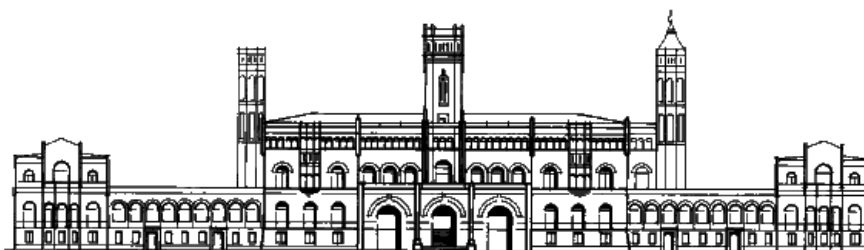


**Dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen
durch die Addition von
Vinyl-Metall-Reagenzien an 1,2-Diketone**



Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von Diplom-Chemiker
Christian Clausen
geboren am 09.12.1969 in Bremen

1998

Referent: Prof. Dr. H. Butenschön

Korreferent: Prof. Dr. H. Meyer

Tag der Promotion: 16.07.1998

Longum iter est per praecepta, breve et efficax per exempla.

Seneca

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1995 bis Juli 1998 im Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Butenschön.

Herrn Prof. Dr. H. Butenschön möchte ich für die Überlassung des Themas, sowie die stets freundliche Betreuung, die ständige Diskussionsbereitschaft und dem mir entgegengebrachten Vertrauen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Meinen Mitstreitern Frau Dr. Beate Voigt, Herrn Dr. Jan Foerstner, Herrn Dr. Uwe Behrendt, Herrn Dr. Dirk Leinweber, Herrn Dr. Holger Ziehe, Herrn Dipl.-Chem. Alf Kakoschke, Herrn Dipl.-Chem. Jörn Krüger, Herrn Dipl.-Chem. Matthias Schnebel, Herrn Dipl.-Chem. Markus Strotmann, Herrn Robert Pfeifer und Herrn René Wilhelm möchte ich für viele interessante Diskussionen, für die stete Hilfsbereitschaft und das sehr gute Arbeitsklima herzlichst danken. Mein spezieller Dank geht an Herrn Dr. Dirk Leinweber, Herrn Dipl.-Chem. Markus Strotmann, Herrn Dr. Uwe Behrendt und Herrn Dipl.-Chem. Matthias Schnebel für das zügige und gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern der Spektroskopieabteilung danke ich für die Geduld und das unermüdliche Engagement bei der Anfertigung der Spektren. Besonders möchte ich Frau D. Körtje und Frau M. Rettstadt für die schnelle Messung der NMR-Spektren danken. Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Hofer für die Diskussion verschiedener Spektren und an Herrn Prof. Dr. Duddeck für die kurze Einführung in HyperChem.

Herrn Dr. Wartchow danke ich für die schnelle und engagierte Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Allen Personen, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlich.

Herrn Dr. Greinacher danke ich für die Vermittlung einer Chemikalienspende.

Der Riedel-de Haën AG, der Bayer AG, Rhone-Poulenc, der Elektro-Thermit GmbH und der BASF AG danke ich für die großzügigen Chemikalienspenden.

meinen lieben Eltern

in memoriam

Annelotte Clausen
Prof. Dr. Karl Carstens

Abstract:

Dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen durch die Addition von Vinyl-Metall-Reagenzien an 1,2-Diketone

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß viele Verbindungen die bisher nur selten beobachtete dianionische Oxy-Cope-Umlagerung eingehen können. Bei Umsetzungen von 1,2-Diketonen mit Vinyl-Metall-Reagenzien entstehen intermediär 1,2-Divinyl-1,2-diolate, die durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung zu den entsprechenden Dienolaten umlagern. Nach Protonierung bilden sich durch Keto-Enol-Tautomerie die entsprechenden 1,6-Hexandione. Weiter können nach einer anschließenden intramolekularen Aldoladdition auch Cyclopentanol-Derivate entstehen. Im allgemeinen ist die Aldoladdition diastereoselektiv, so daß die *cis*-konfigurierten Cyclopentane gebildet werden. In einigen Fällen konnten auch Produkte einer 1,3-sigmatropen Umlagerung beobachtet werden.

Bei den Umsetzungen offenkettiger, arylsubstituierter 1,2-Ethandione mit Vinylmagnesiumverbindungen entstehen in guten bis befriedigenden Ausbeuten bevorzugt Monoadditionsverbindungen. 1,2-Ethandione mit akzeptorsubstituierten und nicht substituierten aromatischen Resten bilden über ein Semichinon Vinyloxy-Verbindungen. 1,2-Ethandione mit donorsubstituierten aromatischen Resten reagieren dagegen bevorzugt zu α -Hydroxyketonen. Produkte einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung können ebenfalls in meist mäßigen Ausbeuten beobachtet werden. Umsetzungen cyclischer 1,2-Diketone mit Vinylmagnesium-Verbindungen führen sowohl zu den entsprechenden *trans*-1,2-Divinyl-1,2-diolen als auch zu den jeweiligen Vinyloxy-Verbindungen.

An acyclischen 1,2-Diketonen konnten durch die Umsetzung mit Vinyllithium in allen Fällen dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen in guten Ausbeuten realisiert werden. Während die Umlagerung an 1,2-Diketonen mit aromatischen Resten aufgrund der erweiterten Delokalisation des Dienolats schon bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ möglich ist, erfordern 1,2-Diketone mit aliphatischen Resten meist höhere Temperaturen.

Umsetzungen an cyclischen 1,2-Diketonen werden stark durch die Ringgröße beeinflusst. Während dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen an Cyclobutan- und Cyclopentan-1,2-dionen durch die Umsetzung mit Vinyllithium mit befriedigenden Ausbeuten in nahezu allen Fällen induziert werden konnten, gelang eine Umlagerung an 1,2-Cyclohexandionen nicht. Statt dessen werden in guten Ausbeuten die entsprechenden 1,2-Divinyl-1,2-diolverbindungen gebildet. Die Umsetzungen der Cyclobutan- und Cyclopentan-1,2-dione mit Vinyllithium führen durch eine abschließende intramolekulare Aldoladdition ausschließlich zu Polycyclen.

1,2-Diketone • Oxy-Anion beschleunigt • Oxy-Cope-Umlagerung • Polycyclen • Vinyloxy-Verbindungen

Abstract:

Dianionic oxy-Cope rearrangement by addition of vinyl-metal reagents to 1,2-diones

In this thesis was shown that a variety of compounds could accomplish the up to now rarely observed dianionic oxy-Cope rearrangement. In reactions of 1,2-diones with vinyl lithium 1,2-divinyl-1,2-diolates are formed *in situ* which rearrange to the corresponding dienolates by a dianionic oxy-Cope rearrangement. After protonation the corresponding 1,6-hexanediones are formed by keto-enol-tautomerie. Cyclopentanol derivatives could also be formed by a following intramolecular aldol addition. Generally this aldol addition is diastereoselective and only the *cis* configured cyclopentanol is obtained. Sometimes the products of a 1,3-sigmatropic rearrangement could also be observed.

In conversions of open-chain aryl substituted 1,2-ethanediones with vinylmagnesium compounds monoaddition products are preferentially formed in moderate to good yields. 1,2-Ethanediones with acceptor substituents or without substituents react *via* a semiquinone to vinyloxy compounds. However 1,2-ethanediones with aromatic donor substituents lead to α -hydroxyketones. Products of a dianionic oxy-Cope rearrangement could also be observed in moderate yields. Conversions of cyclic 1,2-diones with vinyl magnesium compounds lead to both, the corresponding *trans*-1,2-divinyl-1,2-dioles and the respective vinyloxy compounds.

In all cases dianionic oxy-Cope rearrangements could be realised by conversions of acyclic 1,2-diones with vinyl lithium in good yields. Whereas rearrangements of aromatic 1,2-diones are possible at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, conversions of aliphatic 1,2-diones require often higher temperatures.

Reactions of cyclic 1,2-diones are strongly influenced by the ring-strain. While dianionic oxy-Cope rearrangements of cyclobutane- and cyclopentane-1,2-diones were formed by conversion with vinyl lithium in moderate yields in nearly all cases rearrangements of 1,2-cyclohexanediones could not be observed. Instead of rearrangement products 1,2-divinyl-1,2-diol compounds are formed in good yields. Conversions of cyclobutane and cyclopentane-1,2-diones with vinyl lithium produce polycyclic compounds *via* a final intramolecular aldol addition.

1,2-diones • oxy-anion accelerated • oxy-Cope rearrangement • polycyclic compounds • vinyloxy compounds

Inhalt

A	Einleitung	1
B	Hauptteil	12
1.	Bekannte dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen	12
2.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	25
2.1	Benzoinkondensation mit anschließender Oxidation	25
2.2	Kupplung mit Samariumdiodid und anschließende Oxidation	27
2.3	Darstellung metallkomplexierter 1,2-Diketone	33
2.3.1	Tricarbonylchrom(0)-Verbindungen	33
2.3.2	Ferrocenderivate	36
3.	Umsetzungen von 1,2-Diketonen mit Vinyl-Grignard-Verbindungen	39
3.1	Umsetzungen cyclischer 1,2-Diketone	39
3.2	Umsetzungen von Benzil und seinen Derivaten	42
4.	Umsetzungen von 1,2-Diketonen mit Vinylolithium	49
4.1	Umsetzungen von Benzil und seinen Derivaten	49
4.2	Umsetzungen heteroaromatischer Benzilanaloga	55
4.3	Umsetzungen aliphatischer 1,2-Ethandione	56
4.4	Umsetzungen von <i>ortho</i> -Chinonen	60
4.5	Umsetzungen cyclischer aliphatischer 1,2-Diketone	67
5.	Kraftfeldrechnungen	73
6.	Untersuchungen zum Produktverhältnis Cyclopentanol/1,6-Hexandion	77
6.1	Untersuchungen zum Gleichgewicht Cyclopentanol 141m / 1,6-Hexandion	77
	142	
6.2	Untersuchungen zur Bildung der Cyclopentane 141	80

7.	Umsetzungen von 1,2-Divinyl-1,2-diolen mit Kaliumhydrid	84
8.	Umsetzungen von 1,2-Diarylethandionen mit lithiiertem Methoxyallen	87
9.	Versuche zur dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung durch Pinakolkupplung	89
C	Zusammenfassung	91
D	Experimenteller Teil	100
1.	Allgemeines	100
2.	Darstellung von α -Hydroxyketonen durch Benzoinkondensation	102
3.	Darstellung von 1,2-Ethandionen durch Oxidation von α -Hydroxyketonen mit Ammoniumnitrat und katalytischen Mengen Kupferacetat	111
4.	Darstellung von α -Hydroxyketonen durch Kupplung mit Samariumdiodid	117
5.	Oxidation von α -Hydroxyketonen mit Dess-Martin-Periodan	119
6.	Kupplungen von Carbonsäurechloriden mit metallhaltiger Samariumdiodid-Lösung	120
7.	Umsetzungen von Carbonsäurechloriden mit Sm_2Co_7 -Legierung	123
8.	Tricarbonyl[η^6 -aren]chrom(0)-Komplexe	126
9.	Ferrocenderivate	129
10.	Umsetzungen mit Vinylmagnesiumhalogeniden	134
10.1	Umsetzungen cyclischer 1,2-Diketone	134
10.2	Umsetzungen acyclischer 1,2-Diketone	139
11.	Umsetzung von 1,2-Di(<i>para</i> -methoxyphenyl)ethandion (99m) mit Divinylmagnesium	158
12.	Umsetzungen mit Vinylolithium	159
12.1	Umsetzungen von Benzil und seinen Derivaten	159
12.2	Umsetzungen heteroaromatischer Benzilanaloga	172
12.3	Umsetzungen aliphatischer 1,2-Ethandione	175
12.4	Umsetzungen von <i>ortho</i> -Chinonen	182
12.5	Umsetzungen cyclischer aliphatischer 1,2-Diketone	191
13.	Umsetzung von Benzil (99k) mit Methyllithium	198

14.	Umsetzung von <i>cis</i> -1,2,3,3a,4,9,9a-Heptahydro-3a-hydroxycyclopenta[<i>b</i>]-naphthalin-9-on (176) mit Trifluoressigsäure	199
15.	Untersuchungen zum Produktverhältnis Cyclopentanol/1,6-Hexandion	200
15.1	Untersuchungen zum Produktverhältnis Cyclopentanol 141m / 1,6-Hexandion 142m	200
15.2	Umsetzungen des 1,6-Di-(<i>para</i> -methoxyphenyl)-1,6-hexandions (142m) zum 1-(<i>para</i> -Methoxybenzoyl)-2-(<i>para</i> -methoxyphenyl)cyclopenten (189)	201
15.3	Variation der Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung des 1,2-Di-(<i>para</i> -methoxyphenyl)ethandions (99m) mit Vinylolithium	203
16.	Umsetzungen von 1,2-Divinyl-1,2-diolen mit Kaliumhydrid	204
17.	Umsetzung des 1,2-Di-(<i>para</i> -methoxyphenyl)ethandions (99m) mit lithiertem Methoxyallen	207
18.	Pinakolkupplung von <i>trans</i> -Zimtaldehyd (201)	208
E	Literaturangaben	210

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ad	1-Adamantyl
Äq.	Äquivalente
APT	Attached Proton Test
arom.	aromatisch
Å	Angström
ber.	berechnet
br	breit
Bn	Benzyl
BOC	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
¹³ C-NMR	¹³ C Nuclear Magnetic Resonance
Cp	Cyclopentadienyl
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dd	Doppeldublett
δ	chemische Verschiebung
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
Diast.	Diastereomer
DMPD	1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	Doppeltriplett
EE	1-Ethoxyethyl
Et	Ethyl
gef.	gefunden
h	Stunde
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid

$^1\text{H-NMR}$	$^1\text{H Nuclear Magnetic Resonance}$
HRMS	hochauflösende Massenspektroskopie
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
i-Pr	Isopropyl
J	Kopplungskonstante
Kap.	Kapitel
konz.	konzentriert
LICA	Lithiumisopropylcyclohexylamid
Lit.	Literatur
M	molar
m	mittel
m	Multipllett
Me	Methyl
min	Minute
ml	Milliliter
MS	Massenspektrometrie
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
NaHMDS	Natriumbis(trimethylsilyl)amid
NOE	Nuclear Overhauser Effect
p	<i>para</i>
PFK	Perfluorkerosen
Ph	Phenyl
PTSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
o	<i>ortho</i>
q	Quartett
quin.	Quintett
s	Singulett
s	stark
s.	siehe
S.	Seite
sep	Septett

Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
Tab.	Tabelle
<i>tert</i>	tertiär
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
tt	Tripeltriplett
vinyl.	vinylisch
w	schwach
wss.	wässrig

A Einleitung

Pericyclische Reaktionen sind in der organischen Chemie sehr wertvoll, da sie sowohl reversibel als auch stereoselektiv ablaufen können. Die hohe Stereoselektivität dieser Reaktionen wird durch den konzertierten Reaktionsverlauf und die Symmetrie der an der Bindungslösung und -knüpfung beteiligten Orbitale erklärt.^[1] Man spricht deshalb auch von orbitalsymmetriekontrollierten Reaktionen. Diese können sowohl durch Wärme als auch durch Licht induziert werden. Durch die Grenzorbital-Methode (**F**rontier-**O**rbital **M**ethod, FMO)^[2] oder die Möbius-Hückel-Regel^[3] lassen sich die Symmetrie und der Reaktionsverlauf vorhersagen.

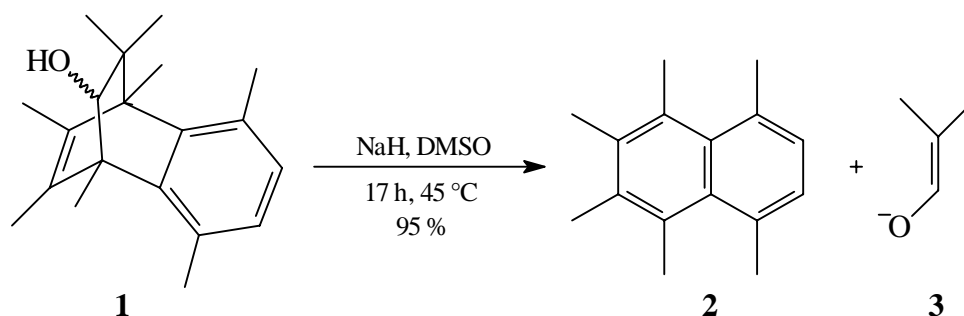
Ein Nachteil der thermisch induzierten Reaktionen sind die hohen Temperaturen von oft über 200 °C, die für die Umsetzungen benötigt werden. Gerade hochfunktionalisierte Moleküle sind jedoch gegenüber hohen Temperaturen häufig sehr empfindlich. Auch aus diesem Grund erlangen orbitalsymmetriekontrollierte Reaktionen, die bei niedrigeren Temperaturen ablaufen als normal, ein immer größeres Interesse. Dies kann durch den Abbau von Ringspannung wie beim *cis*-Divinyl-cyclopropan,^[4] durch irreversibel abgehende Fluchtgruppen^[5] bei Retro-Diels-Alder-Reaktionen^[6] oder durch Substituenteneinflüsse erreicht werden.

Am einfachsten lassen sich die Bedingungen von pericyclischen Reaktionen durch die geeignete Wahl von Substituenten manipulieren. Bereits 1978 veröffentlichte Carpenter ein einfaches Modell zur Vorhersage von Substituenteneffekten bei thermisch induzierten pericyclischen Reaktionen, welches in vielen Fällen durch experimentelle Ergebnisse gestützt wird.^[7]

Ein besonders guter Substituent ist das Oxy-Anion. Durch geschickte Platzierung dieses anionischen Substituenten können die Reaktionsgeschwindigkeiten und -temperaturen pericyclischer Reaktionen erheblich gesteigert bzw. gesenkt werden. Der Substituent muß so platziert werden, daß im Produkt eine Resonanzstabilisierung eintritt. Der Energiegewinn durch die Delokalisation der anionischen Ladung ist meist so groß, daß thermische pericyclische Reaktionen bei Raumtemperatur oder leicht darüber ablaufen können. Viele Reaktionen können sogar bei Temperaturen unter 0 °C bis hin zu -78 °C induziert werden. Der entscheidende Schritt ist dabei die Generierung des Oxy-Anions.

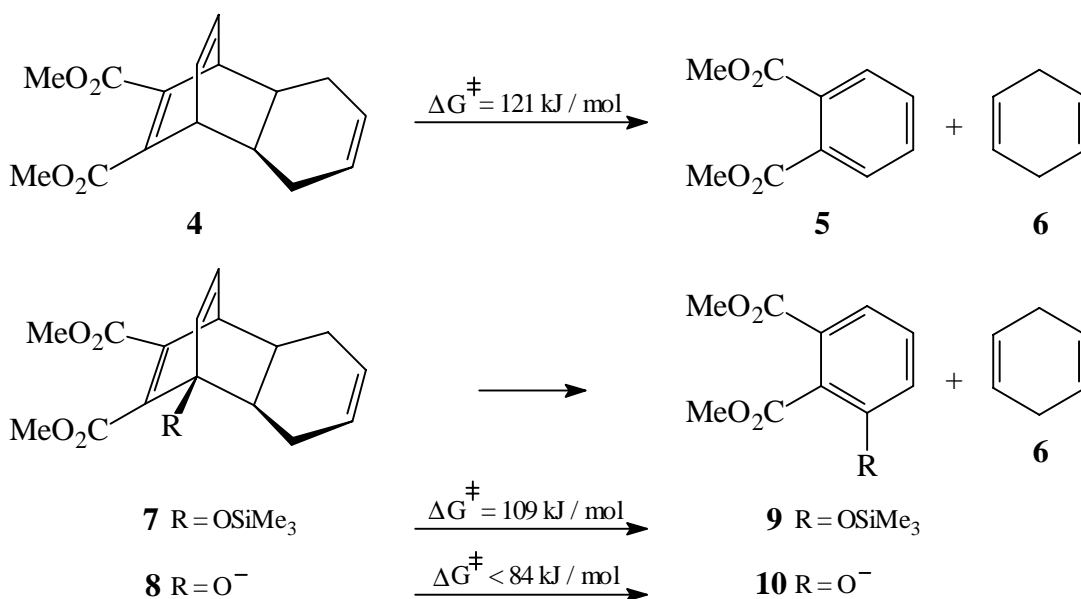
Während die Diels-Alder-Reaktion nicht durch Anionen beschleunigt werden kann, ist dies bei der Retro-Diels-Alder-Reaktion möglich. Bereits 1967 stellten Hart et al. das

Hexamethylnaphthalin **2** durch anionische Retro-Diels-Alder-Reaktion aus dem benzaniellierten Bicyclus **1** her.^[8]



Durch Deprotonierung der Hydroxyfunktion in **1** mit Natriumhydrid in DMSO wird das Oxy-Anion generiert, welches sich dann unter milden Bedingungen zu **2** und dem 2-Methylpropenolat (**3**) umsetzt. Die Bildung des 2-Methylpropenolats (**3**) ist die treibende Kraft, die diese milden Bedingungen erst ermöglicht.

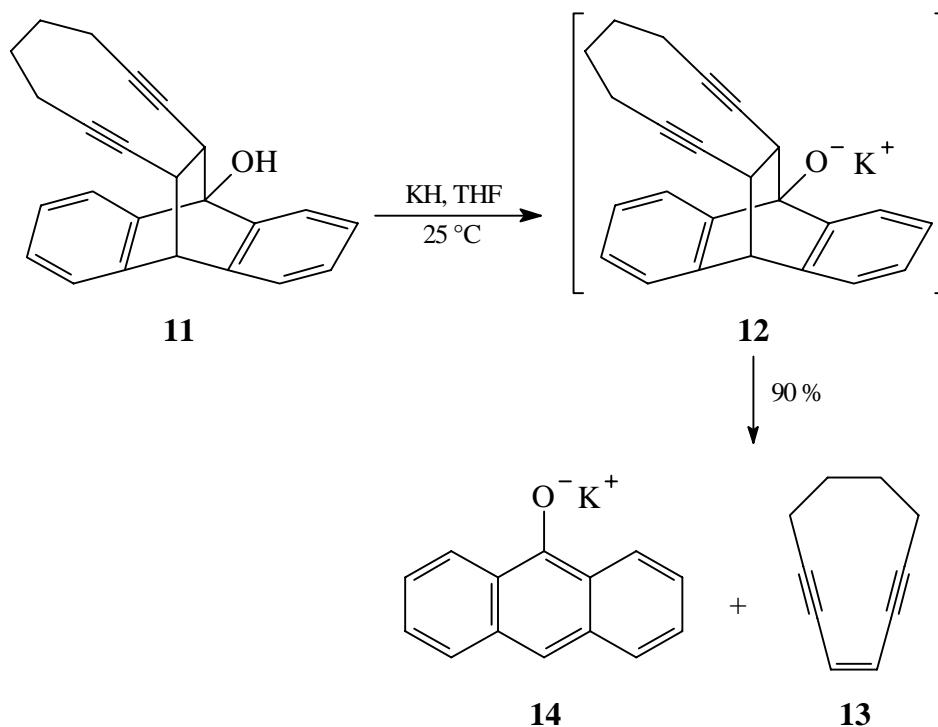
13 Jahre später wurde die Beschleunigung der Retro-Diels-Alder-Reaktion durch Oxy-Anionen von Papiés und Grimme erstmals systematisch untersucht.^[9] Sie verglichen die freie Aktivierungsenthalpie für die Retro-Diels-Alder-Reaktion von Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]-dodec-4-en-9,10-dicarbonsäuredimethylester (**4**) mit der des Anions **8** bei Raumtemperatur. Dabei zeigt sich, daß die freie Aktivierungsenthalpie bei der Reaktion mit dem Anion **8** um mindestens 38 kJ/mol geringer ist als bei der Reaktion von **4**. Triebkraft der Reaktion ist in allen Fällen die Ausbildung eines aromatischen Systems. Bei der anionischen Retro-Diels-Alder-Reaktion kommt noch zusätzlich der Energiegewinn durch die Resonanz des Phenolats **10** dazu, so daß die Reaktion deutlich beschleunigt ist. Daß der Energiegewinn wirklich aus der Delokalisation des Anions resultiert und nicht allgemein durch Sauerstoffsubstituenten zustande kommt, zeigt die Umsetzung des Trimethylsilylderivats **7** zum Trimethylsilylphenylether **9** und 1,4-Cyclohexadien (**6**). Ein Sauerstoffsubstituent erniedrigt zwar ebenfalls die freie Aktivierungsenthalpie einer Retro-Diels-Alder-Reaktion, der Energiegewinn ist jedoch deutlich kleiner als der der entsprechenden anionischen Reaktion.



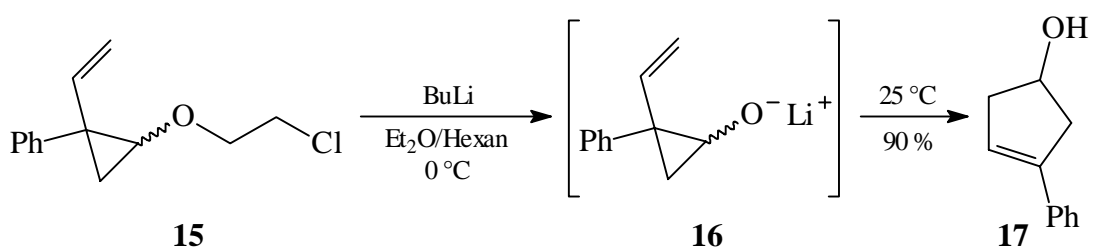
Die Ergebnisse von Hart, Papias und Grimme zeigen, daß die Resonanzstabilisierung sowohl im Dienophil als auch in der Dienkomponente erfolgen kann, um die Retro-Diels-Alder-Reaktion zu beschleunigen. Dieser Energiegewinn kann zudem noch durch die Ausbildung eines aromatischen Systems in einem der beiden Produkte unterstützt werden.

Bunnage und Nicolaou demonstrieren mit ihrer Endiin-Synthese, daß die Oxy-Anionenbeschleunigte Retro-Diels-Alder-Reaktion nicht nur von theoretischem Interesse ist, sondern auch sinnvoll für die Synthese empfindlicher Moleküle eingesetzt werden kann.^[10] Endiine sind hochwirksame Antitumor-Antibiotica, die schon bei Raumtemperatur eine Bergman-Cycloaromatisierung eingehen.^[11] Dadurch wird ein hochreaktives benzoides 1,4-Diradikal gebildet, das Wasserstoffatome von der DNA abstrahieren kann, wodurch die DNA-Spaltung bewirkt wird.

Um bei der Endiin-Synthese eine frühzeitige Bergman-Cycloaromatisierung zu verhindern, muß die zentrale Doppelbindung geschützt werden. Da Diene jedoch thermisch sehr labil sind, kann die Entschützung nicht mit einer normalen Retro-Diels-Alder-Reaktion durchgeführt werden, denn die dafür benötigten Temperaturen würden das Molekül zerstören. Die Oxid-Anionenbeschleunigte Retro-Diels-Alder-Reaktion findet dagegen schon bei 25 °C statt. Das in THF gelöste Diin **11** wird mit Kaliumhydrid deprotoniert. Das entstehende Anion **12** setzt sich dann zum Cyclodec-1-en-3,9-diin (**13**) und dem Kaliumsalz des Anthrons (**14**) um.

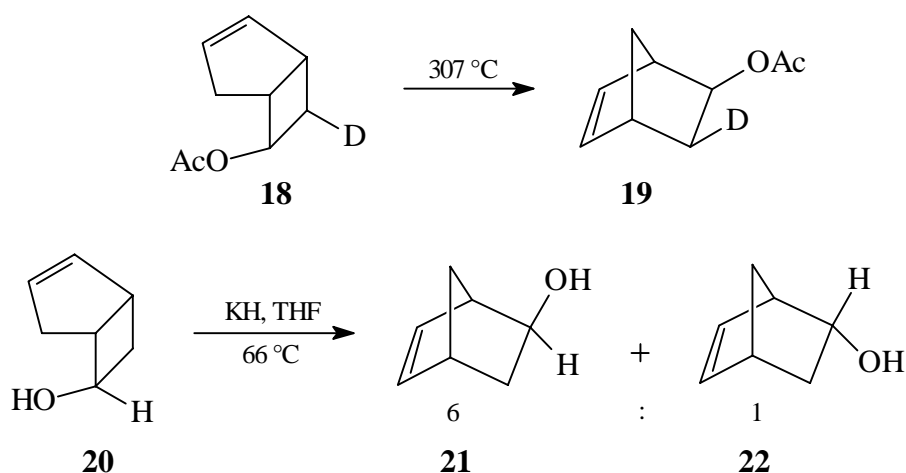


Danheiser et al. zeigten erstmals 1980, daß auch 1,3-sigmatrope Umlagerungen von Vinylcyclopropanen zu Cyclopenten Oxy-Anionen-beschleunigt ablaufen können.^[12] Die Generierung des Oxy-Anions **16** erfolgt hier durch die Spaltung des diastereomeren 2-Chlorethoxyethers **15** mit Butyllithium bei 0°C . Durch Erwärmen auf 25°C lagert das Lithiumsalz dann um, und man erhält nach Protonierung das 3-Phenylcyclopent-3-enol (**17**).

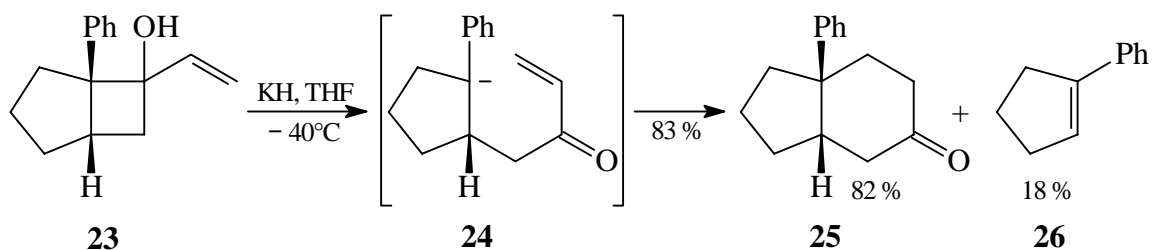


Die Umlagerungstemperaturen ungeladener Vinylcyclopropane liegen je nach Art der Substituenten im Bereich von $200 - 500^\circ\text{C}$. Beispielsweise beträgt die freie Aktivierungsenthalpie für die Umlagerung von 1-Methoxy-2-vinylcyclopropan 163 kJ/mol .^[13] Die Oxy-Anionen-beschleunigten 1,3-Umlagerungen von Vinylcyclopropanen finden dagegen schon bei $25 - 50^\circ\text{C}$ statt.

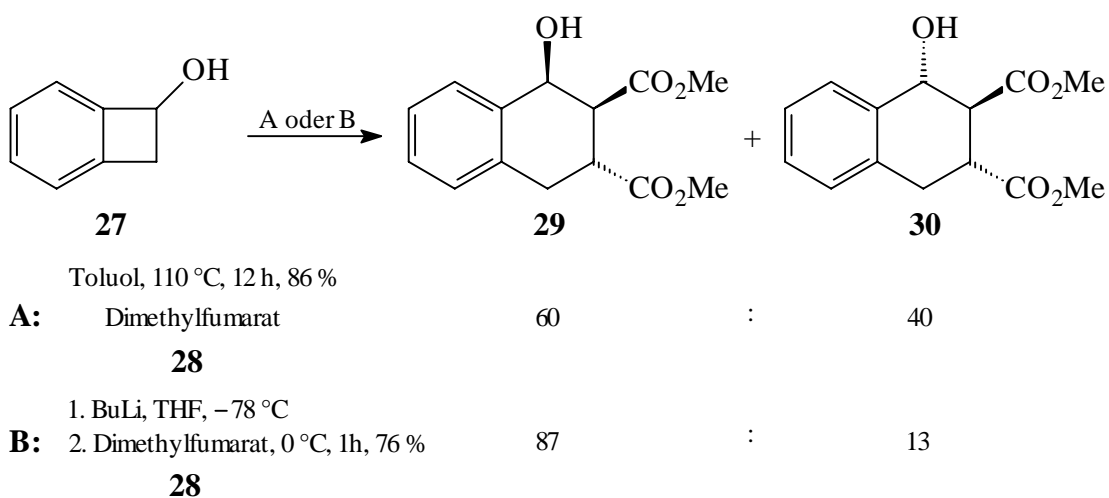
Ähnliches gilt auch für 1,3-sigmatrope Umlagerungen von 2-Hydroxy-vinylcyclobutanen zu Cyclohexenolen. Während die Umlagerung von *endo*-6-Acetyl-*exo*-7-deuterio-bicyclo[3.2.0]hept-2-en (**18**) zum Norbornen **19** erst bei 307 °C stattfindet,^[14] lagert sich der entschützte Bicyclus **20** schon bei 66 °C um, wenn er zuvor mit Kaliumhydrid deprotoniert wurde.^[15] Es bilden sich die beiden *exo/endo*-Isomere **21** und **22** im Verhältnis 6 : 1. Andere Oxy-Anionen-beschleunigte 2-Vinylcyclobutan-Umlagerungen wie die des *exo*-Isomers von **20** laufen sogar bei 25 °C oder auch darunter ab.



1-Vinylcyclobutan-Umlagerungen können ebenfalls durch Oxy-Anionen beschleunigt werden. Allerdings wird für diese Umlagerung ein schrittweiser Mechanismus postuliert, während für die zuvor genannten 1,3-sigmatropen Umlagerungen aufgrund der relativen Konfiguration der entstehenden Produkte ein konzertierter Prozeß am wahrscheinlichsten ist.^[16] Die Annahme eines schrittweise verlaufenden Mechanismus wird durch die Entstehung eines Fragmentierungsprodukts bei der Oxy-Anionen-beschleunigten Umlagerung von 1-Phenyl-7-vinylbicyclo[3.2.0]heptan-7-ol (**23**) zu 1-Phenylbicyclo[4.3.0]nonan-4-on (**25**) unterstützt.^[17] Der Alkohol **23** wird mit Kaliumhydrid bei -40 °C deprotoniert. Als Intermediat wird die Bildung des anionischen α,β -ungesättigten Ketons **24** postuliert. Durch eine intramolekulare Michael-Addition des benzylichen Carbanions **24** kommt es dann zur Cyclisierung zu **25**. Anstatt zu cyclisieren, kann das Intermediat **24** aber auch eine Fragmentierung durchführen, so daß als Nebenprodukt 1-Phenylcyclopenten (**26**) entsteht. Voraussetzung für diese Umlagerung ist ein Carbanionen-stabilisierender Substituent in β -Stellung zur Hydroxy- und zur Vinylgruppe.



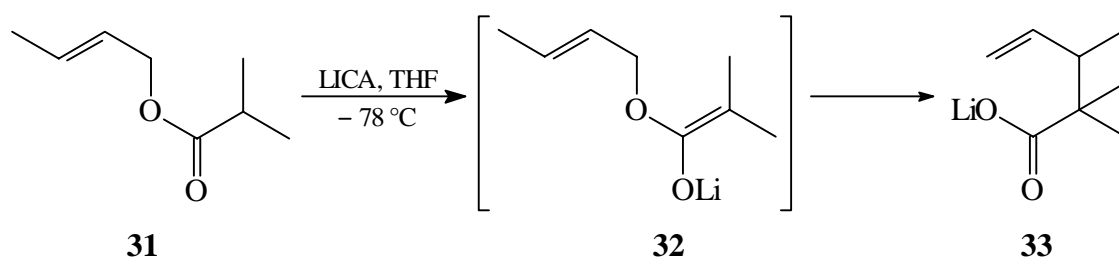
Im Gegensatz zu den aliphatischen Cyclobutenolen reagieren Benzocyclobutene nicht nach einem 1,3-sigmatropen Umlagerungsmechanismus, sondern öffnen sich durch eine 4π -Elektrocyclisierung.^[18] Dabei werden intermediär die sehr reaktiven *ortho*-Chinodimethane gebildet, die durch Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen abgefangen werden können. Während die Ringöffnung des Benzocyclobutenols (**27**) Temperaturen von 110 °C erfordert, gelingt die Ringöffnung des deprotonierten Benzocyclobutenols schon beim Erwärmen von -78 °C auf -25 °C.^[19] Die Oxy-Anionen-beschleunigte Reaktion hat zudem den Vorteil der höheren Stereoselektivität, wie am Beispiel der Umsetzung mit Dimethylfumarat (**28**) zu den Tetralolderivaten **29** und **30** erkennbar ist.



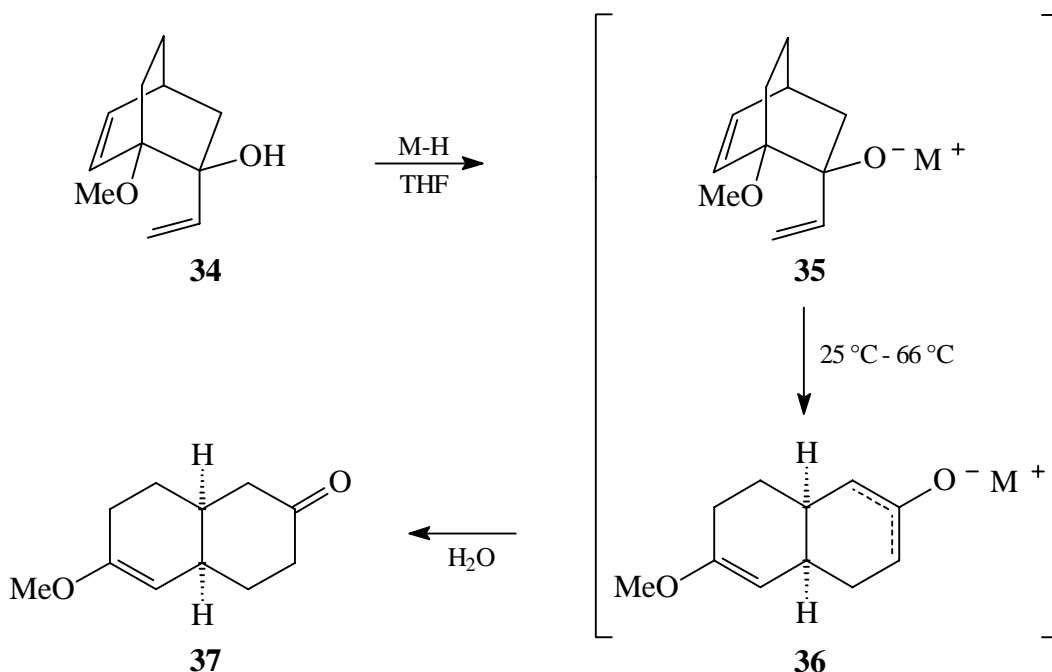
Diese Reaktion ist auch an Tricarbonylchrom(0)-Komplexen des Benzocyclobutenols durchführbar.^[20] Ziehe konnte zudem zeigen, daß die Ringöffnungstemperatur durch das Gegenion des Alkoholats beeinflusst werden kann.^[20c]

Ireland und Mueller zeigten 1972, daß auch 3,3-sigmatrope Umlagerungen durch Oxy-Anionen beschleunigt werden können.^[21] Durch Deprotonierung des Allylestere **31** mit Lithiumisopropylcyclohexylamid (LICA) entsteht das Enolat **32**, welches in einer Claisen-Umlagerung^[22] bei 25 °C zur 2,2,3-Trimethylpent-4-ensäure (**33**) umlagert.

Thermische Claisen-Umlagerungen von aliphatischen Allylvinylethern benötigen demgegenüber meistens Temperaturen über 150 °C.



Große Aufmerksamkeit erlangten Oxy-Anionen-beschleunigte pericyclische Reaktionen 1975 durch die Arbeiten von Evans und Golob, die erstmals eine anionische Oxy-Cope-Umlagerung vorstellten.^[23] Durch Deprotonierung des Vinylalkohols **34** mit Kalium- oder Natriumhydrid entsteht das Alkoholat **35**, das zum Enolat **36** umlagert. Nach Protonierung bildet sich dann das *cis*-Decalinderivat **37**, welches auch das Produkt der thermischen Umsetzung von **34** ist.

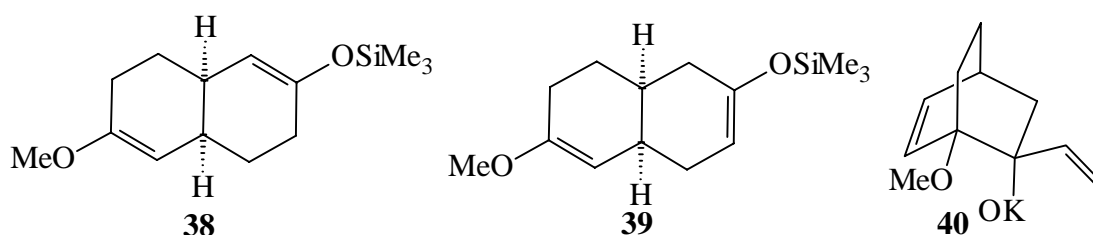


Die Bildung des Enolats **36** ist für die starke Beschleunigung der Reaktion aufgrund seiner Resonanzstabilisierung sowie der verminderten Molekülspannung verantwortlich. Durch die Resonanzstabilisierung des Enolats liegt das Gleichgewicht der Umlagerung ganz auf der Seite des Enolats, so daß Oxy-Cope- und anionische Oxy-Cope-

Umlagerungen im Gegensatz zur Cope-Umlagerung nicht reversibel sind. Außerdem bilden sich nach der Hydrolyse aus den Enolaten die tautomeren Carbonylverbindungen. Eine 3,3-sigmatrope Umlagerungen kann dann nicht mehr stattfinden.

Die Alkoholate **35** mit $M = \text{Li}$ oder MgBr lagern im Gegensatz zu den Kaliumalkoholaten nicht um. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann zusätzlich noch durch die Zugabe von 18-Krone-6 ($M = \text{K}$) bzw. 15-Krone-5 ($M = \text{Na}$) erhöht werden. Die Durchführung der Reaktion in HMPA anstatt in THF ergibt dagegen nur für das Kaliumalkoholat **35** eine beschleunigte Reaktion. Im allgemeinen ist die Beschleunigung der Reaktion größer, wenn Kalium anstelle von Natrium als Gegenion verwendet wird, da beim Kalium die Dissoziation zwischen Alkoholat und Kation größer ist. Die Umlagerung wird durch das Oxid-Anion in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen um das 10^{10} - bis 10^{17} -fache beschleunigt.

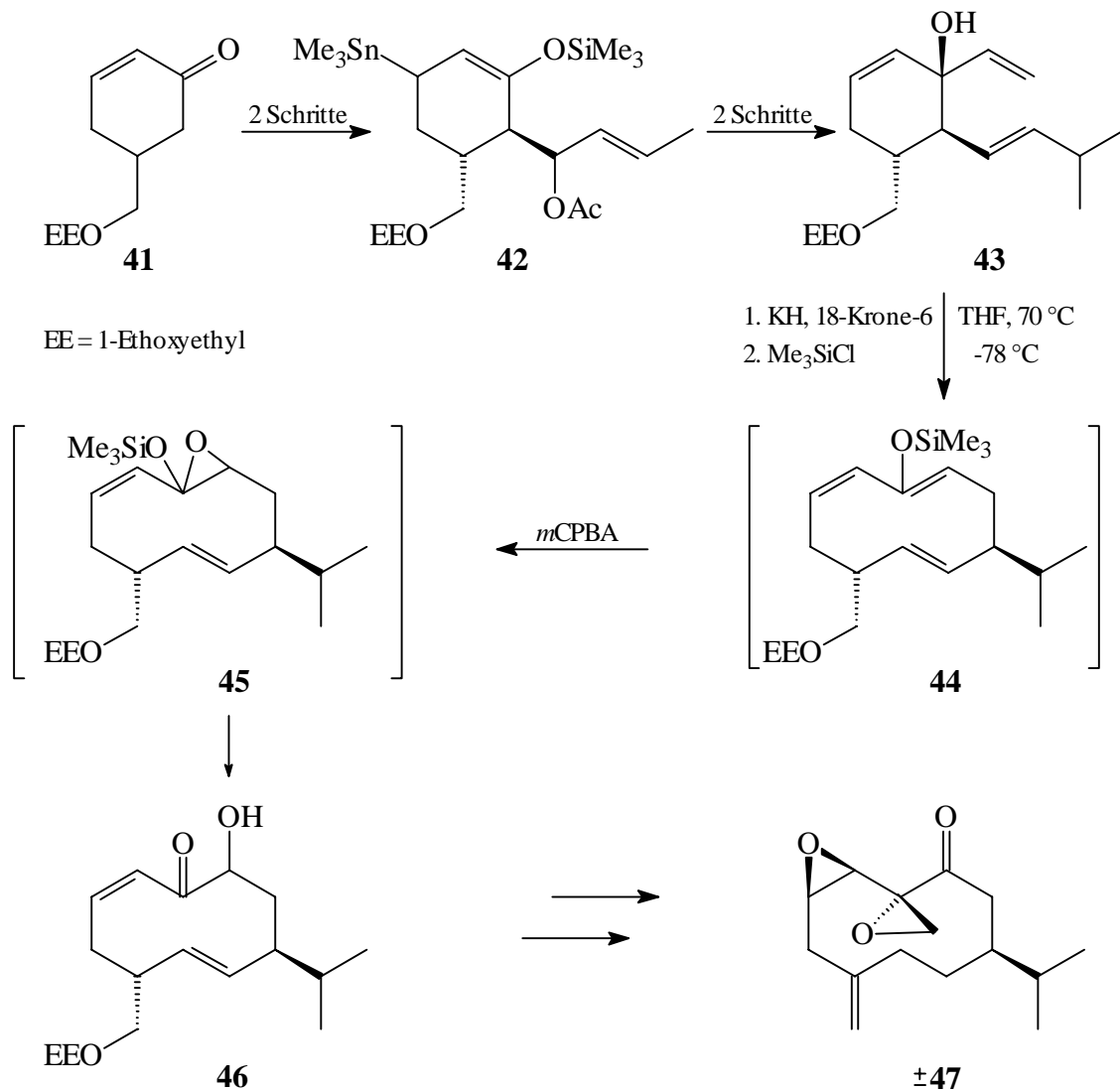
Um zu beweisen, daß die Enolate **36** wirklich gebildet werden, können diese mit Trimethylsilylchlorid abgefangen werden. Dadurch erhält man die Silylenolether **38** und **39** im Verhältnis 9 : 1.



Obwohl nicht mit vollständiger Sicherheit feststeht, daß es sich wirklich um eine *konzertierte* anionische Oxy-Cope-Umlagerung handelt, spricht vieles dafür. So lagert das zu **35** isomere Alkoholat **40** unter den gleichen Bedingungen (THF, 66 °C) auch nach 24 Stunden nicht um, obwohl **35** sich innerhalb weniger Minuten umlagert. Bei einem diradikalischen oder carbanionischen Mechanismus sollten jedoch beide Isomere umlagern.

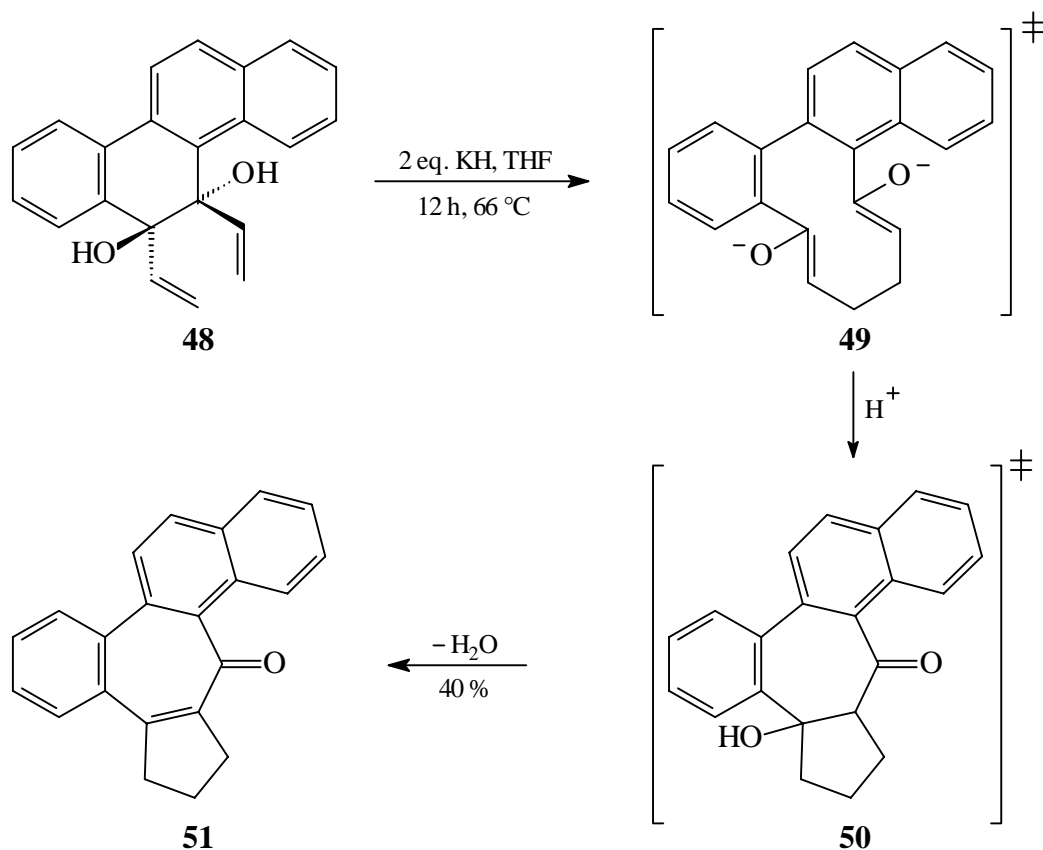
Die anionische Oxy-Cope-Umlagerung hat seitdem eine vielfältige Anwendung in der organischen Synthese gefunden.^[24] Durch ihre milden Bedingungen ist sie ideal für die Darstellung hochfunktionalisierter Verbindungen. Still gelang es mit Hilfe der anionischen Oxy-Cope-Umlagerung 1979 das drei Jahre zuvor isolierte Periplanon B (**47**),^[25] ein hochwirksames Sexualpheromon der weiblichen amerikanischen Küchenschabe *Periplaneta Americana*,^[26] zu synthetisieren.^[27]

Der Schlüsselschritt ist die Synthese des Zehnrings **46** mittels anionischer Oxy-Cope-Umlagerung, dessen Darstellung auf klassischem Wege durch Dieckmann-Cyclisierung^[28] oder Acyloin-Kondensation^[29] sehr schwierig ist.



Ausgehend vom Cyclohexenon **41** kommt man in vier Schritten über den Silylenolether **42** zum Edukt **43** der anionischen Oxy-Cope-Umlagerung. Das Divinylcyclohexenol **43** wird mit Kaliumhydrid deprotoniert und lagert bei 25 °C um. Das Umlagerungsprodukt wird *in situ* bei -78 °C mit Trimethylsilylchlorid als Silylenolether **44** abgefangen und in einer Rubottom-Oxidation^[30] mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) über das Epoxid **45** zum Cyclodecadienon **46** umgesetzt. Ausgehend von **46** können nun auf verschiedenen Wegen die unterschiedlichen Isomere und das Periplanon B **47** als Racemate synthetisiert werden.

Im Gegensatz zur anionischen Oxy-Cope-Umlagerung sind nur wenige dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen bekannt. 1982 wurden die ersten dianionischen Oxy-Cope-Umlagerungen von Swaminathan et al. veröffentlicht.^[31] Diese setzten die Divinyladditionsprodukte von Chrysenchinon und Phenanthrenchinon als Edukte ein. Die Deprotonierung der Dirole erfolgt mit Kaliumhydrid. Bei der Hydrolyse entstehen dann durch intramolekulare Aldolkondensationen Benzotroponderivate.



Das 5,6-Divinyl-5,6-dihydrochrysen-5,6-diol (**48**) wird in THF mit zwei Äquivalenten Kaliumhydrid deprotoniert. Durch zwölfstündiges Erhitzen unter Rückfluß lagert sich das Dianion zum Dienolat **49** um. Bei der Hydrolyse kommt es dann zu einer intramolekularen Aldolkondensation, so daß in 40 % Ausbeute 14-Oxo-1,2,3,14-tetrahydrobenzo[e]naphth[2,1-g]azulen (**51**) entsteht. Das zu **51** isomere 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[f]naphth[2,1-h]azulen wird nicht gefunden. Die Umsetzung des zu **48** analogen Phenanthrenderivats ergibt auch nach 24stündigem Erhitzen unter Rückfluß nur in 5 % Ausbeute das zu **51** analoge Azulen.

Ausgehend von den bisher bekannten Arbeiten zur dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung sollten weitere potentiell zur dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung befähigte Systeme

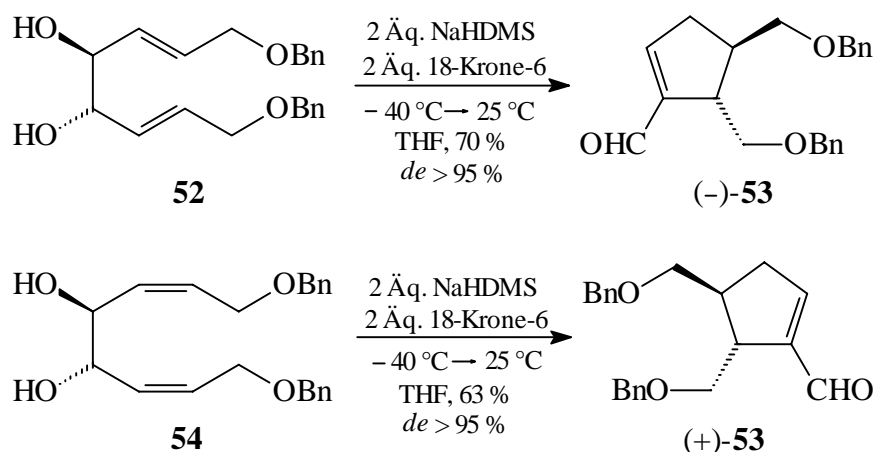
hergestellt und umgesetzt werden. Ziel dieser Untersuchung war es herauszufinden, ob die dianionische Oxy-Cope-Umlagerung eine allgemein verwendbare Methode zur Synthese multifunktionaler Produkte darstellt oder ob diese Reaktion nur auf ganz spezielle Substanzklassen anwendbar ist. Bei erfolgreicher Umlagerung sollten die experimentellen Bedingungen für dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen untersucht werden, um mögliche Synthesewege vorherzusagen und so das große präparative Potential dieser unter sehr milden Bedingungen ablaufenden Reaktion abschätzen zu können.

B Hauptteil

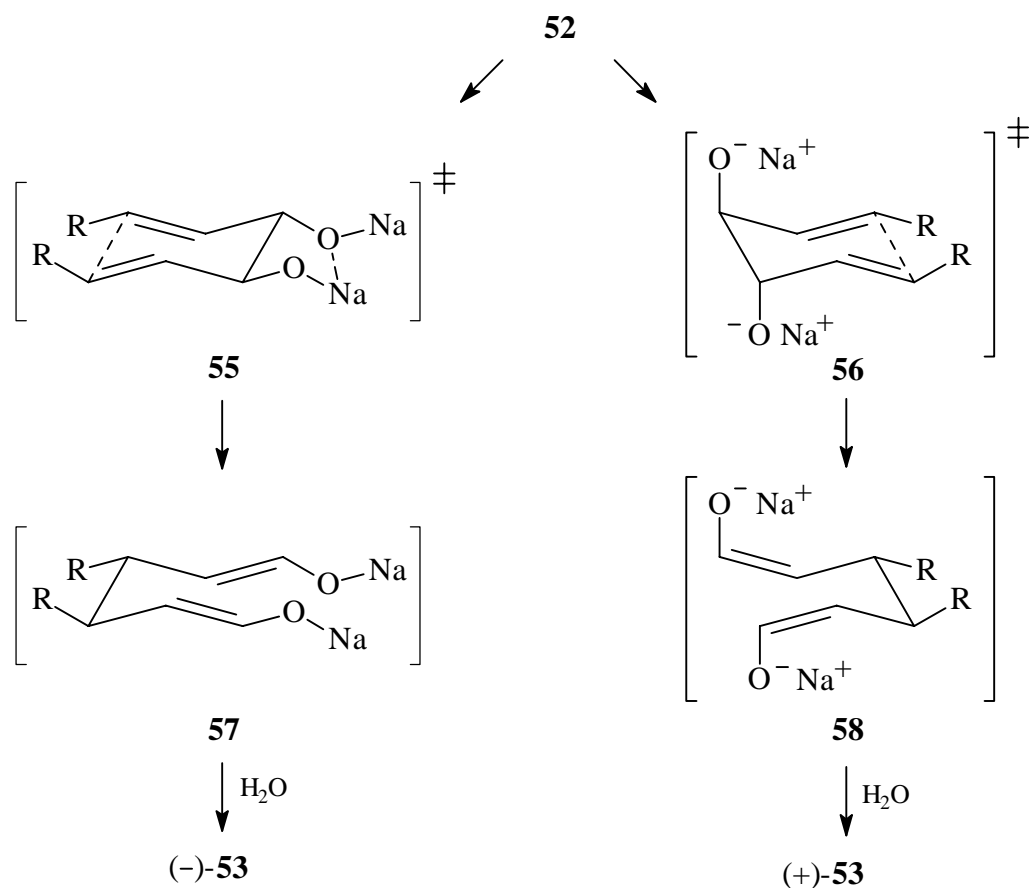
1. Bekannte dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen

Außer den Arbeiten von Swaminathan et al. gibt es nur wenige andere Veröffentlichungen, die eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung beschreiben. Bisher haben sich nur fünf verschiedene Arbeitsgruppen mit der dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung befaßt, obwohl die Reaktion ein großes Potential besitzt.

Saito, Moriwake et al. beschreiben die Umlagerung von acyclischen 1,2-Divinyl-1,2-Diolen zu *trans*-4,5-disubstituierten 1-Cyclopentencarbaldehyden.^[32] Die chiralen Diole **52** und **54** werden mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS) bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Anwesenheit von 18-Krone-6 deprotoniert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließender Hydrolyse erhält man die enantiomerenreinen Cyclopentencarbaldehyde **53**.



Während der Reaktion wird ein sesselförmiger Übergangszustand durchlaufen, der im allgemeinen stabiler ist als die Bootkonformation.^[33] Die beiden anionischen Oxy-Substituenten sind in äquatorialer Position angeordnet (**55**), in der sie durch einen Chelatkomplex mit den Natrium-Ionen stabilisiert werden. Bei einer axialen Anordnung der Alkoholat-Gruppen (**56**) wäre aufgrund der starken gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung^[34] das jeweils andere Enantiomer das Produkt der Umlagerung. Durch die starre Konformation des Übergangszustandes wird die chirale Information des Edukts vollständig an das Produkt weitergegeben, wobei die Asymmetrie einer C-O-Bindung auf eine C-C-Bindung übertragen wird.

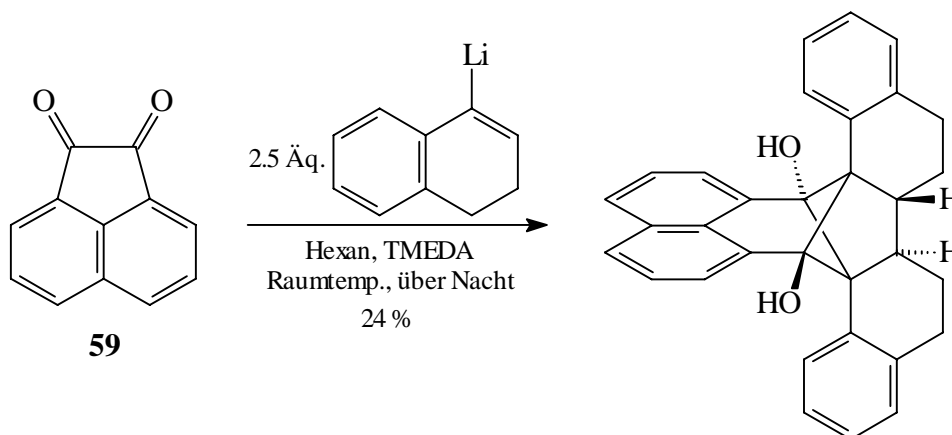


Überraschenderweise kommt es nicht zur Umlagerung, wenn eine andere Base als NaHDMS zur Deprotonierung eingesetzt wird. Dies gilt auch für Kaliumhydrid, dem klassischen Reagenz für anionische Oxy-Cope-Umlagerungen.^[23] Ungewöhnlich ist der Einsatz von 18-Krone-6 als Kryptand für Natrium-Ionen, da dieser Kronenether im allgemeinen für Kalium-Ionen verwendet wird.^[35a] Für Natrium-Ionen ist normalerweise der Einsatz von 15-Krone-5 als Kryptand günstiger.^[35]

In den bisher beschriebenen Arbeiten werden die Oxy-Anionen durch die Deprotonierung von Diolen mit starken Basen generiert. Es ist jedoch nicht untersucht worden, ob diese Reaktionen auf die *zweifache* Deprotonierung angewiesen sind oder ob sie schon nach einfacher Deprotonierung einsetzen. In diesem Fall würde tatsächlich eine mono-anionische Oxy-Cope-Umlagerung vorliegen.

Alder et al. veröffentlichten 1990 als erste eine eindeutig *dianionische* Oxy-Cope-Umlagerung.^[36] Die Generierung des Dianions erfolgt dabei durch den zweifachen Angriff eines Kohlenstoff-Nucleophils auf ein 1,2-Diketon. Erst wenn die zweifache

Addition erfolgt ist, kann es zur Umlagerung kommen, da die an der Umlagerung beteiligten Doppelbindungen erst durch die Kohlenstoff-Nucleophile ins Molekül eingebracht werden.



1-Tetralon wird in einer Shapiro-Reaktion in 1-(3,4-Dihydronaphthyl)lithium überführt.^[37] Bei 0 °C wird 1,2-Acenaphthochinon (**59**) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der erste Schritt ist die *trans*-Addition von zwei 1-(3,4-Dihydronaphthyl)lithium-Molekülen, an die sich eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung anschließt. Darauf folgt eine doppelt gekreuzte $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition, durch die nach Protonierung mit 1 M Salzsäure das Tricyclo[4.3.0.^{5.9}]nonandiol **60** entsteht. Eine vergleichbare Reaktion ist bisher nur in der Gasphase bei der Thermolyse von *cis*-1,2-Divinylacenaphthen und 1,8-Divinylnaphthalin bei 400 °C beobachtet worden.^[38] Der genaue Mechanismus der intramolekularen $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition der beiden Enolatgruppen konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Es sind ionische, radikalische und radikal-anionische Übergangszustände denkbar.

Erstmals wurde von Alder et al. eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung mit einem durch *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) aktiviertem Lithiumorganyl durchgeführt. Ungewöhnlich ist hier die Benutzung von Hexan als Lösungsmittel, da anionische Oxy-Cope-Umlagerungen durch polare Lösungsmittel beschleunigt werden, die die Dissoziation des Ionenpaars Alkoholat-Metall-Ion unterstützen.^[23,39] Anionische Oxy-Cope-Umlagerungen sind im Gegensatz zu thermischen Cope-Umlagerungen durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflussbar.

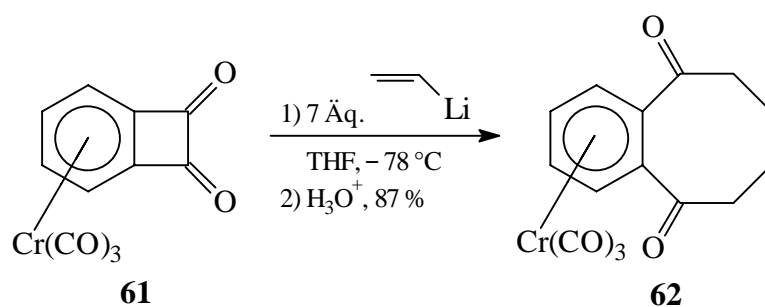
Ein anderer wichtiger Faktor für die Dissoziation des Ionenpaars ist die Natur des Metall-Ions. Untersuchungen haben gezeigt, daß die Dissoziation vom Lithium zum

Cäsium hin zunimmt, da der kovalente Charakter der Bindung abnimmt.^[40] Um die Dissoziationskonstante noch weiter zu erhöhen, können die Gegenionen noch durch Kryptanden oder andere Komplexierungsreagenzien aus dem Dissoziationsgleichgewicht entfernt werden.^[23]

Alle bisher veröffentlichten dianionischen Oxy-Cope-Umlagerungen sind Teil einer Reaktionskaskade. Durch die Generierung eines 1,2-Divinyl-1,2-dialkoholats entweder durch zweifache Deprotonierung eines Diols oder zweifache Addition eines Alkenyllithiums an ein 1,2-Diketon werden mehrere hintereinander ablaufende Reaktionsschritte initiiert. Man spricht dann von einer Dominoreaktion, Tandemreaktion oder sequentiellen Transformation.^[41] Im ersten Schritt wird das Dianion generiert, worauf sich im zweiten Schritt eine 3,3-sigmatrope Umlagerung anschließt. Nach der abschließenden Protonierung erfolgt eine Aldolreaktion.^[42]

Neben den bisher beschriebenen Einzelbeispielen von dianionischen Oxy-Cope-Umlagerungen gibt es zwei Verbindungen, an denen systematisch dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen untersucht wurden.

Als erste berichteten Butenschön et al. 1993 über die Umlagerungen des η^6 -[Benzocyclobutendion]tricarbonylchrom(0) (**61**) mit Vinylolithium zum η^6 -[6,7,8,9-Tetrahydrobenzocycloocten-5,10-dion]tricarbonylchrom(0) (**62**).^[43]

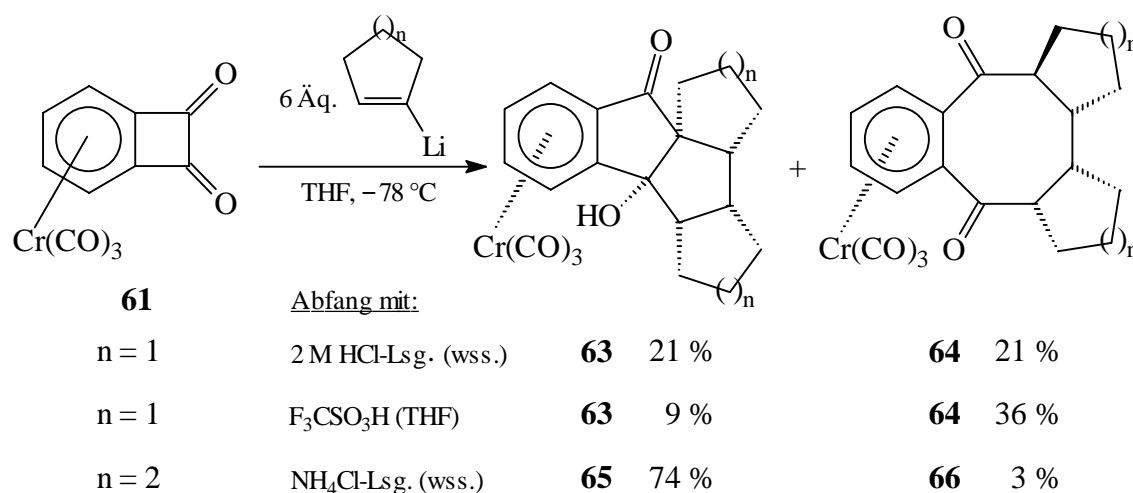


Die doppelte Addition des Vinylolithiums erfolgt bei -78°C in THF. Nach der Hydrolyse mit 2 M Salzs\u00e4ure entsteht ausschlie\u00dflich in 87 % Ausbeute das benzanellierte Cyclooctendion **62**. Der Angriff der Vinylanionen erfolgt dabei aus sterischen Gr\u00fcnden von der dem Chromatom abgewandten Seite her. Dadurch erh\u00e4lt man ein *cis*-Divinylbenzocyclobutendiolat, in dem die Vinylgruppen die g\u00fcnstige synperiplanare Anordnung einnehmen, ohne die eine 3,3-sigmatrope Umlagerung an einem

Cyclobutenderivat nicht möglich wäre.^[44] Die Umlagerung erfolgt dabei über einen bootförmigen Übergangszustand.

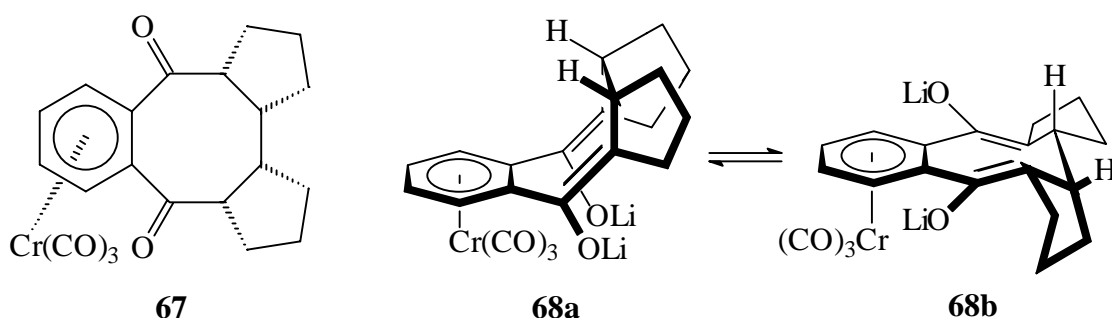
Erstmals gelang es hier, das Dienolat zu protonieren, ohne daß sich sofort *in situ* eine Aldoladdition anschließt. Das System ist so reaktiv, daß es ohne Zugabe von Kryptanden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umlagert. Die hohe Reaktivität hat mehrere Ursachen: Ein wichtiger Faktor ist das Tricarbonylchrom(0)-Fragment, das durch seinen starken Elektronenzug die beiden Carbonylgruppen für den nucleophilen Angriff der Vinylanionen aktiviert und bei der anschließenden Umlagerung den distalen Bindungsbruch erleichtert. Außerdem bildet sich durch die sterische Abschirmung nur das *syn*-Addukt. Andere wichtige Faktoren sind die hohe Ringspannung und die Rigidität des Cyclobutenrings, wodurch die starre *syn*-Anordnung der Vinylgruppen erreicht wird.

Bei der Umsetzung von η^6 -[Benzocyclobutendion]tricarbonylchrom(0) (**61**) mit substituierten Vinylolithiumverbindungen ist der Reaktionsverlauf nicht mehr eindeutig, und man erhält Produktgemische.^[43,45,46] Je größer die Substituenten am Alkenyl-Lithium werden, desto mehr sind die Aldolprodukte bevorzugt.

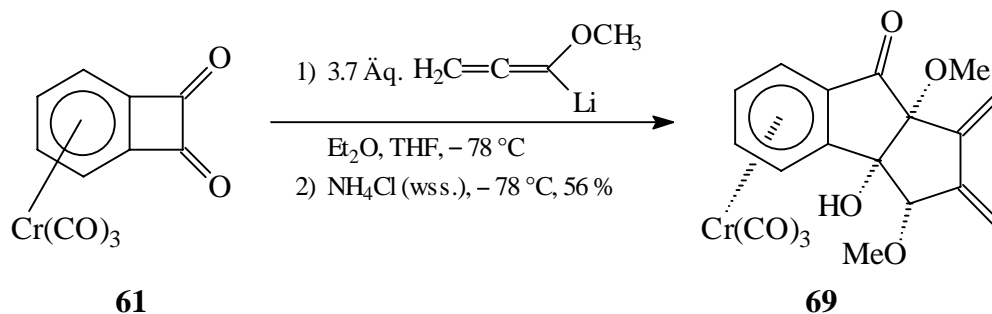


Während bei der Umsetzung von **61** mit Cyclopentenyllithium das Aldolprodukt **63** und der Achtring **64** im Verhältnis 1:1 entstehen,^[43b,c,46] bildet sich bei der Umsetzung mit Cyclohexenyllithium fast gar kein Achtringprodukt **66**, sondern fast ausschließlich der Pentacyclus **65**.^[45] Die Produktverteilung kann durch die Hydrolysebedingungen verändert werden. Wird wie bei den oben gezeigten Ergebnissen die Hydrolyse bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit wäßrigen Säuren (2 M Salzsäure und gesättigte wäßrige Ammoniumchlorid-Lsg.) durchgeführt, friert der Großteil der Lösung durch die tiefen Temperaturen ein, so

daß die zur Protonierung zur Verfügung stehende Protonenkonzentration gering ist. Dadurch kommt es überwiegend nur zu einer einfachen Protonierung des Dienolats. Das andere Enolat kann dann intramolekular die durch die Protonierung entstandene Carbonylfunktion angreifen, und man erhält die Aldolprodukte **63** und **65**. Wird dagegen mit einer Lösung von Trifluormethansulfonsäure in THF protoniert, ist die Protonenkonzentration hoch, und es kommt überwiegend zur praktisch gleichzeitigen zweifachen Protonierung. Eine Aldolkondensation ist dann nicht mehr bevorzugt, und man erhält fast ausschließlich das Achtringprodukt **64**.^[43,46] Allerdings fällt **64** nun als ein 3 : 1 Diastereomergemisch an. Das andere Diastereomer ist der vollständig *cis*-substituierte Achtring **67**. Die beiden Diastereomere können durch das Gleichgewicht der Konformere des Dienolats **68** entstehen. Das Bootkonformer **68a** steht im Gleichgewicht mit seinem Twist-Konformer **68b**. Durch die Twist-Konformation kann die Protonierung je einmal von der *endo*- und der *exo*-Seite des Liganden erfolgen, so daß ein Fünfring *cis*- und der andere Fünfring *trans*-verknüpft wird. Bei der Bootkonformation kann die Protonierung jeweils nur von der Außenseite des Achtringes her erfolgen.

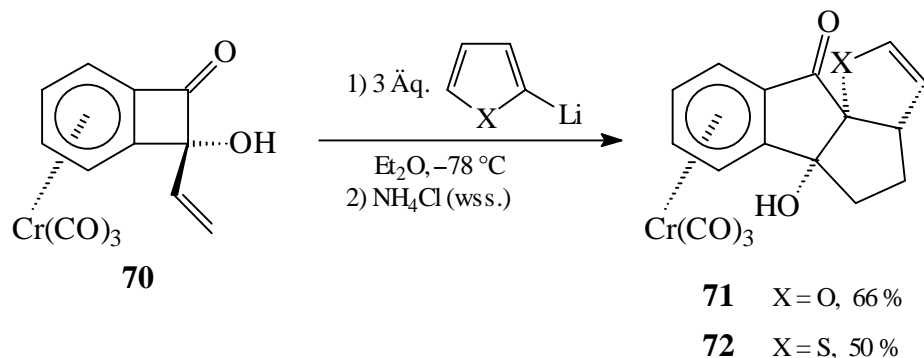


Voigt gelang an dem Benzocyclobutendion **61** die erste Kopf-Kopf-Kupplung zweier Methoxyallenbausteine.^[45] Durch zweifache Addition von 1-Lithio-1-methoxyallen an **61** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man nach wäßriger Aufarbeitung mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung in 56 % Ausbeute ausschließlich den Tricyclus **69**. Ein Achtringprodukt konnte bei dieser Umsetzung auch durch Variation der Reaktionsbedingungen bisher nicht isoliert werden.

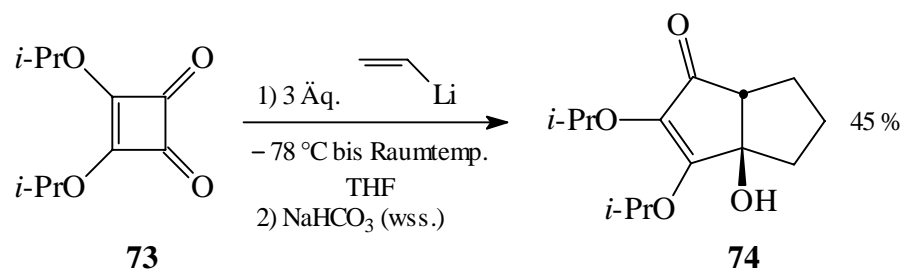


Durch schrittweise Addition können verschieden substituierte Vinylanionen an das Diketon addiert werden. Daran schließt sich dann eine gemischte dianionische Oxy-Cope-Umlagerung an.^[43a,b,45]

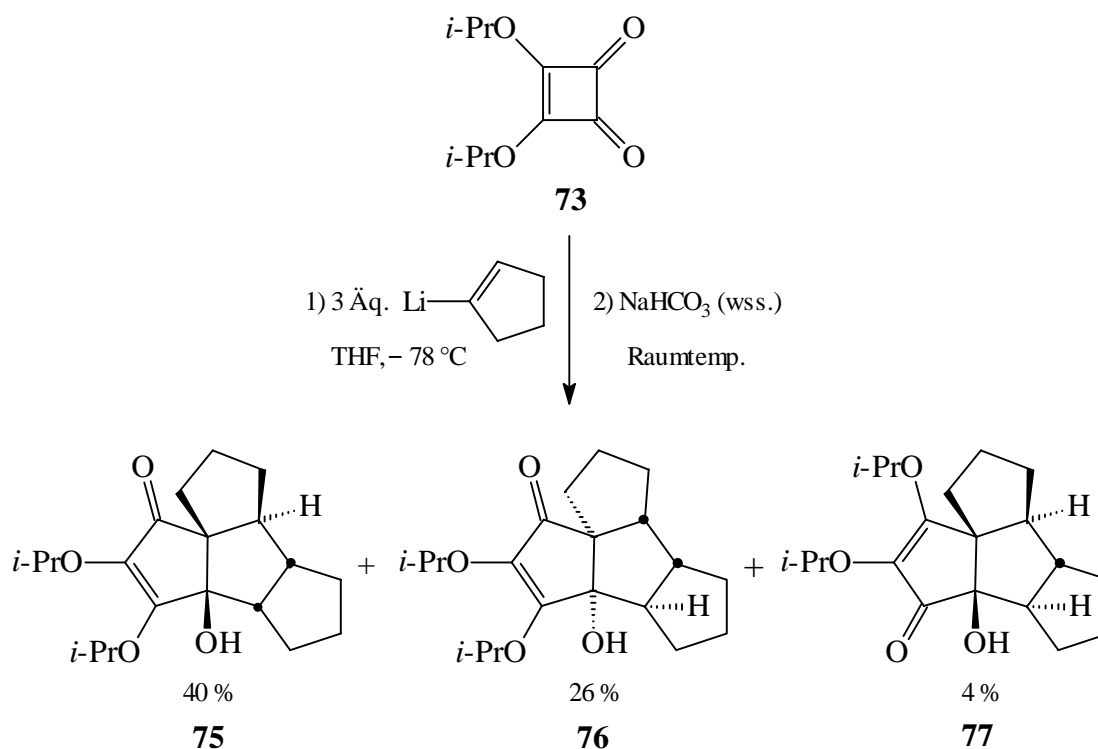
Das Monoaddukt **70** kann im Gegensatz zum Diketon **61** auch dann eine Umlagerung eingehen, wenn die zweite Vinylkomponente Teil eines aromatischen Systems ist. Die Umsetzungen von **70** mit 2-Lithiofuran oder 2-Lithiothiophen ergeben in einer gemischt dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung mit anschließender Aldoladdition regio- und stereoselektiv die Tetracyclen **71** und **72**.^[45] Das Diketon **61** reagiert dagegen mit aromatischen Anionen unter proximaler Vierringöffnung zu offenkettigen α -Diketonen.



Im gleichen Jahr wie Butenschön et al. veröffentlichten Paquette et al. ihre ersten Ergebnisse über die Umsetzungen von Quadratsäureestern mit Vinylolithiumverbindungen.^[50a] Bei der Reaktion von Diisopropylsquarat (**73**) mit drei Äquivalenten Vinylolithium in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und langsamen Erwärmen über Nacht auf Raumtemperatur erhält man nach Hydrolyse in 45 % Ausbeute den Bicyclus **74**.^[47] Im Gegensatz zu der analogen Reaktion des komplexierten Benzocyclobutendions **61** bildet sich nicht der Achtring sondern ausschließlich der durch eine anschließende Aldolreaktion entstandene Bicyclus **74**.



Wird **73** mit 1-Cyclopentenyllithium unter den oben beschriebenen Bedingungen umgesetzt, bilden sich drei verschiedene tetracyclische Polyquinane mit einer Gesamtausbeute von 70 %.^[47a,c,d] Hauptprodukte sind die beiden Diastereomere **75** (40 %) und **76** (26 %). Außerdem entsteht noch in 4 % Ausbeute das Isomer **77**.

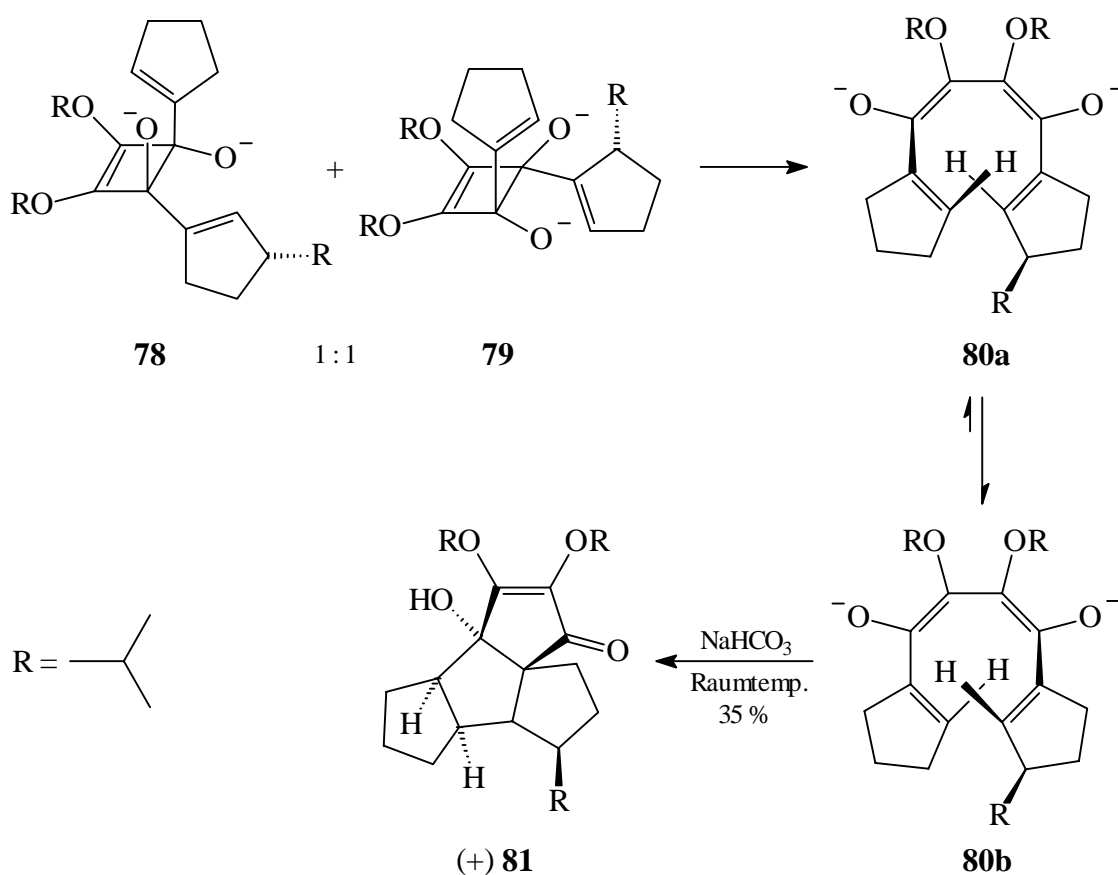


Diese drei Produkte können nicht alle durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung entstanden sein. Es muß also mehrere Mechanismen geben, die zu der Produktverteilung führen. Zur Aufklärung wurden die intermediär entstehenden Dienolate mit Trimethylsilylchlorid abgefangen. Aus deren Konfiguration und Konstitution konnte auf die möglichen Reaktionswege geschlossen werden.^[47a,c]

Der Tetracyclus **76** ist das Produkt einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung mit nachfolgender Aldolreaktion. Im ersten Schritt bildet sich das *syn*-1,2-Additionsprodukt, das zum Dienolat umlagert. Die Umlagerung verläuft über einen bootförmigen sechs-

gliedrigen Übergangszustand. Rechnungen haben ergeben, daß dieser Verlauf energetisch deutlich günstiger ist als der über einen sesselförmigen Übergangszustand.^[47a] Nach Protonierung erfolgt dann die Aldolreaktion zu **76**.

