38 (5H, m)

Acetoxydien **44**

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$

$M = 320 \text{ g/mol}$



500 mg (1.8 mmol) Butinonaddukt **34** wurden in 10 ml Isopropenylacetat gelöst, mit einer Spatelspitze Camphersulfonsäure-Monohydrat versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 24 h wurde die Reaktionslösung eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 5:1) gereinigt. Das Dien **44** wurde als rotes Öl erhalten.

Ausbeute: 450 mg (1.4 mmol; 78%)

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5.8^\circ$ ($c = 0.70$, CHCl_3)

IR (CHCl_3): $\nu = 2940$ (m), 1748 (s), 1600 (w), 1444 (w), 1372 (w), 1236 (m) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.59 (1H, dbr, 12 Hz), 1.06 (3H, s), 1.27-1.40 (2H, m), 1.54-1.74 (3H, m), 1.96-2.10 (2H, m), 2.12 (3H, s), 4.26 (1H, d, 1 Hz), 4.61 (1H, d, 1 Hz), 6.51 (1H, s), 6.62 (1H, d, 6 Hz), 7.00 (1H, d, 6 Hz), 7.14-7.42 (5H, m)

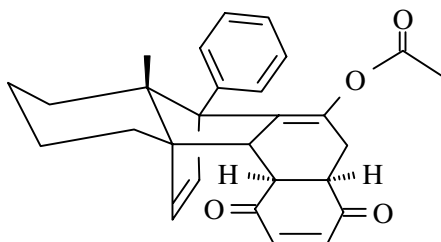
MS (RT): m/z (%) = 320 (M^+ , 12), 305 (17), 278 (100), 260 (48), 245 (32), 231 (23), 217 (25), 210 (64), 195 (46), 178 (35), 165 (42), 152 (18), 115 (23), 91 (27), 83 (32)

MS-Hochauflösung: berechnet: 320.177630

gefunden: 320.176758

Acetoxydienaddukt 47C₂₈H₂₈O₄

M = 428 g/mol



28 mg (88 μ mol) Acetoxydien **44** wurden in 1 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 10 mg (90 μ mol) p-Benzochinon **45** versetzt. Es wurde 4 d bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Produkt **47** wurde als gelber Schaum erhalten.

Ausbeute: 34 mg (79 μ mol; 90%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +49.0^\circ$ (c = 1.70, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2940$ (w), 1748 (m), 1688 (s), 1600 (w), 1228 (m), 1168 (m), 1088 (w), 908 (m) cm⁻¹

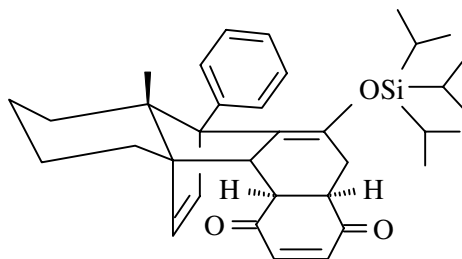
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.41$ (1H, dbr, 12 Hz), 0.76 (3H, s), 1.03-1.42 (4H, m), 1.26 (3H, s), 1.50-1.65 (1H, m), 1.70-1.84 (2H, m), 2.07 (1H, ddd, 1.5/8/18 Hz), 2.50 (2H, s), 3.28 (1H, d, 18 Hz), 3.37 (1H, dd, 4/8 Hz), 6.04 (1H, d, 6 Hz), 6.18 (1H, d, 6 Hz), 6.71 (1H, dd, 1/10 Hz), 6.82 (1H, d, 10 Hz), 7.14-7.37 (5H, m)

MS (240°C): m/z (%) = 428 (M⁺, 21), 400 (16), 386 (61), 369 (48), 326 (25), 300 (16), 277 (13), 263 (12), 223 (12), 210 (100), 195 (41), 167 (56), 141 (20), 105 (28), 91 (53), 77(23)

MS-Hochauflösung: berechnet: 428.198760
gefunden: 428.200073

TIPS-dienaddukt 48C₃₅H₄₆O₃Si

M = 542 g/mol



100 mg (0.23 mmol) TIPS-Dien **42** wurden in 1 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 27 mg (0.25 mmol, 1.1 eq) p-Benzochinon **45** versetzt. Es wurde 7 d bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 5:1) gereinigt. Das Produkt **48** wurde als gelber Schaum erhalten.

Ausbeute: 107 mg (0.20 mmol; 86%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -30.5^\circ$ ($c = 0.57$, CHCl_3)

IR (CHCl_3): $\nu = 2944$ (m), 2864 (m), 1680 (s), 1352 (w), 1248 (w), 1088 (w) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.34$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.65 (3H, s), 0.78-0.92 (21H, m), 0.99-1.28 (4H, m), 1.28-1.39 (1H, m), 1.47-1.63 (1H, m), 1.74 (1H, dbr, 13 Hz), 2.02 (1H, ddd, 2/8/18 Hz), 2.29 (1H, ddd, 2/5/10 Hz), 2.43 (1H, d, 10 Hz), 3.24 (1H, d, 18 Hz), 3.30 (1H, dd, 4/8 Hz), 5.87 (1H, d, 6 Hz), 6.23 (1H, d, 6 Hz), 6.70 (1H, dd, 2/10 Hz), 6.80 (1H, d, 10 Hz), 7.06-7.38 (5H, m)

MS (170°C): m/z (%) = 543 (M^+ , 5), 433 (4), 363 (4), 330 (3), 309 (3), 287 (34), 259 (15), 231 (33), 210 (100), 181(23), 167 (33), 131 (20), 103 (23), 75 (26)

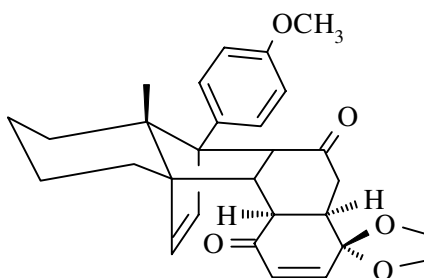
MS-Hochauflösung: berechnet: 542.321624
gefunden: 542.322266

2.2 Versuche zu Kapitel 4

Monoketaladdukt 49

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_5$

$M = 460$ g/mol

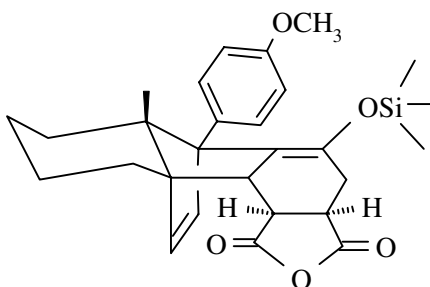


Darstellung und spektroskopische Daten s.Lit.³³

Maleinsäureanhydridaddukt 51

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{Si}$

$M = 478$ g/mol



70 mg (0.18 mmol) Siloxydien **35** wurden in 1 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 18 mg (0.18 mmol; 1 eq) Maleinsäureanhydrid **50** versetzt. Es wurde 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Produkt **51** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 70 mg (0.15 mmol; 81%)

Schmelzpunkt: 209°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +3.1^\circ$ (c = 0.48, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2948$ (w), 1784 (s), 1680 (w), 1512 (m), 1252 (s), 924 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.18$ (9H, s), 0.46 (1H, dbr, 13 Hz), 0.82 (3H, s), 1.12-1.49 (4H, m), 1.70 (1H, dbr, 13 Hz), 1.79 (1H, dtr, 4/13 Hz), 2.32 ((1H, dbr, 13 Hz), 2.38 (1H, dd, 8/15 Hz), 2.41 (1H, d, 9 Hz), 2.60 (1H, dd, 10/15 Hz), 2.66 (1H, tr, 10 Hz), 3.18 (1H, q, 10 Hz), 3.80 (3H, s), 6.00 (1H, d, 6 Hz), 6.30 (1H, d, 6 Hz), 6.80 (2H, d, 8 Hz), 7.20 (2H, d, 8 Hz)

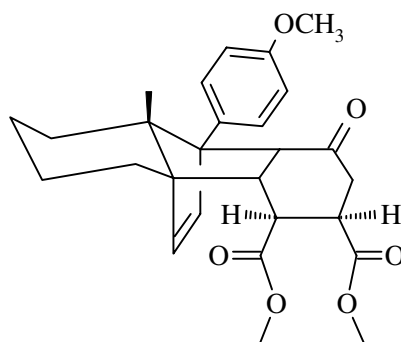
MS (100°C): m/z (%) = 478 (M⁺, 7), 405 (1), 338 (4), 240 (3), 230 (10), 201 (35), 170 (42), 141 (35), 109 (34), 91 (100)

MS-Hochauflösung: berechnet: 478.217553
gefunden: 478.218018

Dimethylesteraddukt **52**

C₂₇H₃₂O₆

M = 452 g/mol



20 mg (42 μ mol) Maleinsäureanhydridaddukt **51** wurden in 1ml MeOH gelöst und mit einem Tropfen 2N HCl versetzt. Die farblose Lösung wurde 1h bei RT gerührt. Anschließend wurde unter ständigem Rühren eine ca 0.5M-Diazomethan-Diethylether-Lösung langsam mit der Pipette zugetropft bis eine bleibende Gelbfärbung entstand. Die Reaktionslösung wurde mit Essigsäure angesäuert, dann mit einer ges. NaHCO₃-Lsg. versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Produkt **52** wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 17 mg (38 μ mol; 90%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -53.0^\circ$ (c = 0.11, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2952$ (w), 1736 (s), 1704 (m), 1612 (w), 1516 (m), 1436 (w), 1248 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.52$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.81 (3H, s), 1.14-1.48 (2H, m), 1.59 (3H, s), 1.71-1.89 (1H, m), 2.12 (1H, dd, 6/18 Hz), 2.40-2.57 (2H, m), 2.60-2.68 (1H, m), 3.10 (1H, d, 10 Hz), 3.13-3.22 (1H, m), 3.71 (3H, s), 3.75 (3H, s), 3.80 (3H, s), 3.87 (1H, d, 10 Hz), 5.97 (1H, d, 6 Hz), 6.22 (1H, d, 6 Hz), 6.85 (2H, d, 8 Hz), 7.22 (2H, d, 8 Hz)

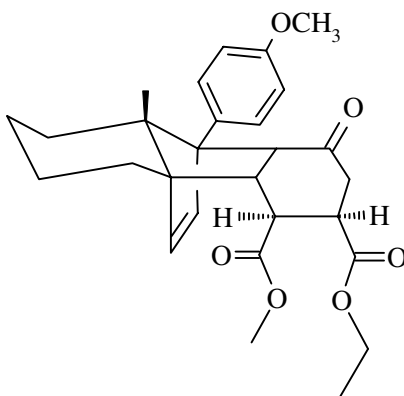
MS (180°C): m/z (%) = 452 (M^+ , 5), 421 (3), 363 (4), 266 (10), 251 (12), 240 (100), 225 (45), 197 (44), 165 (40), 153 (48), 128 (39), 115 (40), 109(40), 98 (42)

MS-Hochauflösung: berechnet: 452.219889
gefunden: 452.220460

Ethyl-methylesteraddukt 53

$C_{28}H_{34}O_6$

$M = 466$ g/mol



10 mg (21 μ mol) Maleinsäureanhydridaddukt **51** wurden in 1 ml EtOH gelöst und mit 3 mg (42 μ mol; 2 eq) Natriumethanolat versetzt. Die farblose Lösung wurde 1h bei RT gerührt. Anschließend wurde unter ständigem Rühren eine ca 0.5M-Diazomethan-Diethylether-Lösung langsam mit der Pipette zugetropft bis eine bleibende Gelbfärbung entstand. Die Reaktionslösung wurde mit Essigsäure angesäuert, dann mit einer ges. $NaHCO_3$ - Lsg. versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Produkt **53** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10 mg (21 μ mol; 99%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -18.0^\circ$ ($c = 0.50$, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2928$ (w), 1732 (s), 1704 (m), 1516 (m), 1248 (m), 1224 (w), 1180 (m) cm^{-1}

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.51$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.80 (3H, s), 1.28 (3H, tr, 7 Hz), 1.30-1.45 (3H, m), 1.56-1.83 (4H, m), 2.10 (1H, dd, 7/18 Hz), 2.45 (1H, dd, 4/11 Hz), 2.57 (1H, dd, 3/18 Hz), 3.11 (1H, d, 10 Hz), 3.14-3.20 (1H, m), 3.74 (3H, s), 3.80 (3H, s), 3.86 (1H, d, 10 Hz), 4.17 (2H, q, 7 Hz), 5.97 (1H, d, 6 Hz), 6.21 (1H, d, 6 Hz), 6.85 (2H, d, 8 Hz), 7.21 (2H, d, 8 Hz)

NOE-Experiment: (s. Schema 16)

3.86 (b) \Rightarrow 3.11 (c, 11%), 7.21 (Aromat, 21%)

3.11 (c) \Rightarrow 0.8 (a, 12%)

2.45 (d) \Rightarrow 3.18 (e, 10%), 5.97 (i, 8%)

3.18 (e) \Rightarrow 2.45 (d, 10%), 2.10 (f, 8%)

2.10 (f) \Rightarrow 3.18 (e, 9%), 2.57 (g, 20%)

2.57 (g) \Rightarrow 2.10 (f, 21%), 2.45 (d, -21%)

6.21 (h) \Rightarrow 5.97 (i, 6%)

5.97 (i) \Rightarrow 6.21 (h, 8%), 2.45 (d, 6%)

3.75 (j) \Rightarrow 4.17 (k, 1%)

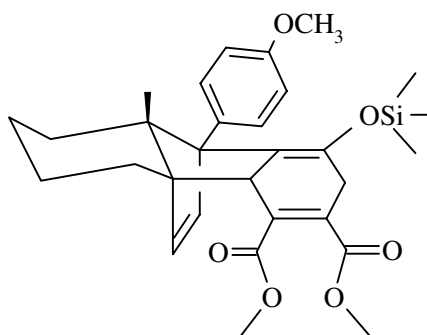
MS (140°C): m/z (%) = 466 (M^+ , 1), 421 (2), 266 (4), 240 (100), 225 (10), 197 (9), 181 (5), 153 (10), 126 (10), 98 (10)

MS-Hochauflösung: berechnet: 466.235539
 gefunden: 466.234687

Acetylendicarbonsäuremethylesteraddukt **56**

$C_{30}H_{38}O_6Si$

$M = 522$ g/mol



500 mg (1.32 mmol) Siloxydien **34** wurden in 3 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 170 μ l (1.39 mmol; 1.1 eq) Acetylendicarbonsäuremethylester **54** versetzt. Es wurde 2 d bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Produkt **56** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 661 mg (1.27 mmol; 96 %)

Schmelzpunkt: 146°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -20.9^\circ$ ($c = 0.22$, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2952$ (m), 1720(vs), 1512 (s), 1436 (m), 1252 (vs), 1096 (m) cm^{-1}

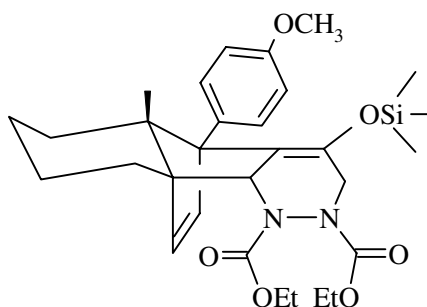
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.14$ (9H, s), 0.43 (1H, dbr, 13 Hz), 0.86 (3H, s), 1.10-1.50 (4H, m), 1.64 (1H, dbr, 13 Hz), 1.72-1.84 (2H, m), 2.96-3.10 (2H, m), 3.35 (1H, dd, 5/10 Hz), 3.72 (3H, s), 3.80 (3H, s), 3.87 (3H, s), 5.85 (1H, d, 6 Hz), 6.25 (1H, d, 6 Hz), 6.81 (2H, d, 8 Hz), 7.10-7.25 (2H, m)

MS (160°C): m/z (%) = 523 (M^+ , 11), 490 (22), 463 (42), 404 (38), 355 (11), 251 (19), 240 (13), 197 (17), 165 (31), 121 (39), 91 (27), 73 (100)

MS-Hochauflösung: berechnet: 522.243768
 gefunden: 522.243652

Azodicarbonsäurediethylesteraddukt 57 $C_{30}H_{42}O_6N_2Si$

M = 554 g/mol



34 mg (89 μ mol) Siloxydien **35** wurden in 1 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 14 μ l (89 μ mol; 1 eq) Azodicarbonsäure-diethylester (DEAD) **55** versetzt. Es wurde 4 d bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 5:1) gereinigt. Das Produkt **57** wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 43 mg (78 μ mol; 87%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -30.0^\circ$ (c = 0.46, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2936$ (m), 1696 (s), 1612 (w), 1516 (m), 1376 (m), 1320 (m), 1252 (s), 1180 (m) cm^{-1}

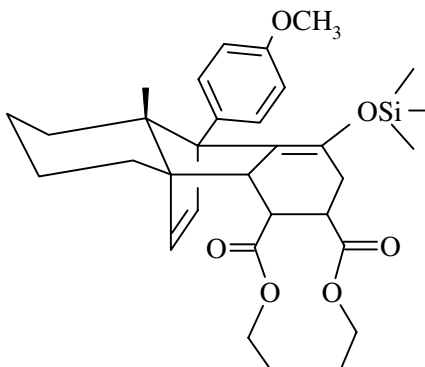
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.20$ (9H, s), 0.42 (1H, dbr, 13 Hz), 0.81 (3H, s), 1.15-1.40 (10H, m), 1.60-1.72 (2H, m), 2.11 (1H, dbr, 15 Hz), 3.35 (1H, d, 2/16 Hz), 3.80 (3H, s), 3.99 (1H, s), 4.10-4.30 (4H, m), 4.50 (1H, d, 16 Hz), 6.21 (1H, d, 6 Hz), 6.27 (1H, d, 6 Hz), 6.80 (2H, d, 9 Hz), 7.25 (2H, d, 9 Hz)

MS (60°C): m/z (%) = 555 (M^+ , 61), 540 (5), 510 (6), 481 (44), 465 (61), 437 (12), 410 (36), 393 (18), 378 (60), 346 (14), 299 (14), 292 (62), 240 (63), 225 (31), 169 (47), 153 (47), 121 (62), 85 (62)

MS-Hochauflösung: berechnet: 554.281216
gefunden: 554.283875

Fumaresteraddukt 61 / Maleinesteraddukt 62C₃₂H₄₄O₆Si

M = 552 g/mol

**Fumaresteraddukt:**

140 mg (0.37 mmol) Siloxydien **34** wurden in 2 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 60 μ l (0.37 mmol; 1 eq) Fumarsäurediethylester **59** versetzt. Es wurde 4 d bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 5:1) gereinigt. Das Produkt **61** wurde als farbloses Öl erhalten.

Maleinesteraddukt:

156 mg (0.41 mmol) Siloxydien **34** wurden in 2 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 70 μ l (0.41 mmol; 1 eq) Maleinsäurediethylester **60** versetzt. Es wurde 17 d bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 5:1) gereinigt. Es wurde ein nicht trennbares Gemisch von Maleinesteraddukt **62** und Fumaresteraddukt **61** im Verhältnis 2:1 isoliert.

Ausbeute: Fumaresteraddukt rein: 185 mg (0.34 mmol; 91%)

IR (CHCl₃): ν = 2936 (m), 1728 (s), 1612 (w), 1512 (m), 1444 (w), 1252 (s), 1180 (m), 1036 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -0.20 (9H, s), 0.42 (1H, dbr, 12 Hz), 0.80 (3H, s), 1.05-1.44 (10H, m), 1.43-1.69 (1H, m), 1.69-1.82 (2H, m), 1.82-2.00 (1H, tr, 10 Hz), 2.00-2.19 (1H, m), 2.55 (1H, d, 7 Hz), 2.64 (1H, d, 7 Hz), 3.04-3.21 (1H, m), 3.80 (3H, s), 4.01-4.32 (4H, m), 5.83 (1H, d, 6 Hz), 6.17 (1H, d, 6 Hz), 6.81 (2H, d, 9 Hz), 7.01-7.26 (2H, m)

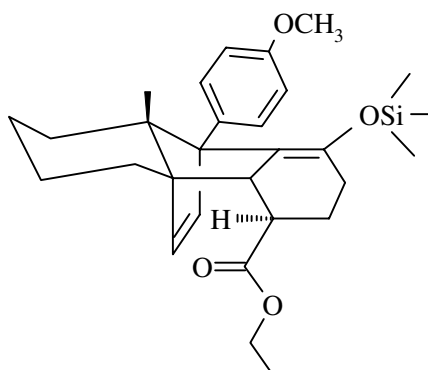
Maleinesteraddukt: -0.20 (9H, s), 0.42 (1H, dbr, 13 Hz), 0.84 (3H, s), 1.10-1.45 (3H, m), 1.50-1.68 (2H, m), 1.73 (1H, dbr, 13 Hz), 1.95 (1H, dd, 5/12 Hz), 2.03-2.21 (1H, m), 2.37-2.68 (2H, m), 2.84-3.23 (2H, m), 3.68 (3H, s), 3.69 (3H, s), 3.78 (3H, s), 5.72 (1H, d, 6 Hz), 6.19 (1H, 6 Hz), 6.80 (2H, d, 9 Hz), 7.19 (2H, d, 9 Hz)

MS (80°C): m/z (%) = 553 (M⁺, 3), 343 (1), 307 (1), 293 (1), 265 (4), 252 (3), 202 (2), 157 (2), 145 (21), 127 (74), 121 (15), 117 (26), 99 (48), 84 (100)

MS-Hochauflösung: berechnet: 552.290718
gefunden: 552.289943

Acrylesteraddukt 64C₂₉H₄₀O₄Si

M = 480 g/mol



100 mg (0.26 mmol) Siloxydien **35** wurden in 1 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 19 μ l (0.26 mmol; 1 eq) Acrylsäureethylester **63** versetzt. Es wurde 10 d bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 5:1) gereinigt. Das Produkt **64** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 85 mg (0.18 mmol; 68%)

Schmelzpunkt: 118°C

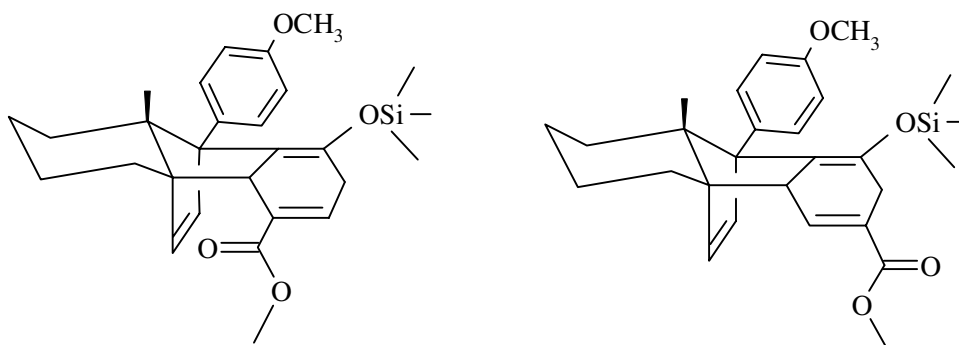
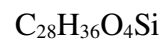
Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -1.4^\circ$ (c = 0.56, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2936$ (w), 1724 (s), 1612 (w), 1516 (m), 1248 (s), 1180 (s), 908 (w) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.20$ (9H, s), 0.42 (1H, dbr, 12 Hz), 0.82 (3H, s), 1.12-1.45 (4H, m), 1.29 (3H, tr, 7 Hz), 1.52-1.78 (4H, m), 1.80-2.02 (3H, m), 2.20-2.33 (1H, m), 2.64 (1H, d, 10 Hz), 3.79 (3H, s), 4.15 (2H, dq, 3/7 Hz), 5.73 (1H, d, 6 Hz), 6.17 (1H, d, 6 Hz), 6.79 (2H, d, 8 Hz), 7.03-7.30 (2H, m)

MS (RT): m/z (%) = 480 (M⁺, 1), 408 (1), 335 (2), 266 (5), 240 (100), 225 (12), 197 (10), 140 (6), 121 (6), 111 (7), 95 (8), 84 (9), 75 (16)

MS-Hochauflösung: berechnet: 480.269589
gefunden: 480.267350

Propiolesteraddukt 66a/66b

110 mg (0.29 mmol) Siloxydien **35** wurden in 1 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 26 μ l (0.29 mmol; 1 eq) Propiolsäuremethylester **65** versetzt. Es wurde 2 d bei 60°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 5:1) gereinigt. Das Produkt **66** wurde als Gemisch der beiden Regioisomeren im Verhältnis 2:3 als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 120 mg (0.26 mmol; 89%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -15.0^\circ$ (c = 0.28, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2936$ (m), 1712 (s), 1512 (m), 1252 (s), 1180 (m), 828 (w) cm^{-1}

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.15$ (9H, s), 0.49 (1H, dbr, 13 Hz), 0.85 (3H, s), 1.13-1.90 (7H, m), 2.06 (1H, dbr, 13 Hz), 3.00 (2H, s), 3.72 (3H, s), 3.80 (3H, s), 3.85 (1H, d, 11 Hz), 5.72 (1H, d, 6 Hz), 6.18 (1H, d, 6 Hz), 6.78-6.92 (2H, m), 7.13-7.31 (2H, m)

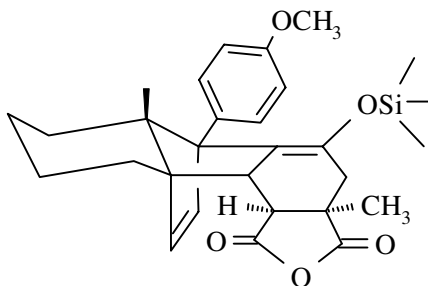
Nebenprodukt: -0.15 (9H, s), 0.49 (1H, dbr, 13 Hz), 0.89 (3H, s), 1.13-1.90 (7H, m), 2.06 (1H, dbr, 13 Hz), 3.00 (2H, s), 3.75 (3H, s), 3.80 (3H, s), 3.85 (1H, d, 11 Hz), 5.67 (1H, d, 6 Hz), 6.25 (1H, d, 6 Hz), 6.78-6.92 (2H, m), 7.13-7.31 (2H, m)

MS (90°C): m/z (%) = 464 (M^+ , 3), 462 (15), 391 (5), 282 (5), 240 (85), 225 (55), 212 (52), 197 (53), 177 (51), 165 (53), 152 (67), 147 (50), 141 (27), 121 (100), 115 (50), 93 (60), 84 (44)

MS-Hochauflösung: berechnet: 462.238288
gefunden: 462.236115

Citraconsäureanhydridaddukt 72C₂₉H₃₆O₅Si

M = 492 g/mol



Eine Lösung von 106 mg (0.28 mmol) Siloxydien **35** und 32 mg (0.28 mmol; 1 eq) Citraconsäureanhydrid **71** in 1 ml THF (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 10 d einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 3:1) gereinigt. Man erhielt das Citraconsäureanhydridaddukt **72** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 79 mg (0.22 mmol; 79%)

Schmelzpunkt: 149°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -23.0^\circ$ (c = 0.64, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2936$ (w), 1776 (s), 1680 (m), 1512 (m), 1252 (s), 1032 (w), 944 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.12$ (9H, s), 0.47 (1H, dbr, 13 Hz), 0.83 (3H, s), 1.22 (3H, s), 1.28-1.60 (4H, m), 1.60-1.89 (3H, m), 2.08 (1H, d, 15 Hz), 2.19 (1H, d, 8 Hz), 2.50 (1H, d, 8 Hz), 2.58 (1H, d, 15 Hz), 3.80 (3H, s), 5.95 (1H, d, 6 Hz), 6.30 (1H, d, 6 Hz), 6.82 (2H, d, 9 Hz), 7.19 (2H, d, 9 Hz)

NOE-Experiment: (s. Abbildung 10)

2.50 (a) \Rightarrow -

2.19 (b) \Rightarrow 5.95 (f, 10%)

1.22 (c) \Rightarrow 2.19 (b, 7%), 6.30 (g, 1%)

2.08 (d) \Rightarrow 2.58 (e, 25%)

2.58 (e) \Rightarrow 2.08 (d, 28%)

5.95 (f) \Rightarrow 2.19 (b, 7%), 6.30 (g, 11%)

6.30 (g) \Rightarrow 5.95 (f, 6%)

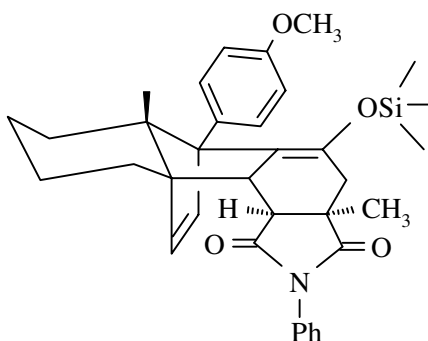
MS (RT): m/z (%) = 492 (M⁺, 6), 320 (3), 160 (10), 148 (10), 147 (88), 119 (15), 106 (15), 84 (100), 73 (18)

MS-Hochauflösung: berechnet: 492.2332044

gefunden: 492.2330433

Methyl-N-Phenylmaleinimidaddukt 75 $C_{35}H_{41}O_4NSi$

M = 567 g/mol



Eine Lösung von 150 mg (0.39 mmol) Siloxydien **35** und 74 mg (0.39 mmol; 1 eq) Methyl-N-Phenylmaleinimid **74** in 1 ml THF (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 7 d einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 3:1) gereinigt. Man erhielt das Methyl-N-Phenylmaleinimidaddukt **75** als farbloses Öl.

Ausbeute: 188 mg (0.33 mmol; 85%)

IR (CHCl₃): $\nu = 2932$ (w), 1712 (s), 1512 (m), 1384 (m), 1252 (s), 1032 (w), 856 (m) cm^{-1}

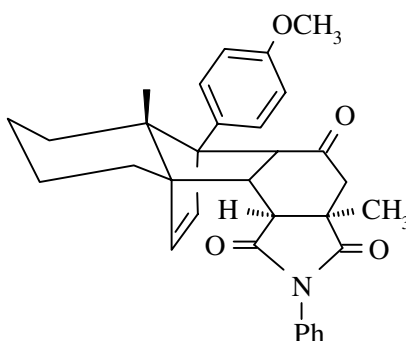
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.09$ (9H, m), 0.48 (1H, dbr, 13 Hz), 0.85 (3H, s), 1.23 (3H, s), 1.26-1.57 (4H, m), 1.61-1.90 (2H, m), 2.10-2.20 (2H, m), 2.29 (1H, dbr, 13 Hz), 2.47-2.60 (2H, m), 3.81 (3H, s), 6.01 (1H, d, 6 Hz), 6.33 (1H, d, 6 Hz), 6.84 (2H, d, 9 Hz), 7.22 (2H, d, 9 Hz), 7.28-7.52 (5H, m)

MS (140°C): m/z (%) = 567 (M⁺, 96), 552 (77), 510 (15), 484 (17), 472 (56), 458 (13), 380 (15), 365 (12), 296 (12), 240 (16), 188 (42), 165 (23), 121 (50), 95 (51), 83 (57)

MS-Hochauflösung: berechnet: 567.280488
gefunden: 567.278870

Keton 76 $C_{32}H_{33}O_4N$

M = 495 g/mol



100 mg (0.18 mmol) Methyl-N-Phenylmaleinimidaddukt **75** wurden in 2 ml Methylenchlorid gelöst, mit 44 mg (0.18 mmol; 1 eq) Camphersulfonsäure-Monohydrat versetzt und 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde mit ges. NaHCO₃-Lsg. neutralisiert und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und

über MgSO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und eine Säulenchromatographie des Rohprodukts (PE/E 1:1) lieferte das Keton **76** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 90 mg (0.18 mmol; 97%)

Schmelzpunkt: 178°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -154.0^\circ$ ($c = 0.44$, CHCl_3)

IR (CHCl_3): $\nu = 2932$ (m), 1716 (s), 1516 (m), 1388 (m), 1248 (m), 908 (m), 856 (w) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.64$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.82 (3H, s), 1.26 (3H, s), 1.29-1.38 (1H, m), 1.46-1.61 (3H, m), 1.70-1.78 (1H, m), 1.83-1.93 (1H, m), 1.98 (1H, dbr, 13 Hz), 2.38 (1H, d, 7 Hz), 2.51 (1H, d, 3 Hz), 2.57 (1H, d, 7 Hz), 3.35 (1H, dd, 3/7 Hz), 3.81 (3H, s), 3.86 (1H, d, 7 Hz), 6.04 (1H, d, 6 Hz), 6.44 (1H, d, 6 Hz), 6.88 (2H, d, 10 Hz), 7.15 (2H, d, 10 Hz), 7.31-7.53 (5H, m)

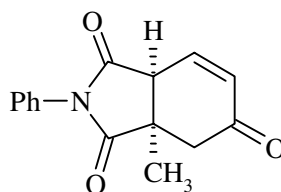
MS (RT): m/z (%) = 495 (M^+ , 1), 443 (1), 363 (1), 306 (1), 288 (1), 255 (30), 240 (100), 225 (18), 212 (12), 197 (17), 181 (9), 165 (11), 153 (10), 119 (10), 108 (42), 80 (49)

MS-Hochauflösung: berechnet: 495.240959
gefunden: 495.238678

Cyclohexenon **77**

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$

$M = 255$ g/mol



154 mg (0.31 mmol) Keton **76** wurden in einer Pyrolyseapparatur bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Temperatur von 220°C verdampft und durch ein auf 390°C erhitztes Pyrolyserohr geleitet. Die Produkte schieden sich in der Kühlfalle ab und wurden nach Abkühlen und Belüften der Apparatur mit Methylchlorid eluiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes lieferte das Cyclohexenon **77** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 68 mg (0.30 mmol; 86%)

Schmelzpunkt: 149°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +155.0^\circ$ ($c = 0.67$, CHCl_3)

IR (CHCl_3): $\nu = 2972$ (w), 1716 (s), 1688 (s), 1500 (m), 1372 (s), 1228 (m), 1140 (m) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.54$ (3H, s), 2.50 (1H, d, 17 Hz), 3.00 (1H, d, 17 Hz), 3.57 (1H, dd, 3/4 Hz), 6.24 (1H, dd, 3/15 Hz), 6.96 (1H, dd, 5/15 Hz), 7.20-7.57 (5H, m)

MS (RT): m/z (%) = 255 (M^+ , 54), 213 (12), 185 (5), 157 (4), 149 (5), 136 (11), 119 (20), 108 (70), 84 (100)

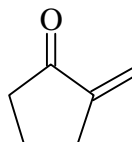
MS-Hochauflösung: berechnet: 255.089543
gefunden: 255.088640

2.3 Versuche zu Kapitel 5

α -Methylencyclopentenon 85

C_6H_8O

M = 96 g/mol

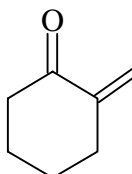


Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.^{48a}

α -Methylencyclohexenon 87

$C_7H_{10}O$

M = 110 g/mol

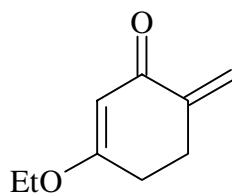


Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.^{48a}

3-Ethoxy-6-methylencyclohex-2-enon 89

$C_9H_{12}O_2$

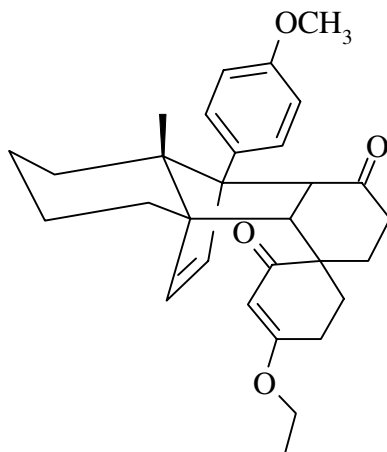
M = 152 g/mol



Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.⁵⁰

Ethoxymethylcyclohexenonaddukt 90C₃₀H₃₆O₄

M = 460 g/mol



Eine Lösung von 250 mg (0.66 mmol) Siloxydien **35** und 100 mg (0.66 mmol) Ethoxymethylcyclohexenon **89** in 1.3 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 21 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Produkt **90** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 61 mg (0.13 mmol; 20%)

Schmelzpunkt: 229°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +50.8^\circ$ (c = 0.07, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2924$ (m), 1708 (m), 1648 (m), 1612 (s), 1516 (m), 1380 (m), 1248 (m), 1188 (s), 1028 (w) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.56$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.90 (3H, s), 1.16-1.30 (4H, m), 1.37 (3H, tr, 6 Hz), 1.49-1.58 (2H, m), 1.59-1.68 (2H, m), 1.81-2.00 (3H, m), 2.09-2.20 (1H, m), 2.21-2.39 (3H, m), 3.79 (3H, s), 3.81 (1H, d, 12 Hz), 3.90 (2H, q, 6 Hz), 3.99 (1H, d, 12 Hz), 5.30 (1H, s), 5.89 (1H, d, 6 Hz), 6.20 (1H, d, 6 Hz), 6.84 (2H, d, 8 Hz), 7.17 (2H, d, 8 Hz)

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.09$ (p), 16.28 (p), 21.30 (s), 23.37 (s), 25.56 (s), 26.65 (s), 27.14 (s), 27.84 (s), 28.74 (s), 35.55 (s), 45.45 (q), 48.27 (t), 55.06 (q), 55.48 (t), 59.25 (q), 63.26 (q), 64.22 (q), 64.53 (s), 100.79 (t), 113.22 (t), 127.68 (t), 131.32 (q), 137.51 (t), 137.94 (t), 157.83 (q), 175.31 (q), 201.63 (C=O), 211.59 (C=O)

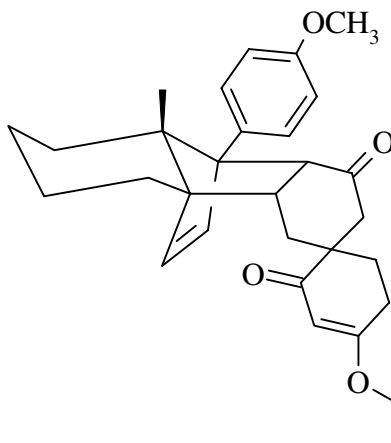
MS (150°C): m/z (%) = 460 (M+, 2), 364 (1), 308 (1), 266 (2), 240 (100), 225 (7), 198 (7), 165 (5), 153 (4), 112 (8)

MS-Hochauflösung: berechnet: 460.261360

gefunden: 460.259735

Ethoxymethylcyclohexenonaddukt 91C₃₀H₃₆O₄

M = 460 g/mol

**Variante A:**

Eine Lösung von 250 mg (0.66 mmol) Siloxydien **35** und 100 mg (0.66 mmol) Ethoxymethylcyclohexenon **89** in 1.3 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 21 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Produkt **91** wurde als weißer Feststoff erhalten

Variante B:

Eine Lösung von 22 mg (0.1 mmol) Spirocyclohexenon **95** und 24 mg (0.1 mmol) Dien **17b** in 1 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 14 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Produkt **91** wurde als weißer Feststoff erhalten

Ausbeute: Variante A: 136 mg (0.3 mmol; 45%) Variante B: 25 mg (0.05 mmol; 50%)

Schmelzpunkt: 224°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +6.4^\circ$ (c = 0.50, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2920$ (m), 1692 (m), 1644 (m), 1604 (s), 1512 (m), 1380 (w), 1244 (m), 1192 (s), 1032 (w) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.52$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.90 (3H, s), 1.16-1.29 (4H, m), 1.39 (3H, tr, 7 Hz), 1.58-1.64 (3H, m), 1.65-1.72 (1H, m), 1.79 (1H, dbr, 13 Hz), 1.82-1.98 (2H, m), 2.19 (1H, dd, Hz), 2.20-2.24 (2H, m), 2.60-2.68 (1H, m), 2.71 (1H, dd, 1/18 Hz), 3.79 (3H, s), 3.85 (1H, d, 10 Hz), 3.92 (2H, q, 7 Hz), 5.31 (1H, s), 5.88 (1H, d, 6 Hz), 6.19 (1H, d, 6 Hz), 6.84 (2H, d, 10 Hz), 7.21 (2H, d, 10 Hz)

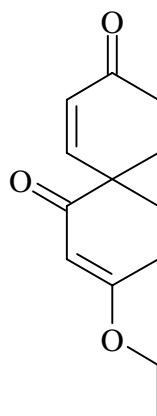
¹³C-NMR(100 Mhz, CDCl₃): $\delta = 14.07$ (p), 14.92 (p), 21.46 (s), 23.21 (s), 25.49 (s), 25.84 (s), 28.73 (s), 32.57 (s), 34.57 (s), 42.53 (t), 46.15 (q), 48.15 (s), 53.90 (t), 55.02 (q), 58.99 (q), 61.23 (q), 64.32 (s), 66.51 (q), 100.61 (t), 112.97 (t), 128.08 (t), 131.42 (q), 137.78 (t), 138.86 (t), 157.71 (q), 175.53 (q), 202.72 (C=O), 211.92 (C=O)

MS (170°C): m/z (%) = 460 (M^+ , 4), 442 (2), 377 (4), 359 (6), 308 (2), 279 (2), 240 (100), 225 (9), 197 (10), 166 (5), 153 (9), 121 (5), 99 (7)

MS-Hochauflösung: berechnet: 460.261360
gefunden: 460.260834

Spirocyclohexenon **94**

$C_{13}H_{16}O_3$
 $M = 220$ g/mol



46 mg (0.1 mmol) Addukt **91** wurden in einer Pyrolyseapparatur bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Temperatur von 220°C verdampft und durch ein auf 350°C erhitztes Pyrolyserohr geleitet. Die Produkte schieden sich in der Kühlfalle ab und wurden nach Abkühlen und Belüften der Apparatur mit Methylenchlorid eluiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 1:1) des Rohproduktes lieferte das Spirocyclohexenon **94** als farbloses Öl.

Ausbeute: 21 mg (95 μ mol; 95%)

IR (CHCl₃): $\nu = 2928$ (w), 1676 (m), 1648 (m), 1604 (s), 1512 (w), 1380 (m) cm^{-1}

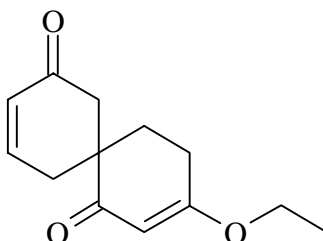
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.40$ (3H, tr, 7 Hz), 1.96-2.05 (2H, m), 2.10-2.20 (1H, m), 2.29-2.39 (1H, m), 2.39-2.54 (2H, m), 2.54-2.68 (2H, m), 3.89-4.00 (2H, m), 5.37 (1H, s), 6.11 (1H, d, 10 Hz), 6.72 (1H, d, 10 Hz)

MS (100°C): m/z (%) = 220 (M^+ , 31), 192 (27), 167 (6), 149 (17), 135 (6), 112 (100), 84 (93)

MS-Hochauflösung: berechnet: 220.109945
gefunden: 220.109070

Spirocyclohexenon 95C₁₃H₁₆O₃

M = 220 g/mol



46 mg (0.1 mmol) Addukt **91** wurden in einer Pyrolyseapparatur bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Temperatur von 220°C verdampft und durch ein auf 350°C erhitztes Pyrolyserohr geleitet. Die Produkte schieden sich in der Kühlfalle ab und wurden nach Abkühlen und Belüften der Apparatur mit Methylenchlorid eluiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 1:1) des Rohproduktes lieferte das Spirocyclohexenon **95** als farbloses Öl.

Ausbeute: 21 mg (95 µmol; 95%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -29.4^\circ$ (c = 0.43, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2940$ (w), 1676 (m), 1648 (m), 1604 (s), 1436 (w), 1380 (m), 1248 (m), 1192 (s) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.39$ (3H, tr, 7 Hz), 1.90-2.04 (2H, m), 2.28 (1H, dtr, 1/5/2 Hz), 2.33 (1H, d, 16 Hz), 2.46 (2H, tr, 7 Hz), 2.80 (1H, d, 16 Hz), 2.93 (1H, dtr, 3/19 Hz), 3.92 (2H, q, 7 Hz), 5.30 (1H, s), 6.05 (1H, dtr, 2/10 Hz), 6.81-6.88 (1H, m)

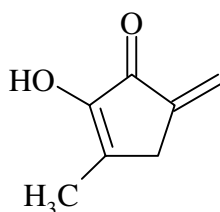
¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.07$ (p), 25.60 (s), 29.92 (s), 32.49 (s), 44.42 (s), 46.34 (q), 64.48 (s), 100.65 (t), 128.84 (t), 146.19 (t), 175.82 (q), 197.67 (C=O), 199.81 (C=O)

MS (RT): m/z (%) = 220 (M⁺, 5), 203 (3), 192 (5), 174 (2), 147 (3), 112 (11), 105 (4), 91 (11), 83 (100)

MS-Hochauflösung: berechnet: 220.109945
gefunden: 220.109238

Hydroxy-methylcyclopentenon 101C₇H₈O₂

M = 124 g/mol



500 mg (4.46 mol) 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on **100** wurden in 20 ml THF (abs.) gelöst, mit 603 mg (20.1 mol, 4.5 eq) Paraformaldehyd, 1.48 g N-Methylanilinium Trifluoracetat (6.7 mol, 1.5 eq) versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 24 h wurde auf RT abgekühlt und mit Diethylether versetzt. Es fiel ein roter, gummiähnlicher Niederschlag aus,

der abfiltriert und mit Diethylether gewaschen wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Produkt **101** wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 343 mg (2.77 mol; 62%)

Schmelzpunkt: 101°C

IR (CHCl₃): $\nu = 3504$ (m), 3304 (m), 2912 (w), 1700 (s), 1680 (s), 1632 (s), 1412 (s), 1364 (m), 1200 (m), 1096 (s) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.10$ (3H, s), 3.06 (2H, s), 5.42 (1H, s), 6.12 (1H, s), 7.40 (1H, sbr)

MS (RT): m/z (%) = 124 (M⁺, 55), 119 (3), 112 (16), 99 (22), 95 (32), 91 (29)

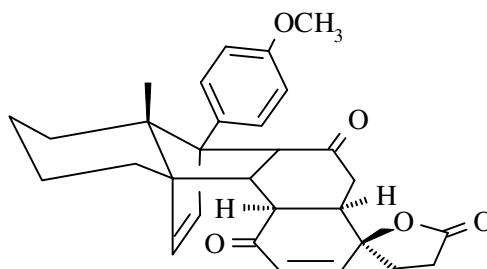
MS-Hochauflösung: berechnet: 124.052430
gefunden: 124.052666

2.4 Versuche zu Kapitel 6

Spirolactonaddukt **104**

C₃₃H₄₀O₅Si

M = 544 g/mol



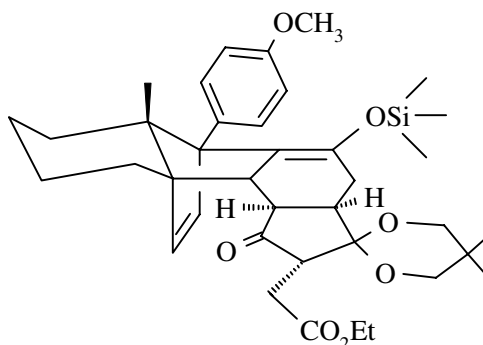
Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.³³

2.5 Versuche zu Kapitel 7

Ketoesteraddukt **40**

C₃₈H₅₂O₇Si

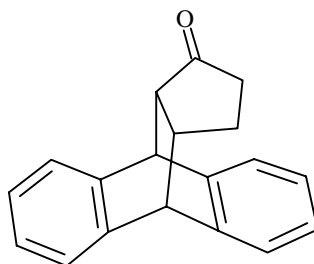
M = 648 g/mol



Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.³³

Anthracenaddukt 107C₁₉H₁₆O

M = 260 g/mol



2 g (11.2 mmol) Anthracen **105** wurden mit 1.8 ml (22.4 mmol; 2 eq) Cyclopentenon **106** in 10 ml Xylol gelöst und unter Stickstoffatmosphäre 7 d zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei dunkelbraun. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Anthracenaddukt **107** wurde als gelber Feststoff isoliert.

Ausbeute: 2.06 g (8.0 mmol; 71%)

Schmelzpunkt: 185°C

IR (CHCl₃): $\nu = 3072$ (w), 2948 (m), 1728 (s), 1456 (m), 1252 (w), 1192 (m), 1168 (m), 1060 (w) cm⁻¹

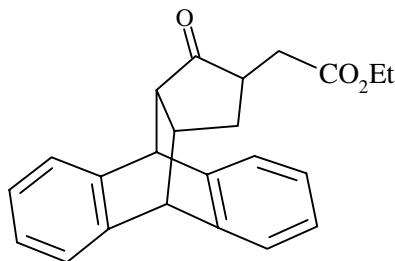
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.82$ -1.02 (1H, m), 1.47-1.67 (1H, m), 1.80-1.95 (1H, m), 1.95-2.13 (1H, m), 2.65-2.78 (1H, m), 2.80-2.95 (1H, m), 4.26 (1H, d, 4 Hz), 4.58 (1H, d, 4 Hz), 7.02-7.40 (8H, m)

MS (60°C): m/z (%) = 260 (M⁺, 10), 241 (5), 222 (21), 208 (21), 202 (28), 189 (13), 178 (100), 167 (28), 152 (28), 139 (15), 126 (28), 119 (23), 105 (28), 101 (28), 91 (27), 77 (27)

MS-Hochauflösung: berechnet: 260.120115
gefunden: 260.119781

Anthracenethylester 108C₂₃H₂₂O₃

M = 346 g/mol



In einem ausgeheizten 25 ml Zweihalskolben wurden 270 μ l (1.86 mmol; 1.2 eq) Diisopropylamin in 10 ml THF (abs.) gelöst. Bei 0°C wurden langsam 1.16 ml (1.86 mmol; 1.2 eq) einer 1.6M n-BuLi- Lsg. zugetropft. Anschließend wurde auf -78°C gekühlt und bei dieser Temperatur 402 mg (1.55 mmol) Anthracenaddukt **107** gelöst in 5 ml THF (abs.) zugespritzt. Es wurde langsam bis auf -45°C erwärmt. Anschließend wurde wieder auf -78°C eingekühlt

und 238 μl (2.01 mmol; 1.3 eq) Iodessigsäureethylester zugespritzt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und bis auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde mit ges. NHCO_3 - Lsg. versetzt, mit Chloroform extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Produkt **108** wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 363 mg (1.05 mmol; 68%)

Schmelzpunkt: 135°C

IR (CHCl_3): $\nu = 3000$ (w), 2940 (w), 1728 (s), 1636 (w), 1464 (m), 1332 (w), 1260 (m), 1188 (m) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.74$ -0.84 (1H, m), 1.18 (3H, tr, 7 Hz), 1.76-1.84 (1H, m), 1.93-2.01 (1H, m), 2.18 (1H, dd, 7/17 Hz), 2.37 (1H, dd, 4/7 Hz), 2.73-2.88 (2H, m), 4.02 (2H, q, 7 Hz), 4.29 (1H, d, 3 Hz), 4.59 (1H, d, 3 Hz), 7.07-7.20 (4H, m), 7.27-7.40 (4H, m)

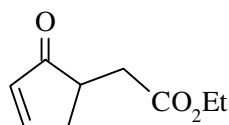
MS (120°C): m/z (%) = 346 (M^+ , 3), 301 (7), 243 (6), 229 (20), 215 (27), 202 (30), 178 (100), 165 (16), 152 (28), 139 (14), 123 (39), 115 (17), 95 (29), 67 (28)

MS-Hochauflösung: berechnet: 346.156895
gefunden: 346.155334

Ethylestercyclopentenon **109**

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$

$M = 168$ g/mol



227 mg (0.66 mmol) Anthracenethylester **108** wurden in einer Pyrolyseapparatur bei $1 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Temperatur von 220°C verdampft und durch ein auf 350°C erhitztes Pyrolyserohr geleitet. Die Produkte schieden sich in der Kühlfalle ab und wurden nach Abkühlen und Belüften der Apparatur mit Methylenechlorid eluiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 1:1) des Rohproduktes lieferte das Cyclopentenon **109** als farbloses Öl.

Ausbeute: 98 mg (0.58 mmol; 88%)

IR (CHCl_3): $\nu = 2984$ (w), 1708 (s), 1588 (w), 1416 (w), 1344 (m), 1232 (m), 1168 (m) cm^{-1}

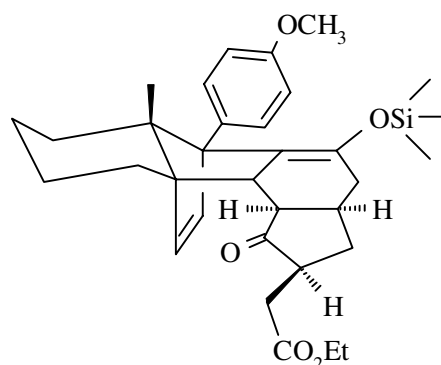
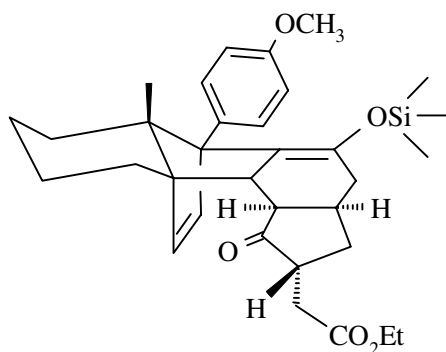
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$ (3H, tr, 7 Hz), 2.38-2.57 (2H, m), 2.51-2.65 (1H, m), 2.83 (1H, dd, 4/16 Hz), 2.92-3.10 (1H, m), 4.15 (2H, q, 7 Hz), 6.19-6.30 (1H, m), 7.68-7.79 (1H, m)

MS (RT): m/z (%) = 168 (M^+ , 33), 139 (9), 124 (30), 122 (100), 111 (14), 107 (16), 95 (78), 81 (41), 67 (64)

MS-Hochauflösung: berechnet: 168.078644
gefunden: 168.0786216

Cyclopentenonaddukt 110 $C_{33}H_{44}O_5Si$

M = 548 g/mol



Eine Lösung von 174 mg (0.45 mmol) Siloxydien **35** und 76 mg (0.45; 1 eq) Cyclopentenon **109** in 2 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 14 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Cyclopentenonaddukt **110** (farbloses Öl) wurde als untrennbares Diastereomerengemisch (Diastereomerenverhältnis 1:1) isoliert.

Ausbeute: 139 mg (0.25 mmol; 56%)

IR (CHCl₃): $\nu = 2936$ (m), 1728 (s), 1512 (s), 1376 (w), 1252 (s), 1032 (m), 844 (s) cm^{-1}

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.20$ (9H, s), 0.43 (1H, dbr, 12 Hz), 0.80 (3H, s), 1.27 (3H, tr, 7 Hz), 1.32-1.48 (2H, m), 1.55-1.70 (2H, m), 1.71-1.86 (2H, m), 1.87-1.99 (2H, m), 2.00-2.17 (2H, m), 2.19-2.27 (3H, m), 2.39 (1H, dd, 7/16 Hz), 2.54-2.68 (2H, m), 2.75 (1H, d, 5 Hz), 3.79 (3H, s), 4.15 (2H, q, 7 Hz), 5.90 (1H, d, 5 Hz), 6.20 (1H, d, 5 Hz), 6.80 (2H, d, 10 Hz), 7.16-7.23 (2H, m)

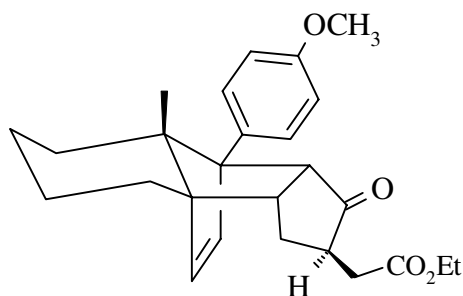
anderes Diastereomer: 0.36 (1H, dbr, 12 Hz), 0.78 (3H, s), 5.83 (1H, d, 5 Hz), 6.14 (1H, d, 5 Hz)

MS (100°C): m/z (%) = 548 (M⁺, 24), 461 (25), 381 (30), 307 (19), 293 (19), 240 (37), 208 (35), 180 (35), 152 (36), 121 (38), 84 (100)

MS-Hochauflösung: berechnet: 548.2965691
gefunden: 548.2968071

Cyclopentenonaddukt 111 $C_{26}H_{32}O_4$

M = 408 g/mol



Eine Lösung von 190 mg (0.79 mmol) Dien **17b** und 140 mg (0.83, 1.1 eq) Cyclopentenon**109** in 2 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 16 d einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Diencyclopentenonaddukt **111** wurde als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 113 mg (0.28 mmol; 35%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +1.0^\circ$ (c = 1.39, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2932(m), 1724(s), 1512(m), 1444(w), 1367(w), 1248(m), 1180(m) \text{ cm}^{-1}$

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.62(1H, \text{dbr}, 13 \text{ Hz}), 0.75(3H, s), 1.23(3H, \text{tr}, 8 \text{ Hz}), 1.30-1.50(3H, m), 1.54-1.72(3H, m), 1.88-2.00(3H, m), 2.32-2.46(2H, m), 2.55(1H, \text{dd}, 4/16 \text{ Hz}), 2.77(1H, \text{dtr}, 2/9 \text{ Hz}), 3.75(1H, d, 8 \text{ Hz}), 3.80(3H, s), 4.10(2H, q, 8 \text{ Hz}), 6.00(1H, d, 6 \text{ Hz}), 6.16(1H, d, 6 \text{ Hz}), 6.88(2H, d, 9 \text{ Hz}), 7.30(2H, d, 9 \text{ Hz})$

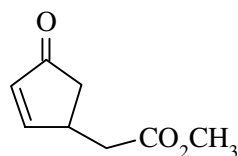
MS (80°C): m/z (%) = 408 (M^+ , 4), 380 (2), 363 (2), 320 (2), 307 (7), 293 (8), 265 (9), 240 (69), 225 (24), 197 (14), 178 (18), 152 (20), 122 (27), 109 (29), 95 (42), 83 (100)

MS-Hochauflösung: berechnet: 408.230060

gefunden: 408.228699

Methylestercyclopentenon 113 $C_8H_{10}O_3$

M = 154 g/mol



1 g (4.2 mmol) Malonestercyclopentenon **112**, 197 μl (5.2 mmol) Ameisensäure, 760 μl (5.4 mmol) Triethylamin, 19 mg (0.08 mmol) $Pd(OAc)_2$ und 88 mg (0.33 mmol) Ph_3P wurden in Dioxan gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach 6 h wurde das Reaktionsgemisch mit ges. $NaHCO_3$ - Lsg. versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. $NaCl$ - Lsg. gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan/E 1:1) lieferte das Produkt **113** als farbloses Öl.

Ausbeute: 434 mg (2.8 mmol; 67%)

IR (CHCl₃): $\nu = 2956$ (m), 1736 (s), 1712 (s), 1668 (w), 1436 (m), 1364 (m), 1224 (s), 1180 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.07$ (1H, dd, 3/19 Hz), 2.53 (2H, dq, 7/16 Hz), 2.66 (1H, dd, 7/19 Hz), 3.34-3.42 (1H, m), 3.72 (3H, s), 6.22 (1H, dd, 2/6 Hz), 7.66 (1H, dd, 3/6 Hz)

MS (RT): m/z (%) = 154 (M⁺, 89), 137 (17), 122 (74), 111 (34), 95 (100), 81 (77), 67 (99)

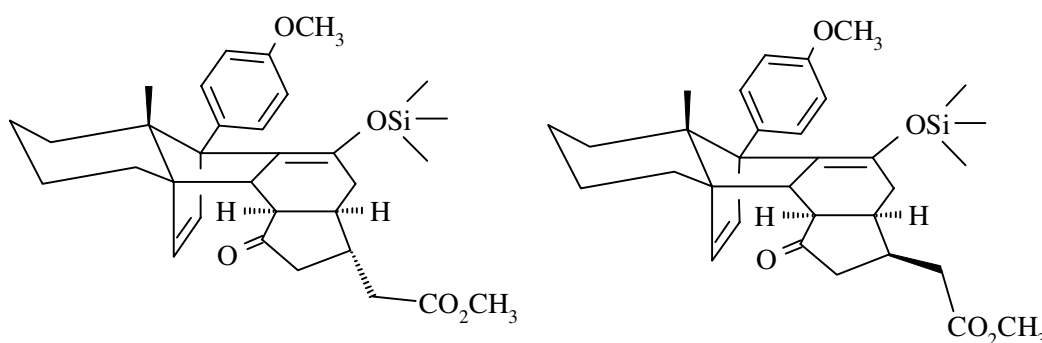
MS-Hochauflösung: berechnet: 154.062994

gefunden: 154.062754

Cyclopentenonaddukt **114**

C₃₂H₄₂O₅Si

M = 534 g/mol



Eine Lösung von 200 mg (0.53 mmol) Siloxydien **35** und 88 mg (0.57; 1.1 eq) Cyclopentenon **113** in 2 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 6 Wochen einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Cyclopentenonaddukt **114** (farbloses Öl) wurde als untrennbares Diastereomeregemisch (Diastereomerenverhältnis 2:1) isoliert.

Ausbeute: 119 mg (0.22 mmol; 42 %)

IR (CHCl₃): $\nu = 2952$ (m), 1732 (s), 1512 (m), 1252 (s), 1176 (m), 908 (m), 844 (m) cm⁻¹

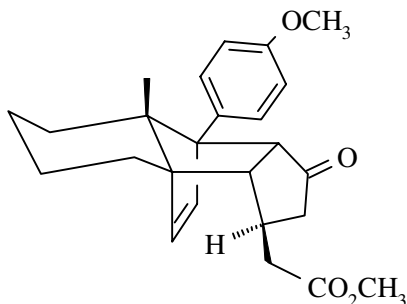
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.22$ (9H, s), 0.40 (1H, dbr, 13 Hz), 0.79 (3H, s), 1.01-1.49 (4H, m), 1.50-1.97 (4H, m), 1.98-2.35 (5H, m), 2.41-2.80 (4H, m), 3.69 (3H, s), 3.78 (3H, s), 5.90 (1H, d, 5 Hz), 6.14 (1H, d, 5 Hz), 6.80 (2H, d, 10 Hz), 7.18 (2H, d, 10 Hz)

anderes Diastereomer: -0.11 (9H, s), 0.33 (1H, dbr, 13 Hz), 0.81 (3H, s), 3.64 (3H, s), 5.76 (1H, d, 5 Hz), 6.21 (1H, d, 5 Hz)

MS-FAB: m/z (%) = 557 (M + Na, 3), 535 (MH⁺, 2), 461 (M⁺-SiC₃H₉, 6), 389 (4), 327 (5), 309 (12), 240 (77), 154 (36)

Cyclopentenonaddukt 115 $C_{25}H_{30}O_4$

M = 394 g/mol



Eine Lösung von 208 mg (0.87 mmol) Dien **17b** und 140 mg (0.90, 1.1 eq) Cyclopentenon **113** in 2 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 6 Wochen einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Diencyclopentenonaddukt **115** wurde als weißer Feststoff isoliert.

Ausbeute: 146 mg (0.37 mmol; 42%)

Schmelzpunkt: 121°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -57.7^\circ$ (c = 0.81, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2928$ (m), 1728 (s), 1516 (m), 1440 (m), 1248 (s), 1180 (m), 1036 (m), 828 (w) cm^{-1}

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.50$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.75 (3H, s), 1.04-1.53 (2H, m), 1.56-1.77 (2H, m), 1.82-2.10 (4H, m), 2.25-2.39 (2H, m), 2.39-2.50 (2H, m), 2.53 (1H, dd, 3/9 Hz), 3.70 (3H, s), 3.75 (1H, d, 9 Hz), 3.81 (3H, s), 6.05 (1H, d, 6 Hz), 6.10 (1H, d, 6 Hz), 6.88 (2H, d, 9 Hz), 7.27 (2H, d, 9 Hz)

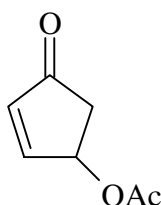
MS (RT): m/z (%) = 394 (M^+ , 1), 363 (2), 266 (5), 251 (5), 240 (100), 225 (7), 211 (5), 197 (8), 181 (3), 165 (4), 154 (4), 128 (3), 121 (3), 100 (11)

MS-Hochauflösung: berechnet: 394.214410

gefunden: 394.215271

4-Acetoxy-2-cyclopenten-1-on 116 $C_7H_8O_3$

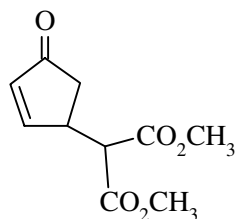
M = 140 g/mol



Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.^{57a}

Cyclopentenon 117 $C_{10}H_{12}O_5$

M = 212 g/mol



2.0 g (14 mmol) Acetoxycyclopentenon **116** und 1.98 g (15 mmol; 1.1 eq) Dimethylmalonester wurden in 10 ml Toluol gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurden 2 g (15 mmol, 1.1 eq) K_2CO_3 und eine Spatelspitze 18-C-6 zugegeben. Die gelbe Reaktionslösung färbte sich sofort dunkelbraun. Es wurde 24 h bei 0°C gerührt, anschließend mit H_2O versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl- Lsg. gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether) lieferte das Produkt **117** als farbloses Öl.

Ausbeute: 2.17 g (10 mmol; 71%)

IR (CHCl₃): $\nu = 2956$ (w), 1736 (s), 1716 (s), 1436 (m), 1264 (m), 1196 (s) cm^{-1}

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.23$ (1H, dd, 2/18 Hz), 2.63 (1H, dd, 6/18 Hz), 3.50 (1H, d, 8 Hz), 3.59-3.71 (1H, m), 3.77 (3H, s), 3.78 (3H, s), 6.26 (1H, dd, 2/6 Hz), 7.68 (1H, dd, 2/6 Hz)

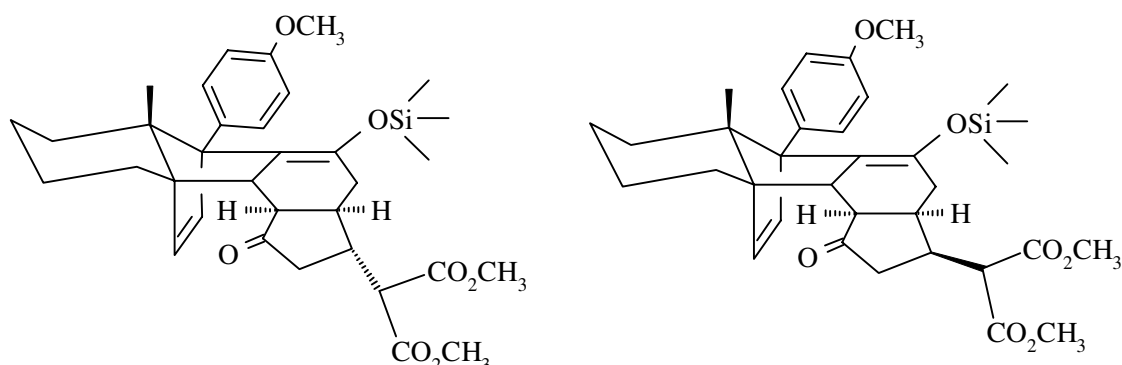
MS (RT): m/z (%) = 212 (M^+ , 19), 180 (22), 153 (58), 148 (20), 132 (39), 124 (47), 121 (55), 110 (18), 101 (18), 93 (29)

MS-Hochauflösung: berechnet: 212.0684744

gefunden: 212.0685343

Cyclopentenonaddukt 118 $C_{34}H_{44}O_7Si$

M = 592 g/mol



Eine Lösung von 102 mg (0.27 mmol) Siloxydien **35** und 57 mg (0.27; 1 eq) Cyclopentenon **117** in 1 ml Toluol (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 7 d einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das

Cyclopentenonaddukt **118** (farbloses Öl) wurde als untrennbares Diastereomerengemisch (Diastereomerenverhältnis 2:1) isoliert.

Ausbeute: 80 mg (0.14 mmol; 50%)

IR (CHCl₃): $\nu = 3000(w), 2952(m), 1732(s), 1512(m), 1436(m), 1252(s), 1176(m), 908(m), 844(m) \text{ cm}^{-1}$

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.22(9H, s), 0.42(1H, \text{dbr}, 12 \text{ Hz}), 0.80(3H, s), 1.06-1.48(4H, m), 1.52-1.98(6H, m), 1.99-2.22(2H, m), 2.27(1H, d, 8 \text{ Hz}), 2.58(1H, d, 9 \text{ Hz}), 2.67-2.82(1H, m), 3.46(1H, d, 8 \text{ Hz}), 3.75(6H, s), 3.79(3H, s), 5.90(1H, d, 6 \text{ Hz}), 6.16(1H, d, 6 \text{ Hz}), 6.80(2H, d, 9 \text{ Hz}), 7.29(2H, d, 9 \text{ Hz})$

anderes Diastereomer: 3.71 (6H, s), 5.81 (1H, d, 6 Hz), 6.21 (1H, d, 6 Hz)

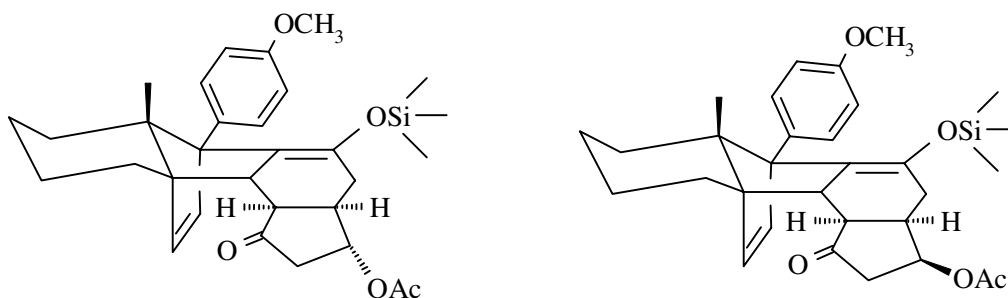
MS (140°C): $m/z (\%) = 592(M^+, 16), 460(5), 380(9), 365(4), 265(3), 240(30), 197(6), 165(7), 147(12), 121(11), 91(10), 85(66), 84(100)$

MS-Hochauflösung: berechnet: 592.2856344
gefunden: 592.2857090

Acetoxycyclopentenonaddukt **119**

C₃₁H₄₀O₅Si

M = 520 g/mol



Eine Lösung von 1.2 g (3.1 mmol) Siloxydien **35** und 480 mg (3.4 mmol; 1.1 eq) Acetoxycyclopentenon **116** in 5ml THF (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 14 d einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Acetoxycyclopentenonaddukt **119** (farbloses Öl) wurde als untrennbares Diastereomerengemisch (Diastereomerenverhältnis 2:1) isoliert.

Ausbeute: 763 mg (2.1 mmol; 62%)

IR (CHCl₃): $\nu = 2928(m), 1736(s), 1656(w), 1512(m), 1444(w), 1252(s), 1180(m), 908(s) \text{ cm}^{-1}$

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.15(9H, s), 0.42(1H, \text{dbr}, 12 \text{ Hz}), 0.88(3H, s), 1.16-1.50(4H, m), 1.60-1.95(3H, m), 2.08(3H, s), 2.13-2.34(1H, m), 2.35-2.55(2H, m), 2.57-2.73(1H, m), 2.79-2.91(1H, m), 2.99(1H, d, 9 \text{ Hz}), 3.28(1H, \text{dd}, 2/9 \text{ Hz}), 3.79(3H, s), 5.05(1H, d, 5 \text{ Hz}), 5.90(1H, d, 6 \text{ Hz}), 6.07(1H, d, 6 \text{ Hz}), 6.81(2H, d, 9 \text{ Hz}), 7.22(2H, d, 9 \text{ Hz})$

anderes Diastereomer: 0.79 (3H, s), 2.02 (3H, s), 5.81 (1H, d, 6 Hz), 6.19 (1H, d, 6 Hz)

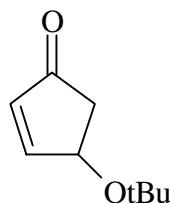
MS (170°C): m/z (%) = 520 (M^+ fehlt), 448 (M^+ -SiC₃H₈, 5), 388 (3), 308 (1), 240 (100)

MS-Hochauflösung: berechnet: 448.2250
gefunden: 448.2240

tert-Butoxycyclopentenon 120

C₉H₁₄O₂

M = 154 g/mol

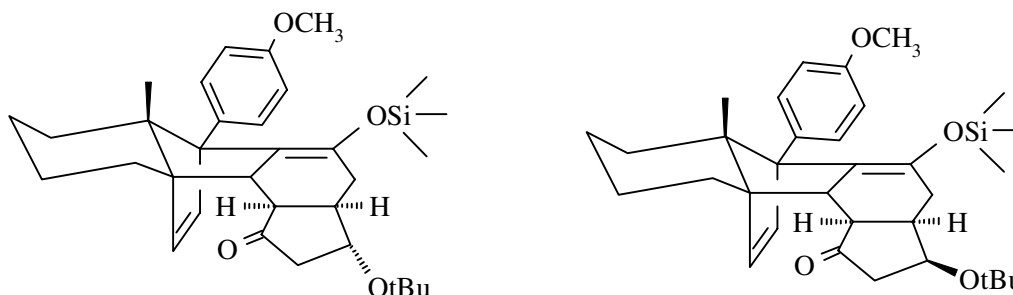


Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.⁵⁸

tert-Butoxycyclopentenonaddukt 121

C₃₃H₄₆O₄Si

M = 534 g/mol



Eine Lösung von 88 mg (0.23 mmol) Siloxydien **35** und 40 mg (0.26; 1.1 eq) tert-Butoxycyclopentenon **120** in 900 μ l Toluol (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 7 d einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das tert-Butoxycyclopentenonaddukt **121** (farbloses Öl) wurde als untrennbares Diastereomeregemisch (Diastereomerenverhältnis 1:1) isoliert.