Das Hauptprodukt **75** entsteht dagegen durch die bevorzugte *trans*-Addition der beiden Vinylanionen. An die Addition schließen sich dann eine konrotatorische Ringöffnung und eine konrotatorische Elektrocyclisierungen an. Der Mechanismus wurde durch die Umsetzung des Quadratsäureesters **73** mit einem chiralen Vinylanion aufgeklärt.^[48]



Im ersten Schritt wird enantiomerenreines (*S*)-3-Isopropylcyclopentenyllithium einmal an den Diisopropylquadratsäureester (**73**) addiert. Die beiden entstehenden Diastereomere werden *in situ* mit drei Äquivalenten Cyclopentenyllithium umgesetzt. Es bilden sich die beiden *trans*-Produkte **78** und **79**. In einer ersten elektrocyclischen Reaktion reagiert der Vierring durch eine konrotatorische 4π -Ringöffnung zu dem Tetraen **80**. Das Tetraen mit helicaler Struktur kann sowohl eine *R*- als auch eine *S*-Helix ausbilden, die beide im Gleichgewicht zueinander stehen. Diese helicale Struktur erleichtert bei 1,3,5,7-Octatetraenen die nachfolgende konrotatorische Elektrocyclisierung.^[49] Da aber beim

R-Konformer **80b** der Substituent des chiralen Cyclopentadienylrings nach außen steht und nicht in die Spirale hinein, kann **80b** leichter die anschließende konrotatorische 8π -Elektrocyclisierung durchführen, und das Gleichgewicht wird zu Gunsten des *R*-Konformers verschoben. Es entsteht nur ein einziges Cyclooctatrien, das als Bistrimethylsilylether abgefangen werden kann. Erfolgt die Aufarbeitung mit wässriger gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, erhält man ausschließlich das Tetraquinan **81** in enantiomerenreiner Form.

Das *trans*-1,4-Additionsprodukt reagiert analog zum *trans*-1,2-Additionsprodukt durch zwei konrotatorische Elektrocyclisierungen mit anschließender Aldolreaktion zum Tetraquinan **77**.

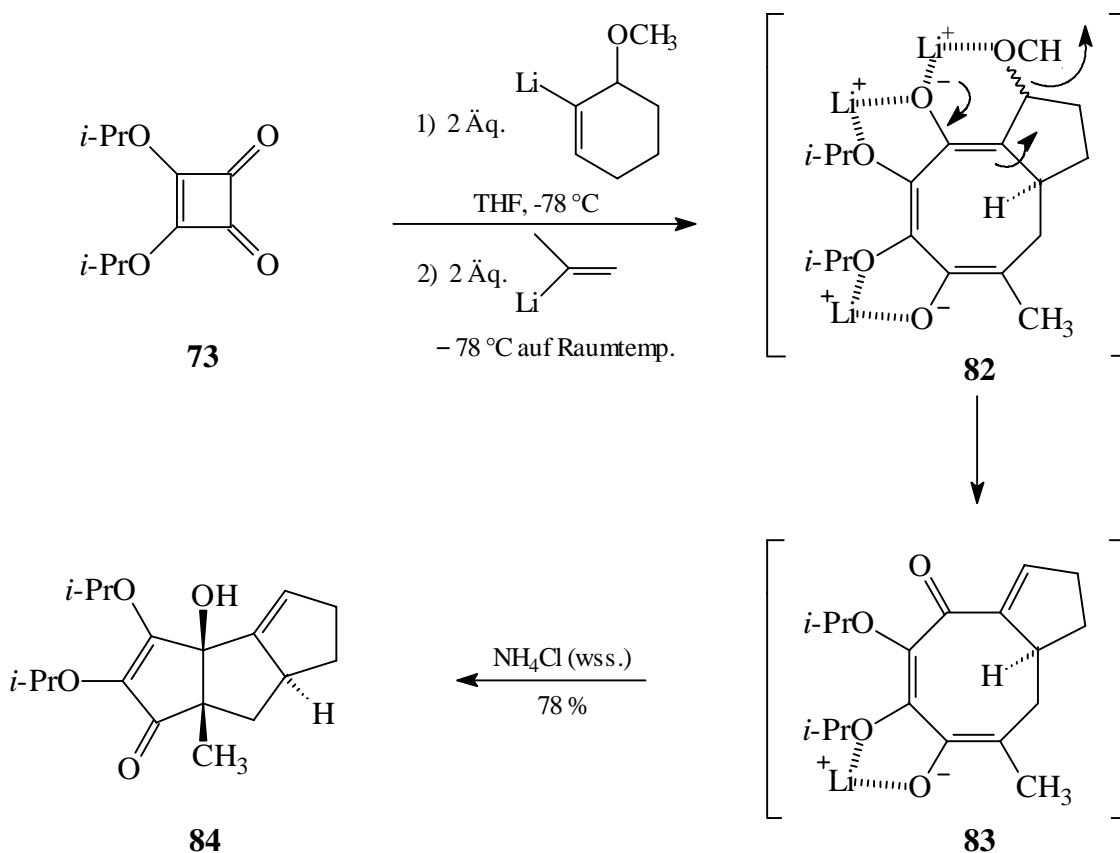
Inzwischen wurde eine große Anzahl unterschiedlicher Vinylolithiumverbindungen mit dem Quadratsäureester (**73**) umgesetzt. Besonderes Interesse erweckt die Umsetzung mit zwei verschiedenen Vinylolithiumderivaten in einer gemischten dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung.^[47-49,50-54] Als Problem stellt sich dabei die Lenkung der abschließenden Aldolreaktion heraus, da die Anzahl der Produkte so gering wie möglich gehalten werden sollte. Zur Lösung dieses Problems gibt es mehrere Strategien.

Haben die beiden addierten Vinylanionen einen stark unterschiedlichen räumlichen Anspruch, erfolgt die erste Protonierung regioselektiv von der sterisch weniger gehinderten Seite, und es bildet sich nur ein Aldolreaktionsprodukt. Gute Derivate sind dafür Vinylolithium, 2-Propenyllithium und lithiierte terminale Alkine.^[47c,51]

Eine andere Möglichkeit, die abschließende Aldolreaktion zu lenken, ist die Einführung einer Fluchtgruppe, die während der Reaktionskaskade abgespalten wird.^[52] Dadurch wird regioselektiv aus einem Enolat eine Ketofunktion generiert. Das andere Enolat kann nun in einer intramolekularen Aldolreaktion diese Carbonylgruppe angreifen und das Aldol bilden. Die Lenkung der abschließenden Aldolreaktion ist damit nicht mehr auf die regioselektive Protonierung angewiesen, sondern wird durch die gezielte Einführung einer Fluchtgruppe in eine der addierenden Vinylolithiumverbindungen erreicht.

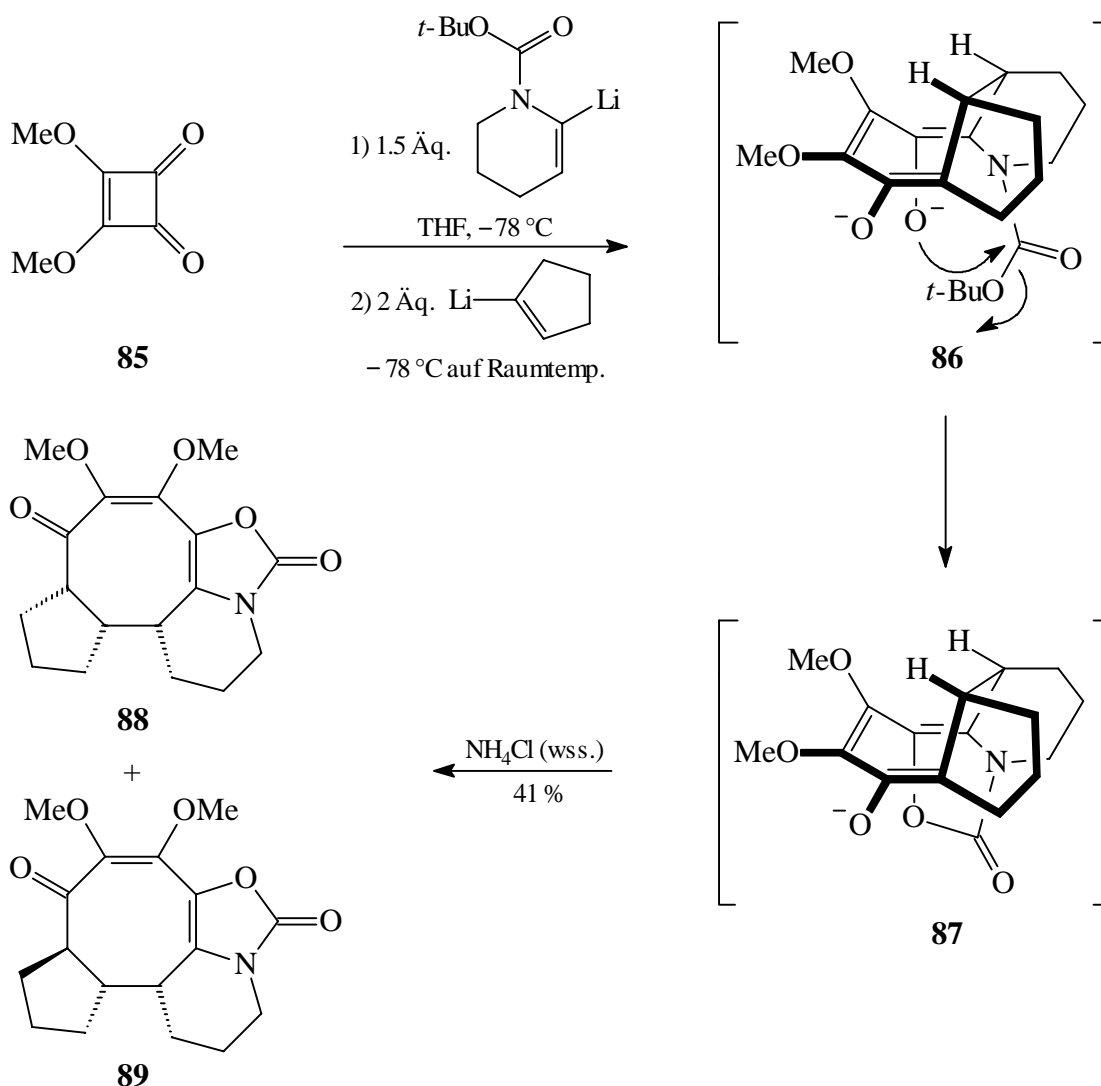
Der Diisopropylquadratsäureester (**73**) wird nacheinander mit 3-Methoxycyclohexenyllithium und 2-Propenyllithium zum 1,2-Diadditionsprodukt umgesetzt. Durch eine konrotatorische 4π -Ringöffnung mit anschließender konrotatorischer 8π -Elektrocyclisierung entsteht das Dienolat **82**. Eine β -Eliminierung der Methoxygruppe am Cyclohexylring führt regioselektiv zum mehrfach ungesättigten Ketoenolat **83**. Das

zweite Enolat greift nun intramolekular die Carbonylgruppe an. Nach wäßriger Hydrolyse erhält man ausschließlich das Triquinan **84** in 78 % Ausbeute.^[52a+d]



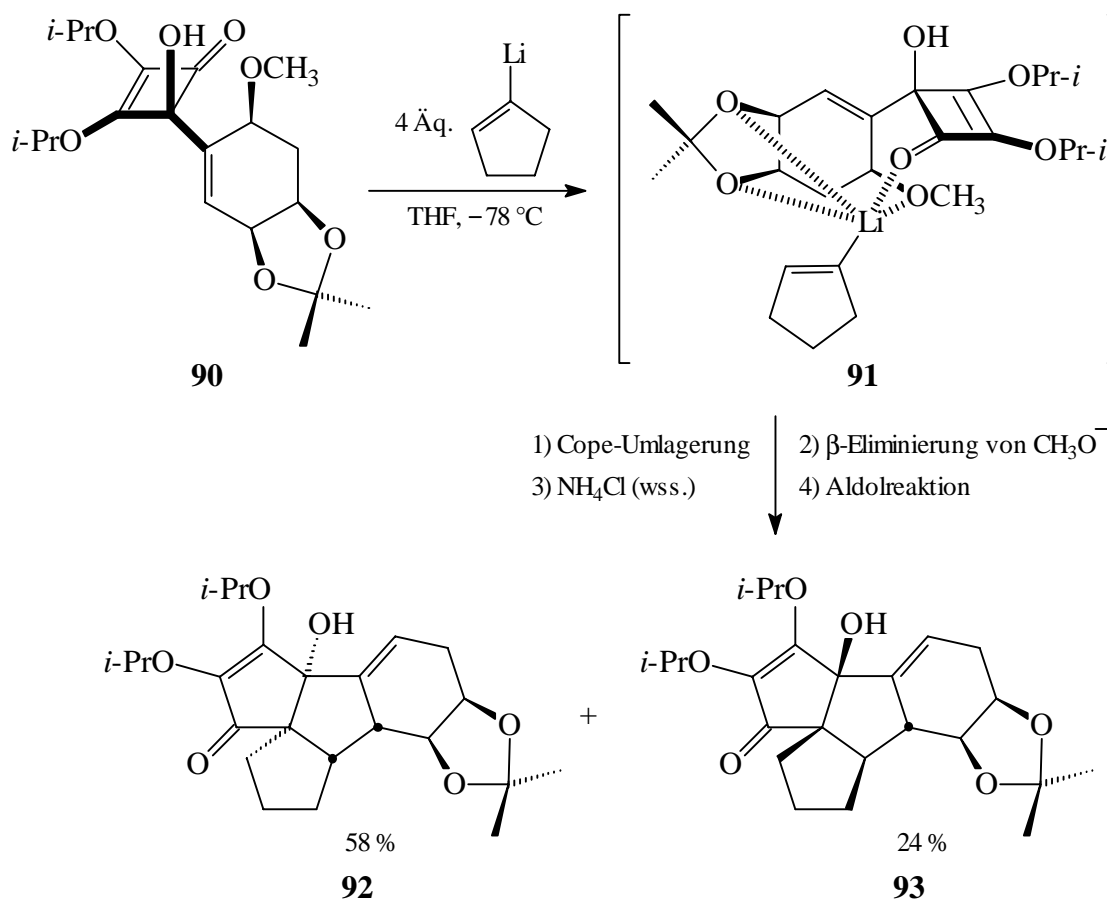
Ist eines der eingesetzten Vinylianionen ein lithiiertes Urethan, kann die abschließende Aldolreaktion verhindert werden, so daß als Endprodukt erstmals ein aus einem Quadratsäureester hervorgegangener Achtring isoliert werden kann.^[53] Dies gelingt, indem das eine Enolat durch eine Cyclisierung zum Urethan intramolekular abgefangen wird.

Nach der *syn*-Addition des lithiierten, *tert*-butoxycarbonyl-geschützten (BOC) ungesättigten Piperidins und Cyclopentenyllithium an den Dimethylquadratsäureester (**85**) bildet sich durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung das Dienolat **86**. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur kommt es zur Bildung des cyclischen Urethans **87** durch den Angriff des vicinalen Oxid-Anions auf die Carbonylgruppe der BOC-Schutzgruppe, so daß dieses Enolat als Urethan geschützt und keine Aldolreaktion mehr möglich ist. Nach wäßriger Aufarbeitung erhält man die beiden Diastereomere **88** und **89**.



Im Gegensatz zum komplexierten Benzocyclobutendion **61** entsteht der Großteil der Produkte bei der Umsetzung des Quadratsäureesters **73** mit Alkenyl-Lithium-Verbindungen *nicht* durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung, sondern durch eine konrotatorische Ringöffnung mit anschließender konrotatorischer Elektrocyclisierung. Kürzlich berichteten Paquette et al., daß es ihnen gelungen ist, den Anteil des *syn*-1,2-Additionsprodukts der beiden Vinylanionen zu erhöhen.^[54] Chelatisierende Substituenten am zuerst addierten Vinylolithiumderivat ermöglichen die bevorzugte *syn*-Addition. Die Umsetzung des Diisopropylquadratsäureesters (**73**) mit einem enantiomerenreinen lithiierten Tetrahydrobenzodioxol-Derivat ergibt das Monoadditionsprodukt als Diastereomergemisch. Nach der Trennung der beiden Diastereomere wird nur das Diastereomer **90** mit Cyclopentenyllithium umgesetzt. Durch die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome der Methoxygruppe und des Acetonids wird das Lithium-Ion des Cyclopentenyllithiums chelatisiert (**91**), so daß der zweite nucleophile Angriff bevorzugt

von der gleichen Seite wie der des ersten Angriffs erfolgt. Das *syn*-Produkt **91** reagiert in einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung zum Dienolat. Es folgt eine β -Eliminierung der Methoxygruppe, an die sich eine intramolekulare Aldolreaktion anschließt. Nach wäßriger Aufarbeitung erhält man als Hauptprodukt den Tetracyclus **92**. Da die *trans*-Addition der beiden Vinylanionen nicht unterdrückt sondern nur verringert werden kann, entsteht als Nebenprodukt auch das Tetraquinan **93**.

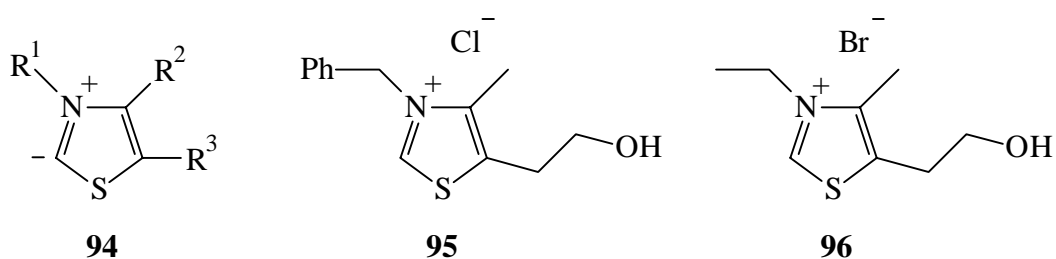


Wie die veröffentlichten Arbeiten zeigen, sind bisher nur sehr spezielle 1,2-Diketone auf ihre Möglichkeit untersucht worden, eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung einzugehen. Mit Ausnahme der Arbeiten von Saito, Moriwake et al. sind alle erfolgreich umgesetzten Edukte planare, cyclische Systeme, die meist durch Aromaten substituiert sind. Im folgenden wird untersucht, ob nur diese speziellen Beispiele zu einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung fähig sind oder ob 1,2-Diketone grundsätzlich in der Lage sind, durch die zweifache Addition von Vinylolithiumverbindungen eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung einzugehen.

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

2.1 Benzoinkondensation mit anschließender Oxidation

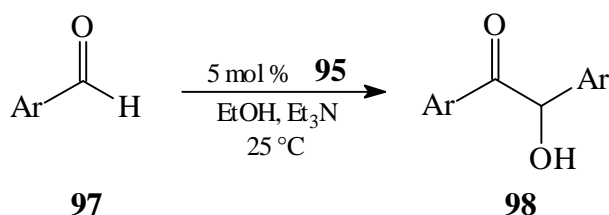
Arylsubstituierte 1,2-Ethandione wurden in einer zweistufigen Synthese dargestellt. Im ersten Schritt werden zwei Benzaldehydderivate, katalysiert durch Cyanid-Ionen, zum α -Hydroxyketon (Benzoin) gekuppelt. Nach seinem Produkt wird diese Reaktion Benzoinkondensation genannt.^[55] Schon 1903 schlug Lapworth den bis heute allgemein akzeptierten Mechanismus über eine Umpolung einer Carbonylgruppe vor.^[56] Ein Nachteil dieser Methode besteht in der Verwendung des sehr giftigen Cyanid-Ions. 1943 zeigten jedoch Ugai et al., daß Thiazoliumsals in Gegenwart einer Base ebenfalls in der Lage sind, die Benzoinkondensation zu katalysieren.^[57] Durch die Deprotonierung eines Thiazoliumsals entsteht das Zwitterion **94**, das wie ein Cyanid-Ion reagiert und so die Benzoinkondensation katalysiert.



Durch die Studien von Stetter et al. wurden die Thiazoliumsals im präparativen Maßstab als Katalysatoren für die Benzoinkondensation zugänglich gemacht.^[58] Die Thiazoliumsals können im Gegensatz zum Cyanid-Ion auch aliphatische Aldehyde zu den entsprechenden α -Hydroxyketonen (Acyloinen) kuppeln. Die kommerziell erhältlichen Thiazoliumsals **95** und **96** haben sich als hoch wirksame Katalysatoren für die Kupplung von Aldehyden zu α -Hydroxyketonen erwiesen. Während sich **95** für die Kupplung aliphatischer Aldehyde bewährt hat, werden aromatische Aldehyde meist mit Katalysator **96** umgesetzt.

In dieser Arbeit wurde unter leicht abgeänderten Reaktionsbedingungen im Vergleich zu Stetter et al. bei den Darstellungen der aufgeführten Benzoinderivate (Tab. 1) kein

Unterschied in der Wirksamkeit der beiden Katalysatoren **95** und **96** festgestellt, so daß das leichter handhabbare Thiazoliumsalz **95** für die Umsetzungen verwendet wurde.



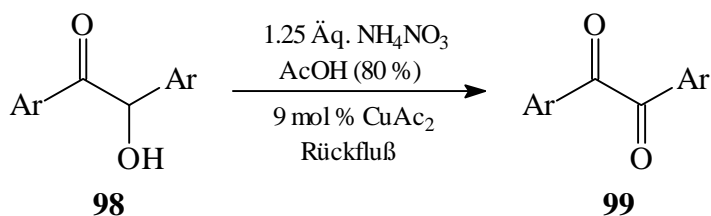
Ar		Ausbeute (%) 98	Literaturdaten (%) (Kat.)
<i>p</i> -Methylphenyl	a	72	90 ^[59] (CN ⁻)
<i>p</i> -Isopropylphenyl	b	87	35 ^[60] (CN ⁻)
<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylphenyl	c	61	52 ^[61] (CN ⁻), 40 ^[62] (94)
<i>p</i> -Chlorphenyl	d	75	88 ^[63] (CN ⁻)
<i>p</i> -Trifluormethylphenyl	e	97	
<i>p</i> -Difluormethoxyphenyl	f	75	
<i>p</i> -Trifluormethoxyphenyl	g	50 ^[a]	
2-Naphthyl	h	95	78 ^[64] (CN ⁻)
2-Furyl	i	83	38 ^[65] (CN ⁻), 96 ^[66] (94)
2-Thienyl	j	71 ^[b]	32 ^[67] (CN ⁻), 20 ^[68] (94)

Tabelle 1: Dargestellte Benzolderivate durch Benzoinkondensation mit Katalysator **95** und Vergleich mit Literaturdaten; a: als Nebenprodukt entsteht das Benzilderivat in 13 % Ausbeute; b: als Nebenprodukt entsteht das 1,2-Ethandionderivat in 14 % Ausbeute.^[68]

Die Ergebnisse zeigen, daß durch die veränderten Reaktionsbedingungen in den meisten Fällen eine deutliche Verbesserung der Ausbeute im Vergleich zu den bisher veröffentlichten erreicht wurde. Das gilt sowohl für Umsetzungen mit Cyanid als auch mit Thiazoliumsalzen vom Typ **94**. Die fluorierten α -Hydroxyketone **98f** und **98g** wurden erstmals synthetisiert und charakterisiert.

Bei den Umsetzungen der Aldehyde **97g** und **97j** werden auch die entsprechenden Benzolderivate **99g** und **99j** in 13 % bzw. 14 % Ausbeute gebildet. Der Mechanismus dieser Reaktion ist bisher nicht geklärt. Allerdings gibt es in der Literatur einige Beispiele, in denen ausschließlich das entsprechende Benzilderivat entsteht.^[68,69]

Im zweiten Teil der Synthese werden die Benzoinderivate **98** durch Ammoniumnitrat mit einer katalytischen Menge Kupfer-(II)-acetat in 80 %iger Essigsäure in guten bis sehr guten Ausbeuten (Tab. 2) zu den 1,2-Ethandionen **99** oxidiert.^[70] Die fluorierten Benzilderivate **99f** und **99g** wurden erstmals dargestellt und vollständig charakterisiert.



Ar		Ausbeute (%)
<i>p</i> -Methylphenyl	a	89
<i>p</i> -Isopropylphenyl	b	79
<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylphenyl	c	94
<i>p</i> -Chlorphenyl	d	88
<i>p</i> -Trifluormethylphenyl	e	87
<i>p</i> -Difluormethoxyphenyl	f	94
<i>p</i> -Trifluormethoxyphenyl	g	87
β -Naphthyl	h	81
2-Furyl	i	91
2-Thienyl	j	91

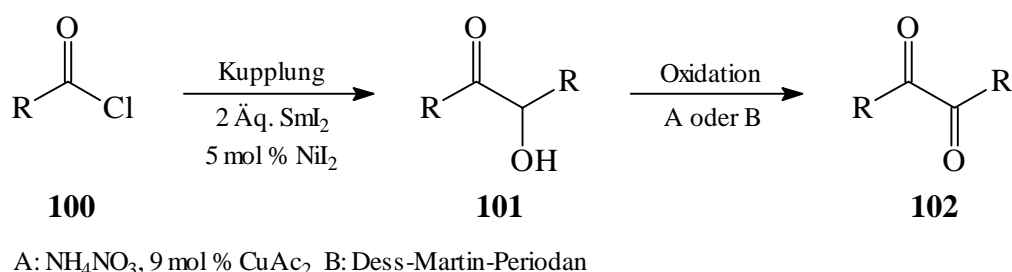
Tabelle 2: Durch Oxidation der entsprechenden α -Hydroxyketone dargestellte 1,2-Ethandione.

2.2 Kupplung mit Samariumdiodid und anschließende Oxidation

Kurzkettige aliphatische 1,2-Diketone sind durch die Kupplung von Aldehyden mit Thiazoliumsalzen nur schlecht darstellbar. Aus diesem Grund erfolgte die Herstellung durch die Kupplung von Carbonsäurechloriden mit Samariumdiodid.^[71] Die Synthese des Samariumdiodids aus elementarem Samarium und 1,2-Diodethan erfolgte erstmals 1977 durch Kagan et al.^[72] Seitdem haben die Anwendungsmöglichkeiten dieses Reagenzes als

Donor für Ein-Elektron-Übertragungsprozesse (single electron transfer, SET) stetig zugenommen.^[73]

Während man bei der Kupplung aromatischer Carbonsäurechloride direkt die entsprechenden 1,2-Diketone erhält,^[71b] ergibt die Kupplung aliphatischer Säurechloride unter gleichen Bedingungen die entsprechenden α -Hydroxyketone. Der Vorteil der Synthese von 1,2-Diketonen durch die Kupplung von Carbonsäurechloriden mit Samariumdiodid ist die große Anzahl kommerziell erhältlicher Carbonsäuren und der dadurch gegebenen Produktvielfalt. Zur Synthese der in dieser Arbeit verwendeten α -Hydroxyketone (Tab. 3) wurde die Variante mit Nickeldiodid als Katalysator gewählt, da so die Ausbeuten erhöht und die Nebenprodukte zurückgedrängt werden.^[71d]



R		Ausb. Kupplung	Lit.-Ausb. (%)	Ausb. (%) Oxidation (Meth.)
Cyclohexyl	a	74 101a	94 ^[73d]	50 102a (A)
<i>tert</i> -Butyl	b	50 101b	46 ^[73a]	27 102b (B)
Adamantyl	c	75 101c	55 ^[73c]	85 102c (B)

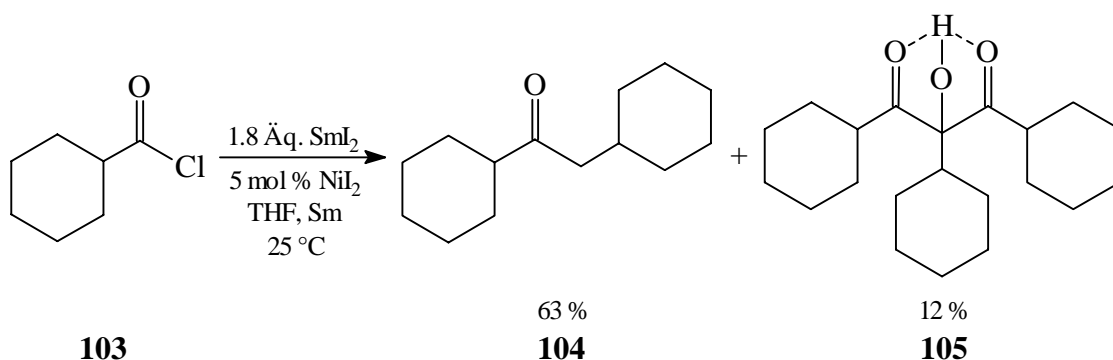
Tabelle 3: Synthese aliphatischer 1,2-Diketone durch Kupplung mit Samariumdiodid und Oxidation.

Die α -Hydroxyketone **101** wurden dann zu den 1,2-Diketonen **102** oxidiert. Während 1,2-Dicyclohexyl-2-hydroxyethanon mit der gleichen Methode wie die Benzoinderivate **98** oxidiert werden kann, reagieren die α -Hydroxyketone mit tertiären Resten nicht zu den 1,2-Diketonen. Die Oxidation gelang jedoch mit Dess-Martin-Periodan^[74].

Bei den Arbeiten mit Samariumdiodid ist zu beachten, daß mit metallfreien Lösungen gearbeitet wird, um die gewünschten Kupplungsprodukte zu erhalten.^[72,75] Werden dagegen Samariumdiodid-Lösungen verwendet, die nicht von den metallischen

Samariumresten aus der Herstellung abgetrennt worden sind, kommt es nach der gewünschten Kupplung zu Folgereaktionen.

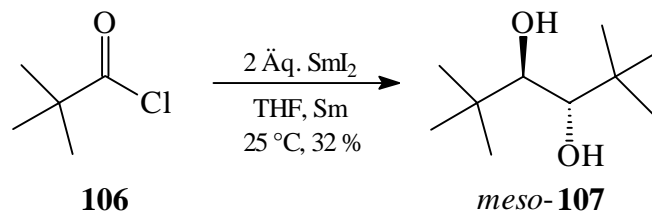
Wird Cyclohexancarbonsäurechlorid (**103**) mit 1.8 Äquivalenten einer über Samariumresten stehenden Samariumdiiodid-Lösung in THF versetzt, bildet sich nicht das erwartete α -Hydroxyketon. Statt dessen werden das durch weitere Reduktion entstandene 1,2-Dicyclohexylethanon (**104**) und das Trimerisierungsprodukt **105** in 63 bzw. 12 % Ausbeute erhalten. Für die reduktive Kupplung von Cyclohexancarbonsäurechlorid (**103**) zum 1,2-Dicyclohexylethanon (**104**) werden vier Äquivalente Samariumdiiodid benötigt, wenn die Umsetzung mit metallfreier Samariumdiiodid-Lösung erfolgt.^[76] Anscheinend ist das Samarium in der metallhaltigen Lösung in der Lage, das bei der Reaktion entstehende Samariumtrihalogenid sofort wieder zum Samariumdiiodid zu reduzieren.



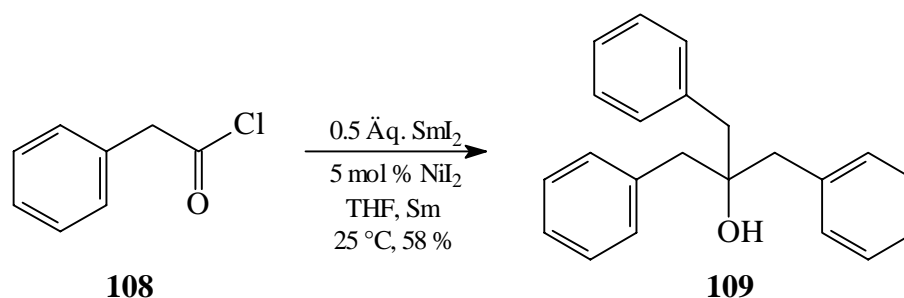
Die Trimerisierung eines Carbonsäurechlorids mit Samariumdiiodid wurde bisher nicht beschrieben. Das erstmals dargestellte 1,2,3-Tricyclohexyl-2-hydroxy-1,3-propandion (**105**) konnte anhand seiner spektroskopischen Daten eindeutig identifiziert werden. Das Massenspektrum und die Daten der Elementaranalyse belegen die erfolgte Trimerisierung. Die Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen wird durch die Verschiebung der Carbonylbande zu einer kleineren Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1688 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum belegt.

Wird die metallhaltige Samariumdiiodid-Lösung zur Umsetzung von tertiären Carbonsäurechloriden benutzt, bilden sich keine Trimerisierungsprodukte. Es erfolgt auch keine Reduktion zum Monoketon, sondern zum 1,2-Diol. Pivaloylchlorid (**106**) reagiert mit der samariumhaltigen Samariumdiiodid-Lösung in 32 % Ausbeute zum

meso-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-hexandiol (**107**), das durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen in der Literatur identifiziert wurde.^[77] Es ist anzunehmen, daß die Trimerisierung aus sterischen Gründen unterbleibt.



Erfolgt die Umsetzung des Phenylacetylchlorids (**108**) mit 0.5 Äq. Samariumdiodid und 5 mol % Nickeldiodid in der metallhaltigen Lösung, erhält man ausschließlich das Trimerisierungsprodukt **109**, das durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen in der Literatur identifiziert wurde.^[78] Beim Vergleich mit dem Trimerisierungsprodukt **105** fällt auf, daß **109** keine Ketogruppen besitzt. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, daß das Acylradikal des Phenylacetylchlorids (**108**) leicht eine Decarbonylierung eingeht.^[71b,79] Es entsteht ein stabiles Benzylradikal, das dann wie die Acylradikale zum Trimerisierungsprodukt weiterreagieren kann.

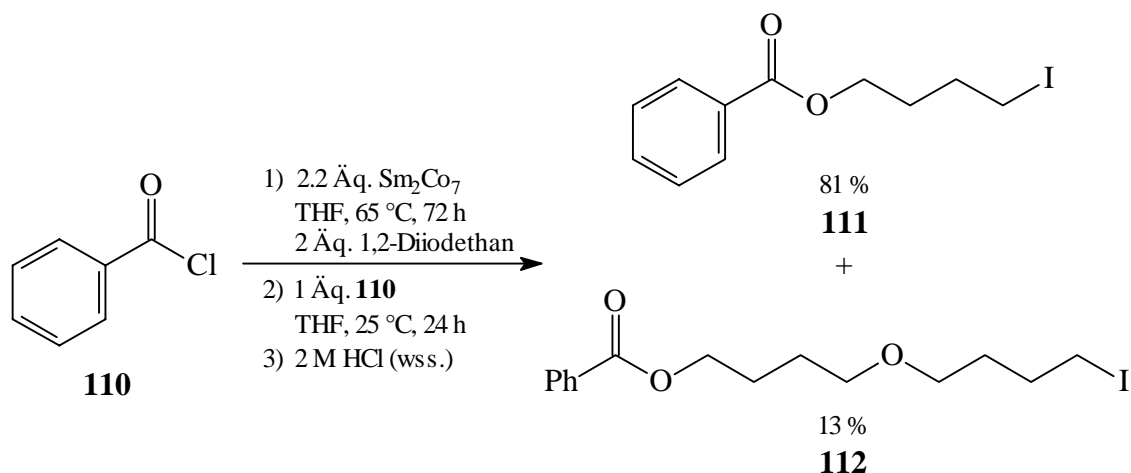


Die Verwendung von Samariumdiodid-Lösungen, die noch elementares Samarium enthalten, ermöglicht den Zugang zu neuen Trimerisierungsprodukten. Zusätzlich können auch Monoketone hergestellt werden, für deren Darstellung sonst vier Äquivalente Samariumdiodid benötigt wurden. Bei der Verwendung von metallhaltigen Samariumdiodid-Lösungen werden dagegen weniger als zwei Äquivalente benötigt. Über die Stöchiometrie kann eine Lenkung zwischen Reduktions- und Trimerisierungsprodukt erfolgen.

Der Nachteil der Verwendung von Samariumdiiodid im präparativem Maßstab ist der hohe Preis des verwendeten Samariumpulvers. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen über die mögliche Verwendung von Samarium-Cobalt-Legierungen als Samariumquelle durchgeführt. Zur Verwendung für Permanentmagnete werden Samarium-Cobalt-Legierungen in großen Mengen industriell hergestellt, so daß der Preis für eine solche Legierung ungefähr ein Fünftel des Preises für reines Samariumpulver beträgt.^[80]

Für die Untersuchungen wurden Sm_2Co_7 als Legierung und Benzoylchlorid (**110**) als Carbonsäurechlorid gewählt, weil die erwarteten Produkte Benzil (**99k**, Ar = Phenyl) und Benzoin (**98k**, Ar = Phenyl) als Vergleichsverbindungen vorlagen. Von der Sm_2Co_7 -Legierung ist bekannt, daß aus ihr das Samarium mit 1,2-Diiodethan herausgelöst werden kann, während das Cobalt nicht angegriffen wird.^[81]

Zur Darstellung der Samariumdiiodid-Lösung wurden anfangs die gleichen Bedingungen wie bei der Standardprozedur (ohne Samariumreste) verwendet.^[72,75] Es stellte sich schnell heraus, daß drastischere Reaktionsbedingungen zum Herauslösen des Samariums erforderlich sind. Wird die Samarium-Cobalt-Legierung 72 h lang mit 1,2-Diiodethan in THF unter Rückfluß erhitzt, bildet sich eine blaugrüne Lösung. Die abgeheberte Lösung wird bei 25 °C mit Benzoylchlorid (**110**) versetzt und 24 h lang gerührt, bevor mit 2 M wäßriger Salzsäure hydrolysiert wird.



Die Produkte dieser Reaktion sind nicht wie erwartet Benzil (**99k**) oder Benzoin (**98k**), sondern die Benzoesäureester **111** und **112**. Sie sind die Produkte einer Tetrahydrofuran-Ringöffnung mit Benzoylchlorid (**110**), die durch starke Lewisäuren unterstützt wird.

Analoge Reaktionen sind sowohl mit Samariumtriiodid^[82] als auch mit Natriumiodid bekannt.^[83]

Während **111** durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten mit denen in der Literatur identifiziert werden konnte,^[82] ist **112** bisher nicht dargestellt worden. **112** konnte anhand seiner Spektren eindeutig identifiziert werden. Im Massenspektrum fehlt allerdings der Molekülpeak. Daß das Iod dennoch im Molekül vorhanden ist, belegt die Elementaranalyse. Auffallend ist zudem die charakteristische Verschiebung der Methylengruppe im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 6.6$, die signifikant für iodsubstituierte Methylengruppen ist.

Die Änderung der Reaktionsbedingungen für die Umsetzung der Samarium-Cobalt-Legierung führte zu keinem anderen Ergebnis. Wird die Reaktionsmischung nach erfolgter Zugabe des Benzoylchlorids (**110**) bereits nach 30 min. mit 2 M wäßriger Salzsäure versetzt, entsteht nur der 4-Iodbutylbenzoesäureester (**111**) in 49 % Ausbeute. Eine erneute Umsetzung der nach dem Abhebern zurückbleibenden Metallreste mit 1,2-Diiodethan und nachfolgender Zugabe von Benzoylchlorid (**110**) führt ebenfalls nur zur Bildung der Benzoesäureester **111** und **112**, was durch dünnschichtchromatographische Kontrolle nachgewiesen wurde.

Die Verwendung eines 2.5-fachen Überschusses an 1,2-Diiodethan ergibt eine dunkelbraune Lösung, die jedoch laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle Benzoylchlorid (**110**) auch nur zu den Benzoesäureestern **111** und **112** umsetzt.

Wird statt des Benzoylchlorids (**110**) Pivaloylchlorid (**100b**) verwendet, bildet sich der **111** entsprechende Pivalinsäure-4-iodbutylester in 49 % Ausbeute.^[84] Es kann deswegen ausgeschlossen werden, daß die Esterbildung unter Ringöffnung des THF nur auf Benzoylchlorid (**110**) beschränkt ist.

Da die Ringöffnung mit Samariumdiiodid bisher nicht beobachtet wurde und die Lösungen nicht dunkelblau sondern grün waren, ist es wahrscheinlich, daß zumindest teilweise Samariumtriiodid entstanden ist, das sich in Ethern mit gelber Farbe löst. Um die Kupplung der Carbonsäurechloride zu erreichen, müssen jedoch reine Samariumdiiodid-Lösungen vorliegen. Unter den bisher untersuchten Bedingungen ist

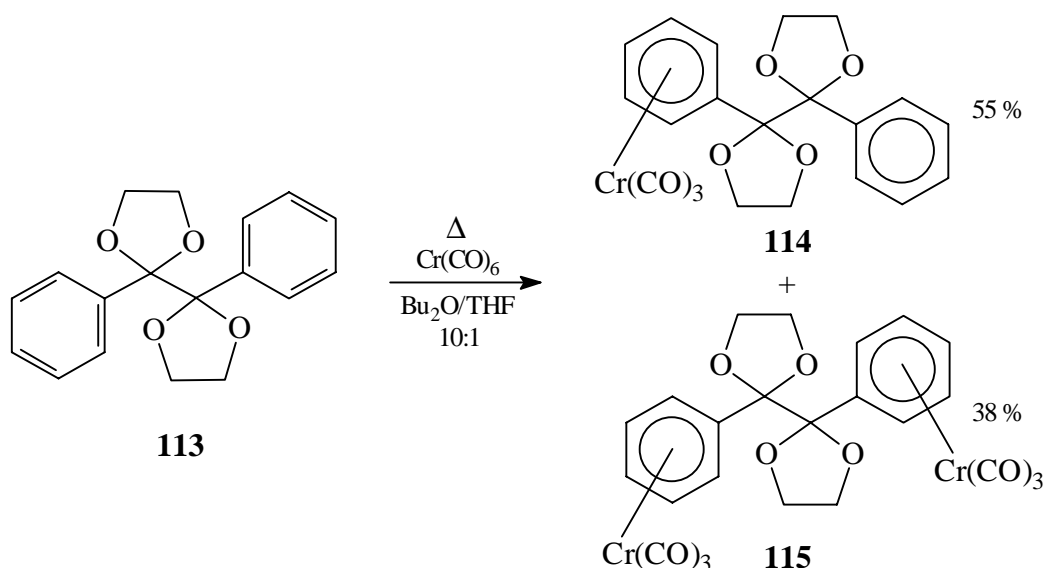
deshalb die Verwendung der Sm₂Co₇-Legierung als Samariumquelle für die Herstellung von Samariumdiiodid nicht geeignet. Anscheinend wird das Redoxpotential des Samariums in der Legierung, das noch nicht bestimmt worden ist,^[85] durch das Cobalt so stark verändert, daß andere Redox-Prozesse vorteilhafter werden und kein Samariumdiiodid entsteht.

2.3 Darstellung metallkomplexierter 1,2-Diketone

2.3.1 Tricarbonylchrom(0)-Verbindungen

Da die Addition von Vinylanionen an die Carbonylgruppen des 1,2-Di-(*para*-nitrophenyl)ethandions durch die Addition der Vinylanionen an die Nitrogruppen verhindert wird, wurde aufgrund der vergleichbaren elektronischen Eigenschaften von Nitrobenzolderivaten und Tricarbonylchrom(0)-Komplexen des Benzols^[86] die Darstellung von Tricarbonylchrom(0)-Komplexen des Benzils (**99k**) versucht. Die direkte Komplexierung des Benzils (**99k**) wird jedoch durch den starken Elektronenzug der Ketongruppen verhindert, so daß die Reaktion von Benzil (**99k**) mit Hexacarbonylchrom(0) in einem Dibutylether/THF-Gemisch (10:1) unter Rückfluß nur zur Zersetzung der Edukte führt.

Analog zu der von Wey gefundenen Darstellung des η^6 -[Benzocyclobutendion]tricarbonylchrom(0) (**61**), die durch die Komplexierung des zweifach acetalgeschützten Benzocyclobutendions und nachfolgender Entschützung gelang,^[87] wurde die Komplexierung des 1,2-Bis(ethylendioxy)-1,2-diphenylethans (**113**) versucht. Die Umsetzung von 1,2-Bis(ethylendioxy)-1,2-diphenylethan (**113**) mit Hexacarbonylchrom(0) in einem Dibutylether/THF-Gemisch (10:1) unter Rückfluß ergab nach 20 h ein Gemisch (55:38) aus einfach und zweifach komplexiertem 1,2-Bis(ethylendioxy)-1,2-diphenylethan (**113**) in 93 % Gesamtausbeute.

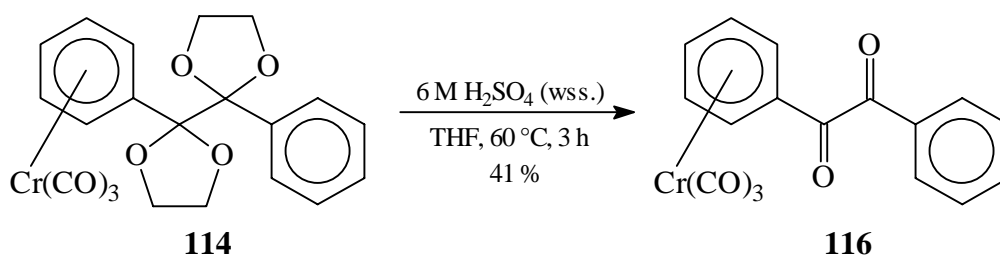


Die beiden erstmals dargestellten Tricarbonylchrom(0)-Komplexe **114** und **115** liegen als gelbe Feststoffe vor und sind als solche luftstabil. Ihre eindeutige Identifizierung gelang anhand ihrer spektroskopischen Daten. Allerdings war es bisher aufgrund der in allen gängigen Lösungsmitteln sehr schlechten Löslichkeit des Komplexes **115** nicht möglich, ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufzunehmen. Durch Variation der Anzahl der eingesetzten Äquivalente an Hexacarbonylchrom(0) ist eine nahezu selektive Darstellung der beiden Chromkomplexe möglich (Tab. 4).

Cr(CO)_6	114 (%)	115 (%)
3.0 Äq.	8	82
2.2 Äq.	55	38
1.1 Äq.	86	3

Tabelle 4: Komplexierung von **113** mit Hexacarbonylchrom(0).

Im folgenden erwies sich die Hydrolyse der beiden Acetale als sehr schwierig. Durch vollständige Entschützung des einfachen Tricarbonylchrom(0)-Komplexes **114** mit 6 M wäßriger Schwefelsäure in THF (1:1) bei 60 °C gelang erstmals in 41 % Ausbeute die Darstellung von Tricarbonyl[η^6 -1,2-diphenylethandion]chrom(0) (**116**). **116** liegt als ein tiefroter Feststoff vor, der anhand seiner spektroskopischen Daten identifiziert wurde. Wenig später wurde die gleiche Substanz als eines der Produkte der Umsetzung des Benzocyclobutendionkomplexes **61** mit Phenyllithium beschrieben.^[45]



Die Acetalspaltung am $\eta^6:\eta^6$ -[1,2-Bis(ethylenedioxy)-1,2-diphenylethan]bis{tricarbonylchrom(0)} (**115**) gelang dagegen bisher nicht. Die Verwendung starker wäßriger Säuren wie halbkonzentrierter Schwefelsäure oder konzentrierter Salzsäure führt auch beim Erwärmen unter Rückfluß zu keiner Umsetzung. Ein Grund könnte die mangelnde Löslichkeit des Komplexes **115** sein, die jedoch auch durch die Zugabe von THF nicht verbessert werden konnte. Ebenso wenig führte die Einleitung von gasförmigem HCl in eine Lösung in THF mit 10 % Wasser zu einer Entschützung des Komplexes.

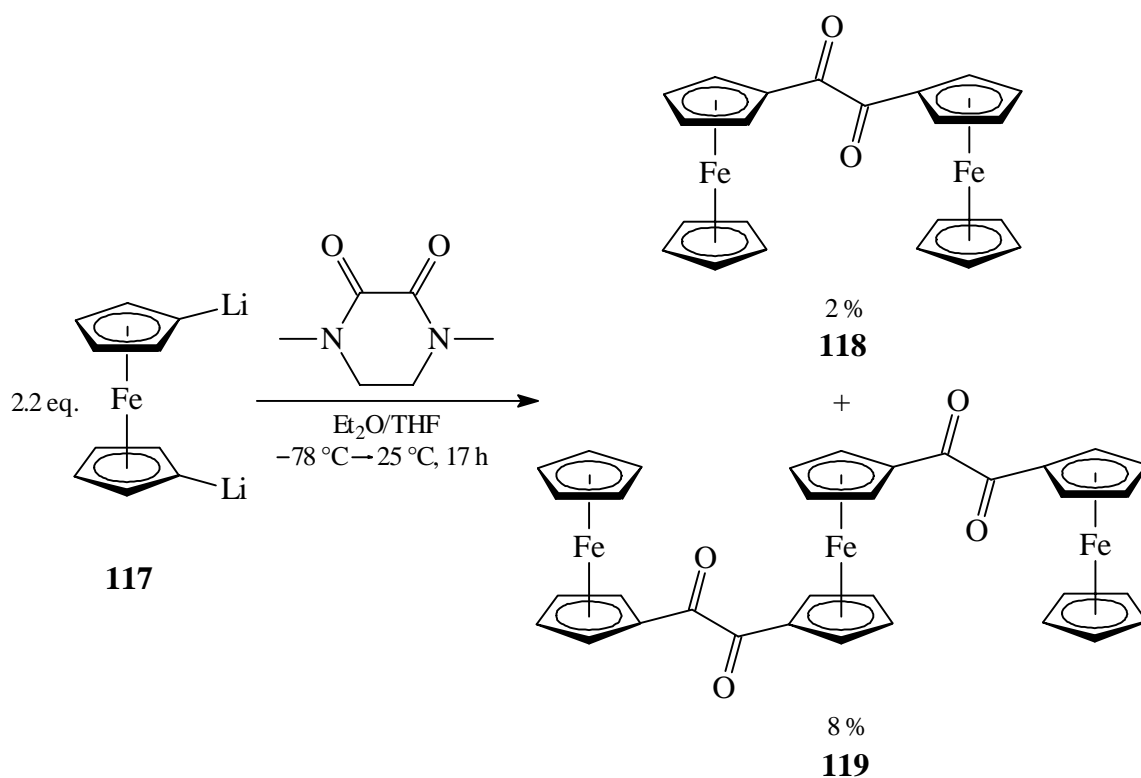
Um eine bessere Löslichkeit von **115** zu erreichen, wurden weitere Versuche mit Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure durchgeführt. Es kam jedoch nur zur oxidativen Zersetzung des Komplexes **115**.

Da die vollständige Entschützung des Tricarbonyl[η^6 -2,2-dimethoxy-1-indanon]chrom(0) mit Triphenylmethyltetrafluoroborat gelungen war,^[88] wurde auch der Komplex **115** mit Triphenylmethyltetrafluoroborat in Dichlormethan umgesetzt. Eine Acetalspaltung tritt jedoch auch nicht beim Erwärmen auf 40 °C ein. Allerdings ist die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nur geringfügig besser als in Gemischen mit Wasser, so daß der Hauptgrund für das Ausbleiben der Reaktionen die Heterogenität der Reaktionsmischungen sein dürfte. Die Löslichkeit konnte auch durch die Verwendung von Ultraschall nicht verbessert werden.

Da **115** nicht entschützt werden konnte, muß der zweifache Tricarbonylchrom(0)-Komplex des Benzils (**99k**) auf anderem Wege hergestellt werden. Möglich wären die Herstellung eines besser löslichen Diacetal-Komplexes oder die Umsetzung des lithiierten η^6 -[Benzol]tricarbonylchrom(0) mit 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (DMPD) direkt zum $\eta^6:\eta^6$ -[1,2-Diphenylethandion]bis[tricarbonylchrom(0)] nach Mueller-Westerhoff.^[89]

2.3.2 Ferrocenderivate

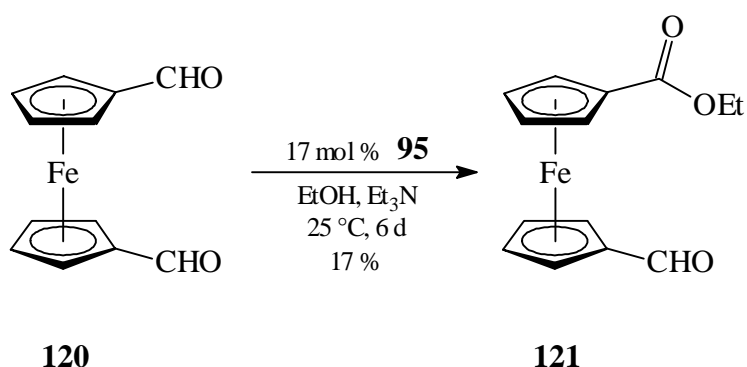
Um die Möglichkeit einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung an Ferrocenderivaten zu untersuchen, wurde die Darstellung des [2.2]Ferrocenophan-1,2,13,14-tetraons versucht. In einem ersten Versuch sollte der Ring durch die Reaktion zweier 1,1'-Dilithioferrocen-Moleküle (**117**) mit zwei Molekülen 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (DMPD) geschlossen werden. Die Zugabe von 1,1'-Dilithioferrocen (**117**) zu DMPD in Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zu keiner Reaktion. Erst durch Erwärmen auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ setzt die Reaktion ein. Nach der Hydrolyse erhält man ein schwarzes Gemisch, das die Di- und Trimerisierungsprodukte **118** und **119** in einer Gesamtausbeute von 10 % enthält, die durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen in der Literatur identifiziert wurden.^[90] Der Rest besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch verschiedener Amide, die nicht isoliert wurden.



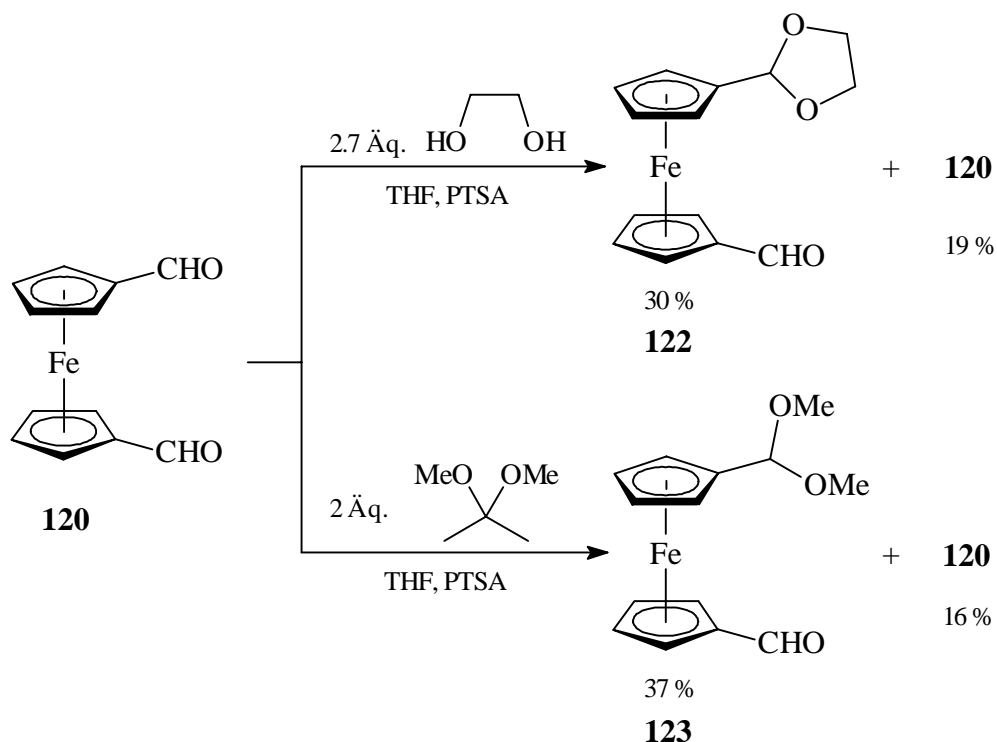
Aufgrund der geringen Ausbeute wurde ein anderer Syntheseweg gewählt, bei dem der Ringschluß durch doppelte Kupplung zweier 1,1'-Ferrocendialdehyd-Moleküle (**120**) mit den Thiazoliumsalzen **95** oder **96** erfolgen sollte. Durch diese Methode gelang Behrendt

die einfache Kupplung formylierter Cyclopentadienyleisenkomplexen zu den entsprechenden 1,2-Diketonen.^[69b]

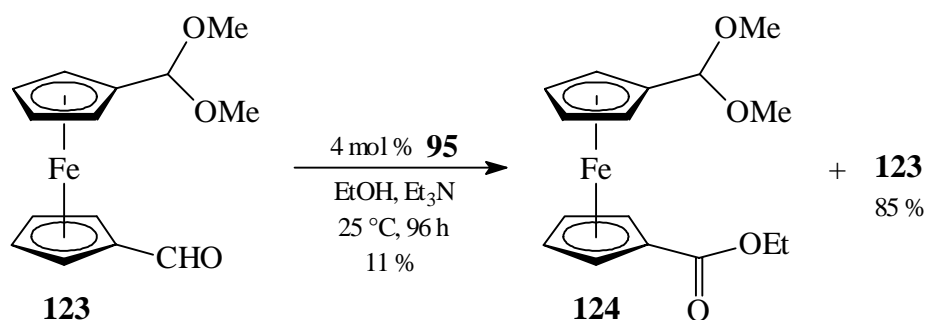
Der 1,1'-Ferrocendialdehyd (**120**) geht jedoch mit dem Thiazoliumsalz **95** als Katalysator keine Kupplung ein, sondern reagiert gar nicht ab bzw. zersetzt sich. Wird die Reaktionsmischung sechs Tage lang bei 25 °C gerührt, entsteht in 17 % Ausbeute der Monoethylester **121**. Der Großteil des 1,1'-Ferrocendialdehyds (**120**) reagiert dagegen nicht bzw. zersetzt sich. Der bisher unbekannte Ethylester **121** ist ein dunkelrotes Öl und luftstabil. Die spektroskopischen Daten bestätigen die Identität der Verbindung.



Das Reaktionsverhalten des 1,1'-Ferrocendialdehyd (**120**) entspricht dem des *meta*- bzw. *para*-Nitrobenzaldehyds mit Thiazoliumsalzen des 5-(2-Hydroxyethyl)-4-methyl-thiazols. Um auszuschließen, daß der Akzeptorsubstituent für das Ausbleiben der erwünschten Reaktion verantwortlich ist, wurde **120** zu den einfach geschützten Aldehyden **122** und **123** umgesetzt. Die selektive Schützung nur einer Aldehydfunktion gelang durch schrittweise Zugabe des Acetalisierungsreagenzes unter ständiger DC-Kontrolle. Die Reaktion wurde abgebrochen, sobald erste Spuren des zweifachen Acetals zu erkennen waren. Beide Acetale sind dunkelrote Öle und luftstabil. Die angefertigten Spektren entsprechen den jeweiligen Verbindungen.



Die Dimerisierung der Ferrocenderivate gelang jedoch auch mit den Acetalen **122** und **123** nicht. Als einziges neues Produkt konnte neben viel Edukt (85 %) nach viertägigem Rühren bei 25 °C der Ethylester **124** als rotes, luftstabiles Öl in 11 % Ausbeute isoliert werden.



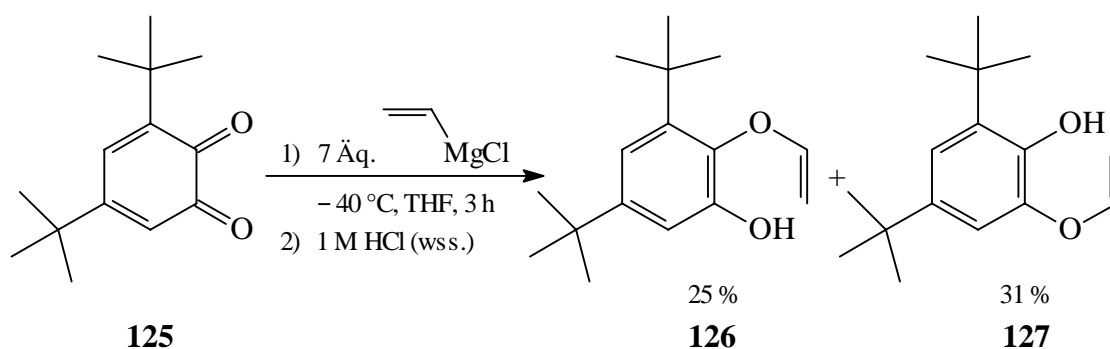
Die Dimerisierung des Dimethylacetals **123** gelang auch mit dem Thiazoliumsalz **96** unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen nicht. Um auszuschließen, daß aus sterischen Gründen keine Dimerisierung erfolgt, wurde Kaliumcyanid als Katalysator verwendet. Jedoch gelang auch mit dem kleinen, linearen Cyanid-Ion keine Kupplung des Aldehyds **123**. Ein Grund für die erfolglosen Umsetzungen konnte bisher nicht gefunden werden.

3. Umsetzungen von 1,2-Diketonen mit Vinyl-Grignard-Verbindungen

3.1 Umsetzungen Cyclischer 1,2-Diketone

Da dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen in den bisher veröffentlichten Arbeiten meist an cyclischen 1,2-Diketonen erfolgreich verliefen, wurden für die ersten Umsetzungen auch hier cyclische 1,2-Diketone verwendet. Durch die Arbeiten von Conia et al. ist bekannt, daß die cyclischen 1,2-Diketone vom 1,2-Cyclopentandion bis zum 1,2-Cycloheptandion als 2-Hydroxy-2-alkenone vorliegen und es deswegen nur zur Monoaddition von Grignard-Verbindungen kommt.^[91] Um eine doppelte Addition der Vinylanionen zu erreichen, wurden daher nicht enolisierbare *ortho*-Chinone für die Umsetzungen verwendet.

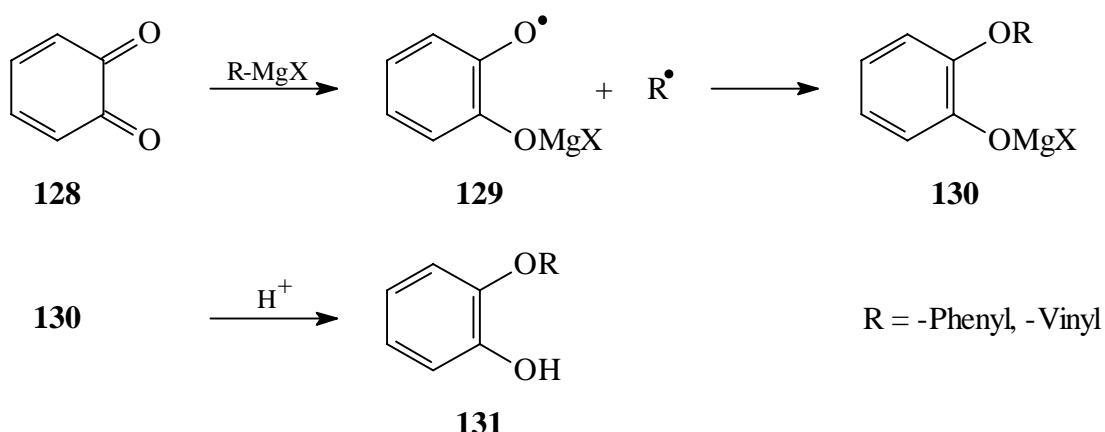
Wird 3,5-Di-*tert*-butyl-3,5-cyclohexadien-1,2-dion (**125**) mit fünf Äquivalenten Vinylmagnesiumchlorid bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt, entstehen jedoch nur zwei Monoadditionsprodukte und keine Diadditions- oder Umlagerungsprodukte. Die beiden Produkte der Umsetzung von **125** mit Vinylmagnesiumchlorid sind die regioisomeren Vinyloxyphenole **126** und **127**.



Die Aufklärung der Konstitutionen der beiden Monoadditionsverbindungen gelang anhand der NMR-Spektren. Signifikant für Vinyloxyether sind die ungewöhnlich niedrigen chemischen Verschiebungen ($\delta < 5.0$) der Protonen der terminalen Vinylgruppe im ^1H -NMR-Spektrum und die chemische Verschiebung des terminalen Kohlenstoffatoms der Vinylgruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum, dessen Signal für **126** und **127** bei $\delta = 95.1$ bzw. $\delta = 92.0$ liegt. Aus den übrigen spektroskopischen Daten ergeben sich dann die

Konstitutionen der beiden Verbindungen. 4,6-Di-*tert*-butyl-2-vinyloxyphenol (**127**) ist bereits bekannt, wurde aber bisher nicht vollständig charakterisiert.^[92]

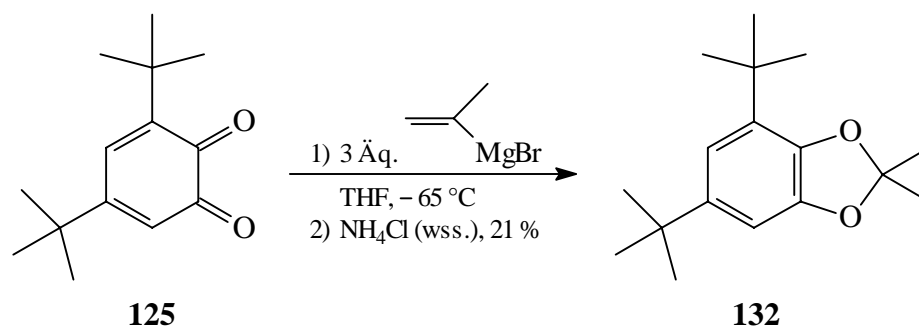
Die Vinyloxyphenole entstehen durch einen kombinierten Reduktions-/Additionsmechanismus. Die Bildung von Vinyloxyverbindungen durch Reaktion eines *ortho*-Chinons mit einer Grignard-Verbindung wurde sowohl mit Phenyl- als auch mit Vinyl-Grignard-Reagenzien beobachtet.^[93] Im ersten Schritt wird das *ortho*-Chinon **128** durch ein Phenyl- oder Vinyl-Grignard-Reagens zum Semichinon **129** reduziert. Darauf folgt die Rekombination zweier Radikale unter Bildung einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung. Nach Protonierung werden die Vinyl- bzw. Phenyloxyphenole **131** freigesetzt. Die Bildung des Semichinons wurde durch ESR-Messungen nachgewiesen.^[93a] Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Ausbildung eines aromatischen Systems.



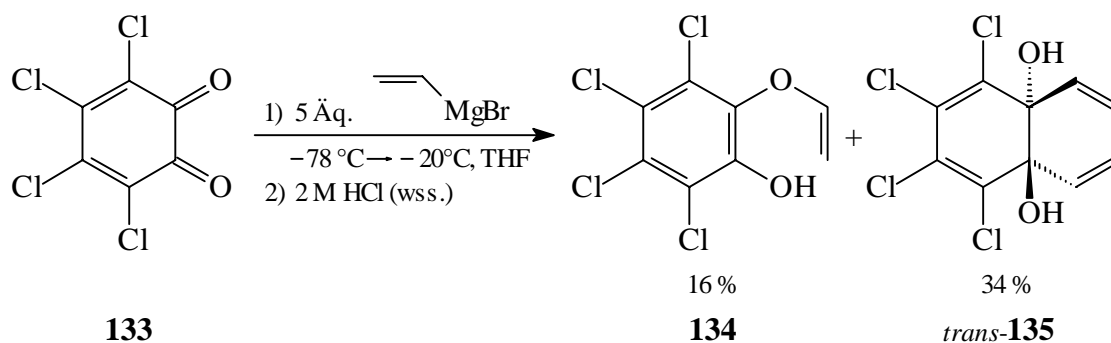
Schema 1: Mechanismus der Reduktion von *ortho*-Chinonen durch Grignardverbindungen über ein Semichinon zu Vinyloxy- oder Phenyloxyphenolen.^[93a]

Um zu untersuchen, ob der Angriff des Semichinons am terminalen Ende der Vinylgruppe oder an der Kohlenstoff-Magnesium-Bindung erfolgt, wurde **125** mit drei Äquivalenten 2-Propenylmagnesiumbromid bei $-65\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Es entsteht jedoch kein Vinyloxyphenol sondern das bisher unbekannte Acetonid **132** in 21 % Ausbeute. Andere Produkte konnten nicht isoliert werden. Es ist wahrscheinlich, daß erst die entsprechende Vinyloxyverbindung gebildet wird, die dann während der sauren Aufarbeitung durch eine elektrophile Addition zum Acetonid **132** cyclisiert.^[94] Eine ähnliche Cyclisierung wurde von Harvey et al. bei der Umsetzung von Phenanthrenchinon mit Vinylmagnesiumbromid beobachtet.^[95] Die Bildung des Acetonids

132 ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß der Angriff des Semichinons ausschließlich am C-2 des Propens erfolgt.

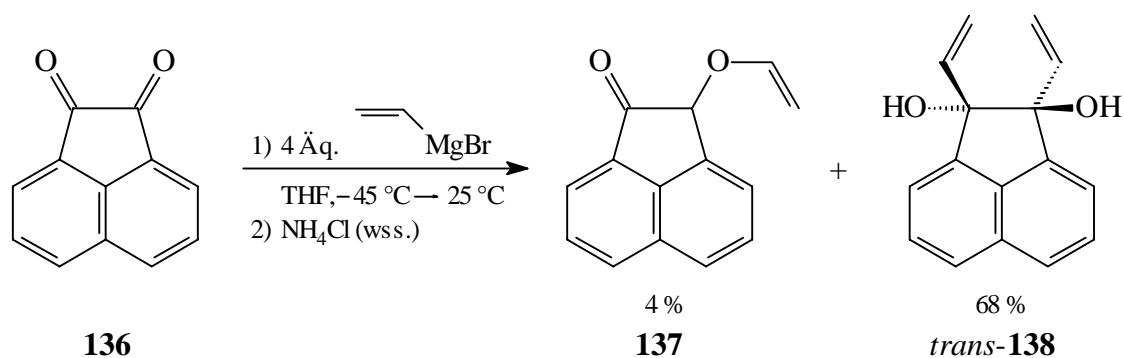


Bei der Reaktion des Tetrachlor-*ortho*-benzoquinons (**133**) mit 5 Äq. Vinylmagnesiumbromid bei -78°C entsteht in 34 % Ausbeute das 1,2-Divinyl-1,2-diol **135**. Als Nebenprodukt bildet sich in 16 % Ausbeute das Vinyloxyphenol **134**.



Die Konstitutionen von **134** und **135** wurden anhand der spektroskopischen Daten bestimmt. Die relative Konfiguration der Vinyl- bzw. Hydroxygruppen in **135** konnte durch Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonen der Vinylgruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit den Verschiebungen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren anderer cyclischer *trans*-1,2-Divinyl-1,2-diol-Verbindungen geklärt werden (s. Kap. 4.4).

Die Umsetzung von 1,2-Acenaphthochinon (**136**) mit 4 Äq. Vinylmagnesiumbromid bei -45°C ergibt die Vinyloxyverbindung **137** und das 1,2-Dihydro-1,2-divinyl-1,2-acenaphthylendiol (**138**) in 4 % bzw. 68 % Ausbeute. Die Konstitutionen der beiden Verbindungen konnten durch ihre spektroskopischen Daten bestimmt werden.

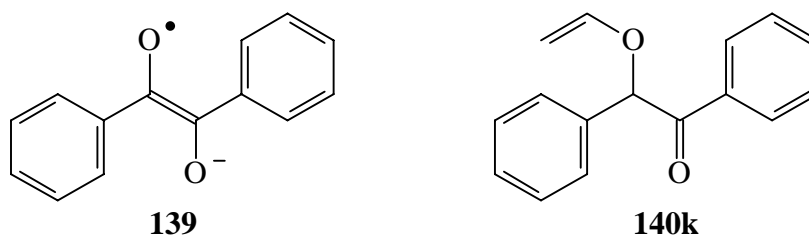


Die relative Konfiguration der Vinyl- und der Hydroxygruppen in **138** konnte anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums im Vergleich mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren anderer cyclischer *trans*-1,2-Divinyl-1,2-diol-Verbindungen (s. 4.4) bestimmt werden. Es entsteht ausschließlich das *trans*-Diastereomer ($^1\text{H-NMR}$: *de* > 95 %).

3.2 Umsetzungen von Benzil und seinen Derivaten

Cyclische 1,2-Divinyl-1,2-diole wurden von Conia et al. schon vor 30 Jahren auf ihre Fähigkeit untersucht, eine thermische Oxy-Cope-Umlagerung einzugehen.^[91,98] Die Darstellung der 1,2-Divinyl-1,2-diole gelang durch die Reaktion der entsprechenden 1,2-Diketone mit Vinylmagnesiumchlorid. Dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen wurden dabei nicht beobachtet. Offenkettige 1,2-Diketone wurden dagegen bisher kaum umgesetzt. Conia et al. berichten nur über die Umsetzung von 2,3-Butandion mit Vinylmagnesiumchlorid zum 1,2-Divinyldiol und dessen Umsetzung bei 200 °C zum 2,7-Octandion.^[91] Über die Umsetzungen von Benzil (**99k**) mit Vinyl-Grignard-Verbindungen gibt es dagegen keine Berichte, obwohl Benzil (**99k**) am Anfang dieses Jahrhunderts Gegenstand vieler Untersuchungen war.

Bei der Umsetzung von Benzil (**99k**) mit fünf Äquivalenten Vinylmagnesiumbromid bei -40 °C in THF erhält man nach saurer Hydrolyse drei farblose Feststoffe. Keine dieser drei Verbindungen ist das erwartete 3,4-Diphenyl-1,5-hexadien-3,4-diol. Hauptprodukt ist in 45 % Ausbeute ein Monoadditionsprodukt. Die Bestimmung der Konstitution dieser Verbindung gelang wiederum anhand der charakteristischen chemischen Verschiebungen für die Signale der Vinylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum. Analog zu den Umsetzungen der *ortho*-Chinone mit Vinylmagnesiumverbindungen entsteht ebenfalls eine Vinyloxyverbindung, das 1,2-Diphenyl-2-vinyloxyethanon (**140k**).



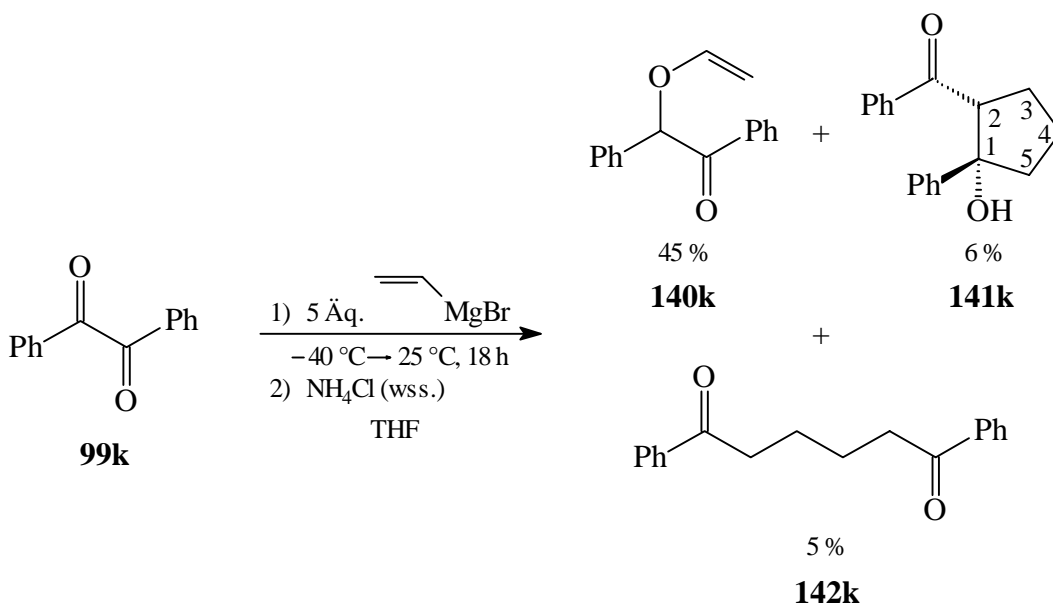
Bereits 1956 konnten Ihrig und Caldwell das Semichinon des Benzils (**139**) nachweisen,^[97] das schon vorher von verschiedenen Arbeitsgruppen postuliert worden war.^[98] Charakteristisch ist die tiefviolette Farbe des Semichinons **139**, die auch bei der Umsetzung des Benzils (**99k**) mit Vinylmagnesiumbromid deutlich erkennbar ist. Für die Bildung des Semichinons **139** sind die aromatischen Substituenten essentiell, da das Semichinon so durch die Delokalisation der Ladung stabilisiert werden kann. Bei aliphatischen 1,2-Diketonen wie dem 2,3-Butandion ist das nicht möglich, weshalb hier auch keine Vinyloxyverbindungen bei der Umsetzung mit Vinylmagnesiumverbindungen beobachtet werden.^[91]

Die anderen beiden Produkte der Umsetzungen sind durch zweifache Addition der Vinylianionen gebildet worden, an die sich jeweils eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung angeschlossen hat. 1,6-Diphenyl-1,6-hexandion (**142k**), das in 5 % Ausbeute erhalten wird, konnte durch Spektrenvergleich identifiziert werden.^[99] Es ist das Produkt einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung. Signifikant für die Verbindungsklasse der 1,6-Hexandione sind die beiden Signale für die aliphatischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum. Das Aussehen dieser beiden symmetrischen Multipletts ähnelt dem der Signale des Tetrahydrofurans.

Die dritte aus der Umsetzung von Benzil (**99k**) mit Vinylmagnesiumbromid resultierende Verbindung ist das in 6 % Ausbeute entstandene 2-Benzoyl-1-phenylcyclopentanol (**141k**), das anhand der spektroskopischen Daten identifiziert werden konnte. **141k** ist das Produkt einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung mit anschließender Aldoladdition und entsteht diastereomerenrein (NMR: *de* > 95 %). Das Cyclopentanol **141k** konnte durch Vergleich der Spektren mit denen anderer Cyclopentanole als *cis*-2-Benzoyl-1-phenylcyclopentanol (**141k**) identifiziert werden.

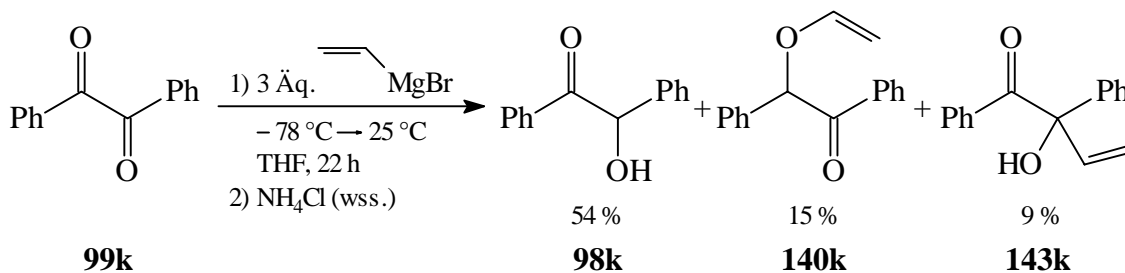
Cyclopentanole mit einem solchen Substitutionsmuster sind, mit einer Ausnahme,^[100] in der Literatur bisher nur als Teil polycyclischer Systeme bekannt.^[101] Charakteristisch für diese Verbindungsklasse ist das Signal des Methinprotons (2-H) im ¹H-NMR-Spektrum.

Es spaltet durch die Kopplung mit den *cis*- und *trans*-ständigen Protonen am benachbarten Kohlenstoffatom (C-3) des Cyclopentanolrings zu einem Doppeldublett ($^3J_{2,cis-3} = 8.0 - 9.0 \text{ Hz}$, $^3J_{2,trans-3} = 10.0 - 11.0 \text{ Hz}$) auf.

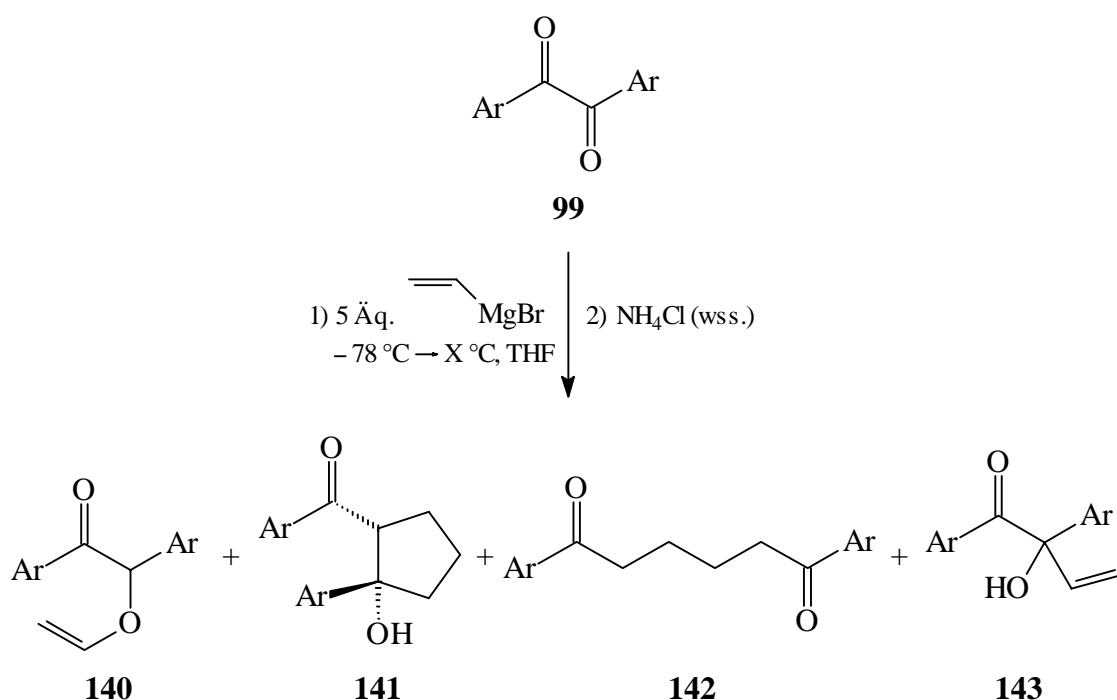


Durch diese Umsetzung konnte eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung an einem nicht an ein Metall komplexiertem 1,2-Diketon, dem Benzil (**99k**), mit einer Vinylmagnesiumverbindung durchgeführt werden. Die DC-Kontrolle zeigt, daß die Umlagerung bereits bei -40°C erfolgt. Es konnten sowohl das eigentliche Umlagerungsprodukt 1,6-Diphenyl-1,6-hexandion (**142k**) als auch das durch eine sich anschließende intramolekulare Aldoladdition entstandene 2-Benzoyl-1-phenylcyclopentanol (**141k**) isoliert werden.