Ausbeute: 93 mg (0.17 mmol; 75%)

IR (CHCl₃): ν = 3000 (w), 2976 (m), 1732 (m), 1512 (s), 1252 (s), 1192 (s), 844 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = -0.18 (9H, s), 0.41 (1H, dbr, 14 Hz), 0.80 (3H, s), 1.19 (9H, s), 1.29-1.48 (4H, m), 1.55-1.91 (4H, m), 1.95-2.19 (3H, m), 2.20-2.37 (1H, m), 2.37-2.70 (2H, m), 3.79 (3H, s), 4.18-4.32 (1H, m), 5.90 (1H, d, 6 Hz), 6.16 (1H, d, 6 Hz), 6.81 (2H, d, 8 Hz), 7.20 (2H, d, 8 Hz)

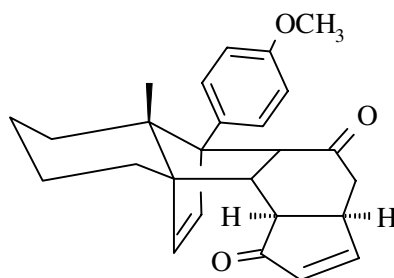
anderes Diastereomer: -0.21 (9H, s), 1.20 (9H, s), 5.82 (1H, d, 6 Hz), 6.18 (1H, d, 6 Hz)

MS (RT): m/z (%) = 535 (M^+ , 3), 477 (1), 380 (1), 292 (2), 240 (92), 197 (8), 166 (8), 148 (26), 83 (41), 72 (100)

MS-Hochauflösung: berechnet: 534.3165403
gefunden: 534.3163726

Cyclopentenonaddukt 122C₂₆H₂₈O₃

M = 388 g/mol



Eine Lösung von 405 mg (1.06 mmol) Siloxydien **35** und 150 mg (1.07 mmol) 1-Acetyloxycyclopentenon **116** in 3 ml THF (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 5 d einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde sofort mit 265 mg (1.06 mmol, 1 eq) Camphersulfonsäure-Monohydrat versetzt und 15 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf ges. NaHCO₃-Lsg. gegeben und dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 1:1) lieferte das Produkt **122** als weißen Feststoff

Ausbeute: 308 mg (0.79 mmol; 75%)

Schmelzpunkt: 178°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -140.2^\circ$ (c = 1.64, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2928$ (m), 1708 (s), 1516 (m), 1340 (w), 1248 (m), 1104 (w), 908 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.59$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.80 (3H, s), 1.16-1.52 (4H, m), 1.53-1.78 (3H, m), 1.79-1.98 (2H, m), 2.24 (1H, tr, 6 Hz), 2.50 (1H, dd, 4/11 Hz), 3.12 (1H, dd, 5/10 Hz), 3.71 (1H, d, 10 Hz), 3.80 (3H, s), 5.96 (1H, d, 6 Hz), 6.26 (1H, dd, 2/6 Hz), 6.34 (1H, d, 6 Hz), 6.86 (2H, d, 9 Hz), 7.14 (2H, d, 9 Hz), 7.66 (1H, dd, 3/6 Hz)

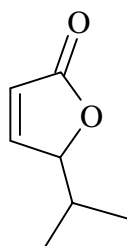
MS (70°C): m/z (%) = 388 (M⁺, 2), 264 (2), 240 (100), 225 (23), 197 (26), 165 (20), 152 (20), 120 (19), 91 (66), 83 (38)

MS-Hochauflösung: berechnet: 388.2038458

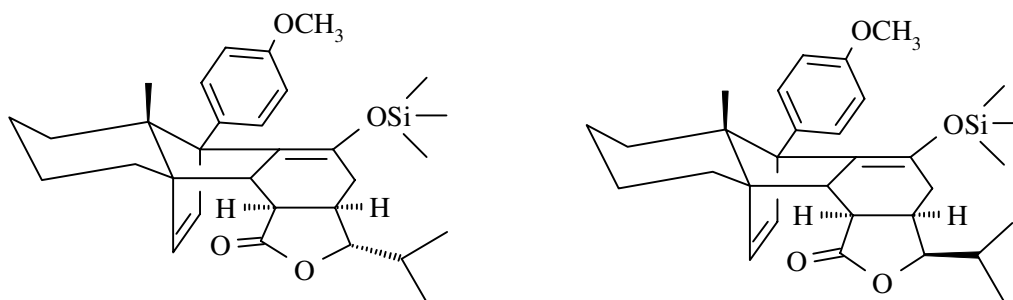
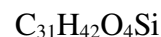
gefunden: 388.2039530

5-Isopropylbutenolid 123C₇H₁₀O₂

M = 126 g/mol



Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.⁵⁰

Butenolidaddukt 124

Eine Lösung von 224 mg (0.59 mmol) Siloxydien **35** und 75 mg (0.59; 1 eq) Isopropylbutenolid **123** in 2 ml Methylchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 14 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Butenolidaddukt **124** (weißer Feststoff) wurde als untrennbares Diastereomerengemisch (Diastereomerenverhältnis 1:1) isoliert.

Ausbeute: 143 mg (0.28 mmol; 48%)

Schmelzpunkt: 73°C

IR (CHCl₃): $\nu = 2960$ (m), 1764 (m), 1612 (w), 1512 (m), 1464 (w), 1372 (w), 1252 (s) cm⁻¹

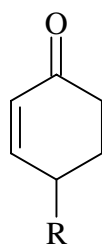
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.20$ (9H, s), 0.45 (1H, dbr, 13 Hz), 0.82 (3H, s), 0.95 (3H, d, 8 Hz), 0.98 (3H, d, 8 Hz), 1.17 (1H, d, 8 Hz), 1.22-1.45 (6H, m), 1.45-1.55 (1H, m), 1.55-1.72 (1H, m), 1.75-1.88 (1H, m), 2.00 (1H, q, 10 Hz), 2.18-2.30 (3H, m), 2.39 (1H, d, 8 Hz), 3.80 (3H, s), 3.93 (1H, dd, 3/6 Hz), 5.96 (1H, d, 6 Hz), 6.21 (1H, d, 6 Hz), 6.82 (2H, d, 8 Hz), 7.20 (2H, d, 8 Hz)

anderes Diastereomer: 6.05 (1H, d, 6 Hz), 6.30 (1H, d, 6 Hz)

MS (160°C): m/z (%) = 506 (M⁺, 100), 491 (20), 461 (9), 411 (11), 379 (17), 365 (4), 322 (3), 297 (3), 275 (3), 259 (2), 240 (41), 225 (5), 197 (5), 165 (6), 121 (12), 91 (8)

MS-Hochauflösung: berechnet: 506.285239

gefunden: 506.285217

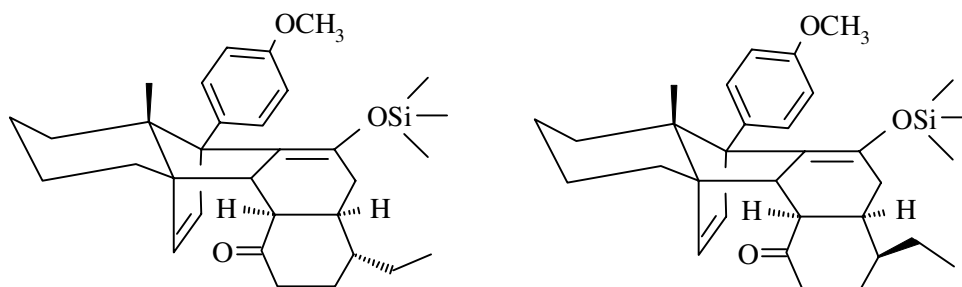
4-subst.-Cyclohexenone 125-127

R = C₂H₅ **125**

R = C₅H₁₁ **126**

R = C₄H₉ **127**

Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.⁵⁰

Ethyl-cyclohexenonaddukt 128

Eine Lösung von 190 mg (0.5 mmol) Siloxydien **35** und 60 mg (0.5; 1 eq) 4-Ethylcyclohexenon **125** in 2 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 14 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Cyclohexenonaddukt **128** (farbloses Öl) wurde als Diastereomergemisch (Verhältnis 1:1) isoliert.

Ausbeute: 117 mg (0.23 mmol; 46%)

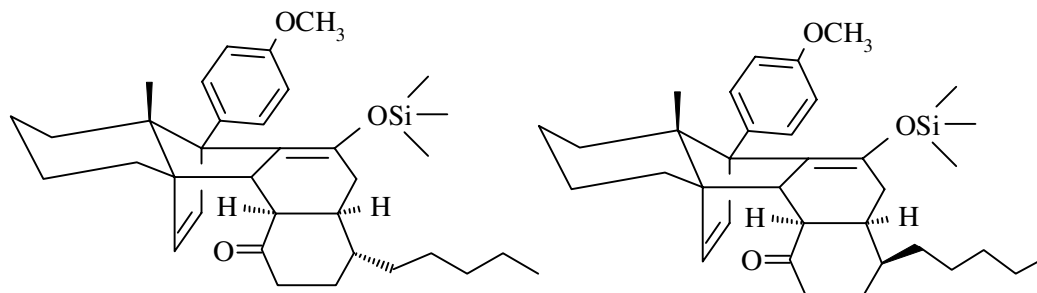
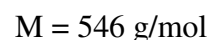
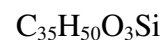
IR (CHCl₃): $\nu = 2932$ (m), 1700 (s), 1612 (w), 1516 (m), 1464 (w), 1252 (s), 1036 (w) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.21$ (9H, s), 0.42 (1H, dbr, 13 Hz), 0.81 (3H, s), 0.93 (3H, tr, 7 Hz), 1.08-1.18 (1H, m), 1.21-1.30 (4H, m), 1.33-1.43 (2H, m), 1.51-1.60 (1H, m), 1.65-1.83 (4H, m), 1.90-2.02 (2H, m), 2.19-2.23 (1H, m), 2.25-2.35 (2H, m), 2.68 (1H, dtr, 6/14 Hz), 2.80 (1H, d, 11 Hz), 3.80 (3H, s), 5.82 (1H, d, 6 Hz), 6.12 (1H, d, 6 Hz), 6.80 (2H, d, 9 Hz), 7.19 (2H, d, 9 Hz)

andere Diastereomer: 5.83 (1H, d, 6 Hz), 6.12 (1H, d, 6 Hz)

MS (RT): m/z (%) = 504 (M⁺, 3), 398 (1), 380 (3), 365 (1), 306 (1), 279 (1), 240 (51), 225 (5), 195 (12), 183 (24), 153 (16), 109 (24), 95 (33)

MS-Hochauflösung: berechnet: 504.305974
gefunden: 504.306091

Pentyl-cyclohexenonaddukt 129

Eine Lösung von 220 mg (0.58 mmol) Siloxydien **35** und 130 mg (0.78; 1.35 eq) 4-Pentylcyclohexenon **126** in 2 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 14 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Cyclohexenonaddukt **129** (farbloses Öl) wurde als Diastereomerenmischung (Verhältnis 1:1) isoliert.

Ausbeute: 233 mg (0.43 mmol; 74%)

IR (CHCl₃): $\nu = 2928$ (m), 1700 (m), 1512 (m), 1464 (w), 1252 (s), 1152 (w), 1036 (w) cm⁻¹

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.21$ (9H, s), 0.41 (1H, dbr, 13 Hz), 0.78 (3H, s), 0.91 (3H, tr, 6 Hz), 1.22-1.53 (11H, m), 1.54-1.73 (4H, m), 1.80-2.15 (5H, m), 2.15-2.43 (3H, m), 2.57 (1H, d, 5 Hz), 2.76 (1H, tr, 5 Hz), 3.79 (3H, s), 5.83 (1H, d, 6 Hz), 6.04 (1H, d, 6 Hz), 6.80 (2H, d, 8 Hz), 7.19 (2H, d, 8 Hz)

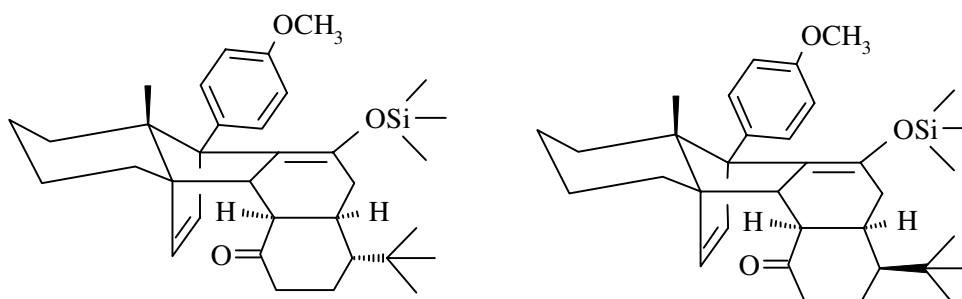
anderes Diastereomer: 0.82 (3H, s), 5.82 (1H, d, 6 Hz), 6.12 (1H, d, 6 Hz)

MS (100°C): m/z (%) = 546.8 (M⁺, 7), 489 (1), 398 (2), 381 (8), 366 (2), 349 (2), 305 (2), 290 (2), 263 (2), 240 (66), 225 (8), 193 (9), 165 (4), 151 (5), 121 (8), 97 (5)

MS-Hochauflösung: berechnet: 546.352924
gefunden: 546.351700

tert-Butyl-cyclohexenonaddukt **130**

C₃₁H₄₈O₃Si
M = 532 g/mol



Eine Lösung von 230 mg (0.61 mmol) Siloxydien **35** und 100 mg (0.66; 1.1 eq) 4-tert-Butylcyclohexenon **127** in 2 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 14 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Cyclohexenonaddukt **130** (farbloses Öl) wurde als Diastereomerenmischung (Verhältnis 1:1) isoliert.

Ausbeute: 120 mg (0.22 mmol; 37%)

IR (CHCl₃): $\nu = 2960$ (m), 1708 (m), 1516 (m), 1464 (w), 1288 (w), 1252 (s), 1180 (m), 1036 (m) cm⁻¹

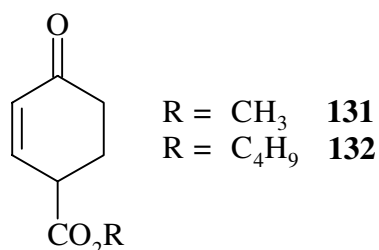
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.26$ (9H, s), 0.42 (1H, dbr, 13 Hz), 0.80 (3H, s), 0.90-0.99 (9H, m), 1.23-1.32 (3H, m), 1.37-1.43 (2H, m), 1.53-1.66 (2H, m), 1.75-1.90 (2H, m), 1.93-2.03 (2H, m), 2.05-2.17 (1H, m), 2.23-2.25 (1H, m), 2.26-2.35 (2H, m), 2.49 (1H, tr, 5 Hz), 2.62-2.66 (1H, m), 3.80 (3H, s), 5.96 (1H, dd, 5.5 Hz), 6.09 (1H, d, 5.5 Hz), 6.80 (2H, d, 9 Hz), 7.10-7.25 (2H, m)

anderes Diastereomer: -0.16 (9H, s), 0.45 (1H, dbr, 13 Hz), 5.79 (1H, d, 5.5 Hz), 6.27 (1H, d, 5.5 Hz)

MS (140°C): m/z (%) = 533 (M^+ , 83), 475 (25), 415 (32), 380 (83), 365 (32), 296 (20), 240 (86), 225 (21), 197 (18), 167 (32), 149 (70), 121 (52), 83 (63)

MS-Hochauflösung: berechnet: 532.337274
gefunden: 532.337585

4-acceptorsubst.-Cyclohexenone 131/132



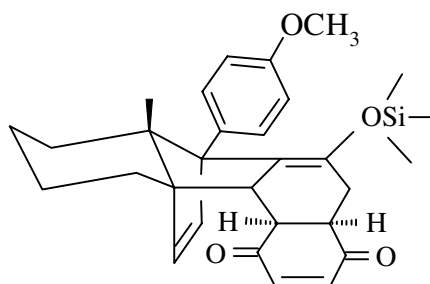
Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.⁵⁰

2.6 Versuche zu Kapitel 8

p-Benzochinonaddukt 136

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$

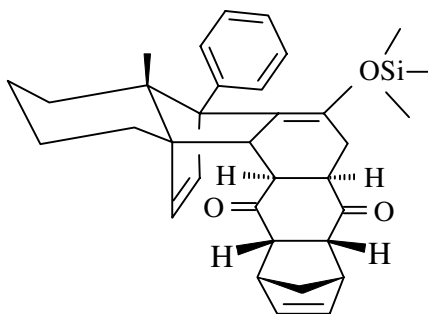
M = 488 g/mol



Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.³³

Cyclopentadienaddukt 138C₃₄H₄₀O₃Si

M = 524 g/mol



1.8 g (3.9 mmol) p-Benzochinonaddukt **136** wurden in 10 ml Toluol (abs.) gelöst und mit 350 μ l (4.2 mmol; 1.1 eq) frisch destilliertem Cyclopentadien **137** versetzt. Es wurde 48 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Produkt **138** wurde als hellgelber Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 1.56 g (2.9 mmol; 76%)

Schmelzpunkt: 131°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +65.2^\circ$ (c = 0.14, CHCl₃)

IR (KBr): $\nu = 2924$ (m), 1704 (s), 1600 (w), 1444 (w), 1252 (m), 1172 (m), 888 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.20$ (9 H, s), 0.41 (1H, dbr, 13 Hz), 0.75 (3H, s), 1.04-1.43 (5H, m), 1.45-1.65 (3H, m), 1.70-1.93 (3H, m), 2.38-2.50 (2H, m), 3.00 (1H, dbr, 18 Hz), 3.15-3.28 (1H, m), 3.39 (1H, m), 3.40 (1H, sbr), 3.59 (1H, sbr), 5.77 (1H, d, 6 Hz), 6.01 (1H, dd, 3/6 Hz), 6.21 (1H, d, 6 Hz), 6.33 (1H, dd, 3/6 Hz), 7.06-7.27 (5H, m)

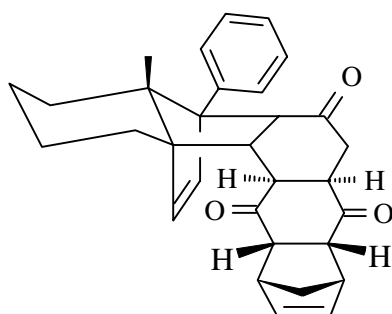
MS (160°C): m/z (%) = 524 (M⁺, 21), 509 (1), 457 (51), 443 (5), 368 (12), 349 (17), 334 (7), 263 (5), 223 (7), 210 (16), 195 (10), 167 (8), 129 (5), 91 (16)

MS-Hochauflösung: berechnet: 524.274674

gefunden: 524.274536

Cyclopentadienaddukt 139C₃₁H₃₂O₃

M = 452 g/mol



1 g (1.9 mmol) Cyclopentadienaddukt **138** wurde in 10 ml Methylenchlorid gelöst, mit 477 mg (1.9 mmol; 1 eq) Camphersulfonsäure-Monohydrat versetzt und 30 min bei RT gerührt.

Anschließend wurde mit ges. NaHCO_3 - Lsg. neutralisiert und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl - Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und eine Säulenchromatographie des Rohprodukts (PE/E 1:1) lieferte das Keton **139** als weißen Feststoff

Ausbeute: 833 mg (1.8 mmol; 97%)

Schmelzpunkt: 126°C

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11.8^\circ$ (c = 0.39, CHCl_3)

IR (CHCl_3): $\nu = 2928$ (m), 1704 (s), 1600 (w), 1444 (m), 1244 (m), 1176 (m), 908 (s) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.52$ (1H, dbr, 12 Hz), 0.70 (3H, s), 1.00-1.28 (4H, m), 1.40-1.64 (4H, m), 1.80 (1H, dbr, 12 Hz), 2.00 (1H, dd, 8/19 Hz), 2.21 (1H, dd, 4/13 Hz), 2.59 (1H, ddd, 1/3/7 Hz), 2.74 (1H, dd, 10/13 Hz), 3.11 (1H, dd, 1/18 Hz), 3.32 (1H, dd, 4/9 Hz), 3.40 (1H, sbr), 3.50 (1H, m), 3.55 (1H, d, 10 Hz), 3.61 (1H, sbr), 5.95 (1H, d, 6 Hz), 6.03 (1H, dd, 3/6 Hz), 6.25 (1H, d, 6 Hz), 6.36 (1H, dd, 3/6 Hz), 7.12-7.37 (5H, m)

NOE-Experiment: (s.Schema 50)

3.55 (b) \Rightarrow 2.74 (c, 10%), 3.11 (g, 3%), 7.12-7.37 (Aromat, 17%)

2.74 (c) \Rightarrow 0.70 (a, 10%), 3.32 (i, 5%), 3.50 (h, 13%)

2.21 (d) \Rightarrow 2.59 (e, 9%), 5.95 (o, 5%)

2.59 (e) \Rightarrow 2.00 (f, 7%), 2.21 (d, 9%), 6.03 (l, 6%)

3.50 (h) \Rightarrow 2.74 (c, 5%), 3.32 (i, 12%)

3.32 (i) \Rightarrow 1.5-1.6 (n, 6%), 2.74 (c, 4%), 3.61 (k, 9%)

3.40 (j) \Rightarrow 1.5-1.6 (n, 4%), 3.61 (k, 7%), 6.03 (l, 8%)

3.61 (k) \Rightarrow 1.5-1.6 (n, 4%), 3.32 (i, 7%), 6.36 (m, 9%)

6.03 (l) \Rightarrow 2.59 (e, 4%), 3.40 (j, 3%), 6.36 (m, 9%)

6.36 (m) \Rightarrow 3.61 (k, 6%), 6.03 (l, 6%)

1.5-1.6 (n) \Rightarrow 3.40 (j, 1%), 3.61 (k, 1%)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.08$ (p), 21.04 (s), 23.14 (s), 25.51 (s), 28.62 (s), 34.80 (s), 36.12 (s), 46.08 (t), 46.19 (t), 46.43 (t), 49.55 (t), 50.87 (t), 52.06 (t), 53.15 (t), 53.28 (t), 59.81 (q), 60.87 (q), 66.28 (q), 126.27 (t), 126.76 (t), 127.83 (t), 134.12 (t), 136.12 (t), 138.29 (q), 139.18 (t), 139.89 (t), 208.27 (C=O), 210.16 (C=O), 210.39 (C=O)

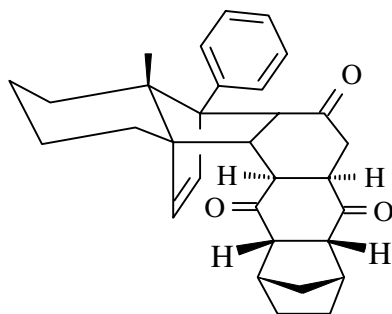
MS (150°C): m/z (%) = 452 (M^+ , 2), 386 (2), 343 (2), 303 (3), 263 (3), 236 (3), 221 (3), 210 (100), 195 (14), 181 (13), 167 (19), 128 (6), 117 (6), 91 (16)

MS-Hochauflösung: berechnet: 452.235145

gefunden: 452.235046

Reduziertes Cyclopentadienaddukt 143 $C_{31}H_{34}O_3$

M = 454 g/mol



Zu einer Lösung von 54 mg (0.12 mmol) Cyclopentadienaddukt **139** in 2 ml THF abs. wurde eine Spatelspitze Pd (10% auf Aktivkohle) gegeben. Nachdem 5 h mit H_2 bei Atmosphärendruck und RT umgesetzt wurde, entfernte man den Katalysator durch eine Säulenfiltration über Watte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Produkt **143** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 45 mg (0.10 mmol; 84%)

Schmelzpunkt: 133°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -1.9^\circ$ (c = 0.47, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2956$ (m), 2888 (m), 1704 (s), 1600 (w), 1496 (w), 1444 (w), 1384 (w), 1276 (w), 1228 (m), 1160 (w) cm^{-1}

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.51$ (1H, dbr, 12 Hz), 0.69 (3H, s), 1.03-1.29 (5H, m), 1.29-1.61 (6H, m), 1.83 (1H, dbr, 12 Hz), 2.05 (1H, dd, 8/18 Hz), 2.39 (1H, dd, 4/15 Hz), 2.64-2.80 (2H, m), 2.80-3.10 (4H, m), 3.18-3.22 (1H, m), 3.25-3.30 (1H, m), 3.54 (1H, d, 10 Hz), 6.00 (1H, d, 6 Hz), 6.27 (1H, d, 6 Hz), 7.12-7.35 (5H, m)

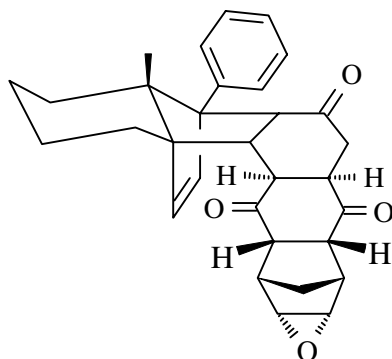
MS (150°C): m/z (%) = 454 (M^+ , 2), 279 (2), 244 (4), 210 (100), 195 (8), 167 (14), 149 (4), 115 (6), 91 (16)

MS-Hochauflösung: berechnet: 454.250795

gefunden: 454.252472

Epoxid 144C₃₁H₃₂O₄

M = 468 g/mol



410 mg (0.90 mmol) Cyclopentadienaddukt **139** wurden in 10 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 360 mg m-CPBA (technische Qualität 60%; 1.26 mmol; 1.4 eq) versetzt. Es wurde 48 h bei RT gerührt. Anschließend wurde auf ges. Na₂SO₃- Lsg. gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/E 1:2) gereinigt. Das Epoxid **144** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 386 mg (0.83 mmol; 91%)

Schmelzpunkt: 129°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -8.3^\circ$ (c = 0.94, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2928$ (m), 1708 (s), 1600 (w), 1444 (m), 1316 (w), 1228 (m), 1128 (m), 1072 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.52$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.68 (3H, s), 0.90 (1H, dbr, 10 Hz), 1.30-1.47 (2H, m), 1.50-1.62 (2H, m), 1.70-1.90 (2H, m), 2.07 (1H, dd, 8/19 Hz), 2.40 (1H, dd, 4/13 Hz), 2.67-2.83 (2H, m), 3.00 (1H, sbr), 3.07-3.30 (4H, m), 3.30-3.41 (2H, m), 3.52 (1H, d, 10 Hz), 3.62 (1H, d, 9 Hz), 3.83 (1H, dd, 7/10 Hz), 5.98 (1H, d, 6 Hz), 6.27 (1H, d, 6 Hz), 7.10-7.36 (5H, m)

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃): $\delta = 15.04$ (p), 20.95 (s), 23.01 (s), 25.39 (s), 25.62 (s), 28.52 (s), 36.37 (s), 40.21 (t), 43.57 (t), 45.40 (t), 48.17 (t), 49.09 (t), 49.28 (t), 51.23 (t), 51.29 (t), 53.08 (t), 53.64 (t), 59.79 (q), 60.87 (q), 66.40 (q), 126.31 (t), 126.67 (t), 127.83 (t), 136.67 (t), 137.99 (q), 140.07 (t), 207.47 (C=O), 209.04 (C=O), 210.05 (C=O)

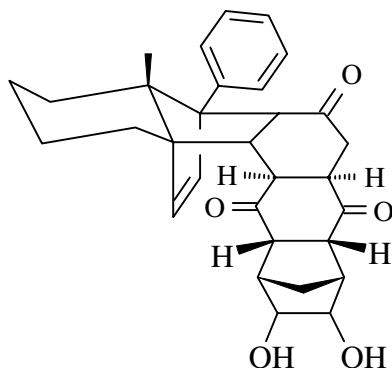
MS (120°C): m/z (%) = 468 (M⁺, 3), 298 (1), 263 (3), 239 (2), 230 (3), 221 (3), 210 (100), 195 (17), 181 (16), 167 (31), 152 (10), 126 (12), 105 (8), 91 (19)

MS-Hochauflösung: berechnet: 468.230060

gefunden: 468.230927

Diol 145 $C_{31}H_{32}O_4$

M = 468 g/mol



20 mg (43 μ mol) Epoxid **144** wurden in Aceton gelöst und mit 2 Tropfen 2 N HCl versetzt. Anschließend wurde 1 h bei 40°C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde auf ges. NaHCO_3 - Lsg. gegossen und mit MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (MTB-Ether) gereinigt. Das Diol **145** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 18 mg (37 μ mol; 86%)

Schmelzpunkt: 221°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -37.65^\circ$ (c = 0.43, CHCl_3)

IR (CHCl_3): $\nu = 3608$ (w), 3368 (w), 2928 (w), 1700 (m), 1672 (m), 1600 (m), 1496 (m), 1248 (m), 1076 (m) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Aceton d_6): $\delta = 0.40$ (1H, dbr, 12 Hz), 0.79 (3H, s), 1.18-1.50 (4H, m), 1.50-1.68 (2H, m), 1.80-1.90 (2H, m), 1.98-2.20 (3H, m), 2.34 (1H, sbr), 2.49 (1H, dd, 5/11 Hz), 2.80-2.92 (1H, m), 2.92-2.98 (1H, m), 3.01-3.08 (1H, m), 3.17-3.25 (1H, m), 3.69-3.86 (2H, m), 3.97 (1H, sbr), 4.16 (1H, m), 6.10 (1H, d, 6 Hz), 6.21 (1H, d, 6 Hz), 7.12-7.37 (5H, m)

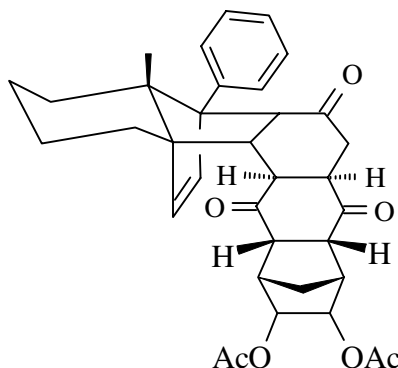
MS (190°C): m/z (%) = 468 (M^+ , 3), 302 (2), 276 (9), 258 (11), 230 (3), 210 (100), 195 (31), 181 (28), 167 (42), 152 (14), 141 (7), 115 (12), 91 (16), 77 (10)

MS-Hochauflösung: berechnet: 468.230060

gefunden: 468.229401

Diacetat 146 $C_{35}H_{38}O_7$

M = 570 g/mol



50 mg (107 μ mol) Diol **145** wurden in 1 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 30 mg (214 μ mol; 2 eq) DMAP versetzt. Anschließend wurden 27 μ l (214 μ mol; 2 eq) Acetanhydrid zugespritzt. Nach 2 h wurde die Reaktionslösung auf 2N HCl gegossen und mit MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl- Lsg. gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Diacetat **146** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 55 mg (96 μ mol; 90%)

Schmelzpunkt: 222°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +46.0^\circ$ (c = 0.54, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2928$ (w), 1736 (m), 1696 (m), 1600 (w), 1444 (w), 1372 (m), 1228 (s), 1048 (m), 908 (w) cm^{-1}

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.52$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.78 (3H, s), 1.09-1.42 (4H, m), 1.53-1.68 (3H, m), 1.83-1.93 (2H, m), 2.03 (3H, s), 2.01-2.20 (4H, m), 2.23 (3H, s), 2.60 (1H, m), 2.65 (1H, m), 2.90 (1H, dd, 9/11 Hz), 3.10 (1H, d, 19 Hz), 3.10-3.20 (1H, m), 3.79 (1H, d, 9 Hz), 4.80 (1H, s), 5.30 (1H, s), 6.12 (1H, d, 6 Hz), 6.29 (1H, d, 6 Hz), 7.18-7.34 (5H, m)

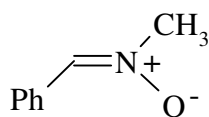
MS (190°C): m/z (%) = 570 (M^+ , 2), 569 (5), 508 (3), 342 (2), 299 (3), 274 (3), 240 (6), 210 (100), 195 (10), 181 (9), 167 (15), 141 (4), 115 (5), 91 (7)

MS-Hochauflösung: berechnet: 570.261754

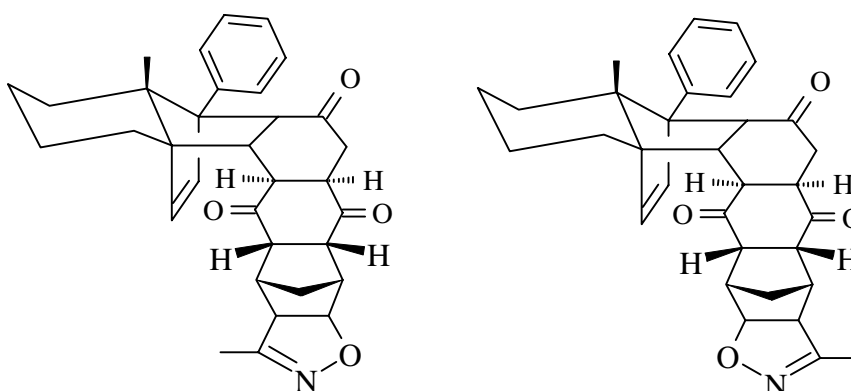
gefunden: 570.252625

N-Methylphenylnitron 147 C_8H_9NO

M = 135 g/mol

Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.⁶³**Cycloaddukt 149** $C_{33}H_{35}O_4N_1$

M = 509 g/mol



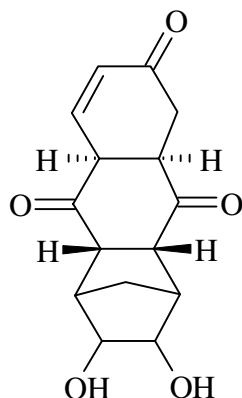
300 mg (0.66 mmol) Cyclopentadienaddukt **139** wurden in 5 ml Toluol (abs.) gelöst und mit 145 μ l (1.33 mmol; 2 eq) Phenylisocyanat versetzt. Anschließend wurden 45 μ l (0.66 mmol, 1 eq) Nitromethan und 1 Tropfen Triethylamin gelöst in Toluol zugespritzt. Es wurde 1 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei orange und ein weißer Niederschlag fiel aus. Dieser wurde zur Aufarbeitung abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeignet und das Rohprodukt säulenchromatographisch (MTB-Ether) gereinigt. Das Produkt **149**, ein untrennbares Gemisch zweier Regioisomere im Verhältnis 1:1, wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 270 mg (0.53 mmol; 80%)**Schmelzpunkt:** 233°C**Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -16.0^\circ$ (c = 0.16, $CHCl_3$)**IR (KBr):** $\nu = 3432$ (w), 2920 (m), 1708 (s), 1496 (w), 1444 (m), 1184 (m), 1088 (w), 756 (w) cm^{-1} **1H -NMR (200 MHz, Aceton d_6):** $\delta = 0.43$ (1H, dbr, 12 Hz), 0.78 (3H, s), 1.10-1.63 (6H, m), 1.82 (3H, s), 1.95-2.10 (3H, m), 2.31-2.43 (1H, m), 2.78-2.89 (2H, m), 2.90-3.00 (4H, m), 3.11-3.20 (1H, m), 3.50 (1H, dd, 4/7 Hz), 3.59 (1H, d, 5 Hz), 3.75 (1H, d, 10 Hz), 4.55 (1H, d, 8 Hz), 6.00 (1H, d, 6 Hz), 6.22 (1H, d, 6 Hz), 7.13-7.33 (5H, m)

anderes Regioisomer: 1.91 (3H, s), 3.64 (1H, d, 5 Hz), 4.34 (1H, 8 Hz)

MS (190°C): m/z (%) = 509 (M^+ , 1), 323 (27), 309 (5), 283 (7), 268 (3), 226 (2), 210 (27), 189 (26), 173 (23), 158 (13), 136 (100), 108 (9), 91 (18), 81 (14)**MS-Hochauflösung:** berechnet: 509.256609

gefunden: 509.253998

Diol 150 $C_{15}H_{16}O_5$ $M = 276 \text{ g/mol}$ 

50 mg (0.1 mmol) Addukt **145** wurden in einer Pyrolyseapparatur bei $1.3 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Temperatur von 250°C verdampft und durch ein auf 350°C erhitztes Pyrolyserohr geleitet. Die Produkte schieden sich in der Kühlfalle ab und wurden nach Abkühlen und Belüften der Apparatur mit Methylchlorid eluiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether) des Rohproduktes lieferte das Cyclohexenon **150** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 14 mg (50 μmol ; 50%)

Schmelzpunkt: 169°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +27.7^\circ$ ($c = 0.07$, CHCl_3)

IR (KBr): $\nu = 3408$ (m), 1684 (m), 1516 (w), 1384 (w), 1204 (m), 1012 (m), 852 (m) cm^{-1}

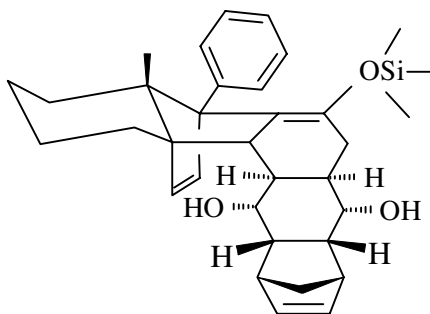
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Aceton d_6): $\delta = 1.47$ -1.58 (2H, m), 2.20-2.80 (4H, m), 3.01-3.09 (1H, m), 3.15-3.36 (1H, m), 3.49-3.68 (2H, m), 3.88-4.12 (3H, m), 4.18 (1H, dd, 1/6 Hz), 5.98 (1H, d, 10 Hz), 7.21 (1H, dd, 6/10 Hz)

MS (180°C): m/z (%) = 276 (M^+ , 4), 269 (3), 230 (2), 227 (2), 216 (19), 211 (12), 183 (100), 174 (7), 143 (33), 125 (36), 109 (7), 97 (7), 77 (25)

MS-Hochauflösung: berechnet: 276.099774
gefunden: 276.102051

Diol 151C₃₄H₄₄O₃Si

M = 528 g/mol



112 mg (0.21 mmol) Cyclopentadienaddukt **138** wurden in 5 ml Diethylether (abs.) gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden 470 µl (0.47 mmol; 2.2 eq) einer 1M DIBAH- Lsg. in Hexan langsam zugespritzt. Nach 1 h wurde die Reaktionslösung bei 0°C mit einer K₂CO₃-Paste versetzt und für weitere 2h gerührt. Dabei wurde die Temperatur langsam auf RT erwärmt. Der Feststoff wurde nun abfiltriert und mit Methylenchlorid gewaschen. Das Filtrat wurde mit ges. NaCl- Lsg. versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Diethylether) gereinigt. Der Alkohol **151** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 97 mg (0.18 mmol; 86%)

Schmelzpunkt: 181°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -25.2^\circ$ (c = 0.12, CHCl₃)

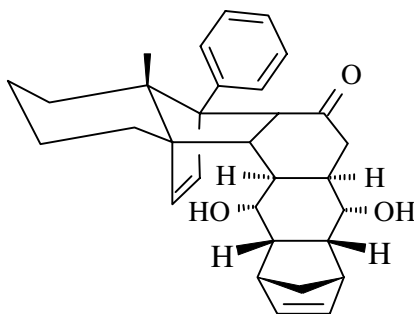
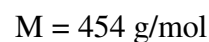
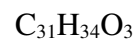
IR (CHCl₃): $\nu = 3604$ (w), 2924 (m), 1444 (m), 1336 (m), 1252 (m), 1040 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.25$ (9H, s), 0.40 (1H, dbr, 13 Hz), 0.83 (3H, s), 1.10-1.72 (6H, m), 1.73-1.91 (1H, m), 1.97-2.41 (6H, m), 2.46-2.63 (2H, m), 2.88 (1H, sbr), 2.92-3.06 (2H, m), 3.25-3.46 (1H, m), 3.78 (1H, dd, 5/11 Hz), 3.90 (1H, sbr), 4.10 (1H, sbr), 5.98 (1H, d, 6 Hz), 6.03-6.18 (1H, m), 6.20 (1H, d, 6 Hz), 6.25-6.42 (1H, m), 7.10-7.42 (5H, m)

MS (160°C): m/z (%) = 528 (M⁺, 22), 510 (6), 462 (4), 444 (7), 427 (4), 376 (11), 336 (4), 318 (4), 303 (5), 257 (3), 223 (7), 210 (100), 195 (18), 167 (25), 151 (10), 129 (11), 105 (16), 91 (27)

MS-Hochauflösung: berechnet: 528.305974

gefunden: 528.306580

Diol-keton

50 mg (0.09 mmol) Diol **151** wurden in 1 ml Methylenchlorid gelöst, mit 24 mg (0.09 mmol; 1 eq) Camphersulfonsäure-Monohydrat versetzt und 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde mit ges. NaHCO_3 - Lsg. neutralisiert und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl - Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und eine Säulenchromatographie des Rohprodukts (Diethylether) lieferte das Keton als weißen Feststoff.