Werden anstatt fünf nur drei Äquivalente Vinylmagnesiumbromid für die Umsetzung mit Benzil (**99k**) verwendet, entstehen sowohl das Monoadditionsprodukt **143k**^[102] als auch die Vinyloxyverbindung **140k** in 9 % bzw. 15 % Ausbeute. Hauptprodukt der Umsetzung ist jedoch Benzoin (**98k**) in 54 % Ausbeute. Offensichtlich ist bei einem zu geringen Überschuß an Vinylmagnesiumbromid die Grignard-Reduktion bevorzugt.^[103]



Aufgrund der Ergebnisse bei den Reaktionen mit Benzil (**99k**) wurden für die weiteren Umsetzungen anderer Benzilderivate jeweils fünf Äquivalente Vinylmagnesiumbromid eingesetzt. Durch die Variation der Substituenten am Benzil kann die Elektronendichte der Carbonylgruppen erhöht oder verringert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.



Ar		Reaktionsbedingungen		Ausbeuten (%)			
		X (°C)	Zeit (h)	140	141	142	143
<i>p</i> -Methoxyphenyl	m	25	17		20	14 ^[99b]	40
		-78	0.75				74
3,4-Dimethoxyphenyl	n	25	14		6	9	[a]
<i>p</i> -Dimethylaminophenyl	o	-8	23		11		25
		-78	0.75				60 ^[b]
2-(<i>N</i> -Methylbenzimidazolyl)	p	5	23		8 ^[c]	3	
2-Furyl	i	5	21	22	13	16 ^[104]	
<i>p</i> -Chlorphenyl	d	25	48	25		40 ^[105]	
<i>p</i> -Trifluormethylphenyl	e	8	20		19	7	

Tabelle 5: Umsetzungen einiger Benzilderivate mit Vinylmagnesiumbromid. [a] 7 % Spaltungsprodukt 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-propenol^[106], [b] 20 % Edukt **99o**, [c] 11 % *trans*-Isomer.

Ein Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Versuche mit den elektronischen Eigenschaften der Benzilderivate **99** zeigt, daß Benzil (**99k**) und elektronenarme Benzilderivate wie 1,2-Di-(*para*-chlorphenyl)ethandion (**99d**) das entsprechende Semichinon solange stabilisieren können, daß es als Vinyloxyverbindung abgefangen werden kann. Elektronenreiche Benzilderivate können dagegen das Semichinon nicht lange genug stabilisieren, und es bilden sich durch Monoaddition eines Vinylanions an eine der beiden Carbonylgruppen die entsprechenden α -Hydroxyketoverbindungen. Durch Hydrolyse bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach 45 min konnte nachgewiesen werden, daß die α -Hydroxyketone **143m** und **143o** die primären Produkte der Umsetzungen der elektronenreichen Benzilderivate **99m** und **99o** sind und diese nicht erst später durch eine Umlagerung der entsprechenden Vinyloxy-Verbindungen entstehen.

Beim Furil (**99i**) kommt es überraschenderweise zur Bildung der Vinyloxyverbindung **140i**, obwohl es sich um einen elektronenreichen Heteroaromaten handelt. Offensichtlich ist die Elektronen-Donor-Eigenschaft des Sauerstoffatoms nicht groß genug, um die Bildung von **140i** zu verhindern.

In keinem der mit den Benzilderivaten durchgeführten Versuche konnte das doppelte Additionsprodukt, eine 1,2-Divinyl-1,2-diolverbindung, beobachtet werden. Es wurden lediglich Monoadditionsprodukte und durch dianionische Oxy-Cope-Umlagerung entstandene Produkte isoliert. Mit Benzil (**99k**) und seinen Derivaten sind demnach dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen schon bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Vinylmagnesiumbromid möglich, wenn auch mit meist geringen Ausbeuten. Bisher war mit Vinylmagnesiumbromid jedoch nur am η^6 -[Benzocyclobutendion]tricarbonylchrom(0) (**61**) eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung gelungen.^[43]

Die beiden Produkte einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung, das Cyclopentanol **141** und das 1,6-Hexandion **142**, entstehen bei den meisten Umsetzungen nur in geringen bis mäßigen Ausbeuten. Eine Ausnahme ist die Reaktion des 1,2-Di-(*para*-chlorphenyl)ethandions (**99d**), bei der sich das 1,6-Hexandion **142d** in 40 % Ausbeute bildet. Durch die akzeptorsubstituierten Phenylringe wird nicht nur die Elektronendichte der Carbonylfunktionen verringert, so daß die Addition zweier Vinylanionen und eine anschließende dianionische Oxy-Cope-Umlagerung erleichtert werden, sondern die

Delokalisation des Radikals des Semichinons wird auch unterstützt, so daß dieses besser stabilisiert und als Vinyloxyverbindung **140d** abgefangen werden kann.

Mit dem 2-(*para*-Methoxybenzoyl)-1-(*para*-methoxyphenyl)cyclopentanol (**141m**) wurde ein NOE-Experiment durchgeführt, um die relative Konfiguration dieser Verbindung zu ermitteln. Der Nuclear-Overhauser-Effekt (NOE) zeigt sich in einer Intensitätsverstärkung von ¹H-NMR-Signalen räumlich benachbarter Protonen beim Einstrahlen auf die Resonanzfrequenz eines dieser Protonen.^[107] Entsprechend führt das Einstrahlen auf eine Resonanzfrequenz räumlich entfernter Protonen zu einer Intensitätsabnahme der ¹H-NMR-Signale.

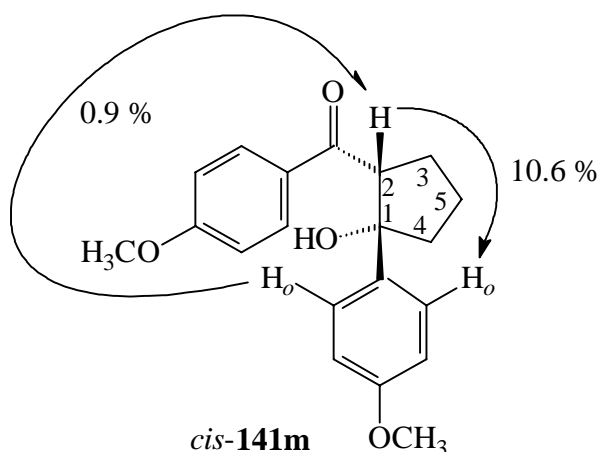
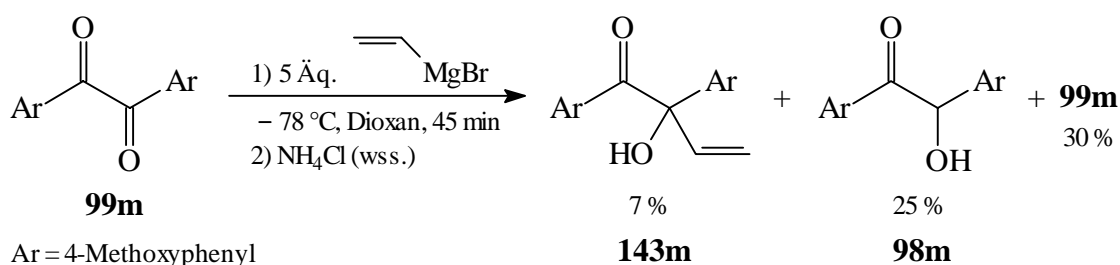


Abb. 1: Ergebnisse der NOE-Experimente an *cis*-**141m**.

Bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz von 2-H des Cyclopentanol **141m** ist ein deutlicher NOE von 10.9 % zu den *ortho*-ständigen Protonen des an C-1 gebundenen Phenylringes erkennbar. Auch das Gegenexperiment zeigt einen kleinen aber signifikanten NOE von 0.9 %. Dadurch kann die relative Konfiguration der Substituenten bestimmt werden. Da beide Substituenten mit der jeweils höchsten Priorität auf der gleichen Seite des Fünfringes stehen, ist das Aldolreaktionsprodukt das *cis*-2-(*para*-Methoxybenzoyl)-1-(*para*-methoxyphenyl)cyclopentanol (**141m**), welches diastereomerenrein (¹H-NMR: *de* > 95 %) erhalten wird (s. Kap. 4.1). Über Untersuchungen zum Gleichgewicht zwischen den Cyclopentanol **141** und den 1,6-Hexandionen **142** wird in Kapitel 6 berichtet.

Um die Ausbeuten der durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung entstandenen Produkte zu erhöhen und die Entstehung der Monoadditionsprodukte zurückzudrängen, wurde 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandion (**99m**) mit 3 Äq. Divinylmagnesium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Das Divinylmagnesium wurde aus Vinylmagnesiumbromid durch Abkondensieren des THF und anschließendem Versetzen mit Dioxan hergestellt, da das Schlenk-Gleichgewicht in Dioxan durch das Ausfällen des Magnesiumdihalogenids ganz auf der Seite der Magnesiumdiorganyle liegt.^[108]

Die Umsetzung führt jedoch nicht zu den Produkten einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung. Es entstehen lediglich das Monoadditionsprodukt **143m** und das Benzoinanalogon des 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandions **98m**.^[109]



Außerdem konnten 30 % des Edukts **99m** zurückgewonnen werden, obwohl 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandion (**99m**) mit 5 Äq. Vinylanionen umgesetzt wurde. Die Ausbeuten an **143m** und **98m** betragen dadurch 10 % bzw. 36 % bezogen auf umgesetztes Edukt. Divinylmagnesium ist anscheinend nicht in der Lage, dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen zu initiieren. Statt dessen wird bevorzugt eine Grignard-Reduktion eingegangen.

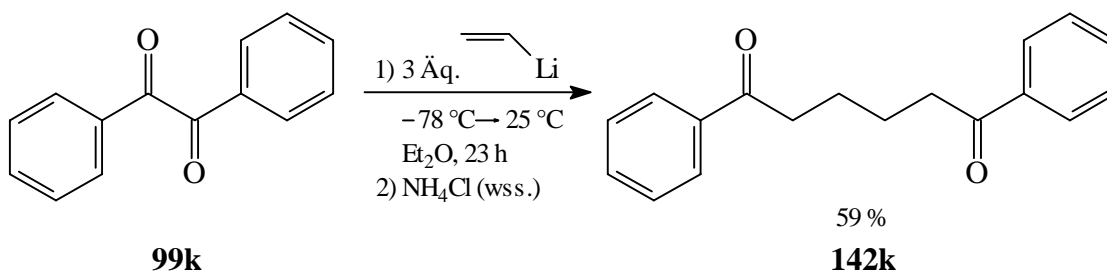
4. Umsetzungen von 1,2-Diketonen mit Vinyllithium

Da die Umsetzungen der 1,2-Diketone mit Vinylmagnesiumverbindungen nur teilweise zu dianionischen Oxy-Cope-Umlagerungen führten und die Ausbeuten meist nur gering waren, wurden die entsprechenden Reaktionen unter Verwendung von Vinyllithium untersucht. Ein Vorteil des Vinyllithiums ist die im Vergleich zu den Grignard-Verbindungen größere Nucleophilie. Dadurch sollte die Tendenz zur doppelten Addition der Vinylanionen deutlich erhöht werden. Außerdem reagieren Lithiumorganyle nach einem ionischen Mechanismus, so daß die Bildung von Vinyloxyverbindungen nicht zu erwarten ist.

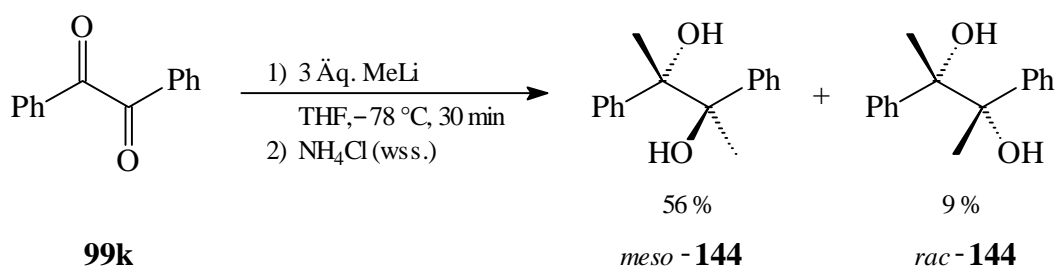
Ein Nachteil ist die geringe Haltbarkeit der Vinyllithium-Lösung (in Diethylether). Diese muß immer frisch hergestellt und innerhalb einer Woche aufgebraucht werden. Eine Lagerung über einen längeren Zeitraum bedingt eine Abnahme der Aktivität. Die Darstellung des Vinyllithiums erfolgte durch die Transmetallierung von Tetravinylzinn mit Phenyllithium.^[110] Diese Darstellungsmethode ist aufwendiger als die Darstellung durch Metall-Halogen austausch von Vinylbromid mit *tert*-Butyllithium bei $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Trapp-Mischung (THF/Diethylether/Pentan 4:1:1).^[111] Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Umsetzung von Vinylbromid mit *tert*-Butyllithium häufig nicht zum Vinyllithium sondern durch die Eliminierung von Bromwasserstoff zum Lithiumacetylid führt.^[95] Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde deshalb die Methode *via* Tetravinylzinn gewählt.

4.1 Umsetzungen von Benzil und seinen Derivaten

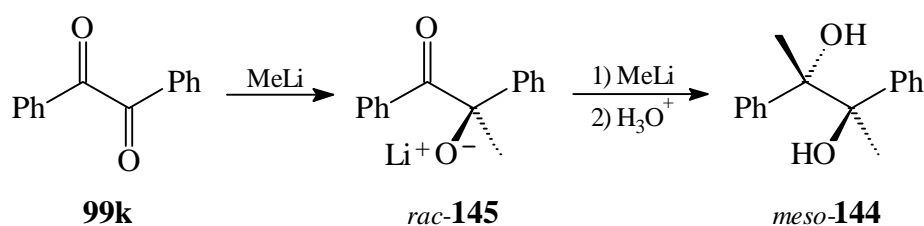
Wird Benzil (**99k**) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit drei Äquivalenten Vinyllithium umgesetzt, erhält man als einziges Produkt 1,6-Diphenyl-1,6-hexandion (**142k**) in 59 % Ausbeute. Die größere Nucleophilie des Vinyllithiums gegenüber Vinylmagnesiumbromid führt wie erwartet zu einer doppelten Addition der Vinylanionen. Das Diadditionsprodukt kann allerdings nicht isoliert werden, da es sofort eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung eingeht.



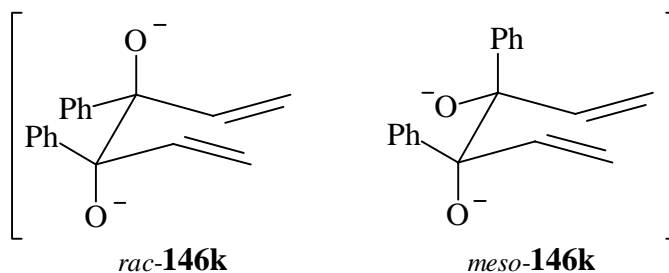
Da das nicht umgelagerte Diadditionsprodukt 3,4-Diphenyl-1,5-hexadien-3,4-diol nicht isoliert werden konnte, wurde Benzil **99k** mit 3 Äq. Methylolithium anstelle des Vinylolithiums umgesetzt, um mehr Informationen über die Addition von Lithiumorganyle an Benzil zu erhalten.



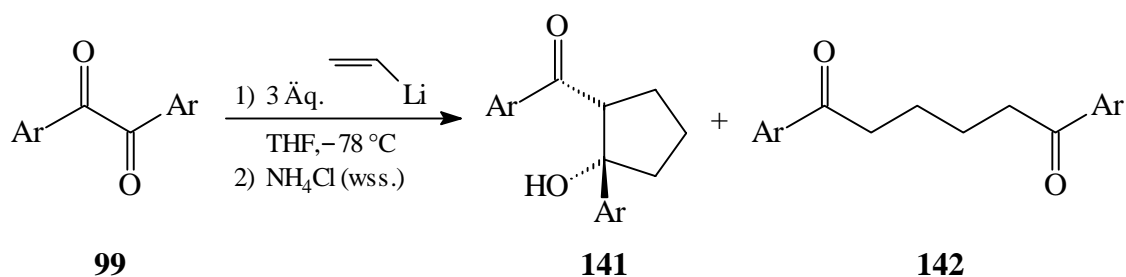
Nach der Umsetzung können sowohl die *meso*-Form als auch das Racemat des 2,3-Diphenyl-2,3-butandiols (**144**) isoliert werden, die durch Spektrenvergleich identifiziert wurden.^[112] Hauptprodukt ist in 56 % Ausbeute *meso*-**144**. Das racemische Gemisch aus *R,R*-**144** und *S,S*-**144** entsteht in 9 % Ausbeute. Im ersten Schritt wird intermediär **145** durch die Addition eines Methylanions gebildet. Da die *meso*-Form von **144** das Hauptprodukt ist, findet bevorzugt ein *trans*-Angriff der Methylanionen auf das Benzil (**99k**) statt. Die sterische Abschirmung der Methylgruppe in **145** hat demnach einen größeren Einfluß als die elektrostatische Abstoßung zwischen dem zweiten Methylanion und dem Oxy-Substituenten.



Obwohl sowohl die *meso*-Form als auch das racemische Gemisch von **144** entstehen, wird bei der Umsetzung von Benzil (**99k**) mit Vinylolithium kein 3,4-Diphenyl-1,5-hexadien-3,4-diol beobachtet. Erwartungsgemäß können sowohl das intermediär gebildete *meso*- als auch das *rac*-Dialkoholat **146k** eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung eingehen. Durch die freie Drehbarkeit der Bindungen können beide Intermediate die für die Cope-Umlagerung benötigte Konformation einnehmen. Untersuchungen am 3,4-Dimethyl-1,5-hexadien haben gezeigt, daß die Sessel-Konformation bevorzugt wird, wenn keine konformativen Spannungen vorliegen.^[33a] Die Bildung des Dienolats nach der Umlagerung bewirkt dann den Verlust der stereochemischen Information, so daß sowohl das *rac*- als auch das *meso*-Dialkoholat **146k** zum gleichen Produkt **142k** weiterreagieren.



Um die Auswirkungen der elektronischen Eigenschaften der Arylreste und die allgemeine Durchführbarkeit der dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung zu untersuchen, wurden verschiedene Benzilderivate mit Vinylolithium umgesetzt. Dabei wurden überwiegend *para*-substituierte Benzilderivate verwendet, um die Bildung von Diastereomeren-gemischen zu vermeiden und so alle Signale in den Spektren eindeutig zuordnen zu können. Da der Großteil der eingesetzten Benzilderivate in Diethylether nur schlecht löslich ist, wurden aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit alle Benzilderivate in THF umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.



Ar		Ausbeuten (%)	
		141	142
<i>p</i> -Methylphenyl	a	20	46 ^[113]
<i>p</i> -Isopropylphenyl	b	36	35
<i>p-tert</i> -Butylphenyl	c	40	30
β -Naphthyl	h	71	9
<i>p</i> -Methoxyphenyl	m	33	35 ^[99b]
<i>p</i> -Difluormethoxyphenyl	f	46	9
<i>p</i> -Trifluormethoxyphenyl	g	10	40
<i>p</i> -Chlorphenyl	d	[a]	33 ^[105]
<i>p</i> -Trifluormethylphenyl	e		58

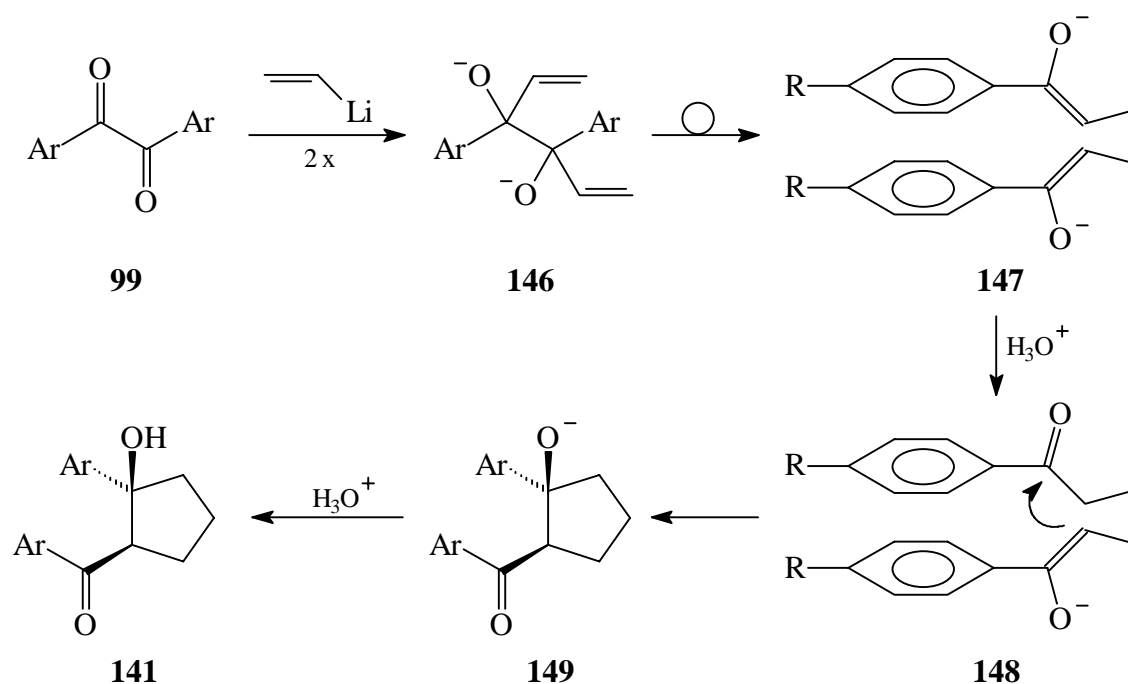
Tabelle 6: Umsetzungen verschiedener 1,2-Diarylethandione mit Vinylolithium. [a] 1,3-Umlagerungsprodukt **150** in 11 % Ausbeute (S. 55).

Die Umsetzungen von 1,2-Di-(*para*-methylphenyl)ethandion (**99a**), 1,2-Di-(*para*-isopropylphenyl)ethandion (**99b**) und 1,2-Di-(*para-tert*-butylphenyl)ethandion (**99c**) mit 3 Äq. Vinylolithium ergeben jeweils sowohl das 1,6-Hexandion **142** als auch das *cis*-substituierte Cyclopentanol **141**. Während sich die Gesamtausbeuten der einzelnen Umsetzungen kaum unterscheiden, ist in den Produktzusammensetzungen ein deutlicher Trend erkennbar: Je größer der Alkylrest am Phenylring ist, desto stärker ist die Bildung des Cyclopentanol bevorzugt. Bei der Umsetzung des methylsubstituierten Benzilderivats **99a** entsteht das Cyclopentanol **141a** im Verhältnis 10:23 zum 1,6-Hexandion^[113] **142a**. Durch die Umsetzung des isopropylsubstituierten Ethandions **99b** entstehen das Cyclopentanol **141b** und das 1,6-Hexandion **142b** in nahezu gleicher Ausbeute. Wird dagegen 1,2-Di-(*para-tert*-butylphenyl)ethandion (**99c**) mit Vinylolithium

umgesetzt, ist das Cyclopentanol **141c** das Hauptprodukt, das im Verhältnis 4:3 zum 1,6-Hexandion **142c** gebildet wird.

Mit dem Cyclopentanol **141c** wurde ein NOE-Experiment durchgeführt, um die relative Konfiguration zu bestimmen. Das Experiment zeigt beim Einstrahlen auf die Resonanzfrequenz des Protons an C-2 einen NOE von 10.7 % bei den *ortho*-ständigen Protonen des an C-1 gebundenen Phenylrings. Beim Gegenexperiment wird ein NOE in Höhe von 3.8 % erhalten. Die Ergebnisse belegen die *cis*-Konfiguration von **141c**.

Da ausschließlich das *cis*-Isomer gebildet wird, ist folgender Ablauf aus Protonierung und nachfolgender Aldolreaktion wahrscheinlich: Nach erfolgter Addition der Vinylanionen an das Benzilderivat **99** und dianionischer Oxy-Cope-Umlagerung zum Dienolat **147** wird eine der beiden Enolatfunktionen zum Monoanion **148** protoniert. Bevor eine zweite Protonierung zum 1,6-Hexandionderivat erfolgen kann, greift die andere Enolatfunktion intramolekular die entstandene Carbonylfunktion von unten her an, so daß das Cyclopentanolat **149** entsteht. Durch eine zweite Protonierung wird dann das Cyclopentanol **141** gebildet.



Schema 2: Möglicher Mechanismus der Bildung der Cyclopentanolderivate **141**.

Eine Stapelung der aromatischen Substituenten wie in **147** und **148** wird durch Wechselwirkungen zwischen den Aromaten stabilisiert. Ein prominentes Beispiel für eine

solche Stapelung ist die Doppelhelix-Struktur der DNA, die durch die Wechselwirkungen der aromatischen Basen stabilisiert wird.^[114]

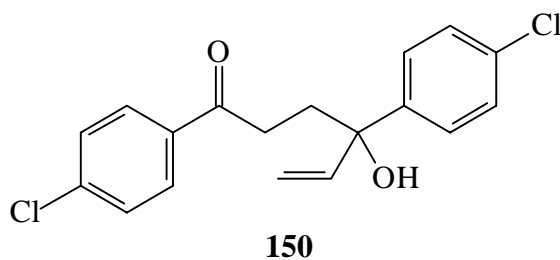
Eine andere Möglichkeit wäre, daß durch die Aldolreaktion sowohl die *cis*- als auch die *trans*-konfigurierten Cyclopentanole **141** gebildet werden und das *trans*-Cyclopentanol erst während der sauren Aufarbeitung zum *cis*-Cyclopentanol epimerisiert.

Da anscheinend große Reste die Bildung des Aldolreaktionsproduktes **141** fördern, wurde dies durch die Umsetzung des 1,2-Di(β -naphthyl)ethandions **99h** mit 3 Äq. Vinylolithium überprüft. Es entsteht fast ausschließlich das Cyclopentanol **141h** in 71 % Ausbeute. Das 1,6-Hexandion **142h** wird dagegen nur in 9 % Ausbeute gebildet.

Werden verschiedene *para*-methoxysubstituierte Benzilderivate mit 3 Äq. Vinylolithium umgesetzt, bilden sich sowohl die entsprechenden *cis*-Cyclopentanole als auch die entsprechenden 1,6-Hexandione. Bei der Umsetzung von **99m** entstehen bei guter Gesamtausbeute beide Produkte im Verhältnis 1:1. Die Umsetzung des 1,2-Bis(*para*-difluormethoxyphenyl)ethandions (**99f**) ergibt dagegen ein Produktverhältnis von 5:1 zugunsten des Cyclopentanoles **141f**, während bei der Umsetzung des Trifluormethoxyderivats **99g** die Entstehung des 1,6-Hexandions **142g** im Verhältnis 4:1 überwiegt. Das Cyclopentanol **141g** konnte nur als Produktgemisch mit dem 1,6-Hexandion **142g** isoliert und deshalb nicht vollständig charakterisiert werden.

Wird **99m** dagegen in Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 3Äq. Vinylolithium umgesetzt, bilden sich das Cyclopentanol **141m** in nur 6 % Ausbeute und das 1,6-Hexandion **142m** in 56 % Ausbeute.

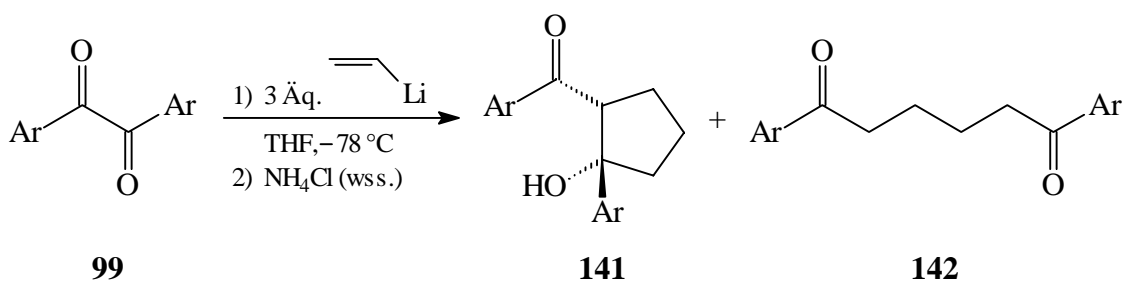
Werden akzeptorsubstituierte 1,2-Ethandione mit Vinylolithium umgesetzt, bilden sich keine Cyclopentanole. Hauptprodukte sind statt dessen die entsprechenden 1,6-Hexandione. Bei der Reaktion des 1,2-Bis-(*para*-trifluormethylphenyl)ethandions **99e** mit Vinylolithium entsteht ausschließlich das 1,6-Hexandion **142e** in 58 % Ausbeute. Die Umsetzung des 1,2-Di-(*para*-chlorphenyl)ethandion **99d** führt dagegen nicht nur zum 1,6-Hexandion **142d** (33 % Ausbeute),^[105] sondern auch in 11 % Ausbeute zu **150**, dem Produkt einer 1,3-sigmatropen Umlagerung.



Das bisher unbekannte γ -Hydroxyketon **150** ist ein farbloser Feststoff, der anhand seiner spektroskopischen Daten identifiziert werden konnte. Die Unterscheidung zwischen den beiden möglichen Produkte einer 1,3-Umlagerung kann aufgrund der Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum getroffen werden.

4.2 Umsetzungen heteroaromatischer Benzilanaloga

Nach den erfolgreichen Umsetzungen substituierter Benzilderivate mit Vinylolithium, sollte untersucht werden, ob auch 1,2-Ethandione mit heteroaromatischen Resten bei der Umsetzung mit Vinylolithium dianionische Oxy-Cope-Umlagerung eingehen können. Tabelle 7 faßt die Ergebnisse der Umsetzungen zusammen.



Ar	Ausbeuten (%)	
	141	142
2-Furyl i		49 ^[104]
2-Thienyl j		39 ^[104]
2-(<i>N</i> -Methylbenzimidazolyl) p	5	6
2-Pyridyl q	6 ^[a]	10

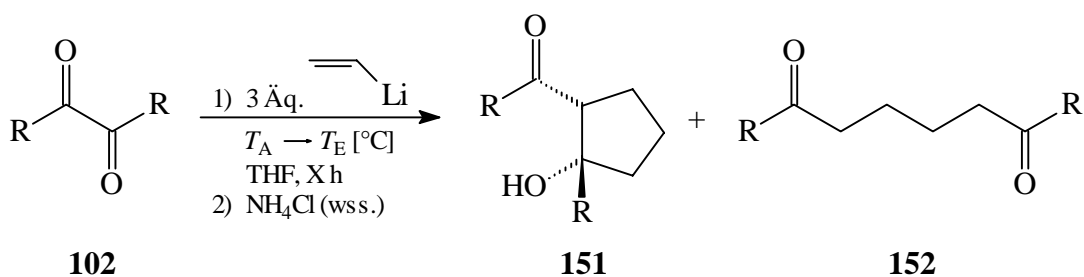
Tabelle 7: Umsetzungen heteroaromatischer Benzilanaloga mit Vinylolithium. [a] *trans*-Isomer.

Die Umsetzungen der elektronenreichen heteroaromatischen Benzilanaloga 1,2-Di-(2-furyl)ethandion (**99i**) und 1,2-Di-(2-thienyl)ethandion (**99j**) führten in beiden Fällen zu den entsprechenden 1,6-Hexandionen **142i** und **142j** in 49 bzw. 39 % Ausbeute.^[104]

Bei den Umsetzungen stickstoffhaltiger heteroaromatischer Ethandione mit Vinylolithium entstehen sowohl die entsprechenden Cyclopentanoole **141** als auch die entsprechenden 1,6-Hexandione **142**. Allerdings sind die Gesamtausbeuten der Reaktionen wie schon bei den Umsetzungen stickstoffhaltiger 1,2-Diketone mit Vinylmagnesiumbromid sehr gering. Wird 1,2-Di-(2-pyridyl)ethandion (**99q**) mit 3 Äq. Vinylolithium umgesetzt, können das *trans*-Isomer von **141q** und das 1,6-Hexandion **142q** in 6 % bzw. 10 % Ausbeute als Produktgemisch isoliert werden. Durch Umkristallisation aus Diethylether erhält man **142q** in reiner Form.

4.3 Umsetzungen aliphatischer 1,2-Ethandione

Da die Umsetzungen von Benzil und seinen Derivaten mit Vinylolithium in guten Ausbeuten zu den jeweiligen Produkten einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung führten, sollte untersucht werden, ob die dianionische Oxy-Cope-Umlagerung nur bei 1,2-Ethandionen mit aromatischen Substituenten erfolgt oder ob 1,2-Ethandione mit aliphatischen Resten auch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung eingehen können. Um die Ergebnisse mit denen der Umsetzungen der Benzilderivate vergleichen zu können, wurden die aliphatischen 1,2-Ethandione ebenfalls in THF umgesetzt. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Umsetzungen zusammengefaßt.



R		Reaktionsbedingungen			Ausbeuten (%)	
		T_A (°C)	T_E (°C)	Zeit (h)	151	152
Methyl	d	0	65	3	17 ^[a]	7 ^[115]
Ethyl	e	0	65	24	26	25 ^[113]
		0	65	1	52	
Cyclohexyl	a	-78	10	18		44 ^[116]
		0	65	3	51	12 ^[116]

Tabelle 8: Umsetzungen aliphatischer 1,2-Diketone **102** mit Vinylolithium. [a] + *trans*-Isomer in 21 %.

Durch die Arbeiten von Conia et al. ist bekannt, daß durch Umsetzung von 2,3-Butandion (**102d**) mit Vinylmagnesiumchlorid bei -20 °C nur ein Gemisch aus *meso*- und *rac*-3,4-Dihydroxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadien entsteht und sich keine Produkte einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung bilden.^[91] 3,4-Dihydroxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadien (*rac/meso* 1:1) bildet sich auch bei der Umsetzung von **102d** mit 3 Äq. Vinylolithium bei 0 °C. Wird die Reaktionslösung jedoch nach Zugabe des 2,3-Butandions (**102d**) zur Vinylolithium-Lösung bei 0 °C 3 h unter Rückfluß erhitzt, reagiert das Dianion des 3,4-Dihydroxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadiens durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung zu den beiden Cyclopentanol-*cis*-**151d** und *trans*-**151d** sowie dem 2,7-Octandion **152d**^[115] weiter. Erstmals ist ein *trans*-Cyclopentanol Hauptprodukt einer Umsetzung eines 1,2-Diketons mit Vinylanionen und nachfolgender dianionischer Oxy-Cope-Umlagerung. Zur Bestimmung der relativen Konfigurationen der beiden Cyclopentane **151d** wurden NOE-Experimente durchgeführt.

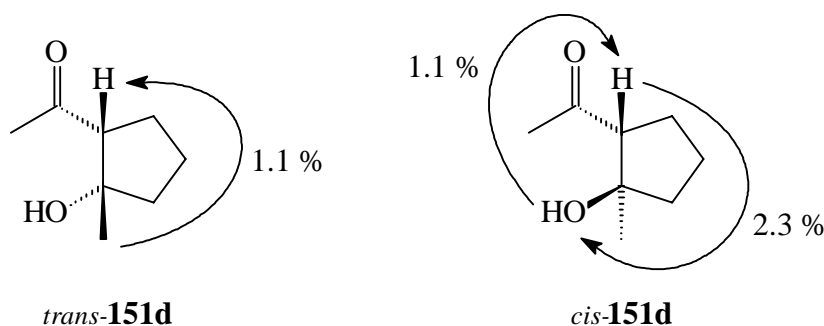
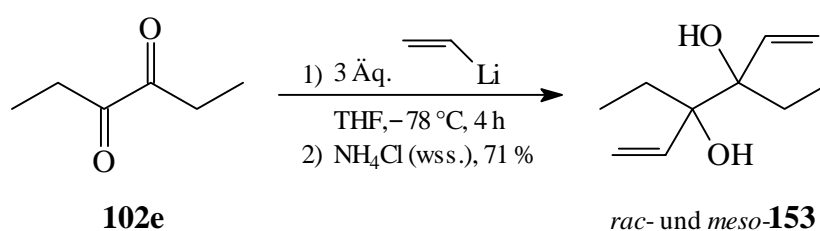


Abb. 2: Ergebnisse der NOE-Experimente an *cis*- und *trans*-**151d**

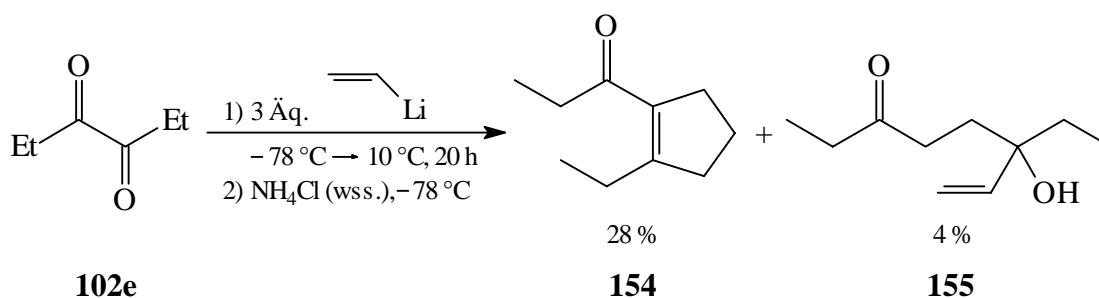
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *cis*-Cyclopentanol **151d** ist mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der *cis*-Cyclopentane **141** vergleichbar, die durch Umsetzungen der Benzilderivate erhalten wurden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *trans*-Cyclopentanol **151d** unterscheidet sich dagegen signifikant von dem des *cis*-Cyclopentanol **151d**, so daß eine eindeutige Unterscheidung zwischen *cis*- und *trans*-Cyclopentanol durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren möglich ist, ohne daß für jede Verbindung ein NOE-Experiment durchgeführt werden muß.

Daß für die Umlagerung des 2,3-Butandions (**102d**) höhere Reaktionstemperaturen benötigt werden als für die Umlagerungen der Benzilderivate, entspricht den Erwartungen. Durch aromatische Reste werden die durch dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen entstehenden Dienolate noch zusätzlich stabilisiert, da die Delokalisation der Ladungen nun über das ganze aromatische System erfolgen kann. Diese Möglichkeit besteht bei aliphatischen 1,2-Diketonen nicht.

Da die Reinigung der Produkte der Umlagerung des 2,3-Butandions (**102d**) sehr schwierig ist, wurde für weitere Untersuchungen das höhere Homologe 3,4-Hexandion (**102e**) eingesetzt. Dessen Umsetzung mit 3 Äq. Vinylolithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt nur das Diadditionsprodukt **153**^[117] als 9:5-Diastereomergemisch, welches nicht aufgetrennt werden konnte. Produkte einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung konnten nicht beobachtet werden.



Wird die Reaktionslösung dagegen nach Zugabe des 3,4-Hexandions (**102e**) zur Vinylolithium-Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam erwärmt, reagiert das Dianion des zuerst gebildeten 3,4-Diethyl-3,4-dihydroxy-1,5-hexadiens (**153**) in 28 % Ausbeute zum Cyclopenten^[117,118] **154**.



154 ist das Produkt einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung und anschließender Aldolkondensation. Durch DC-Kontrolle der Reaktion kann die erforderliche Reaktions-temperatur bestimmt werden, die zwischen 0 °C und 10 °C liegt. Außerdem wurde noch in 4 % Ausbeute das Produkt einer anionischen 1,3-Umlagerung isoliert, welches aufgrund der geringen Substanzmenge nicht vollständig charakterisiert werden konnte.

Erfolgt die Zugabe der Vinylolithium-Lösung nicht bei –78 °C sondern bei 0 °C, entsteht nur das nicht umgelagerte Diadditionsprodukt. Erst durch Erhitzen unter Rückfluß setzt eine weitere Reaktion ein. Nach einer Stunde erhält man in 52 % Ausbeute das *cis*-Cyclopentanol **151e**, welches durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung mit anschließender Aldoladdition entstanden ist.

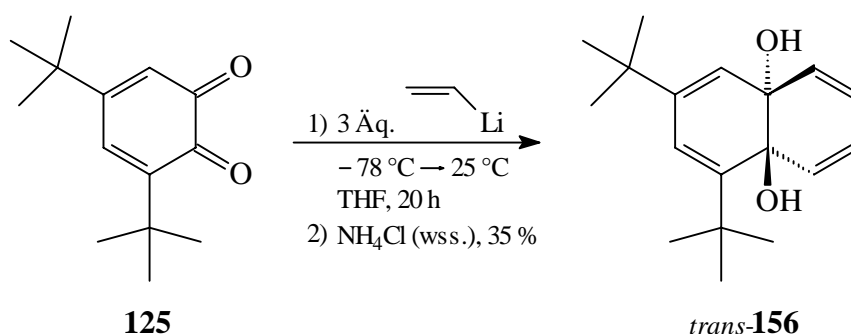
Wird dagegen bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen 24 h unter Rückfluß erhitzt, bilden sich sowohl das *cis*-Cyclopentanol **151e** als auch 3,8-Decandion (**152e**)^[113] in 26 bzw. 25 % Ausbeute. Die Verschiebung der Produktzusammensetzung zugunsten des 3,8-Decandions (**152e**) läßt darauf schließen, daß das 3,8-Decandion (**152e**) thermodynamisch stabiler ist als das Cyclopentanol **151e** (vergl. Kap. 6).

Die Umsetzungen mit 1,2-Dicyclohexylethandion (**102a**) bekräftigen diese Vermutung. Wird **102a** bei –78 °C mit 3 Äq. Vinylolithium umgesetzt und die Reaktionsmischung innerhalb von 18 h auf 10 °C erwärmt, kann ausschließlich das 1,6-Dicyclohexyl-1,6-hexandion (**152a**)^[116] in 44 % Ausbeute isoliert werden. Wird 1,2-Dicyclohexylethandion (**102a**) dagegen mit 3 Äq. Vinylolithium bei 0 °C umgesetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt, werden nach der sauren Aufarbeitung sowohl das 1,6-Hexandion **152a** als auch das Cyclopentanol **151a** in 12 bzw. 51 % Ausbeute erhalten. Längere Reaktionszeiten begünstigen demnach die Bildung der 1,6-Hexandione. Die DC-Kontrolle zeigt, daß die dianionische Oxy-Cope-Umlagerung bereits bei 0 °C erfolgt. Die *cis*-Konfiguration des Cyclopentanols **151a** konnte durch ein NOE-Experiment bestätigt werden.

4.4 Umsetzungen von *ortho*-Chinonen

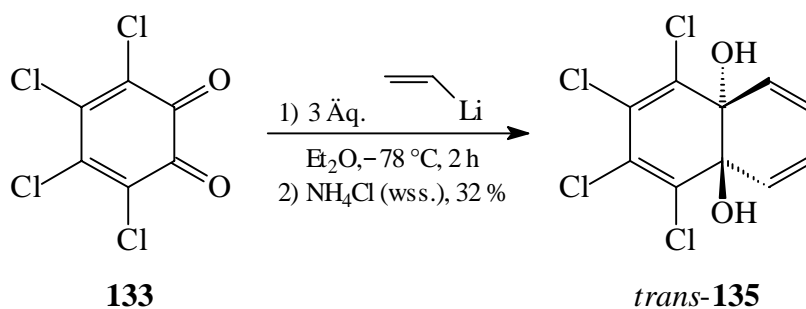
Da auch an cyclischen 1,2-Diketonen dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen generell möglich sein sollten, wurden verschiedene Umsetzungen cyclischer 1,2-Diketone mit Vinylolithium durchgeführt.

Wird 3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-benzochinon (**125**) mit 3 Äq. Vinylolithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt, erhält man in 35 % Ausbeute das diastereomerenreine ($^1\text{H-NMR}$: *de* > 95 %) nicht umgelagerte *trans*-Diadditionsprodukt **156**. Produkte einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung können auch bei Erwärmen auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht erhalten werden.

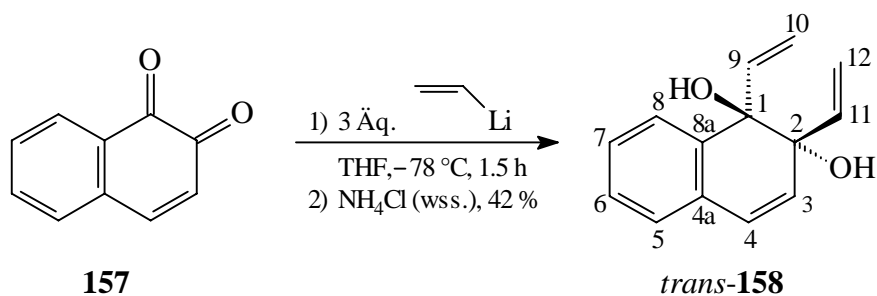


Die relative Konfiguration der Vinyl- bzw. Hydroxygruppen konnte anhand eines Vergleichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **156** mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren anderer 1,2-Divinyl-1,2-diol-Verbindungen bestimmt werden.

Ein ähnliches Ergebnis wird bei der Umsetzung des Tetrachlor-*ortho*-benzochinons (**133**) mit 3 Äq. Vinylolithium erhalten. Einziges isoliertes Produkt ist mit 32 % *trans*-Tetrachlor-1,2-dihydroxy-1,2-divinyl-3,5-cyclohexadien (**135**). Die relative Konfiguration wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt (s. o.).



Wird 1,2-Naphthochinon (**157**) mit 3 Äq. Vinylolithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt, entsteht ebenfalls nur das nicht umgelagerte Diadditionsprodukt **158** in 42 % Ausbeute.



Die relative Konfiguration von **158** wurde anhand einer Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Ein zuvor durchgeführtes NOE-Experiment ließ keine Bestimmung der relativen Konfiguration von **158** zu.

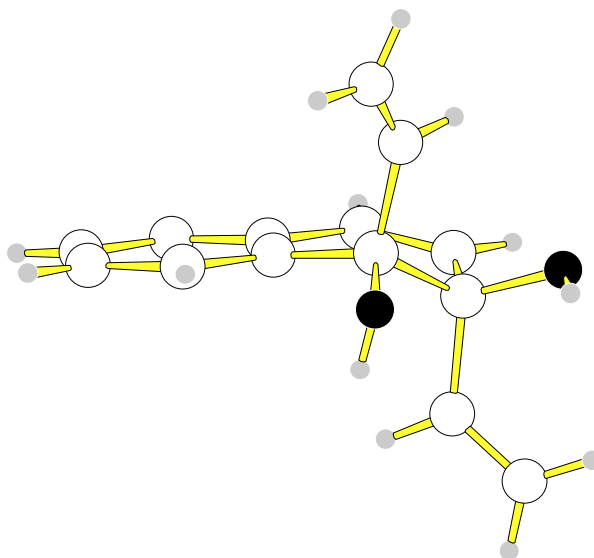


Abb. 3: Struktur von **158** im Kristall.

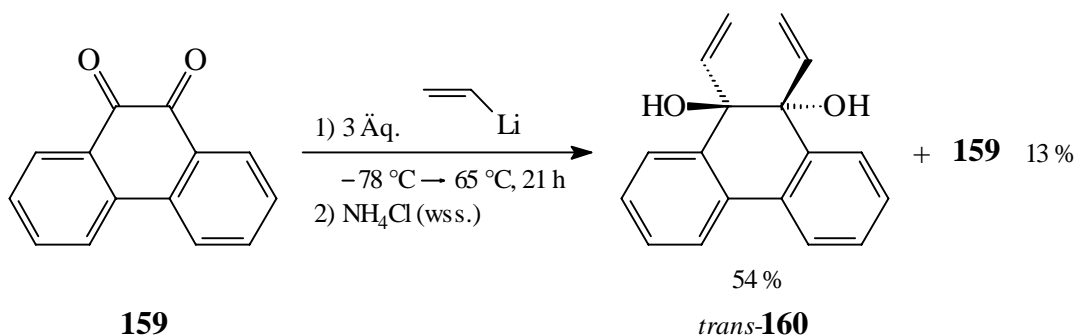
C1-C2	1.569(6)	C6-C7	1.377(7)	C9-C10	1.111(10)
C2-C3	1.483(5)	C7-C8	1.381(6)	C2-C11	1.544(6)
C3-C4	1.334(6)	C8-C8a	1.382(6)	C11-C12	1.281(7)
C4-C4a	1.450(6)	C8a-C1	1.502(5)	C1-O1	1.433(4)
C4a-C5	1.400(6)	C4a-C8a	1.391(6)	C2-O2	1.424(5)
C5-C6	1.397(1)	C1-C9	1.512(6)		

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von **158** im Kristall.

158 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Molekülen je Elementarzelle. Es liegen zwei verschiedene Molekülkonformationen vor, die jeweils paarweise angeordnet sind. Die beiden sp^3 -hybridisierten C-1 und C-2 sind bis zu 30° aus der Ebene des Ringsystems herausgedreht, so daß der nichtaromatische Ring eine briefumschlagartige Konformation einnimmt. Die Vinyl- bzw. Hydroxygruppen stehen in *trans*-Stellung zueinander. Die Bestimmung der relativen Konfiguration von **158** durch Röntgenstrukturanalyse ermöglichte die Zuordnung der relativen Konfigurationen anderer 1,2-Divinyl-1,2-diole durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

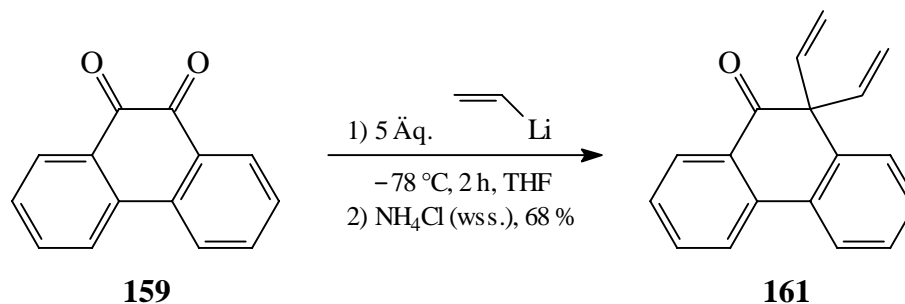
Die ausschließliche Bildung der *trans*-1,2-Divinyl-diolverbindungen ist wahrscheinlich auf die gegenseitige elektrostatische Abstoßung der beiden Oxy-Substituenten zurückzuführen, die die Bildung der entsprechenden *cis*-1,2-Divinyl-1,2-diolverbindungen verhindert. Kraftfeldrechnungen bestätigen die höhere Stabilität der *trans*-1,2-divinyl-1,2-diolverbindungen im Vergleich zu den *cis*-Isomeren (s. Kap. 5, S. 74).

Als weiteres *ortho*-Benzochinon wurde 9,10-Phenanthrenchinon (**159**) eingesetzt. Wie zuvor schon berichtet, gelang es Swaminathan et al., *trans*-9,10-Divinyl-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol (**160**) mit 2 Äq. Kaliumhydrid in siedendem THF in 5 % Ausbeute durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung mit nachfolgender Aldolkondensation zum 12-Oxo-1,2,3,12-tetrahydrodibenz[*e,g*]azulen umzusetzen.^[31] Es sollte nun untersucht werden, ob die dianionische Oxy-Cope-Umlagerung auch durch die Addition von Vinylolithium initiiert werden kann und ob durch mildere Reaktionsbedingungen eine Verbesserung der Ausbeute möglich ist. Die Umsetzung des 9,10-Phenanthrenchinon (**159**) mit 3 Äq. Vinylolithium bei -78°C in THF und Erwärmen auf 25°C ergibt jedoch ausschließlich *trans*-9,10-Divinyl-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol (**160**). Auch Erhitzen der Reaktionsmischung zum Sieden führt zu keiner Umlagerung.



Trotz dreier Äquivalente Vinylolithium und der langen Reaktionsdauer können 13 % des Edukts **159** zurückgewonnen werden. Die Ausbeute an **160** beträgt demnach 61 % bezogen auf umgesetztes Edukt. Die Arbeiten von Harvey et al. haben gezeigt, daß auch die Addition der Vinylanionen an 9,10-Phenanthrenchinon (**159**) bei $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Trapp-Mischung zum Carbinol **160** führt.^[95] Allerdings wurde außerdem auch 9,10-Diethinyl-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol isoliert, da das eingesetzte Vinylolithium durch Metall-Halogen-Austausch an Vinylbromid dargestellt wurde, was leicht zur Bildung von Lithiumacetylid führt.

Wird 9,10-Phenanthrenchinon (**159**) mit 5 Äq. Vinylolithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt, entsteht das Umlagerungsprodukt **161** in 68 % Ausbeute. Allerdings bildet sich **161** nicht durch eine dianionische Oxy-Cope- sondern durch eine Pinakol-Umlagerung.

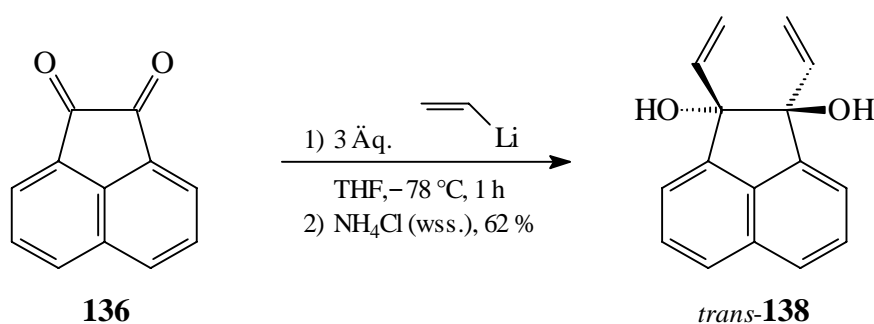


Wahrscheinlich findet die Pinakol-Umlagerung erst während der sauren Hydrolyse statt. In der Literatur sind ebenfalls keine basisch katalysierten Pinakol-Umlagerungen bekannt.^[119] Statt dessen sind Pinakolumlagerungen von 1,2-Divinyl-1,2-diol-Verbindungen bisher nur mit starken Lewissäuren^[120] oder bei hohen Temperaturen^[120b] durchgeführt worden. Warum nicht das Diadditionsprodukt **160** isoliert wurde, konnte noch nicht geklärt werden.

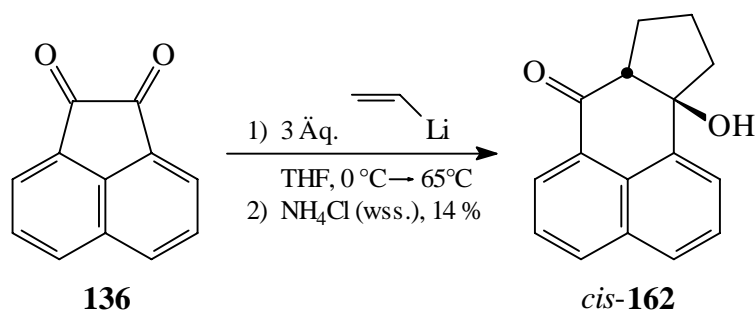
Offensichtlich ist durch die Umsetzung mit Vinylolithium keine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung an einem 1,2-Diketon möglich, wenn das Diketon Teil eines Sechsrings ist. Ein Grund kann die hohe Stabilität des Sechsrings sein. Sechsringe sind deutlich stabiler als die Zehringprodukte einer Cope-Umlagerung am Sechsring. Kraftfeldrechnungen für die verschiedenen Produkte und Intermediate einer Oxy-Cope-Umlagerung belegen die höhere Stabilität der *trans*-1,2-Divinyl-1,2-diolverbindungen der Sechsringchinone im Vergleich zu den entsprechenden Produkten einer Oxy-Cope-Umlagerung. Wichtig ist

zudem die Orientierung der Vinylgruppen zueinander. Kann keine Boot- oder Sessel-Konformation eingenommen werden, ist eine Cope-Umlagerung nicht möglich.^[33a]

Um festzustellen, ob die Ringgröße der entscheidende Faktor ist, wurden die weiteren Umsetzungen an Chinonen durchgeführt, bei denen das 1,2-Diketon Teil eines Fünf- oder Vierringes ist. Durch die Arbeiten von Alder et al. ist bekannt, daß 1,2-Acenaphthochinon (**136**) durch die Addition von 1-(3,4-Dihydronaphthyl)lithium bei Raumtemperatur eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung eingeht.^[36] Es sollte nun untersucht werden, ob die Umlagerung auch durch andere Alkenyllithium-Verbindungen initiiert werden kann. Bei der Umsetzung des Acenaphthochinon (**136**) mit 3 Äq. Vinylolithium bei -78 °C erhält man ausschließlich das Diadditionsprodukt **138** in 62 % Ausbeute.

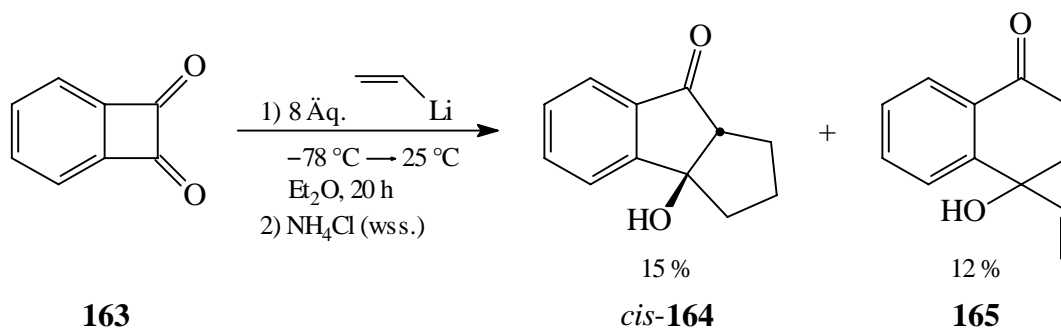


Erfolgt die Umsetzung des Vinylolithiums mit Acenaphthochinon (**136**) bei 0 °C ist dünnschichtchromatographisch kein Unterschied zur Reaktion bei -78 °C erkennbar. Erst durch Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückfluß reagiert das Diadditionsprodukt **138** zum Tetracyclus **162**, der durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung mit nachfolgender Aldoladdition in 14 % Ausbeute entsteht. Die relative Konfiguration konnte durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit denen anderer Cyclopentanol-Verbindungen bestimmt werden. Es bildet sich der weniger gespannte, *cis*-verknüpfte Polycyclus.



Außerdem wurde noch ein zweites Produkt in ca. 20 % Ausbeute isoliert, das bisher nicht identifiziert werden konnte. Weder im IR-Spektrum noch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind Signale für eine Carbonylfunktion vorhanden. Statt dessen sind im IR-Spektrum OH-Banden erkennbar. Da im ^1H -NMR-Spektrum keine Signale für die Protonen einer Vinylgruppe vorhanden sind, muß entweder eine Reduktion der Carbonylfunktionen oder eine doppelte Addition der Vinylanionen mit anschließender Umlagerung erfolgt sein, an die sich weitere Folgereaktionen angeschlossen haben.

Vom Benzocyclobutendion (**163**) ist bekannt, daß es bei der Umsetzung mit Vinylmagnesiumhalogeniden keine Produkte einer anionischen Oxy-Cope-Umlagerung bildet. Gleiches schien auch für die Umsetzung mit Vinyl lithium zu gelten.^[43a,b] Tatsächlich ist aber auch am unkomplexierten Benzocyclobutendion (**163**) eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung möglich. Wird **163** mit 8 Äq. Vinyl lithium bei -78°C umgesetzt, und die Reaktionsmischung innerhalb von 21 h auf 25°C erwärmt, erhält man nach saurer Hydrolyse das durch eine anschließende Aldoladdition entstehende Cyclopenta[*a*]indenon **164** in 15 % Ausbeute. **164** war zuvor schon von Proctor et al. durch intramolekulare Aldoladdition des 2,3-Benzocyclooct-2-en-1,4-dions dargestellt worden.^[101] Zweites Hauptprodukt ist das Tetralonderivat **165**, das in 12 % Ausbeute anfällt. Es entsteht durch eine anionische 1,3-sigmatrope Umlagerung.



Im Gegensatz zur Reaktion des Tricarbonylchrom(0)komplexes des Benzocyclobutendions **63** kann kein Achtringderivat isoliert werden. Außerdem ist die Ausbeute deutlich geringer. Durch das fehlende Tricarbonylchrom(0)-Fragment fehlt die Seitendifferenzierung, so daß der Angriff der Vinylanionen von beiden Seiten des Rings her erfolgen kann. Es entsteht ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Diaddukten, von denen nur das *cis*-Additionsprodukt eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung eingehen kann.^[44] Das *trans*-Additionsprodukt ist lediglich zu einer anionischen 1,3-sigmatropen Umlagerung fähig.

Diese Schlußfolgerung wird durch die Ergebnisse von Cava et al. unterstützt, die bei der doppelten Addition von Methylmagnesiumbromid an Benzocyclobutendion (**163**) ein Produktverhältnis von 49 : 39 zugunsten des *cis*-Addukts erhielten,^[121] was genau dem Verhältnis von **164** zu **165** entspricht.

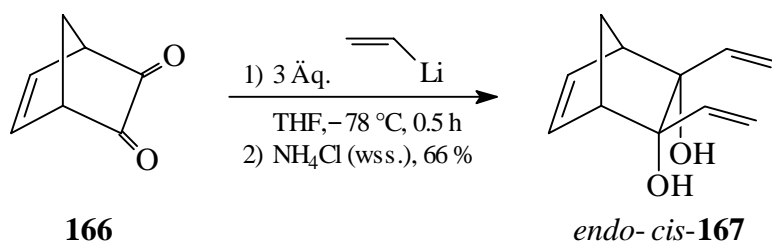
Wird die Reaktionsmischung aus Benzocyclobutendion (**163**) und Vinylolithium nicht erst nach dem Erwärmen auf 25 °C sondern nach 2 h bei -78 °C hydrolysiert, kann aus einem komplexen Produktgemisch der Tricyclus **164** in 18 % Ausbeute isoliert werden. Das Tetralon **165** wird dagegen nicht beobachtet. Offensichtlich sind für die 1,3-sigmatrope Umlagerung höhere Reaktionstemperaturen notwendig.

Die Ergebnisse der Umsetzungen belegen, daß dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen an *ortho*-Chinonen durch die Ringgröße beeinflusst werden. Während die fast ringspannungsfreien Sechsringe nur mit Kaliumhydrid in siedendem THF umgelagert werden können,^[31] gelingt die Umlagerung von Fünfringen auch in siedendem THF mit Lithium als Gegenion. Da bei der Umlagerung an Vierringdiketonen die Ringspannung deutlich verringert wird, ist bei diesen Systemen eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung auch schon bei -78 °C mit Lithium als Gegenion möglich.

4.5 Umsetzungen cyclischer aliphatischer 1,2-Diketone

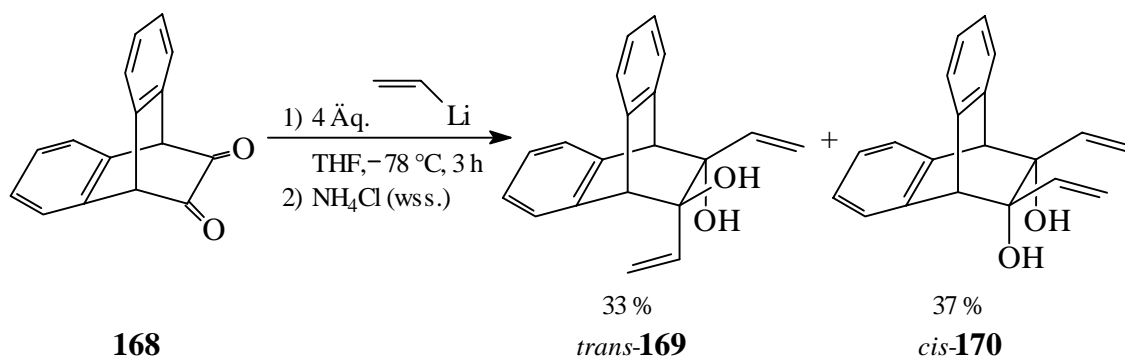
Nach den erfolgreichen Umsetzungen der ungesättigten Fünf- und Vierringchinone mit Vinylolithium sollte die Möglichkeit einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung an aliphatischen cyclischen 1,2-Diketonen untersucht werden. Da die Sechsringschinone bisher nicht umgelagert werden konnten, wurden für weitere Umsetzungen nur gespannte 1,2-Sechsringdiketone eingesetzt. Die durch die Verringerung der Ringspannung frei werdende Energie sollte eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung erleichtern.

Wird das gespannte Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dion (**166**) mit 3 Äq. Vinylolithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt, erhält man nach saurer Hydrolyse ausschließlich das nicht umgelagerte Diadditionsprodukt **167** in 66 % Ausbeute. Die relative Konfiguration konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt werden. Aufgrund der Anzahl der Signale liegt eine symmetrische Verbindung vor, so daß ein *syn*-Angriff der beiden Vinylanionen erfolgt sein muß. Durch ein NOE-Experiment konnte die *exo*-Stellung der Vinylgruppen in **167** bestimmt werden. Der Angriff der Vinylanionen erfolgt nach der sogenannten "exo-Addition" ausschließlich von der sterisch weniger gehinderten Seite der Methylenbrücke.^[122]



Wird die Reaktionsmischung nach Addition des Vinylolithiums bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter DC-Kontrolle langsam erwärmt, geht das Diadditionsprodukt **167** zwischen -40 und $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ weitere Reaktionen ein. Es entsteht ein komplexes Produktgemisch, das bisher nicht aufgetrennt werden konnte. Eine monoanionische Oxy-Cope-Umlagerung mit der Doppelbindung des Bicyclus kann jedoch aufgrund der *exo*-Stellung der Vinylgruppen ausgeschlossen werden.^[122d]

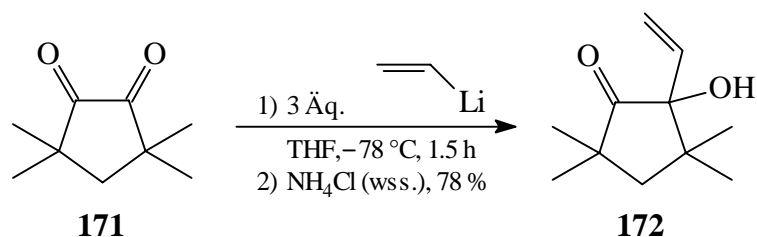
Um die Reaktivität der Ausgangsverbindung zu vermindern, wurde ein weniger gespanntes Bicyclo[2.2.2]octan-System verwendet. Die Umsetzung des Dibenzobicyclo[2.2.2]octan-2,3-dions (**168**) mit 4 Äq. Vinylolithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt die beiden diastereomeren Diadditionsprodukte **169** und **170** in 33 % bzw. 37 % Ausbeute. Die Zuordnung der Diastereomere gelang anhand eines Vergleichs der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit denen anderer 1,2-Divinyl-1,2-diolverbindungen.



Die Erfahrungen mit den Reaktionen der chinoiden 1,2-Diketone sprechen dafür, daß Umlagerungen an 1,2-Cyclopentandionen einfacher durchzuführen sind als an 1,2-Cyclohexandionen. Aus diesem Grund wurden die weiteren Untersuchungen an 1,2-Cyclopentandionen durchgeführt.

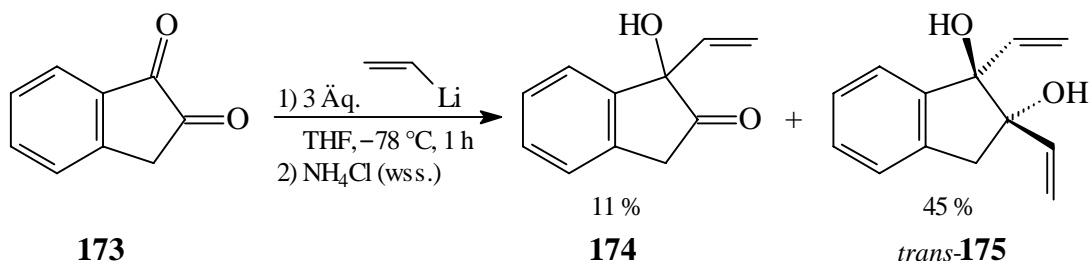
Conia et al. stellten bei ihren Umsetzungen cyclischer, aliphatischer 1,2-Diketone mit Vinylmagnesiumchlorid fest, daß an 1,2-Cyclopentandion, 1,2-Cyclohexandion und 1,2-Cycloheptandion trotz der Verwendung eines großen Überschusses an Vinylmagnesiumchlorid nur eine Monoaddition der Vinylanionen erfolgt, da eine der beiden Carbonylgruppen bevorzugt in der Enolform vorliegt.^[91] Um eine doppelte Addition der Vinylanionen zu erreichen, wurden bevorzugt nicht enolisierbare 1,2-Diketone eingesetzt.

Wird 3,3,5,5-Tetramethyl-1,2-cyclopentandion (**171**) mit 3 Äq. Vinylolithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt, erhält man in 78 % Ausbeute das Monoadditionsprodukt **172**. Obwohl eine Enolisierung der Carbonylgruppen nicht möglich ist, erfolgt nur die Addition eines Vinylanions. Anscheinend ist **172** nach der Addition eines Vinylanions sterisch so sehr überfrachtet, daß die Addition eines weiteren Vinylanions unterbleibt.



Um eine sterische \u00dcberfrachtung des Molek\u00fcls zu vermeiden, wurde f\u00fcr weitere Umsetzungen 1,2-Indandion (**173**) verwendet. Die Enolisierung der Carbonylfunktion am C-2 sollte unterbleiben, da sonst ein energetisch weniger beg\u00fcnstigtes Cyclopentadienon-derivat entstehen w\u00fcrde.

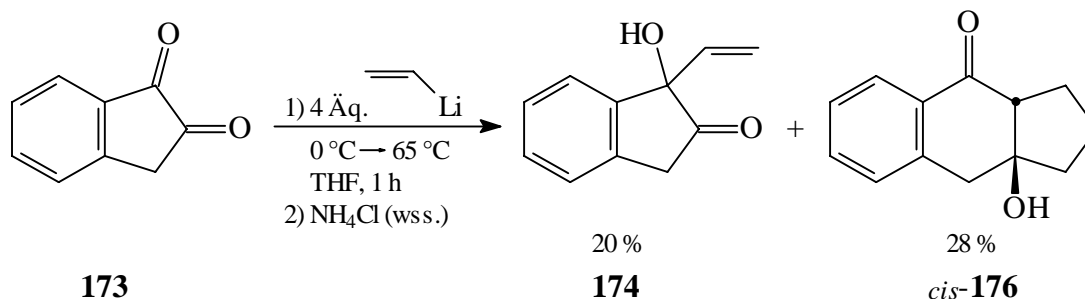
Nach der Umsetzung des 1,2-Indandions (**173**) mit 3 \u00c4q. Vinyl lithium bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ und saurer Hydrolyse k\u00f6nnen zwei Produkte isoliert und identifiziert werden. In 11 % Ausbeute entsteht das Monoadditionsprodukt **174**. Anscheinend ist die Bildung des 2-Hydroxy-2-alkenon-Tautomers von **173** energetisch nicht so ung\u00fcnstig, da\u00df sie ganz unterbleibt. Die Position der Carbonylfunktion konnte anhand der chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 214.8$) und der Lage der Bande im IR-Spektrum ($\tilde{\nu} = 1756 \text{ cm}^{-1}$) zweifelsfrei zugeordnet werden.



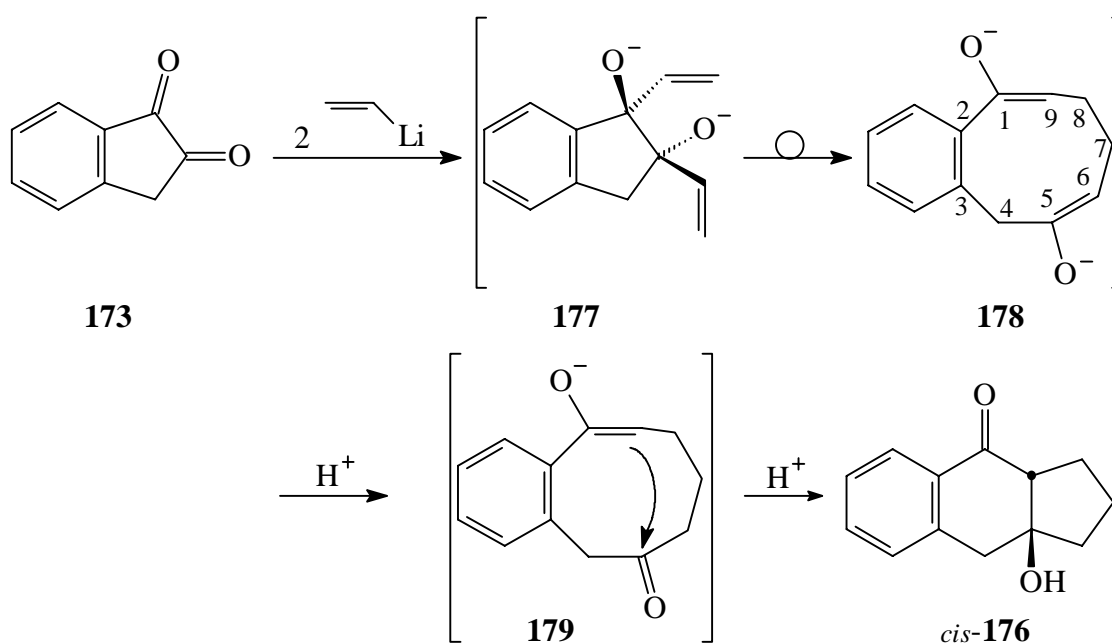
Hauptprodukt der Reaktion ist *trans*-1,2-Divinyl-1,2-indandiol (**175**), das diastereomerenrein (^1H -NMR: *de* > 95 %) in 45 % Ausbeute gebildet wird. Durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen des von Conia et al. erhaltenden Produkts der Umsetzung des 1,2-Indandions (**173**) mit Vinylmagnesiumchlorid^[96b] konnte die *trans*-Konfiguration eindeutig bestimmt werden. Die relative Konfiguration wurde von Conia et al. durch den Vergleich der IR-Spektren von **175** in verschiedenen Verd\u00fcnnungen bestimmt.^[96b]

Wird 1,2-Indandion (**173**) mit 4 \u00c4q. Vinyl lithium bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt, k\u00f6nnen d\u00fcnnschichtchromatographisch die gleichen Produkte wie bei der Umsetzung bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$

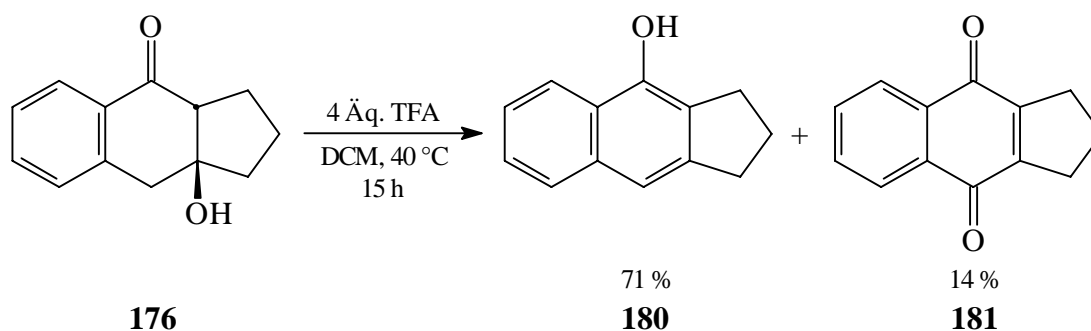
nachgewiesen werden. Erst durch Erhitzen unter Rückfluß reagiert das Dianion von **175** weiter. Nach saurer Hydrolyse können das Monoadditionsprodukt **174** in 20 % und der Tricyclus **176** in 28 % Ausbeute isoliert werden.



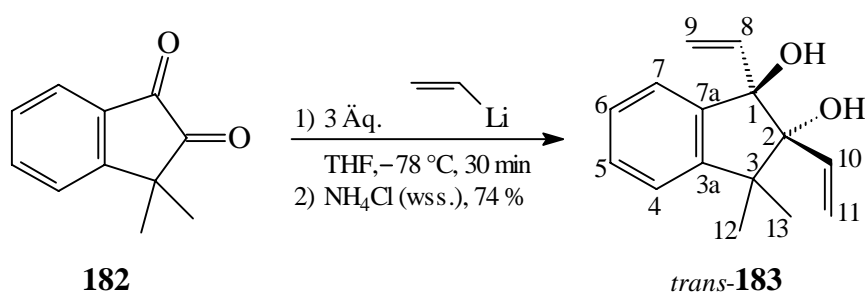
Der Tricyclus **176** entsteht durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung mit anschließender intramolekularer Aldoladdition. Es bildet sich ausschließlich der Tricyclus **176** und nicht das ebenfalls denkbare Regioisomer 9b-Hydroxy-1,2,3,3a,4,5,9b-hepta-hydrocyclopenta[*a*]naphthalin-4-on. Die erste Protonierung muß deshalb selektiv am Oxy-Substituenten an C-5 von **178** erfolgen. Diese Enolatfunktion steht nicht in Konjugation mit dem Phenylring und ist dadurch basischer als die Enolatfunktion an C-1 und C-9 von **178**. Der intramolekulare Angriff des Enolats von **179** erfolgt dann schneller als die zweite Protonierung, so daß kein Cyclononanderivat isoliert werden kann. Die relative Konfiguration des Tricyclus **176** konnte spektroskopisch bestimmt werden.



Bei der Umsetzung des Tricyclus **176** mit Trifluoressigsäure (TFA) in Dichlormethan (DCM) unter Rückfluß wird Wasser eliminiert. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wird jedoch nicht das direkte Eliminierungsprodukt isoliert, sondern man erhält in 71 % Ausbeute das α -Naphtholderivat **180**.^[123] Triebkraft dieser Tautomerisierung ist die Erweiterung des aromatischen Systems. Als Nebenprodukt kann in 14 % Ausbeute das 1,4-Naphthochinon **181** isoliert werden.



Um die Enolisierung der Carbonylgruppe am C-2 des 1,2-Indandions (**173**) v\u00f6llig zu verhindern, wird das nicht enolisierbare 3,3-Dimethyl-1,2-indandion (**182**) verwendet. Bei der Umsetzung von **182** mit 3 \u00c4q. Vinylolithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird dadurch ausschlie\u00dflich das Diadditionsprodukt **183** in 74 % Ausbeute isoliert.



Die relative Konfiguration der Vinyl- bzw. Hydroxygruppen sollte durch ein NOE-Experiment bestimmt werden. Da jedoch kein NOE erkennbar war, erfolgte die Bestimmung der relativen Konfiguration durch eine R\u00f6ntgenstrukturanalyse.

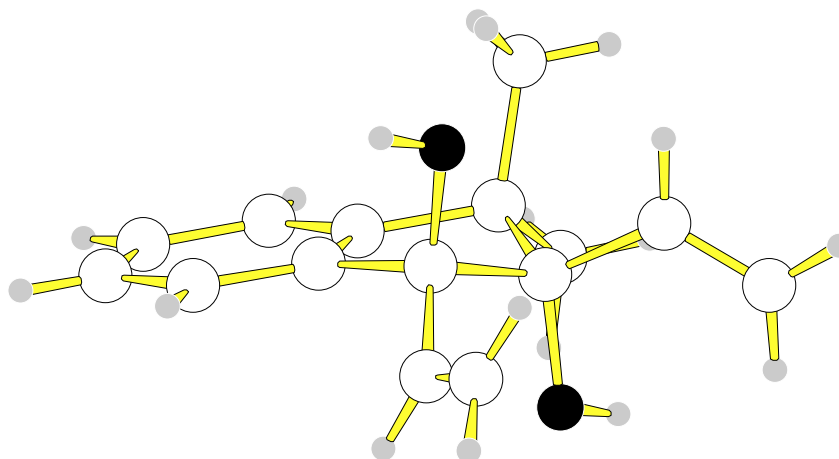


Abb. 4: Struktur von **183** im Kristall.

C1-C2	1.576(3)	C6-C7	1.386(4)	C2-C10	1.498(4)
C2-C3	1.573(4)	C7-C7a	1.373(4)	C10-C11	1.303(4)
C3-C3a	1.514(4)	C3a-C7a	1.385(3)	C3-C12	1.530(4)
C3a-C4	1.394(4)	C1-C7a	1.522(4)	C3-C13	1.541(3)
C4-C5	1.381(4)	C1-C8	1.519(3)	C1-O1	1.432(3)
C5-C6	1.367(4)	C8-C9	1.278(5)	C2-O2	1.441(3)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **183** im Kristall.

183 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in einer Elementarzelle. Die sp^3 -hybridisierten C-1 bis C-3 sind um bis zu 30° aus der Ebene des Ringsystems herausgedreht, so daß der nichtaromatische Ring eine briefumschlagartige Konformation einnimmt. Die Vinylgruppen stehen in *trans*-Stellung zueinander.

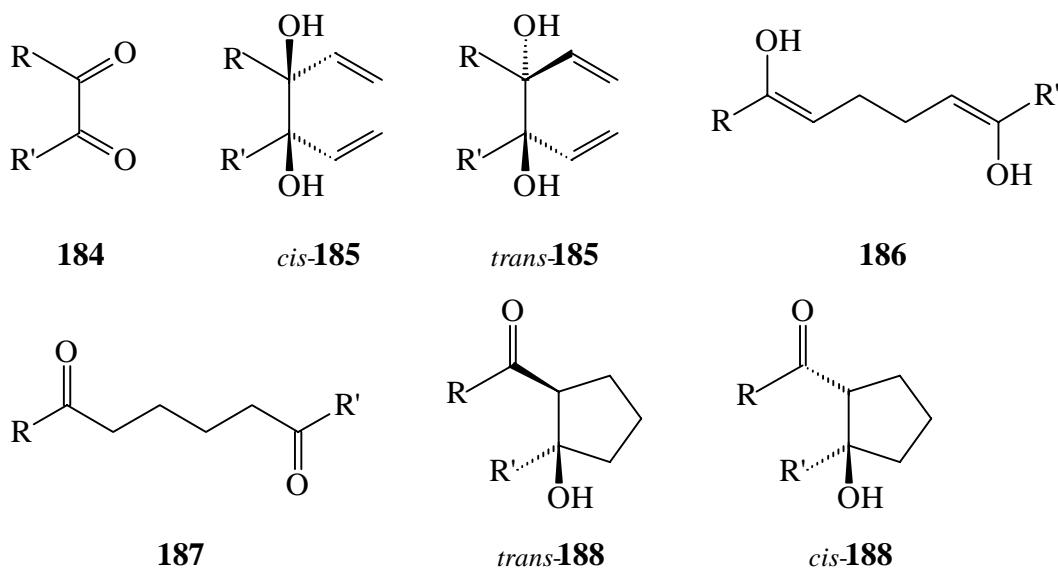
Die Ergebnisse der Reaktionen zeigen, daß dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen an cyclischen Systemen stark durch die Ringgröße beeinflusst werden. Wird durch die Umlagerung Ringspannung abgebaut, findet eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung schon bei -78°C statt. An weniger gespannten Ringen wird erst bei höheren Temperaturen eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung beobachtet. Die Produkte der dianionischen Oxy-Cope-Umlagerungen an cyclischen, nicht komplexierten Systemen sind in allen Fällen Polycyclen, die durch eine anschließende intramolekulare Aldoladdition gebildet werden. Kraftfeldrechnungen belegen, daß die Polycyclen gegenüber den entsprechenden cyclischen 1,6-Diketonen energetisch begünstigt sind.

5. Kraftfeldrechnungen

Um die Möglichkeit einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung abschätzen zu können, wurden Kraftfeldrechnungen für die verschiedenen umgesetzten cyclischen 1,2-Diketone und deren Derivate durchgeführt. Durch Kraftfeldrechnungen erhält man unter anderem die potentielle Energie eines Moleküls. Dieser berechnete Energiewert hat keine wirkliche physikalische Bedeutung, erlaubt jedoch den Vergleich mit den berechneten Energiewerten anderer Verbindungen. Dadurch kann bestimmt werden, welche Verbindungen energetisch besonders begünstigt sind und sich daher bevorzugt bilden sollten.

Die Berechnungen wurden mit Hyper Chem 4.0 der Firma Hypercube auf der Basis eines MM⁺-Kraftfeldes durchgeführt. Für die Bestimmung der potentiellen Energie wurde die optimale Konformation der jeweiligen Verbindungen durch einen Polak-Ribiere-Algorithmus^[124] berechnet. Die Rechnungen wurden gestoppt, wenn der Gradient den Grenzwert von 0.1 kcal/Å mol unterbot.

Es wurden die Energien verschiedener cyclischer 1,2-Diketone **184** und der möglichen Intermediate einer Oxy-Cope-Umlagerung **185** - **188** berechnet (s. Tab. 11). Da Berechnungen nur für Verbindungen im Vakuum erfolgen konnten, wurden die Energien der protonierten Verbindungen und nicht die der Dianionen ermittelt. Ein Vergleich der berechneten Energiewerte der Verbindungen **185** - **188** ist besonders gut möglich, da ausschließlich die Werte isomerer Verbindungen miteinander verglichen werden.



Diketon	Potentielle Energie [kcal/mol]						
	184	<i>cis-185</i>	<i>trans-185</i>	186	187	<i>cis-188</i>	<i>trans-188</i>
125	11.1	12.2	11.9	44.1	32.0	24.4	23.3
133	7.9	14.9	13.0	83.6	51.7	34.2	30.7
157	4.5	6.4	4.9	33.9	15.4	18.3	15.4
159	4.1	25.8	15.4	56.2	28.4	19.5	15.5
136	18.7	11.1	9.8	31.7	27.8	6.3	12.2
163	96.9	41.0	38.6	30.0	27.8	10.2	32.9
166	41.5	40.2 ^[a]	40.4	24.4	23.7	35.9	46.8
168	36.3	36.2	34.8	16.4	16.0	32.7	39.4
173	10.9	10.2	9.6	14.8	12.4	8.7	13.0
182	9.4	14.5	10.7	23.0	19.2	14.3	15.6
99m	12.6	9.3	7.9	7.1	6.6	10.5	9.8

Tabelle 11: Potentielle Energien verschiedener 1,2-Cyclodiketone und deren Derivate auf der Basis von Kraftfeldrechnungen; [a] *endo*-Verbindung; **125**: 3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-benzochinon; **133**: Tetrachlor-*ortho*-benzochinon; **157**: 1,2-Naphthochinon; **159**: 9,10-Phenanthrenchinon; **136**: 1,2-Acenaphthochinon; **163**: Benzocyclobutendion; **166**: Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dion; **168**: Dibenzobicyclo[2.2.2]octan-2,3-dion; **173**: 1,2-Indandion; **182**: 3,3-Dimethyl-1,2-indandion, **99m**: 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandion.

Die Berechnungen stehen in Einklang mit den Ergebnissen der Umsetzungen der cyclischen 1,2-Diketone mit Vinylolithium: In Diagramm 1 sind für ausgewählte aromatische cyclische 1,2-Diketone die berechneten Werte der entsprechenden Verbindungen einer Oxy-Cope-Umlagerung aufgetragen: Ausgehend von den im Vergleich zu den *cis*-Isomeren **185** stabileren *trans*-1,2-Divinyl-1,2-diolverbindungen **185** bilden sich intermediär die entsprechenden Dienole **186**. Durch Keto-Enol-Tautomerie entstehen aus **186** die 1,6-Cyclodione **187**, die wiederum eine intramolekulare Aldoladdition zu den anellierten Cyclopentanolen **188** eingehen können.

Die Umlagerung des *trans*-1,2-Divinyl-1,2-diols des Benzocyclobutendions (**163**) mit anschließender Aldoladdition zum *cis*-1,2,3,3a,8,8a-Hexahydro-3a-hydroxycyclopenta[*a*]inden-8-on (**164**) folgt demnach einem Energiegefälle. Unter der Annahme das die Übergangszustände der Einzelreaktionen produktähnlich sind, ist dies der Grund dafür,

daß eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung schon bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch die Umsetzung des Benzocyclobutendions (**163**) mit Vinylolithium initiiert werden kann.

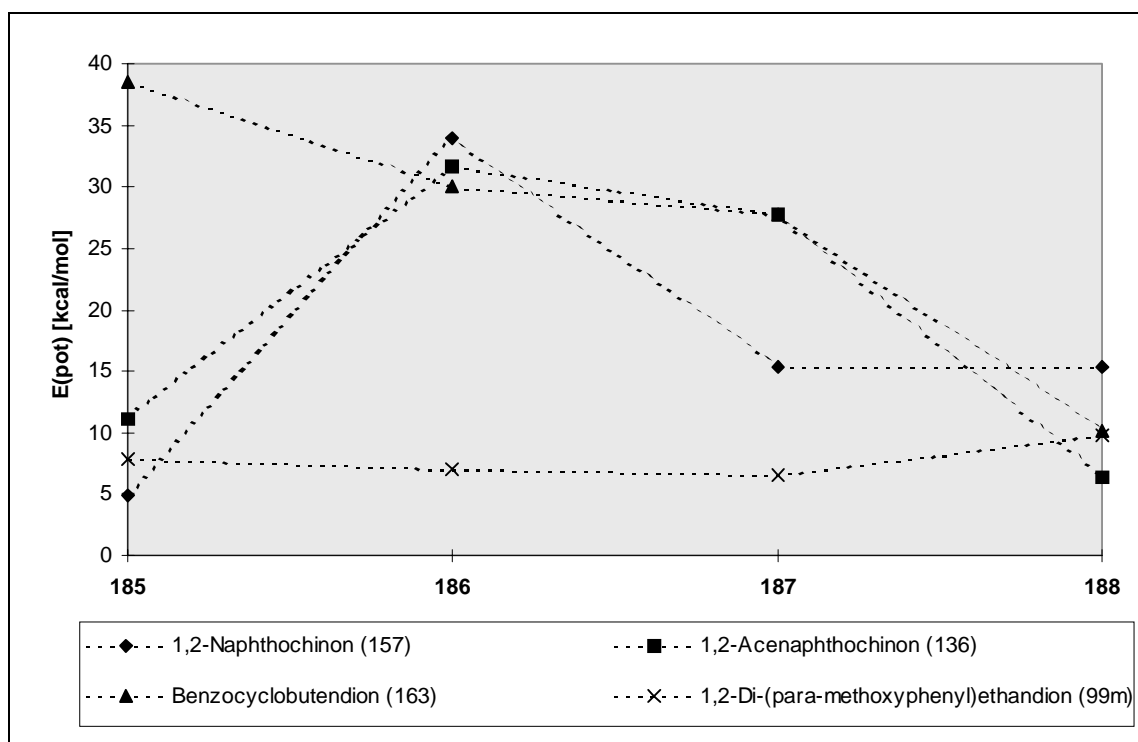


Diagramm 1: Energiewerte ausgewählter cyclischer 1,2-Diketone, des 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)-ethandions (**99m**) und deren Umsetzungsprodukte.

Beim 1,2-Acenaphthochinon (**136**) sind dagegen sowohl das intermediär gebildete Dienol **186** als auch das Dion **187** energiereicher als das *trans*-Diadditionsprodukt **185**. Eine Umlagerung ist trotzdem möglich, da das Aldoladditionsprodukt **188** energieärmer ist als das 1,2-Divinyl-1,2-diol **185**. Es ist jedoch eine höhere Aktivierungsenergie erforderlich, um eine Oxy-Cope-Umlagerung einzugehen. Das Experiment bestätigt dies, da für die Umsetzung des 1,2-Acenaphthochinons (**136**) mit Vinylolithium zum *cis*-1,2,3,3a,10a-Pentahydro-3a-hydroxycyclopenta[*a*]phenalen-10-on (**162**) Reaktionstemperaturen von $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ benötigt werden. Die Ergebnisse der Umsetzungen der 1,2-Cyclopentandionverbindungen **173** und **182** mit Vinylolithium stimmen ebenfalls mit den berechneten Energiewerten überein.

Am *trans*-1,2-Divinyl-1,2-diol **158** des 1,2-Naphthochinons (**157**) sollte ebenso keine Oxy-Cope-Umlagerung möglich sein wie an den 1,2-Divinyl-1,2-diolen **185** der anderen Sechsringchinone, da sämtliche Produkte einer Umlagerung energiereicher sind als die

Ausgangsverbindung **185**. Das entspricht den Ergebnissen der durchgeführten Experimente.

Eine Ausnahme ist die Umsetzung des *trans*-9,10-Dihydro-9,10-divinyl-9,10-phenanthrendiols (**160**) mit Kaliumhydrid durch Swaminathan et al.^[31] Allerdings entsteht unter den verwendeten Bedingungen nicht das Aldoladditionsprodukt **188** sondern das entsprechende Eliminierungsprodukt 1,2,3,12-Tetrahydrodibenzo[*e,g*]azulen-12-on. Die für eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung relativ drastischen Reaktionsbedingungen sowie die geringe Ausbeute bestätigen jedoch die ungünstigen energetischen Voraussetzungen für eine Oxy-Cope-Umlagerung von **160**.

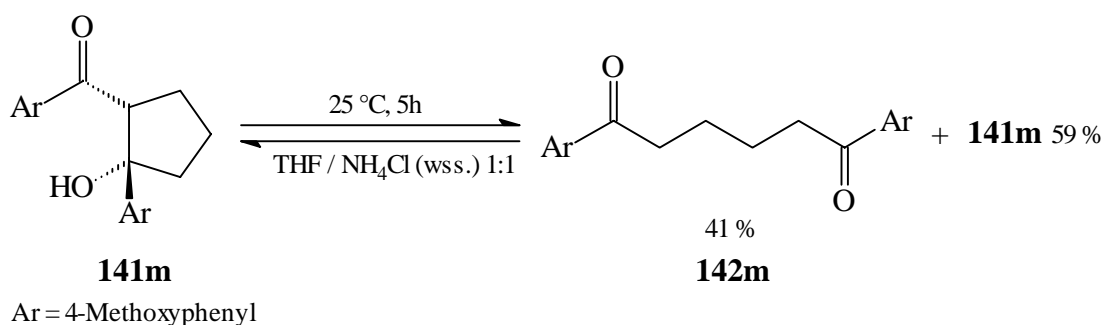
Die Umlagerung des *trans*-1,2-Divinyl-1,2-diols des 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandions (**99m**) zum 1,6-Di-(*para*-methoxyphenyl)-1,6-hexandion (**142m**) folgt ebenfalls einem Energiegefälle, so daß analog zur Umsetzung des Benzocyclobutendions (**163**) eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung schon bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ initiiert werden kann. Die Bildung der Cyclopentane **188** ist dagegen nicht begünstigt, was die Ergebnisse der durchgeführten Experimente bestätigen (s. Kap. 7.1).

6. Untersuchungen zum Produktverhältnis Cyclopentanol / 1,6-Hexandion

Bei den bisherigen Umsetzungen offenkettiger 1,2-Diketonen mit Vinylolithium wurden in den meisten Fällen sowohl das entsprechende *cis*-Cyclopentanol als auch das entsprechende 1,6-Hexandionderivat erhalten. Das Produktverhältnis variierte stark bei den verschiedenen Reaktionen, obwohl nahezu die gleichen Reaktionsbedingungen verwendet wurden. Es sollte nun untersucht werden, ob und wie das Mengenverhältnis Cyclopentanol **141**/1,6-Hexandion **142** verändert werden kann. Als Modellverbindungen wurden 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandion (**99m**) und die entsprechenden Produkte **141m** und **142m** verwendet.

6.1 Untersuchungen zum Gleichgewicht Cyclopentanol **141** / 1,6-Hexandion **142**

Um Informationen über das Gleichgewicht von Aldol- und Retro-Aldolreaktion nach der Hydrolyse der Umsetzungen von **99m** mit Vinylolithium zu erhalten, wurde das Verhalten der Produkte dieser Umsetzungen unter sauren und basischen Bedingungen untersucht. Wird das Cyclopentanol **141m** in einer Mischung aus THF und wässriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, den Bedingungen der Hydrolyse bei den Umsetzungen von **99m** mit Vinylolithium, 5 h lang bei 25 °C gerührt, reagieren 41 % des Cyclopentanol **141m** zum 1,6-Hexandion **142m**.



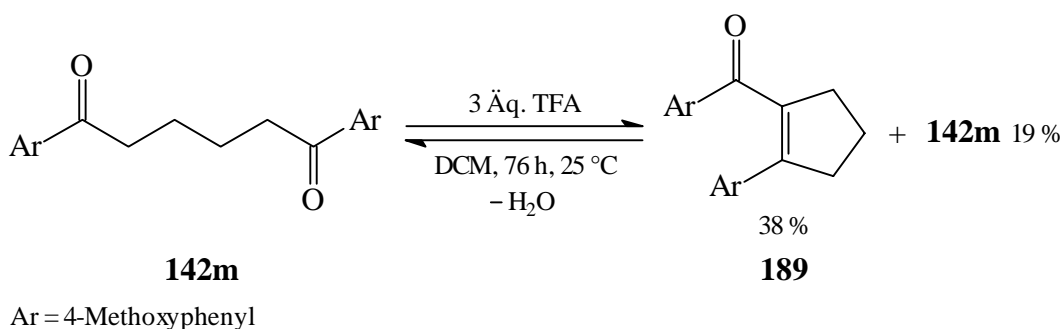
Wird **141m** über mehrere Tage in einer Lösung aus Deuteriochloroform und Dichlormethan stengelassen, wird das Cyclopentanol **141m** fast quantitativ zum 1,6-Hexandion **142m** umgesetzt. **141m** kann nur noch in Spuren nachgewiesen werden.

Wird dagegen das 1,6-Di-(*para*-methoxyphenyl)-1,6-hexandion (**142m**) in einer Mischung aus THF und wäßriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung 23 h lang bei 25 °C gerührt, tritt keine Reaktion ein. Auch die Zugabe äquimolarer Mengen des (*S*)-Prolins, mit dem katalytische enantioselektive Aldoladditionen durchgeführt werden konnten,^[125] führte bei Erhitzen unter Rückfluß zu keiner Aldoladdition von **142m**. Um auszuschließen, daß nur das 1,6-Hexandion **142m** nicht reagiert, wurde 1,6-Di-(*para*-chlorphenyl)-1,6-hexandion (**142d**) ebenfalls in einer Mischung aus THF und wäßriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung bei 25 °C gerührt. Es tritt jedoch auch bei Verwendung von **142d** keine Reaktion ein.

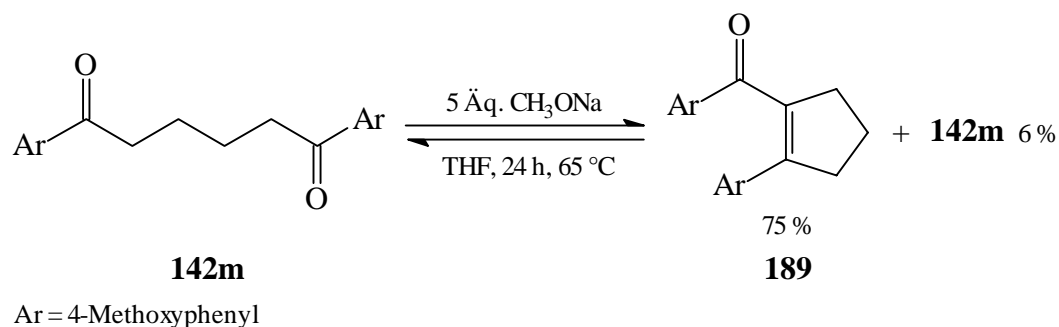
Die Ergebnisse zeigen, daß das Gleichgewicht zwischen dem Cyclopentanol **141m** und dem 1,6-Hexandion **142m** eindeutig auf der Seite des 1,6-Di-(*para*-methoxyphenyl)-1,6-hexandions (**142m**) liegt. Dies steht in Einklang mit der Literatur, in der nur zwei intramolekulare Aldoladditionen von 1,6-Diketonen unter sauren Bedingungen bekannt sind.^[101] In beiden Beispielen werden mittlere Ringe in 16^[101b] bzw. 30 % Ausbeute^[101a] zu Bicyclen umgesetzt.

Im Gegensatz zur Aldoladdition gibt es in der Literatur eine Vielzahl von Beispielen für intramolekulare Aldolkondensationen von 1,6-Diketonen unter sauren Bedingungen. Durch die Eliminierung von Wasser wird das aus dem 1,6-Hexandion intermediär gebildete Cyclopentanol aus der Reaktionslösung entfernt und das entsprechende Cyclopenten gebildet.

Bei der Umsetzung des 1,6-Hexandions **142m** mit 3 Äq. Trifluoressigsäure (TFA) bei 25 °C entsteht das Cyclopenten **189**^[126]. Um eine Gleichgewichtsverteilung der Produkte zu erhalten, wird 76 h bei 25 °C gerührt, bevor die Reaktionsmischung aufgearbeitet wird. Hauptprodukt in 38 % Ausbeute ist das Cyclopenten **189**^[126]. Außerdem werden 19 % des Edukts **142m** nicht umgesetzt. Eine dritte Verbindung (ca. 17 % Ausbeute) konnte zwar isoliert, jedoch nicht identifiziert werden.



In der Literatur sind intramolekulare Aldolkondensation von 1,6-Diketonen auch unter basischen Bedingungen beschrieben worden. Wird 1,6-Di-(*para*-methoxyphenyl)-1,6-hexandion (**99m**) mit 5 Äq. Natriummethanolat in THF bei 24 h unter Rückfluß erhitzt, entsteht das Cyclopenten **189** in 75 % Ausbeute. Vom Edukt **142m** können zudem noch 6 % der eingesetzten Menge zurückgewonnen werden. Außerdem wird die gleiche unbekannte Substanz (ca. 9 % Ausbeute) wie bei der zuvor beschriebenen Umsetzung mit Trifluoressigsäure isoliert.

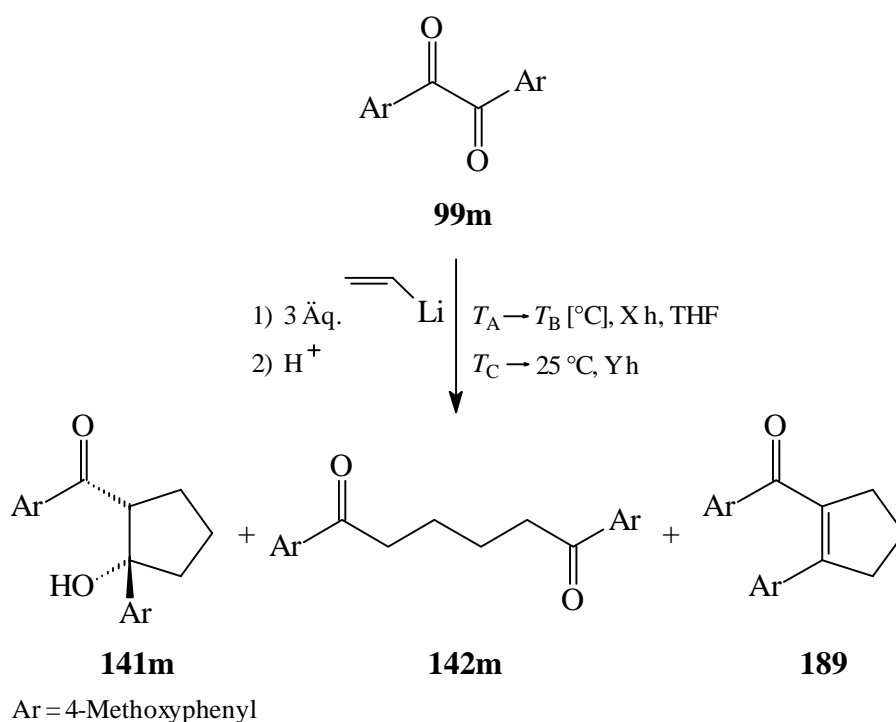


Die Untersuchungen zum Gleichgewicht Cyclopentanol/1,6-Hexandion haben gezeigt, daß die 1,6-Hexandionderivate die thermodynamisch stabilere Spezies sind. Die Überführung der 1,6-Hexandione in Cyclopentanderivate gelingt nur durch die irreversible Dehydratisierung zu den Cyclopenten mit Hilfe starker Säuren oder Basen. Bei den Umsetzungen cyclischer Systeme werden die 1,6-Diketonderivate dagegen nur unter speziellen Bedingungen isoliert.^[43,45,46] In den meisten Fällen werden durch eine anschließende intramolekulare Aldoladdition Polycyclen gebildet (s. Kap. 4.4 + 4.5).

6.2 Untersuchungen zur Bildung der Cyclopentanole **141**

Die Ergebnisse aus Kap. 6.1 haben gezeigt, daß das Gleichgewicht zwischen den Cyclopentanolen **141** und den 1,6-Hexandionen **142** eindeutig auf der Seite der 1,6-Hexandione **142** liegt. Da in den bisherigen Umsetzungen (s. Kap. 4.1 - 4.3) die Cyclopentanole **141** sogar teilweise als Hauptprodukt entstehen, sollten die Bedingungen für die Bildung der Cyclopentanole **141** untersucht werden.

Zu diesem Zweck wurden die Reaktions- und Hydrolysebedingungen der Umsetzung des 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandions (**99m**) mit Vinylolithium variiert. Da der Großteil der zuvor umgesetzten Benzilderivate (s. Kap. 4.1) in Ethern außer THF schwer löslich ist, wurde das Lösungsmittel jedoch nicht geändert. Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.



Nr.	Reaktions- und Hydrolysebedingungen						Ausbeuten (%)		
	T_A [°C]	T_B [°C]	X [h]	Säure	T_C [°C]	Y [h]	141m	142m	189 ^[126]
I	-78	-78	0.5	NH ₄ Cl (wss.)	-78	27	47	22	
II	-78	-78	0.5	NH ₄ Cl (wss.)	-78	2	33	35	
III	-78	-78	0.5	NH ₄ Cl (wss.)	-78	1 ^[a]	18	56	
IV	0	0	0.5	NH ₄ Cl (wss.)	0	0.5	13	62	
V	-78	25	23	NH ₄ Cl (wss.)	-78	2		28	18
VI	-78	-78	2	F ₃ CSO ₃ H	-78	2		38	15

Tabelle 12: Umsetzungen von **99m** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. [a] weitere 26 h rühren bei 25 °C.

Die unterschiedlichen Reaktionstemperaturen wirken sich vorrangig auf die Aufarbeitung aus. Bei -78 °C friert der Großteil der wäßrigen Lösung sofort ein. Es bilden sich zwei Phasen, eine feste, wäßrige untere Phase und eine flüssige, etherische obere Phase. Dadurch stehen nur die in der Etherphase in geringem Maße gelösten Wassermoleküle zur Protonierung zur Verfügung. Bei einem geringen Angebot an Protonen wird vorrangig nur eine Enolatfunktion des Dienolats protoniert. Durch Tautomerie entsteht eine Ketofunktion, die dann intramolekular von der anderen Enolatfunktion unter Bildung eines Cyclopentanols angegriffen wird, bevor die zweite Protonierung erfolgen kann (Nr. I).

Wird dagegen nach Zugabe der wäßrigen Ammoniumchlorid-Lösung innerhalb kurzer Zeit auf 25 °C erwärmt, schmilzt die wäßrige Phase sehr schnell und die zur Verfügung stehende Protonenkonzentration erhöht sich, so daß auch größere Mengen 1,6-Hexandion **142m** entstehen (Nr. II). Wird noch zusätzlich längere Zeit bei 25 °C gerührt, reagiert ein Teil des zuvor gebildeten Cyclopentanols **141** aufgrund der Lage des Gleichgewichts (s. Kap. 6.1) durch Retro-Aldol-Reaktion zum 1,6-Hexandion **142**.

Erfolgt die Hydrolyse dagegen bei 0 °C (Nr. IV), friert die Lösung durch den hohen THF-Anteil nicht ein. Es steht somit eine höhere Protonenkonzentration zur Verfügung, so daß eine schnelle Protonierung beider Enolatfunktionen erfolgen kann und das Cyclopentanol **141m** nur in 13 % Ausbeute gebildet wird, während **142m** in 62 % Ausbeute entsteht.

Wird die Reaktionsmischung schon vor der Hydrolyse von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, erhält man ein überraschendes Ergebnis. Nach Umsetzung des 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandions (**99m**) mit 3 Äq. Vinylithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und langsamen Erwärmen auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man neben dem in 28 % Ausbeute entstandenen 1,6-Hexandion **142m** nicht das Cyclopentanol **141m** sondern das Cyclopenten **189**^[126] in 18 % Ausbeute (Nr. V). Das Cyclopenten **189** ist das Produkt einer Aldolkondensation. Die Bildung eines Cyclopentenderivats wurde zuvor schon bei der Umsetzung des 3,4-Hexandions (**102e**) mit Vinylithium unter ähnlichen Bedingungen beobachtet. Hauptprodukt war das 2-Ethyl-1-propionylcyclopenten (**154**) in 28 % Ausbeute (S. 58). Der genaue Mechanismus konnte nicht geklärt werden, da die Bildung des Cyclopentens schon bei der Erwärmung auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ vor der Hydrolyse eingeleitet werden muß, denn es wurde nur dieser Parameter im Vergleich zu anderen Umsetzungen geändert. Allerdings ist eine Aldolkondensation eines Dienolats sehr unwahrscheinlich.

Bisher wurde die Hydrolyse der Reaktionsmischungen immer mit wäßriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung durchgeführt, so daß der Großteil der wäßrigen Phase einfroren und durch die langsame Protonierung der Reaktionsmischung bevorzugt das Cyclopentanol **141m** gebildet wurde. Erfolgt die Protonierung nach Umsetzung von **99m** mit 3 Äq. Vinylithium dagegen bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2.5 Äq. Trifluormethansulfonsäure, entstehen sowohl das Cyclopenten **189** als auch das 1,6-Hexandion **142m** in 15 % bzw. 38 % Ausbeute (Nr. VI).

Durch die hohe Protonenkonzentration erfolgt eine schnelle Protonierung beider Enolatfunktionen, so daß bevorzugt das 1,6-Hexandion **142m** gebildet wird. Die Bildung des Cyclopentens **189** erfolgt durch die sauer katalysierte Dehydratisierung des ebenfalls gebildeten Cyclopentanol **141m**, was anhand des Farbwechsels der Reaktionslösung erkennbar ist. Am Anfang der Protonierung entfärbt sich die vorher orange Lösung, da sowohl das Cyclopentanol **141m** als auch das 1,6-Hexandion **142m** farblos sind. Durch weitere Zugabe der Trifluormethansulfonsäure färbt sich die Lösung aufgrund der Bildung des Cyclopentens **189** gelb. Dadurch kann sich jedoch kein Gleichgewicht mehr mit dem 1,6-Hexandion **142m** einstellen, da die Rückreaktion des Cyclopentens **189** unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich ist.

Die Ergebnisse der verschiedenen Umsetzungen haben gezeigt, daß die Bildung der Cyclopentanole aus einer kinetischen Kontrolle der wäßrigen Hydrolyse bei tiefen Temperaturen resultiert. Durch das Einfrieren der wäßrigen Phase ist die zur Protonierung zur Verfügung stehende Protonenkonzentration klein, so daß nur eine schrittweise Protonierung der Dianionen erfolgt. Dadurch kann es zwischen den beiden Protonierungsschritten zu einer Aldoladdition kommen. Durch lange Reaktionszeiten bei Temperaturen über 0 °C verschiebt sich das Produktverhältnis Cyclopentanol/1,6-Hexandion aufgrund der Lage des Gleichgewichts zugunsten der thermodynamisch stabileren 1,6-Hexandione.

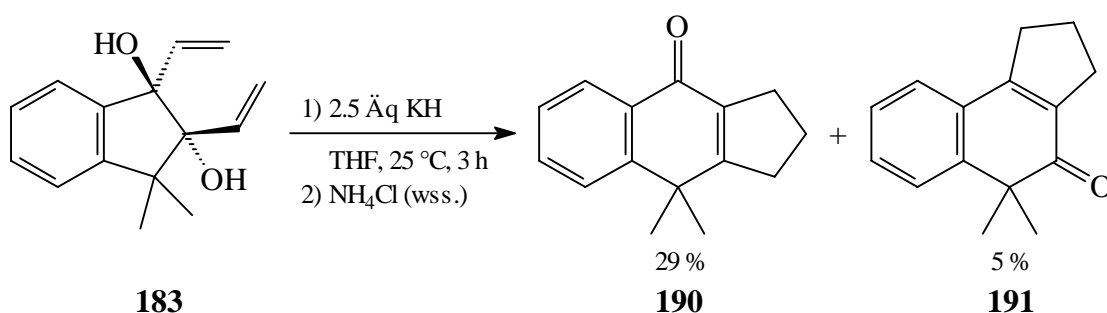
Erfolgt die Protonierung dagegen mit der stark sauren Trifluormethansulfonsäure, ist die zur Verfügung stehende Protonenkonzentration groß, so daß eine schnelle Protonierung beider Enolatfunktionen unter Bildung der 1,6-Hexandione erfolgt. Durch die starke Säure können die 1,6-Hexandione anschließend eine intramolekulare Aldolkondensation zu den jeweiligen Cyclopenten eingehen.

7. Umsetzungen von 1,2-Divinyl-1,2-diolen mit Kaliumhydrid

In den ersten Veröffentlichungen über dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen wurden die Umlagerungen durch die Deprotonierung von 1,2-Divinyl-1,2-diolen initiiert. Allerdings kann aufgrund der Reaktionsführung nicht eindeutig zwischen einer mono- und einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung unterschieden werden. Andererseits ist durch Untersuchungen der monoanionischen Oxy-Cope-Umlagerung bekannt, daß Kalium als Gegenion die Umlagerung stärker beschleunigt als Natrium oder Lithium.^[39] Die Darstellung von Vinylkalium ist jedoch nicht in größerem Maßstab durchführbar und wird von Nebenreaktionen begleitet,^[127] so daß dessen Verwendung nicht ratsam ist.

Bei den bisherigen Umsetzungen der 1,2-Diketone mit Vinylolithium konnten teilweise nur die entsprechenden 1,2-Divinyl-1,2-diole erhalten werden. Eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung gelang an diesen Systemen auch durch Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht. Einige der erhaltenen 1,2-Divinyl-1,2-diole wurden deshalb mit Kaliumhydrid umgesetzt, um so eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung zu initiieren.

Wird *trans*-3,3-Dimethyl-1,2-divinyl-1,2-indandiol (**183**) mit 2.5 Äq. Kaliumhydrid bei 25 °C umgesetzt, erhält man nach saurer Hydrolyse vier Produkte, von denen zwei eindeutig identifiziert werden konnten. Die beiden isomeren Tricyclen **190** und **191** sind die Produkte einer mono- oder dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung mit nachfolgender Aldolkondensation. Der in 5 % Ausbeute entstehende Tricyclus **191** kann nur als eine mit seinem Isomer **190** verunreinigte Fraktion isoliert werden. Hauptprodukt ist der sich in 29 % Ausbeute bildende Tricyclus **190**.

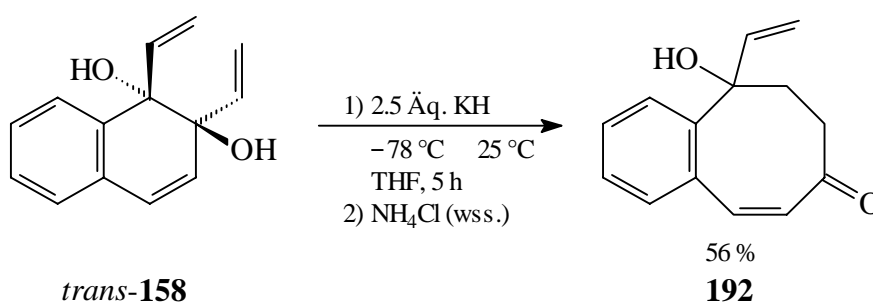


Die restlichen beiden bisher nicht identifizierten Produkte konnten in jeweils ca. 16 % Ausbeute isoliert werden. Aufgrund der ¹H-NMR-Spektren, in denen jeweils zwei

Signale für Methylgruppen vorhanden sind, muß davon ausgegangen werden, daß cyclische unsymmetrische Verbindungen vorliegen.

Wie schon die Umsetzungen des 1,2-Acenaphthochinons (**136**) und 1,2-Indandions (**173**) mit Vinylolithium sowie die Kraftfeldrechnungen gezeigt haben, sind dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen an fünfgliedrigen cyclischen 1,2-Divinyl-1,2-diolen mit einer *trans*-Konfiguration der Vinylgruppen möglich. Durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte die relative Konfiguration des *trans*-3,3-Dimethyl-1,2-divinyl-1,2-indandiol (**183**) eindeutig bestimmt werden.

In einem weiteren Experiment wurde das 1,2-Divinyl-1,2-dehydronaphthalin-1,2-diol (**158**) ebenfalls mit 2.5 Äq. Kaliumhydrid umgesetzt. Um die Temperaturabhängigkeit einer möglichen Umlagerung zu untersuchen, erfolgte die Zugabe des Naphthalinderivats **158** zu der Kaliumhydrid-Suspension bei -78 °C. Die Reaktionslösung wurde dann unter DC-Kontrolle langsam auf 25 °C erwärmt. Zwischen 0 °C und 25 °C kommt es zur Umlagerung des Systems. Nach saurer Hydrolyse kann ein Produktgemisch aus zwei Verbindungen isoliert werden, das nicht aufgetrennt werden konnte. Eines der beiden Produkte wurde mit großer Wahrscheinlichkeit als das Benzocyclooctadien **192** identifiziert. Das in 56 % Ausbeute entstandene **192** ist das Produkt einer anionischen 1,3-sigmatropen Umlagerung. In der Literatur sind 1,3-sigmatrope Umlagerung eines Sechsrings zu einem Achtring bisher kaum beschrieben.^[128]



Die in ca. 27 % Ausbeute entstehende zweite Verbindung des Produktgemisches konnte bisher nicht identifiziert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum dieses Produktes sind keine Signale für Protonen einer nicht aromatischen Doppelbindung und nur Signale für eine einzige Vinylgruppe vorhanden. Möglicherweise ist es zu einer monoanionischen Oxy-

Cope-Umlagerung zwischen einer der Vinylgruppen und der nicht aromatischen Doppelbindung gekommen.

Anscheinend ist *trans*-1,2-Divinyl-1,2-dehydronaphthalin-1,2-diol (**158**) nicht in der Lage, nach dem Mechanismus einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung zu reagieren. Statt dessen werden eine 1,3-sigmatrope Umlagerung und möglicherweise eine monoanionische Oxy-Cope-Umlagerung mit der disubstituierten Doppelbindung des Sechsrings eingegangen. Die *trans*-Stellung der Vinylgruppen an einem fast planaren Sechsring ist somit nicht für eine Cope-Umlagerung zwischen diesen beiden Gruppen geeignet, was auch durch die Ergebnisse der Umsetzungen der Chinone mit Vinylolithium und Kraftfeldrechnungen bestätigt wird.

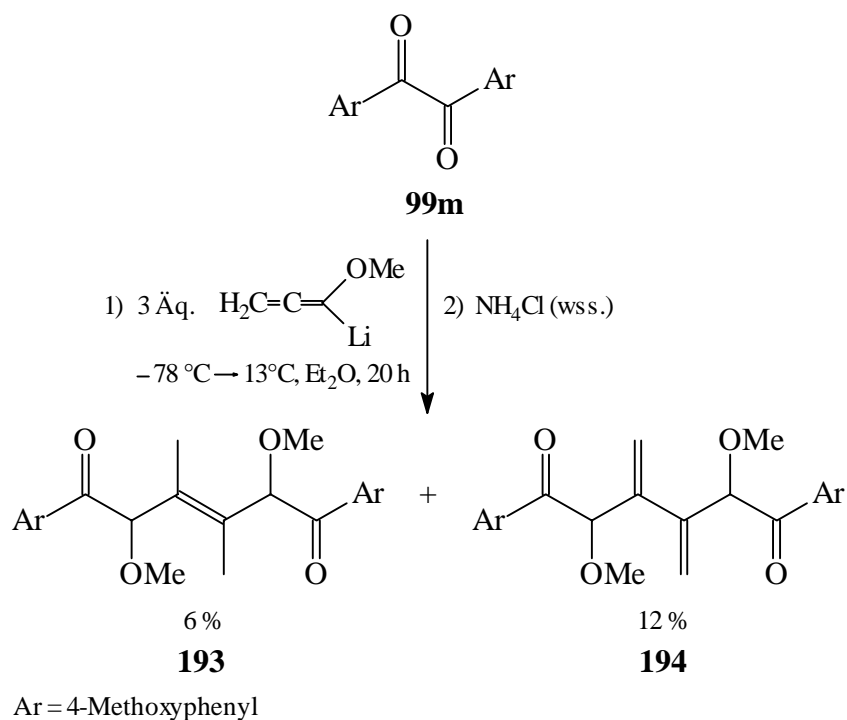
8. Umsetzungen von 1,2-Diarylethandionen mit lithiiertem Methoxyallen

Wie Voigt erstmals zeigen konnte, ist eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung auch durch die Addition zweier Moleküle von lithiiertem Methoxyallen an ein 1,2-Diketon möglich.^[45] Das η^6 -[Benzocyclobutendion]tricarbonylchrom(0) (**61**) konnte auf diese Weise zum Tricarbonyl[η^6 -3a-*endo*-hydroxy-3,8a-*endo*-dimethoxy-1,2-dimethylen-1,2,3,3a,8,8a-hexahydrocyclopenta[*a*]inden-8-on]chrom (0) (**69**) umgesetzt werden (s. S. 18). Um festzustellen, ob eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung auch durch die Addition zweier lithierter Methoxyallene an Benzilderivate initiiert werden kann, wurden Benzil (**99k**) und 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandion (**99m**) entsprechenden Reaktionsbedingungen ausgesetzt.

Wird Benzil (**99k**) mit 3 Äq. lithiiertem Methoxyallen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt und auf $-25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, können nach der sauren Hydrolyse keine definierten Produkte isoliert werden. Erfolgt die saure Hydrolyse bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ können ebenfalls keine definierten Produkte beobachtet werden, obwohl das Edukt **99k** vollständig umgesetzt wurde. Die Verbindungen sind offensichtlich zu empfindlich, um unter den gewählten Bedingungen isoliert werden zu können.

Nach der Umsetzung des 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandions (**99m**) mit 3 Äq. lithiiertem Methoxyallen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird langsam auf $13\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hydrolysiert. Der Großteil des isolierten Materials besteht aus einem Gemisch undefinierter Verbindungen. Nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung können zwei definierte Produkte isoliert und identifiziert werden. Beide Produkte sind durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung gebildet worden.

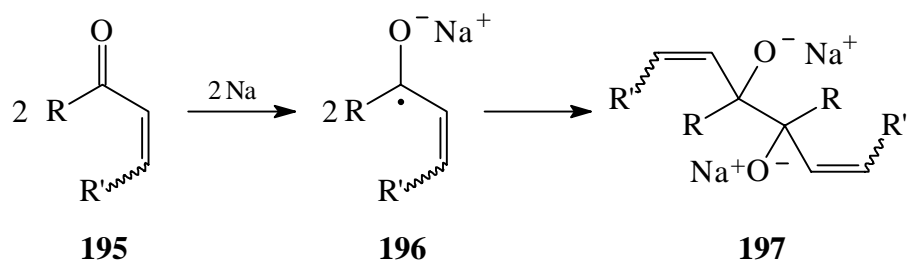
Das 1,6-Hex-3-endion **193** konnte in 6 % Ausbeute isoliert werden. Der Mechanismus der Reduktion des Butadien- zum 2-Butenfragment ist bisher noch nicht geklärt. Zweites Produkt der Umlagerung ist das 3,4-Dimethylen-1,6-Hexandion **194**, das in 12 % Ausbeute als 5:3-Diastereomerenmischung erhalten wurde.



Erstmalig konnte mit **194** das Produkt einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung ohne nachfolgende Aldoladdition durch die Umsetzung mit lithiertem Methoxyallen isoliert werden. Durch Variation der Reaktionsbedingungen sollten in Zukunft weitere Umlagerungen durch die Addition lithierter Methoxyallene möglich sein.

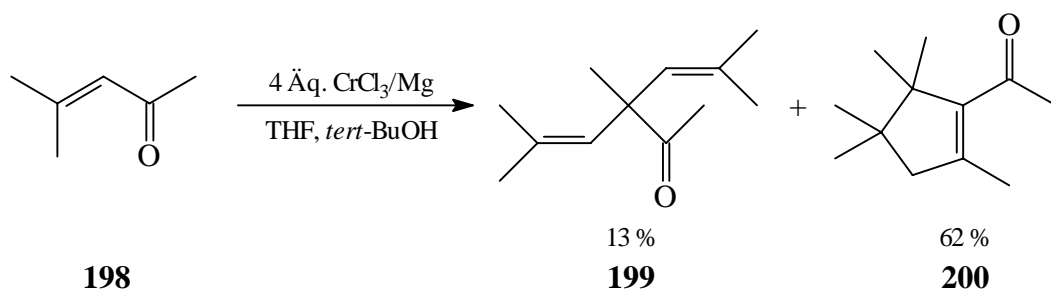
9. Versuche zur dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung durch Pinakolkupplung

In den bisherigen Arbeiten wurden die dianionische Oxy-Cope-Umlagerung immer durch die Addition zweier Alkenyllithiumverbindungen an eine 1,2-Dicarbonylverbindung oder durch doppelte Deprotonierung einer 1,2-Divinyl-1,2-diolverbindung initiiert. Voraussetzung für eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung ist die Bildung eines 1,2-Divinyl-1,2-diolatfragments **197**. Dieses entsteht auch bei der Pinakolkupplung von α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen **195**, so daß unter geeigneten Bedingungen eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung möglich sein sollte.



Schema 3: Bildung eines 1,2-Divinyl-1,2-diolats **197** durch Pinakolkupplung mit Natrium.

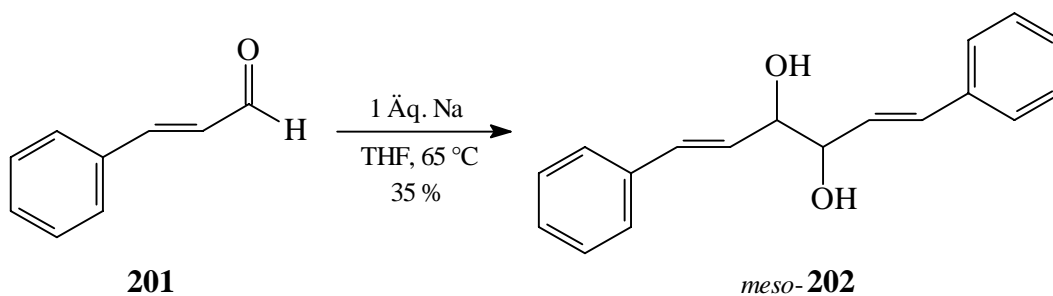
In der Literatur gibt es wenige Beispiele von Pinakolkupplungen α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen.^[129] In den meisten Fällen sind die Produkte dieser Umsetzungen die entsprechenden 1,2-Divinyl-1,2-diole. Ein Grund ist die Anwesenheit eines Alkohols während der Reaktionen. Allerdings wird in einer Arbeit auch das Cyclopenten **200** als Produkt der Kupplung von Mesityloxid **198** mit Magnesium und Chrom(III)chlorid beschrieben.^[129c] Die Autoren gehen jedoch davon aus, daß **200** durch eine Radikalkupplung in β -Position und nicht durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung entsteht. Da auch bei diesen Experimenten in Gegenwart eines Alkohols gearbeitet wurde, ist eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung eher unwahrscheinlich.



Um die Möglichkeiten einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung durch eine Pinakolkupplung zu untersuchen, wurden sowohl ein α,β -ungesättigter Aldehyd als auch ein α,β -ungesättigtes Keton mit Natrium in THF ohne Zugabe eines Protonendonors umgesetzt. Diese Bedingungen sollten gute Voraussetzungen für eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung bieten.

Wird Methylvinylketon mit einem Äquivalent Natrium in THF bei 25 °C umgesetzt, kann keine Reaktion beobachtet werden. Erst durch Erhitzen unter Rückfluß setzt eine Reaktion ein. Nach saurer Hydrolyse kann jedoch kein definiertes Produkt isoliert werden. Wahrscheinlich ist das empfindliche Methylvinylketon polymerisiert.

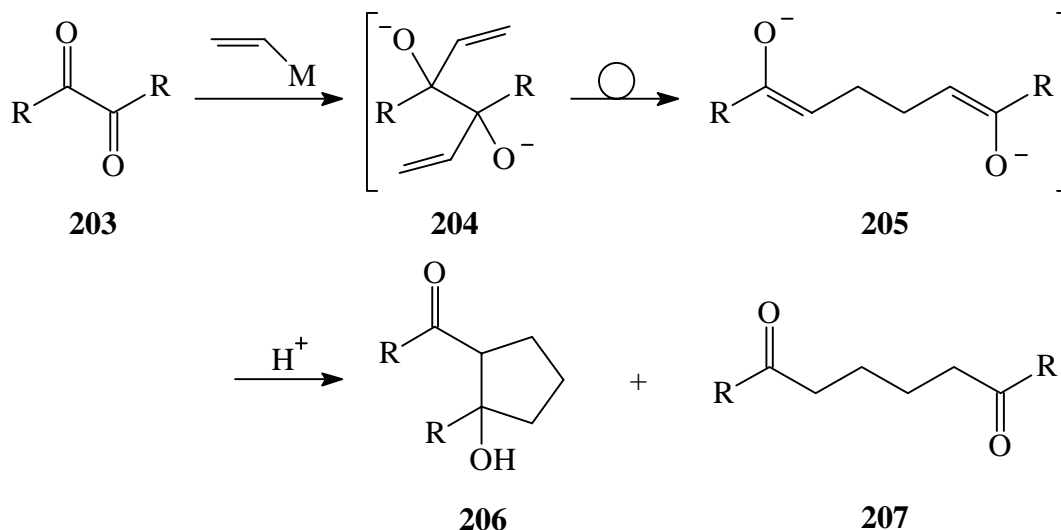
Bei der Umsetzung von *trans*-Zimtaldehyd (**201**) mit einem Äquivalent Natrium setzt die Reaktion sofort nach Zugabe des Natriums ein. Nach saurer Hydrolyse kann ebenfalls nur ein Produktgemisch erhalten werden, das zum größten Teil aus undefinierbaren Bestandteilen besteht. Allerdings konnte in 35 % Ausbeute das Pinakol **202**^[130] isoliert werden.



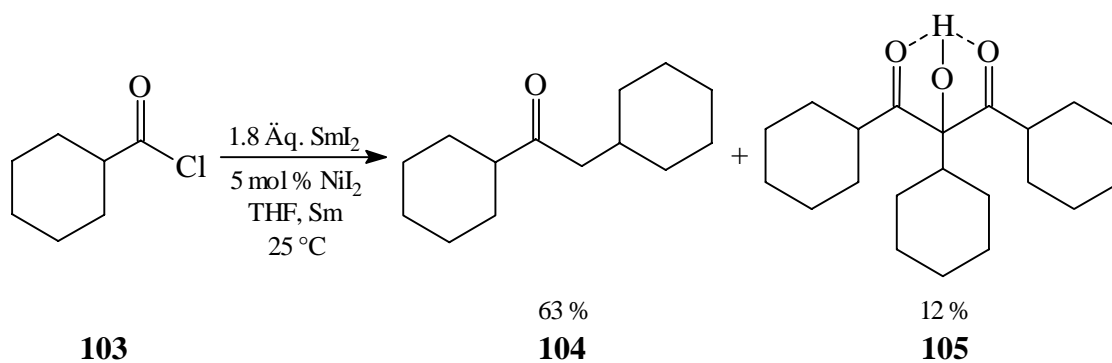
Unter den verwendeten Bedingungen scheint eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung durch eine Pinakolkupplung nicht möglich zu sein. Während beim Methylvinylketon die Bildung des Radikals durch das Natrium bei niedrigen Temperaturen gehindert ist, geht Zimtaldehyd (**201**) mit Natrium eine sehr heftige Reaktion ein. Durch die Konjugation mit dem Phenylring ist eine Delokalisation des Radikals über die gesamte Verbindung möglich, so daß keine selektive Kupplung erfolgt. Für weitere Umsetzungen müssen die Reaktionsbedingungen noch besser auf die einzelnen Verbindungen abgestimmt werden. Für die reaktionsträgen Ketone ist der Einsatz von Kalium denkbar, während mit Aldehyden bei tieferen Temperaturen gearbeitet werden sollte.

C Zusammenfassung

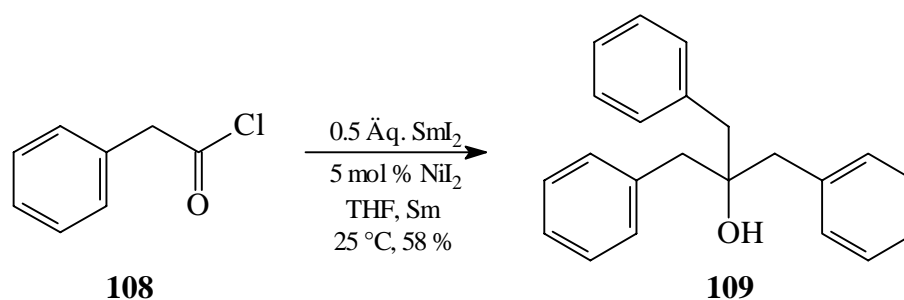
Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich die bisher nur selten beobachtete dianionische Oxy-Cope-Umlagerung an vielen Verbindungen durchführen läßt. Durch Umsetzungen von 1,2-Diketonen **203** mit Vinyl-Metall-Verbindungen entstehen intermediär 1,2-Divinyl-1,2-dialkoholate **204**, die durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung zu den Dienolaten **205** umlagern. Nach der Protonierung bilden sich dann die entsprechenden 1,6-Hexandione **207**. Außerdem können durch eine Aldoladdition auch die Cyclopentanole **206** entstehen. Das Mengenverhältnis von **206** zu **207** läßt sich durch die Temperatur bei der Hydrolyse und die Zeitdauer zwischen Hydrolyse und Aufarbeitung beeinflussen.



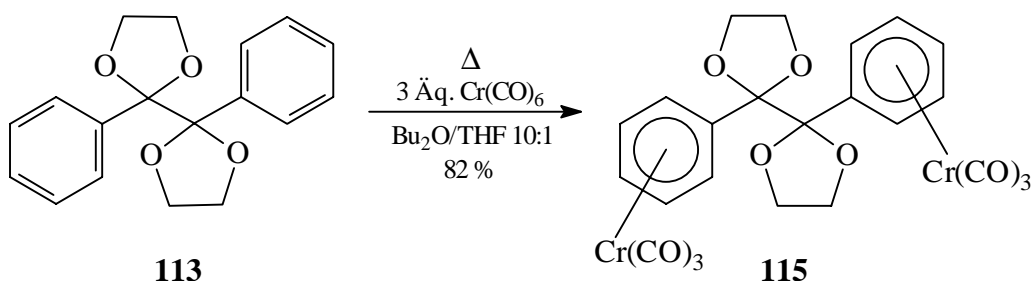
Bei den Untersuchungen zur Darstellung verschiedener 1,2-Diketone konnten die Kupplungsreaktionen von Carbonsäurechloriden mit Samariumdiodid^[71-73] erweitert und effektiver gestaltet werden. Durch die Verwendung von Samariumdiodid-Lösungen, die elementares Samarium und 5 mol % Nickeldiodid enthalten, können aliphatische Carbonsäurechloride reaktiv zu den entsprechenden Monoketonen **104** gekuppelt werden. Es werden unter diesen ansonsten ähnlichen Bedingungen nur 1.8 Äq. Samariumdiodid anstatt der bisherigen 4 Äq. benötigt. Außerdem gelang erstmals die Trimerisierung eines Carbonsäurechlorids **103** zu einer 2-Hydroxy-1,3-propandion-Verbindung **105**.



Werden unter sonst gleichen Bedingungen nur 0.5 \u00c4q. Samariumdiodid-L\u00f6sung f\u00fcr die Kupplung des Benzylcarbons\u00e4urechlorids (**108**) verwendet, entsteht ausschlie\u00dflich das Trimerisierungsprodukt **109**.

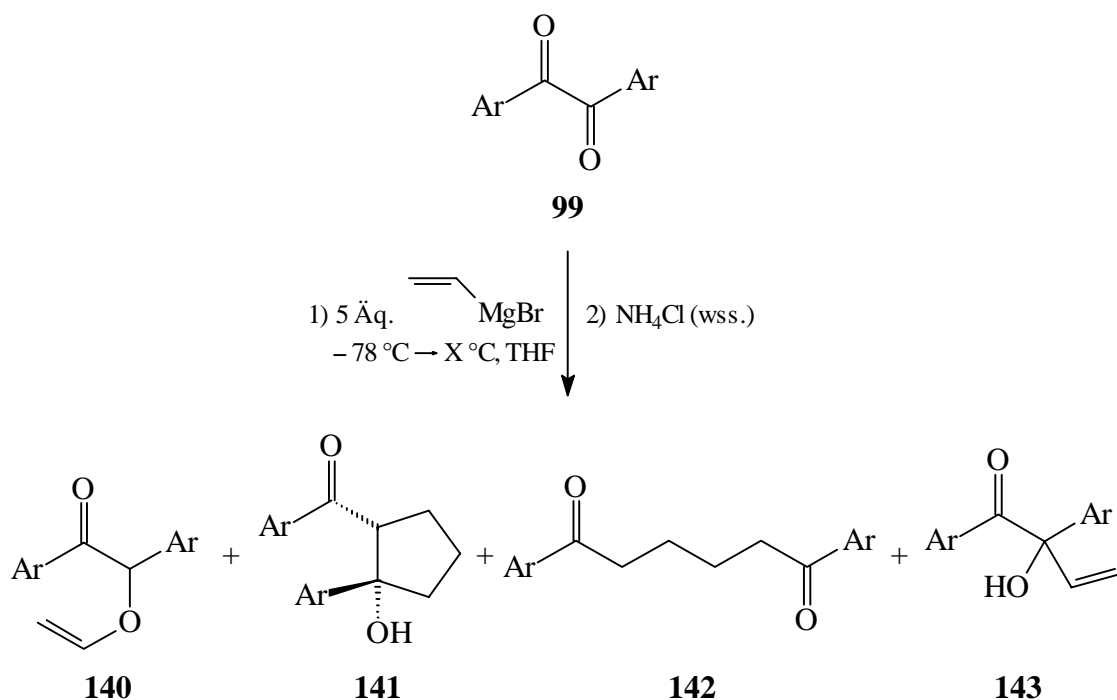


Die Darstellung des $\eta^6:\eta^6$ -[1,2-Bis(ethylenedioxy)-1,2-diphenylethan]bis{tricarbonylchrom(0)} (**115**) gelingt in guten Ausbeuten, kann jedoch aufgrund der sehr schlechten L\u00f6slichkeit in allen g\u00e4ngigen L\u00f6sungsmitteln nicht deacetalisiert werden.



Bei den Umsetzungen offenkettiger 1,2-Diketone mit Vinylmagnesiumbromid oder -chlorid entstehen die Produkte **141** und **142** einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung in m\u00e4\u00dfigen Ausbeuten (s. Tab. 13). Eine Ausnahme ist die Umsetzung des 1,2-Di-(*para*-

chlorphenyl)ethandions (**99d**), bei der das 1,6-Hexandion **142d** in 40 % Ausbeute gebildet wird.

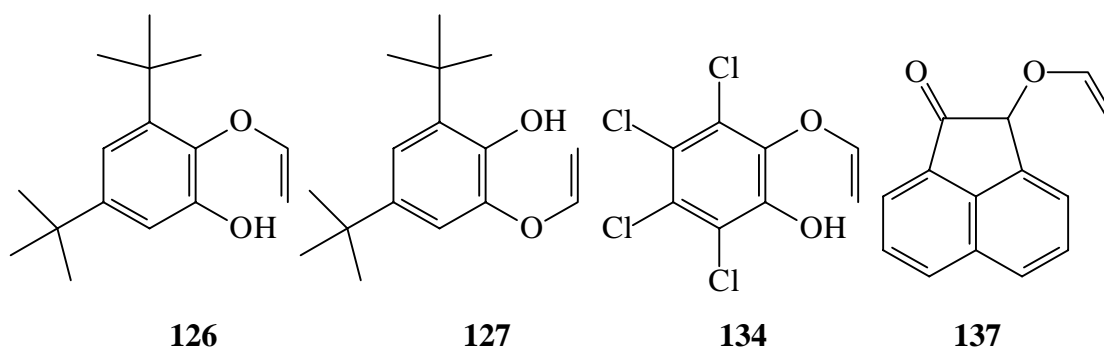


Ar		Reaktionsbedingungen		Ausbeuten (%)			
		T_A (°C)	Zeit (h)	140	141	142	143
Phenyl	k	25	18	45	6	5 ^[99]	
<i>p</i> -Methoxyphenyl	m	25	17		20	14 ^[99b]	40
		-78	0.75				74
3,4-Dimethoxyphenyl	n	25	14		6	9	^[a]
<i>p</i> -Dimethylaminophenyl	o	-8	23		11		25
		-78	0.75				60 ^[b]
2-(<i>N</i> -Methylbenzimidazolyl)	p	5	23		8 ^[c]	3	
2-Furyl	i	5	21	22	13	16 ^[104]	
<i>p</i> -Chlorphenyl	d	25	48	25		40 ^[105]	
<i>p</i> -Trifluormethylphenyl	e	8	20		19	7	

Tabelle 13: Umsetzungen einiger Benzilderivate mit Vinylmagnesiumbromid. [a] 7 % Spaltungsprodukt 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-propenol^[106], [b] 20 % Edukt **99o**, [c] 11 % *trans*-Isomer.

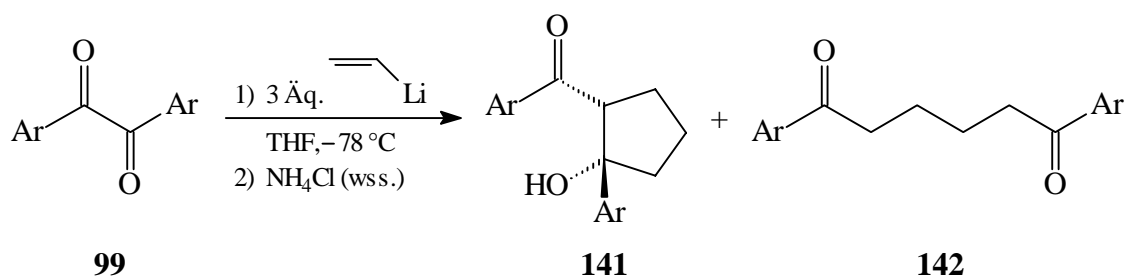
Das Hauptprodukt der meisten anderen Umsetzungen ist ein Monoadditionsprodukt. 1,2-Ethandione **99** mit akzeptorsubstituierten und nicht substituierten aromatischen Resten bilden über ein Semichinon die bisher von Benzilderivaten unbekanntes Vinyloxyverbindungen **140**. 1,2-Ethandione **99** mit donorsubstituierten aromatischen Resten bilden dagegen bevorzugt die α -Hydroxyketone **143**.

Bei den Umsetzungen der in dieser Arbeit verwendeten cyclischen 1,2-Diketone mit Vinylmagnesiumverbindungen entstehen keine Produkte einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung. Statt dessen werden die Vinyloxyverbindungen **126**, **127**, **134** und **137** oder *trans*-1,2-Divinyl-1,2-diolverbindungen gebildet.



Werden aromatische, offenkettige 1,2-Ethandione **99** mit Vinylolithium umgesetzt, bilden sich schon bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ fast ausschließlich die entsprechenden Cyclopentanole **141** und 1,6-Hexandione **142** (s. Tab. 13), die beide die Produkte einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung sind. Untersuchungen an den Umlagerungsprodukten **141m** und **142m** haben gezeigt, daß die 1,6-Hexandione **142** die thermodynamisch stabilere Spezies sind. Die bisher nicht bekannten Cyclopentanole **141** entstehen bei der wäßrigen Aufarbeitung, wenn die zur Verfügung stehende Anzahl der Hydroniumionen so gering ist, daß bevorzugt nur eine Enolatfunktion des Dienolats **199** protoniert wird. Eine intramolekulare Aldoladdition läuft dann schneller ab als die zweite Protonierung. Es entstehen fast ausschließlich die *cis*-Cyclopentanole **141**, deren relative Konfiguration durch NOE-Experimente ermittelt werden konnte. Unter sauren Bedingungen reagieren die Cyclopentanole **141** zu den entsprechenden 1,6-Hexandionen **142**. Die 1,6-Hexandione **142** reagieren dagegen nicht zu den entsprechenden Cyclopentanol

141. Eine Reaktion erfolgt nur mit starken Säuren oder Basen durch unter diesen Bedingungen irreversible Dehydratisierung zum entsprechenden Cyclopenten.

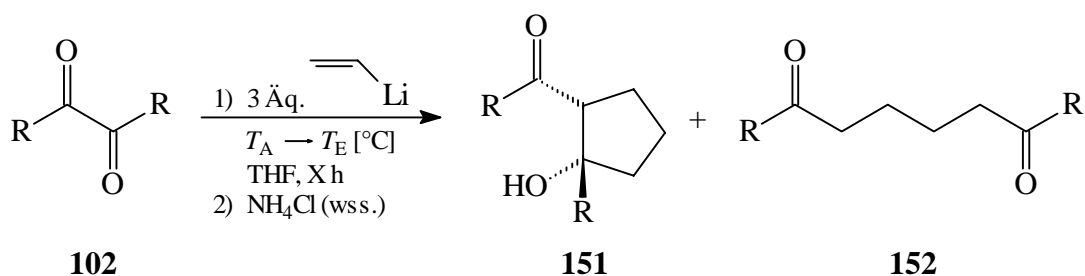


Ar		Ausbeuten (%)	
		141	142
Phenyl ^[a]	k		59 ^[99]
<i>p</i> -Methylphenyl	a	20	46 ^[113]
<i>p</i> -Isopropylphenyl	b	36	35
<i>p-tert</i> -Butylphenyl	c	40	30
β -Naphthyl	h	71	9
<i>p</i> -Methoxyphenyl	m	33	35 ^[99b]
<i>p</i> -Difluormethoxyphenyl	f	46	9
<i>p</i> -Trifluormethoxyphenyl	g	10	40
<i>p</i> -Chlorphenyl	d		33 ^[105]
<i>p</i> -Trifluormethylphenyl	e		58
2-Furyl	i		49 ^[104]
2-Thienyl	j		39 ^[104]
2-(<i>N</i> -Methylbenzimidazolyl)	p	5	6
2-Pyridyl	q	6 ^[b]	10

Tabelle 14: Umsetzungen verschiedener 1,2-Diarylethandione **99** mit Vinylolithium. [a] in Diethylether, [b] *trans*-Isomer.

Aliphatische, offenkettige 1,2-Ethandione **102** gehen mit Vinylolithium häufig erst bei höheren Temperaturen eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung ein, da das Dienolat **205** nicht durch Konjugation mit aromatischen Resten zusätzlich stabilisiert wird. Bei -78 °C bilden sich statt dessen die entsprechenden 1,2-Divinyl-1,2-diolverbindungen.

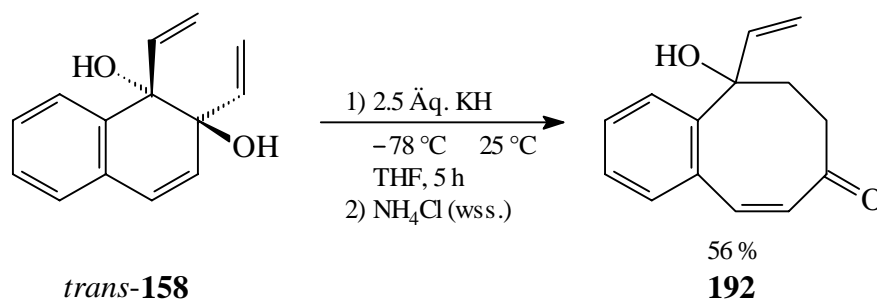
Dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen sind jedoch auch bei diesen Verbindungen durch die Umsetzung mit Vinylolithium grundsätzlich möglich (s. Tab. 8).



R		Reaktionsbedingungen			Ausbeuten (%)	
		T_A (°C)	T_E (°C)	Zeit (h)	151	152
Methyl	d	0	65	3	17 ^[a]	7 ^[115]
Ethyl	e	0	65	24	26	25 ^[113]
		0	65	1	52	
Cyclohexyl	a	-78	10	18		44 ^[116]
		0	65	3	51	12 ^[116]

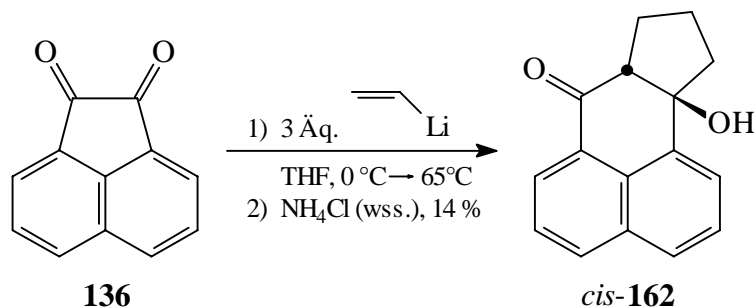
Tabelle 8: Umsetzungen aliphatischer 1,2-Diketone **102** mit Vinylolithium. [a] + *trans*-Isomer in 21 %.

An cyclischen Sechring-*ortho*-Chinonen konnten durch Umsetzung mit Vinylolithium keine dianionischen Oxy-Cope-Umlagerungen induziert werden. Statt dessen bilden sich die entsprechenden *trans*-1,2-Divinylcyclohexa-3,5-dien-1,2-diole. Die *trans*-Konfiguration konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse am *trans*-1,2-Dihydro-1,2-divinyl-1,2-naphthalindiol (**158**) und einen anschließenden Vergleich der chemischen Verschiebungen für die Protonen der Vinylgruppen in den ¹H-NMR-Spektren der verschiedenen *trans*-1,2-Divinylcyclohexa-3,5-dien-1,2-diole nachgewiesen werden. **158** geht auch nach doppelter Deprotonierung mit Kaliumhydrid keine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung ein, sondern reagiert durch eine 1,3-sigmatrope Umlagerung zum Achtringderivat **192**.

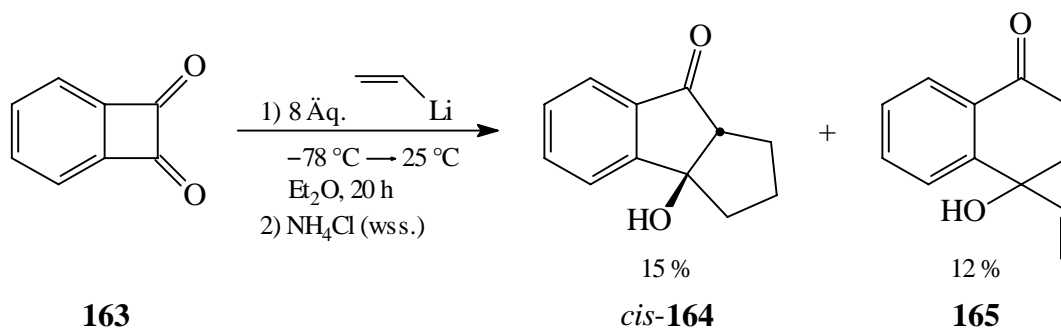


Aliphatische, cyclische Sechsring-1,2-diketone reagieren dagegen mit Vinylolithium sowohl zu den jeweiligen *cis*- als auch *trans*-1,2-Divinyl-1,2-diolverbindungen, abhängig von der jeweiligen Struktur der Ausgangsverbindung. Die Produkte einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung konnten in keinem Fall beobachtet werden.

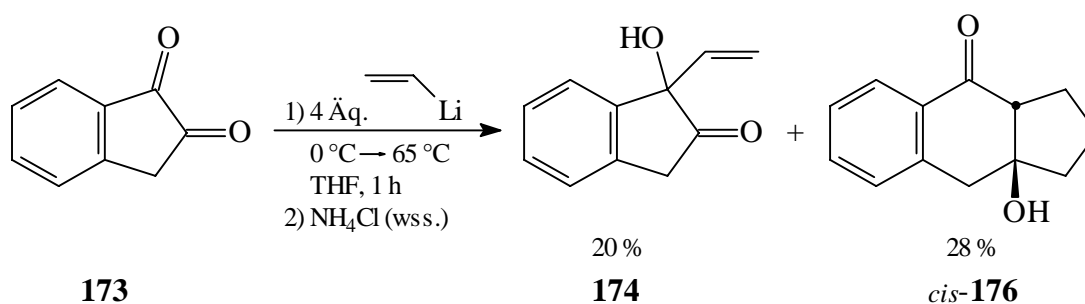
Wird 1,2-Acenaphtochinon (**136**) mit Vinylolithium bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ oder $0 \text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt, entsteht ausschließlich das nicht umgelagerte *trans*-1,2-Dihydro-1,2-divinyl-1,2-acenaphthylendiol (**138**). Erst durch Erhitzen der Reaktionsmischung auf $65 \text{ }^\circ\text{C}$ lagert das Dianion von **138** zum Tetracyclus **162** um.



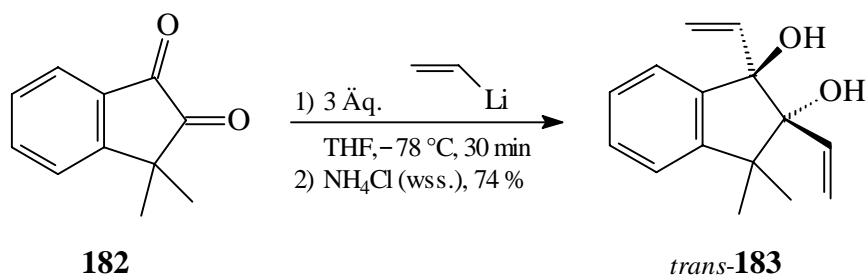
Im Gegensatz zu vorherigen Veröffentlichungen^[43a,b] konnte auch an Benzocyclobuten-dion (**163**) durch die Addition von Vinylolithium bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung initiiert werden. Durch eine anschließende Aldoladdition entsteht das Cyclopenta[*a*]inden **164**. Zusätzlich entsteht auch das Tetralonderivat **165**, das Produkt einer anionischen 1,3-sigmatropen Umlagerung.



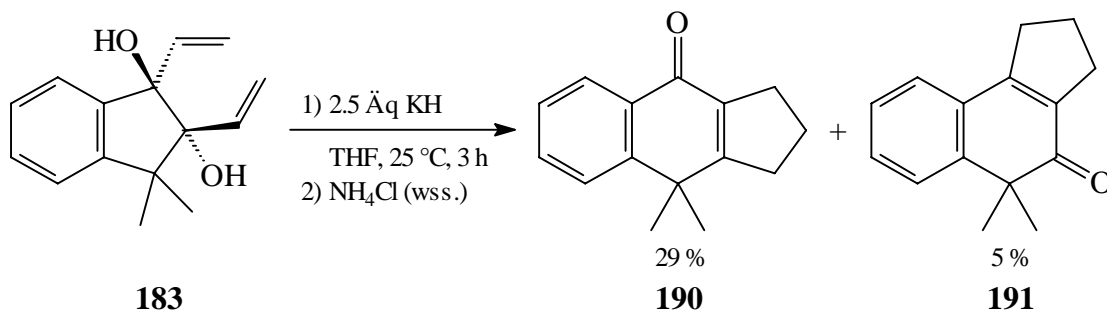
An aliphatischen 1,2-Cyclopentandionen ist ebenfalls eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung möglich. Wird 1,2-Indandion (**173**) mit 4 Äq. Vinylithium bei 0 °C umgesetzt, und die Reaktionsmischung auf 65 °C erwärmt, bilden sich das Monoadditionsprodukt **174** und der Tricyclus **176**, das Produkt einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung mit anschließender Aldoladdition.



Erfolgt die Umsetzung ausschließlich bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, bildet sich außer **174** nur das nicht umgelagerte *trans*-1,2-Divinyl-1,2-indandiol (**175**). Unter nahezu identischen Reaktionsbedingungen reagiert auch 3,3-Dimethyl-1,2-indandion (**182**) ausschließlich zum entsprechenden 1,2-Divinyl-1,2-diol **183**.



Durch Deprotonierung von **183** mit Kaliumhydrid bei 25 °C entstehen die beiden isomeren Tricyclen **190** und **191**, die sich durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung mit anschließender Aldolkondensation bilden.



Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen an einer Vielzahl verschiedener Verbindungen möglich und nicht nur auf bestimmte Systeme beschränkt sind. Die Umsetzungen offenkettiger 1,2-Diketone führen zu Cyclopentanol- und 1,6-Hexandion-Verbindungen. Durch schwache Säuren können die gebildeten Cyclopentane zu den entsprechenden 1,6-Hexandion-Verbindungen umgesetzt werden, so daß einheitliche Produkte darstellbar sind. Starke Säuren ermöglichen durch Dehydratisierung der Cyclopentane den Zugang zu den entsprechenden Cyclopenten. Cyclische 1,2-Diketone können ebenfalls durch die Umsetzung mit Vinylolithium dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen eingehen. Allerdings werden nicht die jeweiligen cyclischen 1,6-Diketone isoliert, sondern nur die durch eine anschließende intramolekulare Aldoladdition entstehenden anellierten diastereomerenreinen Cyclopentane. Die Ergebnisse der Umsetzungen der cyclischen 1,2-Diketone mit Vinylolithium konnten durch Kraftfeldrechnungen bestätigt werden.

Dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen eröffnen somit den Zugang zu einer großen Anzahl von 1,6-Hexandion- und Cyclopentanol-derivaten unter milden Bedingungen. Durch die Verwendung verschiedener Alkenyllithium-Verbindungen kann die Produktvielfalt noch weiter erhöht werden.

D Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Sämtliche Operationen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Alle verwendeten Apparaturen wurden durch Ausheizen mit einem Heißluftfön bei $p < 10^{-1}$ mbar von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit.

Benzol, Diethylether, Hexan, Petrolether (40 - 70 °C) und THF wurden über Na/K-Legierung/Benzophenon, Dibutylether und Dioxan über Natrium getrocknet und unter Argon-Atmosphäre abdestilliert. Dichlormethan wurde von Calciumhydrid abdestilliert. Ethanol wurde nach Literaturvorschrift mit Natrium und Phthalsäurediethylester getrocknet.^[131] Triethylamin wurde von Kaliumhydroxid abdestilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden entsprechend von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit befreit.

Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,6-dion,^[132] 1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethandion,^[133] 1,2-Bis-(*para*-dimethylaminophenyl)ethandion,^[134] Tetravinylzinn,^[135] 5,7-Dibenzobicyclo[2.2.2]octan-2,3-dion,^[136] 1,2-Bis(ethylendioxy)-1,2-diphenylethan,^[137] 1,2-Indandion,^[138] 1,1'-Ferrocendialdehyd,^[139] Vinylmagnesiumbromid,^[140] Phenyllithium^[141] und Vinylolithium^[110] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Methoxyallen^[142] wurde von Frau Dr. B. Voigt und Dess-Martin-Periodan^[76] wurde von Herrn Dr. D. Leinweber zur Verfügung gestellt.

¹H-NMR-Spektren wurden in 5 mm-Röhrchen an den Geräten WP 200 SY (200.1 MHz), WM 300 (300.1 MHz) sowie AM 400 (400.1 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. ¹³C-NMR-Spektren wurden an den Geräten Bruker WP 200 SY (50.3 MHz), WM 300 (75.4 MHz) sowie AM 400 (100.6 MHz) der Firma Bruker gemessen. Die Signalmultiplizitäten wurden durch APT-Experimente oder durch Anwendung der DEPT-Pulsfolge bestimmt. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich entweder auf $\delta_{\text{TMS}} = 0$ oder auf die jeweiligen Lösungsmittel als inneren Standard. NMR-Proben von luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon präpariert.

IR-Spektren wurden mit den FT-IR-Spektrometern 580 und 1710 der Firma Perkin-Elmer als KBr-Preßling, kapillarer Film oder als Lösung in Chloroform aufgenommen.

Massenspektrometrische Untersuchungen erfolgten an den Geräten Finnigan MAT 112 und Finnigan MAT 312 unter fraktionierter Verdampfung der Substanzen bei dem jeweils angegebenen Ionisierungspotential und Temperatur.

Hochaufgelöste Massenspektren wurden an den Geräten Finnigan MAT 312 und VG Autospec nach der Peak-Matching-Methode mit PFK (Perfluorkerosen) als Standard aufgenommen.

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit Fertigfolien vom Typ 60F-254 der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und mit Vanillin- bzw. 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Tauchreagenz.

Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi bestimmt und sind nicht korrigiert. Bei Messungen metallorganischer Substanzen wurden die Schmelzpunktröhrchen vorher unter Argon zugeschmolzen.

Säulenchromatographische Trennungen wurden an Kieselgel der Firma J. T. Baker, durchschnittliche Partikelgröße 40 μm , als stationäre Phase durchgeführt. Für die Trennung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen wurde das Kieselgel 24 h im Hochvakuum ($p < 10^{-1}$ mbar) ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre gesetzt. Die zur Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittel wurde mit einem über 30 min durchgeleiteten Argonstrom von Sauerstoff befreit und mit Argon gesättigt. Die Trennungen wurden nach der Methode der Flash-Säulenchromatographie durchgeführt.^[143]

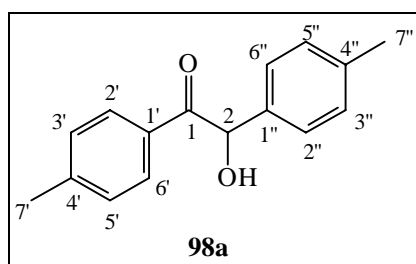
Die Angabe der relativen Konfiguration der nicht anellierten Cyclopentanol-Verbindungen erfolgt durch die *cis-/trans*-Nomenklatur und bezieht sich auf die Stellung der Substituenten mit der jeweiligen höchsten Priorität an C-1 und C-2. Die Bestimmung der Priorität erfolgt nach der Cahn-Ingold-Prelog-Regel.^[144]

2. Darstellung von α -Hydroxyketonen durch Benzoinkondensation

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1):

N-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazoliumchlorid (**95**) wird in möglichst wenig trockenem Ethanol gelöst und unter Rühren mit Triethylamin versetzt. Es bildet sich eine schwachgelbe Lösung. Nun wird der Aldehyd zugegeben, und die Lösung 24 h bei 25 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird in das fünffache Volumen an Wasser gegossen. Wenn ein farbloser Feststoff ausfällt, wird dieser abfiltriert und anschließend im Vakuum getrocknet. Bildet sich dagegen eine Emulsion, wird dreimal mit Diethylether extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Zeigt eine dünnschichtchromatographische Kontrolle kein reines Produkt an, erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung mit einem Petrolether/Diethylether-Gemisch als Laufmittel.

1,2-Bis-(*para*-methylphenyl)-2-hydroxyethanon (**98a**)

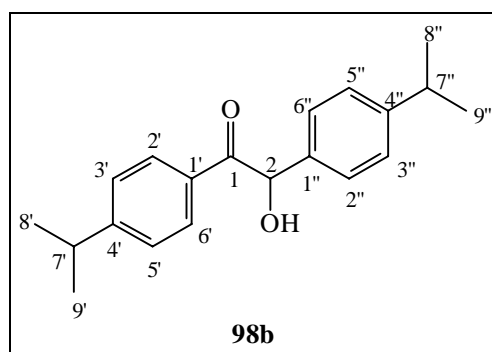


AAV 1: 89 mg (0.3 mmol) **95**, 2.0 ml Ethanol, 0.11 ml (76 mg, 0.76 mmol) Triethylamin, 0.5 ml (510 mg, 4.3 mmol) *para*-Tolylaldehyd (**97a**). Zur Aufarbeitung wird dreimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 4:1). 366 mg (1.5 mmol, 72 %) 1,2-Bis-(*para*-methylphenyl)-2-hydroxyethanon (**98a**)^[59,145] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 88 °C, Lit.^[145b] 89 °C).