Ausbeute: 42 mg (0.09 mmol; 96%)

Schmelzpunkt: 161°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -79.0^\circ$ ($c = 0.25$, CHCl_3)

IR (CHCl_3): $\nu = 3608$ (w), 3400 (w), 3000 (m), 2968 (m), 2924 (m), 1708 (m), 1600 (m), 1444 (m), 1240 (m), 1040 (m) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.47$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.78 (3H, s), 1.25-1.53 (6H, m), 1.61-1.70 (1H, m), 1.78-2.08 (5H, m), 2.16-2.31 (2H, m), 2.70-2.85 (2H, m), 2.91-3.10 (2H, m), 3.50-3.55 (1H, m), 3.80 (1H, d, 6 Hz), 3.98 (1H, tr, 5 Hz), 6.04 (1H, d, 6 Hz), 6.19 (1H, d, 6 Hz), 6.25 (1H, dd, 3/5 Hz), 6.34 (1H, dd, 3/5 Hz), 7.18-7.34 (5H, m)

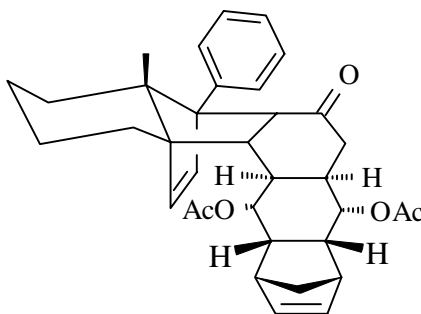
MS (170°C): m/z (%) = 456 (M^+ , 1), 390 (1), 296 (1), 264 (1), 247 (1), 228 (2), 210 (100), 195 (28), 181 (29), 167 (51), 152 (16), 116 (14), 95 (22)

MS-Hochauflösung: berechnet: 456.266445

gefunden: 456.264526

Diacetat 152 $C_{35}H_{40}O_5$

M = 540 g/mol



18 mg (39 μ mol) Diol **151** wurden in 1 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 11 mg (78 μ mol; 2 eq) DMAP versetzt. Anschließend wurden 10 μ l (78 μ mol; 2 eq) Acetanhydrid zugespritzt. Nach 2 h wurde die Reaktionslösung auf 2N HCl gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/E 1:2) gereinigt. Das Diacetat **152** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 21 mg (38 μ mol; 96%)

Schmelzpunkt: 164°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -48.3^\circ$ (c = 0.23, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2928$ (m), 2864 (w), 1728 (s), 1600 (w), 1444 (w), 1372 (m), 1244 (s), 1024 (m) cm^{-1}

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.42$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.70 (3H, s), 1.11-1.42 (6H, m), 1.54-1.70 (3H, m), 1.77-1.87 (2H, m), 1.90-2.00 (1H, m), 2.05 (3H, s), 2.18 (3H, s), 2.23-2.30 (1H, m), 2.31-2.37 (2H, m), 2.76 (1H, sbr), 2.92 (1H, sbr), 2.98 (1H, dtr, 2/7 Hz), 3.75 (1H, d, 9 Hz), 4.64 (1H, dd, 5/9 Hz), 5.20 (1H, tr, 10 Hz), 6.02 (1H, d, 6 Hz), 6.12 (1H, d, 6 Hz), 6.22 (1H, dd, 3/6 Hz), 6.30 (1H, dd, 3/6 Hz), 7.18-7.33 (5H, m)

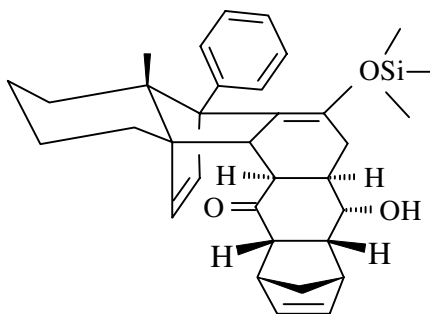
MS (140°C): m/z (%) = 540 (M^+ , 1), 355 (1), 330 (1), 309 (1), 272 (2), 263 (2), 256 (2), 236 (2), 210 (100), 205 (9), 195 (15), 181 (16), 167 (25), 145 (20), 117 (11), 84 (14)

MS-Hochauflösung: berechnet: 540.287575

gefunden: 540.287476

Monoalkohol 153C₃₄H₄₂O₃Si

M = 526 g/mol



120 mg (0.23 mmol) Cyclopentadienaddukt **138** wurden in 5 ml Diethylether (abs.) gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden 250 µl (0.25 mmol; 1.1 eq) einer 1M DIBAH- Lsg. in Hexan langsam zugespritzt. Nach 1 h wurde die Reaktionslösung bei 0°C mit einer K₂CO₃-Paste versetzt und für weitere 2 h gerührt. Dabei wurde die Temperatur langsam auf RT erwärmt. Der Feststoff wurde nun abfiltriert und mit Methylenchlorid gewaschen. Das Filtrat wurde mit ges. NaCl- Lsg. versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Der Alkohol **153** wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 116 mg (0.22 mmol; 96%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +17.8^\circ$ (c = 0.65, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 3428$ (w), 2924 (m), 1692 (m), 1600 (w), 1444 (w), 1336 (w), 1264 (s), 1132 (m), 1048 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.23$ (9H, s), 0.40 (1H, dbr, 12 Hz), 0.82 (3H, s), 1.04-1.45 (6H, m), 1.50-1.76 (4H, m), 1.94-2.12 (2H, m), 2.22-2.35 (2H, m), 2.36-2.52 (1H, m), 2.74 (1H, dtr, 3/11 Hz), 3.00 (1H, sbr), 3.11-3.22 (2H, m), 3.28 (1H, dd, 4/10 Hz), 5.94 (1H, d, 6 Hz), 6.00 (1H, dd, 2/6 Hz), 6.21 (1H, d, 6 Hz), 6.29 (1H, dd, 2/6 Hz), 7.11-7.34 (5H, m)

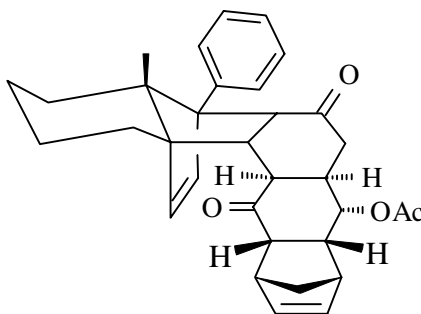
MS (150°C): m/z (%) = 526 (M⁺, 4), 461 (2), 329 (1), 302 (3), 261 (1), 250 (3), 224 (4), 210 (100), 181 (8), 167 (17), 151 (6), 105 (4), 91 (10)

MS-Hochauflösung: berechnet: 526.290324

gefunden: 526.290833

Monoacetat 154 $C_{33}H_{36}O_4$

M = 496 g/mol



40 mg (76 μ mol) Monoalkohol **153** wurden in 2 ml Methylenchlorid (abs.) gelöst und mit 9 mg (76 μ mol; 1 eq) DMAP versetzt. Anschließend wurden 7 μ l (76 μ mol; 1 eq) Acetanhydrid zugespritzt. Nach 30 min wurde die Reaktionslösung auf 2N HCl gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Monoacetat **154** wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 37 mg (73 μ mol; 97%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +9.36^\circ$ ($c = 0.94$, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2928$ (m), 1700 (s), 1600 (w), 1444 (w), 1336 (w), 1244 (s), 1036 (m) cm^{-1}

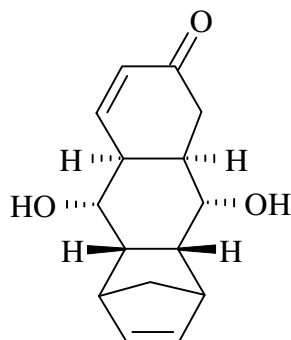
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.46$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.78 (3H, s), 1.24-1.54 (6H, m), 1.60-1.72 (2H, m), 1.76-1.89 (2H, m), 2.00 (1H, sbr), 2.03-2.14 (3H, m), 2.19-2.28 (1H, m), 2.46 (1H, d, 15 Hz), 2.60 (1H, dtr, 3/10 Hz), 2.95 (1H, dd, 4/11 Hz), 3.00 (1H, sbr), 3.12 (1H, dd, 3/9 Hz), 3.41 (1H, sbr), 3.71 (1H, d, 9 Hz), 4.58 (dd, 4/10 Hz), 5.98 (1H, d, 6 Hz), 6.18 (1H, d, 6 Hz), 6.20-6.25 (2H, m), 7.19-7.34 (5H, m)

^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 15.61$ (p), 21.23 (s), 21.38 (s), 23.28 (s), 25.13 (s), 28.13 (s), 36.49 (t), 40.87 (s), 42.20 (t), 44.65 (t), 45.12 (t), 46.47 (t), 48.17 (s), 48.21 (t), 51.61 (t), 55.09 (t), 60.84 (q), 61.54 (q), 68.97 (q), 74.10 (t), 126.09 (t), 127.04 (t), 127.64 (t), 136.06 (t), 137.61 (t), 138.42 (t), 138.73 (q), 139.28 (t), 170.31 (C=O), 209.10 (C=O), 214.05 (C=O)

MS-FAB: m/z (%) = 519 ($M^+ + Na$, 5), 497 (MH^+ , 7), 287 (14), 227 (31), 210 (100)

Diol 155 $C_{15}H_{18}O_3$

M = 246 g/mol



50 mg (0.1 mmol) Addukt **151** wurden in einer Pyrolyseapparatur bei $1.3 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Temperatur von 250°C verdampft und durch ein auf 350°C erhitztes Pyrolyserohr geleitet. Die Produkte schieden sich in der Kühlfalle ab und wurden nach Abkühlen und Belüften der Apparatur mit Methylchlorid eluiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether) des Rohproduktes lieferte das Cyclohexenon **155** als farbloses Öl.

Ausbeute: 14 mg (50 μmol ; 50%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +66.7^\circ$ ($c = 0.05$, CHCl_3)

IR (KBr): $\nu = 3604$ (m), 3012 (m), 2928 (m), 1680 (s), 1380 (m), 1264 (s) cm^{-1}

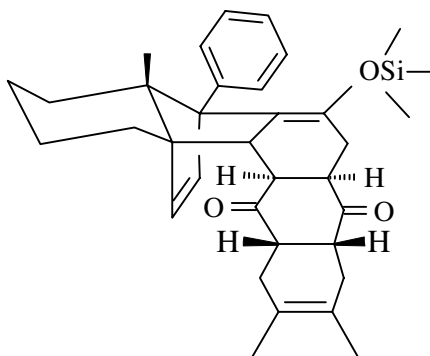
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.67$ -1.80 (1H, m), 2.00-2.11 (1H, m), 2.18-2.28 (1H, m), 2.30-2.42 (2H, m), 2.59-2.70 (3H, m), 2.71-2.82 (2H, m), 4.29 (1H, sbr), 4.59 (1H, sbr), 5.81 (1H, d, 8 Hz), 5.89 (1H, d, 8 Hz), 6.10 (1H, d, 10 Hz), 7.29 (1H, dd, 6/10 Hz)

MS (120°C): m/z (%) = 246 (M^+ , 1), 210 (1), 180 (3), 162 (3), 151 (9), 133 (5), 120 (4), 108 (7), 95 (68), 86 (100)

MS-Hochauflösung: berechnet: 246.125595
gefunden: 246.124527

Dimethylbutadienaddukt 160 $C_{35}H_{44}O_3\text{Si}$

M = 540 g/mol



Eine Lösung von 150 mg (0.33 mmol) p-Benzochinonaddukt **136** und 75 μl (0.66 mmol; 2 eq) 2,3-Dimethylbutadien **159** wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 7 d einem Druck

von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 2:1) gereinigt. Das Produkt **160** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 130 mg (0.24 mmol; 73%)

Schmelzpunkt: 92°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +65.0^\circ$ (c = 0.11, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2924$ (m), 1712 (s), 1688 (m), 1444 (w), 1252 (m), 1164 (m), 1136 (m), 892 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.22$ (9H, s), 0.39 (1H, dbr, 13 Hz), 0.79 (3H, s), 1.08-1.44 (5H, m), 1.60 (3H, s), 1.69 (3H, s), 1.50-1.65 (2H, m), 1.77 (1H, dd, 4/9 Hz), 1.84 (1H, ddd, 2/9/17 Hz), 1.97-2.08 (2H, m), 2.11 (1H, dd, 6/11 Hz), 2.43 (1H, d, 11 Hz), 2.50 (1H, sbr), 3.02-3.12 (2H, m), 3.38-3.48 (2H, m), 5.82 (1H, d, 6 Hz), 6.18 (1H, d, 6 Hz), 7.12-7.38 (5H, m)

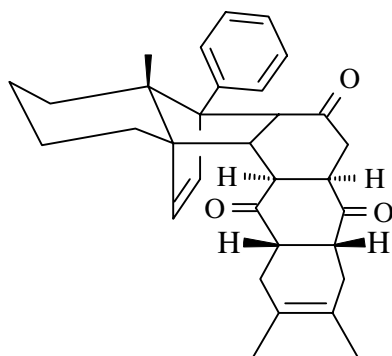
MS (170°C): m/z (%) = 540 (M⁺, 100), 512 (13), 483 (3), 404 (3), 376 (8), 350 (22), 335 (8), 304 (12), 263 (18), 222 (73), 210 (24), 167 (11), 107 (11), 91 (22)

MS-Hochauflösung: berechnet: 540.305974
gefunden: 540.306824

Dimethylbutadienaddukt **161**

C₃₂H₃₆O₃

M = 468 g/mol



100 mg (0.19 mmol) Dimethylbutadienaddukt **160** wurden in 3 ml Methylenchlorid gelöst, mit 46 mg (0.19 mmol; 1 eq) Camphersulfonsäure-Monohydrat versetzt und 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde mit ges. NaHCO₃- Lsg. neutralisiert und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl- Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Diethylether) gereinigt. Das Keton **161** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 86 mg (0.18 mmol; 97%)

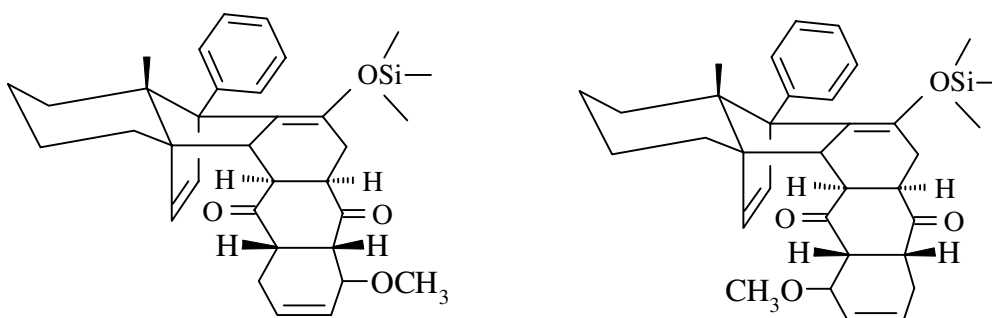
IR (CHCl₃): $\nu = 2928$ (m), 1712 (s), 1600 (w), 1444 (m), 1196 (w), 1156 (s) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.53 (1H, dbr, 13 Hz), 0.75 (3H, s), 1.09-1.40 (6H, m), 1.60 (3H, s), 1.70 (3H, s), 1.89 (1H, dtr, 4/13 Hz), 2.00-2.13 (4H, m), 2.48 (1H, dbr, 16 Hz), 2.58 (1H, dd, 6/11 Hz), 2.94 (1H, tr, 10 Hz), 3.14 (1H, dd, 3/16 Hz), 3.15-3.20 (1H, m), 3.45-3.55 (2H, m), 3.75 (1H, d, 10 Hz), 6.00 (1H, d, 6 Hz), 6.26 (1H, d, 6 Hz), 7.17-7.32 (5H, m)
MS (150°C): m/z (%) = 468 (M⁺, 1), 258 (4), 236 (3), 210 (100), 195 (12), 181 (11), 167 (19), 152 (5), 115 (5), 107 (7), 91 (10)

Methoxybutadienaddukt **165**

C₃₄H₄₂O₄Si

M = 542 g/mol



Eine Lösung von 100 mg (0.22 mmol) p-Benzochinonaddukt **136** und 44 μ l (0.44 mmol; 2 eq) 1-Methoxybutadien **164** wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 14 d einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 3:1) gereinigt. Das Produkt **165**, ein untrennbares Gemisch zweier Regioisomere im Verhältnis 1:1, wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 65 mg (0.12 mmol; 55%)

Schmelzpunkt: 75°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +24.1^\circ$ (c = 0.37, CHCl₃)

IR (CHCl₃): ν = 2928 (m), 1708 (s), 1600 (w), 1444 (w), 1352 (m), 1252 (m), 1084 (m), 908 (s) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -0.20 (9H, s), 0.35 (1H, dbr, 13 Hz), 0.72 (3H, s), 0.85-1.00 (1H, m), 1.10-1.50 (4H, m), 1.50-1.90 (1H, m), 2.02-2.23 (1H, m), 2.33-2.55 (1H, m), 2.95-3.07 (2H, m), 3.07-3.16 (2H, m), 3.19 (3H, s), 3.32-3.41 (2H, m), 3.63 (1H, dtr, Hz), 3.77 (1H, tr, Hz), 4.07 (1H, tr, Hz), 5.88-6.08 (2H, m), 5.85 (1H, d, 6 Hz), 6.17 (1H, d, 6 Hz), 7.12-7.35 (5H, m)

anderes Regioisomer: -0.21 (9H, s), 3.19 (3H, s), 5.90 (1H, d, 6 Hz), 6.20 (1H, d, 6 Hz)

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃): δ = 0.34 (p), 16.44 (p), 20.89 (s), 21.32 (s), 23.65 (s), 25.17 (s), 27.03 (p), 28.22 (s), 28.61 (s), 38.98 (t), 48.34 (t), 51.55 (t), 53.80 (t), 54.34 (t), 56.22 (t), 59.19 (q), 61.86 (q), 69.12 (q), 71.35 (t), 120.36 (q), 124.58 (t), 126.41 (t), 127.65 (t), 132.00 (t), 134.74 (t), 135.66 (t), 138.47 (q), 142.97 (97), 210.11 (C=O), 211.84 (C=O)

anderes Regioisomer: 0.38 (p), 16.59 (p), 21.20 (s), 22.50 (s), 22.83 (s), 25.58 (s), 27.03 (p), 28.90 (s), 29.59 (s), 40.59 (t), 45.12 (t), 46.39 (t), 49.26 (t), 52.92 (t), 57.02 (t), 59.41 (q),

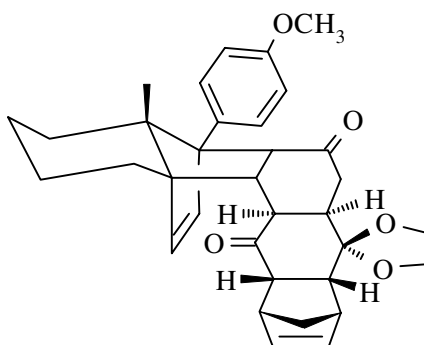
61.86 (q), 69.02 (q), 73.32 (t), 120.62 (q), 124.70 (t), 126.30 (t), 127.65 (t), 130.82 (t), 135.29 (t), 135.46 (t), 138.77 (q), 143.63 (q), 210.65 (C=O), 213.41 (C=O)

MS (160°C): m/z (%) = 542 (M^+ , 43), 510 (9), 482 (2), 458 (2), 404 (2), 375 (6), 349 (16), 335 (5), 306 (3), 279 (6), 263 (15), 222 (9), 210 (26), 179 (6), 167 (8), 129 (5), 105 (8), 91 (14)

MS-Hochauflösung: berechnet: 542.285239
gefunden: 542.285034

Cyclopentadienaddukt **166**

$C_{34}H_{38}O_5$
M = 526 g/mol



Eine Lösung von 400 mg (0.87 mmol) Monoketaladdukt **49** und 120 μ l (1.74 mmol; 2 eq) frisch destilliertem Cyclopentadien **137** in 1.5 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und für 14 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Man erhielt das Cyclopentadienaddukt **166** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 183 mg (0.35 mmol; 40%)

Schmelzpunkt: 206°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +27.3^\circ$ (c = 0.06, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2928$ (w), 1696 (m), 1516 (m), 1464 (w), 1336 (w), 1248 (m), 1036 (w) cm^{-1}

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.49$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.77 (3H, s), 1.09-1.32 (3H, m), 1.34-1.44 (2H, m), 1.55-1.70 (2H, m), 1.82 (1H, dtr, 4/13 Hz), 1.87-2.00 (2H, m), 2.08-2.18 (2H, m), 2.28 (1H, dd, 3/17 Hz), 2.86 (1H, tr, 10 Hz), 2.93 (1H, dd, 3/10 Hz), 3.03 (1H, sbr), 3.13 (1H, dd, 4/10 Hz), 3.42 (1H, sbr), 3.79 (3H, s), 3.82 (1H, d, 10 Hz), 3.88-3.98 (1H, m), 4.00-4.07 (2H, m), 4.10-4.18 (1H, m), 6.05 (1H, d, 5 Hz), 6.10 (1H, dd, 3/5 Hz), 6.12-6.15 (2H, m), 6.85 (2H, d, 9 Hz), 7.18 (2H, d, 9 Hz)

NOE-Experiment: (s. Abbildung 17)

3.82 (a) \Rightarrow 2.86 (b, 8%), 7.18 (Aromat, 11%)

2.86 (b) \Rightarrow 2.28 (f, 3%), 3.13 (h, 6%)

2.13 (c) \Rightarrow 6.05 (n, 5%), 6.10 (k, 5%)

2.28 (f) \Rightarrow 1.90 (e, 17%)

2.93 (g) \Rightarrow 3.03 (i, 1%), 3.13 (h, 1%)

3.13 (h) \Rightarrow 3.42 (j, 10%)

3.03 (i) \Rightarrow 1.50 (m, 6%), 2.93 (g, 5%), 4.10 (p, 4%), 6.10 (k, 8%)

3.42 (j) \Rightarrow 3.13 (h, 8%), 6.14 (l, 8%)

6.10 (k) \Rightarrow 2.13 (c, 4%), 3.03 (i, 6%)

6.14 (l) \Rightarrow 2.13 (c, 1%), 3.42 (j, 2%)

1.50 (m) \Rightarrow 3.03 (i, 3%), 3.42 (j, 3%)

$^{13}\text{C-NMR}(100\text{ MHz, CDCl}_3)$: $\delta = 15.15$ (p), 21.12 (s), 23.32 (s), 25.40 (s), 26.82 (s), 28.61 (s), 38.29 (s), 40.22 (t), 45.33 (t), 46.18 (t), 46.21 (t), 47.97 (s), 48.89 (t), 50.49 (t), 51.09 (t), 53.98 (t), 55.07 (p), 60.15 (q), 60.91 (q), 64.70 (s), 66.51 (q), 109.11 (q), 112.94 (q), 128.10 (t), 130.99 (q), 135.12 (t), 137.39 (t), 137.95 (t), 138.46 (t), 157.76 (q), 211.03 (C=O), 213.58 (C=O)

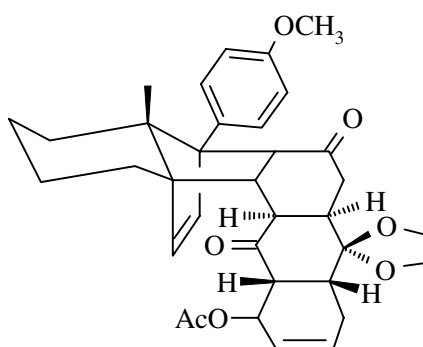
MS (190°C): m/z (%) = 526 (M^+ , 5), 460 (5), 286 (9), 258 (1), 240 (100), 225 (23), 212 (14), 197 (18), 164 (13), 126 (11), 91 (12), 66 (16)

MS-Hochauflösung: berechnet: 526.271925
 gefunden: 526.272461

Acetoxybutadienaddukt **168**

$\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{O}_7$

$M = 572\text{ g/mol}$



Eine Lösung von 160 mg (0.32 mmol) Monoketaladduktsilylenolether und 76 μl (0.64 mmol; 2 eq) 1-Acetoxybutadien **167** in 1 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 21 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 80 mg (0.32 mmol) Camphersulfonsäure-Monohydrat versetzt und 15 min gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung auf ges. NaHCO_3 - Lsg. gegeben und dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und am Rotationverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 1:1) lieferte das Produkt **168** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 97 mg (0.17 mmol; 53%)

Schmelzpunkt: 217°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -30.2^\circ$ (c = 0.54, CHCl_3)

IR (CHCl₃): $\nu = 2928$ (m), 1724 (s), 1612 (w), 1516 (m), 1444 (w), 1372 (m), 1248 (s), 1120 (m), 1036 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.51$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.80 (3H, s), 0.95-1.05 (1H, m), 1.10-1.32 (1H, m), 1.36-1.44 (3H, m), 1.49-1.60 (2H, m), 1.72-1.88 (2H, m), 2.01 (1H, dd, 8/16 Hz), 2.09 (3H, s), 2.13-2.22 (1H, m), 2.31 (1H, dd, 6/10 Hz), 2.38 (1H, dd, 2/16 Hz), 2.54-2.61 (1H, m), 2.91-2.97 (1H, m), 3.10 (1H, tr, 10 Hz), 3.78 (1H, d, 10 Hz), 3.79 (3H, s), 3.95-4.01 (1H, m), 4.08-4.20 (2H, m), 4.21-4.27 (1H, m), 5.37-5.41 (1H, m), 5.71 (2H, sbr), 6.05 (1H, d, 8 Hz), 6.17 (1H, d, 8 Hz), 6.83 (2H, d, 9Hz), 7.20 (2H, d, 9 Hz)

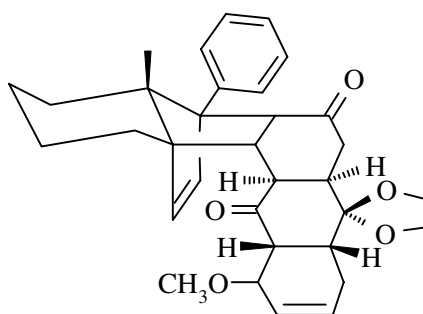
MS (210°C): m/z (%) = 572 (M⁺, 1), 484 (1), 332 (1), 293 (1), 272 (2), 240 (100), 225 (7), 212 (5), 197 (6), 165 (4), 151 (4), 128 (2), 117 (2), 99 (5), 91 (3)

MS-Hochauflösung: berechnet: 572.277404
gefunden: 572.279480

Methoxybutadienaddukt **169**

C₃₃H₃₈O₅

M = 514 g/mol



Eine Lösung von 30 mg (70 μ mol) Monoketaladdukt **49** und 14 μ l (140 μ mol; 2 eq) 1-Methoxybutadien **164** in 0.5 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 14 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Man erhielt das Methoxybutadienaddukt **169** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 33 mg (65 μ mol; 93%)

Schmelzpunkt: 220°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -6.5^\circ$ (c = 1.29, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2928$ (m), 1716 (m), 1696 (m), 1600 (w), 1444 (w), 1384 (w), 1120 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.49$ (1H, dbr, 14 Hz), 0.83 (3H, s), 1.07-1.21 (3H, m), 1.21-1.43 (2H, m), 1.55-1.66 (1H, m), 1.77-1.88 (2H, m), 1.93 (1H, dd, 8/16 Hz), 1.99 (1H, dbr, 14 Hz), 2.10-2.20 (1H, m), 2.34 (1H, dd, 2/16 Hz), 2.41-2.49 (2H, m), 2.90 (1H, dtr, 2/8 Hz), 2.96 (1H, tr, 10 Hz), 3.46 (3H, s), 3.87 (1H, d, 10 Hz), 3.90-3.93 (1H, m), 3.95-4.11 (4H, m), 5.56-5.62 (1H, m), 5.86 (1H, dbr, 10 Hz), 6.15 (1H, d, 6 Hz), 6.20 (1H, d, 6 Hz), 7.20-7.36 (5H, m)

NOE-Experiment: (s. Abbildung 19)

3.87 (a) \Rightarrow 0.83 (CH₃, 1%), 2.96 (b, 2%), 7.20-7.36 (Aromat, 7%)

2.96 (b) \Rightarrow 1.93 (f, 5%), 2.45 (h, 5%), 4.07 (g, 10%)

2.45 (c) \Rightarrow 2.90 (d, 6%), 4.07 (g, 7%), 6.15 (o, 7%)

2.90 (d) \Rightarrow 2.34 (e, 2%), 2.45 (c, 7%)

4.07 (g) \Rightarrow 2.45 (h, 5%), 2.96 (b, 2%)

2.45 (h) \Rightarrow 1.93 (f, 5%), 2.20 (j, 6%), 3.90 (i, 7%)

3.90 (i) \Rightarrow 2.45 (h, 6%), 4.07 (g, 5%), 5.86 (l, 7%)

5.86 (l) \Rightarrow 5.60 (m, 8%)

5.60 (m) \Rightarrow 5.86 (l, 10%)

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃): δ = 15.19 (p), 21.14 (s), 23.26 (s), 24.49 (s), 25.44 (s), 28.77 (s), 38.69 (s), 42.25 (t), 42.82 (t), 43.98 (t), 46.60 (t), 51.92 (t), 52.90 (t), 57.14 (p), 61.31 (q), 61.54 (q), 64.88 (s), 65.37 (s), 68.70 (q), 76.47 (t), 109.33 (q), 124.31 (t), 126.24 (t), 127.50 (t), 127.60 (t), 127.97 (t), 129.09 (t), 137.30 (t), 137.93 (q), 139.61 (t), 208.99 (C=O), 210.31 (C=O)

MS (210°C): m/z (%) = 514 (M⁺, 1), 430 (1), 304 (1), 272 (3), 263 (4), 244 (1), 221 (1), 210 (100), 195 (13), 181 (12), 167 (20), 151 (7), 141 (3), 128 (3), 115 (5), 99 (10), 91 (9)

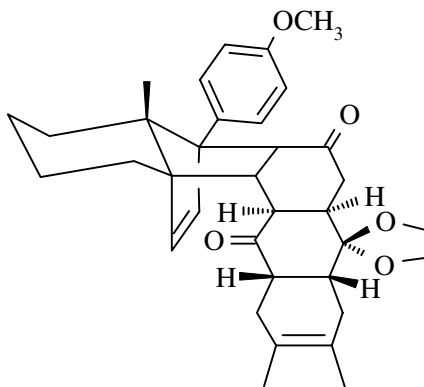
MS-Hochauflösung: berechnet: 514.271925

gefunden: 514.274231

Dimethylbutadienaddukt **170**

C₃₂H₄₂O₅

M = 542 g/mol



Eine Lösung von 155 mg (0.34 mmol) Monoketaladdukt **49** und 75 μ l (0.68 mmol; 2 eq) 2,3-Dimethylbutadien **159** in 1 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und für 14 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Man erhielt das Dimethylbutadienaddukt **170** als weißen Schaum.

Ausbeute: 37 mg (0.07 mmol; 20%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -60.0^\circ$ (c = 0.68, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2924$ (m), 1712 (s), 1612 (w), 1516 (m), 1444 (w), 1376 (m), 1248 (s), 1124 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.50$ (1H, dbr, 14 Hz), 0.80 (3H, s), 0.95-1.49 (6H, m), 1.58 (3H, s), 1.68 (3H, s), 1.61-1.75 (1H, m), 1.85-2.09 (4H, m), 2.27-2.52 (4H, m), 2.82 (1H, d, 10 Hz), 2.87-2.95 (1H, m), 3.54 (1H, tr, 8 Hz), 3.79 (1H, d, 10 Hz), 3.80 (3H, s), 3.90-4.10 (4H, m), 6.12 (1H, d, 8Hz), 6.18 (1H, d, 8 Hz), 6.87 (2H, d, 9 Hz), 7.25 (2H, d, 2 Hz)

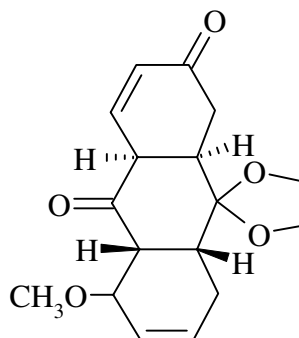
MS (200°C): m/z (%) = 543 (M⁺, 1), 317 (1), 302 (5), 275 (1), 251 (1), 240 (100), 225 (10), 212 (7), 197 (9), 181 (4), 165 (8), 121 (5), 107 (5), 91 (6)

MS-Hochauflösung: berechnet: 542.303225
gefunden: 542.303040

Cyclohexenon 174

C₁₇H₂₀O₅

M = 304 g/mol



188 mg (0.37 mmol) Addukt **169** wurden in einer Pyrolyseapparatur bei $1.4 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Temperatur von 250°C verdampft und durch ein auf 350°C erhitztes Pyrolyserohr geleitet. Die Produkte schieden sich in der Kühlfalle ab und wurden nach Abkühlen und Belüften der Apparatur mit Methylenchlorid eluiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 1:1) des Rohproduktes lieferte das Cyclohexenon **174** als gelbes Öl.