IR^[145a] (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3460 cm⁻¹ (br, w, OH), 3000 (w, arom. CH), 2924 (w, CH), 1676 (s, C=O), 1608 (s, arom. C=C), 1572 (w, arom. C=C), 1512 (w, arom. C=C), 1448 (w), 1388 (m), 1312 (m), 1276 (s, OH), 1180 (s, C-O), 1112 (w), 1076 (m), 972 (s).-

$^1\text{H-NMR}^{[145]}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.27$ (s, 3H, CH_3), 2.33 (s, 3H, CH_3), 4.57 (d, 1H, OH, $^3J_{\text{OH},2} = 6.1$ Hz), 5.89 (d, 1H, 2-H), 7.11 + 7.21 (AA'BB'-System, 2 x 2H, 3''(5'')-H + 2''(6'')-H), 7.17 + 7.81 (AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 21.1$ (CH_3), 21.6 (CH_3), 75.8 (CH, C-2), 127.6 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 130.9 (C_q , C-1'), 136.3 (C_q , C-4''), 138.3 (C_q , C-1''), 144.8 (C_q , C-4'), 198.5 (C_q , C-1).- MS (70 eV, 20 °C): m/z (%) = 240 (4) [M^+], 149 (27) [$\text{M}^+ - \text{PhCH}_3$], 136 (10), 122 (27), 121 (65) [$\text{M}^+ - (\text{CO})\text{PhCH}_3$], 120 (51), 119 (100) [$\text{CH}_3\text{Ph}(\text{CO})^+$], 107 (13) [PhCHOH^+], 105 (13) [$\text{Ph}(\text{CO})^+$], 91 (75) [PhCH_2^+], 77 (50) [C_6H_5^+].- HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$): ber. 240.115030; gef. 240.114960.- $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (240.30): ber. C 79.97, H 6.71; gef. C 79.36, H 6.62.

1,2-Bis-(*para*-isopropylphenyl)-2-hydroxyethanon (**98b**)

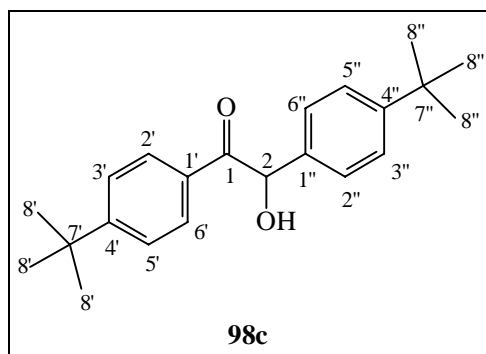


AAV 1: 380 mg (1.4 mmol) **95**, 10.0 ml Ethanol, 0.45 ml (330 mg, 3.2 mmol) Triethylamin, 5.0 ml (4.90 g, 33.1 mmol) *para*-Isopropylbenzaldehyd (**97b**). Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. 4.28 g (14.3 mmol, 87 %) 1,2-Bis-(*para*-isopropylphenyl)-2-hydroxyethanon (**98b**)^[60,146] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 101 °C, Lit.^[146] 99 - 101 °C).

IR^[146] (KBr): $\tilde{\nu} = 3428$ cm^{-1} (br, s, OH), 2960 (s, CH), 1676 (s, C=O), 1604 (s, arom. C=C), 1460 (w), 1416 (m), 1392 (w), 1276 (m), 1256 (m), 1224 (m), 1180 (w), 1088 (m), 1056 (m), 976 (m), 872 (w), 828 (m).- $^1\text{H-NMR}^{[146]}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.187$ (d, 6H, 8''-H o. 9''-H, $^3J_{8''\text{o.}9'',7''} = 6.8$ Hz), 1.192 (d, 6H, 8''-H o. 9''-H, $^3J_{8''\text{o.}9'',7''} = 7.0$ Hz), 1.22 (d, 6H, 8'-H, 9'-H, $^3J_{8'(9)',7'} = 7.0$ Hz), 2.79 - 2.97 (m, 2H, 7'-H + 7''-H), 4.52

(br, s, 1H, OH), 5.92 (s, 1H, 2-H), 7.18 + 7.26 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3''(5'')-H + 2''(6'')-H], 7.25 + 7.88 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 23.45 (CH₃), 23.49 (CH₃), 23.78 (CH₃), 23.80 (CH₃), 33.8 (CH, CCH₃), 34.2 (CH, CCH₃), 75.8 (CH, C-2), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 129.5 [CH, C-2'(6')], 131.3 (C_q, C-1'), 136.6 (C_q, C-1''), 149.2 (C_q, C-4''), 155.5 (C_q, C-4'), 198.4 (C_q, C-1).- MS (70 eV, 20 °C): m/z (%) = 296 (2) [M⁺], 192 (7), 177 (12) [i-PrPh(CO)CHOH⁺], 149 (42) [i-PrPhCHOH⁺], 148 (13), 147 (100) [i-PrPh(CO)⁺], 133 (8), 131 (9), 119 (14) [i-PrPh⁺], 105 (12) [EtPh⁺], 95 (11), 91 (19) [PhCH₂⁺], 77 (12) [C₆H₅⁺]. HRMS (C₂₀H₂₄O₂): ber. 296.177630; gef. 296.177521.- C₂₀H₂₄O₂ (296.41): ber. C 80.50, H 8.11; gef. C 80.14, H 7.96.

1,2-Bis-(*para-tert*-butylphenyl)-2-hydroxyethanon (**98c**)

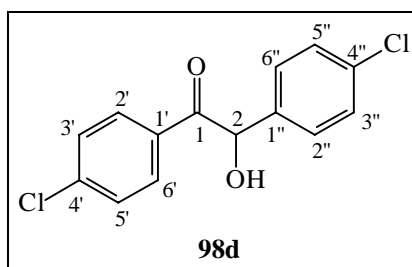


AAV 1: 366 mg (1.4 mmol) **95**, 10.0 ml Ethanol, 0.44 ml (324 mg, 3.2 mmol) Triethylamin, 5.0 ml (5.15 g, 31.7 mmol) *para-tert*-Butylbenzaldehyd (**97c**). Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 4:1). 3.14 g (9.7 mmol, 61 %) 1,2-Bis-(*para-tert*-butylphenyl)-2-hydroxyethanon (**98c**)^[61,146] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 164 °C, Lit.^[61] 163 °C).

IR^[61] (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3428 cm⁻¹ (s, OH), 2960 (s, CH), 2904 (m, CH), 2868 (m, CH), 1676 (s, C=O), 1604 (m, arom. C=C), 1560 (w, arom. C=C), 1508 (w, arom. C=C), 1464 (w), 1408 (m), 1364 (w), 1268 (m, OH), 1220 (m), 1184 (m), 1108 (m), 1088 (m, C-O), 980 (m), 872 (w), 824 (m).- ¹H-NMR^[61,146] (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (s, 9H, CH₃), 1.29

[s, 9H, CH₃], 4.56 (br, s, 1H, OH), 5.91 (s, 1H, 2-H), 7.27 + 7.35 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 2''(6'')-H + 3''(5'')-H], 7.41 + 7.89 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 31.6 (CH₃), 31.9 (CH₃), 34.5 (C_q, CCH₃), 35.2 (C_q, CCH₃), 75.7 (CH, C-2), 125.6 [CH, C-3'(5') o. C-3''(5'')], 126.1 [CH, C-3'(5') o. C-3''(5'')], 127.4 (CH, C-2''), 129.2 (CH, C-2'), 130.9 (C_q, C-1'), 136.3 (C_q, C-1''), 151.4 (C_q, C-4''), 157.7 (C_q, C-4'), 198.4 (C_q, C-1).- MS (70 eV, 100 °C): m/z (%) = 324 (4) [M⁺], 279 (3), 194 (11), 179 (5), 164 (36), 163 (76) [*tert*-BuPhCHOH⁺], 162 (39), 161 (100) [*tert*-BuPhCO⁺], 148 (35) [*i*-PrPhCHOH⁺], 147 (34), 146 (34) [*i*-PrPh(CO)⁺], 133 (34) [*tert*-BuPh⁺], 119 (20), 118 (35) [*i*-PrPh⁺], 117 (28), 105 (34) [EtPh⁺], 104 (9), 103 (22), 91 (38) [PhCH₂⁺], 77 (34) [C₆H₅⁺].- C₂₂H₂₈O₂ (324.46): ber. C 81.44, H 8.70; gef. C 81.36, H 8.77.

1,2-Bis-(*para*-chlorphenyl)-2-hydroxyethanon (**98d**)

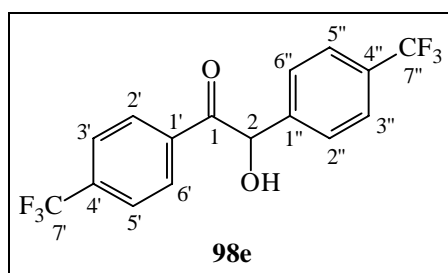


AAV 1: 74 mg (0.28 mmol) **95**, 2.0 ml Ethanol, 0.09 ml (76 mg, 0.64 mmol) Triethylamin, 500 mg (3.6 mmol) *para*-Chlorbenzaldehyd (**97d**). Zur Aufarbeitung wird dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Länge: 14 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 2:1). 372 mg (1.3 mmol, 75 %) 1,2-Bis(*para*-chlorphenyl)-2-hydroxyethanon (**98d**) als farbloser Feststoff (Smp. 86 °C, Lit.^[147] 88 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3432 cm⁻¹ (m, OH), 3076 (w, arom. CH), 2946 (w, CH), 1676 (s, C=O), 1594 (m, arom. C=C), 1490 (m, arom. C=C), 1404 (m), 1254 (m, OH), 1210 (m), 1174 (m), 1091 (s, C-O), 1013 (m), 978 (m), 870 (m), 849 (m), 836 (m), 810 (s), 765 (w), 748 (m), 731 (m), 646 (m), 620 (m), 596 (br, w), 542 (m), 532 (m), 498 (w), 478 (w),

468 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 4.55 (br, s, 1H, OH), 5.89 (s, 1H, 2-H), 7.25 + 7.30 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 2''(6'')-H + 3''(5'')-H], 7.38 + 7.82 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 75.5 (CH, C-2), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 130.4 (CH), 131.6 (C_q , C-4''), 134.8 (C_q , C-1'), 137.2 (C_q , C-4'), 140.7 (C_q , C-1''), 197.5 (C_q , C-1).- MS (70 eV, 70 °C): m/z (%) = 282 (3) [$\text{M}^+ + 2$], 280 (5) [M^+], 199 (4), 165 (7), 163 (5), 144 (12), 143 (49), 142 (43), 141 (87) [CIPhCHOH^+], 140 (44), 139 (100) [CIPh(CO)^+], 125 (6), 115 (24), 114 (14), 113 (48), 112 (25), 111 (57) [CIPh^+], 105 (14) [Ph(CO)^+], 97 (8), 90 (17), 89 (19), 85 (24), 77 (68) [C_6H_5^+].- HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$): ber. 280.005785; gef. 280.004867.- $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (281.14): ber. C 59.81, H 3.59; gef. C 59.28, H 3.56.

1,2-Bis-(*para*-trifluormethylphenyl)-2-hydroxyethanon (**98e**)

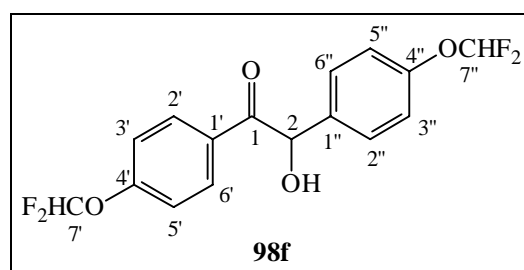


AAV 1: 430 mg (1.6 mmol) **95**, 10.0 ml Ethanol, 0.50 ml (365 mg, 3.6 mmol) Triethylamin, 5.0 ml (6.50 g, 37.3 mmol) *para*-Trifluormethylbenzaldehyd (**98e**). Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. 6.28 g (18.0 mmol, 97 %) 1,2-Bis(*para*-trifluormethylphenyl)-2-hydroxyethanon (**98e**) als farbloser Feststoff (Smp. 106 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3432 cm^{-1} (m, OH), 1680 (s, C=O), 1616 (w, C=C), 1412 (w), 1340 (s), 1248 (w), 1172 (s), 1128 (s), 1072 (s, C-O), 1016 (m), 980 (m), 820 (m).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 4.55 (br, s, 1H, OH), 6.03 (s, 1H, 2-H), 7.46 + 7.60 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 2''(6'')-H + 3''(5'')-H], 7.69 + 8.00 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 76.0 (CH, C-2), 122.2 (q, C_q , C-7' o. C-7'', $^1J_{\text{C,F}} = -273.1$ Hz), 124.9 (q, C_q , C-7' o. C-7'', $^1J_{\text{C,F}} = -272.3$ Hz), 126.0 [q, CH, C-3'(5') o. C-3''(5''), $^3J_{\text{C,F}} = -3.6$ Hz], 126.3 [q, CH, C-3'(5') o.

C-3''(5''), $^3J_{C,F} = -3.6$ Hz], 128.1 [CH, C-2'(6') o. C-2''(6'')], 129.7 [CH, C-2'(6') o. C-2''(6'')], 131.2 (q, C_q, C-4'', $^2J_{4'',7''-F} = -32.5$ Hz), 135.5 (q, C_q, C-4', $^2J_{4',7'-F} = -33.1$ Hz), 136.1 (q, C_q, C-1', $^5J_{1',7'-F} = -1.2$ Hz), 142.0 (q, C_q, C-1'', $^5J_{1'',7''-F} = -1.2$ Hz), 198.4 (C_q, C-1).- MS (70 eV, 60 °C): m/z (%) = 348 (1) [M⁺], 329 (2) [M⁺ - F], 176 (3), 175 (26) [CF₃PhCHOH⁺], 174 (10), 173 (100) [CF₃Ph(CO)⁺], 145 (33) [CF₃Ph⁺], 127 (15), 95 (5), 77 (3) [C₆H₅⁺].- HRMS (C₁₆H₁₀F₆O₂): ber. 348.058499; gef. 348.058380.- C₁₆H₁₀F₆O₂ (348.24): ber. C 55.18, H 2.89; gef. C 54.96, H 2.95.

1,2-Bis-(*para*-difluormethoxyphenyl)-2-hydroxyethanon (**98f**)

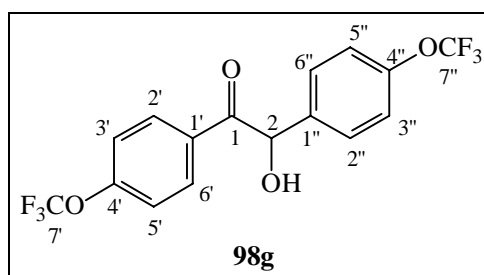


AAV 1: 453 mg (1.7 mmol) **95**, 10.0 ml Ethanol, 0.58 ml (407 mg, 4.0 mmol) Triethylamin, 5.0 ml (6.86 g, 39.8 mmol) *para*-Difluormethoxybenzaldehyd (**97f**). Zur Aufarbeitung wird dreimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 3:1). 5.7 g (15.0 mmol, 75 %) 1,2-Bis-(*para*-difluormethoxyphenyl)-2-hydroxyethanon (**98f**) als leicht grünliches Öl.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3448$ cm⁻¹ (br, s, OH), 3108 (m, arom. CH), 3076 (m, arom. CH), 3044 (m, arom. CH), 3004 (m, arom. CH), 2928 (w, CH), 1684 (s, C=O), 1604 (s, arom. C=C), 1508 (s, arom. C=C), 1384 (s, C-F), 1228 (br, s, C-F), 1176 (s, C-F), 1116 (br, s), 1044 (br, s, OH), 828 (s), 780 (m), 736 (m), 692 (m).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.53$ (br, s, 1H, OH), 5.94 (s, 1H, 2-H), 6.47 (t, 1H, 7'-H oder 7''-H, $^2J_{H,F} = 73.5$ Hz), 6.47 (t, 1H, 8'-H oder 7''-H, $^2J_{H,F} = 73.5$ Hz), 7.08 + 7.33 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3''(5'')-H + 2''(6'')-H], 7.12 + 7.93 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 75.7$ (CH, C-2), 115.1 (t, CH, C-7' o. C-7'',

$^1J_{C,F} = -262.4$ Hz), 115.6 (t, CH, C-7' o. C-7'', $^1J_{C,F} = -262.4$ Hz), 118.8 [t, CH, C-3'(5') o. C-3''(5''), $^4J_{C,F} = -0.8$ Hz], 120.1 [t, CH, C-3'(5') o. C-3''(5''), $^4J_{C,F} = -0.8$ Hz], 129.3 [CH, C-2'(6') o. C-2''(6'')], 130.0 (C_q, C-1'), 131.3 [CH, C-2'(6') o. C-2''(6'')], 136.0 (C_q, C-1''), 151.3 (t, C_q, C-4'', $^3J_{4',7'-F} = -3.0$ Hz), 155.3 (t, C_q, C-4', $^3J_{4',7'-F} = -2.8$ Hz), 197.1 (C_q, C-1).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 325 (1) [M⁺ - F], 297 (1) [M⁺ - F - CO], 278 (2) [M⁺ - 2F - CO], 174 (6), 173 (70) [CHF₂OPhCHOH⁺], 172 (12), 171 (100) [CHF₂OPh(CO)⁺], 147 (4), 143 (3) [CHF₂OPh⁺], 122 (33) [CFOPh⁺], 105 (3), 95 (21), 92 (7), 77 (20) [C₆H₅⁺].- C₁₆H₁₂F₄O₄ (344.27): ber. C 55.82, H 3.51; gef. C 55.80, H 3.40.

1,2-Bis-(*para*-trifluormethoxyphenyl)-2-hydroxyethanon (**98g**)



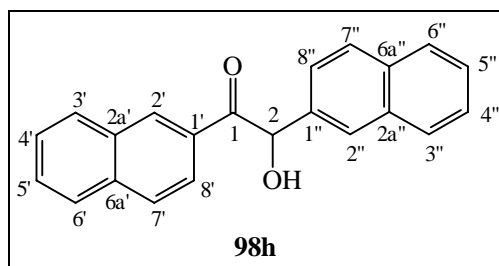
AAV 1: 437 mg (1.6 mmol) **95**, 10.0 ml Ethanol, 0.51 ml (375 mg, 3.7 mmol) Triethylamin, 5.0 ml (6.98 g, 36.7 mmol) *para*-Trifluormethoxybenzaldehyd (**97g**). Zur Aufarbeitung wird dreimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 6.0 cm, Petrolether/Diethylether 5:1 bis 1:3). I: 880 mg (2.3 mmol, 13 %) 1,2-Bis-(*para*-trifluormethoxyphenyl)ethandion (**99g**) als gelber Feststoff (Smp. 108 °C). II: 3.48 g (9.1 mmol, 50 %) 1,2-Bis-(*para*-trifluormethoxyphenyl)-2-hydroxyethanon (**98g**) als farbloser Feststoff (Smp. 64 °C).

98g: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3426$ cm⁻¹ (m, OH), 3392 (m, OH), 1680 (s, C=O), 1604 (w, arom. C=C), 1508 (m, arom. C=C), 1320 (s, C-F), 1260 (br, s, C-F), 1216 (br, s, C-F), 1160 (br, s, C-F), 1076 (w, OH), 976 (w), 824 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.57$ (br, s, 1H, OH), 5.96 (s, 1H, 2-H), 7.19 + 7.25 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3''(5'')-H + 2''(6'')-H], 7.37 + 7.97 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ¹³C-NMR (100.6

MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 75.4 (CH, C-2), 120.2 (q, C_q, C-7' o. C-7'', ¹J_{C,F} = -259.4 Hz), 120.39 (q, C_q, C-7' o. C-7'', ¹J_{C,F} = -259.4 Hz), 120.45 [q, CH, C-3'(5') o. C-3''(5'')], ⁴J_{C,F} = -1.2 Hz], 121.7 [q, CH, C-3'(5') o. C-3''(5'')], ⁴J_{C,F} = -1.2 Hz], 129.3 [CH, C-2''(6'')], 131.3 [CH, C-2'(6')], 131.4 (C_q, C-1'), 137.2 (C_q, C-1''), 149.5 (q, C_q, C-4'', ³J_{4'',7''-F} = -1.8 Hz), 153.3 (q, C_q, C-4', ³J_{4',7'-F} = -1.8 Hz), 197.8 (C_q, C-1).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 380 (1) [M⁺], 294 (2) [M⁺ - CF₃OPh], 192 (6), 191 (58) [CF₃OPhCHOH⁺], 190 (11), 189 (100) [CF₃OPh(CO)⁺], 161 (8) [CF₃OPh⁺], 105 (2), 95 (19), 77 (24) [C₆H₅⁺].- HRMS (C₁₆H₁₀F₆O₄): ber. 380.048328; gef. 380.048035.- C₁₆H₁₀F₆O₄ (380.24): ber. C 50.54, H 2.65; gef. C 50.49, H 2.73.

99g: s. S. 116

1,2-Di- β -naphthyl-2-hydroxyethanon (**98h**)

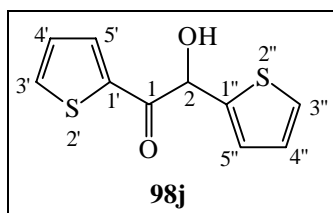


381 mg (1.4 mmol) **95**, 10.0 ml Ethanol, 0.45 ml (327 mg, 3.2 mmol) Triethylamin, 5.0 g (32.0 mmol) β -Naphthylcarbaldehyd (**97h**). Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. 4.75 g (15.2 mmol, 95 %) 1,2-Di- β -naphthyl-2-hydroxyethanon (**98h**) als farbloser Feststoff (Smp. 128 °C, Lit.^[64] 125 - 126 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3452 cm⁻¹ (m, OH), 3052 (w, arom. CH), 2924 (w, CH), 1680 (s, C=O), 1624 (m, C=C), 1596 (w, C=C), 1508 (w), 1468 (w), 1388 (w), 1372 (w), 1276 (m, OH), 1176 (m), 1124 (m), 1076 (w), 808 (s), 748 (s).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.77 (d, 1H, OH, ³J_{OH,2} = 5.8 Hz), 6.27 (d, 1H, 2-H), 7.39 - 7.55 (m, 5H, arom. H), 7.72 - 7.82 (m, 5H, arom. H), 7.84 (dd, 1H, 8''-H, ³J_{8'',7''} = 8.1 Hz, ⁴J_{8'',2''} = 1.3 Hz), 7.91 (d, 1H, 2''-H), 7.98 (dd, 1H, 8'-H, ³J_{8',7'} = 8.6 Hz, ⁴J_{8',2'} = 1.8 Hz), 8.49 (d, 1H, 2'-H).-

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 76.4 (CH, C-2), 124.2 (CH), 124.8 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (CH), 127.5 (CH), 127.68 (CH), 127.72 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 130.8 (C_q , C-2a'), 131.4 (CH, C-2'), 132.2 (C_q , C-1'), 133.2 (C_q , C-2a" o. C-6a"), 133.4 (C_q , C-2a" o. C-6a"), 135.8 (C_q , C-1" o. C-6a'), 136.6 (C_q , C-1" o. C-6a'), 198.9 (C_q , C-1).- MS (70 eV, 120 °C): m/z (%) = 312 (28) [M^+], 296 (7), 265 (5), 253 (3), 234 (3), 180 (20), 179 (17), 178 (12), 158 (30), 157 (53) [$(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{CHOH}^+$], 156 (53), 155 (100) [$(\text{C}_{10}\text{H}_7)(\text{CO})^+$], 141 (9), 139 (8), 130 (21), 129 (50), 128 (46), 127 (70) [$(\text{C}_{10}\text{H}_7)^+$], 115 (8), 103 (18), 101 (31), 91 (11) [PhCH_2^+], 77 (39) [C_6H_5^+], 75 (34).- HRMS ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$): ber. 312.115030; gef. 312.114502.- $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (312.37): ber. C 84.59, H 5.16; gef. C 83.84, H 5.17.

1,2-Di-(2-thienyl)-2-hydroxyethanon (**98j**)



AAV 1: 620 mg (2.3 mmol) **95**, 10.0 ml Ethanol, 0.77 ml (560 mg, 5.5 mmol) Triethylamin, 5.0 ml (6.10 g, 54.4 mmol) 2-Thiophencarbaldehyd (**97j**). Es fällt ein gelber Niederschlag aus. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (12 cm, \varnothing 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 3:1 bis 1:3). I: 821 mg (3.7 mmol, 14 %) 1,2-Di-(2-thienyl)ethandion (**99j**)^[148] als gelber Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 83 °C, Lit.^[148] 79 - 80 °C). II: 4.34 g (19.3 mmol, 71 %) 1,2-Di-(2-thienyl)-2-hydroxyethanon (**98j**) als farbloser Feststoff (Smp. 108 °C, Lit.^[149] 109 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3416 cm^{-1} (br, s, OH), 3120 (w, arom. CH), 3088 (w, arom. CH), 2936 (w, CH), 1652 (s, C=O), 1516 (w, arom. C=C), 1412 (s), 1352 (m), 1284 (m), 1240 (s, OH), 1196 (m), 1152 (m), 1056 (s, C-O), 920 (w), 852 (m), 800 (s), 772 (w), 736 (m), 696 (s), 668 (m), 628 (m), 576 (m), 512 (m).- ^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 4.37 (d, 1H, OH, $^3J_{\text{OH},2} = 6.5$), 6.04 (d, 1H, 2-H), 6.97 (dd, 1H, 4"-H, $^3J_{4'',3''} = 3.6$ Hz, $^3J_{4'',5''} =$

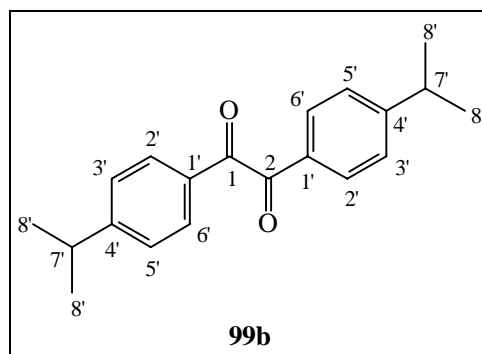
5.1 Hz), 7.09 (dd, 1H, 3''-H, $^4J_{3'',5''} = 1.2$ Hz), 7.11 (dd, 1H, 4'-H, $^3J_{4',3'} = 4.0$ Hz, $^3J_{4',5'} = 5.0$ Hz), 7.31 (dd, 1H, 5''-H), 7.71 (dd, 1H, 5'-H, $^3J_{5',3'} = 1.1$ Hz), 7.75 (dd, 1H, 3'-H).- ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 71.6$ (CH, C-2), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 134.2 (CH, C-3' o. C-5'), 135.3 (CH, C-3' o. C-5'), 139.2 (C_q , C-1'), 142.0 (C_q , C-1''), 189.9 (C_q , C-1).- MS (70 eV, 20 °C): m/z (%) = 224 (3) [M^+], 113 (100) [$(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})\text{CHOH}^+$], 112 (72), 85 (24), 83 (7) [$(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})^+$].- HRMS ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$): ber. 223.996573; gef. 223.996017.- $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (224.29): ber. C 53.55, H 3.60; gef. C 53.35, H 3.64.

3. Darstellung von 1,2-Ethandionen durch Oxidation von α -Hydroxyketonen mit Ammoniumnitrat und katalytischen Mengen Kupferacetat

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2):

Das entsprechende α -Hydroxyketon, 1.25 Äq. Ammoniumnitrat und 0.1 Äq. Kupfer(II)acetat-Monohydrat werden in 80 %iger Essigsäure unter Rückfluß erhitzt. Beim Erwärmen wird die vorher blaue Lösung durch entstehende Stickoxide dunkelbraun. Wenn keine Gasentwicklung mehr erkennbar ist, wird die jetzt dunkelgrüne Lösung auf 25 °C abgekühlt. Dabei fällt ein gelber Niederschlag aus. Durch Zugabe des gleichen Volumens wie das der 80 %igen Essigsäure an Wasser wird die Fällung vervollständigt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Hochvakuum ($p < 10^{-1}$ mbar) getrocknet.

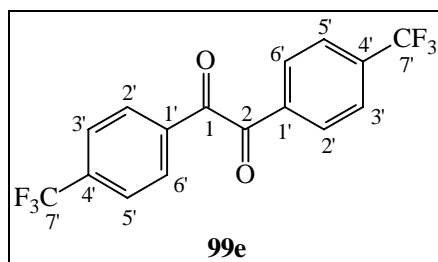
1,2-Bis-(*para*-isopropylphenyl)ethandion (**99b**)



AAV 2: 4.26 g (14.4 mmol) 1,2-Bis-(*para*-isopropylphenyl)-2-hydroxyethanon (**98b**), 1.45 g (18.2 mmol) Ammoniumnitrat, 326 mg (1.6 mmol) Kupfer(II)acetat-Monohydrat, 60 ml 80 %ige Essigsäure. 3.35 g (11.4 mmol, 79 %) 1,2-Bis-(*para*-isopropylphenyl)ethandion (**99b**)^[146] als gelber Feststoff (Smp. 84 °C, Lit.^[146] 79 °C).

IR^[146] (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹ (m, CH), 2928 (w, CH), 2868 (m, CH), 1664 (s, C=O), 1604 (s, arom. C=C), 1568 (w), 1460 (w), 1420 (m), 1324 (w), 1224 (s), 1172 (s), 1056 (m), 892 (m), 852 (m), 780 (w), 782 (m), 712 (m), 596 (w), 540 (w).- ¹H-NMR^[146] (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 [d, 12H, 8'-H, ³J_{8',7'} = 6.8 Hz], 2.98 (sep, 2H, 7'-H), 7.35 + 7.90 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 23.5 [C_q, C-8'], 34.5 (CH, C-7'), 127.1 [CH, C-3'(5')], 130.2 [CH, C-2'(6')], 131.0 (C_q, C-1'), 156.7 (C_q, C-4'), 194.5 [C_q, C-1(2)].- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 294 (2) [M⁺], 192 (6), 177 (14), 164 (3), 149 (6), 148 (13), 147 (100) [i-PrPh(CO)⁺], 129 (6), 119 (13) [i-PrPh⁺], 105 (7), 103 (6), 91 (14) [PhCH₂⁺], 77 (8) [C₆H₅⁺].- HRMS (C₂₀H₂₂O₂): ber. 294.161980; gef. 294.163147.- C₂₀H₂₂O₂ (294.39): ber. C 81.60, H 7.53; gef. C 81.87, H 7.62.}

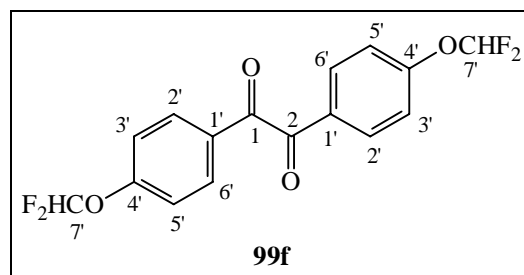
1,2-Bis-(*para*-trifluormethylphenyl)ethandion (**99e**)



AAV 2: 5.80 g (16.6 mmol) 1,2-Bis-(*para*-trifluormethylphenyl)-2-hydroxyethanon (**98e**), 1.68 g (21.0 mmol) Ammoniumnitrat, 380 mg (1.9 mmol) Kupfer(II)acetat-Monohydrat, 50 ml 80 %ige Essigsäure. 5.21 g (14.5 mmol, 87 %) 1,2-Bis-(*para*-trifluormethylphenyl)ethandion (**99e**)^[150] als gelber Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 139 °C, Lit.^[150] 132 - 136 °C).

IR^[150] (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3072 cm⁻¹ (w, arom. CH), 1672 (s, C=O), 1616 (w, C=C), 1584 (w, arom. C=C), 1508 (w, arom. C=C), 1412 (m), 1328 (s, C-F), 1292 (w), 1216 (m), 1176 (s), 1128 (s), 1068 (s), 1016 (w), 892 (m), 856 (m), 784 (w), 756 (m), 700 (w), 672 (w), 588 (w), 508 (w), 488 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 + 8.12 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 123.3 [q, C_q, C-7', ¹J_{7',7'-F} = -273.1 Hz], 126.2 [t, CH, C-3'(5'), ³J_{3'(5'),7'-F} = -3.6 Hz], 130.4 [CH, C-2'(6')], 135.3 (q, C_q, C-1', ⁵J_{1',7'-F} = -1.2 Hz), 136.3 (q, C_q, C-4', ²J_{7',7'-F} = -32.9 Hz), 191.9 [C_q, C-1(2)].- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 346 (2) [M⁺], 327 (2) [M⁺ - F], 175 (2), 174 (9), 173 (100) [CF₃PhCO⁺], 146 (4), 145 (38) [CF₃Ph⁺], 126 (2) 125 (3), 95 (7), 75 (4).- HRMS (C₁₆H₈F₆O₂): ber. 346.042849; gef. 346.042938.- C₁₆H₈F₆O₂ (346.23): ber. C 55.51, H 2.33; gef. C 55.60, H 2.46.

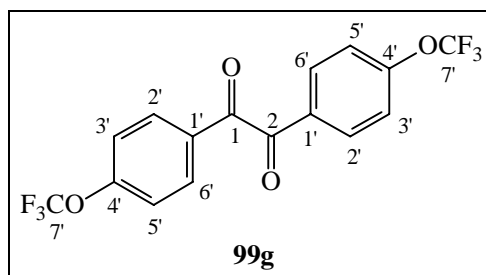
1,2-Bis-(*para*-difluormethoxyphenyl)ethandion (**99f**)



AAV 2: 4.62 g (13.4 mmol) 1,2-Bis-(*para*-difluormethoxyphenyl)-2-hydroxyethanon (**98f**), 1.35 g (16.9 mmol) Ammoniumnitrat, 303 mg (1.5 mmol) Kupfer(II)acetat-Monohydrat, 50 ml 80 %ige Essigsäure. 4.33 g (12.2 mmol, 81 %) 1,2-Bis-(*para*-difluormethoxyphenyl)ethandion (**104**) als hellgelber Feststoff (Smp. 120 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1668 cm^{-1} (s, C=O), 1604 (s, arom. C=C), 1584 (m, arom. C=C), 1508 (m, arom. C=C), 1424 (w), 1396 (m), 1312 (w), 1248 (s, C-F), 1224 (m), 1172 (s, C-O), 1148 (s), 1108 (s), 1028 (s, C-O), 888 (m), 864 (w), 844 (m), 772 (m), 696 (w), 668 (w), 600 (w), 512 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 6.63 (t, 2H, 7'-H, $^2J_{7,7-F}$ = 72.6 Hz), 7.23 + 8.01[AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 115.2 (t, CH, C-7', $^1J_{7,7-F}$ = -262.6 Hz), 119.1 [CH, C-3'(5')], 129.7 (C_q , C-1'), 132.3 [CH, C-2'(6')], 156.1 (t, C_q , C-4', $^3J_{4,7-F}$ = -2.8 Hz), 192.2 [C_q , C-1(2)].- MS (70 eV, 60 °C): m/z (%) = 342 (1) [M^+], 323 (1) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 173 (2), 172 (8), 171 (100) [$\text{CHF}_2\text{OPhCO}^+$], 143 (2) [CHF_2OPh^+], 121 (31), 105 (2), 95 (9), 93 (6), 92 (6) [PhO^+], 85 (2), 83 (2), 76 (3) [C_6H_5^+], 75 (2).- HRMS ($\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_2\text{O}_2$): ber. 171.025761; gef. 171.025146.- $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{O}_4$ (342.25): ber. C 56.15, H 2.95; gef. C 56.14, H 3.06.

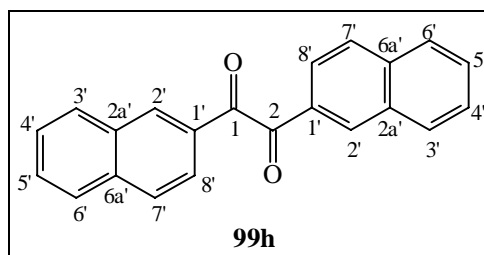
1,2-Bis-(*para*-trifluoromethoxyphenyl)ethandion (**99g**)



AAV 2: 3.07 g (8.1 mmol) 1,2-Bis-(*para*-trifluoromethoxyphenyl)-2-hydroxyethanon (**98g**), 816 mg (10.2 mmol) Ammoniumnitrat, 183 mg (0.9 mmol) Kupfer(II)acetat-Monohydrat, 50 ml 80 %ige Essigsäure. 2.65 g (7.0 mmol, 87 %) 1,2-Bis-(*para*-trifluoromethoxyphenyl)ethandion (**99g**) als hellgelber Feststoff (Smp. 108 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3112 \text{ cm}^{-1}$ (w, arom. CH), 3080 (w, arom. CH), 1672 (s, C=O), 1600 (s, arom. C=C), 1504 (m, arom. C=C), 1416 (w), 1312 (s), 1288 (br, s, C-F), 1220 (br, s), 1168 (br, s, C-O), 1016 (w), 928 (w), 892 (m), 848 (m), 760 (m), 696 (w), 508 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35 + 8.06$ [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 120.9$ (q, C_q , C-7', $^1J_{7',7-F} = -259.8$ Hz), 121.4 [t, C_q , C-3'(5'), $^4J_{3'(5'),7-F} = -1.2$ Hz], 130.9 (C_q , C-1'), 132.2 [t, CH, C-2'(6')], 154.1 (q, C_q , C-4', $^3J_{4',7-F} = -1.6$ Hz), 191.9 [C_q , C-1(2)].- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 378 (1) [M^+], 293 (2) [$\text{M}^+ - \text{F}_3\text{CO}$], 206 (4), 190 (9), 189 (100) [$\text{CF}_3\text{OPhCO}^+$], 161 (11) [CF_3OPh^+], 104 (2), 95 (29), 92 (5) [PhO^+], 75 (4).- HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_4$): ber. 378.032678; gef. 378.031769.- $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_4$ (378.23): ber. C 50.81, H 2.13; gef. C 50.71, H 2.33.

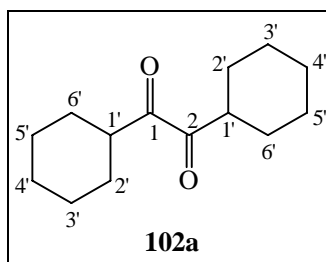
1,2-Di- β -naphthylethandion (**99h**)



AAV 2: 4.70 g (15.0 mmol) 1,2-Di- β -naphthyl-2-hydroxyethanon (**98h**), 1.51 g (18.9 mmol) Ammoniumnitrat, 342 mg (1.7 mmol) Kupfer(II)acetat-Monohydrat, 60 ml 80 %ige Essigsäure. 3.79 g (12.2 mmol, 81 %) 1,2-Di- β -naphthylethandion (**99h**) als gelber, faseriger Feststoff (Smp. 164 °C, Lit.^[151] 162 °C).

IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3064 cm⁻¹ (w, arom. CH), 3040 (w, arom. CH), 1664 (s, C=O), 1624 (s, C=C), 1596 (m, arom. C=C), 1508 (w, arom. C=C), 1464 (m), 1436 (w), 1384 (w), 1352 (m), 1312 (w), 1272 (m), 1224 (w), 1172 (s), 1120 (s), 964 (w), 908 (m), 864 (m).- ¹H-NMR^[e23] (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 - 7.71 (m, 2H, 4'-H, 5'-H), 7.87 - 7.96 (m, 4H, 3'-H, 6'-H), 7.99 (d, 2H, 7'-H, ³J_{7,8'} = 8.7 Hz), 8.16 (dd, 2H, 8'-H, ⁴J_{2,8'} = 1.6 Hz), 8.45 (d, 2H, 2'-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 123.8 (CH, C-8'), 127.2 (CH), 128.0 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 130.0 (CH), 130.5 (C_q, C-2a'), 132.4 (C_q, C-1'), 133.6 (CH, C-2'), 136.4 (C_q, C-6a'), 194.7 [C_q, C-1(2)].- MS (70 eV, 150 °C): m/z = 311 (3) [M⁺ + 1], 310 (11) [M⁺], 200 (3), 156 (13), 155 (100) [C₁₀H₇(CO)⁺], 128 (5), 127 (40) [C₁₀H₇⁺], 126 (5), 101 (2), 99 (3), 77 (2), 75 (2).- HRMS (C₂₂H₁₄O₂C₂₂): ber. 310.099380; gef. 310.099823.- H₁₄O₂ (310.35): ber. C 85.14, H 4.55; gef. C 84.67, H 4.45.

1,2-Dicyclohexylethandion (**102a**)



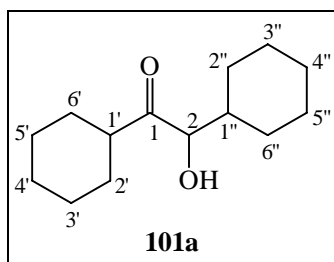
AAV 2: 1.57 g (7.0 mmol) 1,2-Dicyclohexyl-2-hydroxyethanon (**101a**), 562 mg (7.0 mmol) Ammoniumnitrat, 160 mg (0.8 mmol) Kupfer(II)acetat-Monohydrat, 20 ml 80 %ige Essigsäure. 778 mg (3.5 mmol, 50 %) 1,2-Dicyclohexylethandion (**102a**)^[152] als gelbes Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.

4. Darstellung von α -Hydroxyketonen durch Kupplung mit Samariumdiodid

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3):

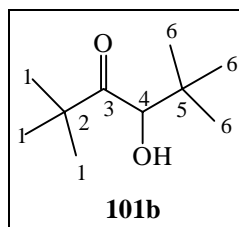
Eine frisch hergestellte 0.1 M Samariumdiodid-Lösung in THF wird mit 1 mol % wasserfreiem Nickeldiodid versetzt. Unter Rühren werden bei 25 °C 0.5 Äq. Carbonsäurechlorid langsam zugetropft, so daß die dunkelblaue Färbung der Samariumdiodid-Lösung bestehen bleibt. Feste Carbonsäurechloride werden für die Zugabe in wenig THF gelöst. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min bei 25 °C gerührt. Die nun braune Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und mit 2 M wäßriger Salzsäure (50 Vol % der Samariumdiodid-Lösung) hydrolysiert. Nach 30 min wird dreimal mit TBME (25 Vol % der Samariumdiodid-Lösung) ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch. Die α -Hydroxyketone werden als farblose Feststoffe erhalten.

1,2-Dicyclohexyl-2-hydroxyethanon (**101a**)



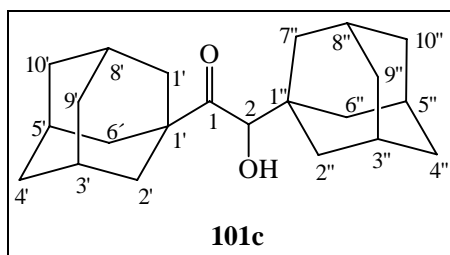
AAV 3: 2.70 ml (2.94 g, 20.1 mmol) Cyclohexylcarbonsäurechlorid (**100a**), 410 ml 0.1 M Samariumdiodid-Lösung, 143 mg (0.5 mmol) Nickeldiodid. Es wird mit 100 ml 0.2 M wäßriger Salzsäure hydrolysiert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (12 cm, Ø 5.0 cm, TBME/Petrolether 1:7). 1.67 g (7.4 mmol, 74 %) 1,2-Dicyclohexyl-2-hydroxyethanon (**101a**),^[73c] identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 47 °C, Lit.^[153] 46 - 47 °C).

4-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexanon (**101b**)



AAV 3: 2.65 ml (2.60 g, 20.0 mmol) Pivaloylchlorid (**100b**), 400 ml 0.1 M Samariumdiodid-Lösung, 229 mg (0.7 mmol) Nickeldiodid. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 5.0 cm, TBME/Petrolether 1:6). 858 mg (5.0 mmol, 50 %) 4-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexanon (**101b**),^[154] identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 80 °C, Lit. 79 - 80 °C).

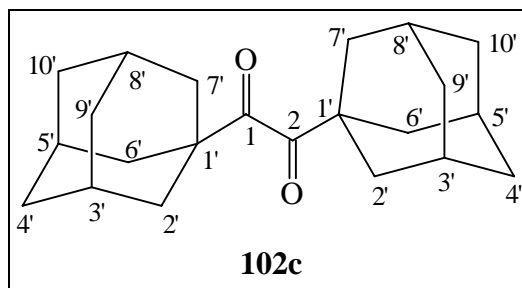
1,2-Di-(1-adamantyl)-2-hydroxyethanon (**101c**)



AAV 3: 2.50 g (12.6 mmol) 1-Adamantancarbonsäurechlorid (**100c**) in 15 ml THF gelöst, 390 ml 0.07 M Samariumdiodid-Lösung, 124 mg (0.7 mmol) Nickeldiodid. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (20 cm, Ø 5.0 cm, TBME/Petrolether 1:8). 1.56 g (4.7 mmol, 75 %) 1,2-Di-(1-adamantyl)-2-hydroxyethanon (**101c**),^[73c] identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 222 °C, Lit.^[155] 223 - 224 °C).

5. Oxidation von α -Hydroxyketonen mit Dess-Martin-Periodan

1,2-Di-(1-adamantyl)ethandion (**102c**)



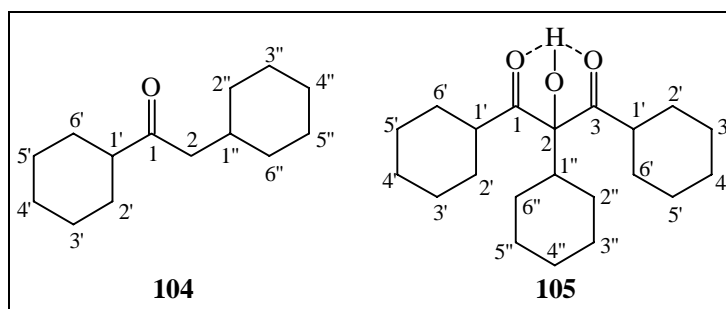
Zu 1.31 g (3.1 mmol) Dess-Martin-Periodan^[74] in 20 ml DCM werden unter Rühren 1.01 g (3.1 mmol) 1,2-Di-(1-adamantyl)-2-hydroxyethanon (**101c**) bei 25 °C auf einmal zugegeben. Die Lösung färbt sich schnell gelb. Nach 3 h wird mit 20 ml Wasser hydrolysiert und mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (10 cm, Ø 5.0 cm, TBME/Petrolether 1:3). 852 mg (2.6 mmol, 85 %) 1,2-Di-

(1-adamantyl)ethandion (**102c**)^[152b] als gelber Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 216 °C, Lit.^[155] 216 °C).

IR^[152b] (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2908 cm⁻¹ (s, CH), 2852 (w, CH), 1688 (s, CO), 1452 (m), 1345 (w), 1265 (w), 1232 (w), 1136 (m), 1104 (w), 1077 (w), 984 (m), 944 (w), 904 (m).- ¹H-NMR^[e24b] (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.72 [m, 12H, 4'(9',10')-H], 1.88 [d, 12H, 2'(6',7')-H, ³J_{2(6',7'),3(5',8')}} = 2.8 Hz] 2.04 [m, 6H, 3'(5',8')-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 27.7 [CH, C-3'(5',8')], 36.4 [CH₂, C-2'(6',7') o. C-4'(9',10')], 37.8 [CH₂, C-2'(6',7') o. C-4'(9',10')], 44.3 (C_q, C-1'), 210.9 [C_q, C-1(-2)].- MS (70 eV, 50 °C): *m/z* (%) = 326 (3) [M⁺], 163 (7) [M⁺ – CO – Ad], 136 (12), 135 (100) [Ad⁺], 107 (4), 93 (9), 91 (4), 83 (3), 81 (4), 79 (9), 77 (5), 73 (4), 69 (4), 67 (5).- HRMS (C₂₂H₃₀O₂): ber. 326.224580; gef. 326.224060.- C₂₂H₃₀O₂ (326.48): ber. C 80.94, H 9.26; gef. C 81.04, H 8.99.

6. Kupplungen von Carbonsäurechloriden mit metallhaltiger Samarium-diiodid-Lösung

Umsetzung von Cyclohexancarbonsäurechlorid (**103**)



430 ml einer 0.1 M Samariumdiiodid-Lösung, hergestellt aus 14.90 g (99.1 mmol) Samarium, 12.00 g (42.7 mmol) 1,2-Diiodethan und 430 ml THF, werden mit 236 mg (0.8 mmol) wasserfreiem Nickeldiiodid versetzt. Die Lösung wird solange unter Rückfluß erhitzt bis sie sich dunkelblau gefärbt hat. Bei 40 °C werden 3.20 ml (3.43 g, 23.6 mmol) Cyclohexancarbonsäurechlorid (**125**) zugetropft. Es wird 2 h bei 25 °C gerührt und dann auf 0 °C abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird mit 100 ml

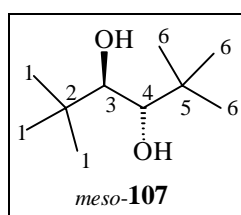
wäßriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und 14 h unter Argon gerührt. Die Lösung wird dreimal mit je 100 ml TBME extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit jeweils 100 ml wäßriger gesättigter Natriumcarbonat- und wäßriger gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (10 cm, Ø 5.0 cm, Petrolether). I: 309 mg (0.1 mmol, 12 %) 1,2,3-Tricyclohexyl-2-hydroxy-1,3-propandion (**105**) als farbloser Feststoff (Smp. 115 °C). II: 1.56 g (7.5 mmol, 63 %) 1,2-Dicyclohexylethanon (**104**)^[76,156] als gelbes Öl.

104: IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2924 cm⁻¹ (s, CH), 2852 (s, CH), 1708 (s, CO), 1448 (s), 1404 (w), 1372 (m), 1348 (w), 1308 (w), 1292 (w), 1243 (w), 1144 (m), 1100 (w), 1060 (w), 1004 (m), 964 (w), 894 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 - 0.97 (m, 2H, 4''-H), 1.04 - 1.39 (m, 8H), 1.59 - 1.90 (m, 11H), 2.29 (d, 3H, 2-H + 1'-H, ³J_{2,1'} = 6.4 Hz).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 25.6 (CH₂), 25.8 (CH₂), 26.0 (CH₂), 26.1 (CH₂), 28.2 (CH₂), 33.2 [CH₂, C-2''(6'')], 33.5 (CH, C-1''), 48.3 (CH₂, C-2), 51.1 (CH, C-1'), 213.8 (C_q, C-1).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 209 (5) [M⁺ + 1], 208 (30) [M⁺], 165 (2), 153 (3), 127 (47), 126 (51), 125 (55) [(C₆H₁₁)(CO)CH₂⁺], 112 (29) [(C₆H₁₁)(CO)H⁺], 109 (7), 108 (4), 98 (7), 97 (79) [(C₆H₁₁)CH₂⁺], 85 (7), 84 (8), 83 (100) [C₆H₁₁⁺], 82 (9), 81 (8), 80 (7), 79 (5), 71 (19), 69 (6), 68 (8), 67 (15).- HRMS (C₁₄H₂₄O₁): ber. 208.182716; gef. 208.182907.

105: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ (m, br, OH), 2928 (s, CH), 2852 (s, CH), 1688 (s, CO), 1448 (m), 1364 (w), 1328 (m), 1260 (w), 1240 (w), 1172 (w), 1144 (m, C-O), 1133 (m), 1104 (w), 1064 (m), 1028 (w), 996 (m), 965 (w), 941 (w), 892 (w), 804 (w), 745 (w), 632 (w), 516 (w), 484 (w), 416 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 - 1.35 (m, 16 H), 1.50 - 1.81 (m, 14 H), 2.47 (m, 1H, 1''-H), 3.08 (m, 2H, 1'-H), 4.63 (s, 1H, OH).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 25.48 (CH₂), 25.54 (CH₂), 25.7 (CH₂), 26.1 (CH₂), 27.1 (CH₂), 28.7 (CH₂), 44.69 (CH, C-1' o. C-1''), 44.72 (CH, C-1' o. C-1''), 94.5 (C_q, C-2), 213.3 [C_q, C-1(3)].- MS (70 eV, 80 °C): *m/z* (%) = 334 (2) [M⁺], 225 (15), 224 (100) [M⁺ - CO - C₆H₁₁], 123 (5), 112 (3), 111 (33) [(C₆H₁₁)(CO)⁺], 95 (4), 84 (7), 83 (98) [C₆H₁₁⁺], 81 (5), 69 (3), 67 (5).- HRMS (C₂₁H₃₄O₃): ber.

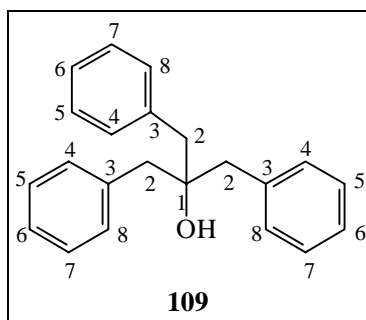
334.250795; gef. 334.249573.- C₂₁H₃₄O₃ (334.50): ber. C 75.41, H 10.25; gef. C 74.78, H 10.06.

***meso*-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-hexandiol (107)**



410 ml einer 0.1 M Samariumdiodid-Lösung, hergestellt aus 14.70 g (97.8 mmol) Samarium, 11.27 g (40.0 mmol) 1,2-Diodethan und 410 ml THF, werden mit 128 mg (0.4 mmol) wasserfreiem Nickeldiodid versetzt. Unter Rühren werden bei 25 °C 2.60 ml (2.55 g, 19.7 mmol) Pivaloylchlorid (**101b**) zugetropft. Es wird 14 h unter Argon gerührt und dann auf 0 °C abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird mit 100 ml wäßriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (10 cm, Ø 5.0 cm, Petrolether). 543 mg (3.1 mmol, 32 %) *meso*-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-hexandiol (**107**)^[77] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 124 °C, Lit.^[157] 125 °C).

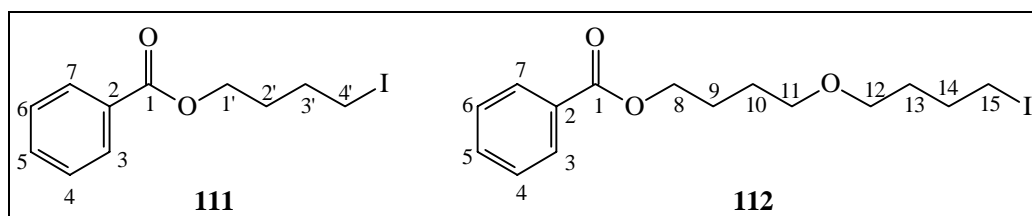
2-Benzyl-1,3-diphenyl-2-propanol (**109**)



100 ml einer 0.1 M Samariumdiiodid-Lösung, hergestellt aus 3.31 g (22.0 mmol) Samarium, 2.82 g (10.0 mmol) 1,2-Diodethan und 100 ml THF, werden mit 31 mg (0.1 mmol) wasserfreiem Nickeldiiodid versetzt. Unter Rühren werden bei 25 °C 2.72 ml (3.18 g, 20.6 mmol) Phenyllessigsäurechlorid (**108**) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min weiter gerührt und dann auf 0 °C abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird mit 50 ml wäßriger 2 M Salzsäure hydrolysiert. Es wird dreimal mit je 100 ml TBME extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wäßriger Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (15 cm, Ø 5.0 cm, Petrolether/TBME 3:1). 1.21 g (4.0 mmol, 58 %) 2-Benzyl-1,3-diphenyl-2-propanol (**109**)^[78] als farbloser Feststoff (Smp. 114 °C, Lit.^[78b] 114°C), identifiziert durch Spektrenvergleich.

7. Umsetzungen von Carbonsäurechloriden mit Sm₂Co₇-Legierung

Umsetzung von Benzoylchlorid (**110**) mit Sm₂Co₇-Legierung



7.74 g (10.8 mmol) Sm₂Co₇-Legierung und 2.77 g (9.8 mmol) 1,2-Diodethan werden in 100 ml THF 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 25 °C wird die

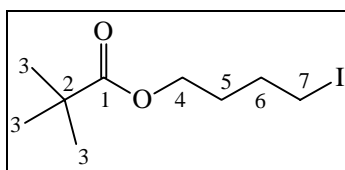
blaugrüne Lösung abgehebert und unter Rühren mit 0.57 ml (690 mg, 4.9 mmol) Benzoylchlorid (**110**) versetzt. Es wird 24 h bei 25 °C gerührt und dann mit 25 ml wäßriger 2 M Salzsäure hydrolysiert. Die durch Zugabe von 25 ml wäßriger gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung entfärbte Lösung wird dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 50 ml wäßriger gesättigter Natriumcarbonat-Lösung und wäßriger gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (16 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 6:1). I: 1.21 g (4.0 mmol, 81 %) 4-Iodbutylbenzoat (**111**)^[82,158] als gelbe Flüssigkeit, identifiziert durch Spektrenvergleich. II: 248 mg (0.7 mmol, 13 %) 4-(4-Iodbutoxy)butylbenzoat (**112**) als gelbes Öl.

111: IR^[82,157] (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (w, arom. CH), 3032 (w, arom. CH), 2956 (m, CH), 1716 (s, CO), 1600 (m, arom. C=C), 1584 (w, arom.), 1448 (m), 1384 (w), 1312 (m), 1276 (s), 1224 (m), 1176 (m), 1112 (s, C-O), 1068 (m), 1024 (m), 1000 (w), 712 (s), 688 (w).- ¹H-NMR^[82,157] (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.85 - 2.04 (m, 4H, 2'-H + 3'-H), 3.25 (t, 2H, 4'-H, ³J_{4',3'} = 6.7 Hz), 4.35 (t, 2H, 1'-H, ³J_{1',2'} = 6.7 Hz), 7.44 [m, 2H, 4(6)-H], 7.56 (tt, 1H, 5-H, ³J_{5,4(6)}} = 7.4 Hz, ⁴J_{5,3(7)}} = 1.3 Hz), 8.04 [m, 2H, 3(7)-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 5.94 (CH₂, C-4'), 29.7 (CH₂, C-2' o. C-3'), 30.1 (CH₂, C-2' o. C-3'), 63.7 (CH₂, C-1'), 128.4 [CH, C-3(7) o. C-4(6)], 129.5 [CH, C-3(7) o. C-4(6)], 130.2 (C_q, C-2), 132.9 (CH, C-5), 166.5 (C_q, C-1).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 304 (1) [M⁺], 178 (5), 177 (39) [M⁺ - I], 158 (3), 157 (32), 155 (4), 154 (5), 123 (24), 122 (26) [PhCOOH⁺], 106 (9), 105 (100) [Ph(CO)⁺], 103 (7), 85 (8), 77 (42) [C₆H₅⁺], 76 (3), 69 (2).

112: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (w, arom. CH), 2940 (m, CH), 2860 (m, CH), 2796 (w, CH), 1716 (s, CO), 1600 (w, arom. C=C), 1584 (w, arom. C=C), 1448 (m), 1372 (w), 1312 (m), 1272 (s), 1224 (m), 1176 (m), 1112 (s, C-O), 1068 (m), 1024 (m), 956 (w), 712 (s), 688 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.60 - 1.78 (m, 4H, 13-H + 14-H), 1.82 - 1.96 (m, 4H, 9-H + 10-H), 3.22 (t, 2H, 15-H, ³J_{15,14}} = 6.9 Hz), 3.44 (t, 2H, 12-H, ³J_{12,13}} = 6.3 Hz), 3.47 (t, 2H, 11-H, ³J_{11,10}} = 6.3 Hz), 4.35 (t, 2H, 8-H, ³J_{8,9}} = 6.4 Hz), 7.44 [m, 2H, 4(6)-H], 7.56 (tt, 1H, 5-H, ³J_{5,4(6)}} = 7.5 Hz, ⁴J_{5,3(7)}} = 1.3 Hz), 8.04 [m,

2H, 3(7)-H].- ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 6.9 (CH_2 , C-15), 25.6 (CH_2 , C-13 o. C-14), 26.3 (CH_2 , C-13 o. C-14), 30.4 (CH_2 , C-9 o. C-10), 30.6 (CH_2 , C-9 o. C-10), 64.8 (CH_2 , C-8), 69.6 (CH_2 , C-11 o. C-12), 70.3 (CH_2 , C-11 o. C-12), 128.3 [CH , C-3(7) o. C-4(6)], 129.5 [CH , C-3(7) o. C-4(6)], 130.4 (C_q , C-2), 132.8 (CH , C-5), 166.6 (C_q , C-1).- MS (70 eV, 90 °C): m/z (%) = 249 (2) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 226 (3), 183 (30) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{I}^+$], 178 (9), 177 (69) [$\text{M}^+ - \text{I} - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$], 155 (3), 127 (3), 123 (12), 122 (3), 106 (8), 105 (100), 91 (4), 85 (4), 79 (3), 78 (3), 77 (29), 73 (3), 71 (10).- HRMS ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3$): ber. 249.149070; gef. 249.148911.- $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{IO}_3$ (376.23): ber. C 47.89, H 5.63; gef. C 48.31, H 5.39.

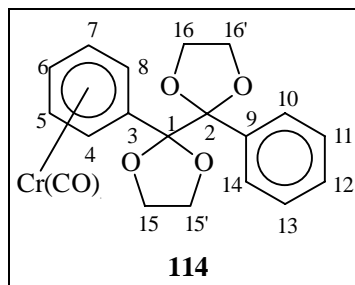
Pivalinsäure-4-iodbutylester



8.63 g (12.1 mmol) Sm_2Co_7 -Legierung und 2.72 g (9.6 mmol) 1,2-Diodethan werden in 200 ml THF 120 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 25 °C wird die blaugrüne Lösung abgehebert und unter Rühren mit 0.59 ml (579 mg, 4.8 mmol) Pivaloylchlorid (**100b**) versetzt. Nach 15 min wird mit 25 ml wäßriger 2 M Salzsäure hydrolysiert und dreimal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 50 ml wäßriger gesättigter Natriumcarbonat-Lösung und wäßriger gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Länge: 18 cm, \varnothing 3.5 cm, Petrol-ether/Diethylether 5:1). 665 mg (2.3 mmol, 49 %) Pivalinsäure-4-iodbutylester^[84] als schwach gelbe Flüssigkeit, identifiziert durch Spektrenvergleich.

8. Tricarbonyl[η^6 -aren]chrom(0)-Komplexe

Tricarbonyl[η^6 -1,2-bis(ethylenedioxy)-1,2-diphenylethan]chrom(0) (**114**)



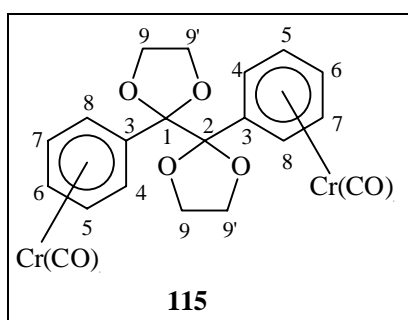
2.00 g (6.7 mmol) 1,2-Bis(ethylenedioxy)-1,2-diphenylethan (**113**) und 1.63 (7.4 mmol) Hexacarbonylchrom(0) werden 21 h in 110 ml eines Dibutylether/THF-Gemisches (10:1) unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung wird auf 25 °C abgekühlt und abkondensiert. Der grün-gelbe Rückstand wird in THF aufgenommen und mit THF über eine kurze Kieselgelsäule (4 cm, Ø 4.0 cm) filtriert. I: 2.51 g (5.8 mmol, 86 %) Tricarbonyl[η^6 -1,2-bis(ethylenedioxy)-1,2-diphenylethan]chrom(0) (**114**) als gelber Feststoff (Smp. 194 °C). II: 124 mg (0.2 mmol, 3 %) η^6 : η^6 -[1,2-Bis(ethylenedioxy)-1,2-diphenylethan]bis{tricarbonylchrom(0)} (**115**) als gelber Feststoff (Smp. > 250 °C).

114: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3094 cm^{-1} (w, arom. CH), 3060 (w, arom. CH), 2989 (w, CH), 2962 (w, CH), 2899 (m, CH), 1953 (s, br, CO), 1898 (s, br, CO), 1491 (w), 1476 (w), 1446 (w), 1414 (w), 1263 (w), 1222 (m), 1151 (w), 1106 (s, C-O), 1047 (m), 987 (m), 946 (m), 861 (m), 818 (m), 785 (w), 769 (w), 743 (m), 700 (m), 658 (s), 631 (m), 544 (m), 481 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 3.72 - 4.22 (m, 8H, 15-H + 15'-H + 16-H + 16'-H), 5.34 (m, 2H, 5(7)-H), 5.68 (m, 2H, 4(8)-H), 5.77 (m, 1H, 6-H, $^3J_{6,5(7)} = 6.0$ Hz, $^4J_{6,4(8)} = 1.0$ Hz), 7.19 - 7.44 (m, 5H, 10(14)-H + 11(13)-H + 12-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 66.8 [CH_2 , C-15(15') o. C-16(16')], 67.5 [CH_2 , C-15(15') o. C-16(16')], 89.9 [CH, C-4(8)], 97.7 (CH, C-6), 97.9 [CH, C-5(7)], 109.4 (C_q , C-1 o. C-2), 110.5 (C_q , C-3), 110.9 (C_q , C-1 o. C-2), 127.9 [CH, C-10(14) o. C-11(13)], 128.8 [CH, C-10(14) o. C-11(13)], 129.1 (CH, C-12), 139.5 (C_q , C-9), 234.4 (C_q , CO).- MS (70 eV, 90 °C): m/z (%) = 434 (2) [M^+], 351 (5), 350 (12) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 262 (4), 250 (6), 158 (5), 150 (11), 149 (100) [$\text{PhC}_3\text{H}_4\text{O}_2^+$], 138 (6), 135 (5), 129 (6),

125 (7), 111 (12), 110 (8), 109 (18), 105 (46) [PhCO⁺], 97 (19), 96 (8), 95 (22), 85 (11), 83 (23), 82 (10), 81 (23), 79 (9), 77 (34) [C₆H₅⁺], 71 (18), 70 (9), 69 (37), 67 (17), 57 (45) [C₃H₅O⁺], 56 (12), 55 (40), 53 (6) [⁵³Cr⁺], 52 (27) [⁵²Cr⁺], 51 (10) [⁵¹Cr⁺].- HRMS (C₂₁H₁₈CrO₇): ber. 434.0457630; gef. 434.0457216.- C₂₁H₁₈CrO₇ (434.37): ber. C 58.06, H 4.18; gef. C 57.75, H 4.36.

115: s. unten

$\eta^6:\eta^6$ -[1,2-Bis(ethyldioxy)-1,2-diphenylethan]bis-{tricarbonylchrom(0)}(115**)**



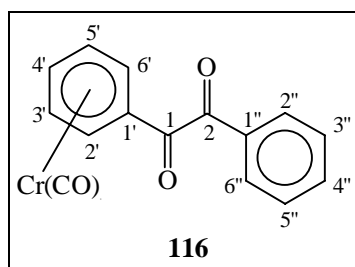
1.50 g (5.0 mmol) 1,2-Bis(ethyldioxy)-1,2-diphenylethan (**113**) und 3.32 (15.0 mmol) Hexacarbonylchrom(0) werden 48 h in 110 ml eines Dibutylether/THF-Gemisch (10:1) unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung wird auf 25 °C abgekühlt und auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben (Länge: 6 cm, Ø 5.0 cm). Unkomplexierter Ligand und 170 mg (0.4 mmol, 8 %) Tricarbonyl[η^6 -1,2-bis(ethyldioxy)-1,2-diphenylethan]chrom(0) (**114**) werden mit Diethylether/Petrolether (1:3) eluiert. Anschließend wird der fast unlösliche Chromkomplex **115** mit THF in 14 h aus dem Kieselgel mit einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. 2.34 g (4.1 mmol, 82 %) $\eta^6:\eta^6$ -[1,2-Bis(ethyldioxy)-1,2-diphenylethan]bis-{tricarbonylchrom(0)} (**115**) als gelber Feststoff (Smp. > 250 °C).

115: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3082 cm⁻¹ (w, arom. CH), 2959 (w, CH), 2901 (w, CH), 2896 (w, CH), 1965 (s, br, CO), 1877 (s, br, CO), 1481 (w), 1456 (w), 1415 (w), 1358 (w), 1297 (w), 1263 (w), 1238 (w), 1224 (m), 1152 (w), 1137 (w), 1114 (m, C-O), 1070 (w), 1046 (m), 990 (m), 945 (w), 892 (w), 860 (w), 812 (w), 766 (w), 678 (w), 661 (s), 631

(s), 618 (m), 538 (m), 490 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.04 - 4.25$ (m, 8H, 9-H + 9'-H), 5.41 [m, 4H, 5(7)-H], 5.72 [m, 4H, 4(8)-H], 5.83 (tt, 2H, 6-H, $^3J_{6,5(7)} = 6.0$ Hz, $^4J_{6,4(8)} = 1.0$ Hz).- MS (70 eV, 190 °C): m/z (%) = 572 (4) [$\text{M}^+ + 2$], 571 (11) [$\text{M}^+ + 1$], 570 (19) [M^+], 487 (13), 486 (29) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 458 (11) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 457 (22), 403 (43), 402 (73) [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$], 352 (28), 351 (73), 350 (87) [$\text{M}^+ - 6\text{CO} - \text{Cr}$], 286 (25), 284 (74), 262 (26), 250 (38), 229 (31) [$(\text{CO})\text{CrPhC}_3\text{H}_4\text{O}_2^+$], 201 (43) [$\text{CrPhC}_3\text{H}_4\text{O}_2^+$], 171 (25), 149 (72) [$\text{PhC}_3\text{H}_4\text{O}_2^+$], 136 (28), 129 (73) [PhCOC_2^+], 120 (34), 105 (73) [$\text{Ph}(\text{CO})^+$], 97 (30), 95 (32), 83 (31), 77 (76) [C_6H_5^+], 73 (62), 71 (34) [$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^+$], 69 (56), 60 (49), 57 (76) [$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$], 55 (65) [$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$], 53 (51) [$^{53}\text{Cr}^+$], 52 (100) [$^{52}\text{Cr}^+$], 51 (20) [$^{51}\text{Cr}^+$].- HRMS ($\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CrO}_{10}$): ber. 569.9710179; gef. 569.9708605.- $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CrO}_{10}$ (570.39): ber. C 50.53, H 3.18; gef. C 50.70, H 3.46.

134: s. oben

Tricarbonyl- $[\eta^6-1,2\text{-diphenylethandion}]$ chrom(0) (**116**)

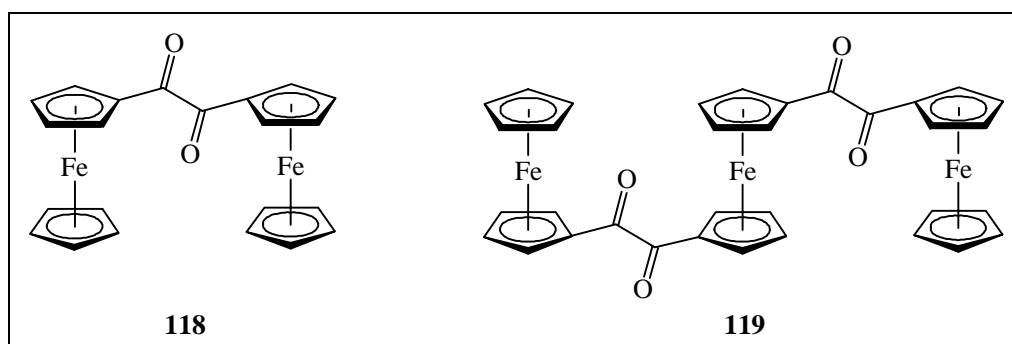


135 mg (0.3 mmol) Tricarbonyl $[\eta^6-1,2\text{-bis}(\text{ethylenedioxy})-1,2\text{-diphenylethan}]$ chrom(0) (**114**) werden in 25 ml THF gelöst und unter Rühren mit 25 ml wäßriger 6 M Schwefelsäure versetzt. Es wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die rote Lösung wird auf 25 °C abgekühlt, mit 50 ml Wasser versetzt und bis zur Farblosigkeit mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden fünfmal mit 50 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (20 cm, \varnothing 3.0 cm, Diethylether/Petrolether 1:1). 43 mg (0.1, 41 %) Tricarbonyl- $[\eta^6-1,2\text{-diphenylethandion}]$ chrom(0) (**136**)^[45] als roter Feststoff (Smp. 80 °C, Lit.^[45] 80 °C), identifiziert durch Spektrenvergleich.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 5.68$ [m, 2H, 3'(5')-H], 6.24 (tt, 1H, 4'-H, $^3J_{4',3'(5')} = 6.4$ Hz, $^4J_{4',2'(6')} = 1.0$ Hz), 6.40 [m, 2H, 2'(6')], 7.65 [m, 2H, 3''(5'')-H], 7.81 (tt, 1H, 4''-H, $^3J_{4'',3''(5'')} = 7.4$ Hz, $^4J_{4'',2''(6'')} = 1.3$ Hz), 8.04 [m, 2H, 2''(6'')-H].

9. Ferrocenderivate

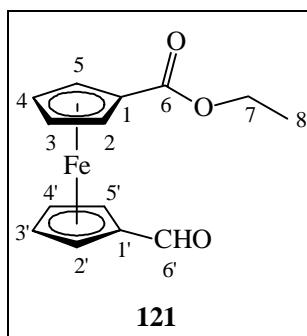
Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen (117) mit 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion



Zu einer Lösung von 2.20 ml (1.71 g, 14.7 mmol) TMEDA und 8.50 ml (871 mg, 13.6 mmol) 1.6 M Butyllithium (in Hexan) in 15 ml Diethylether werden nach 15 min 1.00 g (5.4 mmol) Ferrocen in 30 ml Diethylether zugegeben. Es wird 20 h bei 25 °C gerührt. Dabei fällt 1,1'-Dilithioferrocen (**117**) als oranger Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abgehebert und der Rückstand mit 30 ml Diethylether gewaschen. Die überstehende Lösung wird wieder abgehebert und hydrolysiert. Man erhält 507 mg (2.7 mmol, 51 %) Ferrocen zurück. 350 mg (2.5 mmol) 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (DMPD) werden in 20 ml THF suspendiert und auf -78 °C abgekühlt. Das gewaschene 1,1'-Dilithioferrocen (**117**) wird in 30 ml Diethylether suspendiert, ebenfalls auf -78 °C gekühlt und zu der DMPD-Suspension übergehebert. Nach 1 h Rühren bei -78 °C wird innerhalb von 17 h auf 2 °C erwärmt. Für die Hydrolyse mit 25 ml wässriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung wird die Reaktionsmischung auf -78 °C abgekühlt. Nach 30 min wird auf 25 °C erwärmt und mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 5.0 cm, Diethylether/Petrolether 1:3). I: 16 mg (0.04 mmol, 2 %) (**118**)^[159] als roter Feststoff, identifiziert durch

Spektrenvergleich. II: 62 mg (0.1 mmol, 8 %) (**119**)^[90] als dunkelroter Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. > 250 °C).

1-(Ethyloxycarbonyl)-1'-formylferrocen (**121**)

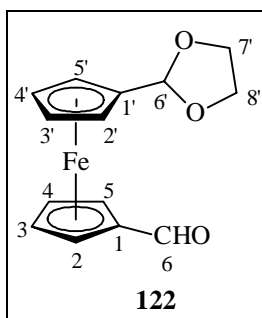


157 mg (0.6 mmol) 1,1'-Ferrocendicarbaldehyd (**120**) und 30 mg (0.1 mmol) *N*-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazoliumchlorid (**95**) werden in 10 ml Ethanol gelöst. Unter Rühren werden 0.04 ml (25 mg, 0.2 mmol) Triethylamin langsam hinzugegeben. Nach 144 h Rühren bei 25 °C wird mit 25 ml wäßriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Es wird bis zur Farblosigkeit mit DCM extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (12 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 1:2). Es werden 31 mg (0.1 mmol, 17 %) 1-(Ethyloxycarbonyl)-2'-formylferrocen (**121**) als schwarzrotes, luftstabiles Öl erhalten.

IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2984 cm⁻¹ (w, CH), 2956 (w, CH), 2928 (m, CH), 2856 (w, CH), 1708 (s, CO), 1684 (s, CO), 1604 (w, arom. C=C), 1460 (m), 1372 (m), 1280 (s), 1244 (m), 1140 (m), 1096 (w), 1036 (w), 836 (w), 536 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (t, 3H, 8-H, ³J_{8,7} = 7.2 Hz), 4.29 (q, 2H, 7-H), 4.47 [m, 2H, 3(4)-H], 4.61 [m, 2H, 3'(4')-H], 4.81 (m, 2H, 2(5)-H), 4.90 [m, 2H, 2'(5')-H], 9.93 (s, 1H, 6'-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 14.5 (CH₃, C-8), 60.7 (CH₂, C-7), 71.0 (CH), 71.5 (CH), 72.4 (CH), 73.4 (C_q, C-1), 74.4 [CH, C-2(5)], 77.8 (C_q, C-1'), 170.2 (C_q, C-6), 193.1 (CH, C-6').- MS (70 eV, 50 °C): *m/z* (%) = 288 (10) [M⁺ + 2], 286 (53) [M⁺], 259 (5), 258 (30) [M⁺ - CO], 241 (3), 230 (5) [M⁺ - 2 CO], 195 (6), 194 (49) [M⁺ - CO - C₅H₄], 186 (4), 166 (10), 165 (5), 163 (4), 150 (9), 149 (6), 148 (6), 147 (48)

[FeC₅H₂(CO)⁺], 136 (5), 132 (5), 131 (24), 129 (9), 122 (16), 121 (18), 120 (11), 119 (100) [FeC₅H₃⁺], 118 (6), 104 (6), 103 (27), 102 (6), 94 (5), 92 (8), 91 (65), 90 (7), 89 (7), 77 (11), 75 (24).- HRMS (C₁₄H₁₄O₃Fe): ber. 286.029234; gef. 286.029602.

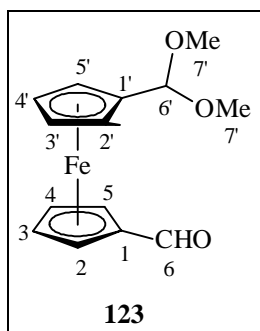
1'-(Ethylendioxyethyl)-1-formylferrocen (**122**)



117 mg (0.5 mmol) 1,1'-Ferrocendicarbaldehyd (**120**), 0.034 ml (38 mg, 0.6 mmol) Ethylenglycol und 30 mg (0.1 mmol) PTSA werden in 10 ml THF gelöst. Nach 14 h bei 25 °C gibt man nochmals 0.040 ml (45 mg, 0.8 mmol) Ethylenglycol zu und läßt weitere 6 h reagieren. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (15 cm, Ø 2.0 cm, TBME/Petrolether 5:4). I: 41 mg (0.1 mmol, 30 %) 1'-(Ethylendioxyethyl)-1-formylferrocen (**122**) als rotes Öl. II: 22 mg (0.1 mmol, 19 %) Edukt **120**.

122: IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹ (w, CH), 2960 (w, CH), 2888 (w, CH), 2824 (w, CH), 1680 (s, CO), 1456 (m), 1412 (w), 1368 (w), 1332 (w), 1244 (m), 1096 (m, C-O), 944 (m), 908 (w), 872 (w), 528 (w).- ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.90 - 4.13 (m, 4H, 7'-H + 8'-H), 4.28 [m, 2H, 3'(4')-H], 4.42 [m, 2H, 3(4)-H], 4.64 [m, 2H, 2'(5')-H], 4.83 [m, 2H, 2(5)-H], 5.62 (s, 1H, 16'-H), 9.96 (s, 1H, 6-H).- MS (70 eV, 70 °C): *m/z* (%) = 288 (18) [M⁺ + 2], 286 (100) [M⁺], 258 (32) [M⁺ - CO], 257 (20), 242 (7), 214 (20) [FeCp₂(CO)⁺], 213 (8), 199 (6), 192 (11), 187 (7), 186 (43) [FeCp₂⁺], 185 (17), 184 (12), 166 (11), 149 (19), 134 (6), 129 (13), 128 (7), 122 (11), 121 (81) [FeC₅H₅⁺], 120 (16), 119 (8), 95 (8), 94 (10), 93 (7), 81 (7), 65 (13).- HRMS (C₁₄H₁₄O₃Fe): ber. 286.029234; gef. 286.028290.

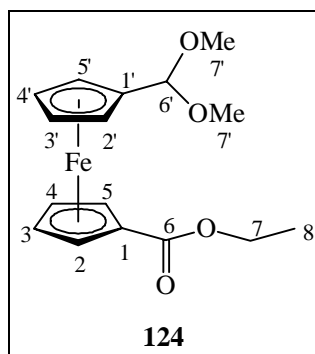
1'-(Dimethoxymethyl)-1-formylferrocen (**123**)



1.89 g (9.8 mmol) 1,1'-Ferrocendicarbaldehyd (**120**), 2.40 ml (2.05 g, 19.6 mmol) 2,2-Dimethoxypropan und 100 mg (0.6 mmol) PTSA werden in THF gelöst. Es wird 6 h bei 25 °C gerührt. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn dünnschichtchromatographisch [TBME/Petrolether, R_f (Edukt): 0.29, R_f (einfach geschützt): 0.54, R_f (zweifach geschützt): 0.66] die Entstehung des zweifach geschützten Produkts nachgewiesen werden kann. Die Lösungsmittel werden abkondensiert und der Rückstand säulenchromatographisch (20 cm, Ø 5.0 cm, Petrolether/TBME 1:1 bis 1:3) gereinigt. I: 1.04 g (3.6 mmol, 37 %) 1'-(Dimethoxymethyl)-1-formylferrocen (**123**) als rotes Öl. II: 301 mg (1.6 mmol, 16 %) Edukt **120**.

IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹ (w, CH), 2956 (w, CH), 2936 (w, CH), 2828 (w, CH), 1680 (s, CO), 1456 (m), 1372 (w), 1328 (w), 1244 (m), 1184 (w), 1108 (s, C-O), 1048 (s, C-O), 972 (w), 892 (w), 824 (w), 528 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.27 (s, 6H, 7'-H), 4.24 [m, 2H, 3'(4')-H], 4.41 [m, 2H, 3(4)-H], 4.59 [m, 2H, 2'(5')-H], 4.77 [m, 2H, 2(5)-H], 5.23 (s, 1H, 6'-H), 9.92 (s, 1H, 6-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 52.3 (CH₃, C-7'), 68.7 (CH), 69.4 (CH), 70.3 (CH), 73.8 [CH, C-2(5)], 79.8 (C_q, C-1), 86.9 (C_q, C-1'), 101.0 (CH, C-6'), 193.7 (CH, C-6).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 289 (17) [M⁺ + 1], 288 (100) [M⁺], 286 (6), 258 (6), 257 (19) [M⁺ - OCH₃], 242 (17) [M⁺ - OCH₃ - CH₃], 226 (6) [M⁺ - 2OCH₃], 197 (6), 196 (38) [M⁺ - CO - Cp], 186 (9) [FeCp₂⁺], 166 (14), 150 (11), 136 (8), 135 (75) [FeCpCH₃⁺], 133 (6), 129 (5), 122 (15), 121 (29) [FeCp⁺], 120 (9), 108 (18) [CpCHOCH₃⁺], 95 (6), 94 (5), 79 (11), 78 (9), 65 (9) [Cp⁺].- HRMS (C₁₄H₁₆O₃Fe): ber. 286.049557; gef. 286.049805.