Ausbeute: 86 mg (0.28 mmol; 76%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +152.0^\circ$ (c = 0.9, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2900$ (w), 1724 (w), 1636 (s), 1568 (w), 1408 (m), 1228 (s), 1152 (s), 1088 (s) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.98$ -2.21 (3H, m), 2.33-2.46 (3H, m), 3.18-3.23 (1H, m), 3.41-3.49 (1H, m), 3.59 (3H, s), 3.88-3.92 (2H, m), 4.00-4.08 (2H, m), 4.29-4.32 (1H, m), 5.70 (1H, d, 10 Hz), 5.73-5.81 (2H, m), 7.64 (1H, d, 10 Hz)

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃): $\delta = 24.30$ (s), 35.64 (t), 36.20 (s), 37.50 (t), 38.18 (t), 57.48 (p), 64.85 (s), 65.87 (s), 80.25 (t), 109.36 (q), 113.81 (t), 121.52 (t), 125.21 (t), 128.77 (t), 141.66 (t), 155.73 (C=O), 200.05 (C=O)

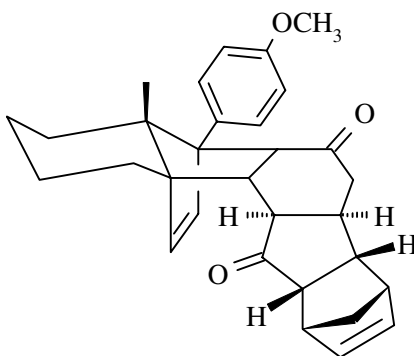
MS (90°C): m/z (%) = 304 (M^+ , 3), 272 (2), 244 (2), 193 (7), 166 (3), 149 (4), 120 (4), 109 (16), 87 (11)

MS-Hochauflösung: berechnet: 304.131074
gefunden: 304.131653

Cyclopentadienaddukt **176**

$C_{30}H_{32}O_2$

$M = 424$ g/mol



Eine Lösung von 50 mg (0.14 mmol) Cyclopentenonaddukt **122** und 19 μ l (0.28 mmol; 2 eq) frisch destilliertem Cyclopentadien **137** in 0.5 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 7 d einem Druck von 6.5 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Produkt **176** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 43 mg (0.10 mmol; 72%)

Schmelzpunkt: 208°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +9.3^\circ$ ($c = 0.45$, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2924$ (m), 1708 (s), 1600 (w), 1444 (w), 1320 (w), 1264 (w), 1124 (w) cm^{-1}

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.50$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.77 (3H, s), 1.12-1.50 (6H, m), 1.50-1.71 (4H, m), 1.91-2.04 (2H, m), 2.13-2.23 (1H, m), 2.49 (1H, dd, 4/9 Hz), 2.91-3.01 (2H, m), 3.05 (1H, sbr), 3.25-3.35 (1H, m), 3.68 (1H, d, 9 Hz), 5.80 (1H, d, 6 Hz), 6.10 (1H, dd, 3/5 Hz), 6.24 (1H, d, 6 Hz), 6.29 (1H, dd, 3/5 Hz), 7.12-7.36 (5H, m)

NOE-Experiment: (s. Abbildung 21)

3.68 (b) \Rightarrow 0.77 (a, 11%), 7.12-7.36 (Aromat, 28%)

3.00 (c) \Rightarrow 0.77 (a, 10%), 3.68 (b, 6%)

2.00 (d) \Rightarrow 2.10 (e, 10%), 5.80 (o, 4%), 6.10 (m, 2%), 6.29 (l, 5%)

2.10 (e) \Rightarrow 2.00 (d, 34%)

2.49 (h) \Rightarrow 2.95 (i, 8%), 3.05 (j, 3%)

2.95 (i) \Rightarrow 2.00 (g, 4%), 2.49 (h, 7%), 3.30 (k, 9%)

6.29 (l) \Rightarrow 2.00 (d, 4%), 3.05 (j, 4%), 5.80 (o, 1%), 6.10 (m, 5%)

6.10 (m) \Rightarrow 2.00 (d, 3%), 3.30 (k, 5%), 6.29 (l, 12%)

^{13}C -NMR(100 MHz, CDCl_3): δ = 15.36 (p), 21.52 (s), 23.34 (s), 25.18 (s), 28.33 (s), 38.32 (t), 43.09 (t), 46.76 (t), 47.13 (t), 47.92 (s), 48.18 (t), 51.85 (t), 52.11 (t), 52.31 (s), 56.41 (t), 60.57 (q), 60.59 (q), 67.59 (q), 126.00 (t), 126.86 (t), 127.69 (t), 135.29 (t), 136.44 (t), 137.91 (t), 139.06 (q), 140.34 (t), 209.99 (C=O), 220.35 (C=O)

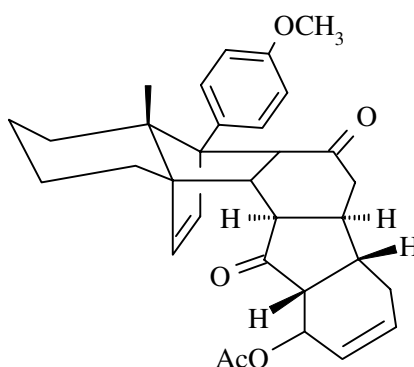
MS (170°C): m/z (%) = 425 (M^+ , 4), 358 (3), 331 (3), 305 (2), 273 (3), 263 (13), 248 (5), 235 (5), 221 (6), 210 (100), 195 (14), 182 (17), 167 (39), 152 (12), 115 (12), 105 (16), 91 (25)

MS-Hochauflösung: berechnet: 424.240231
gefunden: 424.240875

Acetoxybutadienaddukt **177**

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_5$

$M = 500$ g/mol



Eine Lösung von 60 mg (0.15 mmol) Cyclopentenonaddukt **122** und 20 μl (0.17 mmol; 1.1 eq) 1-Acetoxybutadien **167** in 0.5 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 14 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Produkt **177** wurde als weißer Feststoff erhalten

Ausbeute: 74 mg (0.15 mmol; 99%)

Schmelzpunkt: 180°C

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17.5^\circ$ ($c = 0.40$, CHCl_3)

IR (CHCl_3): $\nu = 2928$ (m), 1740 (s), 1708 (m), 1516 (m), 1444 (w), 1372 (w), 1248 (s), 1180 (m), 1036 (m) cm^{-1}

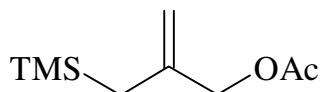
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.51 (1H, dbr, 13 Hz), 0.79 (3H, s), 1.12-1.50 (6H, m), 1.53-1.82 (6H, m), 1.98-2.10 (1H, m), 2.10 (3H, s), 2.18-2.40 (4H, m), 2.95 (1H, d, 8 Hz), 3.05 (1H, dd, 3/10 Hz), 3.63 (1H, d, 10 Hz), 5.50 (1H, dd, 3/6 Hz), 5.95 (1H, d, 6 Hz), 5.95-6.10 (2H, m), 6.23 (1H, d, 6 Hz), 6.85 (2H, d, 8 Hz), 7.13 (2H, d, 8 Hz)

MS (180°C): m/z (%) = 500 (M^+ , 1), 441 (1), 359 (1), 334 (1), 306 (1), 293 (1), 251 (2), 240 (100), 225 (24), 197 (21), 165 (10), 153 (8), 115 (10), 95 (21), 79 (14)

MS-Hochauflösung: berechnet: 500.256275
 gefunden: 500.256287

2-Acetoxymethyl-3-allyltrimethylsilan 179

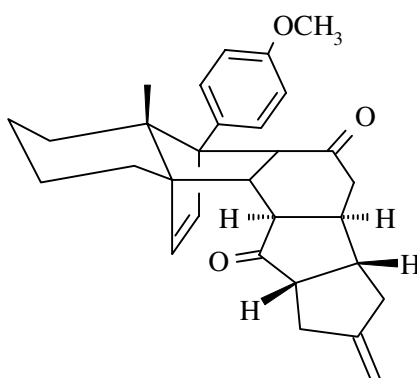
$C_9H_{18}O_2Si$
 M = 186 g/mol



Darstellung und spektroskopische Daten s. Lit.⁷¹

Methylencyclopentanaddukt 186

$C_{30}H_{34}O_3$
 M = 442 g/mol



In einen 25 ml Zweihalskolben wurden unter ständigem Argonstrom 110 mg (0.1 mmol; 10 mol%) $Pd(Ph_3P)_4$ gegeben. 372 mg (0.96 mmol) Cyclopentenonaddukt **122**, 231 mg (1.24 mmol; 1.3 eq) 2-(Acetoxymethyl)-3-allyl-trimethylsilan **179**, 20 mg (0.05 mmol; 5 mol%) dppe und 5 ml THF (abs.) wurden addiert und die erhaltene Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt. Nach 48 h wurde die Reaktionslösung eingeeengt und direkt einer säulenchromatographischen Reinigung (PE/E 1:1) unterzogen. Das Produkt **186** wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 150 mg (0.34 mmol; 35%)

Schmelzpunkt: 191°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -28.0^\circ$ (c = 0.12, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2928$ (m), 1736 (m), 1704 (m), 1604 (m), 1516 (m), 1444 (w), 1248 (m), 1092 (m) cm^{-1}

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.52$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.83 (3H, s), 1.16-1.50 (4H, m), 1.61-1.89 (4H, m), 2.01-2.29 (4H, m), 2.49-2.60 (2H, m), 2.65-2.80 (3H, m), 3.12 (1H, d, 10 Hz), 3.62 (1H, d, 10 Hz), 3.81 (3H, s), 4.82-4.91 (2H, m), 5.93 (1H, d, 6 Hz), 6.22 (1H, d, 6 Hz), 6.86 (2H, d, 9 Hz), 7.16 (2H, d, 9 Hz)

NOE-Experiment: (s. Abbildung 24)

3.62 (b) \Rightarrow 3.12 (c, 3%)

3.12 (c) \Rightarrow 0.83 (a, 11%), 2.70 (e, 3%), 3.62 (b, 6%)

4.85 (f) \Rightarrow -

5.93 (g) \Rightarrow 2.20 (d, 6%), 6.22 (h, 9%)

6.22 (h) \Rightarrow 5.93 (g, 8%)

$^{13}\text{C-NMR}(100\text{ MHz, CDCl}_3)$: δ = 15.43 (p), 21.46 (s), 23.35 (s), 25.11 (s), 28.21 (s), 37.86 (s), 38.80 (s), 41.76 (t), 42.46 (t), 43.50 (t), 45.89 (s), 47.63 (t), 48.74 (t), 55.09 (t), 55.38 (t), 60.26 (q), 60.79 (q), 67.93 (q), 106.88 (s), 113.13 (t), 127.94 (t), 131.09 (q), 138.06 (t), 140.07 (t), 149.88 (q), 157.82 (q), 209.92 (C=O), 221.43 (C=O)

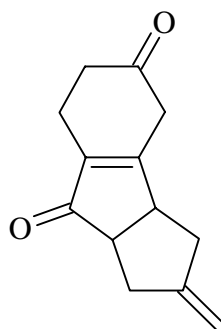
MS (150°C): m/z (%) = 442 (M^+ , 1), 314 (1), 277 (2), 262 (2), 240 (100), 225 (15), 212 (11), 202 (3), 197 (13), 181 (5), 165 (7), 152 (6), 115 (7), 105 (4), 91 (10), 85 (11)

MS-Hochauflösung: berechnet: 442.250795
gefunden: 442.249756

Cyclohexanon **188**

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$

$M = 202\text{ g/mol}$



65 mg (0.15 mmol) Addukt **186** wurden in einer Pyrolyseapparatur bei $1.4 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Temperatur von 220°C verdampft und durch ein auf 350°C erhitztes Pyrolyserohr geleitet. Die Produkte schieden sich in der Kühlfalle ab und wurden nach Abkühlen und Belüften der Apparatur mit Methylenchlorid eluiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 1:1) des Rohproduktes lieferte das Dienophil **188** als gelbes Öl.

Ausbeute: 25 mg (0.12 mmol; 83%)

IR (CHCl₃): ν = 2932 (w), 1740 (m), 1716 (m), 1684 (m), 1604 (m), 1432 (w), 1236(w) cm^{-1}

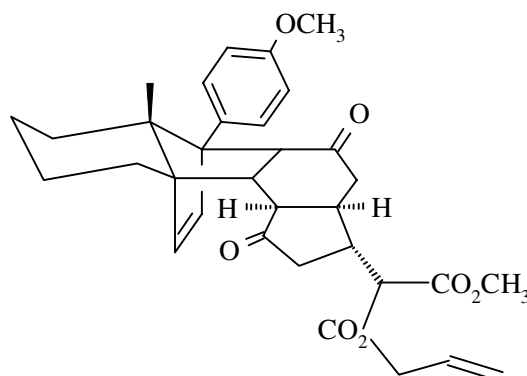
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.73-3.20 (5H, m), 2.15-2.72 (5H, m), 4.80-5.50 (2H, m)

MS (60°C): m/z (%) = 202 (M^+ , 40), 174 (16), 160 (16), 148 (17), 131 (15), 118 (28), 108 (11), 95 (14), 92 (30), 84 (100)

MS-Hochauflösung: berechnet: 202.099380
gefunden: 202.099701

Malonesteraddukt 191C₃₃H₃₈O₇

M = 546 g/mol



50 mg (0.13 mmol) Cyclopentenonaddukt **122** und 22 mg (0.14 mmol; 1.1 eq) Allyl-methylmalonester wurden in 1 ml Toluol gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurden 36 mg (0.26 mmol, 2 eq) K₂CO₃ und eine Spatelspitze 18-K-6 zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort gelb. Es wurde 2 h bei 0°C gerührt, anschließend mit H₂O versetzt und mit MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 1:1) lieferte das Produkt **191** als weißen Schaum.

Ausbeute: 60 mg (0.11 mmol, 85%)

Schmelzpunkt: 77°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -34.0^\circ$ (c = 0.07, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2928$ (w), 1732 (m), 1516 (m), 1436 (w), 1336 (w), 1288 (w), 1248 (m), 1228 (m), 1180 (m), 1040 (w) cm⁻¹

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.51$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.79 (3H, s), 1.05-1.51 (6H, m), 1.62-2.02 (4H, m), 2.18-2.41 (4H, m), 2.53 (1H, d, 8 Hz), 2.63-2.79 (1H, m), 3.08 (1H, d, 9 Hz), 3.50 (1H, dd, 2/8 Hz), 3.61 (1H, d, 9 Hz), 3.75 (3H, s), 3.77 (3H, s), 3.79 (3H, s), 4.60-4.71 (2H, m), 5.24 (2H, m), 5.79-6.00 (1H, m), 5.90 (1H, d, 6 Hz), 6.21 (1H, dd, 4/6 Hz), 6.83 (2H, d, 9 Hz), 7.15 (2H, d, 9 Hz)

alle Estersignale verdoppelt

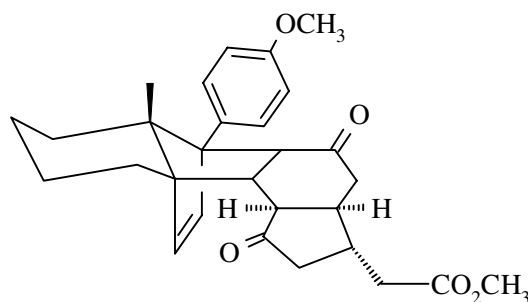
MS (180°C): m/z (%) = 546 (M⁺, 35), 333 (19), 306 (92), 293 (82), 275 (99), 240 (100), 225 (25), 212 (16), 197 (23), 179 (12), 148 (21), 121 (12), 91 (22), 77 (14)

MS-Hochauflösung: berechnet: 546.261754

gefunden: 546.269836

Methylesteraddukt 192C₂₉H₃₄O₅

M = 462 g/mol



54 mg (0.1 mmol) Malonesteraddukt **191**, 5 μ l (0.13 μ mol) Ameisensäure, 18 μ l (0.13 μ mol) Triethylamin, 1 mg (4.4 μ mol) Pd(OAc)₂ und 2 mg (7.6 μ mol) Ph₃P wurden in Dioxan gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach 5 h wurde das Reaktionsgemisch mit ges. NaHCO₃- Lsg. versetzt. Anschließend wurde mit MTB-Ether extrahiert und mit ges. NaCl- Lsg. gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 1:1) lieferte das Produkt **192** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 44 mg (95 μ mol, 95%)

Schmelzpunkt: 171°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -20.25^\circ$ (c = 0.79, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2928$ (m), 1736 (s), 1708 (m), 1516 (m), 1440 (w), 1248 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.52$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.79 (3H, s), 1.18-1.49 (4H, m), 1.53-1.59 (1H, m), 1.70 (1H, dbr, 12 Hz), 1.77-1.86 (2H, m), 1.95 (1H, tr, 11 Hz), 2.13-2.30 (4H, m), 2.37-2.51 (2H, m), 2.58 (1H, dd, 8/19 Hz), 3.06 (1H, dd, 3/9 Hz), 3.62 (1H, d, 9 Hz), 3.70 (3H, s), 3.81 (3H, s), 5.95 (1H, d, 6 Hz), 6.22 (1H, d, 6 Hz), 6.86 (2H, d, 9 Hz), 7.15 (2H, d, 9 Hz)

NOE-Experiment: (s. Abbildung 26)

3.62 (b) \Rightarrow 0.79 (a, 6%), 3.06 (c, 16%), 7.15 (Aromat, 23%)

3.06 (c) \Rightarrow 0.79 (a, 9%), 2.25 (g, 3%), 3.62 (b, 10%)

2.58 (i) \Rightarrow 1.95 (f, 2%), 2.20 (h, 27%), 2.39 (k, 3%)

2.50 (j) \Rightarrow 2.20 (h, 40%)

2.39 (k) \Rightarrow 2.20 (e, 2%)

3.70 (l) \Rightarrow -

5.95 (m) \Rightarrow 2.25 (d, 5%), 6.22 (n, 8%)

6.22 (n) \Rightarrow 5.95 (m, 7%)

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃): $\delta = 15.38$ (p), 21.41 (s), 23.35 (s), 25.22 (s), 28.32 (s), 35.25 (t), 38.88 (s), 40.22 (s), 41.69 (t), 42.83 (t), 44.23 (s), 47.18 (t), 51.85 (t), 55.03 (q), 55.10 (t), 60.53 (q), 60.91 (q), 67.94 (q), 113.16 (t), 127.99 (t), 130.79 (q), 138.04 (t), 140.08 (t), 157.91 (q), 172.05 (q), 209.53 (C=O), 217.69 (C=O)

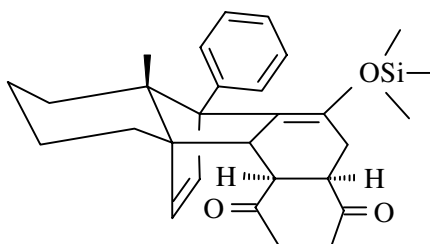
MS (170°C): m/z (%) = 462 (M^+ , 1), 361 (1), 334 (1), 294 (1), 266 (1), 240 (100), 225 (14), 197 (16), 165 (9), 148 (9), 121 (10), 95 (20)

MS-Hochauflösung: berechnet: 462.240625
gefunden: 462.241058

reduziertes Chinonaddukt 200

$C_{29}H_{36}O_3Si$

$M = 460$ g/mol



85 mg (0.19 mmol; 1.3 eq) p-Benzochinon **136** und 40 mg (0.15 mmol; 1 eq) Dibromid **199** wurden in 2 ml DMF (abs.) gelöst und mit 148 mg (2.2 mmol; 15 eq) Zink versetzt. Nach 3 h wurde der Zinkstaub abfiltriert, das Filtrat mit H_2O versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/E 1:1) gereinigt. Das Produkt **200** wurde als gelbes Öl isoliert.

Ausbeute: 55 mg (0.12 mmol; 63%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +111.0^\circ$ ($c = 0.70$, $CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 3028$ (w), 2924 (w), 1712 (s), 1684 (m), 1356 (w), 1252 (m), 1136 (m), 864 (m) cm^{-1}

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.20$ (9H, s), 0.39 (1H, dbr, 13 Hz), 0.77 (3H, s), 1.09-1.44 (3H, m), 1.56 (1H, dbr, 13 Hz), 1.77 (1H, d, 12 Hz), 1.79-1.87 (2H, m), 2.10 (1H, dd, 4/12 Hz), 2.39 (1H, d, 12 Hz), 2.70-2.88 (4H, m), 2.92-3.10 (1H, m), 3.00 (1H, d, 16 Hz), 3.16 (1H, dd, 5/8 Hz), 5.82 (1H, d, 6 Hz), 6.22 (1H, d, 6 Hz), 7.04-7.28 (5H, m)

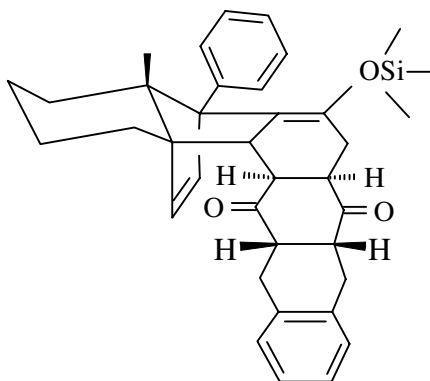
^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.39$ (p), 16.41 (p), 21.13 (s), 23.40 (s), 25.28 (s), 27.67 (s), 28.47 (s), 36.89 (s), 37.72 (s), 45.93 (t), 48.44 (t), 54.02 (t), 58.78 (q), 61.18 (q), 68.79 (q), 119.28 (q), 125.64 (t), 126.94 (t), 133.53 (t), 135.58(t), 137.75 (q), 142.12 (q), 206.32 (C=O), 211.16 (C=O)

MS (170°C): m/z (%) = 460 (M^+ , 71), 445 (7), 432 (12), 404 (4), 376 (5), 349 (14), 335 (5), 327 (2), 307 (2), 293 (4), 279 (6), 263 (21), 245 (4), 235 (5), 224 (100), 210 (18), 179 (10), 167 (15), 141 (6), 115 (9), 91 (19)

MS-Hochauflösung: berechnet: 460.243374
gefunden: 460.243744

o-Chinodimethanaddukt 201C₃₇H₄₂O₃Si

M = 562 g/mol



50 mg (0.11 mmol) p-Benzochinonaddukt **136** wurden in DMF (abs.) gelöst, mit 37 mg (0.14 mmol; 1.3 eq) Dibromid **199** und 9 mg (0.14 mmol; 1.3 eq) Zn/Ag-Paar versetzt. Es wurde 72 h bei RT gerührt. Anschließend wurde der Zinkstaub abfiltriert, das Filtrat auf H₂O gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/E 3:1) gereinigt. Das Produkt **201** wurde als gelber Schaum erhalten.

Ausbeute: 31 mg (0.05 mmol; 50%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +36.8^\circ$ (c = 0.38, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2928$ (m), 2856 (w), 1712 (m), 1688 (m), 1444 (w), 1352 (w), 1252 (m), 1136 (w), 892 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.20$ (9H, s), 0.39 (1H, dbr, 13 Hz), 0.77 (3H, s), 0.82-0.91 (2H, m), 1.09-1.44 (4H, m), 1.56 (1H, dbr, 13 Hz), 1.77 (1H, dd, 4/13 Hz), 1.82 (1H, ddd, 1/8/16 Hz), 2.10 (1H, dd, 5/11 Hz), 2.39 (1H, d, 11 Hz), 2.70-2.88 (4H, m), 2.92-3.10 (1H, m), 3.00 (1H, d, 16 Hz), 3.16 (1H, dd, 5/7 Hz), 5.82 (1H, d, 6 Hz), 6.22 (1H, d, 6 Hz), 7.04-7.38 (9H, m)

MS (180°C): m/z (%) = 562 (M⁺, 16), 534 (2), 375 (2), 350 (4), 326 (16), 279 (2), 263 (4), 245 (2), 222 (3), 210 (100), 195 (8), 181 (7), 168 (11), 151 (8), 141 (4), 129 (11), 115 (5), 91 (7)

MS-Hochauflösung: berechnet: 562.290324
gefunden: 562.292725

Diol 205 $C_6H_8O_3$

M = 128 g/mol



184 mg (1 mmol) Furandicarbonester **208** wurden in Methylenchlorid (abs.) gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden langsam 4.2 ml (5 mmol; 5 eq) einer 1.2M-DIBAH- Lsg. in Toluol langsam zugespritzt. Nach 30 min bei 0°C wurde 30 min bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung bei 0°C mit einer K_2CO_3 -Paste versetzt und für 2 h gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Essigester gewaschen. Das Filtrat wurde mit ges. NaCl- Lsg. gewaschen und mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Säulenfiltration mit Diethylether lieferte das Produkt **205** als farbloses Öl.

Ausbeute: 115 mg (0.9 mmol; 90%)

IR (CHCl₃): $\nu = 3604$ (m), 3464 (w), 2880 (w), 1552 (w), 1048 (w), 1008 (s), 872 (m) cm^{-1}

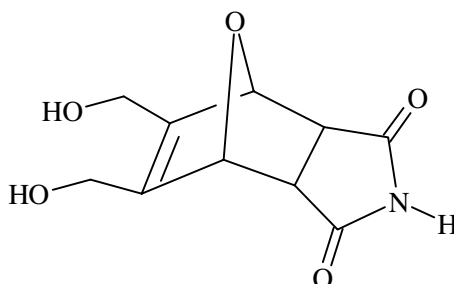
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.63$ (2H, sbr), 4.53 (4H, s), 7.37 (2H, s)

MS (RT): m/z (%) = 128 (M^+ , 50), 112 (40), 109 (100), 97 (37), 79

MS-Hochauflösung: berechnet: 128.047344
gefunden: 128.046972

Maleinimiddiol 210 $C_{10}H_{11}O_5N$

M = 225 g/mol



Eine Lösung von 560 mg (4.4 mmol) Diol **205** und 424 mg (4.4 mmol) Maleinimid **209** in 2 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 7 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Diethylether) gereinigt. Das Produkt **210** wurde als farbloses Öl als Gemisch beider Stereoisomere erhalten.

Ausbeute: 940 mg (4.2 mmol; 95%)

IR (KBr): $\nu = 3456$ -3212 (br), 2928 (w), 1772 (w), 1752 (w), 1708 (m), 1356 (w), 1196 (w) cm^{-1}

¹H-NMR (200 MHz, DMSO d₆): δ = 3.37 (4H, sbr), 3.52 (1H, dd, 2/4 Hz), 3.75 (1H, dd, 6/14 Hz), 3.99-4.30 (2H, m), 4.91-5.10 (2H, m), 5.19 (1H, dd, 2/4 Hz)

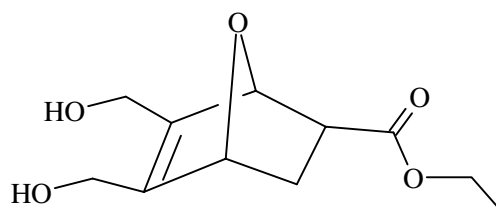
¹³C-NMR(100 MHz, DMSO): δ = 48.43 (t), 49.60 (t), 54.51 (s), 55.70 (s), 80.00 (t), 82.45 (t), 140.78 (q), 142.51 (q), 176.43 (q), 178.28 (q)

MS (170°C): m/z (%) = 225 (M⁺ fehlt) 207 (M⁺-H₂O, 2), 197 (2), 152 (2), 136 (2), 128 (18), 110 (100), 97 (28), 81 (17)

Acrylesterdiol 211

C₁₁H₁₆O₅

M = 228 g/mol



Eine Lösung von 360 mg (2.8 mmol) Diol **205** und 240 μ l (3.3 mmol; 1.2 eq) Acrylester **63** in 1.5 ml Methylenchlorid (abs.) wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 7 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Diethylether) gereinigt. Das Produkt **211** wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 502 mg (2.2 mmol; 79%)

IR (CHCl₃): ν = 3000-3604 (w), 2960 (w), 1720 (s), 1396 (m), 1376 (m), 1188 (s), 1052 (m), 1008 (m) cm⁻¹

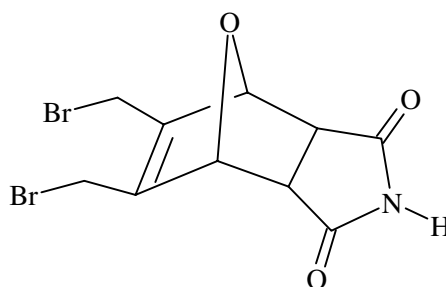
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.20-1.32 (3H, m), 1.62 (1H, dd, 3/11 Hz), 2.10 (3H, s), 2.15-2.21 (1H, m), 3.20 (1H, qui, 5 Hz), 3.49 (1H, q, 7 Hz), 4.06-4.20 (2H, m), 4.29 (1H, d, 14 Hz), 4.37 (1H, d, 15 Hz), 4.41 (1H, d, 15 Hz), 4.98 (1H, d, 4 Hz), 5.08 (1H, d, 4 Hz)

MS (90°C): m/z (%) = 228 (M⁺ fehlt), 210 (M⁺-H₂O, 5), 192 (5), 165 (7), 136 (12), 128 (13), 110 (100), 81 (12)

Maleinimiddibromid 212

C₁₀H₉O₃NBr₂

M = 352 g/mol



244 mg (1.34 mmol; 3 eq) NBS wurden in Methylenchlorid gelöst und bei 0°C 120 μ l (1.60 mmol; 3.6 eq) DMS zugetropft. Anschließend wurden bei -20°C 100 mg (0.44 mmol)

Maleinimiddiol **210** in Methylenchlorid gelöst zugespritzt. Es wurde 10 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 1 h bei 0°C. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 2:1) lieferte das Produkt **212** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 115 mg (0.33 mmol; 82%)

Schmelzpunkt: 110°C

IR (CHCl₃): $\nu = 3408$ (w), 3040 (w), 1780 (m), 1724 (s), 1344 (m), 1228 (m), 1160 (m) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.71$ -3.75 (2H, m), 3.90 (2H, d, 11 Hz), 4.12 (2H, d, 11 Hz), 5.35-5.39 (2H, m)

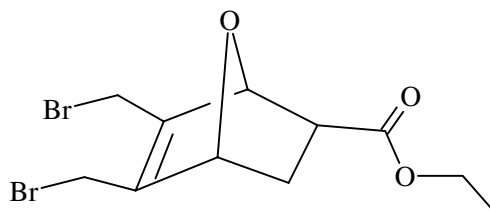
MS (140°C): m/z (%) = 351 (M⁺, 1), 272 (6), 270 (6), 256 (11), 254 (24), 252 (12), 229 (2), 227 (2), 201 (2), 190 (4), 175 (97), 173 (100), 153 (4), 129 (2), 120 (13), 94 (56)

MS-Hochauflösung: berechnet: 352.890823
gefunden: 352.890930

Acrylesterdibromid **213**

C₁₁H₁₄O₃Br₂

M = 354 g/mol



240 mg (1.32 mmol; 3 eq) NBS wurden in Methylenchlorid gelöst und bei 0°C 120 μ l (1.60 mmol; 3.6 eq) DMS zugetropft. Anschließend wurden bei -20°C 100 mg (0.44 mmol) Acrylesterdiol **211** in Methylenchlorid gelöst zugespritzt. Es wurde 10 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 1 h bei 0°C. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 2:1) lieferte das Produkt **213** als farbloses Öl.

Ausbeute: 133 mg (0.38 mmol; 85%)

IR (CHCl₃): $\nu = 3412$ (w), 2984 (w), 1728 (s), 1604 (w), 1444 (w), 1372 (m), 1192 (s), 1032 (m) cm⁻¹

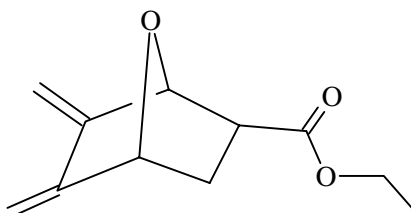
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.26$ (3H, tr, 7 Hz), 1.81 (1H, dd, 4/11 Hz), 2.22-2.30 (1H, m), 3.22-3.29 (1H, m), 3.90 (1H, d, 12 Hz), 4.01-4.15 (5H, m), 5.00 (1H, dd, 1/5 Hz), 5.19 (1H, d, 5 Hz)

MS (80°C): m/z (%) = M⁺ fehlt, 275 (M⁺-⁷⁹Br, 28), 273 (29), 254 (7), 229 (9), 227 (9), 201 (8), 199 (7), 175 (89), 173 (100), 165 (46), 137 (15), 120 (14), 91 (53)

MS-Hochauflösung: berechnet: 273.012631
 gefunden: 273.011627

Acrylesterdien **214**

$C_{11}H_{14}O_3$
 M = 194 g/mol



500 mg (1.41 mmol) Acrylesterdibromid **212** wurden in DMF gelöst und mit 92 mg (1.41 mmol) Zn/Ag-Paar versetzt. Es wurde 3 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch auf ges. NaCl-Lösung gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 2:1) lieferte das Produkt **214** als farbloses Öl.

Ausbeute: 180 mg (0.93 mmol; 67%)

IR ($CHCl_3$): $\nu = 2992$ (w), 1732 (s), 1448 (w), 1372 (m), 1192 (s), 1068 (w), 996 (w) cm^{-1}

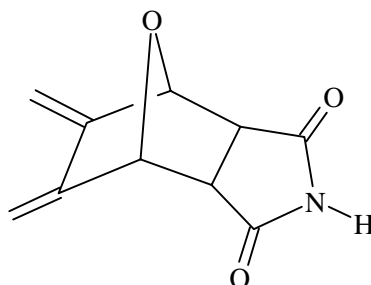
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.25$ (3H, tr, 7 Hz), 2.07-2.13 (2H, m), 3.18-3.22 (1H, m), 4.11 (2H, q, 7 Hz), 4.88 (1H, s), 4.95 (1H, s), 5.00 (2H, s), 5.22 (1H, s), 5.30 (1H, s)

MS (RT): m/z (%) = 194 (M^+ , 15), 167 (19), 149 (41), 139 (45), 120 (90), 111 (34), 94 (100), 81 (49), 69 (86), 55 (99)

MS-Hochauflösung: berechnet: 194.094294
 gefunden: 194.095001

Maleinimiddien **215**

$C_{10}H_9O_3N$
 M = 191 g/mol



Variante A:

250 mg (0.71 mmol) Maleinimiddibromid **213** wurden in DMF gelöst und mit 56 mg (0.71 mmol) Zn/Ag-Paar versetzt. Es wurde 3 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch auf ges. NaCl-Lösung gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer

eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether) lieferte das Produkt **215** als weißen Feststoff.

Variante B:

37 mg (0.11 mmol) Maleinimiddibromid **213** wurden in DMF gelöst, mit 60 mg frisch sublimiertem NaI (0.44 mmol; 4 eq) versetzt und auf 50°C erhitzt. Nach 12 h wurde das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether) lieferte das Produkt **215** als weißen Feststoff.