1'-(Dimethoxymethyl)-1-(ethyloxycarbonyl)ferrocen (**124**)



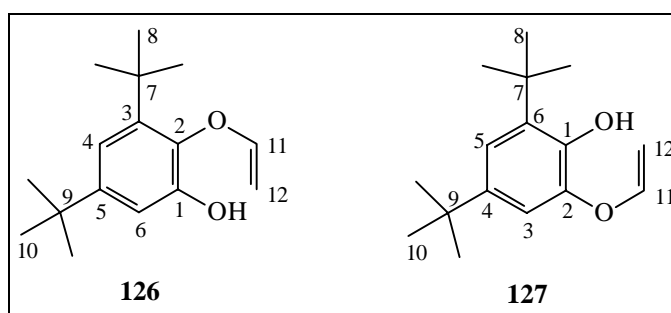
Zu 177 mg (0.6 mmol) 1'-(Dimethoxymethyl)-1-formylferrocen (**123**) und 7 mg (0.1 mmol) *N*-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazoliumchlorid (**95**) in 2 ml Ethanol werden unter Rühren 0.01 ml (7 mg, 0.07 mmol) Triethylamin langsam hinzugegeben. Nach 100 h Rühren bei 25 °C werden die Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand säulenchromatographisch (14 cm, Ø 1.0 cm, Petrolether/TBME 1:1) gereinigt. I: 23 mg (0.1 mmol, 11 %) 1'-(Dimethoxy-methyl)-1-(ethyloxycarbonyl)ferrocen (**124**) als rotes Öl. II: 150 mg (0.5 mmol, 85 %) Edukt **123**.

124: IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹ (m, CH), 2956 (w, CH), 2930 (m, CH), 2904 (w), 2828 (w), 1704 (s, CO), 1460 (m), 1376 (m), 1328 (w), 1280 (s), 1236 (m), 1140 (s, C-O), 1108 (s, C-O), 1048 (s, C-O), 972 (w), 920 (w), 892 (w), 872 (w), 832 (w), 596 (w).- ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (t, 3H, 8-H, ³J_{8,7} = 7.0 Hz), 3.27 (s, 6H, 7'-H), 4.19 [m, 2H, 3'(4')-H], 4.22 - 4.35 [m, 4H, 7-H + 3(4)-H], 4.38 [m, 2H, 2'(5')-H], 4.76 [m, 2H, 2(5)-H], 5.38 (s, 1H, 6'-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 14.6 (CH₃, C-8), 52.1 (CH₃, C-7'), 60.2 (CH₂, C-7), 68.9 (CH), 69.6 (CH), 70.9([CH), 72.0 (CH), 72.2 (C_q, C-1), 86.2 (C_q, C-1'), 101.2 (CH, C-6'), 171.3 (C_q, C-6).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 333 (20) [M⁺ + 1], 332 (100) [M⁺], 330 (8), 302 (9), 301 (20) [M⁺ - OCH₃], 289 (9), 287 (10) [M⁺ - OEt], 258 (5), 196 (7), 195 (25) [M⁺ - CO - OEt - Cp], 180 (11), 166 (18), 165 (13), 164 (7), 152 (15), 150 (6), 149 (6), 136 (10), 135 (62) [FeCpCH₃⁺], 122 (19), 121 (22) [FeCp⁺], 120 (8), 108 (14) [CpCHOCH₃⁺], 92 (10), 79 (10), 78 (7).- C₁₆H₂₀O₄Fe (332.18): ber. C 57.85, H 6.07; gef. C 58.09, H 6.00.

10. Umsetzungen mit Vinylmagnesiumhalogeniden

10.1 Umsetzungen cyclischer 1,2-Diketone

Vinyloxyphenole **126** und **127**



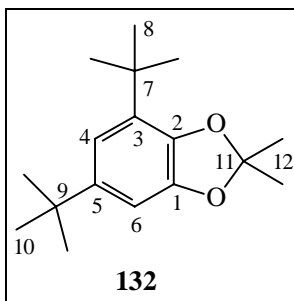
10.0 ml (15.5 mmol) einer 1.55 M Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in THF werden mit 20 ml THF verdünnt und auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Unter Rühren wird langsam eine Lösung von 500 mg (2.3 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-benzochinon (**125**) in 7 ml THF zugegeben. Nach 3 h wird auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und mit 25 ml wäßriger 1 M Salzsäure hydrolysiert. Es wird auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (32 cm, \varnothing 3.0 cm, Petrolether/Diethylether 15:1). I: 177 mg (0.7 mmol, 31 %) 4,6-Di-*tert*-butyl-2-vinyloxyphenol (**127**) als gelbliches Öl. II: 141 mg (0.6 mmol, 25 %) 3,5-Di-*tert*-butyl-2-vinyloxyphenol (**126**) als farblose nadelförmige Kristalle (Smp. 77°C).

126: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3467\text{ cm}^{-1}$ (br, s, OH), 2963 (s, CH), 2907 (m, CH), 2872 (m, CH), 1637 (s, C=C), 1615 (w), 1588 (w, arom. C=C), 1499 (m), 1485 (m), 1463 (w), 1418 (m), 1393 (w), 1363 (m, CH), 1313 (s), 1286 (w), 1229 (s), 1204 (w), 1169 (w), 1146 (s, C-O), 1120 (w), 1027 (w), 970 (m), 957 (m), 909 (w), 864 (w), 841 (m), 661 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.29$ (s, 9H, 10-H), 1.36 (s, 9H, 8-H), 4.38 (dd, 1H, 12-H, $^2J = 2.0\text{ Hz}$, $^3J_{12,cis-11} = 6.0\text{ Hz}$), 4.50 (dd, 1H, 12-H, $^3J_{12,trans-11} = 14.0\text{ Hz}$), 5.02 (s, 1H, OH), 6.53 (dd, 1H, 11-H), 6.90 (d, 1H, 4-H o. 6-H, $^4J_{6,4} = 2.0\text{ Hz}$), 6.92 (d, 1H, 4-H o. 6-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT): $\delta = 30.7$ (-, C-8 o. C-10), 31.4 (-, C-8 o. C-10), 34.7 (+, C-7 o. C-9), 35.2 (+, C-7 o. C-9), 92.0 (+, C-12), 112.1 (-, C-4 o.

C-6), 115.8 (–, C-4 o. C-6), 138.8 (+, C-2 o. C-3), 142.1 (+, C-2 o. C-3), 148.1 (+, C-1 o. C-5), 148.3 (+, C-1 o. C-5), 150.7 (–, C-11).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 249 (6) [$M^+ + 1$], 248 (27) [M^+], 235 (3), 234 (17), 233 (100) [$M^+ - CH_3$], 205 (2), 191 (3), 177 (3), 159 (2), 133 (3), 121 (2), 105 (4), 91 (5), 77 (3).

127: IR (Kap. Film): $\tilde{\nu}$ = 3550 cm^{-1} (m, OH), 3080 (w, arom. CH), 3067 (w, arom. CH), 2961 (s, CH), 2908 (m, CH), 2870 (m, CH), 1644 (s, C=C), 1625 (w, C=C), 1611 (w, C=C), 1595 (m, C=C), 1490 (s), 1461 (w), 1450 (w), 1420 (s), 1393 (w), 1364 (m), 1311 (m), 1296 (s, OH), 1256 (m), 1218 (s), 1199 (s), 1176 (s), 1144 (s, C-O), 1030 (w), 1005 (m), 971 (w), 947 (w), 857 (w), 820 (w), 805 (w), 757 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 (s, 9H, 8-H), 1.42 (s, 9H, 10-H), 4.46 (dd, 1H, 12-H, $^2J = 2.0$ Hz, $^3J_{12,cis-11} = 6.0$ Hz), 4.78 (dd, 1H, 12-H, $^3J_{12,trans-11} = 14.0$ Hz), 5.66 (s, 1H, OH), 6.60 (dd, 1H, 11-H), 6.85 (d, 1H, 3-H, $^4J_{3,5} = 2.0$ Hz), 7.04 (d, 1H, 5-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT): δ = 29.5 (–, C-8 o. C-10), 31.6 (–, C-8 o. C-10), 34.5 (+, C-7 o. C-9), 35.0 (+, C-7 o. C-9), 95.1 (+, C-12), 111.4 (–, C-5), 118.5 (–, C-3), 135.8 (+, C-1), 141.9 (+, C-4 o. C-6), 142.5 (+, C-4 o. C-6), 143.3 (+, C-2), 148.8 (–, C-11).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 249 (4) [$M^+ + 1$], 248 (24) [M^+], 235 (4), 234 (23), 233 (100) [$M^+ - CH_3$], 217 (3), 205 (3), 192 (4), 177 (4), 159 (7), 133 (3), 119 (6), 105 (8), 91 (9), 77 (6).

3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-*O*-isopropylidenbenzol (132)

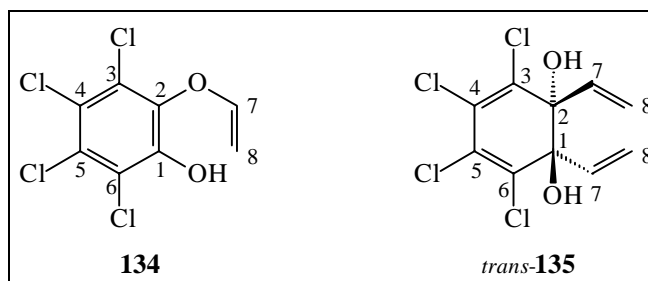


0.4 ml (766 mg, 6.3 mmol) 2-Brompropen in 10 ml THF werden langsam zu einer Mischung aus 165 mg (6.7 mmol) Magnesiumspänen und 20 ml THF gegeben und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird bei -78 °C mit 500 mg (2.3 mmol)

3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-benzochinon (**125**) in 5 ml THF versetzt. Nach 1 h wird bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 15 ml wässriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Innerhalb 1 h wird auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, dann werden 60 ml Wasser zugegeben. Es wird viermal mit je 75 ml Diethylether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (20 cm, \varnothing 1.0 cm, Cyclohexan/Essigester 20:1). 126 mg (0.5 mmol, 21 %) 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-*O*-isopropylidenbenzol (**132**) als gelber Feststoff.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958\text{ cm}^{-1}$ (s, CH), 2907 (m, CH), 2871 (m, CH), 1634 (w, C=C), 1600 (w, arom. C=C), 1486 (s), 1461 (m), 1422 (s), 1375 (m), 1363 (m), 1292 (m), 1265 (m), 1238 (s), 1219 (s), 1118 (w), 1077 (w), 1028 (w), 996 (s), 968 (w), 918 (w), 852 (m), 837 (m), 816 (w), 800 (w), 742 (w), 655 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28$ (s, 9H, 8-H o. 10-H), 1.34 (s, 9H, 8-H o. 10-H), 1.65 (s, 6H, 12-H), 6.69 (d, 1H, 6-H, $^4J_{6,4} = 2.0\text{ Hz}$), 6.75 (d, 1H, 4-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT): $\delta = 25.9$ (-, C-12), 29.4 (-, C-8 o. C-10), 31.7 (-, C-8 o. C-10), 34.0 (+, C-7 o. C-9), 34.7 (+, C-7 o. C-9), 104.0 (-, C-6), 114.6 (-, C-4), 116.3 (+, C-11), 131.3 (+, C-3), 142.4 (+, C-2), 143.7 (+, C-5), 147.1 (+, C-1).- MS (70 eV, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 263 (8), 262 (38) [M^+], 249 (2), 248 (18), 247 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 213 (2), 207 (2), 191 (2), 133 (2), 131 (2), 123 (2), 119 (2), 117 (2), 116 (10), 115 (2), 105 (3), 102 (2), 91 (3), 79 (2), 77 (2), 65 (2).- HRMS ($\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$): ber. 262.193280; gef. 262.193542.

Umsetzung mit 3,4,5,6-Tetrachlor-*ortho*-benzochinon (**133**)



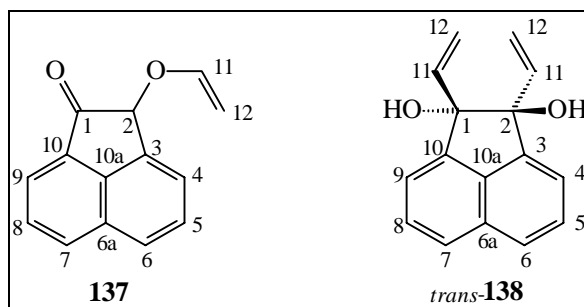
10.0 ml (21.8 mmol) einer 2.18 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung in THF werden mit 30 ml THF verdünnt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Unter Rühren wird langsam eine Lösung

von 500 mg (2.0 mmol) 3,4,5,6-Tetrachlor-*ortho*-benzochinon (**133**) in 5 ml THF zugegeben. Es wird in 14 h auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Zur Hydrolyse mit 25 ml wässriger 2 M Salzsäure wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach Erwärmen auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (16 cm, \varnothing 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 5:1). I: 87 mg (0.3 mmol, 16 %) 3,4,5,6-Tetrachlor-2-vinyloxyphenol (**135**) als gelber Feststoff. II: 205 mg (0.7 mmol, 34 %) *trans*-3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-divinyl-3,5-cyclohexadien-1,2-diol (**135**) als gelber Feststoff.

134: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3387\text{ cm}^{-1}$ (br, m, OH), 1626 (s, C=C), 1557 (w, C=C), 1441 (s), 1408 (s, OH), 1380 (s), 1333 (s), 1313 (m), 1272 (w), 1231 (m), 1204 (m), 1132 (s, C=C), 992 (w), 962 (m), 950 (m), 905 (m), 858 (m), 808 (m), 760 (m), 736 (m), 698 (w), 673 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.43$ (dd, 1H, 8-H, $^2J = 3.0\text{ Hz}$, $^3J_{8,trans-7} = 13.0\text{ Hz}$), 4.45 (dd, 1H, 8-H, $^3J_{8,cis-7} = 6.0\text{ Hz}$), 5.89 (br, s, OH), 6.59 (dd, 1H, 7-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4, CDCl_3 , APT): $\delta = 93.1$ (+, C-8), 119.9 (+, C-6), 124.5 (+, C-3), 126.8 (+, C-4), 129.7 (+, C-5), 138.4 (+, C-2), 145.4 (+, C-1), 148.6 (-, C-7).- MS (70 eV, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 280 (1) [$\text{M}^+ + 8$], 278 (6) [$\text{M}^+ + 6$], 276 (23) [$\text{M}^+ + 4$], 274 (50) [$\text{M}^+ + 2$], 272 (41) [M^+], 263 (10), 261 (48), 259 (100), 257 (69), 252 (7), 250 (23), 248 (44), 246 (38), 221 (14), 219 (25), 217 (21), 203 (10), 185 (14), 183 (36), 181 (33), 167 (22), 165 (21), 153 (39), 149 (28), 147 (49), 130 (25), 120 (33), 118 (42), 113 (18), 111 (56), 95 (28), 89 (18), 87 (54), 83 (25).

135: IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3564\text{ cm}^{-1}$ (s, OH), 3094 (w, arom. CH), 1596 (s, arom. C=C), 1448 (w, C=C), 1408 (m), 1316 (m), 1196 (s, C-O), 1108 (m), 988 (m), 940 (m), 892 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.57$ (br, s, 2H, OH), 5.49 (dd, 2H, 8-H, $^2J = 1.0\text{ Hz}$, $^3J_{8,cis-7} = 10.0\text{ Hz}$), 5.63 (dd, 2H, 8-H, $^3J_{8,trans-7} = 10.0\text{ Hz}$), 6.09 (dd, 2H, 7-H).- MS (70 eV, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 271 (1), 269 (6), 267 (17), 265 (19) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 253 (4), 251 (23), 249 (72), 247 (67), 235 (3), 233 (12), 231 (69), 229 (93) [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{HCl}$], 218 (7), 216 (9), 214 (44), 212 (71) [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{HCl} - \text{OH}$], 211 (63), 209 (65), 196 (32), 194 (73) [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{HCl} - \text{OH} - \text{H}_2\text{O}$], 185 (38), 183 (49), 165 (55), 149 (48), 147 (51), 133 (21), 131 (49), 111 (69), 102 (45), 85 (47), 87 (50), 75 (100), 73 (59).

Umsetzung mit 1,2-Acenaphthochinon (**136**)



10.0 ml (24.0 mmol) einer 2.4 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung in THF werden mit 50 ml THF verdünnt und auf $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Unter Rühren wird langsam eine Suspension von 1.00 g (5.5 mmol) 1,2-Acenaphthochinon (**136**) in 20 ml THF zugegeben. Es wird 16 h unter Erwärmung der Lösung auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Zur Hydrolyse mit 50 ml wässriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Es wird auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und dreimal mit je 80 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (20 cm, \varnothing 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 3:1). I: 48 mg (0.2 mmol, 4 %) 1,2-Dihydro-1-oxo-2-vinyloxyacenaphthylen (**137**) als gelber Feststoff. II: 890 mg (3.7 mmol, 68 %) *trans*-1,2-Dihydro-1,2-divinyl-1,2-acenaphthylendiol (**138**) als farbloser Feststoff (Smp. $134\text{ }^{\circ}\text{C}$).

137: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960\text{ cm}^{-1}$ (m, CH), 2927 (m, CH), 1722 (s, CO), 1636 (s, C=C), 1607 (w, C=C), 1557 (w, C=C), 1493 (w, C=C), 1464 (w), 1433 (w), 1366 (w), 1323 (m), 1267 (w), 1222 (w), 1181 (s, C-O), 1134 (w), 1084 (s, C-O), 1013 (m), 953 (w), 847 (m), 817 (m), 777 (s), 709 (w), 629 (w), 573 (w), 537 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.27$ (dd, 1H, 12-H, $^2J = 2.0\text{ Hz}$, $^3J_{12,cis-11} = 6.0\text{ Hz}$), 4.65 (dd, 1H, 12-H, $^3J_{12,trans-11} = 14.0\text{ Hz}$), 5.54 (br, s, OH), 6.70 (dd, 1H, 11-H), 7.62 - 7.82 (m, 3H, 5-H + 6-H + 8-H), 7.92 (dd, 1H, 4-H, $^3J_{4,5} = 8.0\text{ Hz}$, $^4J_{4,6} = 2.0\text{ Hz}$), 7.97 (dd, 1H, 7-H, $^3J_{7,8} = 7.0\text{ Hz}$, $^4J_{7,9} = 1.0\text{ Hz}$), 8.13 (dd, 1H, 9-H, $^3J_{9,8} = 8.0\text{ Hz}$).- $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT): $\delta = 79.0$ (-, C-2), 90.7 (+, C-12), 122.0 (-, C-5 o. C-8), 122.1 (-, C-5 o. C-8), 125.8 (-, C-4), 128.3 (-, C-6 o. C-7), 128.6 (-, C-6 o. C-7), 130.6 (+, C-6a o. C-10a), 131.3 (+, C-6a o. C-10a), 132.0 (-, C-9), 134.2 (+, C-10), 142.1 (+, C-3), 150.7 (-, C-11), 199.9 (+, C-1).- MS (70 eV, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 211 (6) [$\text{M}^+ + 1$], 210 (41)

[M⁺], 189 (3), 183 (3), 181 (3), 168 (22), 167 (100) [M⁺ – OCH=CH₂], 165 (3), 153 (3), 152 (3), 140 (8), 139 (38), 138 (3), 127 (5), 126 (3), 113 (3), 105 (4), 89 (3), 81 (3), 77 (4), 75 (3), 71 (3), 69 (3).

138: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3338 cm⁻¹ (OH), 3040 (w, arom. CH), 1636 (w, C=C), 1497 (w, arom. C=C), 1406 (m), 1303 (m), 1250 (w), 1234 (w), 1196 (s, C-O), 1183 (m, C-O), 1158 (m), 1141 (w), 1061 (m), 1034 (w), 997 (s), 968 (w), 926 (s), 905 (w), 873 (m), 855 (w), 821 (m), 779 (s), 692 (br, w), 663 (w), 627 (w).- ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ = 4.00 (s, br, 2H, OH), 5.30 (dd, 2H, 12-H, ²J = 2.0 Hz, ³J_{12,cis-11} = 11.0 Hz), 5.38 (dd, 2H, 8-H, ³J_{12,trans-11} = 17.0 Hz), 6.26 (dd, 2H, 11-H), 7.35 (d, 2H, 6-H + 7-H, ³J_{6(7),5(8)}} = 6.0 Hz), 7.54 (dd, 2H, 5-H + 8-H, ³J_{5(8),4(9)}} = 7.0 Hz), 7.74 (d, 2H, 4-H + 9-H).- ¹³C-NMR [50.3 MHz, CDCl₃/CD₃OD (1:1), APT]: δ = 87.8 [+ , C-1(2)], 114.6 (+, C-12), 120.2 (-, C-4 + C-9), 124.5 (-, C-5 + C-8), 128.0 (-, C-6 + C-7), 130.9 (+, C-6a), 135.5 (+, C-10a), 138.3 (-, C-11), 143.8 (+, C-3 + C-10).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 239 (5) [M⁺ + 1], 238 (15) [M⁺], 221 (35) [M⁺ – OH], 220 (48) [M⁺ – H₂O], 219 (42), 211 (28) [M⁺ – CHCH₂], 205 (14), 203 (20), 197 (28), 196 (16), 194 (21), 193 (29) [M⁺ – H₂O – CHCH₂], 191 (22), 183 (39), 181 (64), 178 (16), 168 (37), 166 (19), 165 (100) [M⁺ – H₂O – CHCH₂ – CH₂CH₂], 164 (19), 163 (21), 155 (34), 153 (31), 152 (45) [M⁺ – 2 OH – 2 CHCH₂], 151 (19), 144 (16), 141 (15), 139 (20), 127 (41) [C₁₀H₇⁺], 115 (15), 102 (21), 99 (56), 88 (26), 77 (14) [C₆H₅⁺].- HRMS (C₁₆H₁₄O₂): ber. 238.099380; gef. 238.098282.

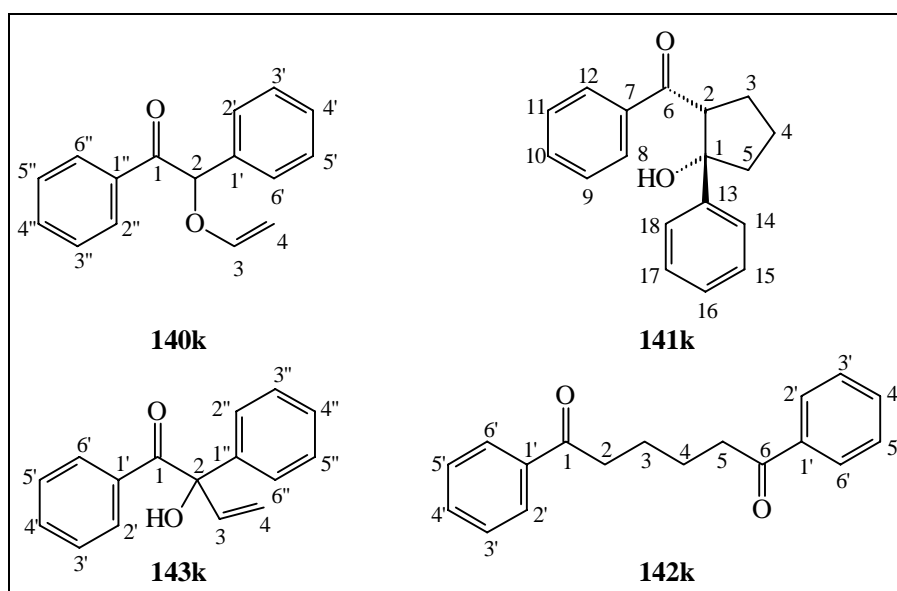
10.2 Umsetzungen acyclischer 1,2-Diketone

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4):

Fünf Äquivalente einer Vinylmagnesiumbromid-Lösung in THF werden mit THF verdünnt und auf –78 °C abgekühlt. Anschließend wird ein Äquivalent Benzilderivat in THF langsam zugegeben. Man läßt einige Zeit bei –78 °C rühren und erwärmt dann auf –10 bis 25 °C. Die Reaktionsmischung wird danach wieder auf –78 °C abgekühlt und mit 25 ml wäßriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Es wird auf 25 °C erwärmt und viermal mit je 30 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten

organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Umsetzungen von Benzil (99k)



A: 10.0 ml (24.0 mmol) einer 2.4 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung in THF werden mit 40 ml THF verdünnt und auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 1.00 g (4.8 mmol) Benzil (**99k**) in 10 ml THF langsam zugegeben. Es wird innerhalb von 19 h auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Für die Hydrolyse mit 25 ml wässriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach erneutem Erwärmen auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (20 cm, \varnothing 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 10:1).
I: 510 mg (2.1 mmol, 45 %) 1,2-Diphenyl-2-vinyloxyethanon (**140k**) als farbloser Feststoff (Smp. $92\text{ }^{\circ}\text{C}$). **II:** 71 mg (0.3 mmol, 6 %) *cis*-2-Benzoyl-1-phenylcyclopentanol (**141k**) als farbloser Feststoff (Smp. $96\text{ }^{\circ}\text{C}$). **III:** 58 mg (0.2 mmol, 5 %) 1,6-Diphenyl-1,6-hexandion (**142k**)^[99] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. $106\text{ }^{\circ}\text{C}$, Lit.^[99b] 106-108).

B: 6.0 ml (14.4 mmol) einer 2.4 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung in THF werden mit 25 ml THF verdünnt und auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 1.00 g (4.8 mmol)

Benzil (**99k**) in 10 ml THF langsam zugegeben. Es wird erst innerhalb von 6.5 h auf 5 °C und dann über 14 h auf 25 °C erwärmt. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wird mit 30 ml wässriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Es wird auf 25 °C erwärmt und dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (16 cm, Ø 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 10:1). I: 168 mg (2.1 mmol, 15 %) 1,2-Diphenyl-2-vinyloxyethanon (**141k**) als farbloser Feststoff (Smp. 92 °C). II: 99 mg (0.4 mmol, 9 %) 1,2-Diphenyl-2-hydroxybut-3-enon (**143k**)^[102] als farbloses Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich. III: 549 mg (2.6 mmol, 54 %) Benzoin (**98k**)^[160] als farblosen Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 134 °C, Lit^[160]. 134 - 135.5 °C).

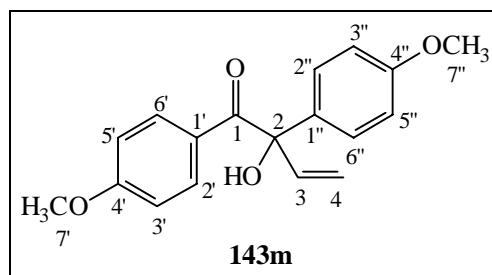
140k: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 cm⁻¹ (w, arom. CH), 2926 (w, CH), 1686 (s, CO), 1638 (m), 1622 (s, vinyl. C=C), 1598 (m, arom. C=C), 1580 (w, arom. C=C), 1494 (w, arom. C=C), 1449 (m), 1362 (w), 1325 (w), 1262 (m), 1230 (m), 1178 (s, C-O), 1156 (m, C-O), 1091 (m), 1075 (w), 1039 (w), 1005 (m), 983 (m), 963 (m), 941 (m), 920 (w), 854 (m), 836 (m), 761 (m), 699 (s), 685 (m), 671 (w), 591 (w), 565 (w), 514 (w).- ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.13 (dd, 1H, 4-H, ²J = -2.0 Hz, ³J_{4,cis-3} = 7.0 Hz), 4.32 (dd, 1H, 4-H, ³J_{4,trans-3} = 14.0 Hz), 6.06 (s, 1H, 2-H), 6.53 (dd, 1H, 3-H), 7.27 - 7.35 [m, 8H, 3''(5'')-H + 4''-H + 2'(6')-H + 3'(5')-H + 4'-H], 7.99 [dt, 2H, 2''(6'')-H, ³J_{3'(5'),2''(6'')} = 9.0 Hz, ⁴J_{3'(5'),4''} = 1.0 Hz].- ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, APT): δ = 82.6 (-, C-2), 89.9 (+, C-4), 127.4 (-), 128.6 (-), 128.8 (-, C-4'), 128.9 (-), 129.0 (-), 133.5 (-, C-4''), 134.5 (+, C-1'' o. C-1'), 135.0 (+, C-1'' o. C-1'), 150.0 (-, C-3), 195.7 (+, C-1).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 239 (4) [M⁺ + 1], 238 (20) [M⁺], 195 (5), 167 (7), 165 (7), 152 (4), 133 (100) [Ph(CO)CO⁺], 107 (6), 106 (78) [PhCHO⁺], 90 (5), 89 (4), 78 (13), 77 (35) [C₆H₅⁺], 71 (9).- HRMS (C₁₆H₁₄O₂): ber. 238.099380; gef. 238.099258.- C₁₆H₁₄O₂ (238.29): ber. C 80.64, H 5.93; gef. C 80.39, H 6.07.

141k: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3403 cm⁻¹ (s, OH), 3063 (w, arom. CH), 3024 (w, arom. CH), 2953 (s, CH), 2870 (m, CH), 1655 (s, CO), 1597 (m, arom. C=C), 1580 (m, arom. C=C), 1493 (w, arom. C=C), 1450 (s), 1393 (m), 1368 (m), 1302 (w), 1262 (m), 1220 (s), 1097 (w), 1060 (m), 1041 (m), 1026 (s), 1000 (m), 941 (w), 887 (w), 825 (w), 802

(w), 762 (s), 702 (s), 655 (w), 601 (m), 547 (m).- $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.94 - 2.39$ (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 4.09 (dd, 1H, 2-H, $^3J_{2,\text{trans-3}} = 10.0$ Hz, $^3J_{2,\text{cis-3}} = 9.5$ Hz), 5.42 (s, br, 1H, OH), 7.1 - 7.59 [m, 8H, arom. H], 7.86 [m, 2H, 8(12)-H].- $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT): $\delta = 22.8$ (+, C-4), 30.4 (+, C-3), 42.7 (+, C-5), 54.6 (-, C-2), 84.6 (+, C-1), 124.9 [-, C-14(18)], 126.7 (-, C-16), 128.2 [-, C-8(12) o. C-9(11) o. C-15(17)], 128.3 [-, C-8(12) o. C-9(11) o. C-15(17)], 128.7 [-, C-8(12) o. C-9(11) o. C-15(17)], 133.7 (-, C-10), 136.8 (+, C-7), 145.2 (+, C-13), 205.4 (+, C-6).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 267 (3) [$\text{M}^+ + 1$], 266 (8) [M^+], 238 (4) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 211 (2), 210 (3), 193 (2), 192 (3), 191 (2), 161 (2), 147 (10), 146 (68), 145 (13), 144 (3), 142 (15), 135 (2), 134 (7), 133 (19), 132 (2), 131 (4), 122 (5), 121 (2), 120 (6), 117 (3), 116 (2), 115 (5), 107 (3), 106 (9), 105 (100) [$\text{Ph}(\text{CO})^+$], 91 (4), 79 (4), 78 (5), 77 (44) [C_6H_5^+], 76 (3).- HRMS ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$): ber. 266.130680; gef. 266.131073.- $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (266.34): ber. C 81.16, H 6.82; gef. C 81.51, H 6.71.

143k: IR^[102] (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3432$ cm^{-1} (w, OH), 3064 (w, CH), 3040 (w, CH), 2964 (w, CH), 1740 (s, CO), 1724 (m), 1672 (m), 1636 (m, C=C), 1492 (w), 1452 (m), 1400 (w), 1340 (w), 1316 (w), 1260 (m), 1172 (s, C-O), 1146 (m), 1100 (m), 1076 (m), 1040 (s), 1016 (s), 994 (s), 940 (w), 892 (w), 872 (w), 812 (w).- $^1\text{H-NMR}$ ^[104] (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.09$ (s, br, 1H, OH), 5.43 (dd, 1H, 4-H, $^2J = 2.0$ Hz, $^3J_{4,\text{cis-3}} = 10.0$ Hz), 5.81 (dd, 1H, 4-H, $^3J_{4,\text{trans-3}} = 17.0$ Hz), 6.58 (dd, 1H, 3-H), 7.23 - 7.74 [m, 8H, 3'(5)-H + 4'-H + 2''(6'')-H + 3''(5'')-H + 4''-H], 8.15 [m, 2H, 2'(6')-H, $^3J_{2'(6'),3'(5')} = 8.0$ Hz].- $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT): $\delta = 82.7$ (+, C-2), 118.2 (+, C-4), 127.0 [-, C-2''(6'')], 128.3 (-, C-4''), 128.9 [-, C-3''(5'')], 130.5 [-, C-2'(6') + C-3'(5')], 134.5 (-, C-4'), 137.1 (-, C-3), 142.1 (+, C-1'), 162.3 (+, C-1''), 199.2 (+, C-1).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 239 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 238 (4) [M^+], 226 (3), 193 (2), 192 (7) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{H}_2\text{O}$], 135 (3), 134 (3), 132 (26), 122 (15), 106 (8), 105 (100) [$\text{Ph}(\text{CO})^+$], 78 (4), 77 (41) [C_6H_5^+], 76 (3).

1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)-2-hydroxybut-3-enon (**143m**)

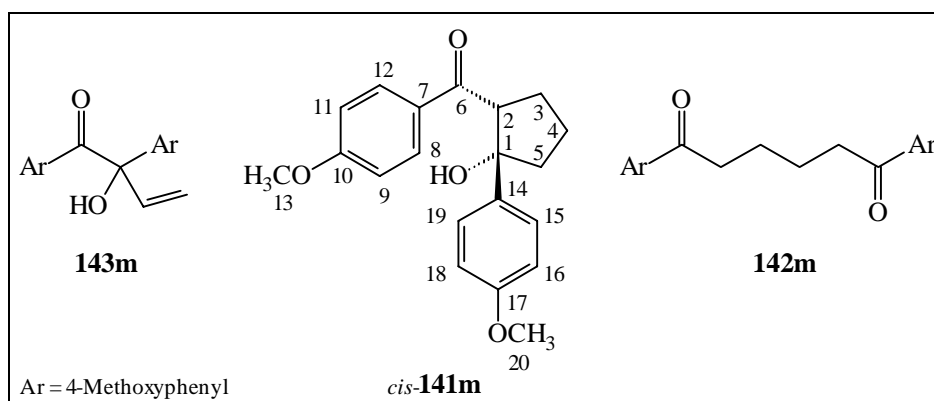


6.0 ml (9.6 mmol) einer 1.60 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung in THF werden mit 20 ml THF verdünnt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 500 mg (1.8 mmol) 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandion (**99m**) in 15 ml THF langsam zugegeben. 45 min später wird mit 25 ml wässriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Nach Erwärmen auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (16 cm, \varnothing 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 5:1). 396 mg (1.3 mmol, 74 %) 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)-2-hydroxybut-3-enon (**143m**) als leicht gelbliches Öl, das bei längerem Stehen bei $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert (Smp. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

143m: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3427\text{ cm}^{-1}$ (m, br, OH), 3076 (w, vinyl. CH), 3006 (w, arom. CH), 2957 (m, CH), 2935 (m, CH), 2840 (m, CH), 1665 (s, CO), 1600 (s, arom. C=C), 1576 (s, arom. C=C), 1511 (s, arom. C=C), 1463 (s), 1443 (m), 1421 (m), 1399 (w), 1357 (m, br), 1309 (s), 1255 (s, br, C-O), 1201 (m), 1176 (s, C-O), 1147 (s, C-O), 1117 (m), 1033 (s), 970 (s), 939 (m), 899 (m), 878 (w), 835 (s), 793 (m), 757 (m), 734 (w), 696 (w), 667 (w), 651 (m), 601 (m).- $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.77$ (s, 1H, 7'-H o. 7''-H), 3.78 (s, 1H, 7'-H o. 7''-H), 5.19 (s, br, 1H, OH), 5.40 (dd, 1H, 4-H, $^2J = 2.0\text{ Hz}$, $^3J_{4,cis-3} = 11.0\text{ Hz}$), 5.80 (dd, 1H, 4-H, $^3J_{4,trans-3} = 17.0\text{ Hz}$), 6.55 (dd, 1H, 3-H), 6.79 + 7.28 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3''(5'')-H + 2''(6'')-H], 6.88 + 7.74 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT): $\delta = 55.3$ (-, C-7' o. C-7''), 55.4 (-, C-7' o. C-7''), 81.9 (+, C-2), 113.6 [-, C-3'(5') o. C-3''(5'')], 114.3 [-, C-3'(5') o. C-3''(5'')], 117.8 (+, C-4), 125.7 (+, C-1'), 128.4 [-, C-2''(6'')], 133.2 [-, C-2'(6')], 134.9 (+, C-1''), 137.7 (-, C-3), 159.5 (+, C-4''), 163.5 (+, C-4'), 197.6 (+, C-1).- MS (70 eV, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 298 (4) [M^+], 243 (2), 198 (3), 164 (8), 163 (67) [$\text{M}^+ - \text{CO} -$

PhOCH₃], 162 (4), 145 (4), 136 (10), 135 (100) [H₃COPh(CO)⁺], 121 (4), 107 (9), 105 (3), 103 (3), 97 (3), 95 (4), 94 (3), 93 (3), 92 (18), 91 (8), 84 (6), 83 (4), 81 (6), 79 (6), 78 (4), 77 (26) [C₆H₅⁺], 76 (4), 71 (11), 69 (10), 67 (5), 65 (7).- HRMS (C₁₈H₁₈O₄): ber. 298.12051; gef. 298.12049.- C₁₈H₁₈O₄ (298.34): ber. C 72.47, H 6.08; gef. C 72.51, H 5.98.

Umsetzung mit 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandion (**99m**)



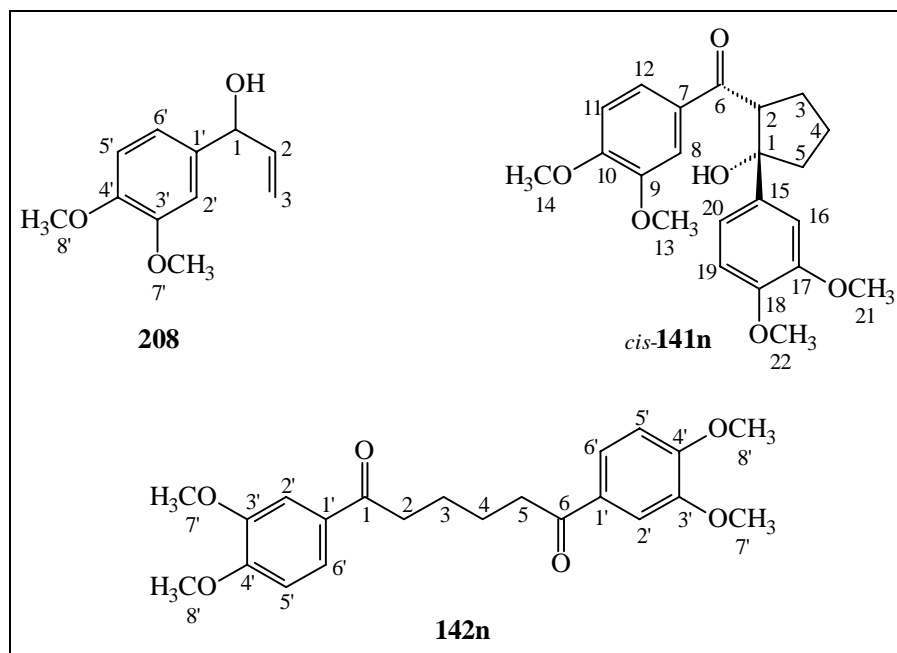
AAV 4: 6.0 ml (9.6 mmol) 1.60 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung, 15 ml THF, 500 mg (1.8 mmol) 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandion (**99m**) in 15 ml THF. 3 h bei -78 °C, innerhalb von 14 h auf 25 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (17 cm, Ø 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 4:1). I: 213 mg (0.7 mmol, 40 %) 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)-2-hydroxybut-3-enon (**143m**) als leicht gelbes Öl. II: 117 mg (0.4 mmol, 20 %) *cis*-2-*para*-Methoxybenzoyl-1-(*para*-methoxyphenyl)cyclopentanol (**141m**) als farbloser Feststoff (Smp 80 °C). III: 81 mg (0.2 mmol, 14 %) 1,6-Di-(*para*-methoxyphenyl)-1,6-hexandion (**142m**)^[99b] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 142 °C, Lit.^[99b] 141.5 °C).

141m: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu}$ = 3415 cm⁻¹ (m, OH), 2949 (m, CH), 2871 (w, CH), 2839 (m, CH), 1651 (s, CO), 1600 (s, arom. C=C), 1573 (s, arom. C=C), 1511 (s, arom. C=C), 1462 (m), 1443 (m), 1421 (m), 1367 (m), 1308 (m), 1245 (s, br, OH), 1176 (s, C-O), 1116 (m), 1085 (w), 1030 (s, C-O), 999 (w), 970 (w), 945 (w), 886 (w), 832 (s), 781 (w), 741 (w), 718 (w), 688 (w), 598 (m).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.90 -

2.35 (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 3.75 (s, 3H, 20-H), 3.85 (s, 3H, 13-H), 4.00 (dd, 1H, 2-H, $^3J_{2,trans-3} = 10.9$ Hz, $^3J_{2,cis-3} = 10.5$ Hz), 5.57 (d, 1H, OH, $^3J_{OH,5} = 1.47$ Hz), 6.80 + 7.39 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 16(18)-H + 15(19)-H], 6.90 + 7.86 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 9(11)-H + 8(12)-H].- ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , APT): $\delta = 22.6$ (+, C-4), 30.5 (+, C-3), 42.6 (+, C-5), 53.9 (-, C-2), 55.2 (-, C-13 o. C-20), 55.5 (-, C-13 o. C-20), 84.3 (+, C-1), 113.5 [-, C-9(11) o. C-16(18)], 113.9 [-, C-9(11) o. C-16(18)], 126.1 [-, C-15(19)], 130.0 (+, C-7), 130.7 [-, C-8(12)], 137.5 (+, C-14), 158.3 (+, C-17), 164.1 (+, C-10), 204.0 (+, C-6).- MS (70 eV, 60 °C): m/z (%) = 327 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 326 (7) [M^+], 308 (2) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 298 (2) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 223 (3), 213 (3), 177 (6), 176 (36) [$\text{H}_3\text{COPh}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}^+$], 175 (8), 164 (3), 163 (11), 161 (4), 159 (5), 151 (4), 150 (33) [$\text{H}_3\text{COPhC}(\text{OH})\text{CH}_2^+$], 145 (11), 137 (3), 136 (10), 135 (100) [$\text{H}_3\text{COPh}(\text{CO})^+$], 121 (3), 115 (3), 108 (3), 107 (8) [H_3COPh^+], 92 (12), 91 (4), 78 (3), 77 (16) [C_6H_5^+], 65 (6).- HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$): ber. 326.1518222; gef. 326.1511947.- $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (326.39): ber. C 73.60, H 6.79; gef. C 73.45, H 6.65.

Eingestrahlt	Beobachtet	% NOE
2-H	15(19)-H	10.6
	8(12)-H	27.7
OH	15(19)-H	6.7
	16(18)-H	15.7
	2-H	0.9
15(19)-H	OH	0.9
	9(11)-H	15.0
	2-H	6.4

Umsetzung mit 1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethandion (**99n**)



AAV 4: 4.8 ml (7.7 mmol) 1.60 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung, 20 ml THF, 500 mg (1.5 mmol) 1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethandion (**99n**) in 30 ml THF suspendiert. 10 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, innerhalb von 5 h auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (16 cm, \varnothing 4.0 cm, Petrol-ether/Diethylether 1:1). I: 20 mg (0.1 mmol, 7 %) 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)prop-2-enol (**208**) als leicht gelbes Öl. II: 37 mg (0.1 mmol, 6 %) *cis*-2-(3,4-Dimethoxybenzoyl)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)cyclopentanol (**141n**) und 55 mg (0.1 mmol, 9 %) 1,6-Di-(3,4-dimethoxyphenyl)-1,6-hexandion (**142n**) als gelbes Feststoffgemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte.

208: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu} = 3500\text{ cm}^{-1}$ (m, br, OH), 3073 (w, vinyl. CH), 3003 (w, arom. CH), 2937 (m, CH), 2837 (m, CH), 1641 (w, C=C), 1594 (m, arom. C=C), 1515 (s, arom. C=C), 1465 (s), 1418 (s), 1339 (w), 1263 (s, C-O), 1235 (s, C-O), 1140 (s, C-O), 1028 (s, C-O), 993 (w), 925 (w), 861 (w), 813 (w), 763 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.50$ (s, br, 1H, OH) 3.41 (s, 3H, 7'-H o. 8'-H), 3.42 (s, 3H, 7'-H o. 8'-H), 4.69 (d, 1H, 1-H, $^3J_{1,2} = 6.0$ Hz), 4.73 (m, 1H, 3-H, $^3J_{3,cis-2} = 10.0$ Hz), 4.88 (m, 1H, 3-H, $^3J_{3,trans-2} = 17.0$ Hz), 5.58 (ddd, 1H, 2-H), 6.38 (d, 1H, 5'-H, $^3J_{5',6'} = 8.0$ Hz), 6.41-6.47 (m, 2-H, 2'-H + 6'-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 54.8$ (CH_3 , C-7' o. C-8'), 55.0 (CH_3 , C-7' o. C-8'), 74.1 (CH, C-1), 108.5 (CH, C-2' o. C-5'),

110.0 (CH, C-2' o. C-5'), 113.9 (CH₂, C-3), 117.6 (CH, C-6'), 134.3 (C_q, C-1'), 139.2 (CH, C-2), 147.6 (C_q, C-3' o. C-4'), 148.1 (C_q, C-3' o. C-4').- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 195 (11) [M⁺ + 1], 194 (86) [M⁺], 193 (11), 177 (12) [M⁺ – OH], 167 (25) [M⁺ – CHCH₂], 166 (10), 165 (31) [M⁺ – CHO], 163 (55) [M⁺ – OCH₃], 151 (28), 146 (14), 139 (100) [Ph(OCH₃)₂⁺], 138 (20), 135 (20), 124 (20), 123 (10), 121 (14), 119 (13), 109 (10), 108 (21) [PhOCH₃⁺], 107 (11), 106 (10), 103 (11), 95 (15), 92 (11), 91 (28) [PhCH₂⁺], 79 (21), 78 (12), 77 (40) [C₆H₅⁺], 71 (23), 65 (24) [C₅H₅⁺].

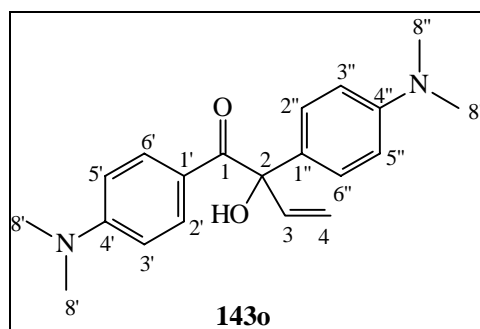
147 + 148: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu}$ = 3415 cm⁻¹ (w, br, OH), 3000 (w, arom. CH), 2964 (w, CH), 2936 (w, CH), 2872 (w, CH), 2840 (w, CH), 1672 (m, CO), 1596 (m, arom. C=C), 1516 (s, arom. C=C), 1464 (m), 1416 (m), 1348 (w), 1264 (s, OH), 1228 (m), 1148 (s, C-O), 1024 (s, C-O), 876 (w), 632 (w).- MS (70 eV, 70 °C): *m/z* (%) = 386 (1) [M⁺], 355 (2) [M⁺ – OCH₃], 281 (8), 230 (6), 193 (5), 192 (6), 182 (5), 180 (8), 177 (7), 168 (8), 165 (45) [(H₃CO)₂Ph(CO)⁺], 163 (10), 151 (11), 149 (15), 137 (13), 135 (14), 125 (15), 123 (19), 121 (14), 119 (12), 111 (24), 108 (32), 105 (21), 103 (26) [Ph(CO)⁺], 97 (42), 95 (50), 91 (29), 85 (37), 83 (65), 79 (28), 77 (31) [C₆H₅⁺], 75 (33), 73 (33), 71 (100), 69 (74), 67 (45).

141n (aus Mischspektrum): ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.94 - 2.36 (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 3.81 (s, 3H, CH₃), 3.84 (s, 3H, CH₃), 3.88 (s, 3H, CH₃), 3.94 (s, 3H, CH₃), 4.06 (m, 1H, 2-H), 5.53 (s, br, 1H, OH), 6.76 (d, 1H, 5''-H, ³J_{5'',6''} = 8.0 Hz), 6.86 (d, 1H, 6'-H, ³J_{6',7'} = 8.0 Hz), 6.92 (dd, 1H, 20-H, ⁴J_{20,16} = 2.0 Hz), 7.12 (d, 1H, 16-H), 7.43 (d, 1H, 8-H, ⁴J_{8,12} = 2.0 Hz), 7.54 (dd, 1H, 12-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 22.7 (CH₂, C-4), 30.6 (CH₂, C-3), 42.8 (CH₂, C-5), 53.8 (CH, C-2), 55.85 (CH₃), 55.86 (CH₃), 56.0 (CH₃), 56.1 (CH₃), 84.6 (C_q, C-1), 109.2 (CH, C-8 o. C-12 o. C-16), 110.0 (CH, C-8 o. C-12 o. C-16), 110.8 (CH, C-8 o. C-12 o. C-16), 116.6 (CH, C-20), 122.7 (CH, C-11 o. C-19), 123.4 (CH, C-11 o. C-19), 130.2 (C_q, C-7), 138.2 (C_q, C-15), 147.7 (C_q, C-17 o. C-18), 148.7 (C_q, C-17 o. C-18), 149.2 (C_q, C-9), 154.0 (C_q, C-10), 204.1 (C_q, C-6).

142n (aus Mischspektrum): ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.83 [m, 4H, 3(4)-H], 3.00 [m, 4H, 2(5)], 3.94 (s, 6H, 7-H o. 8-H), 3.95 (s, 6H, 7-H o. 8-H), 6.89 (d, 2H,

5'-H, $^3J_{5',6'} = 8.0$ Hz), 7.53 (d, 2H, 2'-H, $^4J_{2',6'} = 2.0$ Hz), 7.59 (dd, 2H, 6'-H).-
 ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 24.4$ [CH_2 , C-3(4)], 38.0 [CH_2 , C-2(5)],
 56.0 (CH_3), 56.1 (CH_3), 110.0 (CH, C-2' o. C-5'), 110.2 (CH, C-2' o. C-5'), 122.7 (CH,
 C-6'), 130.2 (C_q , C-1'), 149.0 (C_q , C-3'), 153.2 (C_q , C-4'), 198.8 (C_q , C-1 + C-6).

1,2-Bis-(*para*-dimethylaminophenyl)-2-hydroxybut-3-enon (**143p**)

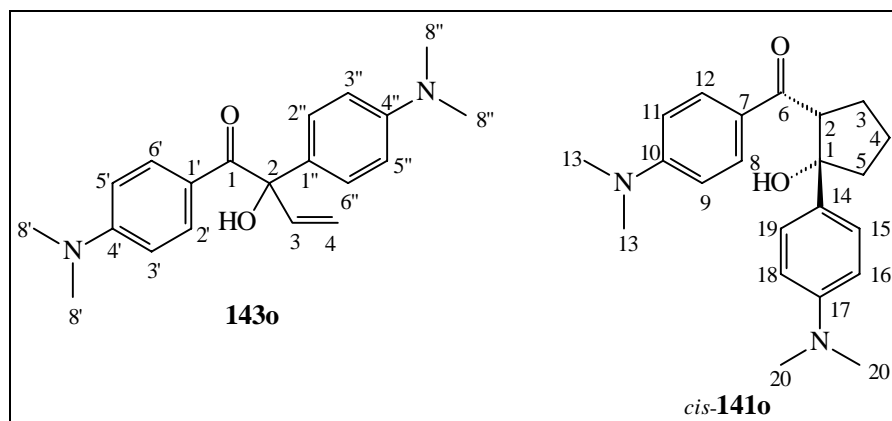


3.2 ml (5.1 mmol) einer 1.60 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung in THF werden mit 20 ml THF verdünnt und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend werden 300 mg (1.0 mmol) 1,2-Bis-(*para*-dimethylaminophenyl)ethandion (**99o**) in 10 ml THF langsam zugegeben. Nach 30 min wird mit 25 ml wässriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Es wird auf 25 °C erwärmt, dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (16 cm, \varnothing 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 7:1). I: 194 mg (0.6 mmol, 60 %) 1,2-Bis-(*para*-dimethylaminophenyl)-2-hydroxybut-3-enon (**143o**) als farbloser Feststoff (Smp. 168 °C). II: 60 mg (0.2 mmol, 20 %) Edukt **99o**.

143o: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3392$ cm^{-1} (m, OH), 3024 (w, arom. CH), 2980 (w, CH), 2892 (m, CH), 2860 (m, CH), 2804 (m, CH), 1644 (m, CO), 1592 (s, arom. C=C), 1524 (s), 1480 (m), 1444 (m), 1360 (s), 1316 (m), 1276 (s), 1228 (m), 1188 (s), 1168 (m), 1144 (s, C-O), 1064 (m), 1000 (m), 968 (m), 944 (m), 896 (w), 820 (m), 760 (w), 744 (w), 660 (w), 620 (m), 592 (m), 560 (m), 508 (m), 476 (m).- ^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.93$ [s, 1H, CH_3], 3.00 [s, 1H, CH_3], 5.34 (dd, 1H, 4-H, $^2J = 2.0$ Hz, $^3J_{4,\text{cis-3}} = 11.0$ Hz), 5.37 (s, 1H, OH), 5.76 (dd, 1H, 4-H, $^3J_{4,\text{trans-3}} = 17.0$ Hz), 6.50 + 7.20 [AA'BB'-System,

2 x 2H, 3''(5'')-H + 2''(6'')-H], 6.59 (dd, 1H, 3-H), 6.68 + 7.72 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, APT): δ = 39.8 (–, CH₃), 40.3 (–, CH₃), 81.4 (+, C-2), 110.3 [–, C-3'(5') o. C-3''(5'')], 112.5 [–, C-3'(5') o. C-3''(5'')], 116.6 (+, C-4), 120.1 (+, C-1'), 127.9 [–, C-2''(6'')], 131.2 (+, C-1''), 133.1 [–, C-2'(6')], 138.8 (–, C-3), 150.0 (+, C-4''), 153.1 (+, C-4'), 196.9 (+, C-1).- MS (70 eV, 80 °C): m/z (%) = 325 (2) [M⁺ + 1], 324 (7) [M⁺], 307 (5), 306 (10) [M⁺ – H₂O], 177 (9), 176 (67) [M⁺ – (H₃C)₂NPh(CO)], 175 (7), 160 (10), 158 (5), 149 (12), 148 (100) [(H₃C)₂NPh(CO)⁺], 132 (5), 122 (8), 120 (12), 105 (12), 104 (6), 103 (5), 91 (9), 79 (6), 78 (7), 77 (15) [C₆H₅⁺], 73 (8), 69 (6).- HRMS (C₂₀H₂₄N₂O₂): ber. 324.183778; gef. 324.184052.- C₂₀H₂₄N₂O₂ (324.42): ber. C 74.03, H 7.46, N 8.64; gef. C 74.01, H 7.47, N 8.55.

Umsetzung mit 1,2-Bis(*para*-dimethylaminophenyl)ethandion (**99o**)

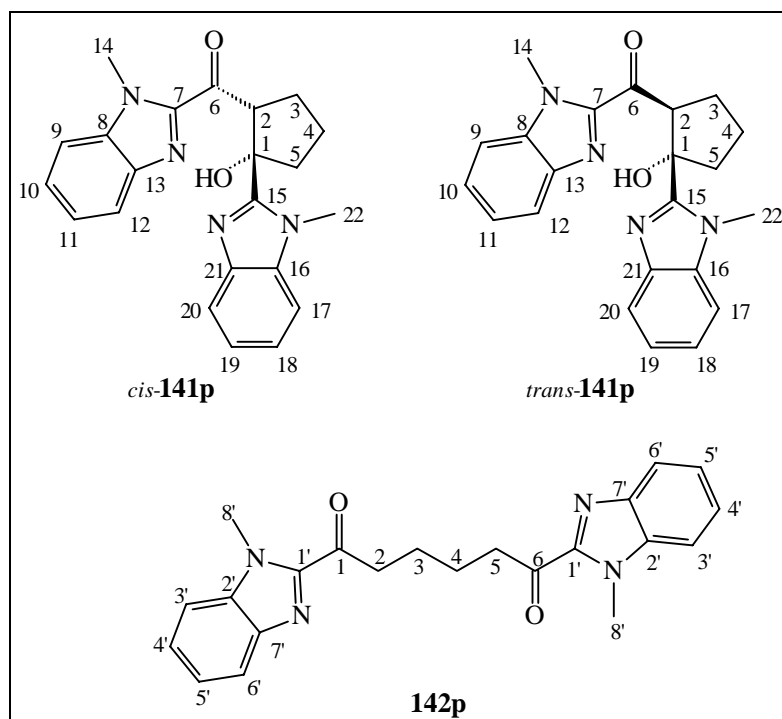


AAV 4: 5.5 ml (8.8 mmol) 1.60 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung, 30 ml THF, 500 mg (1.7 mmol) 1,2-Bis-(*para*-dimethylaminophenyl)ethandion (**99o**) in 30 ml THF. 5 h bei –78 °C, innerhalb von 18 h auf –8 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (16 cm, Ø 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 7:1). I: 130 mg (0.4 mmol, 25 %) 1,2-Bis-(*para*-dimethylaminophenyl)-2-hydroxybut-3-enon (**143o**) als farbloser Feststoff (Smp. 168 °C). II: 66 mg (0.2 mmol, 11 %) *cis*-2-*para*-Dimethylaminobenzoyl-1-*para*-dimethylaminophenylcyclopentanol (**141o**) als farbloser Feststoff.

141o: ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.79 - 2.25 (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 2.79 (s, 6H, 13-H), 2.97 (s, 6H, 20-H), 3.89 (m, 1H, 2-H), 5.88 (s, 1H, OH), 6.53 + 7.27

[AA'BB'-System, 2 x 2H, 16(18)-H + 15(19)-H], 6.57 + 7.74 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 9(11)-H + 8(12)-H].- ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , APT): δ = 21.6 (+, C-4), 29.7 (+, C-3), 39.0 (-, C-13 o. C-20), 39.7 (-, C-13 o. C-20), 41.5 (+, C-5), 51.7 (-, C-2), 83.4 (+, C-1), 109.6 [-, C-9(11) o. C-16(18)], 111.4 [-, C-9(11) o. C-16(18)], 123.9 (+, C-7), 124.8 [-, C-15(19)], 129.7 [-, C-8(12)], 132.8 (+, C-14), 148.3 (+, C-17), 152.7 (+, C-10), 202.4 (+, C-6).- MS (70 eV, 60 °C): m/z (%) = 353 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 352 (3) [M^+], 334 (8) [$\text{M} - \text{H}_2\text{O}$], 294 (25) [$\text{M}^+ - \text{CO} - 2 \text{CH}_3$], 280 (25), 279 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO} - 3 \text{CH}_3$], 189 (7), 167 (8), 162 (8), 161 (45) [$\text{M}^+ - (\text{H}_3\text{C})_2\text{NPh}(\text{CO}) - (\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$], 149 (24), 148 (64) [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{NPh}(\text{CO})^+$], 146 (8), 145 (8), 137 (6), 132 (9), 125 (7), 123 (8), 121 (8), 120 (8), 118 (17), 111 (12), 109 (13), 104 (22) [$\text{Ph}(\text{CO})^+$], 97 (18), 95 (19), 91 (22), 85 (15), 83 (21), 81 (19), 79 (13), 77 (23) [C_6H_5^+], 71 (30), 69 (29), 67 (15).

Umsetzung mit 1,2-Di-[2-(*N*-methylbenzimidazolyl)]ethandion (**99p**)



AAV 4: 5.0 ml (8.0 mmol) 1.60 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung, 25 ml THF, 500 mg (1.6 mmol) 1,2-Di-[2-(*N*-methylbenzimidazolyl)]ethandion (**99p**) in 10 ml THF suspendiert. 10 h bei -78 °C, innerhalb von 13 h auf 25 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (12 cm, \varnothing 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 3:1). I: 48 mg (0.1

mmol, 8 %) *cis*-2-[2-(*N*-Methylbenzimidazolyl)]-1-[2-(*N*-methylbenzimidazolyl)]cyclopentanol (**141p**) als farbloser Feststoff (Smp. 181 °C). II: 17 mg (0.1 mmol, 3 %) 1,6-Bis-[2-(*N*-methylbenzimidazolyl)]-1,6-hexandion (**142p**) und 66 mg (0.1 mmol, 11 %) *trans*-2-[2-(*N*-Methylbenzimidazolyl)]-1-[2-(*N*-methylbenzimidazolyl)]cyclopentanol (**141p**) als farbloses Feststoffgemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte.

cis-**141p**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3444 cm⁻¹ (w, br, OH), 3064 (w, arom. CH), 2948 (m, CH), 2872 (w, CH), 1684 (s, CO), 1612 (w, C=C), 1588 (w, arom. C=C), 1464 (s), 1444 (w), 1388 (m), 1328 (m), 1284 (m), 1252 (w), 1204 (m), 1156 (w), 1128 (w), 1108 (w), 1060 (w), 1028 (m, C-O), 1004 (w), 960 (w), 924 (w), 900 (w), 880 (w), 828 (w), 762 (m), 740 (s), 544 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.60 (s, 1H, OH), 1.62 - 1.74 (m, 1H, 4-H), 1.88 - 2.00 (m, 1H, 4-H), 2.27 - 2.66 (m, 4H, 3-H + 5-H), 3.87 (s, 3H, 22-H), 3.93 (dd, 1H, 2-H, ³J_{2,trans-3} = 9.8 Hz, ³J_{2,cis-3} = 8.7 Hz), 4.13 (s, 3H, 14-H), 7.04 - 7.15 (m, 4H, 10-H + 11-H + 18-H + 19-H), 7.19 - 7.29 (m, 2H, 10-H + 17-H), 7.47 (d, 1H, 20-H, ³J_{20,19} = 7.9 Hz), 7.65 (d, 1H, 13-H, ³J_{13,12} = 8.1 Hz).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 22.3 (CH₂, C-4), 27.3 (CH₂, C-3), 31.1 (CH₃), 31.7 (CH₃), 41.7 (CH₂, C-5), 64.2 (CH, C-2), 80.7 (C_q, C-1), 109.1 (CH, C-9 o. C-17), 110.5 (CH, C-9 o. C-17), 119.2 (CH), 120.6 (CH), 121.5 (CH), 122.2 (CH), 123.4 (CH), 125.0 (CH), 135.9 (C_q, C-16), 136.9 (C_q, C-8), 139.9 (C_q, C-21), 141.0 (C_q, C-13), 148.8 (C_q, C-7), 156.4 (C_q, C-15), 192.5 (C_q, C-6).- MS (70 eV, 160 °C): *m/z* (%) = 376 (3) [M⁺ + 2], 375 (9) [M⁺ + 1], 374 (27) [M⁺], 358 (4), 357 (8), 356 (14) [M⁺ - H₂O], 347 (9), 346 (29) [M⁺ - CO], 328 (6), 327 (7), 319 (10), 318 (36) [M⁺ - 2 CO], 312 (6), 264 (6), 243 (11), 226 (6), 225 (6), 224 (9), 216 (10), 215 (55) [M⁺ - C₇H₄N₂CH₃(CO)], 214 (7), 213 (9), 202 (15), 201 (88) [M⁺ - C₇H₄N₂CH₃(CO) - CH₂], 199 (15), 197 (20), 188 (26), 187 (62) [M⁺ - C₇H₄N₂CH₃(CO) - C₂H₄], 175 (73) [C₇H₄N₂CH₃C(OH)CH₃⁺], 172 (31), 160 (31), 159 (100) [C₇H₄N₂CH₃(CO)⁺], 146 (52) [C₇H₆N₂(CO)⁺], 133 (78) [C₇H₆N₂CH₃⁺], 132 (47), 131 (39), 104 (16), 92 (19), 77 (26).- HRMS (C₂₂H₂₂N₄O₂): ber. 374.174276; gef. 374.174011.- C₂₂H₂₂N₄O₂ (374.44): ber. C 70.57, H 5.92, N 14.96; gef. C 70.36, H 5.90, N 14.76.

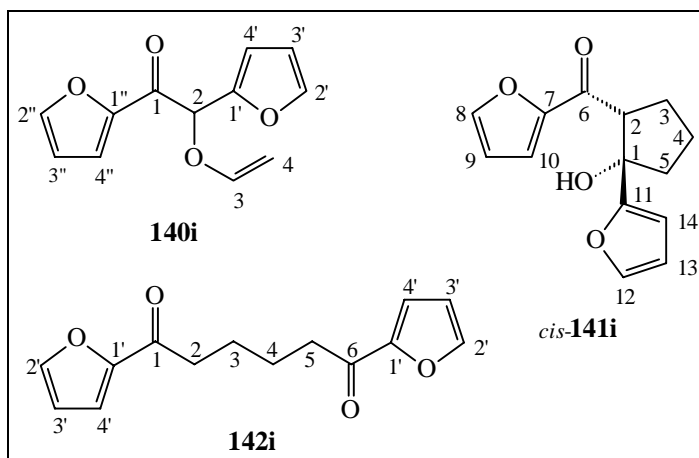
142p + *trans*-**141p**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3444 cm⁻¹ (m, br, OH), 3056 (w, arom. CH), 2948 (m, CH), 2872 (w, CH), 1684 (s, CO), 1668 (s, CO), 1612 (w, C=C), 1580 (w, arom.

C=C), 1480 (s), 1460 (s), 1396 (s), 1336 (s), 1304 (w), 1284 (m), 1248 (w), 1200 (m), 1176 (m), 1156 (w), 1124 (m), 1096 (w), 1036 (m), 1004 (m), 964 (w), 848 (w), 744 (s), 548 (w), 436 (w).- MS (70 eV, 130 °C): m/z (%) = 375 (4) [$M^+ + 1$], 374 (16) [M^+], 356 (13) [$M^+ - H_2O$], 346 (8) [$M^+ - CO$], 317 (25), 215 (29), 202 (10), 201 (61) [$M^+ - C_7H_4N_2CH_3(CO) - CH_2$], 197 (17), 187 (38), 175 (39), 174 (30), 173 (21), 160 (21), 159 (100) [$C_7H_4N_2CH_3(CO)^+$], 146 (35) [$C_7H_6N_2(CO)^+$], 133 (65) [$C_7H_6N_2CH_3^+$], 132 (53), 131 (39), 104 (19), 92 (19), 77 (31).

142p: 1H -NMR (200.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.92 (m, 4H, 3-H + 4-H), 3.41 (m, 4H, 2-H + 5-H), 4.10 (s, 6H, 8'-H), 7.35 - 7.50 (m, 4H, 3'-H + 4'-H + 5'-H), 7.92 (d, 2H, 7'-H, $^3J_{7,6} = 7.7$ Hz).- ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, DEPT): δ = 23.5 [CH_2 , C-3(4)], 32.3 (CH_3 , C-8'), 39.7 [CH_2 , C-2(5)], 110.5 (CH, C-3'), 121.8 (CH, C-6'), 123.7 (CH, C-4'), 125.8 (CH, C-5'), 136.9 (C_q , C-2), 141.6 (C_q , C-7), 146.0 (C_q , C-1') 195.5 [C_q , C-1 (6)].

trans-**141p** (aus Mischspektrum): 1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.01 - 2.12 (m, 2H, 4-H), 2.16 - 2.33 (m, 2H, 3-H u./o. 5-H), 2.36 - 2.44 (m, 1H, 3-H o. 5-H), 2.56 - 2.66 (m 1H, 3-H o. 5-H), 4.01 (s, 3H, 14-H o. 22-H), 4.04 (s, 3H, 14-H o. 22-H), 5.18 (dd, 1H, 2-H, $^3J_{2,trans-3} = 11.0$ Hz, $^3J_{2,cis-3} = 8.3$ Hz), 5.70 (s, br, 1H, OH), 7.10 - 7.44 (m, 6H, 9-H + 10-H + 11-H + 17-H + 18-H + 19-H), 7.51 (d, 1H, 20-H, $^3J_{20,19} = 8.1$ Hz), 7.87 (d, 1H, 12-H, $^3J_{12,11} = 8.3$ Hz).- ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, DEPT): δ = 22.8 (CH_2 , C-4), 28.4 (CH_2 , C-3), 31.3 (CH_3), 32.2 (CH_3), 38.7 (CH_2 , C-5), 55.0 (CH, C-2), 82.5 (C_q , C-1), 109.0 (CH, C-9 o. C-17), 110.5 (CH, C-9 o. C-17), 119.9 (CH), 121.6 (CH), 122.1 (CH), 122.4 (CH), 123.7 (CH), 126.0 (CH, C-11), 136.9 (C_q , C-8 o. C-16), 137.2 (C_q , C-8 o. C-16), 141.6 (C_q , C-13 o. C-21), 141.7 (C_q , C-13 o. C-21'), 146.3 (C_q , C-7), 156.0 (C_q , C-15), 199.7 (C_q , C-6).

Umsetzungen mit 1,2-Di-(2-furyl)ethandion (**99i**)



AAV 4: 8.5 ml (13.6 mmol) 1.60 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung, 25 ml THF, 500 mg (2.6 mmol) 1,2-Di-(2-furyl)ethandion (**99i**) in 20 ml THF. 8 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, innerhalb von 13 h auf $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (16 cm, \varnothing 4.0 cm, Petrol-ether/Diethylether 5:1). I: 122 mg (0.6 mmol, 22 %) 1,2-Di-(2-furyl)-2-vinyloxyethanon (**140i**) als gelbes Öl. II: 86 mg (0.3 mmol, 13 %) *cis*-2-(2-Furanoyl)-1-(2-furyl)cyclopentanol (**141i**) als gelbes Öl. III: 102 mg (0.4 mmol, 16 %) 1,6-Di-(2-furyl)-1,6-hexandion (**142i**)^[104] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. $129\text{ }^{\circ}\text{C}$, Lit.^[104] $128 - 129.5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

140i: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu} = 3126\text{ cm}^{-1}$ (w, arom. CH), 2924 (w, CH), 1691 (s, CO), 1640 (m), 1622 (m, vinyl. C=C), 1568 (m), 1498 (w), 1463 (s), 1392 (m), 1321 (w), 1302 (w), 1258 (w), 1230 (w), 1185 (s, C-O), 1164 (s, C-O), 1083 (m), 1017 (s), 992 (w), 915 (w), 883 (m), 829 (w), 810 (w), 766 (m), 748 (m), 595 (m).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.17$ (dd, 1H, 4-H, ²J = -2.8 Hz , ³J_{4,cis-3} = 6.8 Hz), 4.37 (dd, 1H, 4-H, ³J_{4,trans-3} = 14.2 Hz), 5.96 (s, 1H, 2-H), 6.37 (dd, 1H, 3''-H, ³J_{3'',2''} = 3.5 Hz , ³J_{3'',4''} = 1.8 Hz), 6.47 (dd, 1H, 2''-H, ⁴J_{2'',4''} = 0.6 Hz), 6.51 (dd, 1H, 3-H), 6.56 (dd, 1H, 3'-H, ³J_{3',2'} = 3.6 Hz , ³J_{3',4'} = 1.6 Hz), 7.42 - 7.45 (m, 2H, 2'-H + 4'-H, ⁴J_{2',4'} = 0.7 Hz), 7.63 (dd, 1H, 4''-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 75.7$ (CH, C-2), 90.1 (CH₂, C-4), 110.87 (CH, C-3' o. C-3''), 110.88 (CH, C-3' o. C-3''), 112.5 (CH, C-2'), 120.2 (CH, C-2''), 143.8 (CH, C-3), 147.4 (CH, C-4'), 147.8 (C_q, C-1''), 149.5 (CH, C-4''), 150.1 (C_q, C-1'), 181.7 (C_q, C-1).- MS (70 eV, 25 $^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 219 (4) [M⁺ + 1], 218 (28) [M⁺], 190

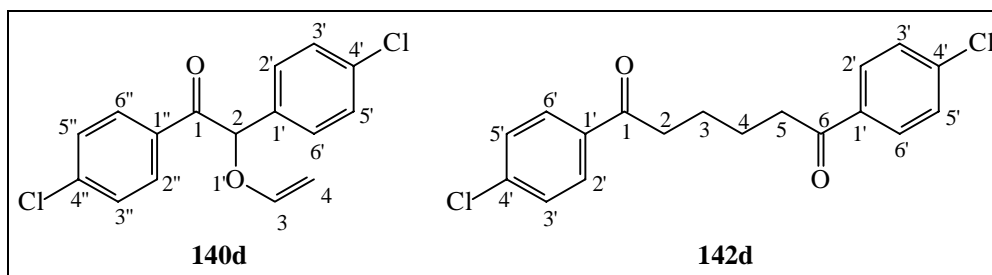
(10) $[M^+ - CO]$, 189 (6), 177 (12), 176 (33), 175 (73), 148 (31), 147 (70), 138 (16), 136 (14), 124 (33), 123 (86) $[M^+ - CO - \text{Furyl}]$, 119 (13), 118 (11), 110 (24), 108 (31) $[(C_4H_3O)(CO)CH^+]$, 97 (48), 96 (31), 95 (100) $[(C_4H_3O)(CO)^+]$, 92 (16), 91 (40), 90 (10), 89 (22), 88 (6), 81 (31), 80 (33) $[(C_4H_3O)CH^+]$, 79 (23), 77 (25), 74 (27), 69 (30), 67 (45) $[C_4H_3O^+]$, 66 (14), 65 (33).- HRMS ($C_{12}H_{10}O_4$): ber. 218.057910; gef. 218.057898.

141i: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu} = 3438 \text{ cm}^{-1}$ (m, br, OH), 3150 (w, arom. CH), 3137 (w, arom. CH), 2956 (w, CH), 2878 (w, CH), 1700 (s, CO), 1568 (m, C=C), 1502 (w, C=C), 1462 (s), 1398 (m), 1374 (w), 1360 (w), 1302 (w), 1261 (m), 1178 (m), 1162 (m), 1152 (m, C-O), 1081 (w), 1069 (w) 1048 (m), 1022 (m), 940 (w), 925 (w), 882 (m), 809 (w), 769 (m), 740 (m), 593 (m).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.88 - 1.99$ (m, 1H, 4-H), 2.05 - 2.32 (m, 5H, 3-H + 4-H + 5-H), 3.87 (dd, 1H, 2-H, $^3J_{2,trans-3} = 10.7 \text{ Hz}$, $^3J_{2,cis-3} = 8.8 \text{ Hz}$), 5.08 (s, br, 1H, OH), 6.24 (s, 2H, 12-H + 13-H), 6.53 (dd, 1H, 9-H, $^3J_{9,8} = 1.7 \text{ Hz}$, $^3J_{9,10} = 3.7 \text{ Hz}$), 7.19 (d, 1H, 10-H), 7.26 (s, 1H, 14-H), 7.59 (d, 1H, 8-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 22.1$ (CH_2 , C-4), 29.2 (CH_2 , C-3), 39.6 (CH_2 , C-5), 53.2 (CH, C-2), 81.2 (C_q , C-1), 105.3 (CH, C-12), 110.2 (CH, C-9 o. C-13), 112.5 (CH, C-9 o. C-13), 118.6 (CH, C-10), 141.4 (CH, C-14), 147.3 (C-8), 152.5 (C_q , C-7), 157.5 (C_q , C-11), 192.8 (C_q , C-6).- MS (70 eV, 70 °C): m/z (%) = 247 (7) $[M^+ + 1]$, 246 (27), $[M^+]$, 228 (21) $[M^+ - \text{H}_2\text{O}]$, 218 (22) $[M^+ - \text{CO}]$, 200 (10), 190 (13), 176 (18), 175 (32), 151 (13), 148 (23), 147 (40) $[C_4H_3O(CO)C_4H_4^+]$, 138 (13), 137 (34), 136 (97) $[C_4H_3O(CO)C_3H_5^+]$, 135 (27), 133 (28), 124 (32), 123 (72) $[C_4H_3O(CO)C_2H_4^+]$, 119 (29), 118 (29), 111 (28), 110 (80) $[C_4H_3O(CO)CH_3^+]$, 109 (27), 108 (51), 107 (57), 105 (28), 103 (27), 97 (33), 96 (36), 95 (100) $[C_4H_3O(CO)^+]$, 94 (33), 91 (36), 89 (22), 82 (29), 81 (38), 80 (39), 79 (40) $[C_5H_3O^+]$, 77 (39), 67 (43) $[C_4H_3O^+]$, 66 (31), 65 (36).- HRMS ($C_{14}H_{14}O_4$): ber. 246.0892174; gef. 246.0893006.

142i: IR^[104] (KBr): $\tilde{\nu} = 3140 \text{ cm}^{-1}$ (m, arom. CH), 3124 (s, arom. CH), 3112 (s, arom. CH), 2956 (w, CH), 2892 (w, CH), 2876 (w, CH), 1668 (s, CO), 1564 (m, C=C), 1468 (s), 1396 (s), 1360 (w), 1284 (s), 1233 (w), 1212 (m), 1164 (m), 1080 (m), 1048 (m), 1024 (s), 972 (s), 912 (m), 880 (m), 849 (w), 796 (s), 740 (w), 596 (m), 530 (w), 504 (w).- $^1\text{H-NMR}$ ^[104] (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.82$ (m, 4H, 3-H + 4-H), 2.90 (m, 4H, 2-H

+ 5-H), 6.54 (dd, 2H, 3'-H, $^3J_{3,2'} = 3.6$ Hz, $^3J_{3,4'} = 1.7$ Hz), 7.19 (dd, 2H, 2'-H, $^4J_{2,4'} = 0.7$ Hz), 7.63 (dd, 2H, 4'-H).- ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 23.7$ [CH_2 , C-3(4)], 38.1 [CH_2 , C-2(5)], 112.1 (CH, C-3'), 116.9 (CH, C-2'), 146.2 (CH, C-4'), 152.6 (C_q , C-1'), 189.1 [C_q , C-1(6)].- MS^[104] (70 eV, 70 °C): m/z (%) = 246 (2) [M^+], 218 (4) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 137 (9), 136 (32) [$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}(\text{CO})\text{C}_3\text{H}_5^+$], 123 (8), 111 (9), 110 (100) [$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}(\text{CO})\text{CH}_3^+$], 108 (5), 107 (7), 96 (6), 95 (98) [$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}(\text{CO})^+$], 83 (5), 81 (5), 71 (5), 70 (4), 69 (7).- HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$): ber. 246.089209; gef. 246.089401.- $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (246.26): ber. C 68.28, H 5.73; gef. C 68.41, H 5.60.

Umsetzung mit 1,2-Di-(*para*-chlorphenyl)ethandion (**99d**)



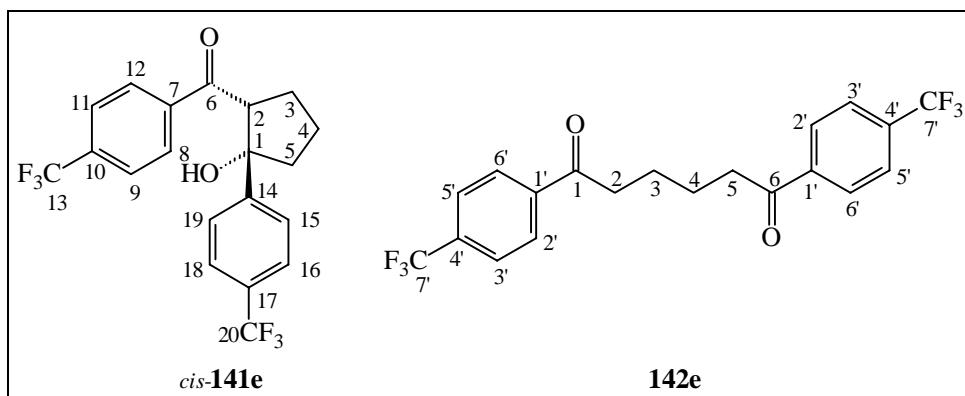
AAV 4: 6.0 ml (9.6 mmol) 1.60 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung, 30 ml THF, 500 mg (1.8 mmol) 1,2-Di-(*para*-chlorphenyl)ethandion (**99d**) in 25 ml THF. 10 h bei -78 °C, innerhalb von 14 h auf 5 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (12 cm, \varnothing 5.0 cm, Petrolether/Diethylether 10:1). I: 136 mg (0.4 mmol, 25 %) 1,2-Di-(*para*-chlorphenyl)-2-vinyloxythanon (**140d**) als gelber Feststoff (Smp. 201 °C). II: 240 mg (0.7 mmol, 40 %) 1,6-Di-(*para*-chlorphenyl)-1,6-hexandion (**142d**)^[105] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 175 °C, Lit.^[105] $175 - 176$ °C).

140d: IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 3040$ cm^{-1} (w, arom. CH), 2960 (w, CH), 1680 (m, CO), 1640 (w), 1620 (m, vinyl. C=C), 1588 (s, arom. C=C), 1488 (m), 1400 (m), 1320 (w), 1284 (w), 1260 (m), 1228 (w), 1192 (m), 1176 (m), 1092 (s, C-O), 1012 (s), 984 (w), 960 (w), 936 (w).- ^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.17$ (dd, 1H, 4-H, $^2J = -2.8$ Hz, $^3J_{4,cis-3} = 6.8$ Hz), 4.31 (dd, 1H, 4-H, $^3J_{4,trans-3} = 14.3$ Hz), 5.92 (s, 1H, 2-H), 6.51 (dd, 1H, 3-H), 7.32 - 7.44 [m, 6H, 3''(5'')-H + 2'(6')-H + 3'(5')-H], 7.92 (m, 2H, 2''(6'')-H].-

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 83.0$ (CH, C-2), 91.2 (CH_2 , C-3"), 128.9 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 131.3 (CH), 133.1 (C_q , C-4'), 134.0 (C_q , C-1' o. C-1"), 135.5 (C_q , C-1' o. C-1"), 140.9 (C_q , C-4"), 150.3 (C_q , C-3), 195.3 (C_q , C-1).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 309 (1) [$\text{M}^+ + 3$], 308 (1) [$\text{M}^+ + 2$], 307 (3) [$\text{M}^+ + 1$], 306 (1) [M^+], 305 (4) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 265 (8), 263 (10), 237 (14), 235 (21), 201 (6), 199 (14), 169 (59), 168 (31), 167 (70) [$\text{M}^+ - \text{CIPh}(\text{CO})$], 165 (45), 141 (68), 140 (48), 139 (100) [$\text{CIPh}(\text{CO})^+$], 113 (58), 111 (65) [CIPh^+], 103 (57), 97 (25), 95 (28), 91 (35), 89 (36), 83 (26), 81 (31), 77 (60) [C_6H_5^+], 76 (29), 75 (60), 71 (56), 69 (38), 67 (23).- $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (307.18): ber. C 62.56, H 3.94; gef. C 62.37, H 3.88.

142d: IR^[105] (KBr): $\tilde{\nu} = 3088$ cm^{-1} (w, arom. CH), 3060 (w, arom. CH), 3036 (w, arom. CH), 2948 (w, CH), 2932 (w, CH), 2908 (w, CH), 2888 (w, CH), 2864 (w, CH), 1680 (s, CO), 1588 (s, arom. C=C), 1573 (w), 1484 (w), 1456 (w, arom. C=C), 1400 (m), 1364 (m), 1256 (s), 1188 (m), 1176 (m), 1088 (s), 1052 (w), 1012 (m), 968 (s), 844 (w), 812 (s), 732 (w), 564 (w), 524 (m), 472 (w), 444 (w).- ^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.83$ (m, 4H, 3-H + 4-H), 2.99 (m, 4H, 2-H + 5-H), 7.44 + 7.90 [AA'BB'-System, 2 x 2H + 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 23.7$ [CH_2 , C-3(4)], 38.3 [CH_2 , C-2(5)], 128.9 [CH, C-2'(6') o. C-3'(5')], 129.4 [CH, C-2'(6') o. C-3'(5')], 135.2 (C_q , C-1'), 139.5 (C_q , C-4'), 198.6 [C_q , C-1(6)].- MS (70 eV, 130 °C): m/z (%) = 338 (1) [$\text{M}^+ + 4$], 336 (3) [$\text{M}^+ + 2$], 335 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 334 (3) [M^+], 316 (5), 315 (5), 314 (5), 307 (6), 306 (6) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 305 (6), 281 (4), 195 (8), 183 (24), 182 (45), 181 (45), 180 (49) [$\text{CIPh}(\text{CO})\text{C}_3\text{H}_5^+$], 179 (14), 167 (22) [$\text{M}^+/2$], 156 (46), 155 (39), 154 (61) [$\text{CIPh}(\text{CO})\text{CH}_3^+$], 145 (44) [$\text{Ph}(\text{CO})\text{C}_3\text{H}_4^+$], 142 (21), 141 (57), 140 (45), 139 (100) [$\text{CIPh}(\text{CO})^+$], 125 (13), 113 (45), 112 (29), 111 (58) [CIPh^+], 104 (14), 91 (10), 85 (11), 77 (18), 76 (42) [C_6H_4^+], 75 (47).- $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (335.23): ber. C 64.49, H 4.81; gef. C 62.49, H 4.53.

Umsetzung mit 1,2-Bis-(*para*-trifluormethylphenyl)ethandion (**99e**)



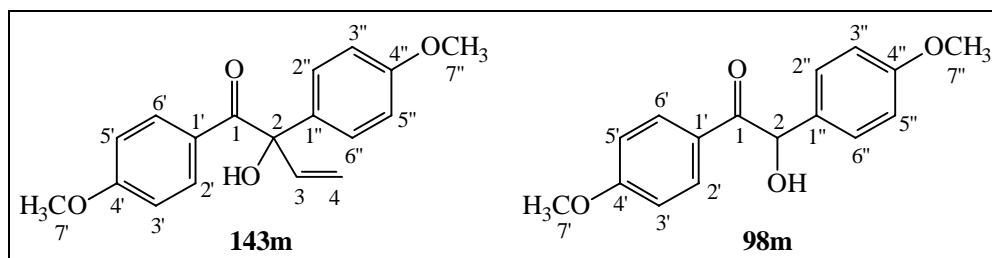
AAV 4: 4.5 ml (7.2 mmol) 1.60 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung, 30 ml THF, 500 mg (1.4 mmol) 1,2-Bis-(*para*-trifluormethylphenyl)ethandion (**99e**) in 25 ml THF. 8 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, innerhalb von 12 h auf $8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (16 cm, \varnothing 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 5:1). 41 mg (0.1 mmol, 7 %) *cis*-2-(*para*-Trifluormethylbenzoyl)-1-(*para*-trifluormethylphenyl)cyclopentanol (**141e**) und 113 mg (0.3 mmol, 19 %) 1,2-Bis-(*para*-trifluormethylphenyl)-1,6-hexandion (**142e**) als farbloses Feststoffgemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte.

141e (aus Mischspektren): IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3450\text{ cm}^{-1}$ (w, br, OH), 2956 (w, CH), 1700 (m, C-O), 1584 (w, C=C), 1408 (m), 1324 (s, C-F), 1228 (m), 1172 (s, C-O), 1136 (s, C-O), 1068 (s), 1016 (m), 852 (w), 604 (w).- 2.00 - 2.44 (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 3.51 (s, 1H, OH), 4.07 (dd, 1H, 2-H, $^3J_{2,\text{trans-3}} = 10.7\text{ Hz}$, $^3J_{2,\text{cis-3}} = 8.8\text{ Hz}$), 7.55 + 7.60 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 16(18)-H + 15(19)-H], 7.69 + 7.95 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 9(11)-H + 8(12)-H].- ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , APT): $\delta = 22.9$ (CH_2 , C-4), 30.1 (CH_2 , C-3), 42.8 (CH_2 , C-5), 55.6 (CH, C-2), 84.4 (C_q , C-1), 125.3 [q, CH, C-9(11) o. C-16(18), $^3J_{\text{C,F}} = -3.6\text{ Hz}$], 125.9 [q, CH, C-9(11) o. C-16(18), $^3J_{\text{C,F}} = -3.6\text{ Hz}$], 126.4 (q, C_q , C-13 o. C-20, $^3J_{\text{C,F}} = -273.1\text{ Hz}$), 126.8 (q, C_q , C-13 o. C-20, $^3J_{\text{C,F}} = -273.3\text{ Hz}$), 128.6 [CH, C-8(12)], 130.5 [CH, C-15(19)], 134.2 (q, C_q , C-10 o. C-17, $^2J_{\text{C,F}} = -32.5\text{ Hz}$), 134.4 (q, C_q , C-10 o. C-17, $^2J_{17,20-\text{F}} = -32.9\text{ Hz}$), 139.3 (q, C_q , C-7, $^5J_{5,13-\text{F}} = -1.2\text{ Hz}$), 149.1 (q, C_q , C-14, $^5J_{14,20-\text{F}} = -1.2\text{ Hz}$), 203.9 (C_q , C-6).- MS (70 eV, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 403 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 402 (4) [M^+], 383 (6) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 215 (11), 214 (45) [$\text{F}_3\text{CPhC}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_4^+$], 201 (15), 190 (12), 188 (15), 174 (12), 173 (100) [$\text{F}_3\text{CPh}(\text{CO})^+$],

156 (4), 146 (9), 145 (70) [F₃CPh⁺], 139 (7), 127 (5), 126 (7), 125 (5), 111 (5), 105 (5), 97 (7), 95 (7), 93 (7), 91 (7), 85 (5), 83 (6), 81 (10), 80 (6), 79 (8), 75 (9), 73 (9), 71 (21), 69 (9), 67 (9).

142e: s. S. 171.

11. Umsetzung von 1,2-Di(*para*-methoxyphenyl)ethandion (**99m**) mit Divinylmagnesium



5.0 ml (8.0 mmol) einer 1.60 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung in THF werden durch Abkondensieren von THF befreit. Der Rückstand wird in 20 ml Dioxan suspendiert und auf -78 °C abgekühlt. Zu der Suspension werden dann 400 mg (1.5 mmol) des in 20 ml Dioxan gelösten 1,2-Di(*para*-methoxyphenyl)ethandions (**99m**) langsam zugeben. Da die Reaktionsmischung fest wird, erwärmt man auf 25 °C. Es wird erst 22 h bei 25 °C gerührt und dann für 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wird mit 25 ml wäßriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Man gibt noch soviel Wasser hinzu, daß die ausgefallenen Salze in Lösung gehen. Die Lösung wird bis zur Farblosigkeit mit TBME extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (16 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 3:1). I: 32 mg (0.1 mmol, 7 %) 1,2-Di(*para*-methoxyphenyl)-2-hydroxybut-3-enon (**143m**) als leicht gelbliches Öl. II: 118 mg (0.4 mmol, 30 %) Edukt **99m**. III: 102 mg (0.4 mmol, 25 %) 1,2-Di(*para*-methoxyphenyl)-2-hydroxyethanon (**98m**)^[109] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 112 °C, Lit.^[109a] 110 - 113 °C).

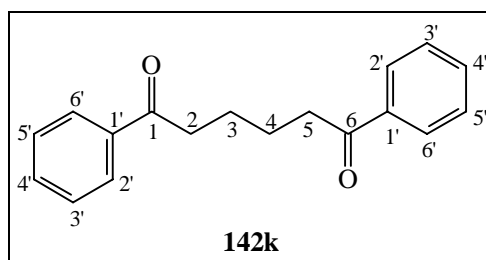
12. Umsetzungen mit Vinylolithium

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 5):

Drei Äquivalente einer Vinylolithium-Lösung in Diethylether werden mit THF verdünnt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wird das in THF gelöste Benzilderivat (1 Äq.) zugegeben. Man rührt bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und hydrolysiert dann mit 25 ml wässriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Nach einer Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, ausgefallenes Ammoniumchlorid mit wenig Wasser wieder in Lösung gebracht und dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

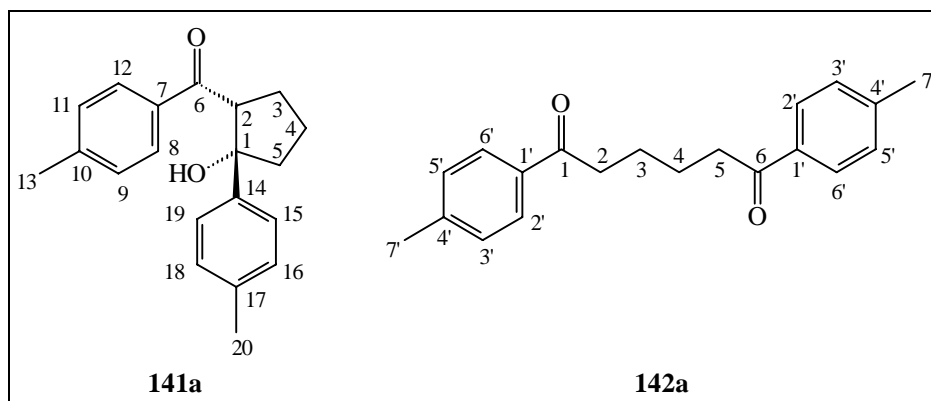
12.1 Umsetzungen von Benzil und seinen Derivaten

1,6-Diphenyl-1,6-hexandion (142k)



13.0 ml (14.4 mmol) einer 1.11 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung in Diethylether werden mit 30 ml Diethylether verdünnt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 1.00 g (4.8 mmol) Benzil (**99k**) in 10 ml Diethylether zugegeben. Es wird innerhalb von 23 h auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Für die Hydrolyse mit 40 ml wässriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach erneutem Erwärmen auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird bis zur Farblosigkeit mit Diethylether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (17 cm, \varnothing 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 5:1). 754 mg (2.8 mmol, 59 %) 1,6-Diphenyl-1,6-hexandion (**142k**)^[99] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. $106\text{ }^{\circ}\text{C}$, Lit.^[99b] $106\text{-}108\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Umsetzung mit 1,2-Di-(*para*-methylphenyl)ethandion (**99a**)

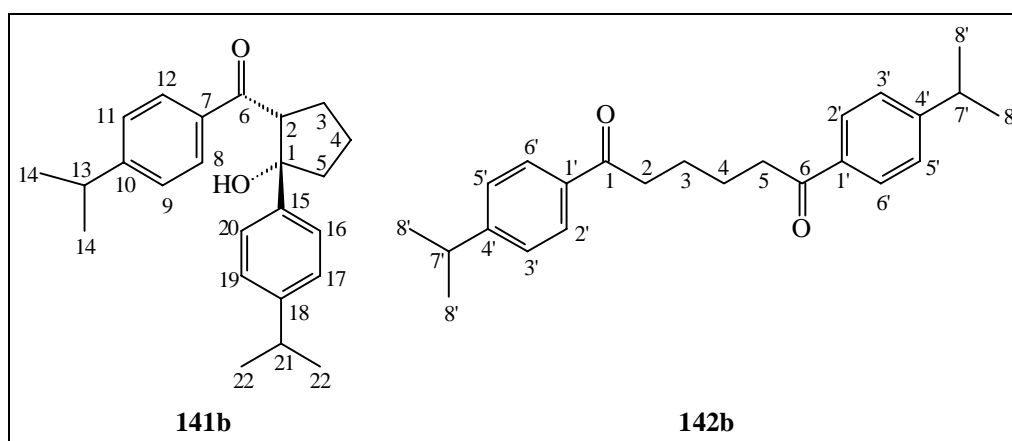


AAV 5: 10.5 ml (6.5 mmol) 0.62 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 500 mg (2.1 mmol) 1,2-Di-(*para*-methylphenyl)ethandion (**99a**) in 15 ml THF, 1.5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (15 cm, \varnothing 5.0 cm, Petrolether/Diethylether 4:1). I: 126 mg (0.4 mmol, 20 %) *cis*-2-*para*-Methylbenzoyl-1-(*para*-methylphenyl)cyclopentanol (**141a**) als farbloses Öl, das bei $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach einigen Monaten kristallisiert (Smp $119\text{ }^{\circ}\text{C}$). II: 283 mg (1.0 mmol, 46 %) 1,6-Di-(*para*-methylphenyl)-1,6-hexandion (**142a**)^[113] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. $151\text{ }^{\circ}\text{C}$, Lit.^[113] $151 - 152\text{ }^{\circ}\text{C}$).

141a: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu} = 3396\text{ cm}^{-1}$ (m, OH), 3028 (w, arom. CH), 2960 (w, CH), 2944 (w, CH), 2920 (w, CH), 2864 (w, CH), 1652 (s, CO), 1604 (s, arom. C=C), 1568 (w, C=C), 1512 (w, arom. C=C), 1440 (w), 1388 (m), 1304 (w), 1244 (m), 1228 (m), 1188 (w), 1164 (w), 1116 (w), 1080 (w), 1060 (w), 1040 (m, C-O), 1016 (w), 996 (w), 932 (w), 888 (w), 820 (m), 776 (w), 732 (w), 684 (w), 604 (w), 504 (w), 472 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.90 - 2.44$ (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 2.27 (s, 3H, 20-H), 2.38 (s, 3H, 13-H), 4.05 (dd, 1H, 2-H, $^3J_{2,cis-3} = 8.9\text{ Hz}$, $^3J_{2,trans-3} = 10.8\text{ Hz}$), 5.50 (d, 1H, OH, $^4J_{OH,5} = 1.5\text{ Hz}$), 7.08 + 7.22 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 17(19)-H + 16(20)-H], 7.37 + 7.78 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 9(11)-H + 8(12)-H].- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 20.9$ (CH_3 , C-20), 21.6 (CH_3 , C-13), 22.7 (CH_2 , C-4), 30.5 (CH_2 , C-3), 42.7 (CH_2 , C-5), 54.2 (CH, C-2), 84.4 (C_q , C-1), 124.9 [CH, C-15(19)], 128.4 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 134.4 (C_q , C-7), 136.1 (C_q , C-17), 142.3 (C_q , C-20), 144.7 (C_q , C-10), 205.1 (C_q , C-6).- MS (70 eV, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 295 (3) [$\text{M}^+ + 1$],

294 (12) [M⁺], 161 (14), 160 (87) [MePh(CO)C₃H₅⁺], 159 (8), 147 (16), 146 (9), 145 (71) [MePh(CO)C₂H₂⁺], 134 (25) [MePh(CO)CH₃⁺], 120 (13), 119 (100) [MePh(CO)⁺], 92 (7), 91 (26) [MePh⁺], 65 (18) [C₅H₅⁺].- HRMS (C₂₀H₂₂O₂): ber. 294.161980; gef. 294.162811.- C₂₀H₂₂O₂ (294.39): ber. C 81.60, H 7.53; gef. C 81.32, H 7.39.

Umsetzung mit 1,2-Di-(*para*-isopropylphenyl)ethandion (**99b**)



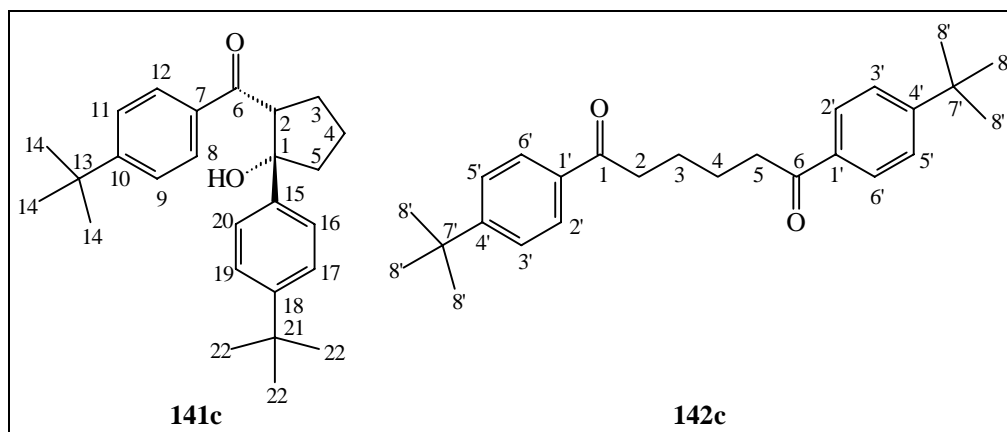
AAV 5: 8.5 ml (5.3 mmol) 0.62 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 500 mg (1.7 mmol) 1,2-Di-(*para*-isopropylphenyl)ethandion (**99b**) in 15 ml THF, 1.5 h bei -78 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (15 cm, Ø 3.5 cm, Petrol-ether/Diethylether 5:1). I: 216 mg (0.6 mmol, 36 %) *cis*-2-(*para*-Isopropyl-benzoyl)-1-(*para*-isopropylphenyl)cyclopentanol (**141b**) als farbloses Öl, das bei 6 °C nach einigen Monaten kristallisiert (Smp. 76 °C). II: 208 mg (0.6 mmol, 35 %) 1,6-Di-(*para*-isopropylphenyl)-1,6-hexandion (**142b**) als farbloser Feststoff (Smp. 93 °C).

141b: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ (m, br, OH), 3084 (w, arom. CH), 3048 (w, arom. CH), 3024 (w, arom. CH), 2960 (s, CH), 2868 (m, CH), 1656 (s, CO), 1604 (s, arom. C=C), 1568 (w, C=C), 1508 (w, arom. C=C), 1460 (m), 1416 (m), 1380 (m), 1364 (s), 1300 (m), 1224 (m), 1184 (m), 1140 (w), 1084 (w), 1056 (m, C-O), 1036 (m), 1016 (m), 1000 (w), 884 (w), 828 (m), 760 (w), 692 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.19 (d, 6H, 22-H, ³J_{22,21} = 6.8 Hz), 1.25 (d, 6H, 14-H, ³J_{14,13} = 7.0 Hz), 1.90 - 2.40 (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 2.83 (sep, 1H, 21-H), 2.94 (sep, 1H, 13-H), 4.06 (dd,

1H, 2-H, $^3J_{2,trans-3} = 10.7$ Hz, $^3J_{2,cis-3} = 8.8$ Hz), 5.51 (d, 1H, OH, $^4J_{OH,5} = 1.7$ Hz), 7.13 + 7.28 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 17(19)-H + 16(20)-H], 7.39 + 7.83 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 9(11)-H + 8(12)-H].- ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 22.7$ (CH₂, C-4), 23.6 (CH₃, CHCH₃), 23.9 (CH₃, CHCH₃), 30.4 (CH₂, C-3), 33.6 (CH, C-21), 34.2 (CH, C-13), 42.6 (CH₂, C-5), 54.2 (CH, C-2), 84.5 (C_q, C-1), 124.9 [CH, C-17(19)], 126.2 [CH, C-9(11) o. C-16(20)], 126.8 [CH, C-9(11) o. C-16(20)], 128.7 [CH, C-8(12)], 134.7 (C_q, C-7), 142.6 (C_q, C-15), 147.1 (C_q, C-18), 155.3 (C_q, C-10), 205.0 (C_q, C-6).- MS (70 eV, 70 °C): m/z (%) = 351 (2) [M⁺ + 1], 350 (7) [M⁺], 289 (3), 252 (3), 209 (4), 189 (10), 188 (51) [i-PrPh(CO)C₃H₅⁺], 175 (5), 162 (34), 148 (13), 147 (100) [i-PrPh(CO)⁺], 146 (8), 145 (58), 133 (13), 119 (8), 117 (10), 115 (8), 105 (15), 104 (10), 103 (9), 92 (26) [PhCH₃⁺], 77 (14) [C₆H₅⁺].- HRMS (C₂₄H₃₀O₂): ber. 350.224580; gef. 350.224030.- C₂₄H₃₀O₂ (350.50): ber. C 82.24, H 8.63; gef. C 82.29, H 8.33.

142b: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2956$ cm⁻¹ (m, CH), 2892 (w, CH), 2872 (w, CH), 1676 (s, CO), 1604 (m, arom. C=C), 1568 (w, C=C), 1464 (w), 1412 (m), 1364 (m), 1304 (w), 1264 (m), 1176 (m), 1108 (w), 1060 (m), 1012 (w), 968 (m), 856 (w), 820 (m), 724 (w), 580 (m).- 1H -NMR (200.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.27$ (d, 12H, 8'-H, $^3J_{8,7} = 6.9$ Hz), 1.83 [m, 4H, 3(4)-H], 2.89 - 3.08 [m, 6H, 2(5)-H + 7'-H], 7.31 + 7.90 [AA'BB'-System, 2 x 2H + 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 23.6$ (CH₃, C-8'), 24.0 [CH₂, C-3(4)], 34.2 (CH, C-7'), 38.3 [CH₂, C-2(5)], 126.6 [CH, C-2'(6') o. C-3'(5')], 128.3 [CH, C-2'(6') o. C-3'(5')], 134.8 (C_q, C-1'), 154.4 (C_q, C-4'), 199.7 [C_q, C-1(6)].- MS (70 eV, 100 °C): m/z (%) = 351 (1) [M⁺ + 1], 350 (3) [M⁺], 360 (2) [M⁺ - CO], 306 (2), 289 (2), 189 (8), 188 (24) [i-PrPh(CO)C₃H₅⁺], 163 (6), 162 (45) [i-PrPh(CO)CH₃⁺], 148 (11), 147 (100) [i-PrPh(CO)⁺], 145 (18), 119 (7), 104 (8), 103 (7), 91 (21) [PhCH₂⁺], 83 (5), 77 (7), 71 (6), 69 (5).- HRMS (C₂₄H₃₀O₂): ber. 350.224580; gef. 350.224823.- C₂₄H₃₀O₂ (350.50): ber. C 82.24, H 8.63; gef. C 82.29, H 8.61.

Umsetzung mit 1,2-Di-(*para-tert*-butylphenyl)ethandion (**99c**)



AAV 5: 5.5 ml (4.7 mmol) 0.85 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 500 mg (1.6 mmol) 1,2-Di-(*para-tert*-butylphenyl)ethandion (**99c**) in 20 ml THF, 3 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (10 cm, \varnothing 5.0 cm, Petrol-ether/Diethylether 6:1). I: 237 mg (0.6 mmol, 40 %) *cis*-2-*para-tert*-Butylbenzoyl-1-(*para-tert*-butylphenyl)cyclopentanol (**141c**) als farbloser Feststoff (Smp. $94\text{ }^{\circ}\text{C}$). II: 176 mg (0.5 mmol, 30 %) 1,6-Di-(*para-tert*-butylphenyl)-1,6-hexandion (**142c**) als farbloser Feststoff (Smp. $109\text{ }^{\circ}\text{C}$).

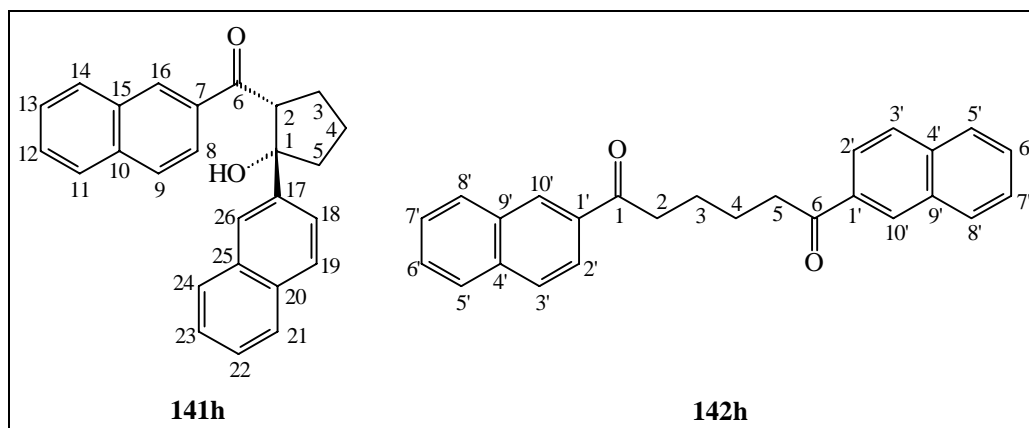
141c: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3428\text{ cm}^{-1}$ (m, OH), 3088 (w, arom. CH), 3052 (w, arom. CH), 3028 (w, arom. CH), 2964 (s, CH), 2904 (m, CH), 2868 (m, CH), 1652 (s, CO), 1604 (s, arom. C=C), 1564 (w, C=C), 1504 (w, arom. C=C), 1464 (m), 1408 (s), 1392 (m), 1360 (s), 1300 (w), 1268 (s), 1224 (s), 1192 (m), 1168 (w), 1108 (s, C-O), 1060 (w), 1036 (m), 1012 (m), 996 (m), 936 (w), 888 (w), 824 (m), 720 (w), 692 (w), 572 (m), 544 (m).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$ (s, 9H, CH_3), 1.32 (s, 9H, CH_3), 1.90 - 2.40 (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 4.06 (dd, 1H, 2-H, $^3J_{2,\text{trans-3}} = 10.5\text{ Hz}$, $^3J_{2,\text{cis-3}} = 8.8\text{ Hz}$), 5.47 (d, 1H, OH, $^4J_{\text{OH,5}} = 1.5\text{ Hz}$), 7.28 + 7.39 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 16(20)-H + 17(19)-H], 7.44 + 7.82 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 9(11)-H + 8(12)-H].- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 22.6$ (CH_2 , C-4), 30.5 (CH_2 , C-3), 31.0 (CH_3), 31.3 (CH_3), 34.3 (C_q , CCH_3), 35.1 (C_q , CCH_3), 42.6 (CH_2 , C-5), 54.2 (CH, C-2), 84.4 (C_q , C-1), 124.7 (CH), 125.0 (CH), 125.6 (CH), 128.3 [CH, C-8(12)], 134.3 (C_q , C-7), 142.3 (C_q , C-15), 149.4 (C_q , C-18), 157.6 (C_q , C-10), 205.0 (C_q , C-6).- MS (70 eV, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$):

m/z (%) = 379 (1) [$M^+ + 1$], 378 (3) [M^+], 360 (2) [$M^+ - CO$], 251 (11), 203 (8), 202 (26) [$tert\text{-BuPh(CO)C}_3\text{H}_5^+$], 181 (11), 177 (6), 176 (31) [$tert\text{-BuPh(CO)CH}_3^+$], 174 (5), 162 (13), 161 (100) [$tert\text{-BuPh(CO)}^+$], 154 (7), 146 (12), 145 (27) [$tert\text{-BuPhC}^+$], 131 (6), 118 (10), 117 (7), 115 (7), 105 (18) [Ph(CO)^+], 102 (5), 92 (14) [PhCH_3^+], 84 (13), 77 (15) [C_6H_5^+], 74 (18), 70 (13).- HRMS ($\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2$): ber. 378.255881; gef. 378.256104.- $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (378.55): ber. C 82.49, H 9.05; gef. C 82.23, H 9.00.

Eingestrahlt	Beobachtet	% NOE
2-H	16(20)-H	10.7
	8(12)-H	23.6
OH	16(20)-H	6.5
	17(19)-H	7.5
16(20)-H	17(19)-H	8.9
	2-H	3.8
	OH	3.0
9(11)-H	8(12)-H	11.4
8(12)-H	9(11)-H	15.6
	2-H	7.8

142c: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2964 cm^{-1} (m, CH), 2888 (w, CH), 2868 (w, CH), 1684 (s, CO), 1604 (m, arom. C=C), 1460 (w), 1404 (w), 1364 (m), 1264 (m), 1180 (m), 1104 (w), 1052 (w), 1020 (w), 968 (m), 824 (m), 724 (w), 584 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.34 (s, 18H, 8'-H), 1.83 [m, 4H, 3(4)-H], 3.02 [m, 4H, 2(5)-H], 7.47 + 7.91 [AA'BB'-System, 2 x 2H + 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 24.0 [CH_2 , C-3(4)], 31.1 (CH_3 , C-8'), 35.0 (C_q , C-7'), 38.3 [CH_2 , C-2(5)], 125.5 [CH , C-3'(5')], 128.0 [CH , C-2'(6')], 134.4 (C_q , C-1'), 156.6 (C_q , C-4'), 198.6 [C_q , C-1(6)].- MS (70 eV, 100 °C): m/z (%) = 379 (1) [$M^+ + 1$], 378 (2) [M^+], 360 (3) [$M^+ - CO$], 303 (5), 203 (8), 202 (23) [$M^+ - tert\text{-BuPh(CO)} - \text{CH}_3$], 177 (8), 176 (39), 162 (13), 161 (100) [$tert\text{-BuPh(CO)}^+$], 146 (10), 145 (22), 133 (4), 118 (11) [PhC_3H_6^+], 115 (6), 105 (6), 91 (14) [PhCH_2^+], 77 (6).- HRMS ($\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2$): ber. 378.255881; gef. 378.256843.- $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (378.55): ber. C 82.49, H 9.05; gef. C 81.81, H 8.97.

Umsetzung mit 1,2-Di-(β -naphthyl)ethandion (**99h**)



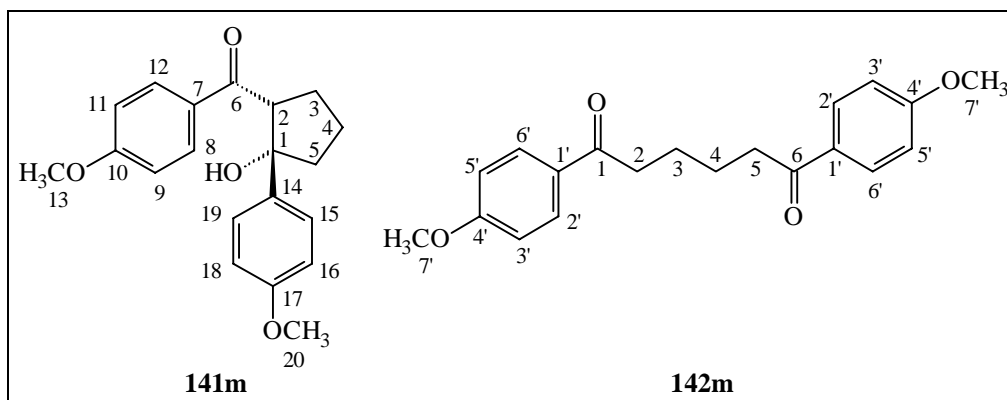
AAV 5: 3.3 ml (3.0 mmol) 0.92 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 300 mg (1.0 mmol) 1,2-Di-(β -naphthyl)ethandion (**99h**) in 20 ml THF, 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, \varnothing 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 3:1). I: 253 mg (0.7 mmol, 71 %) *cis*-2- β -Naphthoyl-1-(β -naphthyl)cyclopentanol (**141h**) als farbloser Feststoff (Smp. $142\text{ }^{\circ}\text{C}$). II: 31 mg (0.1 mmol, 9 %) 1,6-Di-(β -naphthyl)-1,6-hexandion (**142h**) als farbloser Feststoff (Smp. $147\text{ }^{\circ}\text{C}$).

141h: IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3432\text{ cm}^{-1}$ (m, br, OH), 3060 (m, arom. CH), 3028 (w, arom. CH), 2976 (m, CH), 2952 (m, CH), 2872 (m, CH), 1656 (s, CO), 1628 (m, C=C), 1596 (m, arom. C=C), 1508 (w, arom. C=C), 1468 (w), 1436 (w), 1376 (m), 1304 (w), 1276 (m), 1248 (w), 1192 (m), 1176 (m), 1124 (s, C-O), 1036 (m), 948 (w), 932 (w), 896 (w), 860 (m), 816 (m), 600 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.01 - 2.50$ (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 4.37 (dd, 1H, 2-H, $^3J_{2,trans-3} = 10.9\text{ Hz}$, $^3J_{2,cis-3} = 8.7\text{ Hz}$), 5.61 (d, 1H, OH), 7.38 (m, 2H, 21-H + 22-H), $7.48 - 7.83$ (m, 10H, arom. H), 8.02 (d, 1H, 18-H, $^4J_{18,26} = 1.4\text{ Hz}$), 8.36 (s, br, 1H, 8-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 22.9$ (CH_2 , C-4), 30.8 (CH_2 , C-3), 42.8 (CH_2 , C-5), 54.7 (CH, C-2), 84.9 (C_q , C-1), 123.4 (CH), 123.6 (CH), 123.8 (CH), 125.6 (CH), 126.0 (CH), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (CH), 130.4 (CH), 132.33 (C_q , C-9 o. C-19 o. C-24), 132.35 (C_q , C-9 o. C-19 o. C-24), 133.1 (C_q , C-9 o. C-19 o. C-24), 134.2 (C_q , C-7), 135.8 (C_q , C-14), 142.6 (C_q , C-17), 205.2 (C_q , C-6).- MS (70 eV, $130\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 367 (5) [$\text{M}^+ + 1$], 366 (14) [M^+], 348 (4) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$],

347 (4), 197 (10), 196 (60), 195 (9), 183 (5), 179 (4), 171 (10), 170 (69) [C₁₀H₇(CO)CH₃⁺], 156 (12), 155 (100) [C₁₀H₇(CO)⁺], 141 (4), 128 (16), 127 (100) [C₁₀H₇⁺], 126 (8), 101 (4), 77 (6).- HRMS (C₂₆H₂₂O₂): ber. 366.161980; gef. 366.161743.- C₂₆H₂₂O₂ (366.46): ber. C 85.22, H 6.05; gef. C 84.88, H 6.00.

142h: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056 cm⁻¹ (w, arom. CH), 2940 (w, CH), 2888 (w, CH), 2868 (w, CH), 1676 (s, CO), 1624 (m, C=C), 1596 (w, C=C), 1504 (w, C=C), 1468 (w), 1404 (w), 1372 (m), 1276 (m), 1236 (w), 1216 (w), 1168 (m), 1124 (m), 1016 (w), 940 (w), 856 (w), 816 (m), 748 (m), 700 (w), 476 (m).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.95 [m, 4H, 3(4)], 3.20 [m, 4H, 2(5)-H], 7.49 - 7.65 + 7.84 - 8.08 (m, 12H, arom. H), 8.48 (s, br, 2H, 2'-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 24.1 [CH₂, C-3(4)], 38.5 [CH₂, C-2(5)], 123.9 (CH), 126.7 (CH), 127.8 (CH), 128.38 (CH), 128.43 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 132.5 (C_q, C-3'), 134.3 (C_q, C-1'), 135.5 (C_q, C-8'), 200.0 [C_q, C-1(6)].- MS (70 eV, 170 °C): m/z (%) = 367 (2) [M⁺ + 1], 366 (7) [M⁺], 348 (3), 338 (2), 309 (2), 233 (7), 197 (7), 196 (33) [C₁₀H₇(CO)C₃H₅⁺], 183 (9), 171 (8), 170 (51) [C₁₀H₇(CO)CH₃⁺], 156 (15), 155 (100) [C₁₀H₇(CO)⁺], 141 (5), 128 (17), 127 (80) [C₁₀H₇⁺], 105 (5), 77 (11), 69 (6).- HRMS (C₂₆H₂₂O₂): ber. 366.161980; gef. 366.162689.- C₂₆H₂₂O₂ (366.46): ber. C 85.22, H 6.05; gef. C 85.38, H 6.09.

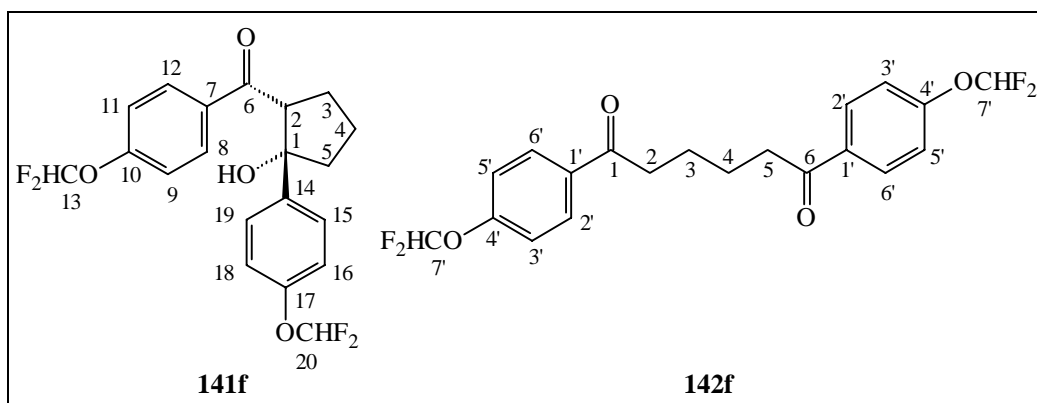
Umsetzung mit 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandion (**99m**)



AAV 5: 4.0 ml (3.6 mmol) 0.89 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 300 mg (1.1 mmol) 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandion (**99m**) in 15 ml THF, 30 min bei

-78 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 5:1 bis 1:1). I: 119 mg (0.4 mmol, 33 %) *cis*-2-*para*-Methoxybenzoyl-1-(*para*-methoxyphenyl)cyclopentanol (**141m**) als farbloser Feststoff (Smp. 80 °C). II: 126 mg (0.4 mmol, 35 %) 1,6-Di-(*para*-methoxyphenyl)-1,6-hexandion (**142m**)^[99b] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 142 °C, Lit.^[99b] 141.5 °C).

Umsetzung mit 1,2-Bis-(*para*-difluormethoxyphenyl)ethandion (**99f**)



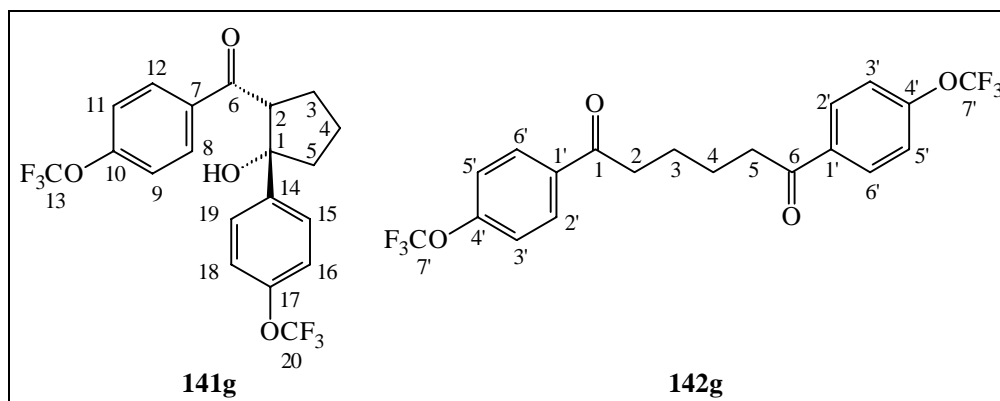
AAV 5: 4.0 ml (3.6 mmol) 0.92 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 400 mg (1.2 mmol) 1,2-Bis-(*para*-difluormethoxyphenyl)ethandion (**99f**) in 20 ml THF, 1.5 h. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (18 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 3:1). I: 212 mg (0.5 mmol, 46 %) *cis*-2-*para*-Difluormethoxybenzoyl-1-(*para*-difluormethoxyphenyl)cyclopentanol (**141f**) als farbloser Feststoff (Smp. 128 °C). II: 41 mg (0.1 mmol, 9 %) 1,6-Bis-(*para*-difluormethoxyphenyl)-1,6-hexandion (**142f**) als farbloser Feststoff (Smp. 144 °C).

141f: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3428 cm^{-1} (m, br, OH), 3084 (w, arom. CH), 3068 (w, arom. CH), 2952 (w, CH), 2872 (m, CH), 1672 (s, CO), 1604 (s, arom. C=C), 1508 (m, arom. C=C), 1464 (w), 1420 (m), 1392 (m), 1300 (w), 1204 (m), 1232 (s), 1176 (s, C-O), 1108 (s), 1044 (s), 972 (m), 864 (w), 832 (m), 740 (w), 684 (w), 636 (w), 600 (w), 568 (w), 476 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.93 - 2.39 (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 4.00 (dd, 1H, 2-H, ³J_{2,trans-3} = 10.6 Hz, ³J_{2,cis-3} = 8.9 Hz), 5.31 (d, 1H, OH, J_{OH,5-H} =

1.3 Hz), 6.45 (t, 1H, 20-H, $J_{20,20-F} = -74.0$ Hz), 6.58 (t, 1H, 13-H, $^1J_{13,13-F} = -72.8$ Hz), 7.03 + 7.46 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 16(18)-H + 15(19)-H], 7.15 + 7.89 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 9(11)-H + 8(12)-H].- MS (70 eV, 50 °C): m/z (%) = 398 (1) [M⁺], 258 (2), 249 (2), 212 (3), 199 (6), 188 (4), 187 (4), 186 (5), 171 (19) [F₂HCOPh(CO)⁺], 148 (3), 139 (4), 138 (5), 124 (4), 122 (6), 121 (16) [HOPh(CO)⁺], 120 (8), 111 (5), 110 (7), 99 (9), 95 (12), 92 (12), 91 (100) [OPh⁺], 83 (6), 79 (5), 77 (6), 73 (6), 69 (16), 65 (6).- HRMS (C₂₀H₁₈O₄F₄): ber. 398.114122; gef. 398.114197.- C₂₄H₃₀O₂ (398.36): ber. C 60.30, H 4.55; gef. C 59.81, H 4.57.

142f: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3112$ cm⁻¹ (w, arom. CH), 3084 (w, arom. CH), 3056 (w, arom. CH), 2948 (m, CH), 2896 (w, CH), 2872 (w, CH), 1672 (s, CO), 1600 (s, C=C), 1508 (m, C=C), 1464 (w), 1388 (m), 1300 (m), 1264 (m), 1228 (s, C-F), 1172 (s, C-F), 1108 (s, br, C-F), 1060 (s), 972 (s), 864 (m), 836 (m), 800 (w), 740 (m), 684 (w), 640 (w), 604 (w), 572 (w), 484 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.83$ [m, 4H, 3(4)-H], 3.02 [m, 4H, 2(5)-H], 6.60 (t, 2H, 7'-H, $J_{7,7-F} = -73.1$ Hz), 7.18 + 7.99 [AA'BB'-System, 2 x 2H + 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 23.8$ [CH₂, C-3(4)], 38.3 [CH₂, C-2(5)], 115.3 (t, C_q, C-7', $^1J_{7,7-F} = -261.4$ Hz), 118.8 [t, CH, C-3'(5'), $^4J_{3(5),7-F} = -0.8$ Hz], 130.2 [CH, C-2'(6')], 133.9 (q, C_q, C-1'), 154.7 (t, C_q, C-4', $^3J_{1,7-F} = -2.8$ Hz), 198.4 [C_q, C-1(6)].- MS (70 eV, 110 °C): m/z (%) = 398 (2) [M⁺], 380 (5), 365 (3), 212 (18) [F₂HCOPh(CO)C₃H₅⁺], 199 (14), 186 (33) [F₂HCOPh(CO)CH₃⁺], 172 (8), 171 (100) [F₂HCOPh(CO)⁺], 145 (12), 121 (35), 111 (15), 97 (19), 95 (11), 85 (16), 83 (19), 81 (18), 71 (24), 69 (29).- HRMS (C₂₀H₁₈O₄F₄): ber. 398.114122; gef. 398.114868.- C₂₀H₁₈O₄F₄ (398.35): ber. C 60.30, H 4.55; gef. C 59.93, H 4.57.

Umsetzung mit 1,2-Bis-(*para*-trifluormethoxyphenyl)ethandion (**99g**)



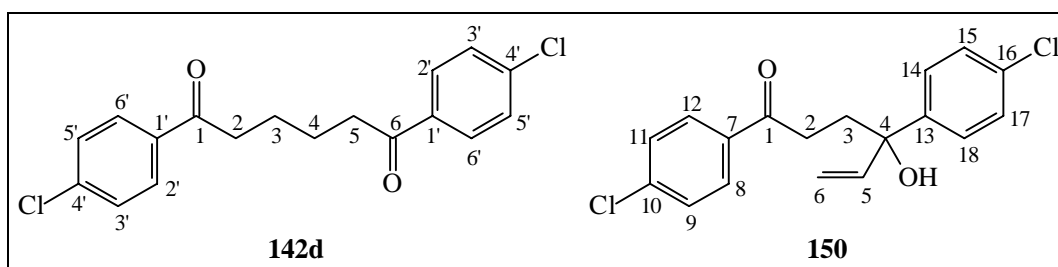
AAV 5: 5.3 ml (3.3 mmol) 0.62 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 400 mg (1.1 mmol) 1,2-Bis-(*para*-trifluormethoxyphenyl)ethandion (**99g**) in 15 ml THF, 1.5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, \varnothing 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 4:1). 44 mg (0.1 mmol, 10 %) *cis*-2-(*para*-Trifluormethoxybenzoyl)-1-(*para*-trifluormethoxyphenyl)cyclopentanol (**141g**) als Produktgemisch mit 183 mg (0.4 mmol, 40 %) 1,6-Bis-(*para*-trifluormethoxyphenyl)-1,6-hexandion (**142g**), aus dem **142g** durch Kristallisation (Diethylether) als farbloser Feststoff erhalten wurde (Smp. $130\text{ }^{\circ}\text{C}$).

141g: $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.96 - 2.48 (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 4.01 (dd, 1H, 2-H, $^3J_{2,trans-3}$ = 10.6 Hz, $^3J_{2,cis-3}$ = 9.0 Hz), 5.22 (s, 1H, OH), 7.12 + 7.49 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 16(18)-H + 15(19)-H], 7.25 + 7.90 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 9(11)-H + 8(12)-H, 3J = 8.9 Hz].

142g: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3124 cm^{-1} (w, arom. CH), 2948 (m, CH), 2896 (w, CH), 2872 (w, CH), 1676 (s, CO), 1600 (m, C=C), 1508 (w, C=C), 1460 (w), 1404 (w), 1400 (w), 1368 (m), 1304 (m), 1256 (s, C-F), 1204 (s, C-F), 1168 (s, C-F), 1112 (w), 1048 (w), 1016 (w), 972 (m), 928 (m), 848 (m), 825 (m), 740 (w), 568 (w), 492 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.84 [m, 4H, 3(4)-H], 3.04 [m, 4H, 2(5)-H], 7.29 + 8.02 [AA'BB'-System, 2 x 2H + 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 23.7 [CH_2 , C-3(4)], 38.4 [CH_2 , C-2(5)], 120.3 (q, C_q , C-7', $^1J_{7',7'-\text{F}}$ = -258.6 Hz), 120.5 [q, CH, C-3'(5')], $^4J_{3(5),7'-\text{F}}$ = -1.2 Hz], 130.1 [CH, C-2'(6')], 135.2 (q, C_q , C-1'),

152.6 (q, C_q, C-4', ³J_{1,7-F} = -1.8 Hz), 198.3 [C_q, C-1(6)].- MS (70 eV, 80 °C): m/z (%) = 434 (3) [M⁺], 415 (2) [M⁺ - F], 232 (7), 231 (20) [F₃COPh(CO)C₃H₆⁺], 217 (5), 205 (5), 204 (38) [F₃COPh(CO)CH₃⁺], 190 (9), 189 (100) [F₃COPh(CO)⁺], 161 (12) [F₃CPh⁺], 145 (11), 95 (31), 92 (7), 85 (5).- HRMS (C₂₀H₁₆O₄F₆): ber. 434.095279; gef. 434.094788.- C₂₀H₁₆O₄F₆ (434.34): ber. C 55.31, H 3.71; gef. C 55.21, H 3.73.

Umsetzung mit 1,2-Di-(*para*-chlorphenyl)ethandion (**99d**)



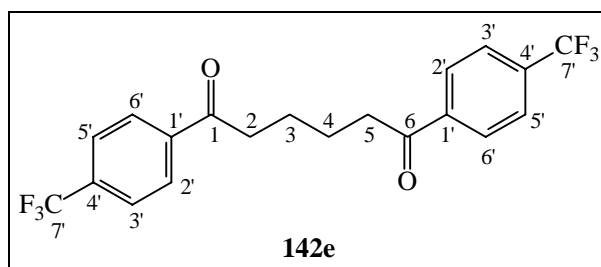
AAV 5: 6.0 ml (5.5 mmol) 0.92 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 500 mg (1.8 mmol) 1,2-Di-(*para*-chlorphenyl)ethandion (**99d**) in 20 ml THF, 2 h bei -78 °C. Es kristallisieren 199 mg (0.6 mmol, 33 %) 1,6-Di-(*para*-chlorphenyl)-1,6-hexandion (**142d**)^[105] als farbloser Feststoff aus (Smp. 175 °C, Lit.^[105] 175 - 176 °C). Die Reinigung des Filtrats erfolgt nach der Aufarbeitung (s. **AAV 5**) säulenchromatographisch (14 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 3:1). 66 mg (0.2 mmol, 11 %) 1,4-Di-(*para*-chlorphenyl)-4-hydroxy-hex-5-en-1-on (**150**) als gelbes Öl.

150: IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3592 cm⁻¹ (w, OH), 3088 (w, arom. CH), 3000 (w, arom. CH), 2976 (w, CH), 2936 (w, CH), 2876 (w, CH), 1684 (m, CO), 1592 (m, arom. C=C), 1488 (m), 1448 (w), 1400 (m), 1364 (w), 1264 (m), 1228 (m), 1172 (w), 1092 (s, C-O), 1040 (m), 1012 (s), 932 (w), 872 (w), 832 (m), 628 (w), 528 (w).- ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.35 (t, 2H, 3-H, ³J_{3,2} = 7.1 Hz), 2.85 - 3.13 (m, 2H, 1-H), 5.20 (dd, 1H, 6-H, ²J = 0.9 Hz, ³J_{6,cis-5} = 10.6 Hz), 5.35 (dd, 1H, 6-H, ³J_{6,trans-5} = 17.3 Hz), 6.16 (dd, 1H, 5-H), 7.28 - 7.46 [m, 6H, 9(11)-H + 14(18)-H + 15(17)-H], 7.84 [m, 2H, 8(12)-H, ³J = 8.8 Hz).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 33.2 (CH₂, C-3), 35.3 (CH₂, C-2), 76.1 (C_q, C-4), 113.5 (CH₂, C-6), 126.9 [CH, C-9(11)], 128.5 (CH), 128.9 (CH),

129.5 (CH), 132.9 (C_q, C-16), 135.0 (C_q, C-7), 139.7 (C_q, C-10), 143.5 (CH, C-5), 143.6 (C_q, C-13), 199.7 (C_q, C-1).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 317 (2) [M – OH], 290 (2), 193 (2), 191 (4), 177 (3), 167 (7), 156 (9), 154 (5), 145 (4), 141 (47), 139 (100) [CIPh(CO)⁺], 129 (4), 113 (8), 111 (24) [CIPh⁺], 77 (5), 75 (10).- C₁₈H₁₆Cl₂O₂ (335.23): ber. C 64.49, H 4.81; gef. C 64.12, H 4.98.

142d: s. S. 156.

1,6-Bis-(*para*-trifluormethylphenyl)-1,6-hexandion (**142e**)



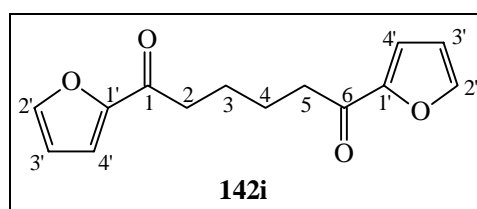
AAV 5: 6.5 ml (4.4 mmol) 0.67 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 500 mg (1.4 mmol) 1,2-Bis-(*para*-trifluormethylphenyl)ethandion (**99e**) in 15 ml THF, 1.5 h bei –78 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (18 cm, Ø 3.5 cm, Petrol-ether/Diethylether 5:1). 337 mg (0.8 mmol, 58 %) 1,6-Bis-(*para*-trifluormethylphenyl)-1,6-hexandion (**142e**) als farbloser Feststoff (Smp. 167 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961 cm⁻¹ (w, CH), 2937 (w, CH), 2904 (w, CH), 2876 (w, CH), 1689 (s, CO), 1581 (w, C=C), 1511 (w, C=C), 1464 (w), 1411 (m), 1371 (w), 1322 (s, C-F), 1260 (m), 1177 (s) 1164 (s), 1138 (m), 1123 (m), 1110 (m), 1065 (s), 1014 (m), 976 (m), 860 (m), 836 (m), 766 (w), 723 (w), 683 (w), 604 (w), 500 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.87 [m, 4H, 3(4)-H], 3.09 [m, 4H, 2(5)-H], 7.47 + 8.07 [AA'BB'-System, 2 x 2H + 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 23.5 [CH₂, C-3(4)], 38.7 [CH₂, C-2 (5)], 123.6 (q, C_q, C-7', ¹J_{7',7'-F} = –272.6 Hz), 125.7 [q, CH, C-3'(5'), ³J_{3'(5'),7'-F} = –3.8 Hz], 128.4 [CH, C-2'(6')], 134.4 (q, C_q, C-4', ²J_{4',7'-F} = –32.7 Hz), 139.6 (q, C_q, C-1', ⁵J_{1',7'-F} = –1.2 Hz), 199.7 [C_q, C-1(6)].- MS

(70 eV, 100 °C): m/z (%) = 402 (2) [M^+], 384 (2), 383 (7) [$M^+ - F$], 215 (11), 214 (25), 201 (3), 188 (26) [$F_3CPh(CO)CH_3^+$], 174 (9), 173 (100) [$F_3CPh(CO)^+$], 145 (56) [F_3CPh^+], 126 (4), 125 (5), 95 (7), 71 (4).- HRMS ($C_{20}H_{16}O_2F_6$): ber. 402.105449; gef. 402.105530.- $C_{20}H_{16}O_2F_6$ (402.34): ber. C 59.71, H 4.01; gef. C 59.63, H 4.08.

12.2 Umsetzungen heteroaromatischer Benzilanaloga

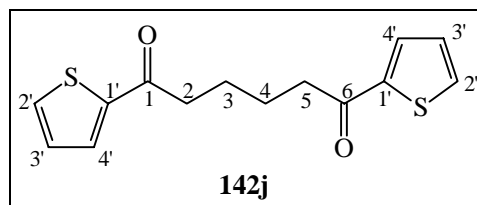
1,6-Di-(2-furyl)-1,6-hexandion (142i)



AAV 5: 9.3 ml (7.9 mmol) 0.85 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 500 mg (2.6 mmol) 1,2-Di-(2-furyl)ethandion (**99i**) in 20 ml THF, 2 h. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 3:1). 277 mg (1.3 mmol, 49 %) 1,6-Di-(2-furyl)-1,6-hexandion (**142i**)^[104] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 129 °C, Lit.^[104] 128 - 129.5 °C).

142i: s. S. 154.

1,6-Di-(2-thienyl)-1,6-hexandion (142j)

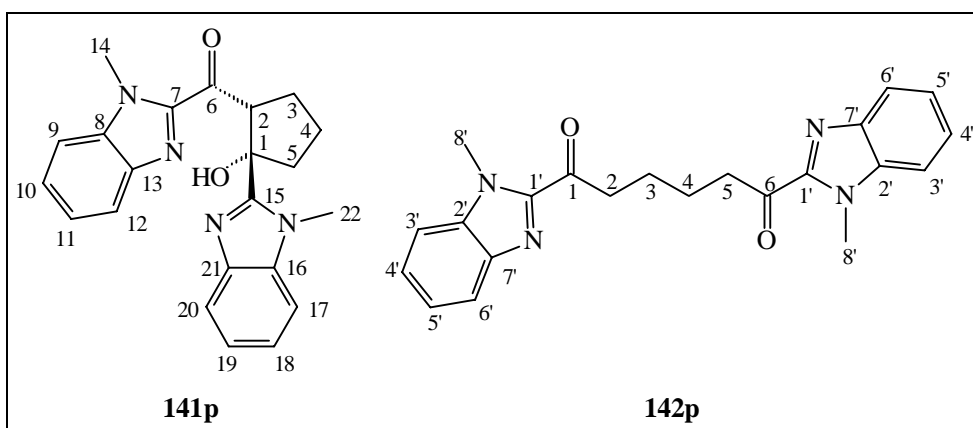


AAV 5: 10.0 ml (6.7 mmol) 0.67 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 500 mg (2.2 mmol) 1,2-Di-(2-thienyl)ethandion (**99j**) in 10 ml THF, 3 h bei -78 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (20 cm, Ø 5.0 cm, Petrolether/Diethylether

2:1). 245 mg (0.9 mmol, 39 %) 1,6-Di-(2-thienyl)-1,6-hexandion (**142j**)^[104] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 126 °C, Lit.^[104] 125 - 126 °C).

IR^[104] (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3091 cm⁻¹ (w, arom. CH), 3074 (w, arom. CH), 2932 (m, CH), 2868 (w, CH), 1660 (s, CO), 1624 (w, C=C), 1516 (w), 1417 (m), 1409 (m), 1373 (w), 1260 (m), 1229 (w), 1191 (m), 1085 (w), 1075 (w), 1042 (w), 922 (m), 855 (m), 842 (w), 773 (w), 733 (m).- ¹H-NMR^[104] (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.85 [m, 4H, 3(4)-H], 2.97 [m, 4H, 2(5)-H], 7.13 (dd, 2H, 3'-H, ³J_{3',2'} = 5.0 Hz, ³J_{3',4'} = 3.9 Hz), 7.63 (dd, 2H, 2'-H, ⁴J_{2',4'} = 1.1 Hz), 7.72 (dd, 2H, 4'-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 24.1 [CH₂, C-3(4)], 39.0 [CH₂, C-2(5)], 128.0 (CH, C-3'), 131.8 (CH, C-2'), 133.4 (CH, C-4'), 144.2 (C_q, C-1'), 192.8 [C_q, C-1(6)].- MS^[104] (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 278 (1) [M⁺], 246 (4) [M⁺], 250 (2) [M⁺ - CO], 179 (2), 167 (2), 153 (7), 152 (38) [C₄H₃S(CO)C₃H₅⁺], 139 (4), 127 (5), 126 (51) [C₄H₃S(CO)CH₃⁺], 119 (4), 112 (7), 111 (100) [C₄H₃S(CO)⁺], 97 (3), 86 (16), 84 (26) [C₄H₃S⁺], 83 (12).- HRMS (C₁₄H₁₄O₂S₂): ber. 278.043523; gef. 278.043091.- C₁₄H₁₄O₂S₂ (278.40): ber. C 60.40, H 5.07; gef. C 60.23, H 5.03.

Umsetzung von 1,2-Di-[2-(*N*-methylbenzimidazolyl)]ethandion (**99p**)

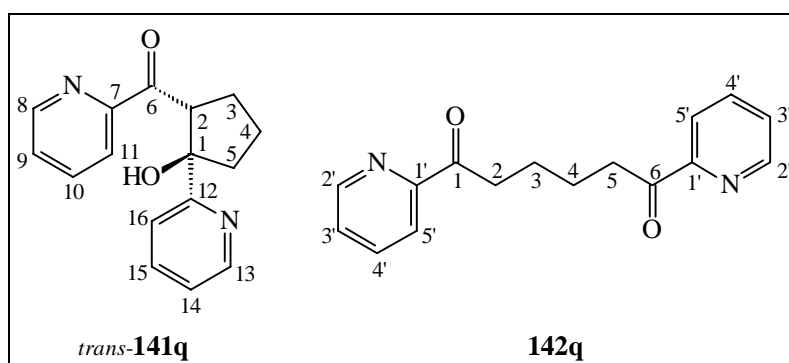


AAV 5: 5.5 ml (4.7 mmol) 0.86 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 30 ml THF, 500 mg (1.6 mmol) 1,2-Di-[2-(*N*-methylbenzimidazolyl)]ethandion (**99p**) in 20 ml THF, 3.5 h bei -78 °C. Es wird bis zur Farblosigkeit mit DCM extrahiert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 5.0 cm, Petrolether/Diethylether 3:1). I: 29 mg (0.1 mmol, 5 %) *cis*-2-[2-(*N*-Methylbenzimidazolyl)]-1-[2-(*N*-methylbenzimidazolyl)]cyclo-

pentanol (**141p**) als gelber Feststoff (Smp. 176 °C). II: 34 mg (0.1 mmol, 6 %) 1,6-Bis-[2-(N-methylbenzimidazolyl)]-1,6-hexandion (**142p**) als farbloser Feststoff (Smp. 145 °C).

141p,142p: s. S. 151/152.

Umsetzung von 1,2-Di-(2-pyridyl)ethandion (**99q**)



AAV 5: 11.0 ml (7.4 mmol) 0.67 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 500 mg (2.4 mmol) 1,2-Di-(2-pyridyl)ethandion (**99q**) in 10 ml THF, 3 h bei -78 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, \varnothing 3.5 cm, Petrolether/DCM 5:1). 35 mg (0.1 mmol, 6 %) *trans*-2-(2-Pyridoyl)-1-(2-pyridyl)cyclopentanol (**141q**) als Produktgemisch mit 59 mg (0.2 mmol, 9 %) 1,6-Di-(2-pyridyl)-1,6-hexandion (**142q**), aus dem **142q** durch Kristallisation (Diethylether) als farbloser Feststoff erhalten wurde (Smp. 112 °C).

141q: $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.98 - 2.47 (m, 6 H, 3-H + 4-H + 5-H), 4.97 (dd, 1H, 2-H, $^3J_{2,\text{cis-3}} = 8.7$ Hz, $^3J_{2,\text{trans-3}} = 10.3$ Hz), 5.45 (s, 1H, OH), 7.05 (ddd, 1H, 14-H, $^3J_{14,13} = 4.8$ Hz, $^3J_{14,15} = 6.9$ Hz, $^4J_{14,16} = 1.7$ Hz), 7.37 (ddd, 1H, 9-H, $^3J_{9,8} = 4.7$ Hz, $^3J_{9,10} = 7.6$ Hz, $^4J_{9,11} = 1.4$ Hz), 7.60 - 7.95 (m, 4H, 10-H + 11-H + 15-H + 16-H), 8.33 (ddd, 1H, 13-H, $^4J_{13,15} = 1.7$ Hz, $^5J_{13,16} = 1.0$ Hz), 8.49 (ddd, 1H, 8-H, $^4J_{8,10} = 1.7$ Hz, $^5J_{8,11} = 0.9$ Hz).

142q: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3092 cm^{-1} (w, arom. CH), 3064 (w, arom. CH), 2948 (m, CH), 2904 (w, CH), 2872 (w, CH), 1692 (s, CO), 1580 (m, C=C), 1456 (m), 1436 (m), 1404

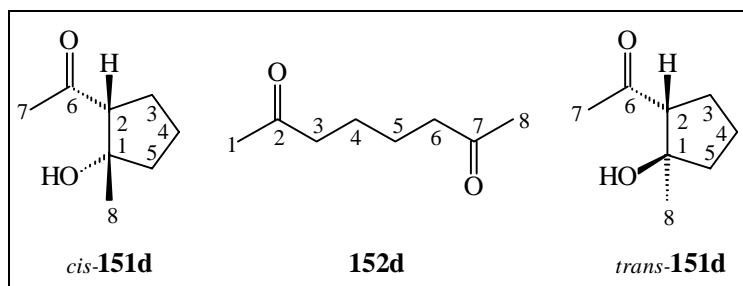
(m), 1372 (m), 1276 (m), 1240 (m), 1192 (m), 1056 (w), 1040 (w), 996 (m), 972 (m), 780 (m), 744 (m), 724 (w), 684 (w), 616 (w), 572 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.86 [m, 4H, 3(4)-H], 3.30 [m, 4H, 2(5)-H], 7.47 (ddd, 2H, 3'-H, ³J_{3',2'} = 4.8 Hz, ³J_{3',4'} = 7.5 Hz, ⁴J_{3',5'} = 1.3 Hz), 7.84 (m, 2H, 4'-H, ³J_{4',5'} = 7.9 Hz, ⁴J_{4',2'} = 1.8 Hz), 8.04 (m, 2H, 5'-H, ⁵J_{5',2'} = 0.9 Hz), 8.68 (ddd, 2H, 2'-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 23.6 [CH₂, C-3(4)], 37.5 [CH₂, C-2(5)], 121.8 (CH, C-5'), 127.0 (CH, C-3'), 136.9 (CH, C-4'), 148.9 (CH, C-2'), 153.5 (C_q, C-1'), 201.8 [C_q, C-1(6)].- MS (70 eV, 90 °C): *m/z* (%) = 269 (4) [M⁺ + 1], 268 (17) [M⁺], 250 (13), 240 (10) [M⁺ - CO], 223 (5), 222 (5), 212 (24) [M⁺ - 2 CO], 190 (15), 172 (11), 162 (20), 148 (39) [M⁺ - C₅H₄N - CO - CH₂], 147 (20), 146 (13), 144 (26), 135 (40), 134 (99) [M⁺/2], 122 (30), 121 (26), 118 (10), 117 (10), 107 (13), 106 (48) [C₅H₄N(CO)⁺], 93 (10), 80 (15), 79 (55), 78 (100) [C₅H₄N⁺].- HRMS (C₁₆H₁₆N₂O₂): ber. 268.121178; gef. 268.122162.- C₁₆H₁₆N₂O₂ (268.32): ber. C 71.62, H 6.01, N 10.44; gef. C 71.32, H 5.93, N 10.25.

12.3 Umsetzungen aliphatischer 1,2-Ethandione

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 6):

3 Äq. einer Vinyllithium-Lösung in Diethylether werden mit THF verdünnt und auf -78 °C (**a**) bzw. 0 °C (**b**) abgekühlt. Anschließend wird 1 Äq. Benzilderivat in THF zugegeben. Man läßt einige Zeit bei -78 °C (**a**) bzw. 0 °C (**b**) rühren und erwärmt dann. Nach erneutem Abkühlen der Reaktionsmischung auf -78 °C (**a**) bzw. 0 °C (**b**) wird mit 25 ml wäßriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Man läßt eine Stunde bei -78 °C (**a**) bzw. 0 °C (**b**) rühren und erwärmt dann auf 25 °C. Ausgefallenes Ammoniumchlorid wird mit wenig Wasser wieder in Lösung gebracht. Anschließend wird dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Umsetzung von 2,3-Butandion (102d)



AAV 6b: 19.5 ml (17.4 mmol) 0.89 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 486 mg (5.6 mmol) 2,3-Butandion (**102d**) in 15 ml THF, 1 h bei 0 °C, 5 h unter Rückfluß, 35 ml NH₄Cl-Lsg. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (18 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 3:1 bis 1:3). I: 136 mg (1.0 mmol, 17 %) *cis*-2-Acetyl-1-methylcyclopentanol (*cis*-**151d**) als leicht gelbliches Öl. II: 58 mg (0.4 mmol, 7 %) 2,7-Octandion (**152d**)^[115] als farbloses Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich. III: 168 mg (1.2 mmol, 21 %) *trans*-2-Acetyl-1-methylcyclopentanol (*trans*-**151d**) als leicht gelbliches Öl.

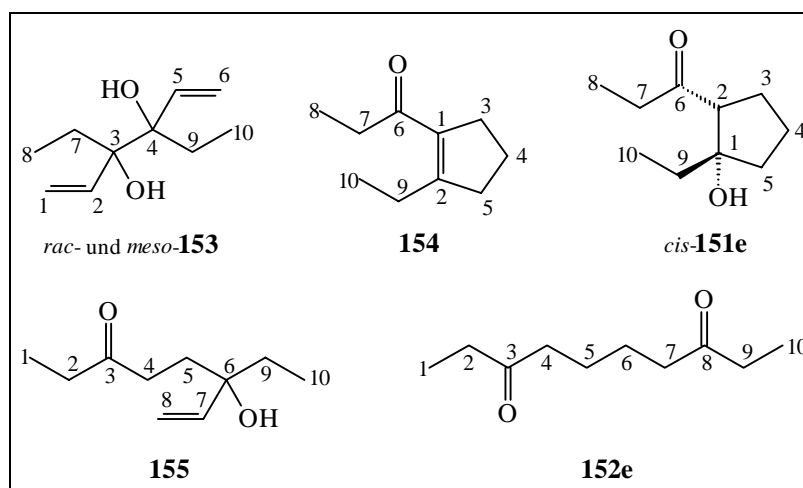
cis-**151d**: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu}$ = 3384 cm⁻¹ (m, br, OH), 2964 (s, CH), 2872 (m, CH), 1692 (m, CO), 1492 (w), 1448 (m), 1412 (m), 1372 (s), 1300 (w), 1216 (m), 1180 (m), 1064 (m), 1028 (m), 1000 (m), 920 (s), 848 (w), 760 (m), 700 (s), 664 (m).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 3H, 8-H), 1.50 - 2.10 (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 2.20 (s, 3H, 7-H), 2.67 (dd, 1H, 2-H, ³J_{2,cis-3} = 8.7 Hz, ³J_{2,trans-3} = 10.4 Hz), 3.71 (s, 1H, OH).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 21.8 (CH₂, C-4), 26.9 (CH₃, C-8), 28.4 (CH₂, C-3), 31.3 (CH₃, C-8), 40.9 (CH₂, C-5), 59.9 (CH, C-2), 80.1 (C_q, C-1), 213.6 (C_q, C-6).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 142 (3) [M⁺], 127 (4) [M⁺ - CH₃], 121 (6), 113 (5), 94 (5), 86 (12), 84 (100) [M⁺ - CO - 2 CH₃], 81 (14), 79 (7), 72 (15), 71 (52), 69 (30), 67 (18).

Eingestrahlt	Beobachtet	% NOE
8-H	2-H	1.1

trans-**151d**: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu}$ = 3420 cm⁻¹ (s, br, OH), 2968 (s, CH), 2880 (m, CH), 1700 (s, CO), 1460 (m), 1420 (m), 1368 (s), 1304 (m), 1212 (m), 1172 (m), 1124 (m), 1088 (m), 1016 (w), 936 (m), 872 (w), 700 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.19 (s, 3H, 8-H), 1.60 - 2.00 (m, 6H, 3-H + 4-H + 5-H), 1.77 (s, 1H, OH), 2.24 (s, 3H, 7-H), 2.94 (m, 1H, 2-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 20.7 (CH₂, C-4), 24.0 (CH₃, C-8), 25.6 (CH₂, C-3), 31.4 (CH₃, C-8), 41.8 (CH₂, C-5), 62.2 (CH, C-2), 80.9 (C_q, C-1), 211.1 (C_q, C-6).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 142 (2) [M⁺], 127 (3) [M⁺ - CH₃], 113 (3), 109 (5), 97 (3), 85 (14), 84 (100) [M⁺ - CO - 2 CH₃], 81 (13), 79 (4), 72 (16), 71 (53), 69 (35), 68 (4), 67 (8).

Eingestrahlt	Beobachtet	% NOE
8-H	OH	2.4
OH	2-H	1.1
2 H	OH	2.3

Umsetzung von 3,4-Hexandion (**102e**)



A: AAV 5: 11.6 ml (9.9 mmol) 0.85 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 30 ml THF, 376 mg (3.3 mmol) 3,4-Hexandion (**102e**) in 15 ml THF, 5 h. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (13 cm, Ø 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 4:1). 397 mg (2.3

mmol, 71 %) 3,4-Diethylhexa-1,5-dien-3,4-diol (**153**),^[117] ein gelbes Öl, als 9:5-Diastereomerengemisch (**A:B**), das nicht aufgetrennt werden konnte.

B: AAV 6a: 14.0 ml (9.4 mmol) 0.67 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 25 ml THF, 415 mg (3.6 mmol) 3,4-Hexandion (**102e**) in 10 ml THF, 2.5 h bei -78 °C, in 14 h auf 10 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (15 cm, Ø 4.0 cm, Petrol-ether/Diethylether 3:1 bis 1:3). I: 152 mg (1.0 mmol, 28 %) 2-Ethyl-1-propionylcyclopenten (**154**) als farblose Flüssigkeit.^[117,118] II: 23 mg (0.1 mmol, 4 %) 6-Ethyl-6-hydroxy-oct-7-en-3-on (**155**) als farbloses Öl.

C: AAV 6b: 20.0 ml (12.4 mmol) 0.62 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 481 mg (4.2 mmol) 3,4-Hexandion (**102e**) in 15 ml THF, 1.5 h bei 0 °C, 2 h bei 50 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (10 cm, Ø 5.0 cm, Petrol-ether/Diethylether 4:1). 370 mg (2.2 mmol, 52 %) *cis*-1-Ethyl-2-propionylcyclopentanol (**151e**) als leicht gelbliche Flüssigkeit.

D: AAV 6b: 15.0 ml (10.1 mmol) 0.67 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 360 mg (3.2 mmol) 3,4-Hexandion (**102e**) in 15 ml THF, 2 h bei 0 °C, 24 h unter Rückfluß. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (12 cm, Ø 3.5 cm, Petrol-ether/Diethylether 5:1). I: 140 mg (0.8 mmol, 26 %) *cis*-1-Ethyl-2-propionylcyclopentanol (**151e**) als leicht gelbliche Flüssigkeit. II: 132 mg (0.8 mmol, 25 %) 3,8-Decandion (**152e**)^[113] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 63 °C, Lit.^[113b] 63 °C).

151e: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu}$ = 3400 cm⁻¹ (m, br, OH), 2968 (s, CH), 2940 (s, CH), 2880 (m, CH), 1692 (s, CO), 1460 (m), 1396 (m), 1316 (m), 1300 (w), 1268 (w), 1228 (w), 1164 (w), 1120 (m, C-O), 1068 (w), 1024 (w), 976 (m), 884 (w), 828 (w), 756 (m), 692 (m).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.93 (t, 3H, 10-H, ³J_{10,9} = 7.5 Hz), 1.06 (t, 3H, 8-H, ³J_{8,7} = 7.3 Hz), 1.48 - 2.04 (m, 8H, 3-H + 4-H + 5-H + 9-H), 2.51 (m, 2H, 7-H), 2.70 (dd, 1H, 2-H, ³J_{2,cis-3} = 8.7 Hz, ³J_{2,trans-3} = 10.4 Hz), 4.14 (s, 1H, OH).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 7.4 (CH₃, C-8), 9.2 (CH₃, C-10), 21.9 (CH₂, C-4), 29.2 (CH₂, C-3), 33.0 (CH₂, C-9), 37.5 (CH₂, C-5 o. C-7), 37.9 (CH₂, C-5 o. C-7), 57.2 (CH,

C-2), 83.7 (C_q, C-1), 217.5 (C_q, C-6).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 170 (4) [M⁺], 152 (5) [M⁺ - H₂O], 141 (29) [M⁺ - C₂H₅], 137 (16), 123 (12), 113 (3), 99 (11), 98 (100) [M⁺ - CO - C₂H₅ - CH₃], 96 (8), 95 (62) [M⁺ - H₂O - 2 C₂H₅], 94 (41), 86 (17), 85 (38), 83 (11), 72 (7), 69 (72), 67 (26), 66 (16), 65 (12).- HRMS (C₁₀H₁₈O₂): ber. 170.130680; gef. 170.130859.

153: IR^[117] (Kap.-Film): 3500 (s, br, OH), 3088 (w, olefin. CH), 3060 (w, olefin. CH), 3016 (w, olefin. CH), 2972 (s, CH), 2936 (s, CH), 2876 (m, CH), 1636 (w, C=C), 1452 (m), 1412 (m), 1376 (m), 1356 (m), 1316 (m), 1180 (m), 1136 (m), 1116 (m), 1068 (m), 996 (m), 968 (s), 924 (s), 868 (m), 756 (w), 704 (m).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 141 (1) [M⁺ - C₂H₅], 135 (9) [M⁺ - H₂O - OH], 123 (10) [M⁺ - H₂O - C₂H₅], 98 (6), 95 (7), 86 (51), 85 (100) [M⁺/2], 77 (3), 67 (7).

Diast. **A:** ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, 6H, 8-H + 10-H, ³J_{8(10),7(9)}} = 7.4 Hz), 1.48 - 1.86 (m, 4H, 7-H + 9-H), 2.02 (s, 2H, OH), 5.25 - 5.37 (m, 4-H, 1-H + 6-H), 5.83 (dd, 2-H, 2-H + 5-H, ³J_{2(5),trans-1(6)}} = 17.3 Hz, ³J_{2(5),cis-1(6)}} = 10.4 Hz).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 7.53 (CH₃, C-8 + C-10), 25.7 (CH₂, C-7 + C-9), 80.0 (C_q, C-3 + C-4), 115.4 (CH₂, C-1 + C-6), 139.9 (CH, C-2 + C-5).

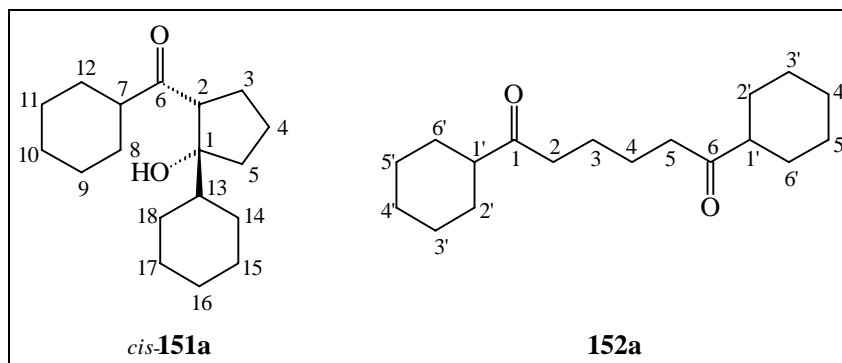
Diast. **B:** ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.81 (t, 6H, 8-H + 10-H, ³J_{8(10),7(9)}} = 7.5 Hz), 1.48 - 1.86 (m, 4H, 7-H + 9-H), 2.02 (s, 2H, OH), 5.25 - 5.37 (m, 4-H, 1-H + 6-H), 5.76 (dd, 2-H, 2-H + 5-H, ³J_{2(5),trans-1(6)}} = 17.3 Hz, ³J_{2(5),cis-1(6)}} = 10.3 Hz).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 7.46 (CH₃, C-8 + C-10), 27.2 (CH₂, C-7 + C-9), 79.9 (C_q, C-3 + C-4), 115.6 (CH₂, C-1 + C-6), 139.8 (CH, C-2 + C-5).

154 IR^[118] (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2968 cm⁻¹ (s, CH), 2936 (s, CH), 2876 (m, CH), 2848 (m, CH), 1676 (s, CO), 1612 (s, C=C), 1460 (m), 1412 (w), 1356 (m), 1328 (w), 1300 (w), 1240 (w), 1176 (m), 1104 (w), 1064 (w), 1032 (w), 872 (w), 804 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (t, 3H, CH₃, ³J_{8 o. 10,7 o. 9}} = 7.5 Hz), 1.07 (t, 3H, CH₃, ³J_{8 o. 10,7 o. 9}} = 7.2 Hz), 1.82 (m, 2H, 4-H), 2.44 - 2.72 (m, 8H, 3-H + 5-H + 7-H + 9-H).- ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, APT): δ = 7.4 (-, C-10), 12.2 (-, C-8), 21.5 (+, C-4), 23.3 (+, C-9), 33.9 (+, C-3 o. C-5 o. C-7), 35.1 (+, C-3 o. C-5 o. C-7), 37.4 (+, C-3 o. C-5 o. C-7), 134.1 (+, C-1), 159.2 (+, C-2), 201.0 (C-6).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 153 (3) [M⁺ + 1], 152 (19) [M⁺], 125 (9), 124 (100) [M⁺ - CO], 110 (2), 95 (17) [M⁺ - Et(CO)],

93 (4), 91 (5), 79 (7), 77 (6), 67 (31) [C₅H₇⁺], 65 (5).- HRMS (C₁₀H₁₆O): ber. 152.120115; gef. 152.120331.

155 IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3464 cm⁻¹ (w, br, OH), 2968 (s, CH), 2936 (s, CH), 2880 (m, CH), 2852 (w, CH), 1704 (s, CO), 1668 (m, C=C), 1604 (m, C=C), 1460 (m), 1408 (w), 1380 (m), 1260 (m), 1228 (w), 1100 (s, br, C-O), 1032 (m), 932 (w), 872 (w), 808 (w), 612 (w).- H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.84 (t, 3H, 10-H, ³J_{10,9} = 7.4 Hz), 1.10 (t, 3H, 1-H, ³J_{1,2} = 7.2 Hz), 1.71 - 1.92 (m, 4H, 5-H + 9-H), 2.42 - 2.69 (m, 4H, 2-H + 4-H), 4.04 (s, 1H, OH), 5.23 (dd, 1H, 8-H, ²J = 1.4 Hz, ³J_{8,cis-7} = 10.5 Hz), 5.48 (dd, 1H, 8-H, ³J_{8,trans-7} = 17.0 Hz), 5.94 (dd, 1H, 7-H).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 154 (10), 153 (5), 152 (19) [M⁺ - H₂O], 142 (4), 135 (34) [M⁺ - H₂O - OH], 133 (8), 124 (10), 123 (100) [M⁺ - H₂O - C₂H₅], 115 (6), 110 (6), 109 (6), 105 (11), 95 (19) [M⁺ - H₂O - C₂H₅ - CO], 93 (7), 91 (11), 85 (70), 79 (11), 77 (22), 67 (37), 65 (11).

Umsetzung von 1,2-Dicycloethandion (**102a**)



A: AAV 6a: 4.2 ml (4.2 mmol) 1.00 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 300 mg (1.3 mmol) 1,2-Dicyclohexylethandion (**102a**) in 15 ml THF, 1 h bei -78 °C, in 18 h auf 10 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/TBME 8:1). 167 mg (0.6 mmol, 44 %) 1,6-Dicyclohexyl-1,6-hexandion (**152a**)^[116] als farbloser Feststoff (Smp. 38 °C, Lit.^[116] 37 - 38 °C).