Ausbeute: Variante A: 95 mg (0.50 mmol; 70%) Variante B: 6 mg (0.03 mmol; 30%)

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 150°C

IR (CHCl₃): $\nu = 3396$ (w), 2928 (w), 2856 (w), 1784 (w), 1732 (s), 1344 (w), 1264 (m), 1160 (w) cm⁻¹

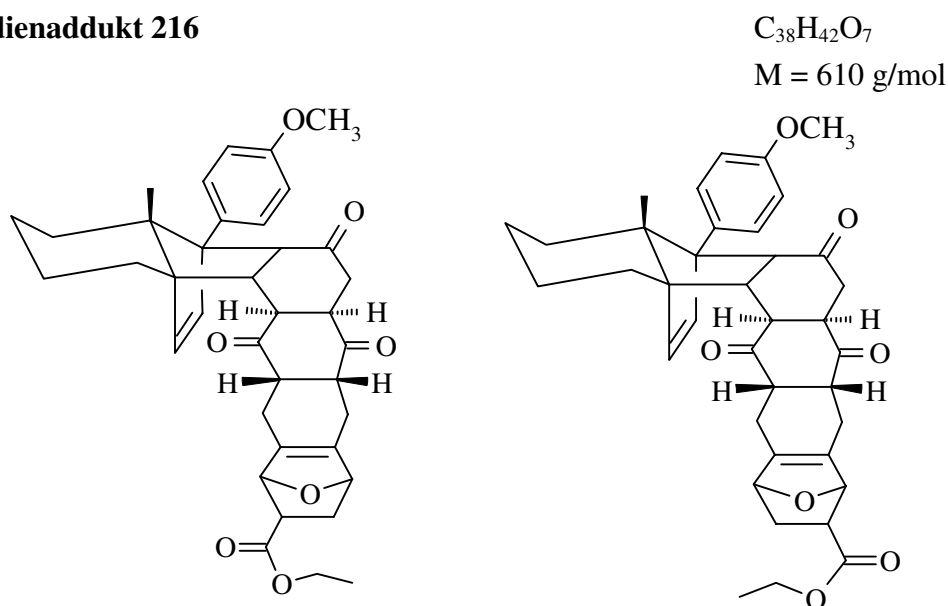
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.60$ -3.70 (2H, m), 5.10 (2H, s), 5.15 (2H, s), 5.45 (2H, s)

MS (100°C): m/z (%) = 191 (M⁺, 12), 163 (2), 134 (2), 120 (100), 105 (2), 94 (88), 91 (63)

MS-Hochauflösung: berechnet: 191.058243

gefunden: 191.057999

Acrylesterdienaddukt **216**



Eine Lösung von 150 mg (0.31 mmol) p-Benzochinonaddukt **136** und 60 mg (0.31 mmol) Acrylesterdien **214** wurde in einen Teflonschlauch eingeschweißt und 14 d einem Druck von 14 kbar ausgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde sofort mit 78 mg (0.31 mmol) Camphersulfonsäure-Monohydrat versetzt und 15 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf ges. NaHCO₃- Lsg. gegeben und dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer

eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/E 1:1) lieferte das Produkt **216** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 121 mg (0.20 mmol; 67%)

Schmelzpunkt: 168°C

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -43.0^\circ$ (c = 0.14, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 3000$ (w), 2932 (w), 1716 (s), 1604 (w), 1516 (m), 1248 (m), 1180 (m), 908 (w) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.54$ (1H, dbr, 13 Hz), 0.71 (3H, s), 1.05-1.17 (2H, m), 1.29 (3H, tr, 7 Hz), 1.52-1.62 (2H, m), 1.66-1.76 (3H, m), 1.78-2.00 (2H, m), 2.02-2.08 (1H, m), 2.11 (1H, dd, 8/17 Hz), 2.28 (1H, dd, 6/17 Hz), 2.48-2.56 (1H, m), 2.60 (1H, dd, 6/12 Hz), 2.76 (1H, dbr, 17 Hz), 2.90 (1H, tr, 10 Hz), 3.09 (1H, dd, 4/17 Hz), 3.12-3.20 (2H, m), 3.38-3.47 (2H, m), 3.65 (1H, d, 10 Hz), 3.79 (3H, s), 4.03-4.20 (2H, m), 4.82 (1H, d, 5 Hz), 5.02 (1H, d, 5 Hz), 6.01 (1H, d, 6 Hz), 6.24 (1H, d, 6 Hz), 6.85 (2H, d, 9 Hz), 7.12 (2H, d, 9 Hz)

anderes Regioisomer: 0.54 (1H, dbr, 13 Hz), 0.72 (3H, s), 1.07-1.18 (2H, m), 1.28 (3H, tr, 7 Hz), 1.37-1.45 (3H, m), 1.54-1.75 (3H, m), 1.86 (1H, dtr, 4/13 Hz), 1.98-2.06 (1H, m), 2.11 (1H, dd, 9/16 Hz), 2.15-2.21 (1H, m), 2.36-2.47 (1H, m), 2.60 (1H, dd, 6/12 Hz), 2.85 (1H, dbr, 17 Hz), 2.91 (1H, d, 11 Hz), 3.01-3.10 (1H, m), 3.13-3.18 (2H, m), 3.43-3.56 (2H, m), 3.68 (1H, d, 10 Hz), 3.80 (3H, s), 4.02-4.18 (2H, m), 4.90 (1H, d, 5 Hz), 4.96 (1H, d, 5 Hz), 6.01 (1H, d, 6 Hz), 6.23 (1H, d, 6 Hz), 6.85 (2H, d, 9 Hz), 7.12 (2H, d, 9 Hz)

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.26$ (p), 14.88 (p), 19.57 (s), 20.99 (s), 23.18 (s), 23.62 (s), 25.22 (s), 26.86 (s), 28.49 (s), 29.00 (s), 36.44 (s), 43.17 (t), 44.56 (t), 45.99 (t), 47.35 (t), 47.53 (t), 51.88 (t), 53.50 (t), 55.11 (t), 60.13 (q), 60.73 (q), 60.90 (q), 65.72 (q), 81.19 (t), 113.31 (t), 127.83 (t), 130.15 (q), 133.75 (q), 136.94 (t), 139 (q), 140.26 (t), 158.08 (q), 172.03 (C=O), 208.25 (C=O), 208.39 (C=O), 208.69 (C=O)

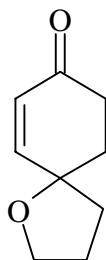
MS-FAB: m/z (%) = 633 (M⁺+Na, 2), 611 (MH⁺, 2), 446 (5), 240 (100)

2.7 Versuche zu Kapitel 9

Spiroether

C₉H₁₂O₂

M = 152 g/mol



55 mg (0.14 mmol) Spiroetheraddukt wurden in das Mikrowellenreaktionsgefäß gefüllt und mit 3 ml Ethylenglykol versetzt. Anschließend wurde unter Rühren 10 min ein Programm

ansteigender Leistung durchlaufen (2 min 40%, 4 min 50%, 6 min 60%, 8 min 70% 10 min 80%), bei dem ein Sieden des Lösungsmittels beobachtet wurde. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß aus dem Gerät genommen und abgekühlt. Es wurde mit H₂O versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether) des Rohprodukts lieferte das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 20 mg (0.13 mmol; 96%)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +11.1^\circ$ (c = 0.09, CHCl₃)

IR (CHCl₃): $\nu = 2952$ (m), 1676 (s), 1452 (w), 1384 (w), 1228 (m), 1064 (m) cm⁻¹

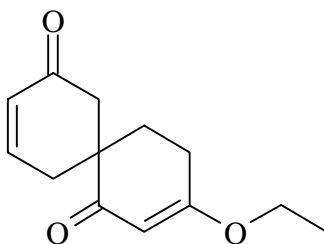
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.87$ -1.95 (1H, m), 2.00-2.09 (4H, m), 2.11-2.22 (1H, m), 2.37-2.46 (1H, m), 2.59-2.68 (1H, m), 3.89-4.00 (2H, m), 5.91 (1H, d, 10 Hz), 6.74 (1H, dd, 2/10 Hz)

MS (RT): m/z (%) = 152 (M⁺, 10), 124 (100), 110 (74), 96 (54), 82 (35)

Spirocyclohexenon **95**

C₁₃H₁₆O₃

M = 220 g/mol



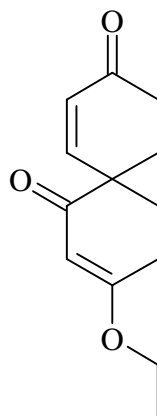
50 mg (0.11 mmol) Addukt **91** wurden in das Mikrowellenreaktionsgefäß gefüllt und mit 3 ml Ethylenglykol versetzt. Anschließend wurde für 10 min ein Programm ansteigender Leistung durchlaufen (2 min 40%, 4 min 50%, 6 min 60%, 8 min 70% 10 min 80%), bei dem ein Sieden des Lösungsmittels beobachtet wurde. Nach der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgefäß aus dem Gerät genommen und auf RT abgekühlt. Es wurde mit H₂O versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether) des Rohprodukts lieferte das Produkt **95** als farbloses Öl.

Ausbeute: 22 mg (0.1 mol; 92%)

spektroskopische Daten s. Kap. 2.3

Spirocyclohexenon 94 $C_{13}H_{16}O_3$

M = 220 g/mol



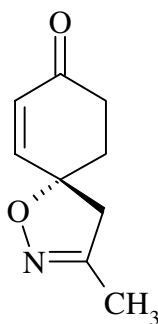
30 mg (65 μ mol) Addukt **90** wurden in das Mikrowellenreaktionsgefäß gefüllt und mit 3 ml Ethylenglykol versetzt. Anschließend wurde für 10 min ein Programm ansteigender Leistung durchlaufen (2 min 40%, 4 min 50%, 6 min 60%, 8 min 70% 10 min 80%), bei dem ein Sieden des Lösungsmittels beobachtet wurde. Nach der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgefäß aus dem Gerät genommen und auf RT abgekühlt. Es wurde mit H_2O versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether) des Rohprodukts lieferte das Produkt **94** als farbloses Öl.

Ausbeute: 12 mg (55 μ mol; 84%)

spektroskopische Daten s. Kap. 2.3

hydriertes Spiroisoxazolin $C_9H_{11}O_2N$

M = 165 g/mol



80 mg (0.2 mmol) hydriertes Spiroisoxazolinaddukt **223** wurden in das Mikrowellenreaktionsgefäß gefüllt und mit 3 ml Ethylenglykol versetzt. Anschließend wurde für 10 min ein Programm ansteigender Leistung durchlaufen (2 min 40%, 4 min 50%, 6 min 60%, 8 min 70% 10 min 80%), bei dem ein Sieden des Lösungsmittels beobachtet wurde. Nach der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgefäß aus dem Gerät genommen und auf RT abgekühlt. Es wurde mit H_2O versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt.

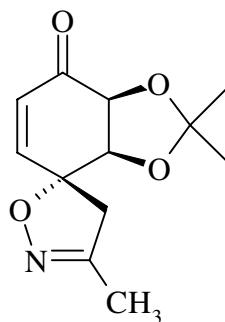
Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether) des Rohprodukts lieferte das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 30 mg (0.18 mmol; 91%)
spektroskopische Daten s. Lit.³⁰

Spiroisoxazolindiolacetonid

$C_{12}H_{15}O_4N$

$M = 237 \text{ g/mol}$



50 mg (0.1 mmol) Spiroisoxazolindiolacetonidaddukt **224** wurden in das Mikrowellenreaktionsgefäß gefüllt und mit 3 ml Ethylenglykol versetzt. Anschließend wurde für 10 min ein Programm ansteigender Leistung durchlaufen (2 min 40%, 4 min 50%, 6 min 60%, 8 min 70% 10 min 80%), bei dem ein Sieden des Lösungsmittels beobachtet wurde. Nach der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgefäß aus dem Gerät genommen und auf RT abgekühlt. Es wurde mit H_2O versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether) des Rohprodukts lieferte das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 21 mg (88 μmol ; 89%)
spektroskopische Daten s. Lit.³³

III. Anhang

1 Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Spirolactons 104

1.1 Kristalldaten

Empirical Formula	$C_{30}H_{32}O_5$
Formula Weight	472.58
Crystal System	Orthorhombic
Space group	P 21 21 21 (No. 19)
a, b, c [Angstrom]	8.4113(14) 9.6568(10) 29.328(3)
alpha, beta, gamma [deg]	90 90 90
V [Ang ³]	2382.2(5)
Z	4
D(obs), D(calc) [g/cm ³]	0.000, 1.318
F(000) [Electrons]	1008
Mu(MoKa) [/cm]	0.9
Crystal Size [mm]	0.50 x 0.50 x 0.40
Temperature (K)	173 (2)
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073

1.2 Daten zur Molekülstruktur

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Thermal Parameters of the non-Hydrogen atoms for: AGNEW in P2(1)2(1)2(1)				
Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
O(1)	1.12929	1.21089	0.14211	0.0348
O(2)	0.64141	0.94826	0.03626	0.0366
O(3)	0.58293	1.10309	0.19585	0.0254
O(4)	0.39053	1.05133	0.24497	0.0385
O(5)	0.53121	0.31491	0.00038	0.0316
C(1)	0.94348	0.72673	0.13274	0.0231
C(2)	1.07519	0.61933	0.12496	0.0320
C(3)	1.20688	0.63263	0.16131	0.0405
C(4)	1.27306	0.77915	0.16373	0.0389
C(5)	1.14366	0.88756	0.17291	0.0319
C(6)	1.01529	0.87570	0.13641	0.0217
C(7)	1.06807	0.89818	0.08766	0.0240
C(8)	0.96555	0.83629	0.06026	0.0227
C(9)	0.84045	0.76357	0.08942	0.0214
C(10)	0.73953	0.88527	0.11019	0.0198
C(11)	0.86035	0.96552	0.14120	0.0194
C(12)	0.87154	1.11820	0.12544	0.0196
C(13)	0.98950	1.20111	0.15268	0.0247
C(14)	0.92960	1.27145	0.19382	0.0287
C(15)	0.77628	1.28243	0.20288	0.0277
C(16)	0.64604	1.22720	0.17280	0.0212
C(17)	0.70676	1.18996	0.12528	0.0215
C(18)	0.58504	1.10726	0.09662	0.0266
C(19)	0.65586	0.97631	0.07621	0.0237
C(20)	0.50382	1.32653	0.17219	0.0250
C(21)	0.41100	1.28589	0.21441	0.0268
C(22)	0.45292	1.13669	0.22140	0.0261
C(23)	0.75449	0.64661	0.06653	0.0221
C(24)	0.59670	0.60827	0.07564	0.0257
C(25)	0.52595	0.49791	0.05351	0.0287
C(26)	0.61019	0.42162	0.02156	0.0234
C(27)	0.76706	0.45673	0.01222	0.0255
C(28)	0.83518	0.56791	0.03428	0.0267
C(29)	0.62304	0.22944	-0.02952	0.0336
C(30)	0.84429	0.67926	0.17359	0.0307

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Thermal Parameters
for: AGNEW in P2(1)2(1)2(1)

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
H(2A)	1.12182	0.63277	0.09428	0.0384
H(2B)	1.02903	0.52510	0.12620	0.0384
H(3A)	1.16318	0.60665	0.19146	0.0487
H(3B)	1.29412	0.56750	0.15399	0.0487
H(4A)	1.32663	0.80131	0.13457	0.0467
H(4B)	1.35368	0.78384	0.18827	0.0467
H(5A)	1.09654	0.87206	0.20342	0.0383
H(5B)	1.19063	0.98155	0.17234	0.0383
H(7)	1.15957	0.94838	0.07831	0.0288
H(8)	0.96909	0.83692	0.02789	0.0273
H(10)	0.65686	0.84353	0.13048	0.0237
H(11)	0.82277	0.96246	0.17354	0.0233
H(12)	0.91023	1.11716	0.09320	0.0235
H(14)	1.00394	1.31033	0.21457	0.0345
H(15)	0.74627	1.32826	0.23022	0.0332
H(17)	0.72211	1.27994	0.10899	0.0258
H(18A)	0.49363	1.08193	0.11618	0.0319
H(18B)	0.54484	1.16689	0.07170	0.0319
H(20A)	0.53929	1.42414	0.17392	0.0300
H(20B)	0.43919	1.31374	0.14430	0.0300
H(21A)	0.44348	1.34245	0.24098	0.0322
H(21B)	0.29531	1.29725	0.20947	0.0322
H(24)	0.53725	0.65924	0.09748	0.0309
H(25)	0.41888	0.47418	0.06023	0.0344
H(27)	0.82689	0.40451	-0.00921	0.0306
H(28)	0.94188	0.59179	0.02715	0.0321
H(29A)	0.55550	0.15587	-0.04195	0.0403
H(29B)	0.71143	0.18807	-0.01253	0.0403
H(29C)	0.66509	0.28583	-0.05454	0.0403
H(30A)	0.78186	0.59758	0.16506	0.0369
H(30B)	0.77245	0.75400	0.18288	0.0369
H(30C)	0.91504	0.65579	0.19899	0.0369

Table S4 - Bond Distances (Angstrom)
for: AGNEW in P2(1)2(1)2(1)

O(1) -C(13)	1.2197	C(16) -C(17)	1.5272
O(2) -C(19)	1.2087	C(16) -C(20)	1.5334
O(3) -C(16)	1.4749	C(17) -C(18)	1.5468
O(3) -C(22)	1.3648	C(18) -C(19)	1.5206
O(4) -C(22)	1.1970	C(20) -C(21)	1.5155
O(5) -C(26)	1.3744	C(21) -C(22)	1.4974
O(5) -C(29)	1.4307	C(23) -C(24)	1.4036
C(1) -C(2)	1.5346	C(23) -C(28)	1.3903
C(1) -C(6)	1.5639	C(24) -C(25)	1.3824
C(1) -C(9)	1.5785	C(25) -C(26)	1.3867
C(1) -C(30)	1.5302	C(26) -C(27)	1.3896
C(2) -C(3)	1.5427	C(27) -C(28)	1.3783
C(3) -C(4)	1.5221	C(2) -H(2A)	0.9901
C(4) -C(5)	1.5340	C(2) -H(2B)	0.9900
C(5) -C(6)	1.5248	C(3) -H(3A)	0.9899
C(6) -C(7)	1.5127	C(3) -H(3B)	0.9900
C(6) -C(11)	1.5718	C(4) -H(4A)	0.9901
C(7) -C(8)	1.3216	C(4) -H(4B)	0.9899
C(8) -C(9)	1.5270	C(5) -H(5A)	0.9900
C(9) -C(10)	1.5725	C(5) -H(5B)	0.9900
C(9) -C(23)	1.4997	C(7) -H(7)	0.9500
C(10) -C(11)	1.5686	C(8) -H(8)	0.9498
C(10) -C(19)	1.5038	C(10) -H(10)	1.0001
C(11) -C(12)	1.5480	C(11) -H(11)	1.0002
C(12) -C(13)	1.5046	C(12) -H(12)	1.0000
C(12) -C(17)	1.5496	C(14) -H(14)	0.9499
C(13) -C(14)	1.4734	C(15) -H(15)	0.9500
C(14) -C(15)	1.3210	C(17) -H(17)	1.0000
C(15) -C(16)	1.5043	C(18) -H(18A)	0.9900
C(18) -H(18B)	0.9900	C(28) -H(28)	0.9499
C(20) -H(20A)	0.9900	C(29) -H(29A)	0.9800
C(20) -H(20B)	0.9899	C(29) -H(29B)	0.9801
C(21) -H(21A)	0.9900	C(29) -H(29C)	0.9798
C(21) -H(21B)	0.9899	C(30) -H(30A)	0.9800
C(24) -H(24)	0.9500	C(30) -H(30B)	0.9799
C(25) -H(25)	0.9500	C(30) -H(30C)	0.9800
C(27) -H(27)	0.9500		

The Temperature Factor has the Form of Exp(-T)

Where $T = 8 * (\pi^2) * U * (\sin(\theta) / \lambda)^2$

for Isotropic Atoms

Table S5 - Bond Angles (Degrees)

for: AGNEW in P2(1)2(1)2(1)

C(16)-O(3)-C(22)	110.30	C(6)-C(11)-C(10)	102.28
C(26)-O(5)-C(29)	116.65	C(6)-C(11)-C(12)	116.65
C(2)-C(1)-C(6)	110.68	C(10)-C(11)-C(12)	109.68
C(2)-C(1)-C(9)	115.40	C(11)-C(12)-C(13)	112.85
C(2)-C(1)-C(30)	107.91	C(11)-C(12)-C(17)	111.87
C(6)-C(1)-C(9)	93.45	C(13)-C(12)-C(17)	110.70
C(6)-C(1)-C(30)	115.61	O(1)-C(13)-C(12)	122.82
C(9)-C(1)-C(30)	113.47	O(1)-C(13)-C(14)	120.14
C(1)-C(2)-C(3)	111.06	C(12)-C(13)-C(14)	117.04
C(2)-C(3)-C(4)	111.85	C(13)-C(14)-C(15)	122.38
C(3)-C(4)-C(5)	112.53	C(14)-C(15)-C(16)	124.37
C(4)-C(5)-C(6)	109.15	O(3)-C(16)-C(15)	106.35
C(1)-C(6)-C(5)	113.01	O(3)-C(16)-C(17)	110.32
C(1)-C(6)-C(7)	100.39	O(3)-C(16)-C(20)	103.47
C(1)-C(6)-C(11)	101.16	C(15)-C(16)-C(17)	112.03
C(5)-C(6)-C(7)	116.42	C(15)-C(16)-C(20)	110.68
C(5)-C(6)-C(11)	118.88	C(17)-C(16)-C(20)	113.42
C(7)-C(6)-C(11)	104.40	C(12)-C(17)-C(16)	113.68
C(6)-C(7)-C(8)	108.56	C(12)-C(17)-C(18)	111.27
C(7)-C(8)-C(9)	108.49	C(16)-C(17)-C(18)	113.34
C(1)-C(9)-C(8)	100.14	C(17)-C(18)-C(19)	112.58
C(1)-C(9)-C(10)	98.80	O(2)-C(19)-C(10)	123.95
C(1)-C(9)-C(23)	117.08	O(2)-C(19)-C(18)	121.91
C(8)-C(9)-C(10)	104.20	C(10)-C(19)-C(18)	114.12
C(8)-C(9)-C(23)	115.33	C(16)-C(20)-C(21)	103.32
C(10)-C(9)-C(23)	118.42	C(20)-C(21)-C(22)	103.87
C(9)-C(10)-C(11)	104.13	O(3)-C(22)-O(4)	120.31
C(9)-C(10)-C(19)	115.65	O(3)-C(22)-C(21)	110.01
C(11)-C(10)-C(19)	113.49	O(4)-C(22)-C(21)	129.68
C(9)-C(23)-C(24)	124.70	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.28
C(9)-C(23)-C(28)	118.74	C(6)-C(7)-H(7)	125.72
C(24)-C(23)-C(28)	116.55	C(8)-C(7)-H(7)	125.72
C(23)-C(24)-C(25)	121.40	C(7)-C(8)-H(8)	125.76
C(24)-C(25)-C(26)	120.45	C(9)-C(8)-H(8)	125.75
O(5)-C(26)-C(25)	117.18	C(9)-C(10)-H(10)	107.74
O(5)-C(26)-C(27)	123.56	C(11)-C(10)-H(10)	107.74
C(25)-C(26)-C(27)	119.26	C(19)-C(10)-H(10)	107.73
C(26)-C(27)-C(28)	119.49	C(6)-C(11)-H(11)	109.30
C(23)-C(28)-C(27)	122.84	C(10)-C(11)-H(11)	109.30
C(1)-C(2)-H(2A)	109.42	C(12)-C(11)-H(11)	109.30
C(1)-C(2)-H(2B)	109.43	C(11)-C(12)-H(12)	107.01
C(3)-C(2)-H(2A)	109.43	C(13)-C(12)-H(12)	107.03
C(3)-C(2)-H(2B)	109.43	C(17)-C(12)-H(12)	107.02
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.01	C(13)-C(14)-H(14)	118.80
C(2)-C(3)-H(3A)	109.24	C(15)-C(14)-H(14)	118.82
C(2)-C(3)-H(3B)	109.24	C(14)-C(15)-H(15)	117.81
C(4)-C(3)-H(3A)	109.25	C(16)-C(15)-H(15)	117.82
C(4)-C(3)-H(3B)	109.24	C(12)-C(17)-H(17)	105.93
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.93	C(16)-C(17)-H(17)	105.94
C(3)-C(4)-H(4A)	109.09	C(18)-C(17)-H(17)	105.93
C(3)-C(4)-H(4B)	109.08	C(17)-C(18)-H(18A)	109.07
C(5)-C(4)-H(4A)	109.09	C(17)-C(18)-H(18B)	109.08
C(5)-C(4)-H(4B)	109.10	C(19)-C(18)-H(18A)	109.08
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.84	C(19)-C(18)-H(18B)	109.08
C(4)-C(5)-H(5A)	109.85	H(18A)-C(18)-H(18B)	107.83
C(4)-C(5)-H(5B)	109.85	C(16)-C(20)-H(20A)	111.09
C(6)-C(5)-H(5A)	109.86	C(16)-C(20)-H(20B)	111.10
C(6)-C(5)-H(5B)	109.85	C(21)-C(20)-H(20A)	111.10
C(21)-C(20)-H(20B)	111.09	C(27)-C(28)-H(28)	118.59
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.07	O(5)-C(29)-H(29A)	109.47
C(20)-C(21)-H(21A)	110.98	O(5)-C(29)-H(29B)	109.46
C(20)-C(21)-H(21B)	110.99	O(5)-C(29)-H(29C)	109.47
C(22)-C(21)-H(21A)	110.98	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.47
C(22)-C(21)-H(21B)	110.99	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.49
H(21A)-C(21)-H(21B)	108.98	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.48
C(23)-C(24)-H(24)	119.30	C(1)-C(30)-H(30A)	109.47
C(25)-C(24)-H(24)	119.30	C(1)-C(30)-H(30B)	109.47
C(24)-C(25)-H(25)	119.78	C(1)-C(30)-H(30C)	109.47
C(26)-C(25)-H(25)	119.77	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.47
C(26)-C(27)-H(27)	120.26	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.47
C(28)-C(27)-H(27)	120.25	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.48
C(23)-C(28)-H(28)	118.57		

Table S6 - Torsion Angles (Degrees)

for: AGNEW in P2(1)2(1)2(1)

C(22) -O(3) -C(16) -C(15)	95.08
C(22) -O(3) -C(16) -C(17)	-143.22
C(22) -O(3) -C(16) -C(20)	-21.58
C(16) -O(3) -C(22) -O(4)	-175.38
C(16) -O(3) -C(22) -C(21)	4.45
C(29) -O(5) -C(26) -C(25)	-174.71
C(29) -O(5) -C(26) -C(27)	6.00
C(9) -C(1) -C(6) -C(7)	-49.11
C(9) -C(1) -C(6) -C(11)	57.98
C(30) -C(1) -C(6) -C(5)	68.07
C(30) -C(1) -C(6) -C(7)	-167.23
C(30) -C(1) -C(6) -C(11)	-60.15
C(2) -C(1) -C(6) -C(11)	176.80
C(9) -C(1) -C(6) -C(5)	-173.81
C(2) -C(1) -C(9) -C(23)	58.29
C(6) -C(1) -C(2) -C(3)	52.76
C(9) -C(1) -C(2) -C(3)	157.26
C(30) -C(1) -C(2) -C(3)	-74.65
C(30) -C(1) -C(9) -C(8)	167.59
C(30) -C(1) -C(9) -C(10)	61.34
C(30) -C(1) -C(9) -C(23)	-66.98
C(2) -C(1) -C(9) -C(8)	-67.14
C(2) -C(1) -C(9) -C(10)	-173.39
C(6) -C(1) -C(9) -C(10)	-58.54
C(2) -C(1) -C(6) -C(5)	-54.99
C(6) -C(1) -C(9) -C(8)	47.71
C(6) -C(1) -C(9) -C(23)	173.13
C(2) -C(1) -C(6) -C(7)	69.71
C(1) -C(2) -C(3) -C(4)	-54.35
C(2) -C(3) -C(4) -C(5)	56.44
C(3) -C(4) -C(5) -C(6)	-56.06
C(4) -C(5) -C(6) -C(1)	55.38
C(4) -C(5) -C(6) -C(11)	173.70
C(4) -C(5) -C(6) -C(7)	-60.07
C(1) -C(6) -C(11) -C(12)	-154.62
C(1) -C(6) -C(7) -C(8)	34.63
C(1) -C(6) -C(11) -C(10)	-34.95
C(11) -C(6) -C(7) -C(8)	-69.85
C(5) -C(6) -C(11) -C(12)	81.06
C(7) -C(6) -C(11) -C(12)	-50.71
C(5) -C(6) -C(11) -C(10)	-159.27
C(7) -C(6) -C(11) -C(10)	68.96
C(5) -C(6) -C(7) -C(8)	156.97
C(6) -C(7) -C(8) -C(9)	-2.10
C(7) -C(8) -C(9) -C(10)	71.02
C(7) -C(8) -C(9) -C(23)	-157.42
C(7) -C(8) -C(9) -C(1)	-30.84
C(1) -C(9) -C(23) -C(24)	93.70
C(1) -C(9) -C(10) -C(11)	38.66
C(8) -C(9) -C(10) -C(11)	-64.23
C(10) -C(9) -C(23) -C(24)	-24.47
C(1) -C(9) -C(10) -C(19)	163.89
C(23) -C(9) -C(10) -C(19)	-68.70
C(8) -C(9) -C(10) -C(19)	61.00
C(23) -C(9) -C(10) -C(11)	166.07
C(8) -C(9) -C(23) -C(28)	32.04
C(1) -C(9) -C(23) -C(28)	-85.40
C(8) -C(9) -C(23) -C(24)	-148.85

C(10) -C(9) -C(23) -C(28)	156.42
C(19) -C(10) -C(11) -C(12)	-4.79
C(9) -C(10) -C(11) -C(12)	121.80
C(19) -C(10) -C(11) -C(6)	-129.22
C(11) -C(10) -C(19) -O(2)	132.64
C(9) -C(10) -C(19) -O(2)	12.37
C(9) -C(10) -C(19) -C(18)	-169.35
C(11) -C(10) -C(19) -C(18)	-49.09
C(9) -C(10) -C(11) -C(6)	-2.63
C(10) -C(11) -C(12) -C(13)	178.15
C(6) -C(11) -C(12) -C(13)	-62.53
C(6) -C(11) -C(12) -C(17)	171.84
C(10) -C(11) -C(12) -C(17)	56.23
C(13) -C(12) -C(17) -C(16)	-51.67
C(11) -C(12) -C(13) -O(1)	89.83
C(11) -C(12) -C(13) -C(14)	-89.81
C(17) -C(12) -C(13) -C(14)	36.45
C(11) -C(12) -C(17) -C(16)	75.13
C(11) -C(12) -C(17) -C(18)	-54.28
C(13) -C(12) -C(17) -C(18)	178.92
C(17) -C(12) -C(13) -O(1)	-143.91
C(12) -C(13) -C(14) -C(15)	-11.24
O(1) -C(13) -C(14) -C(15)	169.11
C(13) -C(14) -C(15) -C(16)	-0.69
C(14) -C(15) -C(16) -O(3)	106.09
C(14) -C(15) -C(16) -C(20)	-142.19
C(14) -C(15) -C(16) -C(17)	-14.52
O(3) -C(16) -C(17) -C(12)	-77.74
C(20) -C(16) -C(17) -C(18)	-64.92
O(3) -C(16) -C(20) -C(21)	29.46
C(15) -C(16) -C(20) -C(21)	-84.10
C(17) -C(16) -C(20) -C(21)	148.99
O(3) -C(16) -C(17) -C(18)	50.62
C(15) -C(16) -C(17) -C(18)	168.89
C(20) -C(16) -C(17) -C(12)	166.72
C(15) -C(16) -C(17) -C(12)	40.53
C(16) -C(17) -C(18) -C(19)	-129.03
C(12) -C(17) -C(18) -C(19)	0.56
C(17) -C(18) -C(19) -C(10)	51.47
C(17) -C(18) -C(19) -O(2)	-130.21
C(16) -C(20) -C(21) -C(22)	-26.92
C(20) -C(21) -C(22) -O(3)	14.82
C(20) -C(21) -C(22) -O(4)	-165.37
C(9) -C(23) -C(28) -C(27)	178.59
C(24) -C(23) -C(28) -C(27)	-0.59
C(9) -C(23) -C(24) -C(25)	-179.19
C(28) -C(23) -C(24) -C(25)	-0.07
C(23) -C(24) -C(25) -C(26)	0.14
C(24) -C(25) -C(26) -C(27)	0.42
C(24) -C(25) -C(26) -O(5)	-178.90
O(5) -C(26) -C(27) -C(28)	178.23
C(25) -C(26) -C(27) -C(28)	-1.05
C(26) -C(27) -C(28) -C(23)	1.17

2 Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Cyclopentadienaddukts 166

2.1 Kristalldaten

Empirical Formula	C ₃₄ H ₃₈ O ₅
Formula Weight	526.67
Crystal System	Monoclinic
Space group	P 21(No. 4)
a, b, c [Angstrom]	14.381(3) 7.332(1) 14.688(3)
alpha, beta, gamma [deg]	90 119.46(2) 90
V [Ang ³]	1348.5(5)
Z	2
D(obs), D(calc) [g/cm ³]	0.000, 1.297
F(000) [Electrons]	564
Mu(MoKa) [/cm]	0.9
Crystal colourless, Size [mm]	0.13 x 0.92 x 0.11
Diffractionmeter	Stoe IPDS (Imaging Plate)
Temperature (K)	300
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
(fine-focus sealed tube, graphite monochromator)	
2Theta Min-Max [Deg]	5.5, 56.3
Scan type	200 imaging plates, delta phi 1.5 degrees
Dataset	-18: 18 ; -8: 8 ; -19: 19
Total Data	19528
Program used	Stoe IPDS software and SHELXL-93
Absorption correction	none
Uniq. Data (Friedel pairs separate)	6150
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2155
Completeness of unique data set	87.7 %
Averaging symmetry equivalents, internal R(I)	0.1006
Nref, Npar	6150, 355
R, wR, S	0.0320, 0.0529, 0.56
	w = 1/(sig ² (Fo ²))
Extinction correction, parameter x	0.01491
Fc"=k*Fc*[1+0.001*x*Fc ² *lambda ³ /sin(2theta)] ^(-1/4)	
Min. and Max. resd. dens. [e/Ang ³]	-0.16, 0.18
R is based on 2155 reflections with Fo > 4sigma(Fo)	
wR2 is based on F ² of all 6250 unique reflections	
Hydrogen atoms in geometrically calculated positions	

2.2 Daten zur Molekülstruktur

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Thermal Parameters of the non-Hydrogen atoms for: C34 H38 O5 WART_BORM1J STOE IPDS mea

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
O(1)	0.43778(15)	0.3811(4)	0.53775(15)	0.0761(9)
O(2)	0.09632(15)	0.5846(3)	0.12424(14)	0.0604(9)
O(3)	0.30302(13)	0.0113(3)	0.24852(13)	0.0439(8)
O(4)	0.41189(13)	0.1291(3)	0.19322(14)	0.0482(9)
O(5)	0.40640(16)	-0.0471(3)	0.90106(14)	0.0640(9)
C(1)	0.11286(19)	0.1883(4)	0.41794(18)	0.0314(10)
C(2)	0.03170(17)	0.2290(4)	0.45464(19)	0.0435(10)
C(3)	-0.08244(19)	0.2266(5)	0.3618(2)	0.0545(13)
C(4)	-0.09591(18)	0.3557(5)	0.27454(19)	0.0552(13)
C(5)	-0.01587(17)	0.3116(4)	0.23707(18)	0.0438(10)
C(6)	0.09724(18)	0.3193(4)	0.32837(18)	0.0317(10)
C(7)	0.1351(2)	0.4975(4)	0.3876(2)	0.0379(11)
C(8)	0.2131(2)	0.4605(4)	0.4830(2)	0.0408(11)
C(9)	0.2306(2)	0.2559(4)	0.49357(19)	0.0323(10)
C(10)	0.28173(17)	0.2133(4)	0.42228(16)	0.0310(10)
C(11)	0.18940(16)	0.2581(3)	0.30833(17)	0.0283(10)
C(12)	0.22839(18)	0.3974(4)	0.25691(18)	0.0342(10)
C(13)	0.1458(2)	0.4420(5)	0.1452(2)	0.0422(13)
C(14)	0.1283(2)	0.3089(4)	0.06108(18)	0.0395(10)
C(15)	0.1089(2)	0.4088(4)	-0.0410(2)	0.0484(13)
C(16)	0.2050(2)	0.5286(5)	-0.00791(19)	0.0516(13)
C(17)	0.2863(2)	0.4229(5)	0.0144(2)	0.0569(13)
C(18)	0.2494(2)	0.2296(5)	-0.0031(2)	0.0500(13)
C(19)	0.2201(2)	0.1726(4)	0.08196(18)	0.0400(10)
C(20)	0.3159(2)	0.1623(4)	0.1956(2)	0.0354(10)
C(21)	0.33184(17)	0.3316(4)	0.25929(18)	0.0326(10)
C(22)	0.42248(17)	0.3158(4)	0.37498(16)	0.0429(12)
C(23)	0.3844(2)	0.3122(4)	0.4521(2)	0.0431(13)
C(24)	0.1347(2)	0.2564(5)	-0.0956(2)	0.0593(13)
C(25)	0.3529(2)	-0.1426(5)	0.2321(2)	0.0542(13)
C(26)	0.4274(3)	-0.0632(5)	0.1987(3)	0.0766(18)
C(27)	0.28527(19)	0.1745(4)	0.60225(19)	0.0381(12)
C(28)	0.2789(2)	0.2657(4)	0.68227(19)	0.0438(11)
C(29)	0.3214(2)	0.1879(5)	0.7811(2)	0.0506(13)
C(30)	0.3684(2)	0.0181(5)	0.80081(19)	0.0448(13)
C(31)	0.37729(19)	-0.0729(4)	0.7239(2)	0.0515(13)
C(32)	0.3348(2)	0.0079(5)	0.62561(19)	0.0479(13)
C(33)	0.4299(3)	-0.2368(5)	0.9170(2)	0.0720(16)
C(34)	0.10509(19)	-0.0146(4)	0.39155(18)	0.0421(11)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Thermal Parameters for:

C34 H38 O5 WART_BORM1J STOE IPDS mea

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
H(1)	0.03833(17)	0.1383(4)	0.50561(19)	0.0504(14)
H(2)	0.04665(17)	0.3476(4)	0.48808(19)	0.0504(14)
H(3)	-0.10018(19)	0.1035(5)	0.3343(2)	0.0504(14)
H(4)	-0.13183(19)	0.2614(5)	0.3858(2)	0.0504(14)
H(5)	-0.08535(18)	0.4804(5)	0.29981(19)	0.0504(14)
H(6)	-0.16803(18)	0.3455(5)	0.21624(19)	0.0504(14)
H(7)	-0.03020(17)	0.1908(4)	0.20614(18)	0.0504(14)
H(8)	-0.02377(17)	0.3988(4)	0.18406(18)	0.0504(14)
H(9)	0.1081(2)	0.6128(4)	0.3615(2)	0.0504(14)
H(10)	0.2510(2)	0.5459(4)	0.5350(2)	0.0504(14)
H(11)	0.29602(17)	0.0820(4)	0.42613(16)	0.0504(14)
H(12)	0.16829(16)	0.1459(3)	0.26669(17)	0.0504(14)
H(13)	0.24516(18)	0.5105(4)	0.29755(18)	0.0504(14)
H(14)	0.0642(2)	0.2376(4)	0.04451(18)	0.0504(14)
H(15)	0.0392(2)	0.4678(4)	-0.0820(2)	0.0504(14)
H(16)	0.2062(2)	0.6553(5)	-0.00402(19)	0.0504(14)
H(17)	0.3560(2)	0.4617(5)	0.0374(2)	0.0504(14)
H(18)	0.2943(2)	0.1434(5)	-0.0152(2)	0.0504(14)
H(19)	0.1885(2)	0.0505(4)	0.06362(18)	0.0504(14)
H(20)	0.35310(17)	0.4283(4)	0.22721(18)	0.0504(14)
H(21)	0.46280(17)	0.2054(4)	0.38267(16)	0.0504(14)
H(22)	0.47073(17)	0.4183(4)	0.39081(16)	0.0504(14)
H(23)	0.1334(2)	0.2964(5)	-0.1592(2)	0.0504(14)
H(24)	0.0899(2)	0.1497(5)	-0.1092(2)	0.0504(14)
H(25)	0.3005(2)	-0.2212(5)	0.1782(2)	0.0504(14)
H(26)	0.3919(2)	-0.2125(5)	0.2960(2)	0.0504(14)
H(27)	0.5008(3)	-0.0931(5)	0.2489(3)	0.0504(14)
H(28)	0.4113(3)	-0.1110(5)	0.1309(3)	0.0504(14)
H(29)	0.2460(2)	0.3793(4)	0.66948(19)	0.0504(14)
H(30)	0.3180(2)	0.2510(5)	0.8343(2)	0.0504(14)
H(31)	0.41083(19)	-0.1859(4)	0.7370(2)	0.0504(14)
H(32)	0.3404(2)	-0.0542(5)	0.57330(19)	0.0504(14)
H(33)	0.4555(3)	-0.2663(5)	0.9892(2)	0.098(5)
H(34)	0.4836(3)	-0.2664(5)	0.8987(2)	0.098(5)
H(35)	0.3663(3)	-0.3056(5)	0.8739(2)	0.098(5)
H(36)	0.15514(19)	-0.0438(4)	0.36833(18)	0.098(5)
H(37)	0.03404(19)	-0.0424(4)	0.33708(18)	0.098(5)
H(38)	0.12121(19)	-0.0851(4)	0.45264(18)	0.098(5)

The Temperature Factor has the Form of Exp(-T)

Where $T = 8 * (\pi^2) * U * (\sin(\theta) / \lambda)^2$

for Isotropic Atoms

Table S4 - Bond Distances (Angstrom)for:
C34 H38 O5 WART_BORMIJ STOE IPDS mea

O(1) -C(23)	1.215(3)	C(14) -C(19)	1.561(4)
O(2) -C(13)	1.216(4)	C(15) -C(16)	1.502(5)
O(3) -C(20)	1.416(4)	C(15) -C(24)	1.524(4)
O(3) -C(25)	1.420(4)	C(16) -C(17)	1.303(5)
O(4) -C(20)	1.419(4)	C(17) -C(18)	1.491(5)
O(4) -C(26)	1.424(4)	C(18) -C(19)	1.559(4)
O(5) -C(30)	1.380(3)	C(18) -C(24)	1.550(4)
O(5) -C(33)	1.423(4)	C(19) -C(20)	1.558(4)
C(1) -C(2)	1.536(4)	C(20) -C(21)	1.503(4)
C(1) -C(6)	1.553(4)	C(21) -C(22)	1.556(3)
C(1) -C(9)	1.580(4)	C(22) -C(23)	1.481(4)
C(1) -C(34)	1.528(4)	C(25) -C(26)	1.498(6)
C(2) -C(3)	1.534(4)	C(27) -C(28)	1.394(4)
C(3) -C(4)	1.527(4)	C(27) -C(32)	1.370(5)
C(4) -C(5)	1.535(4)	C(28) -C(29)	1.390(4)
C(5) -C(6)	1.517(4)	C(29) -C(30)	1.378(5)
C(6) -C(7)	1.515(4)	C(30) -C(31)	1.371(4)
C(6) -C(11)	1.558(4)	C(31) -C(32)	1.393(4)
C(7) -C(8)	1.323(4)	C(2) -H(1)	0.970(4)
C(8) -C(9)	1.516(4)	C(2) -H(2)	0.969(4)
C(9) -C(10)	1.579(4)	C(3) -H(3)	0.970(5)
C(9) -C(27)	1.513(4)	C(3) -H(4)	0.970(4)
C(10) -C(11)	1.577(3)	C(4) -H(5)	0.970(5)
C(10) -C(23)	1.504(4)	C(4) -H(6)	0.970(4)
C(11) -C(12)	1.531(4)	C(5) -H(7)	0.970(4)
C(12) -C(13)	1.514(4)	C(5) -H(8)	0.970(4)
C(12) -C(21)	1.548(4)	C(7) -H(9)	0.931(4)
C(13) -C(14)	1.495(4)	C(8) -H(10)	0.929(4)
C(14) -C(15)	1.566(4)	C(10) -H(11)	0.980(4)
C(11) -H(12)	0.980(3)	C(25) -H(26)	0.970(4)
C(12) -H(13)	0.980(4)	C(26) -H(27)	0.970(6)
C(14) -H(14)	0.981(4)	C(26) -H(28)	0.970(6)
C(15) -H(15)	0.980(4)	C(28) -H(29)	0.930(4)
C(16) -H(16)	0.930(5)	C(29) -H(30)	0.930(4)
C(17) -H(17)	0.931(5)	C(31) -H(31)	0.930(4)
C(18) -H(18)	0.980(5)	C(32) -H(32)	0.930(4)
C(19) -H(19)	0.980(4)	C(33) -H(33)	0.961(4)
C(21) -H(20)	0.980(4)	C(33) -H(34)	0.959(6)
C(22) -H(21)	0.969(4)	C(33) -H(35)	0.960(5)
C(22) -H(22)	0.970(4)	C(34) -H(36)	0.960(4)
C(24) -H(23)	0.970(4)	C(34) -H(37)	0.960(4)
C(24) -H(24)	0.970(5)	C(34) -H(38)	0.960(4)
C(25) -H(25)	0.969(4)		

Table S5 - Bond Angles (Degrees) for:
C34 H38 O5 WART_BORMIJ STOE IPDS mea

C(20) -O(3) -C(25)	108.3(2)	C(11) -C(10) -C(23)	113.7(2)
C(20) -O(4) -C(26)	107.2(3)	C(6) -C(11) -C(10)	102.12(18)
C(30) -O(5) -C(33)	116.8(2)	C(6) -C(11) -C(12)	116.9(2)
C(2) -C(1) -C(6)	111.0(2)	C(10) -C(11) -C(12)	109.9(2)
C(2) -C(1) -C(9)	115.4(2)	C(11) -C(12) -C(13)	113.3(2)
C(2) -C(1) -C(34)	107.7(2)	C(11) -C(12) -C(21)	111.2(2)
C(6) -C(1) -C(9)	93.4(2)	C(13) -C(12) -C(21)	108.9(2)
C(6) -C(1) -C(34)	115.2(2)	O(2) -C(13) -C(12)	120.6(3)
C(9) -C(1) -C(34)	113.8(2)	O(2) -C(13) -C(14)	120.8(2)
C(1) -C(2) -C(3)	110.6(2)	C(12) -C(13) -C(14)	118.5(3)
C(2) -C(3) -C(4)	112.2(3)	C(13) -C(14) -C(15)	111.4(2)
C(3) -C(4) -C(5)	111.3(3)	C(13) -C(14) -C(19)	118.2(2)
C(4) -C(5) -C(6)	110.0(2)	C(15) -C(14) -C(19)	102.9(2)
C(1) -C(6) -C(5)	111.8(2)	C(14) -C(15) -C(16)	105.2(2)
C(1) -C(6) -C(7)	100.7(2)	C(14) -C(15) -C(24)	100.7(2)
C(1) -C(6) -C(11)	101.5(2)	C(16) -C(15) -C(24)	100.1(3)
C(5) -C(6) -C(7)	117.8(2)	C(15) -C(16) -C(17)	107.6(3)
C(5) -C(6) -C(11)	117.7(2)	C(16) -C(17) -C(18)	108.8(3)
C(7) -C(6) -C(11)	105.0(2)	C(17) -C(18) -C(19)	109.3(2)
C(6) -C(7) -C(8)	108.0(2)	C(17) -C(18) -C(24)	99.5(3)
C(7) -C(8) -C(9)	108.8(2)	C(19) -C(18) -C(24)	98.4(2)
C(1) -C(9) -C(8)	99.9(2)	C(14) -C(19) -C(18)	101.9(2)
C(1) -C(9) -C(10)	99.17(19)	C(14) -C(19) -C(20)	117.3(2)
C(1) -C(9) -C(27)	116.1(2)	C(18) -C(19) -C(20)	115.2(2)
C(8) -C(9) -C(10)	103.6(2)	O(3) -C(20) -O(4)	105.7(2)
C(8) -C(9) -C(27)	118.2(2)	O(3) -C(20) -C(19)	109.9(2)
C(10) -C(9) -C(27)	116.9(2)	O(3) -C(20) -C(21)	109.0(2)
C(9) -C(10) -C(11)	103.8(2)	O(4) -C(20) -C(19)	109.9(2)
C(9) -C(10) -C(23)	115.0(2)	O(4) -C(20) -C(21)	107.7(2)
C(19) -C(20) -C(21)	114.2(2)	C(4) -C(3) -H(4)	109.2(4)
C(12) -C(21) -C(20)	113.1(2)	H(3) -C(3) -H(4)	107.8(4)
C(12) -C(21) -C(22)	109.1(2)	C(3) -C(4) -H(5)	109.4(3)
C(20) -C(21) -C(22)	114.1(2)	C(3) -C(4) -H(6)	109.4(3)
C(21) -C(22) -C(23)	114.2(2)	C(5) -C(4) -H(5)	109.4(3)
O(1) -C(23) -C(10)	122.1(3)	C(5) -C(4) -H(6)	109.4(3)
O(1) -C(23) -C(22)	120.1(3)	H(5) -C(4) -H(6)	108.0(4)
C(10) -C(23) -C(22)	117.7(2)	C(4) -C(5) -H(7)	109.6(3)
C(15) -C(24) -C(18)	93.5(2)	C(4) -C(5) -H(8)	109.7(3)
O(3) -C(25) -C(26)	104.4(3)	C(6) -C(5) -H(7)	109.7(3)
O(4) -C(26) -C(25)	106.6(3)	C(6) -C(5) -H(8)	109.7(3)
C(9) -C(27) -C(28)	119.0(3)	H(7) -C(5) -H(8)	108.2(3)
C(9) -C(27) -C(32)	123.5(2)	C(6) -C(7) -H(9)	126.0(3)
C(28) -C(27) -C(32)	117.3(2)	C(8) -C(7) -H(9)	126.0(3)
C(27) -C(28) -C(29)	120.4(3)	C(7) -C(8) -H(10)	125.6(3)
C(28) -C(29) -C(30)	120.6(3)	C(9) -C(8) -H(10)	125.6(3)
O(5) -C(30) -C(29)	115.7(3)	C(9) -C(10) -H(11)	108.0(3)
O(5) -C(30) -C(31)	124.2(3)	C(11) -C(10) -H(11)	108.0(2)
C(29) -C(30) -C(31)	120.1(3)	C(23) -C(10) -H(11)	108.0(3)
C(30) -C(31) -C(32)	118.4(3)	C(6) -C(11) -H(12)	109.2(3)
C(27) -C(32) -C(31)	123.2(3)	C(10) -C(11) -H(12)	109.2(2)
C(1) -C(2) -H(1)	109.5(3)	C(12) -C(11) -H(12)	109.2(3)
C(1) -C(2) -H(2)	109.5(3)	C(11) -C(12) -H(13)	107.7(3)
C(3) -C(2) -H(1)	109.5(3)	C(13) -C(12) -H(13)	107.7(3)
C(3) -C(2) -H(2)	109.5(3)	C(21) -C(12) -H(13)	107.7(3)
H(1) -C(2) -H(2)	108.1(3)	C(13) -C(14) -H(14)	108.0(3)
C(2) -C(3) -H(3)	109.2(3)	C(15) -C(14) -H(14)	108.0(3)

C(2) -C(3) -H(4)	109.2(3)	C(19) -C(14) -H(14)	108.0(3)
C(4) -C(3) -H(3)	109.2(3)	C(14) -C(15) -H(15)	116.2(3)
C(16) -C(15) -H(15)	116.2(3)	C(26) -C(25) -H(26)	110.9(4)
C(24) -C(15) -H(15)	116.1(3)	H(25) -C(25) -H(26)	108.9(4)
C(15) -C(16) -H(16)	126.2(4)	O(4) -C(26) -H(27)	110.4(4)
C(17) -C(16) -H(16)	126.2(4)	O(4) -C(26) -H(28)	110.4(4)
C(16) -C(17) -H(17)	125.6(4)	C(25) -C(26) -H(27)	110.5(4)
C(18) -C(17) -H(17)	125.6(4)	C(25) -C(26) -H(28)	110.3(4)
C(17) -C(18) -H(18)	115.7(4)	H(27) -C(26) -H(28)	108.7(6)
C(19) -C(18) -H(18)	115.7(3)	C(27) -C(28) -H(29)	119.8(3)
C(24) -C(18) -H(18)	115.8(3)	C(29) -C(28) -H(29)	119.8(3)
C(14) -C(19) -H(19)	107.3(3)	C(28) -C(29) -H(30)	119.7(4)
C(18) -C(19) -H(19)	107.2(3)	C(30) -C(29) -H(30)	119.7(3)
C(20) -C(19) -H(19)	107.2(3)	C(30) -C(31) -H(31)	120.8(3)
C(12) -C(21) -H(20)	106.7(3)	C(32) -C(31) -H(31)	120.8(3)
C(20) -C(21) -H(20)	106.7(3)	C(27) -C(32) -H(32)	118.4(3)
C(22) -C(21) -H(20)	106.7(3)	C(31) -C(32) -H(32)	118.4(4)
C(21) -C(22) -H(21)	108.7(2)	O(5) -C(33) -H(33)	109.4(4)
C(21) -C(22) -H(22)	108.7(3)	O(5) -C(33) -H(34)	109.5(4)
C(23) -C(22) -H(21)	108.7(3)	O(5) -C(33) -H(35)	109.4(4)
C(23) -C(22) -H(22)	108.7(3)	H(33) -C(33) -H(34)	109.5(5)
H(21) -C(22) -H(22)	107.6(3)	H(33) -C(33) -H(35)	109.5(5)
C(15) -C(24) -H(23)	113.0(4)	H(34) -C(33) -H(35)	109.5(4)
C(15) -C(24) -H(24)	113.0(3)	C(1) -C(34) -H(36)	109.5(3)
C(18) -C(24) -H(23)	113.0(3)	C(1) -C(34) -H(37)	109.5(3)
C(18) -C(24) -H(24)	113.0(3)	C(1) -C(34) -H(38)	109.5(3)
H(23) -C(24) -H(24)	110.4(4)	H(36) -C(34) -H(37)	109.5(3)
O(3) -C(25) -H(25)	110.9(3)	H(36) -C(34) -H(38)	109.5(4)
O(3) -C(25) -H(26)	110.8(3)	H(37) -C(34) -H(38)	109.5(4)
C(26) -C(25) -H(25)	110.9(3)		

Table S6 - Torsion Angles (Degrees) for:
C34 H38 O5 WART_BORM1J STOE IPDS mea

C(25) -O(3) -C(20) -C(19)	90.2(3)
C(25) -O(3) -C(20) -C(21)	-143.9(2)
C(25) -O(3) -C(20) -O(4)	28.3(3)
C(20) -O(3) -C(25) -C(26)	18.9(3)
C(26) -O(4) -C(20) -C(21)	142.4(2)
C(20) -O(4) -C(26) -C(25)	-14.3(3)
C(26) -O(4) -C(20) -C(19)	-92.5(3)
C(26) -O(4) -C(20) -O(3)	26.0(3)
C(33) -O(5) -C(30) -C(31)	-17.3(5)
C(33) -O(5) -C(30) -C(29)	164.3(3)
C(9) -C(1) -C(2) -C(3)	158.4(2)
C(9) -C(1) -C(6) -C(11)	58.9(2)
C(2) -C(1) -C(6) -C(11)	177.8(2)
C(6) -C(1) -C(2) -C(3)	53.7(3)
C(9) -C(1) -C(6) -C(7)	-49.0(2)
C(6) -C(1) -C(9) -C(8)	48.1(2)
C(6) -C(1) -C(9) -C(10)	-57.6(2)
C(6) -C(1) -C(9) -C(27)	176.4(2)
C(2) -C(1) -C(6) -C(7)	69.9(3)
C(34) -C(1) -C(9) -C(10)	61.9(3)
C(9) -C(1) -C(6) -C(5)	-174.9(2)
C(2) -C(1) -C(6) -C(5)	-56.0(3)
C(2) -C(1) -C(9) -C(10)	-172.8(2)
C(2) -C(1) -C(9) -C(27)	61.1(3)
C(34) -C(1) -C(9) -C(27)	-64.2(3)
C(34) -C(1) -C(9) -C(8)	167.6(2)
C(34) -C(1) -C(6) -C(7)	-167.3(2)
C(34) -C(1) -C(6) -C(5)	66.8(3)
C(2) -C(1) -C(9) -C(8)	-67.1(3)
C(34) -C(1) -C(2) -C(3)	-73.3(3)
C(34) -C(1) -C(6) -C(11)	-59.5(3)
C(1) -C(2) -C(3) -C(4)	-54.6(3)
C(2) -C(3) -C(4) -C(5)	56.3(3)
C(3) -C(4) -C(5) -C(6)	-56.7(3)
C(4) -C(5) -C(6) -C(11)	173.6(2)
C(4) -C(5) -C(6) -C(7)	-59.2(3)
C(4) -C(5) -C(6) -C(1)	56.7(3)
C(5) -C(6) -C(11) -C(10)	-159.3(2)
C(1) -C(6) -C(11) -C(12)	-157.0(2)
C(1) -C(6) -C(11) -C(10)	-37.0(2)
C(11) -C(6) -C(7) -C(8)	-71.2(3)
C(7) -C(6) -C(11) -C(10)	67.5(2)
C(1) -C(6) -C(7) -C(8)	33.9(3)
C(5) -C(6) -C(11) -C(12)	80.7(3)
C(7) -C(6) -C(11) -C(12)	-52.5(3)
C(5) -C(6) -C(7) -C(8)	155.7(3)
C(6) -C(7) -C(8) -C(9)	-0.9(4)
C(7) -C(8) -C(9) -C(27)	-158.5(3)
C(7) -C(8) -C(9) -C(10)	70.3(3)
C(7) -C(8) -C(9) -C(1)	-31.7(3)
C(1) -C(9) -C(27) -C(32)	82.3(4)
C(10) -C(9) -C(27) -C(28)	150.7(3)
C(8) -C(9) -C(27) -C(28)	25.8(4)
C(8) -C(9) -C(10) -C(23)	58.7(3)
C(27) -C(9) -C(10) -C(11)	162.0(2)
C(1) -C(9) -C(27) -C(28)	-92.8(3)

C(8) -C(9) -C(27) -C(32)	-159.1(3)	C(19) -C(20) -C(21) -C(22)	175.9(2)
C(1) -C(9) -C(10) -C(11)	36.5(2)	C(12) -C(21) -C(22) -C(23)	17.0(3)
C(27) -C(9) -C(10) -C(23)	-73.2(3)	C(20) -C(21) -C(22) -C(23)	-110.6(3)
C(8) -C(9) -C(10) -C(11)	-66.1(2)	C(21) -C(22) -C(23) -O(1)	-146.4(3)
C(10) -C(9) -C(27) -C(32)	-34.3(4)	C(21) -C(22) -C(23) -C(10)	36.6(4)
C(1) -C(9) -C(10) -C(23)	161.4(2)	O(3) -C(25) -C(26) -O(4)	-2.7(3)
C(23) -C(10) -C(11) -C(12)	-1.2(3)	C(9) -C(27) -C(32) -C(31)	-174.5(3)
C(9) -C(10) -C(11) -C(12)	124.5(2)	C(28) -C(27) -C(32) -C(31)	0.6(5)
C(23) -C(10) -C(11) -C(6)	-126.0(2)	C(9) -C(27) -C(28) -C(29)	175.2(3)
C(9) -C(10) -C(23) -C(22)	-165.1(2)	C(32) -C(27) -C(28) -C(29)	-0.2(5)
C(9) -C(10) -C(23) -O(1)	18.0(4)	C(27) -C(28) -C(29) -C(30)	-1.4(5)
C(9) -C(10) -C(11) -C(6)	-0.3(3)	C(28) -C(29) -C(30) -C(31)	2.5(5)
C(11) -C(10) -C(23) -O(1)	137.5(3)	C(28) -C(29) -C(30) -O(5)	-179.0(3)
C(11) -C(10) -C(23) -C(22)	-45.5(3)	O(5) -C(30) -C(31) -C(32)	179.6(3)
C(10) -C(11) -C(12) -C(21)	54.4(3)	C(29) -C(30) -C(31) -C(32)	-2.0(5)
C(10) -C(11) -C(12) -C(13)	177.5(2)	C(30) -C(31) -C(32) -C(27)	0.5(5)
C(6) -C(11) -C(12) -C(21)	170.13(19)		
C(6) -C(11) -C(12) -C(13)	-66.7(3)		
C(13) -C(12) -C(21) -C(22)	170.9(2)		
C(11) -C(12) -C(13) -C(14)	-77.8(3)		
C(11) -C(12) -C(13) -O(2)	103.6(3)		
C(13) -C(12) -C(21) -C(20)	-61.0(3)		
C(11) -C(12) -C(21) -C(20)	64.7(3)		
C(11) -C(12) -C(21) -C(22)	-63.5(3)		
C(21) -C(12) -C(13) -C(14)	46.6(4)		
C(21) -C(12) -C(13) -O(2)	-132.0(3)		
O(2) -C(13) -C(14) -C(19)	155.9(3)		
C(12) -C(13) -C(14) -C(19)	-22.7(4)		
O(2) -C(13) -C(14) -C(15)	37.1(4)		
C(12) -C(13) -C(14) -C(15)	-141.5(3)		
C(19) -C(14) -C(15) -C(24)	32.4(3)		
C(19) -C(14) -C(15) -C(16)	-71.3(3)		
C(13) -C(14) -C(15) -C(16)	56.3(3)		
C(13) -C(14) -C(19) -C(18)	-116.7(3)		
C(15) -C(14) -C(19) -C(18)	6.4(3)		
C(13) -C(14) -C(19) -C(20)	10.1(4)		
C(13) -C(14) -C(15) -C(24)	160.0(3)		
C(15) -C(14) -C(19) -C(20)	133.3(3)		
C(24) -C(15) -C(16) -C(17)	-34.1(3)		
C(16) -C(15) -C(24) -C(18)	49.9(3)		
C(14) -C(15) -C(24) -C(18)	-57.8(3)		
C(14) -C(15) -C(16) -C(17)	70.1(3)		
C(15) -C(16) -C(17) -C(18)	0.4(3)		
C(16) -C(17) -C(18) -C(24)	32.6(3)		
C(16) -C(17) -C(18) -C(19)	-69.8(3)		
C(17) -C(18) -C(24) -C(15)	-49.5(3)		
C(24) -C(18) -C(19) -C(14)	-42.3(3)		
C(24) -C(18) -C(19) -C(20)	-170.4(3)		
C(17) -C(18) -C(19) -C(14)	61.0(3)		
C(17) -C(18) -C(19) -C(20)	-67.1(3)		
C(19) -C(18) -C(24) -C(15)	61.9(3)		
C(18) -C(19) -C(20) -C(21)	95.8(3)		
C(14) -C(19) -C(20) -O(3)	98.7(3)		
C(18) -C(19) -C(20) -O(4)	-25.4(3)		
C(18) -C(19) -C(20) -O(3)	-141.3(3)		
C(14) -C(19) -C(20) -C(21)	-24.2(4)		
C(14) -C(19) -C(20) -O(4)	-145.4(3)		
O(3) -C(20) -C(21) -C(22)	52.6(3)		
C(19) -C(20) -C(21) -C(12)	50.4(3)		
O(4) -C(20) -C(21) -C(12)	172.8(2)		
O(4) -C(20) -C(21) -C(22)	-61.7(3)		
O(3) -C(20) -C(21) -C(12)	-72.9(3)		

3 Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Acetoxybutadienaddukts 177

3.1 Kristalldaten

Empirical Formula	C ₃₂ H ₃₆ O ₅
Formula Weight	500.6
Crystal System	Monoclinic
Space group	P 21 (No. 4)
a, b, c [Angstrom]	17.658(3) 6.354(1) 25.158(4)
alpha, beta, gamma [deg]	90 104.48(2) 90
V [Ang ³]	2733.0(8)
Z	4
D(obs), D(calc) [g/cm ³]	0.000, 1.217
F(000) [Electrons]	1072
Mu(MoKa) [/cm]	0.8
Crystal colourless, Size [mm]	0.33 x 1.0 x 0.09
Diffractionmeter	Stoe IPDS (Imaging Plate)
Temperature (K)	300
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073 (fine-focus sealed tube)
2Theta Min-Max [Deg]	3.5, 48.1
Scan type	200 imaging plates, delta phi 1.2 degrees
Dataset	-20: 20 ; -7: 7 ; -28: 28
Total Data	20990
Unique Data (Friedel pairs separate)	8491
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2870
Completeness of unique data set	89.2 %
Averaging symmetry equivalents, internal R(I)	0.0897
Nref, Npar	8491, 670
R, wR, S	0.0474, 0.0781, 0.75
Extinction correction, parameter x	0.00056
$F_c'' = k * F_c * [1 + 0.001 * x * F_c^2 * \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{(-1/4)}$ $w = 1 / (\sigma^2(F_o^2))$	
Min. and Max. resd. dens. [e/Ang ³]	-0.17, 0.21
There are 2 molecules C ₃₂ H ₃₆ O ₅ in the asymmetric unit	
Damping used in the refinement because some parameters are unstable. Part of molecule 1 probably disordered	
R is based on 2870 reflections with Fo > 4sig(Fo)	
wR2 is based on all 8491 unique reflections	
Hydrogen atoms in geometrically calculated positions	

3.2 Daten zur Molekülstruktur

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Thermal Parameters of the non-Hydrogen atoms for: C32 H36 O5 WART_BORM2I STOE IPDS meas

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
O(1)	0.49271(4)	0.26794(14)	0.02650(3)	0.0655(4)
O(2)	0.74489(4)	-0.14946(16)	-0.02586(3)	0.0814(4)
O(3)	0.82199(5)	0.0735(2)	-0.10097(3)	0.1276(6)
O(4)	0.86591(7)	-0.1582(3)	-0.14721(6)	0.2353(9)
O(5)	0.43585(4)	0.36352(17)	0.25763(3)	0.0811(4)
C(1)	0.72390(6)	0.2827(2)	0.14404(4)	0.0460(5)
C(2)	0.76230(5)	0.4260(2)	0.19097(4)	0.0530(5)
C(3)	0.85110(6)	0.4106(3)	0.20338(4)	0.0726(6)
C(4)	0.88072(6)	0.4539(2)	0.15271(4)	0.0760(6)
C(5)	0.84427(5)	0.3006(2)	0.10550(4)	0.0635(6)
C(6)	0.75612(5)	0.3142(2)	0.09257(4)	0.0485(5)
C(7)	0.72182(6)	0.5242(2)	0.07506(4)	0.0466(5)
C(8)	0.65242(6)	0.5408(2)	0.08509(4)	0.0508(5)
C(9)	0.63768(5)	0.3341(2)	0.11241(4)	0.0384(4)
C(10)	0.62504(5)	0.1769(2)	0.06368(4)	0.0391(4)
C(11)	0.70747(5)	0.1636(2)	0.05126(3)	0.0415(5)
C(12)	0.71041(6)	0.2131(2)	-0.00766(4)	0.0460(5)
C(13)	0.71649(6)	0.0170(2)	-0.04258(4)	0.0654(6)
C(14)	0.68386(6)	0.0749(2)	-0.10346(4)	0.0550(5)
C(15)	0.74722(7)	0.0373(3)	-0.13648(4)	0.0773(6)
C(16)	0.73777(7)	0.2072(3)	-0.18182(4)	0.0849(6)
C(17)	0.71722(7)	0.4015(3)	-0.17554(5)	0.0866(6)
C(18)	0.70191(7)	0.4597(2)	-0.12215(4)	0.0707(6)
C(19)	0.64918(6)	0.2932(2)	-0.10458(4)	0.0545(5)
C(20)	0.64118(5)	0.3296(2)	-0.04523(3)	0.0459(4)
C(21)	0.56459(6)	0.2362(2)	-0.03950(4)	0.0634(6)
C(22)	0.55567(6)	0.2345(2)	0.01826(4)	0.0446(5)
C(23)	0.58001(5)	0.3462(2)	0.14807(4)	0.0423(4)
C(24)	0.57427(6)	0.5334(2)	0.17719(4)	0.0529(5)
C(25)	0.52666(6)	0.5492(2)	0.21391(4)	0.0644(5)
C(26)	0.48454(6)	0.3679(3)	0.22110(4)	0.0656(6)
C(27)	0.48901(6)	0.1860(2)	0.19381(4)	0.0600(5)
C(28)	0.53509(6)	0.1711(2)	0.15567(4)	0.0526(5)
C(29)	0.44364(7)	0.5338(3)	0.29575(5)	0.1079(7)
C(30)	0.73067(6)	0.0512(2)	0.16552(4)	0.0568(5)
C(31)	0.89285(12)	-0.0401(5)	-0.10453(8)	0.2531(19)
C(32)	0.95513(11)	0.0355(6)	-0.06438(8)	0.406(3)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Thermal Parameters for: C32 H36 O5 WART_BORM2I STOE IPDS meas

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
H(1)	0.74519(5)	0.3875(2)	0.22342(4)	0.0687(4)
H(2)	0.74630(5)	0.5701(2)	0.18159(4)	0.0687(4)
H(3)	0.87419(6)	0.5112(3)	0.23182(4)	0.0687(4)
H(4)	0.86740(6)	0.2709(3)	0.21709(4)	0.0687(4)
H(5)	0.93720(6)	0.4397(2)	0.16195(4)	0.0687(4)
H(6)	0.86787(6)	0.5974(2)	0.14060(4)	0.0687(4)
H(7)	0.86200(5)	0.3364(2)	0.07312(4)	0.0687(4)
H(8)	0.86091(5)	0.1579(2)	0.11616(4)	0.0687(4)
H(9)	0.74592(6)	0.6288(2)	0.05928(4)	0.0687(4)
H(10)	0.61881(6)	0.6556(2)	0.07716(4)	0.0687(4)
H(11)	0.61426(5)	0.0389(2)	0.07757(4)	0.0687(4)
H(12)	0.72798(5)	0.0211(2)	0.06021(3)	0.0687(4)
H(13)	0.75729(6)	0.2984(2)	-0.00567(4)	0.0687(4)
H(14)	0.64051(6)	-0.0217(2)	-0.11839(4)	0.0687(4)
H(15)	0.74330(7)	-0.1048(3)	-0.15206(4)	0.0687(4)
H(16)	0.74721(7)	0.1690(3)	-0.21527(4)	0.0687(4)
H(17)	0.71238(7)	0.4997(3)	-0.20360(5)	0.0687(4)
H(18)	0.67649(7)	0.5961(2)	-0.12528(4)	0.0687(4)
H(19)	0.75105(7)	0.4699(2)	-0.09444(4)	0.0687(4)
H(20)	0.59723(6)	0.2955(2)	-0.13015(4)	0.0687(4)
H(21)	0.64355(5)	0.4802(2)	-0.03657(3)	0.0687(4)
H(22)	0.52176(6)	0.3160(2)	-0.06230(4)	0.0687(4)
H(23)	0.56056(6)	0.0929(2)	-0.05322(4)	0.0687(4)
H(24)	0.60316(6)	0.6502(2)	0.17174(4)	0.0687(4)
H(25)	0.52305(6)	0.6735(2)	0.23265(4)	0.0687(4)
H(26)	0.46111(6)	0.0689(2)	0.20043(4)	0.0687(4)
H(27)	0.53583(6)	0.0478(2)	0.13587(4)	0.0687(4)
H(28)	0.40781(7)	0.5142(3)	0.31842(5)	0.1852(16)
H(29)	0.43216(7)	0.6640(3)	0.27603(5)	0.1852(16)
H(30)	0.49618(7)	0.5375(3)	0.31840(5)	0.1852(16)
H(31)	0.70649(6)	-0.0419(2)	0.13612(4)	0.1852(16)
H(32)	0.70483(6)	0.0387(2)	0.19472(4)	0.1852(16)
H(33)	0.78484(6)	0.0146(2)	0.17893(4)	0.1852(16)
H(34)	0.93637(11)	0.1325(6)	-0.04133(8)	0.1852(16)
H(35)	0.99109(11)	0.1063(6)	-0.08129(8)	0.1852(16)
H(36)	0.98124(11)	-0.0796(6)	-0.04261(8)	0.1852(16)

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$
Where $T = 8 \cdot (\text{Pi}^2) \cdot U \cdot (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^2$ for
Isotropic Atoms

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for:
C32 H36 O5 WART_BORM2I STOE IPDS meas

O(1) -C(22)	1.1997(13)	C(15) -C(16)	1.549(2)
O(2) -C(13)	1.2007(16)	C(16) -C(17)	1.307(3)
O(3) -C(15)	1.4157(15)	C(17) -C(18)	1.4817(17)
O(3) -C(31)	1.467(3)	C(18) -C(19)	1.5451(17)
O(4) -C(31)	1.299(3)	C(19) -C(20)	1.5519(13)
O(5) -C(26)	1.4070(13)	C(20) -C(21)	1.5164(15)
O(5) -C(29)	1.4294(19)	C(21) -C(22)	1.5003(14)
C(1) -C(2)	1.5108(16)	C(23) -C(24)	1.4138(17)
C(1) -C(6)	1.5521(14)	C(23) -C(28)	1.4069(17)
C(1) -C(9)	1.5659(15)	C(24) -C(25)	1.3995(15)
C(1) -C(30)	1.5613(18)	C(25) -C(26)	1.407(2)
C(2) -C(3)	1.5235(15)	C(26) -C(27)	1.357(2)
C(3) -C(4)	1.5191(15)	C(27) -C(28)	1.4079(15)
C(4) -C(5)	1.5464(16)	C(31) -C(32)	1.380(3)
C(5) -C(6)	1.5109(13)	C(2) -H(1)	0.9700(14)
C(6) -C(7)	1.4859(17)	C(2) -H(2)	0.9698(18)
C(6) -C(11)	1.5124(15)	C(3) -H(3)	0.970(2)
C(7) -C(8)	1.3158(16)	C(3) -H(4)	0.970(3)
C(8) -C(9)	1.5345(17)	C(4) -H(5)	0.9700(15)
C(9) -C(10)	1.5536(16)	C(4) -H(6)	0.9701(18)
C(9) -C(23)	1.5181(14)	C(5) -H(7)	0.9700(14)
C(10) -C(11)	1.5655(13)	C(5) -H(8)	0.9700(18)
C(10) -C(22)	1.4967(14)	C(7) -H(9)	0.9300(17)
C(11) -C(12)	1.5288(13)	C(8) -H(10)	0.9300(17)
C(12) -C(13)	1.5437(17)	C(10) -H(11)	0.9800(17)
C(12) -C(20)	1.5356(15)	C(11) -H(12)	0.9803(17)
C(13) -C(14)	1.5401(14)	C(12) -H(13)	0.9802(16)
C(14) -C(15)	1.5696(16)	C(14) -H(14)	0.9798(16)
C(14) -C(19)	1.5137(18)	C(15) -H(15)	0.980(3)
C(16) -H(16)	0.9301(16)	C(17) -H(17)	0.930(2)
C(18) -H(18)	0.9701(18)	C(18) -H(19)	0.9699(16)
C(19) -H(20)	0.9800(15)	C(20) -H(21)	0.9800(18)
C(21) -H(22)	0.9701(16)	C(21) -H(23)	0.9700(18)
C(24) -H(24)	0.9299(17)	C(25) -H(25)	0.9301(17)
C(27) -H(26)	0.9301(17)	C(28) -H(27)	0.9302(17)
C(29) -H(28)	0.9600(18)	C(29) -H(29)	0.960(2)
C(29) -H(30)	0.9600(18)	C(30) -H(31)	0.9599(16)
C(30) -H(32)	0.9601(15)	C(30) -H(33)	0.9599(15)
C(32) -H(34)	0.960(4)	C(32) -H(35)	0.960(4)
C(32) -H(36)	0.960(4)		

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for:
C32 H36 O5 WART_BORM2I STOE IPDS meas

C(15) -O(3) -C(31)	123.83(13)	C(6) -C(11) -C(10)	103.03(8)
C(26) -O(5) -C(29)	116.82(11)	C(6) -C(11) -C(12)	112.64(9)
C(2) -C(1) -C(6)	112.81(9)	C(10) -C(11) -C(12)	116.17(8)
C(2) -C(1) -C(9)	117.44(10)	C(11) -C(12) -C(13)	114.19(10)
C(2) -C(1) -C(30)	108.47(9)	C(11) -C(12) -C(20)	118.76(9)
C(6) -C(1) -C(9)	93.54(8)	C(13) -C(12) -C(20)	101.35(8)
C(6) -C(1) -C(30)	113.45(10)	O(2) -C(13) -C(12)	126.44(9)
C(9) -C(1) -C(30)	110.67(9)	O(2) -C(13) -C(14)	125.34(10)
C(1) -C(2) -C(3)	111.06(10)	C(12) -C(13) -C(14)	108.13(10)
C(2) -C(3) -C(4)	111.66(9)	C(13) -C(14) -C(15)	110.55(9)
C(3) -C(4) -C(5)	111.46(10)	C(13) -C(14) -C(19)	106.64(9)
C(4) -C(5) -C(6)	109.75(9)	C(15) -C(14) -C(19)	117.92(11)
C(1) -C(6) -C(5)	112.69(8)	O(3) -C(15) -C(14)	108.48(9)
C(1) -C(6) -C(7)	98.97(9)	O(3) -C(15) -C(16)	105.26(12)
C(1) -C(6) -C(11)	103.18(8)	C(14) -C(15) -C(16)	108.90(12)
C(5) -C(6) -C(7)	115.90(10)	C(15) -C(16) -C(17)	123.45(11)
C(5) -C(6) -C(11)	119.30(9)	C(16) -C(17) -C(18)	117.66(13)
C(7) -C(6) -C(11)	104.19(9)	C(17) -C(18) -C(19)	110.37(11)
C(6) -C(7) -C(8)	110.20(10)	C(14) -C(19) -C(18)	111.27(9)
C(7) -C(8) -C(9)	106.72(10)	C(14) -C(19) -C(20)	104.62(9)
C(1) -C(9) -C(8)	98.85(8)	C(18) -C(19) -C(20)	112.31(9)
C(1) -C(9) -C(10)	101.33(9)	C(12) -C(20) -C(19)	105.69(8)
C(1) -C(9) -C(23)	114.89(8)	C(12) -C(20) -C(21)	110.15(9)
C(8) -C(9) -C(10)	101.76(8)	C(19) -C(20) -C(21)	109.33(8)
C(8) -C(9) -C(23)	115.81(10)	C(20) -C(21) -C(22)	114.02(9)
C(10) -C(9) -C(23)	120.91(9)	O(1) -C(22) -C(10)	121.89(9)
C(9) -C(10) -C(11)	103.59(8)	O(1) -C(22) -C(21)	119.49(10)
C(9) -C(10) -C(22)	111.96(10)	C(10) -C(22) -C(21)	118.50(9)
C(11) -C(10) -C(22)	119.02(8)	C(9) -C(23) -C(24)	119.63(10)
C(9) -C(23) -C(28)	121.64(11)	C(6) -C(5) -H(7)	109.71(11)
C(24) -C(23) -C(28)	118.62(9)	C(6) -C(5) -H(8)	109.73(12)
C(23) -C(24) -C(25)	122.35(11)	H(7) -C(5) -H(8)	108.20(14)
C(24) -C(25) -C(26)	116.75(11)	C(6) -C(7) -H(9)	124.90(13)
O(5) -C(26) -C(25)	121.94(14)	C(8) -C(7) -H(9)	124.90(15)
O(5) -C(26) -C(27)	115.85(14)	C(7) -C(8) -H(10)	126.64(14)
C(25) -C(26) -C(27)	122.20(10)	C(9) -C(8) -H(10)	126.64(13)
C(26) -C(27) -C(28)	121.26(12)	C(9) -C(10) -H(11)	107.23(11)
C(23) -C(28) -C(27)	118.75(11)	C(11) -C(10) -H(11)	107.22(11)
O(3) -C(31) -O(4)	101.14(15)	C(22) -C(10) -H(11)	107.23(11)
O(3) -C(31) -C(32)	108.7(2)	C(6) -C(11) -H(12)	108.23(9)
O(4) -C(31) -C(32)	150.0(2)	C(10) -C(11) -H(12)	108.21(11)
C(1) -C(2) -H(1)	109.41(12)	C(12) -C(11) -H(12)	108.21(10)
C(1) -C(2) -H(2)	109.41(11)	C(11) -C(12) -H(13)	107.29(11)
C(3) -C(2) -H(1)	109.42(11)	C(13) -C(12) -H(13)	107.30(12)
C(3) -C(2) -H(2)	109.44(13)	C(20) -C(12) -H(13)	107.28(12)
H(1) -C(2) -H(2)	108.05(14)	C(13) -C(14) -H(14)	107.08(12)
C(2) -C(3) -H(3)	109.27(14)	C(15) -C(14) -H(14)	107.08(12)
C(2) -C(3) -H(4)	109.30(15)	C(19) -C(14) -H(14)	107.05(12)
C(4) -C(3) -H(3)	109.28(15)	O(3) -C(15) -H(15)	111.32(15)
C(4) -C(3) -H(4)	109.30(13)	C(14) -C(15) -H(15)	111.32(15)
H(3) -C(3) -H(4)	107.95(16)	C(16) -C(15) -H(15)	111.34(12)
C(3) -C(4) -H(5)	109.34(11)	C(15) -C(16) -H(16)	118.3(2)
C(3) -C(4) -H(6)	109.34(13)	C(17) -C(16) -H(16)	118.27(19)
C(5) -C(4) -H(5)	109.33(12)	C(16) -C(17) -H(17)	121.16(17)
C(5) -C(4) -H(6)	109.33(11)	C(18) -C(17) -H(17)	121.18(19)
H(5) -C(4) -H(6)	107.96(15)	C(17) -C(18) -H(18)	109.57(12)
C(4) -C(5) -H(7)	109.73(12)	C(17) -C(18) -H(19)	109.57(13)

C(4) -C(5) -H(8) 109.71(11) C(19) -C(18) -H(18)109.59(13)
 C(19) -C(18) -H(19)109.57(12) C(1) -C(30) -H(33)109.46(13)
 H(18) -C(18) -H(19)108.14(15) H(31) -C(30) -H(32)109.49(15)
 C(14) -C(19) -H(20)109.50(13) H(31) -C(30) -H(33)109.49(15)
 C(18) -C(19) -H(20)109.52(12) H(32) -C(30) -H(33)109.48(13)
 C(20) -C(19) -H(20)109.50(11) C(31) -C(32) -H(34) 109.5(2)
 C(12) -C(20) -H(21)110.53(10) C(31) -C(32) -H(35) 109.5(2)
 C(19) -C(20) -H(21)110.51(10) C(31) -C(32) -H(36) 109.5(4)
 C(21) -C(20) -H(21)110.52(11) H(34) -C(32) -H(35) 109.5(5)
 C(20) -C(21) -H(22)108.74(12) H(34) -C(32) -H(36) 109.5(3)
 C(20) -C(21) -H(23)108.74(12) H(35) -C(32) -H(36) 109.5(3)
 C(22) -C(21) -H(22)108.74(12) C(23) -C(28) -H(27)120.62(12)
 C(22) -C(21) -H(23)108.77(12) C(27) -C(28) -H(27)120.63(14)
 H(22) -C(21) -H(23)107.65(14) O(5) -C(29) -H(29)109.46(14)
 C(23) -C(24) -H(24)118.81(12) O(5) -C(29) -H(30)109.47(17)
 C(25) -C(24) -H(24)118.84(14) H(28) -C(29) -H(29) 109.5(2)
 C(24) -C(25) -H(25)121.61(14) H(28) -C(29) -H(30)109.46(16)
 C(26) -C(25) -H(25)121.64(13) H(29) -C(29) -H(30) 109.5(2)
 C(26) -C(27) -H(26)119.37(13) C(1) -C(30) -H(31)109.46(12)
 C(28) -C(27) -H(26)119.37(14) C(1) -C(30) -H(32)109.44(13)

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) for:
C32 H36 O5 WART_BORM2I STOE IPDS meas

C(31) -O(3) -C(15) -C(16) -96.30(19)
 C(15) -O(3) -C(31) -C(32) 179.34(17)
 C(15) -O(3) -C(31) -O(4) 2.7(2)
 C(31) -O(3) -C(15) -C(14) 147.27(16)
 C(29) -O(5) -C(26) -C(27) 166.10(11)
 C(29) -O(5) -C(26) -C(25) -13.15(16)
 C(30) -C(1) -C(2) -C(3) 74.87(12)
 C(2) -C(1) -C(6) -C(11) -177.73(9)
 C(9) -C(1) -C(6) -C(11) -55.93(10)
 C(30) -C(1) -C(6) -C(5) -71.57(13)
 C(9) -C(1) -C(2) -C(3) -158.78(10)
 C(30) -C(1) -C(6) -C(11) 58.42(11)
 C(2) -C(1) -C(9) -C(8) 67.90(11)
 C(30) -C(1) -C(6) -C(7) 165.38(9)
 C(6) -C(1) -C(2) -C(3) -51.69(14)
 C(6) -C(1) -C(9) -C(8) -50.13(10)
 C(6) -C(1) -C(9) -C(10) 53.85(10)
 C(6) -C(1) -C(9) -C(23) -174.04(11)
 C(2) -C(1) -C(6) -C(5) 52.28(14)
 C(2) -C(1) -C(6) -C(7) -70.77(11)
 C(30) -C(1) -C(9) -C(23) 69.25(12)
 C(9) -C(1) -C(6) -C(5) 174.08(10)
 C(9) -C(1) -C(6) -C(7) 51.03(10)
 C(2) -C(1) -C(9) -C(23) -56.02(14)
 C(30) -C(1) -C(9) -C(8) -166.84(8)
 C(30) -C(1) -C(9) -C(10) -62.86(10)
 C(2) -C(1) -C(9) -C(10) 171.88(9)
 C(1) -C(2) -C(3) -C(4) 54.97(16)
 C(2) -C(3) -C(4) -C(5) -57.76(16)
 C(3) -C(4) -C(5) -C(6) 56.39(13)
 C(4) -C(5) -C(6) -C(11) -174.34(9)
 C(4) -C(5) -C(6) -C(7) 59.87(12)
 C(4) -C(5) -C(6) -C(1) -53.14(13)
 C(5) -C(6) -C(11) -C(12) -71.85(13)
 C(1) -C(6) -C(7) -C(8) -35.28(11)
 C(5) -C(6) -C(7) -C(8) -156.00(9)
 C(7) -C(6) -C(11) -C(12) 59.33(11)
 C(11) -C(6) -C(7) -C(8) 70.86(10)
 C(1) -C(6) -C(11) -C(12) 162.30(9)
 C(5) -C(6) -C(11) -C(10) 162.21(10)
 C(7) -C(6) -C(11) -C(10) -66.61(10)
 C(1) -C(6) -C(11) -C(10) 36.35(11)
 C(6) -C(7) -C(8) -C(9) 1.45(12)
 C(7) -C(8) -C(9) -C(1) 32.58(11)
 C(7) -C(8) -C(9) -C(23) 155.84(9)
 C(7) -C(8) -C(9) -C(10) -71.04(10)
 C(1) -C(9) -C(10) -C(22) -163.43(9)
 C(1) -C(9) -C(10) -C(11) -33.97(11)
 C(8) -C(9) -C(23) -C(24) -32.35(13)
 C(8) -C(9) -C(10) -C(11) 67.68(10)
 C(8) -C(9) -C(10) -C(22) -61.78(10)
 C(10) -C(9) -C(23) -C(28) 27.95(15)
 C(10) -C(9) -C(23) -C(24) -155.95(10)
 C(1) -C(9) -C(23) -C(24) 82.03(13)
 C(1) -C(9) -C(23) -C(28) -94.07(12)
 C(23) -C(9) -C(10) -C(22) 68.23(13)
 C(8) -C(9) -C(23) -C(28) 151.55(10)

C(23) -C(9) -C(10) -C(11) -162.31(10)
C(9) -C(10) -C(22) -C(21) 132.64(11)
C(9) -C(10) -C(22) -O(1) -51.41(16)
C(9) -C(10) -C(11) -C(6) -1.03(11)
C(11) -C(10) -C(22) -O(1) -172.29(12)
C(22) -C(10) -C(11) -C(12) 0.36(16)
C(22) -C(10) -C(11) -C(6) 124.00(11)
C(11) -C(10) -C(22) -C(21) 11.75(17)
C(9) -C(10) -C(11) -C(12) -124.67(11)
C(6) -C(11) -C(12) -C(13) 139.03(10)
C(10) -C(11) -C(12) -C(13) -102.48(12)
C(10) -C(11) -C(12) -C(20) 17.04(16)
C(6) -C(11) -C(12) -C(20) -101.46(11)
C(11) -C(12) -C(13) -C(14) 155.83(9)
C(11) -C(12) -C(20) -C(19) -162.61(10)
C(20) -C(12) -C(13) -C(14) 26.92(11)
C(11) -C(12) -C(13) -O(2) -27.33(16)
C(13) -C(12) -C(20) -C(21) 81.32(10)
C(13) -C(12) -C(20) -C(19) -36.68(11)
C(20) -C(12) -C(13) -O(2) -156.25(11)
C(11) -C(12) -C(20) -C(21) -44.62(14)
O(2) -C(13) -C(14) -C(19) 176.04(11)
C(12) -C(13) -C(14) -C(19) -7.08(12)
O(2) -C(13) -C(14) -C(15) -54.62(16)
C(12) -C(13) -C(14) -C(15) 122.26(12)
C(13) -C(14) -C(19) -C(18) 105.71(10)
C(19) -C(14) -C(15) -C(16) -22.45(14)
C(15) -C(14) -C(19) -C(20) -140.75(9)
C(19) -C(14) -C(15) -O(3) 91.61(14)
C(13) -C(14) -C(15) -C(16) -145.47(11)
C(13) -C(14) -C(19) -C(20) -15.79(11)
C(15) -C(14) -C(19) -C(18) -19.25(12)
C(13) -C(14) -C(15) -O(3) -31.40(17)
C(14) -C(15) -C(16) -C(17) 35.55(17)
O(3) -C(15) -C(16) -C(17) -80.60(16)
C(15) -C(16) -C(17) -C(18) -0.4(2)
C(16) -C(17) -C(18) -C(19) -46.82(15)
C(17) -C(18) -C(19) -C(14) 54.86(12)
C(17) -C(18) -C(19) -C(20) 171.77(10)
C(18) -C(19) -C(20) -C(12) -87.40(12)
C(18) -C(19) -C(20) -C(21) 154.06(10)
C(14) -C(19) -C(20) -C(12) 33.42(11)
C(14) -C(19) -C(20) -C(21) -85.12(11)
C(12) -C(20) -C(21) -C(22) 55.99(13)
C(19) -C(20) -C(21) -C(22) 171.71(10)
C(20) -C(21) -C(22) -C(10) -41.09(16)
C(20) -C(21) -C(22) -O(1) 142.85(12)
C(9) -C(23) -C(24) -C(25) -175.06(10)
C(9) -C(23) -C(28) -C(27) 173.25(10)
C(24) -C(23) -C(28) -C(27) -2.89(15)
C(28) -C(23) -C(24) -C(25) 1.15(16)
C(23) -C(24) -C(25) -C(26) 0.48(15)
C(24) -C(25) -C(26) -O(5) 178.86(10)
C(24) -C(25) -C(26) -C(27) -0.34(17)
O(5) -C(26) -C(27) -C(28) 179.28(9)
C(25) -C(26) -C(27) -C(28) -1.47(17)
C(26) -C(27) -C(28) -C(23) 3.10(16)

4 Literaturverzeichnis

- ¹ a) J.O. Metzger, *Nachr.Chem.Tech.Lab.* **1994**, 42, 690
b), E. Winterfeldt, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1991**, 35, 179
- ² O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann.Chem.* **1928**, 460, 98
- ³ a) B.M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471 b) B.M. Trost, *Angew.Chem.* **1995**, 107, 285
- ⁴ a) S.M. Weinreb, *Comprehensive Organic Synthesis* Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, **1991**, 401, b) D.L. Boger, *ibid*, 451 c) J. Sauer, R. Sustmann, *Angew.Chem.* **1980**, 92, 773
- ⁵ a) K. Fukui, *Acc.Chem.Res.* **1971**, 4, 57 b) K.N. Houk, *Acc.Chem.Res.* **1975**, 8, 361
- ⁶ a) G. Klopmann, *J.Am.Chem.Soc.* **1968**, 90, 223 b) L. Salem, *J.Am.Chem.Soc.* **1968**, 90, 543 c) L. Salem, *J.Am.Chem.Soc.* **1968**, 90, 553
- ⁷ a) W.G. Dauben, C.R. Kessel, K.H. Takemura, *J.Am.Chem.Soc.* **1980**, 102, 6893
b) W.G. Dauben, J.M. Gerdes, D.B. Smith, *J.Org.Chem.* **1985**, 50, 2576
c) W.G. Dauben, J.Y.L. Lam, Z.R. Guo, *J.Org.Chem.* **1996**, 61, 4816
- ⁸ F.von Bruchhausen, H.W. Bersch, *Arch.Pharm.(Weinheim,Ger.)* **1928**, 266, 697
- ⁹ a) K. Matsumoto, A. Sera, *Synthesis* **1985**, 999
b) G. Jenner, *Tetrahedron* **1997**, 53, 2669
- ¹⁰ E. Winterfeldt, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1997**, 196
- ¹¹ E.J. Corey, H.E. Ensley, *J.Am.Chem.Soc.* **1975**, 97, 6908
- ¹² a) W. Oppolzer, *Angew.Chem.* **1984**, 96, 840
b) H. Wurziger, *Kontakte (Darmstadt)* **1984**, 2, 3
- ¹³ a) S.-I. Hashimoto, N. Komeshima, K. Koger, *J.Chem.Soc. Chem.Comm.* **1979**, 437
b) H. Takemura, N. Komeshima, I. Takahashi, S.-I. Hashimoto, N. Ikota, K. Tomioka, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5687
- ¹⁴ a) K. Furuta, Y. Miwa, K. Iwanaga, H. Yamamoto, *J.Am.Chem.Soc.* **1988**, 110, 6254
b) K. Furuta, S. Shimizu, Y. Miwa, H. Yamamoto, *J.Org.Chem.* **1989**, 54, 1481
- ¹⁵ a) B.M. Trost, S.A. Godleski, J.-P. Genet, *J.Am.Chem.Soc.* **1978**, 100, 3930
b) B.M. Trost, D. O'Krongly, J.L. Belletire, *ibid.* **1980**, 102, 7595
- ¹⁶ a) R.C. Gupta, P.A. Harland, R.J. Stoodley, *J.Chem.Soc. Chem.Comm.* **1983**, 754
b) R.C. Gupta, P.A. Harland, R.J. Stoodley, *Tetrahedron* **1984**, 40, 4657 c) R.C. Gupta, A.M.Z. Slawin, R.J. Stoodley, D.J. Williams, *J.Chem.Soc. Chem.Comm.* **1986**, 116
- ¹⁷ C. Borm, F. Nerenz, E. Winterfeldt, *Advances in Asymmetric Synthesis* JAI Press Inc., **1997**, Vol.2, 1-53
- ¹⁸ E. Winterfeldt, *Chem.Rev.* **1993**, 93, 827
- ¹⁹ a) U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew.Chem.* **1971**, 83, 492
b) Z.G. Hajos, D.R. Parrisch, *J.Org.Chem.* **1974**, 39, 1615
c) Z.G. Hajos, D.R. Parrisch, *Organic Synthesis* **1985**, 63, 26
- ²⁰ M. Beckmann, T. Meyer, F. Schulz, E. Winterfeldt, *Chem.Ber.* **1994**, 127, 2505

- 21 M. Beckmann, H. Hildebrandt, E. Winterfeldt, *Tetrahedron Asymm.* **1990**, 1, 335
- 22 a) M. Dockner, T. Meyer, P. Nemes, M.G. Otten, E. Winterfeldt, *Bull.Soc.Chim.Belg.* **1994**, 103, 379 b) P. Riviere, A. Mauvais, E. Winterfeldt, *Tetrahedron Asymm.* **1994**, 5, 1831
- 23 R. Brünjes, *Dissertation*, Universität Hannover, **1993**
- 24 a) B. Wegener, M. Hansen, E. Winterfeldt, *Tetrahedron Asymm.* **1993**, 4, 345
b) C. Borm, D. Meibom, E. Winterfeldt, *J.Chem.Soc. Chem. Commun.* **1996**, 887
- 25 M. Göres, E. Winterfeldt, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1* **1994**, 3525
- 26 H. Weinmann, E. Winterfeldt, *Synthesis* **1995**, 1097
- 27 C. Borm, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 1209
- 28 a) A. Mauvais, *Abschlußbericht*, Universität Hannover **1993**
b) P.G. Jones, H. Weinmann, E. Winterfeldt, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* **1996**, 887
- 29 H. Weinmann, *Dissertation*, Universität Hannover, **1995**
- 30 F. Nerenz, *Dissertation*, Universität Hannover, **1997**
- 31 S. Danishefsky, T. Kitahara, *J.Am.Chem.Soc* **1974**, 7807
- 32 S. Danishefsky, *Acc.Chem.Res.* **1981**, 14, 400
- 33 E. Merten, *Dissertation*, Universität Hannover, **1995**
- 34 P.J. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme Verlag, Stuttgart **1994**
- 35 E.J. Corey, H. Cho, C. Rucker, D.H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3455
- 36 E. McDonald, A. Suksamrarn, R. Wylie, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1* **1979**, 1893
- 37 E. Rizzardo, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* **1975**, 644
- 38 a) B.T. Gillis, *1,4-Cycloaddition Reactions*; J. Hamer, Ed.; Academic: New York, **1967**, 143 b) S.M. Weinreb, R.R. Staib, *Tetrahedron* **1982**, 36, 3087
- 39 J. Sauer, D. Lang, H. Wiest, *Chem.Ber.* **1964**, 97, 3208
- 40 S. Danishefsky, C-F. Yan, R.K. Singh, R.B. Gammill, P.M. McCurry, N. Fritsch, J. Clardy, *J.Am.Chem.Soc.* **1979**, 7001
- 41 E. Winterfeldt, V. Wray, *Chem.Ber.* **1992**, 125, 2159
- 42 R.C. Gupta, H.P. Harland, R.J. Stoodley, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* **1983**, 754
- 43 a) H.W. Fehlhaber, H. Kogler, T. Mukhopadhyay, E.K.S. Vijayakumar, B.N. Ganguli, *J.Am.Chem.Soc.* 110, **1988**, 8243
b) P. Wipf, Y. Kim, P.C. Fritch, *J.Org.Chem.* 58, **1993**, 7195
- 44 a) F. Buzzetti, E. Gäumann, R. Hütter, W. Keller-Schierlein, L. Neipp, V. Prelog, H. Zähler, *Pharm. Acta Helv.* 38, **1963**, 871
b) I. Sattler, C. Gröhne, A. Zeeck, *J.Org.Chem.* **1993**, 6583
- 45 a) Y. Tamura, T. Yakura, J. Haruta, Y. Hita, *J.Org.Chem.* **1987**, 52, 3927
b) A. McKillop, L. McLaren, R.J.K. Taylor, R.J. Watson, N. Lewis, *Synlett* **1992**, 201
- 46 E. Winterfeldt, *J.prakt.Chem.* 336, **1994**, 91
- 47 a) S. Danishefsky, M. Prisbylla, B. Lipisko, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 805

- b) J.L. Roberts, P.S. Borrromeo, C.D. Poulter, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1621
- 48 a) J.-L. Gras, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 24, 2111
- b) J.-L. Gras, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 32, 2955
- 49 J.-L. Gras, *Org.Synthesis, Vol.60*, **1981**, 88
- 50 M. Hansen, *Dissertation*, Universität Hannover, **1995**
- 51 mündliche Mitteilung von M. Hansen
- 52 E.G. Juagdan, R. Kalidindi, P. Scheuer, *Tetrahedron* 53, 2, **1997**, 521
- 53 B. Wegener, *Dissertation*, Universität Hannover, **1994**
- 54 a) P. Yates, P. Eaton, *J.Am.Chem.Soc.* **1960**, 4437
- b) H-W. Wanzlick, O. Wolf, *Chem.Ber.* 92, **1959**, 1970
- 55 T. Mandai, M. Imaji, H. Takada, M. Kawata, J. Nokami, J. Tsuji, *J.Org.Chem.* **1989**, 54, 5395
- 56 H. Grebe, A. Lange, H. Riechers, K. Kieslich, W. Viergutz, P. Washausen, E. Winterfeldt, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1* **1991**, 2651
- 57 a) C.H. DePuy, M. Isaks, K.L. Eilers, G.F. Morris, *J.Org.Chem.* 29, **1964**, 3503
- b) V. Osterthun, E. Winterfeldt, *Chem.Ber.* 110, **1977**, 146
- 58 S. Takano, C. Kasahara, K. Ogasawara, *Heterocycles* Vol.16, No.4, **1981**, 605
- 59 Ich danke M. Hansen für das Überlassen der Dienophile
- 60 T.K.M. Shing, V.W.-F. Tai, E.K.W. Tam, *Angew.Chem.* 106, **1994**, 2408
- 61 B. Rickborn, D.K. Murphy, *J.Org.Chem.* **1969**, 3209
- 62 R. Huisgen, *Angew.Chem.* 75, **1963**, 604
- 63 P. deMarch, M. Escoda, M. Figueredo, J. Font, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 8665
- 64 I. Brüning, R. Grashey, H. Hauck, R. Huisgen, H. Seidl, *Org.Syntheses* Vol.46, **1966**, 127
- 65 I. Gerstenberger, *Dissertation*, Universität Hannover, **1996**
- 66 E. Winterfeldt, *Synthesis* **1975**, 617
- 67 B.H. Lipshutz, *Chem.Rev.* **1986**, 86, 795
- 68 W.G. Dauben, J.Y.L. Lam, Z.R. Guo, *J.Org.Chem.* **1996**, 61, 4816
- 69 S.T. Handy, P.A. Grieco, C. Mineur, L. Ghosez, *Synlett* **1995**, 565
- 70 B.M. Trost, *Angew.Chem.* 98, **1986**, 1
- 71 a) B.M. Trost, D.M.T. Chan, *J.Am.Chem.Soc.* **1983**, 105, 2315
- b) B.M. Trost, D.M.T. Chan, T.N. Nanninga, *Org.Syntheses* Vol. 62, **1984**, 58
- 72 a) E. Ghera, T. Yechezkel, A. Hassner, *J.Org.Chem.* 61, **1996**, 4959
- b) B.M. Trost, T.A. Grese, *J.Org.Chem.* 57, **1992**, 687
- c) Y. Takahashi, K. Tanino, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* 37, **1996**, 5943
- 73 C. Borm, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **1995**
- 74 a) W. Oppolzer, *Angew.Chem.* 89, **1977**, 10
- b) J.J. McCullough, *Acc.Chem.Res.* 13, **1980**, 270
- c) W. Oppolzer, *Synthesis* **1978**, 793

- 75 a) I.L. Klundt, *Chem.Rev.* 70, **1970**, 471
b) R.P. Thummel, *Acc.Chem.Res.* 13, **1980**, 70
- 76 a) J. F. W. McOmie, D.H. Perry, *Synthesis* **1973**, 416
b) H. Hart, J.A. Hartlage, R.W. Fish, R.R. Rafos, *J.Org.Chem.* 31, 2244, **1966**
c) P. Schiess, M. Heitzmann, *Angew.Chem.* 89, 485, **1977**
- 77 a) P.J. Garratt, S.B. Neoh, *J.Org.Chem.* **1979**, 44, 2667
b) J.L. Charlton, M.M. Alauddin, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2873
c) K.C. Nicolaou, W.E. Barnette, P. Ma, *J.Org.Chem* **1980**, 45, 1463
- 78 a) K. Ando, H. Takayama, *Heterocycles* **1994**, 37, 1417
b) K. Ando, M. Kankake, T. Suzuki, H. Takayama, *Tetrahedron* **1995**, 51, 129
- 79 a) J.L. Charlton, T. Durst, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5287 b) W.-S. Chung, W.-J. Lin, W.-D. Liu, L.-G. Chen, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* **1995**, 2537
- 80 M.P. Cava, D.R. Napier, *J.Am.Chem.Soc.* **1957**, 79, 1701
- 81 M. Avram, I.G. Dinulescu, D. Dinu, G. Matescu, C.D. Nenitzescu, *Tetrahedron* **1963**, 19, 309
- 82 K. Alder, M. Fremery, *Tetrahedron* **1961**, 14, 190
- 83 Y. Ito, K. Yonezawa, T. Saegusa, *J.Org.Chem.* **1974**, 39, 2769
- 84 H. Nozaki, R. Noyori, *Tetrahedron* **1966**, 22, 2163
- 85 S.-I. Inaba, R.M. Wehmeyer, M.W. Forkner, R.D. Rieke, *J.Org.Chem.* **1988**, 53, 339
- 86 D. Stephan, A. Gorgues, A. leCoq, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5649
- 87 B.H. Han, P. Boudjouk, *J.Org.Chem.* **1982**, 47, 751
- 88 F.A.J. Kerdesky, R.J. Ardecky, M.V. Lakshmikantham, M.P. Cava, *J.Am.Chem.Soc.* **1981**, 103, 1993
- 89 a) K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 27, 2417
b) L. Lombardo, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4293
- 90 G.M. Rubottom, J.E. Wey, *Synth.Comm.* **1984**, 14, 507
- 91 G. Rousseau, J.M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 649
- 92 a) M. AlHariri, F. Pautet, H. Fillion, M. Domard, B. Fenet, *Tetrahedron* **1995**, 51, 9595
b) L.A. White, R.C. Storr, *Tetrahedron* **1996**, 52, 3117 c) P.R. Carly, S.L. Cappelle, F. Compennolle, G.J. Hoornaert, *Tetrahedron* **1996**, 52, 11889
- 93 T. Suzuki, K. Kubomura, H. Takayama, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1* **1997**, 251
- 94 a) K. Ando, N. Akadegawa, H. Takayama, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1* **1993**, 2263
b) T. Suzuki, K. Kubomura, H. Fuchii, H. Takayama, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* **1990**, 1687
- 95 L.W. Jenneskens, G.B.M. Kostermans, H.J. tenBrink, W.H. deWolf, F. Bicklhaupt, *J.Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1985**, 2119
- 96 H. Kwart, I. Burchuk, *Chem.Ber.* **1952**, 3094
- 97 E.J. Corey, C.U. Kim, M. Takeda, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4339

- ⁹⁸ T. Suzuki, K. Kubomura, H. Takayama, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 251
- ⁹⁹ R.W. Sweger, A.W. Czarnik, *Comprehensive Organic Synthesis*, Ed. B.M. Trost, I. Fleming, L.A. Paquette, Pergamon Press, Oxford 1991, Vol. 5, 551
- ¹⁰⁰ G. Stork, J.G. Nelson, F. Rouessac, O. Gringore, *J.Am.Chem.Soc.* **1971**, 93, 3091
- ¹⁰¹ P.A. Grieco, N. Abood, *J.Org.Chem.* **1989**, 54, 6008
- ¹⁰² A.P. Marchand, V. Vidyasagar, *J.Org.Chem.* **1988**, 53, 4412
- ¹⁰³ a) A.W. Czarnik, P. Nanjappan, *J.Org.Chem.* **1986**, 51, 2851 b) A.W. Czarnik, Y. Chung, B.F. Duerr, T.A. McKelvey, P. Nanjappan, *J.Org.Chem.* **1989**, 54, 1018
- ¹⁰⁴ M.E. Bunnage, K.C. Nicolaou, *Chem.Eur.J.* **1997**, 3, 2
- ¹⁰⁵ D. Meibom, *Dissertation*, Universität Hannover, **1997**
- ¹⁰⁶ a) E. Diez-Barra, A. de la Hoz, A. Sanchez-Migallon, *Heterocycles* 38, 4, **1994**
b) A. Petit, A. Loupy, Ph. Maillard, M. Momenteau, *Syn.Comm.* 22, **1992**, 1137
- ¹⁰⁷ A. Loupy, P. Pigeon, M. Ramdani, P. Jacquault, *Syn.Comm.*, 24, **1994**, 159
- ¹⁰⁸ F. Chemat, M. Poux, J. Berlan, *J.Chem.Soc.Perkin Trans. 2* **1994**
- ¹⁰⁹ a) B. Garrigues, R. Laurent, C. Laporte, A. Laporterie, J. Dubac, *Liebigs Ann.* **1996**, 739
b) B. Garrigues, R. Laurent, C. Laporte, A. Laporterie, J. Dubac, *Liebigs Ann.* **1996**, 743
- ¹¹⁰ Wir danken der Firma Prolabo für die Bereitstellung der Mikrowelle
- ¹¹¹ Y.S. Wong, *geplanter Abschlußbericht*, Universität Hannover **1997**
- ¹¹² Anfärbereagenzien für Dünnschichtchromatographie, E. Merck, Darmstadt **1970**
- ¹¹³ C.W. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J.Org.Chem.* **1978**, 43, 2923
- ¹¹⁴ J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie-Ein Handbuch*, VCH Verlagsgesellschaft mhH, Weinheim, **1996**
- ¹¹⁵ G. Seybold, U. Jersak, *Chem.Ber.* **1977**, 110, 1239

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Claudia Borm
Geburtstag	03. 07. 1971 in Lünen / Westf.
Eltern	Klaus Borm und Ursula Borm, geb. Iffert

Schulausbildung

1977 - 1981	Grundschule in Hämelerwald/Lehrte
1981 - 1983	Orientierungsstufe Lehrte-Ost
1983 - 1990	Gymnasium Lehrte
08. 05. 1990	Schulabschluß: Abitur

Hochschulausbildung

Oktober 1990	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hannover
25. 09. 1992	Diplomchemiker-Vorprüfung
Oktober 1994	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Oktober 1994 - Mai 1995	Anfertigung der Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Dr.h.c. E. Winterfeldt am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover. Thema: Enantioselektive Synthese des Cucurbinsäuremethylesters
Mai 1995 - August 1997	Anfertigung der Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Dr.h.c. E. Winterfeldt am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover
Juni 1997	Forschungsaufenthalt im Computer-Chemie-Centrum Erlangen, im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von PD Dr. Tim Clark Thema: Modellrechnungen zu Übergangszuständen von Diels-Alder-Reaktionen

Studienbegleitende Tätigkeiten

Mai 1995 - Juni 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover:
- Betreuung von Grund- und Fortgeschrittenenpraktikanten im Organisch-chemischen Praktikum des Instituts für Organische Chemie der Universität Hannover

Sonstiges

08. 01. - 07. 02. 1996 Erfolgreiche Teilnahme am Kurs „Allgemeine Pharmakologie und Toxikologie“ an der Medizinischen Hochschule Hannover

05. - 22. 08. 1996 Teilnahme am Internationalen Studenten-Ferienkurs der BASF

Veröffentlichungen

- Borm, D. Meibom, E. Winterfeldt, *Chem. Commun.*, **1996**, 887-894, Chiral discrimination in cycloaddition experiments
- Borm, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann.* **1996**, 1209-1212, (-)-Methyl Cucurbate and (-)-Methyl Jasmonate by Kinetic Resolution
- Borm, F. Nerenz, E. Winterfeldt, *Advances in Asymmetric Synthesis* Volume 2, pages 1-53, **1997**, JAI Press Inc., Preparation and Application of chiral Cyclopentadienes