B: AAV 6b: 2.8 ml (4.5 mmol) 1.60 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 300 mg (1.3 mmol) 1,2-Dicycloethandion (**102a**) in 15 ml THF, 1 h bei 0 °C, 3 h unter

Rückfluß. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (12 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/TBME 7:1). I: 191 mg (0.7 mmol, 51 %) *cis*-2-(Cyclohexancarboxyl)-1-cyclohexylcyclopentanol (**151a**) als farbloser Feststoff (Smp. 40 °C). II: 46 mg (0.2 mmol, 12 %) 1,6-Cyclohexyl-1,6-hexandion (**152a**) als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 38 °C, Lit.^[116] 37 - 38 °C).^[116]

151a: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu}$ = 3444 cm⁻¹ (w, br, OH), 2932 (s, CH), 2856 (m, CH), 1680 (m, CO), 1448 (m), 1392 (w), 1344 (w), 1304 (w), 1240 (w), 1144 (w), 1060 (w), 1008 (w), 892 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.95 - 1.97 (m, 26H, CH₂), 2.03 (m, 1H, 13-H), 2.40 (m, 1H, 7-H), 2.88 (dd, 1H, 2-H, ³J_{2,cis-3} = 8.6 Hz, ³J_{2,trans-3} = 10.4 Hz), 4.61 (d, 1H, OH, ⁴J_{2,5-H} = 1.7 Hz).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 22.0 (CH₂, C-4), 25.65 (CH₂), 25.68 (CH₂), 25.8 (CH₂), 26.5 (CH₂), 26.68 (CH₂), 26.73 (CH₂), 28.2 (CH₂), 28.45 (CH₂), 28.46 (CH₂), 28.8 (CH₂), 30.3 (CH₂, C-3), 36.4 (CH₂, C-5), 46.9 (CH, C-13), 52.2 (CH, C-7), 53.3 (CH, C-2), 86.6 (C_q, C-1), 221.2 (C_q, C-6).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 278 (4) [M⁺], 260 (2) [M⁺ - CO], 217 (3), 196 (12), 195 (65) [M⁺ - C₆H₁₁], 194 (10), 181 (7), 177 (8), 153 (8), 152 (47), 149 (23), 133 (64), 111 (61) [C₆H₁₁(CO)⁺], 105 (12), 96 (16), 84 (14), 83 (100) [C₆H₁₁⁺], 81 (18), 67 (16).- HRMS (C₁₈H₃₀O₂): ber. 278.224580; gef. 278.224854.- C₁₈H₃₀O₂ (278.44): ber. C 77.65, H 10.86; gef. C 77.52, H 10.89.

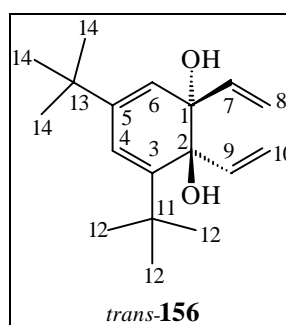
Eingestrahlt	Beobachtet	% NOE
13-H	2-H	6.5
2 H	13-H	5.5
	7-H	5.0

152a: IR^[116] (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2932 cm⁻¹ (s, CH), 2856 (s, CH), 1700 (s, CO), 1448 (m), 1404 (w), 1372 (m), 1308 (w), 1288 (w), 1200 (m), 1144 (m), 1096 (w), 1068 (w), 996 (w), 892 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 - 1.37 (m, 12H), 1.52 [m, 4H, 3(4)-H], 1.62 - 1.85 (m, 10H), 2.32 (m, 2H, 1'-H), 2.44 [m, 4H, 2(5)-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 23.3 [CH₂, C-3(4)], 25.6 [CH₂, C-2'(6) o. C-3'(5')] 25.8 (CH₂, C-4'), 28.8 [CH₂, C-2'(6') o. C-3'(5')], 40.4 [CH₂, C-2(5)], 50.8 (CH, C-1'),

213.9 [C_q, C-1(6)].- MS (70 eV, 110 °C): *m/z* (%) = 279 (9) [M⁺ + 1], 278 (18) [M⁺], 195 (16) [M⁺ - C₆H₁₁], 177 (18), 168 (10), 165 (10), 159 (11), 152 (60) [C₆H₁₁(CO)C₃H₅⁺], 149 (53), 139 (10), 126 (14), 111 (41) [C₆H₁₁(CO)⁺], 108 (16), 99 (12), 95 (16), 83 (100) [C₆H₁₁⁺], 81 (24), 67 (25).- HRMS (C₁₈H₃₀O₂): ber. 278.224580; gef. 278.223450.- C₁₈H₃₀O₂ (278.44): ber. C 77.65, H 10.86; C 77.56, H 10.76.

12.4 Umsetzungen von *ortho*-Chinonen

trans-3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-divinyl-3,5-cyclohexadien-1,2-diol (**156**)

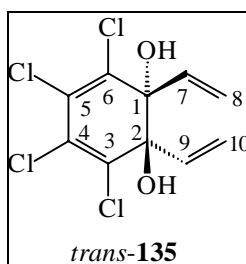


AAV 6a: 13.4 ml (23.0 mmol, 10 Äq.) 1.69 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether) werden mit 50 ml Diethylether verdünnt. 500 mg (2.3 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-benzochinon (**125**) in 15 ml Diethylether, 6 h bei -78 °C, in 14 h auf 25 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 6:1). 224 mg (0.8 mmol, 35 %) *trans*-3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-divinyl-3,5-cyclohexadien-1,2-diol (**156**) als farbloser Feststoff (Smp. 58 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3547 cm⁻¹ (s, OH), 3522 (s, OH), 3088 (w, vinyl. CH), 3078 (w, arom. CH), 3059 (w, arom. CH), 2959 (s, CH), 2869 (m, CH), 1645 (w, C=C), 1585 (w, arom. C=C), 1484 (m), 1396 (m), 1364 (m, CH), 1336 (w), 1300 (w), 1265 (m), 1184 (w), 1160 (m, OH), 1150 (m, OH), 1099 (w), 1017 (m), 994 (m), 955 (m), 924 (s), 885 (m), 821 (m), 772 (w), 727 (w), 694 (w), 676 (w), 653 (m), 612 (w).- ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (s, 9H, CH₃), 1.19 (s, 9H, CH₃), 2.10 (s, 2H, OH), 5.27 (d, 1H, 4-H o. 6-H, ⁴J_{4,6} = 1.9 Hz), 5.23 (dd, 1H, 8-H o. 10-H, ²J = 1.9 Hz, ³J_{8(10),cis-7(9)} = 10.6 Hz), 5.31 (dd, 1H, 8-H o. 10-H, ²J = 1.8 Hz, ³J_{8(10),cis-7(9)} = 10.6 Hz), 5.51 (dd, 1H, 8-H

o. 10-H, $^2J = 1.9$ Hz, $^3J_{8(10),trans-7(9)} = 17.3$ Hz), 5.52 (dd, 1H, 8-H o. 10-H, $^2J = 1.8$ Hz, $^3J_{8(10),trans-7(9)} = 17.3$ Hz), 5.80 (d, 1H, 4-H o. 6-H), 6.09 (dd, 1H, 7-H o. 9-H), 6.17 (dd, 1H, 7-H o. 9-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT): $\delta = 28.5$ (-, CH_3), 30.2 (-, CH_3), 33.9 (+, CCH_3), 37.2 (+, CCH_3), 80.1 (+, C-1 o. C-2), 82.1 (+, C-1 o. C-2), 115.8 (+, C-8 o. C-10), 117.0 (+, C-8 o. C-10), 117.6 (-, C-4 o. C-6), 123.9 (-, C-4 o. C-6), 136.3 (-, C-7 o. C-9), 139.0 (-, C-7 o. C-9), 144.3 (+, C-3 o. C-5), 151.7 (+, C-3 o. C-5).- MS (70 eV): m/z (%) = 277 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 276 (4) [M^+], 274 (2), 261 (4), 260 (10), 258 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 244 (8), 243 (30) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$], 230 (3), 220 (3), 219 (14) [$\text{M}^+ - \text{CCH}_3$], 216 (11), 203 (8), 192 (12), 187 (9), 173 (18), 164 (8), 159 (11), 147 (5), 145 (6), 133 (10), 118 (5), 105 (12), 92 (4), 77 (9).- $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (276.42): ber. C 78.20, H 10.22; gef. C 77.95, H 10.19.

Umsetzung von Tetrachlor-*ortho*-benzochinon (**133**)

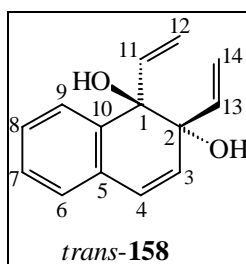


AAV 5: 6.0 ml (6.7 mmol) 1.11 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, verdünnt mit 10 ml Diethylether, 500 mg (2.0 mmol) Tetrachlor-*ortho*-benzochinon (**133**) in 10 ml Diethylether, 2 h bei -78 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm \varnothing 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 1:2). 193 mg (0.6 mmol, 32 %) *trans*-3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-divinyl-3,5-cyclohexdien-1,2-diol (**135**) als dunkelbraunes Öl.

IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3536$ cm^{-1} (br, m, OH), 3424 (br, w, OH), 3000 (w, vinyl. CH), 2932 (w), 1636 (w, vinyl. C=C), 1596 (m, C=C), 1488 (w), 1460 (m), 1432 (m), 1404 (s), 1320 (m), 1288 (s, OH), 1252 (m), 1196 (s, C-O), 1108 (m), 1076 (m), 988 (m), 940 (w), 892 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.55$ (s, br, 2H, OH), 5.49 (dd, 2H, 8-H + 10-H, $^2J = 2.0$ Hz, $^3J_{8(10),cis-7(9)} = 11.0$ Hz), 5.63 (dd, 2H, 8-H + 10-H, $^3J_{8(10),trans-7(9)} =$

17.0 Hz), 6.07 (dd, 2H, 7-H + 9-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT): δ = 80.6 (+, C-1 + C-2), 118.8 (+, C-3 o. C-6), 119.5 (+, C-8 + C-10), 124.5 (+, C-3 o. C-6), 132.3 (-, C-7 + C-9), 135.2 (+, C-4 o. C-5), 140.2 (+, C-4 o. C-5).- MS (70 eV, 50 °C): m/z (%) = 271 (9), 267 (12), 265 (13) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 251 (21), 250 (50), 249 (55), 248 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{OH}$], 247 (54), 246 (77), 231 (31), 229 (45) [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{HCl}$], 214 (31), 212 (56) [$\text{M}^+ - 2 \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$], 211 (38), 209 (30), 194 (35), 193 (28), 184 (22), 183 (24), 175 (18), 165 (22), 149 (53), 147 (42), 137 (21), 131 (20), 122 (24), 111 (38), 107 (50), 105 (48), 84 (41), 78 (57), 77 (70), 73 (54).

***trans*-1,2-Dihydro-1,2-divinyl-1,2-naphthalindiol (**158**)**



AAV 5: 6.0 ml (6.0 mmol) 1.00 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 300 mg (1.9 mmol) 1,2-Naphthochinon (**157**) in 15 ml THF, 1.5 h bei -78 °C. Extraktion mit TBME. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, \varnothing 3.5 cm, Petrolether/TBME 7:1 bis 3:1). 171 mg (0.8 mmol, 42 %) *trans*-1,2-Dihydro-1,2-divinyl-1,2-naphthalindiol (**158**) als farbloser Feststoff (Smp. 71 °C).

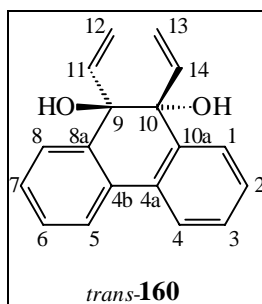
IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ = 3564 cm^{-1} (s, OH), 3092 (w, vinyl. CH), 3068 (w, arom. CH), 3028 (w, arom. CH), 1672 (w, C=C), 1632 (w, vinyl. C=C), 1596 (w, arom. C=C), 1480 (w), 1452 (w), 1408 (s), 1320 (m), 1196 (m), 1152 (s), 1108 (w), 1048 (w), 992 (s), 936 (s), 908 (m), 840 (w), 616 (w), 524 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 2.22 (s, 1H, OH), 2.29 (s, 1H, OH), 5.23 (dd, 1H, 12-H o. 14-H, $^2J = 1.5$ Hz, $^3J_{12 \text{ o. } 14, \text{ cis-11 o. cis-13}} = 10.7$ Hz), 5.27 (dd, 1H, 12-H o. 14-H, $^2J = 1.5$ Hz, $^3J_{12 \text{ o. } 14, \text{ cis-11 o. cis-13}} = 10.7$ Hz), 5.48 (dd, 1H, 12-H o. 14-H, $^3J_{12 \text{ o. } 14, \text{ trans-11 o. -13}} = 17.1$ Hz), 5.58 (dd, 1H, 12-H o. 14-H, $^3J_{12 \text{ o. } 14, \text{ trans-11 o. -13}} = 17.1$ Hz), 5.79 (d, 1H, 3-H, $^3J_{3,4} = 9.7$ Hz), 5.90 (dd, 1H, 11-H o. 13-H), 6.35

(dd, 1H, 11-H o. 13-H), 6.40 (d, 1H, 4-H), 7.05 - 7.08 (m, 1H, 8-H), 7.20 - 7.27 (m, 2H, 7-H + 9-H), 7.47 - 7.50 (m, 1H, 6-H).- ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 79.2 (C_q , C-1 o. C-2), 79.9 (C_q , C-1 o. C-2), 115.6 (CH_2 , C-12 o. C-14), 117.0 (CH_2 , C-12 o. C-14), 124.4 (CH, C-3), 126.6 (CH), 126.8 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 131.7 (C_q , C-5), 133.8 (CH, C-4), 136.3 (CH, C-11 o. C-13), 137.7 (CH, C-11 o. C-13), 139.4 (C_q , C-10).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 214 (4) [M^+], 196 (15) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 195 (9), 181 (8), 168 (10), 167 (10), 165 (9), 159 (34) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_2\text{H}_3$], 158 (10), 157 (18), 152 (9), 145 (21), 144 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - 2 \text{C}_2\text{H}_3$], 141 (30), 139 (8), 131 (21), 129 (12), 128 (16), 116 (16), 115 (41) [PhC_3H_3^+], 103 (8), 91 (11), 77 (14).- HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$): ber. 214.099380; gef. 214.098618.- $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (214.26): ber. C 78.48, H 6.59; gef. C 78.15, H 6.47.

Kristallstrukturanalyse von **158**:

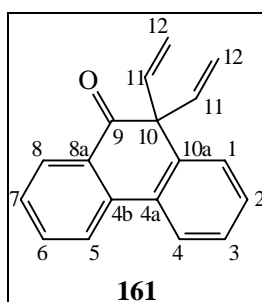
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Kristallgröße 0.30 x 0.67 x 0.22 mm, $a = 9.532(1)$, $b = 24.457(3)$, $c = 10.555(1)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 102.88(1)$, $\gamma = 90$ °, $V = 2398.7(5)$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.187$ gcm⁻³, $\mu = 0.8$ cm⁻¹, $F(000) = 912$ e, $Z = 8$, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P 2_1/c$ (Nr. 14), Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 300$ K, $2\theta_{\text{min}} = 4.3$ °, $2\theta_{\text{max}} = 47.9$ °, $\Delta\Phi = 1.0$ °, 14439 gemessene Reflexe (± 10 , ± 27 , ± 11), 3607 unabhängige und 1598 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], Vollständigkeit der Daten: 96.7 %, $R(I) = 0.108$, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, $N_{\text{ref}} = 3607$, $N_{\text{par}} = 289$, $R = 0.059$, $R_w = 0.117$ [$w = 1/\sigma^2(F_o^2)$], $S = 0.96$, min./max. Restelektronendichte: $-0.21/0.28$ eÅ⁻³.

***trans*-9,10-Dihydro-9,10-divinyl-9,10-phenanthrenediol (160)**



AAV 6a: 7.5 ml (7.4 mmol) 0.99 M Vinylithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 500 mg (2.4 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon (**159**) in 15 ml THF, 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Erneute Zugabe von 7.5 ml (7.4 mmol) 0.99 M Vinylithium-Lösung in Diethylether. Nach 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird innerhalb von 6 h auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Es wird 14 h bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die saure Hydrolyse erfolgt bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Extraktion mit TBME. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, \varnothing 3.5 cm, Petrolether/TBME 3:1). I: 63 mg (0.2 mmol, 13 %) 9,10-Phenanthrenchinon (**159**) als gelboranger Feststoff. II: 340 mg (1.3 mmol, 54 %) *trans*-9,10-Dihydro-9,10-divinyl-9,10-phenanthrenediol (**160**)^[95] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, Lit.^[93b] $84 - 86\text{ }^{\circ}\text{C}$).

9,10-Dihydro-10,10-divinyl-phenanthren-9-on (161)

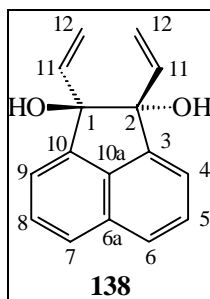


AAV 5: 7.5 ml (7.5 mmol) Vinylithium-Lösung (1.00 mol/l in Diethylether), 20 ml THF, 500 mg (2.4 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon (**159**) in 15 ml THF, 1.5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es werden nochmals 5.0 ml (5.0 mmol) 1.00 M Vinylithium-Lösung in Diethylether

zugegeben. Nach 30 min wird hydrolysiert. Extraktion mit TBME. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (20 cm, Ø 5.0 cm, Petrolether/TBME 5:1 bis 3:1). 400 mg (1.6 mmol, 68 %) 9,10-Dihydro-10,10-divinylphenanthren-9-on (**161**) als gelbliches Öl.

IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3072 cm⁻¹ (w, arom. CH), 3000 (w, arom. CH), 1684 (s, CO), 1624 (w, vinyl. C=C), 1600 (m, arom. C=C), 1480 (w), 1448 (m), 1408 (w), 1296 (w), 1272 (m), 1228 (m), 1188 (w), 1160 (w), 1132 (w), 1112 (w), 1068 (w), 1040 (w), 992 (m), 928 (m), 880 (m), 616 (w), 528 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 5.09 (dd, 2H, 12-H, ²J = 0.9 Hz, ³J_{12,trans-11} = 17.3 Hz), 5.44 (dd, 2H, 16-H, ³J_{12,cis-11} = 10.5 Hz), 6.10 (dd, 2H, 11-H), 7.35 - 7.45 (m, 4H, 1-H bis 4-H), 7.63 - 7.69 (m, 1H, 7-H), 7.97 - 8.05 (m, 3H, 5-H + 6-H + 8-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 63.0 (C_q, C-10), 118.6 (CH₂, C-12), 122.9 (CH, C-1 o. C-3), 124.0 (CH, C-1 o. C-3), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (C_q, C-8a o. C-10a), 130.2 (CH, C-8), 130.7 (C_q, C-8a o. C-10a), 134.4 (CH, C-6), 137.0 (C_q, C-4a o. C-4b), 137.3 (C_q, C-4a o. C-4b), 138.5 (CH, C-11), 198.8 (C_q, C-9).- MS (70 eV, 80 °C): *m/z* (%) = 247 (5) [M⁺ + 1], 246 (17) [M⁺], 231 (9), 219 (17), 218 (17), 218 (17), 215 (18), 205 (17), 204 (100), 203 (50), 202 (29), 191 (18), 189 (31), 176 (7), 165 (20), 163 (9), 152 (8), 139 (6), 109 (5), 101 (8), 95 (7).- HRMS (C₁₈H₁₄O): ber. 246.104465; gef. 246.103638.- C₁₈H₁₄O (246.31): ber. C 87.78, H 5.73; gef. C 87.58, H 5.75.

***trans*-1,2-Dihydro-1,2-divinyl-1,2-acenaphthylendiol (**138**)**

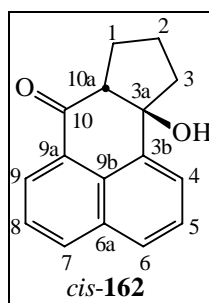


AAV 5: 8.5 ml (8.5 mmol) 1.00 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 500 mg (2.7 mmol) 1,2-Acenaphthochinon (**136**) in 15 ml THF, 1.5 h bei -78 °C. Extraktion mit TBME. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (20 cm, Ø 5.0 cm,

Petrolether/TBME 5:1 bis 1:1). 406 mg (1.7 mmol, 62 %) *trans*-1,2-Dihydro-1,2-divinyl-1,2-acenaphthylendiol (**138**) als farbloser Feststoff (Smp. 134 °C).

138: s. S. 139.

***cis*-1,2,3,3a,10a-Pentahydro-3a-hydroxycyclopenta[*a*]phenalen-10-on (**162**)**

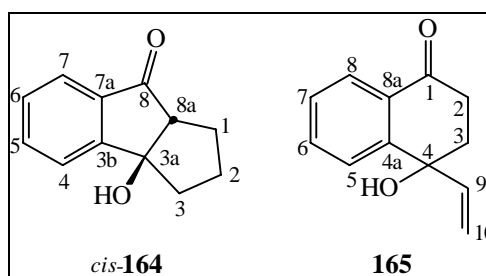


AAV 6b: 5.1 ml (5.0 mmol) 0.99 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 300 mg (2.4 mmol) 1,2-Acenaphthochinon (**136**) in 20 ml THF, 1 h bei 0 °C, 1 h unter Rückfluß. Es wird mit TBME extrahiert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/TBME 3:1 bis 1:1). 55 mg (0.2 mmol, 14 %) *cis*-1,2,3,3a,10a-Pentahydro-3a-hydroxycyclopenta[*a*]phenalen-10-on (**162**) als braunes Öl.

IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3688 cm⁻¹ (w, OH), 3588 (w, OH), 3056 (w, arom. CH), 3000 (w, arom. CH), 2964 (w, CH), 2876 (w, CH), 1732 (w), 1680 (s, CO), 1636 (w, C=C), 1620 (w, C=C), 1584 (w, arom. C=C), 1504 (w, arom. C=C), 1460 (w), 1432 (w), 1372 (w), 1336 (w), 1292 (w), 1236 (m), 1176 (w), 1108 (m, C-O), 1060 (w), 1044 (w), 1020 (m), 996 (w), 936 (w), 808 (m).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.72 - 1.85 (m, 2H, 2-H), 1.93 - 2.10 (m, 2H, 1-H), 2.26 - 2.37 (m, 1H, 3-H), 2.61 - 2.70 (m, 1H, 3-H), 3.14 (ddd, 1H, 10a-H, ³J_{10a,trans-3} = 8.3 Hz, ³J_{10a,cis-3} = 2.9 Hz, ⁵J_{10a,9} = 2.3 Hz), 5.30 (s, 1H, OH), 7.63 (m, 2H, 8-H + 5-H), 7.89 (dd, 1H, 6-H, ³J_{6,5} = 8.3 Hz, ⁴J_{6,4} = 1.1 Hz), 7.99 (dd, 1H, 4-H, ³J_{4,5} = 7.2 Hz), 8.13 (dd, 1H, 7-H, ³J_{7,8} = 8.3 Hz, ⁴J_{7,9} = 1.3 Hz), 8.26 (dd, 1H, 9-H, ³J_{9,8} = 7.2 Hz).- ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, APT): δ = 21.2 (+, C-2), 25.0 (+, C-1), 41.8 (+, C-3), 59.4 (-, C-10a), 82.5 (+, C-3a), 124.7 (-), 125.7 (-), 126.3 (-), 126.5 (-), 127.5 (-), 128.1 (+, C-3b o C-9a), 128.7 (+, C-3b o

C-9a), 133.0 (+, C-9b), 134.2 (–, C-8), 137.9 (+, C-6a), 198.4 (C_q, C-10).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 239 (20) [M⁺ + 1], 238 (82) [M⁺], 223 (82) [M⁺ – CH₃], 221 (55), 220 (36), 219 (45), 211 (21), 210 (100) [M⁺ – CO], 209 (71), 196 (52), 189 (17), 181 (28), 168 (16), 165 (22), 155 (46), 152 (23), 139 (15), 137 (14), 127 (30), 105 (7), 95 (7), 91 (20), 77 (9), 71 (8).- HRMS (C₁₆H₁₄O₂): ber. 238.099380; gef. 238.099243.

Umsetzungen von Benzocyclobutendion (**163**)



A: AAV 6a: 18.0 ml (30.4 mmol, 8 Äq.) 1.69 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 500 mg (3.8 mmol) Benzocyclobutendion (**163**) in 40 ml Diethylether, 7 h bei –78 °C, in 13 h auf 25 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (32 cm, Ø 3.0 cm, Cyclohexan/Diethylether 10:1). I: 83 mg (0.4 mmol, 12 %) 1,2,3,4-Tetrahydro-4-hydroxy-4-vinylnaphthalin-1-on (**165**) als gelbes Öl. II: 110 mg (0.6 mmol, 15 %) *cis*-1,2,3,3a,8,8a-Hexahydro-3a-hydroxycyclopenta[*a*]inden-8-on (**164**) als gelbbraunes Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[101a]

B: AAV 5: 20.0 ml (22.2 mmol) Vinylolithium-Lösung (1.11 mol/l in Diethylether) verdünnt mit 30 ml Diethylether, 1.00 g (7.6 mmol) Benzocyclobutendion (**163**) in 10 ml Diethylether, 2 h bei –78 °C. 30 ml NH₄Cl-Lsg. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (17 cm, Ø 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 1:1). 259 mg (1.4 mmol, 18 %) *cis*-1,2,3,3a,8,8a-Hexahydro-3a-hydroxycyclopenta[*a*]inden (**164**) als gelbbraunes Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[101a]

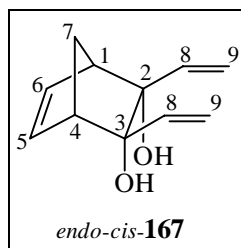
164: IR^[101a] (Kap. Film): $\tilde{\nu}$ = 3408 cm^{–1} (m, br, OH), 3073 (w, arom. CH), 2957 (m, CH), 2870 (m, CH), 1703 (s, br, CO), 1605 (m, arom. C=C), 1464 (m, CH), 1451 (w,

arom. C=C), 1379 (w), 1289 (m, OH), 1250 (w), 1220 (m), 1168 (w), 1108 (w), 1045 (m), 996 (w), 951 (w), 934 (w), 875 (w), 851 (w), 804 (w), 769 (m), 747 (w), 703 (w), 689 (w).- ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.62 - 2.12 (m, 6H, 1-H, 2-H, 3-H), 2.75 (dd, 1H, 8a-H, ³J_{8a,cis-1} = 3.0 Hz, ³J_{8a,trans-1} = 10.0 Hz), 3.62 (br, s, 1H, OH), 7.32 - 7.66 (m, 4H, arom.-H).- ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, APT): δ = 25.6 (+, C-2), 29.7 (+, C-1), 41.0 (+, C-3), 60.7 (-, C-8a), 86.2 (+, C-3a), 122.7 (-, C-4 o. C-6), 124.4 (-, C-4 o. C-6), 129.1 (-, C-7), 135.9 (-, C-5), 136.3 (+, C-7a), 157.6 (+, C-3b), 207.6 (+, C-8).- MS (70 eV, 70°C): *m/z* (%) = 189 (4) [M⁺ + 1], 188 (24) [M⁺], 187 (2) [M⁺ - H], 171 (4), 170 (10) [M⁺ - H₂O], 169 (8), 161 (11), 160 (77) [M⁺ - CO], 159 (100) [M⁺ - H - CO], 153 (4), 152 (4), 147 (14), 146 (40) [M⁺ - C₃H₆], 145 (19) [M⁺ - C₃H₇], 142 (38), 141 (27), 132 (23), 131 (58), 115 (33), 105 (58), 103 (33), 91 (17), 89 (13), 86 (31), 84 (46), 82 (15), 78 (14), 76 (29), 65 (16).

165: IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3428 cm⁻¹ (m, OH), 3364 (w, br, OH), 3072 (w, arom. CH), 3000 (m, arom. CH), 2952 (m, CH), 2928 (m, CH), 2868 (w, CH), 1684 (s, CO), 1636 (w, C=C), 1600 (m, arom. C=C), 1452 (w, arom. C=C), 1408 (w), 1336 (w), 1288 (s, OH), 1236 (w), 1160 (w, OH), 1124 (m), 1048 (w), 1016 (w), 996 (w), 932 (m).- ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.22 - 2.33 (m, 2H, 3-H), 2.62 (ddd, 1H, 2-H, ²J = -17.5 Hz, ³J_{2,cis-3} = 6.0 Hz, ³J_{2,trans-3} = 9.0 Hz), 2.84 (ddd, 1H, 2-H, ³J_{2,cis-3} = 6.0 Hz, ³J_{2,trans-3} = 9.0 Hz), 5.09 (dd, 1H, 10-H, ²J = 1.0 Hz, ³J_{10,trans-9} = 17.5 Hz), 5.29 (dd, 1H, 10-H, ³J_{10,cis-9} = 11.0 Hz), 6.12 (dd, 1H, 9-H), 7.37 - 7.65 (m, 3H, 5-H + 6-H + 7-H), 8.01 (ddd, 1H, 8-H, ³J_{8,7} = 8 Hz, ⁴J_{8,6} = 1.0 Hz, ⁵J_{8,5} = 0.5 Hz).- ¹³C-NMR (75.4 MHz, CDCl₃, APT): δ = 35.1 (+, C-2 o. C-3), 36.6 (+, C-2 o. C-3), 73.2 (+, C-4), 116.1 (+, C-10), 126.7 (-, C-5 o. C-7 o. C-8), 127.1 (-, C-5 o. C-7 o. C-8), 128.4 (-, C-6 o. C-7 o. C-8), 131.5 (+, C-8a), 134.1 (-, C-6), 146.0 (+, C-4a), 196.9 (+, C-1).- MS (70 eV, 60°C): *m/z* (%) = 189 (6) [M⁺ + 1], 188 (25) [M⁺], 187 (7) [M⁺ - H], 173 (12), 171 (4), 170 (13) [M⁺ - H₂O], 162 (5), 161 (39) [M⁺ - C₂H₅], 160 (100) [M⁺ - CO], 147 (7), 145 (14), 141 (17), 133 (14), 132 (45), 131 (61) [M⁺ - CO - C₂H₅], 129 (16), 128 (54), 117 (15), 114 (38) [M⁺ - CO - C₂H₅ - OH], 105 (36) [Ph(CO)⁺], 91 (12), 84 (8), 77 (46) [C₆H₅⁺], 76 (10), 66 (6).

12.5 Umsetzungen cyclischer aliphatischer 1,2-Diketone

cis-endo-1,2-Divinylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diol (167)

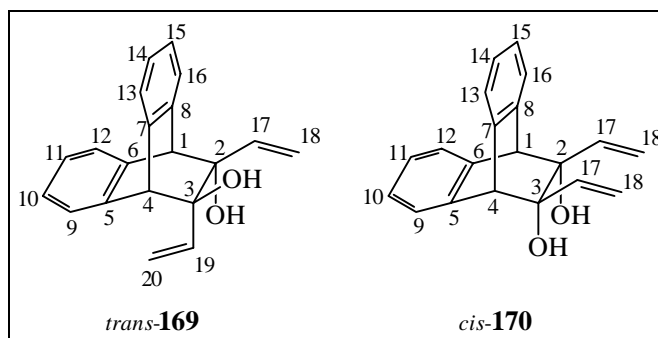


AAV 5: 8.5 ml (7.6 mmol) 0.89 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 300 mg (2.5 mmol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dion (**166**) in 10 ml THF, 30 min. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (15 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 3:1). 290 mg (1.6 mmol, 66 %) *cis-endo-1,2-Divinylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diol (167)* als farbloses Öl.

IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu}$ = 3372 cm^{-1} (s, br, OH), 3068 (w, olefin. CH), 3020 (w, olefin. CH), 2972 (s, CH), 2880 (w, CH), 1636 (w, C=C), 1456 (w), 1416 (m), 1356 (m), 1328 (s), 1260 (m), 1196 (m), 1160 (m), 1088 (s, C-O), 996 (s), 916 (s), 768 (s), 744 (s), 700 (m).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.61 (td, 1H, 7-H, $^2J = -9.9$ Hz, $^3J_{7,1(4)} = 1.9$ Hz), 1.69 (d, 1H, 7-H), 2.53 (s, 2H, OH), 2.94 [m, 2H, 1(4)-H], 5.13 (dd, 2H, 9-H, $^2J = 1.3$ Hz, $^3J_{9,cis-8} = 10.8$ Hz), 5.33 (dd, 2H, 9-H, $^3J_{9,trans-8} = 17.1$ Hz), 5.97 (dd, 2H, 8-H), 6.36 [t, 2H, 5(6)-H $^3J_{5(6),1(4)} = 1.9$ Hz].- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 42.6 (CH_2 , C-7), 52.5 [CH, C-1(4)], 81.6 [C_q , C-2(3)], 112.6 (CH_2 , C-9), 136.4 [CH, C-5(6)], 141.4 (CH, C-8).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 178 (3) [M^+], 123 (6), 122 (9), 121 (7), 112 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6$], 111 (21), 105 (26), 95 (19), 94 (53) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6 - \text{H}_4\text{O}$], 93 (12), 91 (12), 84 (13), 83 (12), 79 (20), 77 (23), 66 (82) [C_5H_6^+], 65 (20).- $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (178.23): ber. C 74.13, H 7.92; gef. C 73.59, H 7.53.

Eingestrahlt	Beobachtet	% NOE
7-H	8-H	5.3
8 H	7-H	2.6

Umsetzung von Dibenzobicyclo[2.2.2]octan-2,3-dion (**168**)

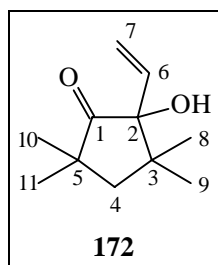


AAV 5: 4.0 ml (4.0 mmol) 0.99 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 300 mg (1.3 mmol) Dibenzobicyclo[2.2.2]octan-2,3-dion (**168**) in 15 ml THF. Nach 45 min werden nochmals 1.3 ml (1.3 mmol) 0.99 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether zugegeben. 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Extraktion mit TBME. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, \varnothing 3.5 cm, Petrolether/TBME 3:1). I: 122 mg (0.4 mmol, 33 %) *trans*-Dibenzo-1,2-divinylbicyclo[2.2.2]octan-2,3-diol (**169**) als farbloser Feststoff (Smp. $168\text{ }^{\circ}\text{C}$). II: 139 mg (0.5 mmol, 37 %) *cis*-Dibenzo-1,2-divinylbicyclo[2.2.2]octan-2,3-diol (**170**) als farbloser Feststoff (Smp. $128\text{ }^{\circ}\text{C}$).

169: IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3548\text{ cm}^{-1}$ (m, br, OH), 3072 (m, arom. CH), 3000 (m, arom. CH), 2952 (m, CH), 1636 (w, vinyl. C=C), 1464 (m), 1412 (m), 1336 (m), 1236 (m), 1180 (m), 1140 (s, C-O), 1116 (m), 1092 (w), 1052 (m), 996 (s), 928 (s), 568 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.49$ (s, 2H, OH), 4.20 [s, 2H, 1(4)-H], 5.01 (m, 2H, 18(20)-H), 5.33 - 5.43 [m, 4H, 17(19)-H + 18(20)-H], 7.18 [m, 2H, 10(15)-H], 7.21 [m, 2H, 11(14)-H], 7.30 [m, 2H, 9(16)-H], 7.37 [m, 2H, 12(13)-H].- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 57.6$ [CH, C-1(4)], 78.3 [C_q , C-2(3)], 112.7 [CH_2 , C-18(20)], 125.6 (CH), 126.3 (CH), 126.68 (CH), 126.70 (CH), 139.6 (C_q), 139.9 (C_q), 141.1 [CH, C-17(19)].- MS (70 eV, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 290 (2) [M^+], 235 (3), 217 (3), 215 (3), 179 (24), 178 (100) [Anthracen $^+$], 153 (3), 152 (9), 138 (4), 137 (30), 122 (7), 121 (3), 112 (3), 108 (3), 107 (22), 105 (6), 92 (3), 91 (5), 89 (4), 85 (3), 84 (9), 83 (3), 79 (17), 78 (7), 77 (15), 69 (5), 66 (4).- HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$): ber. 290.130680; gef. 290.131012.- $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290.36): ber. C 82.73, H 6.25; gef. C 82.64, H 6.10.

170: IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3572 cm⁻¹ (m, OH), 3072 (w, arom. CH), 3008 (s, arom. CH), 2952 (w, CH), 2928 (w, CH), 1468 (m), 1412 (m), 1312 (w), 1296 (w), 1232 (w), 1172 (m, C-O), 1132 (m, C-O), 996 (s), 972 (m), 932 (m), 628 (m), 604 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.52 (s, 2H, OH), 4.18 [s, 2H, 1(4)-H], 5.18 (dd, 2H, 18-H, ²J = 1.7 Hz, ³J_{18,cis-17} = 10.8 Hz), 5.42 (dd, 2H, 18-H, ³J_{18,trans-17} = 17.3 Hz), 5.65 (dd, 2H, 17-H), 7.17 - 7.23 [m, 4H, 10(11)-H + 14(15)-H], 7.32 - 7.38 [m, 4H, 9(12)-H + 13(16)-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 57.5 [CH, C-1(4)], 80.8 [C_q, C-2(3)], 114.4 (CH₂, C-18), 125.8 (CH), 126.0 (CH), 126.67 (CH), 126.71 (CH), 139.3 (C_q), 139.8 (CH), 140.3 (C_q).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 290 (1) [M⁺], 235 (4), 217 (3), 215 (3), 202 (3), 179 (24), 178 (100) [Anthracen⁺], 175 (6), 152 (4), 151 (3), 137 (3), 112 (3), 99 (3), 91 (3), 84 (8), 83 (3), 73 (4), 71 (3), 69 (4).- HRMS (C₂₀H₁₈O₂): ber. 290.130680; gef. 290130554.- C₂₀H₁₈O₂ (290.36): ber. C 82.73, H 6.25; gef. C 82.50, H 6.19.

2-Hydroxy-3,3,5,5-tetramethyl-2-vinylcyclopentanon (**172**)

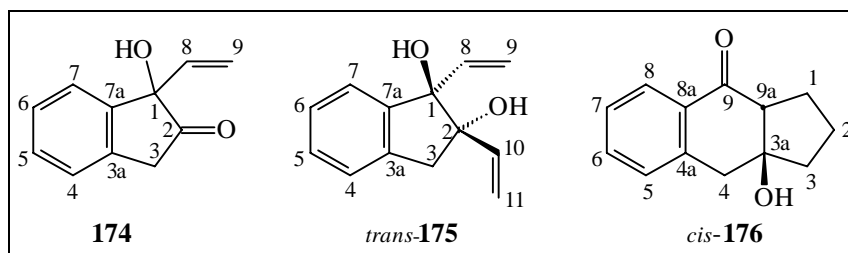


AAV 5: 6.0 ml (5.9 mmol) 0.99 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 300 mg (1.9 mmol) 3,3,5,5-Tetramethylcyclopentan-1,2-dion (**171**) in 15 ml THF, 1.5 h bei -78 °C. Extraktion mit TBME. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/TBME 3:1). 276 mg (1.5 mmol, 78 %) 2-Hydroxy-3,3,5,5-tetramethyl-2-vinylcyclopentanon (**172**) als farbloser Feststoff (Smp. 68 °C).

IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu}$ = 3528 cm⁻¹ (w, br, OH), 3096 (w, vinyl. CH), 2972 (s, CH), 2940 (m, CH), 2904 (w, CH), 2872 (m, CH), 1740 (s, CO), 1628 (w, vinyl. C=C), 1460 (m), 1388 (w), 1368 (w), 1336 (w), 1308 (w), 1280 (w), 1236 (w), 1184 (w), 1132 (w), 1100

(m), 1044 (m), 1012 (m), 992 (m), 968 (w), 932 (m), 820 (w).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.94 (s, 3H, 10-H o. 11-H), 1.03 (s, 3H, 10-H o. 11-H), 1.17 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.22 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.81 (d, 1H, 4-H, 2J = 13.6 o. 16.2 Hz), 1.84 (d, 1H, 4-H), 2.74 (s, 1H, OH), 5.25 (dd, 1H, 7-H, 2J = 1.5 Hz, $^3J_{7,cis-6}$ = 10.8), 5.50 (dd, 1H, 7-H, $^3J_{7,trans-6}$ = 16.9 Hz), 5.98 (dd, 1H, 6-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 24.0 (CH_3 , C-10 + C-11), 27.8 (CH_3 , C-8 o. C-9), 28.1 (CH_2 , C-8 o. C-9), 40.6 (C_q , C-3 o. C-5), 41.2 (C_q , C-3 o. C-5), 48.7 (CH_2 , C-4), 86.3 (C_q , C-2), 116.0 (CH_2 , C-7), 134.4 (CH , C-6), 222.2 (C_q , C-1).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 183 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 182 (16) [M^+], 139 (2), 127 (3), 126 (3), 125 (2), 111 (3), 99 (8), 98 (100), 97 (10), 84 (3), 83 (31), 79 (4), 70 (5), 69 (5).- HRMS ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$): ber. 182.130680; gef. 182.130692.- $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (182.26): ber. C 72.49, H 9.95; gef. C 71.69, H 9.70.

Umsetzungen von 1,2-Indandion (173)



A: AAV 5: 13.5 ml (8.4 mmol) 0.62 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 400 mg (1.3 mmol) 1,2-Indandion (**173**) in 15 ml THF, 1 h bei -78 °C. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (10 cm, \varnothing 5.0 cm, Petrolether/Diethylether 3:1). I: 53 mg (0.3 mmol, 11 %) 1-Hydroxy-1-vinyl-2-indanon (**174**) als gelbes Öl. II: 251 mg (1.2 mmol, 45 %) *trans*-1,2-Divinyl-1,2-indandiol (**175**)^[96b] als farbloser Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich (Smp. 77 °C, Lit.^[96b] 74 - 75 °C).

B: AAV 6b: 9.5 ml (2.7 mmol) 0.89 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 400 mg (2.7 mmol) 1,2-Indandion (**173**) in 15 ml THF. Nach 2 h werden nochmals 3.0 ml (2.7 mmol) 0.89 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether zugegeben. Nach weiteren 45 min bei 0 °C wird erst 1 h bei 25 °C gerührt und dann 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (18 cm, \varnothing 3.5 cm, Petrolether/Diethylether

3:1 bis 2:3). I: 95 mg (0.5 mmol, 20 %) 1-Hydroxy-1-vinyl-2-indanon (**176**) als gelbes Öl. II: 154 mg (0.8 mmol, 28 %) *cis*-1,2,3,3a,4,9,9a-Heptahydro-3a-hydroxycyclopenta[*b*]naphthalin-9-on (**178**) als gelbes Öl.

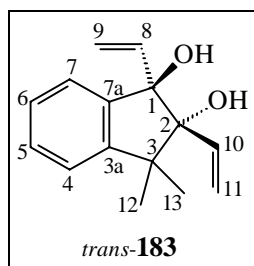
174: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu}$ = 3416 cm^{-1} (s, br, OH), 3068 (w, arom. CH), 3028 (w, arom. CH), 2928 (w, CH), 1756 (s, CO), 1636 (w, C=C), 1596 (w, arom. C=C), 1476 (w), 1396 (m), 1296 (w), 1240 (w), 1220 (w), 1144 (w), 1100 (w), 1056 (m), 988 (m), 928 (m), 764 (s), 728 (m), 700 (m).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 3.17 (s, br, 1H, OH), 3.52 (d, 1H, 3-H, $^2J = -21.7$ Hz), 3.70 (d, 1H, 3-H), 5.10 (d, 1H, 9-H, $^3J_{9,trans-8} = 17.1$ Hz), 5.26 (d, 1H, 9-H, $^3J_{9,cis-8} = 10.3$ Hz), 5.96 (dd, 1H, 8-H), 7.32 - 7.46 (m, 4H, 4-H bis 7-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 40.1 (CH_2 , C-3), 81.8 (C_q , C-1), 117.1 (CH_2 , C-9), 124.9 (CH), 125.4 (CH), 128.3 (CH), 129.4 (CH), 135.5 (C_q , C-3a), 137.5 (CH, C-8), 141.3 (C_q , C-7a), 214.2 (C_q , C-2).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 175 (4) [$\text{M}^+ + 1$], 174 (20) [M^+], 159 (30), 147 (17), 146 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 145 (55), 131 (67) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{CH}_3$], 127 (21), 119 (22), 117 (21), 115 (20), 107 (19), 104 (25), 91 (43), 90 (16), 79 (15), 77 (29), 73 (20), 65 (15).- HRMS ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$): ber. 174.068080; gef. 174.068069.

175: IR^[96b] (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ = 3592 cm^{-1} (s, OH), 3432 (m, br, OH), 3076 (w, vinyl. CH), 3072 (w, arom. CH), 3000 (w, arom. CH), 2952 (w, CH), 2920 (w, CH), 1636 (w, vinyl. C=C), 1608 (w, C=C), 1476 (m), 1460 (m), 1412 (m), 1324 (m), 1296 (m), 1236 (m), 1136 (s, C-O), 1068 (m), 1000 (s), 932 (s), 904 (w), 880 (m).- $^1\text{H-NMR}$ ^[96b] (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.93 (s, 2H, OH), 2.91 (d, 1H, 3-H, $^2J = -5.8$ Hz), 3.37 (d, 1H, 3-H), 5.33 (dd, 1H, 9-H, $^2J = 1.3$ Hz, $J_{9,8} = 10.9$ Hz), 5.40 - 5.47 (m, 2H, 9-H + 11-H), 5.47 (dd, 1H, 11-H, $^2J = 1.5$ Hz, $J_{11,10} = 17.5$ Hz), 6.18 (dd, 2H, 8-H + 10-H), 7.23 - 7.31 (m, 4H, 4-H bis 7-H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 43.5 (CH_2 , C-3), 85.9 (C_q , C-1 o. C-2), 86.5 (C_q , C-1 o. C-2), 116.3 (CH_2 , C-9 o. C-11), 117.7 (CH_2 , C-9 o. C-11), 124.4 (CH), 125.5 (CH), 127.2 (CH), 129.0 (CH, C-4), 136.9 (CH, C-8 o. C-10), 138.5 (CH, C-8 o. C-10), 141.2 (C_q , C-3a), 144.5 (C_q , C-7a).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 202 (5) [M^+], 185 (9), 184 (22) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 183 (11), 174 (12), 173 (73) [$\text{M}^+ - \text{COH}$], 160 (15), 157 (12), 155 (11), 147 (15), 146 (54), 145 (100) [$\text{M}^+ - \text{COH} - \text{C}_2\text{H}_4$], 141 (12), 133 (24), 131 (21), 129 (45) [$\text{M}^+ - \text{COH} - \text{C}_2\text{H}_3 - \text{OH}$], 128 (31), 127 (21),

119 (20), 117 (14), 115 (26), 91 (26), 77 (13).- HRMS (C₁₃H₁₄O₂): ber. 202.099380; gef. 202.098816.- C₁₃H₁₄O₂ (202.25): ber. C 77.20, H 6.98; gef. C 76.82, H 6.97.

176: IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3596 cm⁻¹ (m, OH), 3004 (m, arom. CH), 2960 (m, CH), 2928 (m, CH), 2880 (w, CH), 1676 (s, CO), 1600 (m, arom. C=C), 1456 (m), 1408 (w), 1364 (w), 1284 (m), 1232 (m), 1156 (w), 1104 (m), 1052 (m), 1028 (w), 1008 (w), 988 (w), 932 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 - 2.34 (m, 7H, 1-H + 2-H + 3-H + OH), 2.80 (dd, 1H, 9a-H, ³J_{2,trans-3} = 8.8 Hz, ³J_{2,cis-3} = 6.8 Hz), 3.15 (d, 1H, 4-H, ²J = -16.4 Hz), 3.24 (d, 1H, 4-H), 7.26 (m, 1H, 5-H), 7.33 (m, 1H, 7-H, ⁴J_{7,5} = 0.6 Hz), 7.51 (m, 1H, 6-H, ⁴J_{6,8} = 1.5 Hz), 7.98 (dd, 1H, 8-H, ³J_{8,7} = 7.8 Hz).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 21.7 (CH₂, C-2), 27.6 (CH₂, C-1), 38.3 (CH₂, C-3 o. C-4), 38.3 (CH₂, C-3 o. C-4), 58.1 (CH, C-9a), 81.3 (C_q, C-3a), 127.1 (CH, C-7 o. C-8), 127.5 (CH, C-7 o. C-8), 129.3 (CH, C-5), 130.9 (C_q, C-7a), 134.0 (CH, C-6), 140.4 (C_q, C-4a), 200.0 (C_q, C-9).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 203 (4) [M⁺ + 1], 202 (27) [M⁺], 187 (12), 185 (7), 184 (16) [M - H₂O], 183 (7), 173 (7), 160 (7), 145 (7), 131 (7), 129 (7), 128 (9), 119 (53), 118 (100) [Ph(CO)CH₂⁺], 115 (13), 91 (15), 90 (34) PhCH₂⁺, 89 (14), 84 (14), 77 (8), 67 (9).- HRMS (C₁₃H₁₄O₂): ber. 202.099380; gef. 202.099182.

***trans*-3,3-Dimethyl-1,2-divinyl-1,2-indandiol (183)**



AAV 5: 5.3 ml (5.2 mmol) 0.99 M Vinylolithium-Lösung in Diethylether, 20 ml THF, 300 mg (1.7 mmol) 3,3-Dimethyl-1,2-indandion (**182**) in 15 ml THF, 30 min bei -78 °C. Extraktion mit TBME. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 3.5

cm, Petrolether/TBME 3:1). 292 mg (1.3 mmol, 74 %) *trans*-3,3-Dimethyl-1,2-divinyl-1,2-indandiol (**183**) als farbloser Feststoff (Smp. 70 °C).

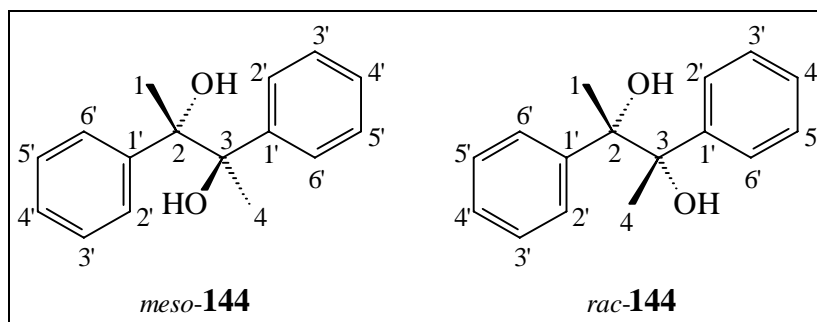
IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3600 cm⁻¹ (m, OH), 3088 (w, vinyl. CH), 3072 (w, arom. CH), 2992 (w, CH), 2964 (m, CH), 2928 (w, CH), 2868 (w), 1632 (w, vinyl. C=C), 1604 (w, C=C), 1476 (m), 1456 (w), 1408 (w), 1384 (w), 1360 (w), 1320 (m), 1256 (w), 1228 (w), 1176 (w), 1128 (m, C-O), 1044 (w), 984 (s), 932 (m), 904 (m), 852 (w), 556 (w), 540 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.36 (s, 3H, CH₃), 1.58 (s, 1H, OH), 1.86 (s, 1H, OH), 5.39 (dd, 1H, 9-H, ²J = 1.8 Hz, J_{9,cis-8} = 10.9 Hz), 5.43 - 5.50 (m, 3H, 9-H + 11-H), 6.20 (dd, 1H, 8-H, J_{8,trans-9} = 17.4 Hz), 6.40 (dd, 1H, 10-H, J_{10,cis-11} = 10.9 Hz, J_{10,trans-11} = 17.4 Hz), 7.22 - 7.28 (m, 2H, 5-H + 6-H), 7.33 - 7.38 (m, 4-H + 7-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 21.5 (CH₃), 29.4 (CH₃), 50.3 (C_q, C-3), 86.6 (C_q, C-1 o. C-2), 87.5 (C_q, C-1 o. C-2), 116.1 (CH₂, C-9 o. C-11), 118.3 (CH₂, C-9 o. C-11), 123.4 (CH, C-4 o. C-6), 124.4 (CH, C-4 o. C-6), 127.2 (CH, C-5 o. C-7), 129.5 (CH, C-5 o. C-7), 136.6 (CH, C-8 o. C-10), 138.4 (CH, C-8 o. C-10), 142.9 (C_q, C-7a), 151.9 (C_q, C-3a).- MS (70 eV, 50 °C): *m/z* (%) = 231 (3) [M⁺ + 1], 230 (9) [M⁺], 215 (14) [M⁺ - CH₃], 212 (9) [M⁺ - H₂O], 198 (10), 197 (53) [M⁺ - CH₃ - H₂O], 188 (17), 187 (100) [M⁺ - CH₃ - C₂H₄], 179 (14), 175 (17), 169 (34), 160 (44), 159 (57) [M⁺ - CH₃ - C₂H₄ - C₂H₄], 157 (49), 155 (23), 147 (29), 145 (68), 143 (52), 142 (61), 141 (46), 133 (30), 131 (35), 129 (49), 128 (42), 115 (63), 103 (19), 99 (19), 91 (36), 77 (33).- HRMS (C₁₅H₁₈O₂): ber. 230.130680; gef. 230.130569.- C₁₅H₁₈O₂ (230.31): ber. C 78.23, H 7.88, gef. C 77.58, H 7.69.

Kristallstrukturanalyse von **183**:

C₁₅H₁₈O₂, Kristallgröße 0.67 x 0.06 x 0.20 mm, *a* = 6.287(2), *b* = 8.923(2), *c* = 12.344(3) Å, α = 107.42(15), β = 101.02(19), γ = 94.34(2)°, *V* = 642.0(7) Å³, *d*_{ber.} = 1.191 gcm⁻³, μ = 0.8 cm⁻¹, F(000) = 248 e, *Z* = 2, Kristallsystem triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ (Nr. 2), Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer, Mo_{K α} , λ = 0.71073 Å, *T* = 300 K, $2\theta_{\min}$ = 4.8 °, $2\theta_{\max}$ = 48.0 °, $\Delta\Phi$ = 1.3 °, 3827 + 4223 gemessene Reflexe (zwei Messungen, ± 7 , ± 10 , ± 14), 1991 unabhängige und 1243 beobachtete Reflexe [*I* > 2 σ (*I*)], Vollständigkeit der Daten: > 99 %, *R*(*I*) = 0.108, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: $F_c'' = k \cdot F_c \cdot [1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^{3/\sin(2\theta)}]^{-0.25}$, *x* = 0.01599,

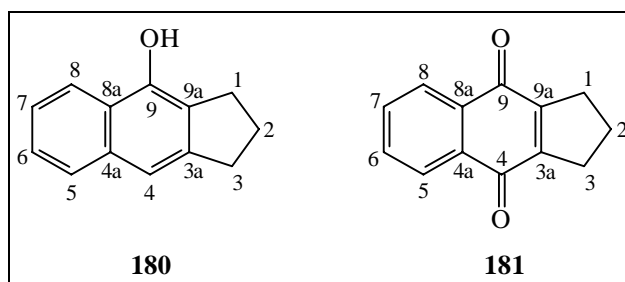
Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, $N_{\text{ref}} = 1991$, $N_{\text{par}} = 155$, $R = 0.0465$, $R_w = 0.1233$
 $[w = 1/\sigma^2 \cdot (F_0^2) + (0.05 \cdot P)^2]$; $P = 1/3\{\max(F_0^2) + 2 \cdot F_c^2\}$, $S = 1.03$, min./max.
 Restelektronendichte: $-0.36/0.30 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

13. Umsetzung von Benzil (99k) mit Methyllithium



Drei Äquivalente einer 1.6 M Methyllithium-Lösung in Diethylether werden mit 20 ml THF verdünnt und auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wird das in 20 ml THF gelöste Benzil (**99m**) zugegeben. Nach 30 min wird mit 25 ml wäßriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Nach einer Stunde rühren bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ wird auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, ausgefallenes Ammoniumchlorid mit wenig Wasser wieder in Lösung gebracht und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (16 cm, \varnothing 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 3:1). 195 mg (0.8 mmol, 56 %) *meso*-2,3-Diphenyl-2,3-butandiol (**144**) und 31 mg (0.1 mmol, 9 %) *rac*-2,3-Diphenyl-2,3-butandiol (**144**) als farbloses Feststoffgemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[112]

14. Umsetzung von *cis*-1,2,3,3a,4,9,9a-Heptahydro-3a-hydroxycyclopenta[*b*]-naphthalin-9-on (176) mit Trifluoressigsäure

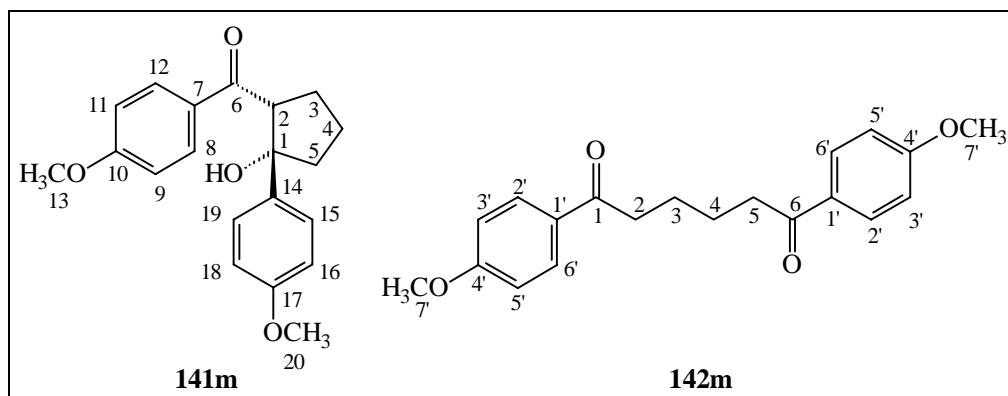


64 mg (0.3 mmol) *cis*-1,2,3,3a,4,9,9a-Heptahydro-3a-hydroxycyclopenta[*b*]naphthalin-9-on (**176**) werden in 5 ml DCM gelöst und mit 0.14 ml (157 mg, 1.4 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Es wird 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel bleibt ein dunkelbraunes Öl zurück, das säulenchromatographisch gereinigt wird (10 cm, Ø 1.0 cm, Petrolether/TBME 1:1). I: 8 mg (0.04 mmol, 14 %) 1,2,3-Trihydrocyclopenta[*b*]-4,9-naphthochinon (**181**) als gelber Feststoff (Smp. 162 °C). II: 42 mg (0.20 mmol, 71 %) 1,2,3-Trihydrocyclopenta[*b*]-4-naphthol (**180**) als braunes Öl, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[123]

180: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹ (w, arom. CH), 2960 (w, CH), 2928 (w, CH), 1664 (s, C-O), 1620 (m, C=C), 1596 (m, arom. C=C), 1432 (w), 1388 (w), 1336 (s), 1316 (m), 1284 (m), 1260 (w), 1164 (w), 1080 (w), 1012 (w), 928 (w), 892 (w).- ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.10 (quin, 2H, 2-H, ³J_{2,1+3} = 7.7 Hz), 2.95 [t, 4H, 1(3)-H], 7.70 + 8.08 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 5(8)-H + 6(7)-H, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 3.3 Hz].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 21.5 (CH₂, C-2), 31.2 [CH₂, C-1(3)], 126.2 [CH, C-5(8)], 133.2 [C_q, C-4a(8a)], 133.4 [CH, C-6(7)], 151.3 [C_q, C-3a(9a)], 189.9 [C_q, C-4(9)].- MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 200 (4) [M⁺ + 2], 199 (15) [M⁺ + 1], 198 (100) [M⁺], 190 (19), 181 (14), 169 (13), 159 (12), 142 (11), 141 (17), 139 (5), 133 (5), 116 (12), 105 (27) [Ph(CO)⁺], 104 (18), 91 (6), 86 (6), 94 (10), 83 (5), 77 (11), 76 (16), 75 (6), 71 (6), 69 (6), 65 (5).

15. Untersuchungen zum Produktverhältnis Cyclopentanol/1,6-Hexandion

15.1 Untersuchungen zum Produktverhältnis Cyclopentanol **141m** / 1,6-Hexandion **142m**

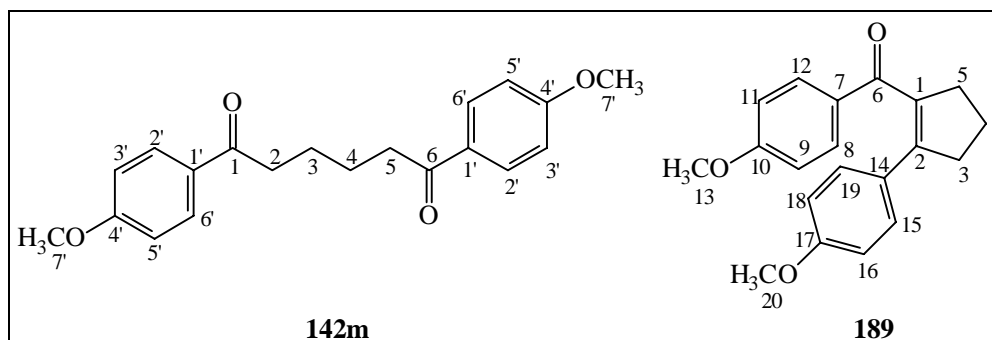


56 mg (0.2 mmol) *cis*-2-(*para*-Methoxybenzoyl)-1-(*para*-methoxyphenyl)cyclopentanol (**141m**) werden in 15 ml THF gelöst und mit 10 ml wäßriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Es wird 5 h bei 25 °C gerührt. Der entstehende Niederschlag wird mit wenig Wasser aufgelöst. Anschließend wird dreimal mit je 30 ml TBME extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abkondensiert. Vom zurückbleibenden gelben Öl wird zur Bestimmung des Produktverhältnisses ein ¹H-NMR-Spektrum angefertigt. 41 % des Edukts **141m** reagieren zum 1,6-Di-(*para*-methoxyphenyl)-1,6-hexandion (**142m**).

141m: s. S. 144.

15.2 Umsetzungen des 1,6-Di-(*para*-methoxyphenyl)-1,6-hexandions (142m**) zum 1-(*para*-Methoxybenzoyl)-2-(*para*-methoxyphenyl)cyclopenten (**189**)**

Umsetzung von **142m mit Trifluoressigsäure**

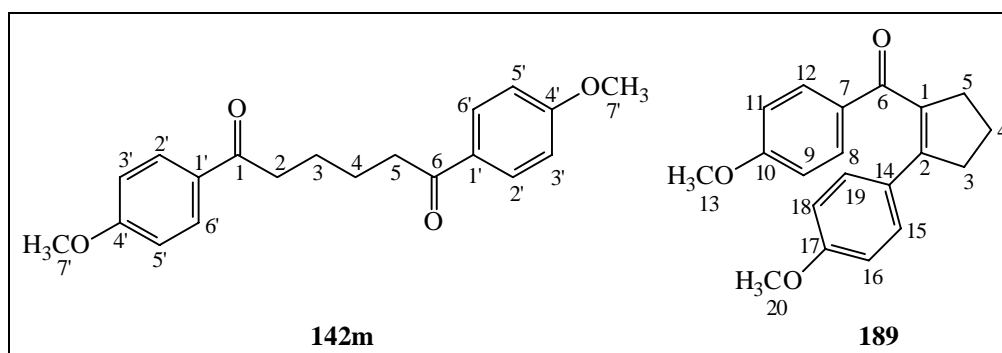


130 mg (0.4 mmol) 1,6-Di-(*para*-methoxyphenyl)-1,6-hexandion (**142m**) werden in 5 ml DCM gelöst und mit 0.01 ml (11 mg, 0.1 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Nach 21 h bei 25 °C werden nochmals 0.09 ml (101 mg, 0.9 mmol) Trifluoressigsäure zugegeben. Die vorher farblose Lösung wird dadurch gelb. Nach 76 h werden 20 ml Wasser zugegeben und bis zur Farblosigkeit mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abkondensiert. Vom zurückbleibenden gelben Öl (94 mg) wird zur Bestimmung des Produktverhältnisses ein ¹H-NMR-Spektrum angefertigt: 47 mg (152 μmol, 38 %) 1-(*para*-Methoxybenzoyl)-2-(*para*-methoxyphenyl)cyclopenten (**189**),^[126] 25 mg (77 μmol, 19 %) 1,6-Di-(*para*-methoxyphenyl)-1,6-hexandion (**142m**) und 22 mg einer nicht identifizierten Verbindung.

189: IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹ (w, arom. CH), 2960 (m, CH), 2936 (m, CH), 2840 (w, CH), 1640 (m, CO), 1596 (s, arom. C=C), 1572 (m, arom. C=C), 1512 (s, C=C), 1464 (m), 1440 (w), 1420 (w), 1344 (m), 1308 (m), 1256 (s), 1168 (s), 1140 (w), 1108 (w), 1032 (s), 956 (w), 864 (w), 832 (m), 612 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.10 (m, 2H, 4-H), 2.89 (m, 2H, 3-H o. 5-H), 2.97 (m, 2H, 3-H o. 5-H), 3.71 (s, 3H, 13-H o. 20-H), 3.80 (s, 3H, 13-H o. 20-H), 6.66 + 7.13 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 16(18)-H + 15(19)-H], 6.77 + 7.78 [AA'BB'-System, 2 x 2H, 9(11)-H + 8(12)-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 22.6 (CH₂, C-4), 37.5 (CH₂, C-3 o. C-5),

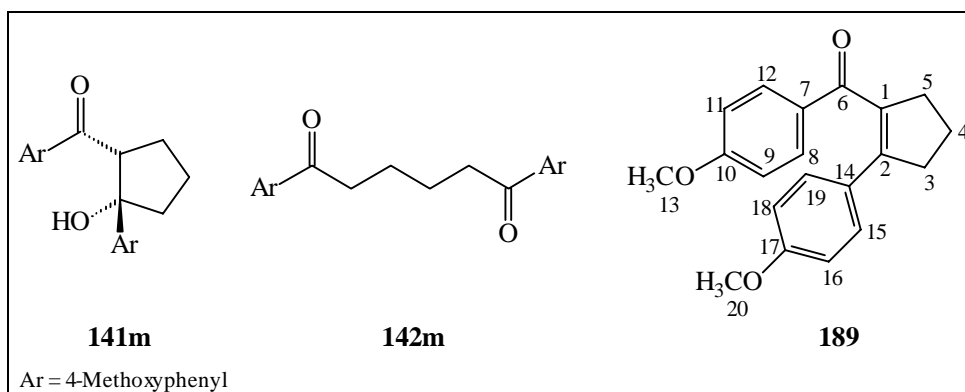
38.0 (CH₂, C-3 o. C-5), 55.1 (CH₃), 55.3 (CH₃), 113.4 [CH, C-9(11) o. C-16(18)], 113.5 [CH, C-9(11) o. C-16(18)], 128.6 (C_q, C-14), 129.0 [CH, C-15(19)], 130.2 (C_q, C-7), 131.7 [CH, C-8(12)], 136.0 (C_q, C-1), 143.4 (C_q, C-2), 158.9 (C_q, C-17), 163.4 (C_q, C-10), 197.7 (C_q, C-6).- MS (70 eV, 110 °C): *m/z* (%) = 309 (21) [M⁺ + 1], 308 (100) [M⁺], 307 (71), 294 (19), 281 (15), 279 (15), 277 (22) [M⁺ – OMe], 265 (12), 249 (6), 212 (5), 201 (16) [M⁺ – MeOPh], 183 (8), 173 (29) [M⁺ – MeOPh(CO)], 172 (14), 165 (24), 158 (12), 137 (22), 135 (92) [MeOPh(CO)⁺], 128 (11), 121 (17), 115 (13), 108 (20), 92 (20), 91 (15), 84 (30), 77 (40) [C₆H₅⁺], 71 (13), 69 (21).- HRMS (C₂₀H₂₀O₃): ber. 308.141245; gef. 308.140411.

Umsetzung von **142m** mit Natriummethanolat



151 mg (2.8 mmol) Natriummethanolat und 181 mg (0.6 mmol) 1,6-Di-(*para*-methoxyphenyl)-1,6-hexandion (**142m**) werden in 20 ml THF gelöst. Es entsteht eine orange Lösung, die 24 h unter Rückfluß erhitzt wird. Danach wird auf 25 °C abgekühlt, mit 25 ml wäßriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und bis zur Farblosigkeit mit TBME extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abkondensieren der Lösungsmittel wird die Zusammensetzung des zurückbleibenden gelben Öls (155 mg) durch ein ¹H-NMR-Spektrum bestimmt: 128 mg (415 µmol, 75 %) 1-(*para*-Methoxybenzoyl)-2-(*para*-methoxyphenyl)cyclopenten (**189**),^[126] 10 mg (31 µmol, 6 %) 1,6-Di-(*para*-methoxyphenyl)-1,6-hexandion (**142m**) und 17 mg einer nicht identifizierten Verbindung (s. o.).

15.3 Variation der Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung des 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandions (**99m**) mit Vinylolithium



Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 7):

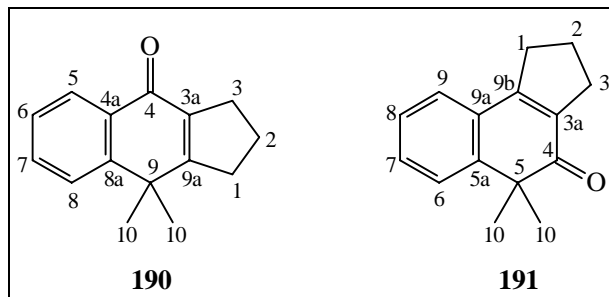
3 Äq. einer Vinylolithium-Lösung in Diethylether werden mit 20 ml THF verdünnt und auf T_A eingekühlt. Anschließend werden 300 mg (1.1 mmol) 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandion (**99m**) in 15 ml THF zugegeben. Innerhalb von X h wird auf T_B erwärmt. Die Protolyse erfolgt bei T_C mit 25 ml wässriger gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung bzw. 0.7 ml Trifluormethansulfonsäure, gelöst in 10 ml THF. Es wird nun innerhalb von Y h auf 25 °C erwärmt. Ein eventuell entstandener Niederschlag wird mit wenig Wasser wieder aufgelöst. Es wird dreimal mit je 50 ml Diethylether oder TBME extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Nr.	Reaktions- und Hydrolysebedingungen						Ausbeuten (%)		
	T_A [°C]	T_B [°C]	X [h]	Säure	T_C [°C]	Y [h]	141m	142m	183 ^[126]
I	-78	-78	0.5	NH ₄ Cl (wss.)	-78	27	47	22	
II	-78	-78	0.5	NH ₄ Cl (wss.)	-78	2	33	35	
III	-78	-78	0.5	NH ₄ Cl (wss.)	-78	1 ^[a]	18	56	
IV	0	0	0.5	NH ₄ Cl (wss.)	0	0.5	13	62	
V	-78	25	23	NH ₄ Cl (wss.)	-78	2		28	18
VI	-78	-78	2	F ₃ CSO ₃ H	-78	2		38	15

Tabelle 12: Umsetzungen von **99m** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (AA7). [a] weitere 26 h rühren bei 25 °C.

16. Umsetzungen von 1,2-Divinyl-1,2-diolen mit Kaliumhydrid

Umsetzung von *trans*-3,3-Dimethyl-1,2-divinyl-1,2-indandiol (**183**)



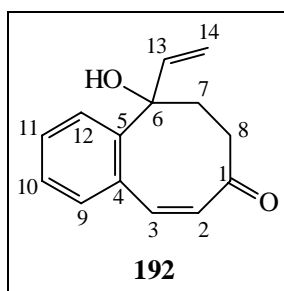
Zu einer Suspension von 83 mg (2.1 mmol) Kaliumhydrid in 30 ml THF werden bei 25 °C 190 mg *trans*-3,3-Dimethyl-1,2-divinyl-1,2-indandiol (**183**) zugegeben. Nach 3 h wird die orange Lösung auf 0 °C abgekühlt und mit 25 ml wäßriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Es wird bis zur Farblosigkeit mit TBME extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, Ø 3.5 cm, Petrolether/TBME 3:1). I: 30 mg einer nicht identifizierten Verbindung als gelbes Öl. II: 8 mg (38 µmol, 5 %) 1,2,3,4,5-Pentahydro-5,5-dimethylcyclopenta[*a*]naphthalin-4-on (**191**) als Gemisch mit 19 mg (90 µmol, 11 %) **190**, das nicht aufgetrennt werden konnte. III: 32 mg (151 µmol, 18 %) 1,2,3,4,9-Pentahydro-9,9-dimethylcyclopenta[*b*]naphthalin-4-on (**190**) als gelber Feststoff (Smp. 92 °C). IV: 32 mg einer nicht identifizierten Verbindung als gelbes Öl.

190: IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹ (w, arom. CH), 2976 (m, CH), 2932 (m, CH), 2868 (w, CH), 1648 (s, CO), 1600 (m, arom. C=C), 1568 (w), 1464 (m), 1396 (m), 1288 (m), 1236 (w), 1168 (w), 1036 (w), 1000 (w), 908 (w), 576 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.48 (s, 6H, 10-H), 2.02 (quin, 2H, 2-H, ³J_{2,1+3} = 7.5 Hz), 2.75 - 2.84 (m, 4H, 1-H + 3-H), 7.38 (ddd, 1H, 6-H, ³J_{6,5} = 7.9 Hz, ³J_{6,7} = 6.6 Hz, ⁴J_{6,8} = 1.7 Hz), 7.55 - 7.60 (m, 2H, 7-H + 8-H), 8.23 (ddd, 1H, 5-H, ⁴J_{5,7} = 1.5 Hz, ⁵J_{5,8} = 0.6 Hz).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 21.9 (CH₂, C-2), 28.6 (CH₃, C-10), 30.0 (CH₂, C-1), 33.9 (CH₂, C-3), 38.5 (C_q, C-9), 126.1 (CH, C-5 o. C-6 o. C-8), 126.48 (CH, C-5 o. C-6 o. C-8), 126.49 (CH, C-5 o. C-6 o. C-8), 131.5 (C_q, C-8a), 131.9 (CH, C-7), 136.1 (C_q, C-3a), 151.4 (C_q, C-4a), 168.9 (C_q, C-9a), 183.2 (C_q, C-4).- MS (70 eV, 25 °C): *m/z*

(%) = 213 (19) [M⁺ + 1], 212 (100) [M⁺], 198 (15), 197 (96) [M⁺ – CH₃], 194 (18), 184 (17), 183 (16), 181 (18), 179 (54), 169 (30) [M⁺ – CH₃ – CO], 165 (20), 156 (26), 153 (21), 152 (25), 141 (30), 128 (20), 115 (25), 91 (14), 77 (14), 55 (8).- HRMS (C₁₅H₁₆O): ber. 212.120115; gef. 212.120102.- C₁₅H₁₆O (212.29): ber. C 84.87, H 7.60; gef. C 84.57, H 7.66.

191 (aus Mischspektrum): ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.46 (s, 6H, 10-H), 2.11 (m, 2H, 2-H), 2.75 - 2.84 (m, 2H, 3-H), 3.03 (m, 2H, 1-H), 7.26 - 7.61 (m, 4H, 6-H bis 9-H).

Umsetzung von *trans*-1,2-Dihydro-1,2-divinyl-1,2-naphthalindiol (**158**)



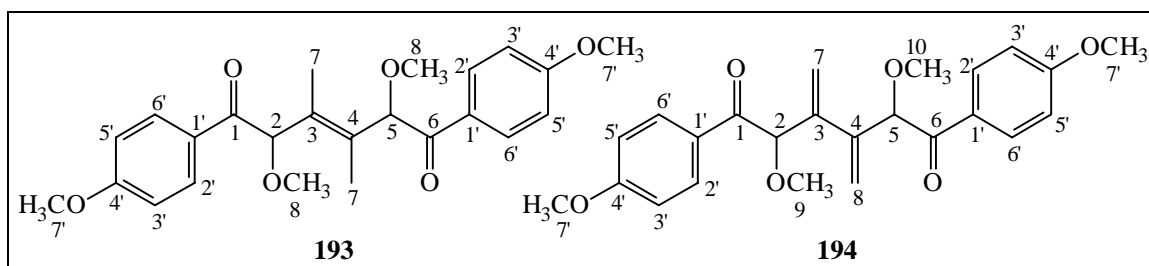
Zu einer Suspension von 18 mg (449 μmol) Kaliumhydrid in 5 ml THF werden bei –78 °C 48 mg *trans*-1,2-Dihydro-1,2-divinyl-1,2-naphthalindiol (**158**) zugegeben. Nach 1 h bei –78 °C wird die Lösung innerhalb von 3 h auf 0 °C erwärmt, ohne daß eine Reaktion einsetzt. Erst nach Erwärmen auf 25 °C reagiert **158** mit dem Kaliumhydrid. Nach 1 h wird auf –20 °C abgekühlt und mit 6 ml wäßriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Es wird bis zur Farblosigkeit mit TBME extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (12 cm, Ø 1.0 cm, Petrolether/TBME 2:1). 27 mg (126 μmol, 56 %) 4,5-Benzo-6-hydroxy-6-ovinylcycloocta-2,4-dien-1-on (**192**) mit 13 mg einer nicht identifizierten Verbindung als Produktgemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte.

192 (aus Mischspektren): IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3580 cm⁻¹ (m, OH), 3068 (w, arom. CH), 3000 (w, arom. CH), 2960 (m, CH), 2924 (w, CH), 2856 (w, CH), 1704 (m, CO), 1640

(w, vinyl. C=C), 1484 (w), 1460 (w), 1444 (w), 1404 (w), 1342 (w), 1288 (m), 1152 (w), 1100 (s, C-O), 1068 (s), 1048 (s), 1016 (s), 976 (m), 928 (m), 864 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.09 - 2.18 (m, 1H, 7-H), 2.31 - 2.44 (m, 3H, 7-H + 8-H), 3.12 (s, br, 1H, OH), 5.38 (dd, 1H, 14-H, ²J = 1.3 Hz, ³J_{14,cis-13} = 10.7 Hz), 5.54 (dd, 1H, 14-H, ³J_{14,trans-13} = 17.3 Hz), 6.03 (d, 1H, 2-H, ⁸J_{2,3} = 11.8 Hz), 6.40 (dd, 1H, 13-H), 6.41 (d, 1H, 3-H), 7.13 - 7.25 (m, 4H, 9-H bis 12-H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 36.8 (CH₂, C-7), 43.6 (CH₂, C-8), 84.0 (C_q, C-6), 113.9 (CH₂, C-14), 121.0 (CH, C-9), 127.3 (CH, C-10 o. C-11 o. C-12), 127.3 (CH, C-2), 128.5 (CH, C-10 o. C-11 o. C-12), 131.3 (CH, C-10 o. C-11 o. C-12), 133.3 (C_q, C-4), 133.7 (CH, C-3), 140.0 (C_q, C-13), 142.7 (C_q, C-5), 209.4 (C_q, C-1).- MS (70 eV, 25 °C): m/z (%) = 215 (4) [M⁺ + 1], 214 (21) [M⁺], 186 (4), 169 (18), 168 (15), 167 (9), 158 (26), 157 (100), 155 (12), 154 (117), 153 (15), 144 (17), 142 (10), 141 (23), 131 (10), 130 (9), 129 (23), 128 (23), 127 (9), 115 (30), 103 (10), 91(7), 77 (13), 73 (33).

Nicht identifizierte Verbindung (aus Mischspektren): IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3580 cm⁻¹ (w, OH), 3000 (w, arom. CH), 2960 (m, CH), 2924 (m, CH), 2852 (w, CH), 1704 (m, CO), 1460 (w), 1440 (w), 1412 (w), 1348 (w), 1260 (s), 1096 (s), 1044 (s), 1016 (s), 928 (w), 864 (w).- ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.79 - 1.94 (m, 2H), 2.04 - 2.09 (m, 1H), 2.26 - 2.31 (m, 1H), 2.80 (dd, 1H, J = 0.6 Hz, J = 15.8 Hz), 3.27 (ddd, 1H, J = 0.4 Hz, J = 7.5 Hz, J = 15.8 Hz), 5.30 (dd, 1H, ²J = 1.1 Hz, ³J = 10.9 Hz), 5.48 (dd, 1H, ³J = 17.5 Hz), 6.24 (dd, 1H), 7.09 - 7.13 (m, 1H), 7.28 - 7.32 (m, 1H), 7.35 - 7.40 (m, 2H).- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 36.6 (CH₂), 39.6 (CH₂), 52.4 (CH₂), 76.3 (CH), 89.9 (C_q), 106.4 (C_q), 115.2 (CH₂), 120.8 (CH), 127.6 (CH), 128.6 (CH), 134.4 (CH), 139.5 (CH), 142.9 (C_q), 146.4 (C_q).

17. Umsetzung des 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandions (**99m**) mit lithiiertem Methoxyallen



496 mg (7.1 mmol) Methoxyallen werden in 20 ml Diethylether gelöst und bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 4.3 ml (6.9 mmol) 1.6 M Butyllithium-Lösung (in Hexan) versetzt. Es wird 45 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die gelb gewordene Lösung wird dann bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 500 mg (1.8 mmol) 1,2-Di-(*para*-methoxyphenyl)ethandion (**99m**) in 15 ml Diethylether versetzt. Nach 5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird innerhalb von 15 h auf $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die nun rotbraune Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit 25 ml wässriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Es wird auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bis zur Farblosigkeit mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (14 cm, \varnothing 5.0 cm, Petrolether/Diethylether 1:2). I: 47 mg (0.1 mmol, 6 %) 2,5-Dimethoxy-1,6-di-(*para*-methoxyphenyl)-3,4-dimethyl-3-hexen-1,6-dion (**193**) als gelbes Öl. II: 90 mg (0.2 mmol, 12 %) 2,5-Dimethoxy-1,6-di-(*para*-methoxyphenyl)-3,4-dimethyliden-1,6-hexandion (**194**), ein oranges Öl als 5:3-Diastereomerenmisch (A:B), das nicht aufgetrennt werden konnte.

193: IR (Kap.-Film): $\tilde{\nu} = 3000\text{ cm}^{-1}$ (w, arom. CH), 2932 (w, CH), 2840 (w, CH), 1648 (m, CO), 1600 (s, arom. C=C), 1572 (w, arom. C=C), 1508 (m, arom. C=C), 1460 (w), 1420 (w), 1376 (w), 1308 (m), 1256 (s), 1208 (w), 1172 (m, C-O), 1096 (m), 1052 (w), 1028 (m, C-O), 912 (w), 844 (w), 772 (w), 700 (w), 612 (m).- $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.84$ (d, 6H, 7-H, $^4J_{7,2} = 7.2$ Hz), 3.62 (s, 6H, 8-H), 3.87 (s, 6H, 7'-H), 5.83 [q, 2H, 2(5)], 6.93 + 7.86 [AA'BB'-System, 2 x 2H + 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 11.7$ (CH_3 , C-7), 56.1 (CH_3 , C-7'), 59.5 (CH_3 , C-8), 114.2 [CH, C-3'(5')], 123.7 [CH, C-2(5)], 131.0 (C_q , C-1'), 132.4 [CH,

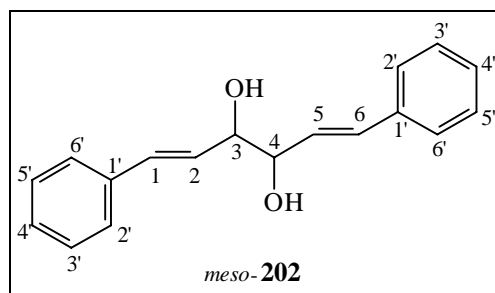
C-2'(6')], 155.3 [C_q, C-3(4)], 163.9 (C_q, C-4'), 191.7 [C_q, C-1(6)].- MS (70 eV, 100 °C): *m/z* (%) = 238 (1), 206 (18) [M⁺/2], 191 (4), 175 (7), 161 (4), 135 (100) [MeOPh(CO)⁺], 107 (14) [MeOPh⁺], 92 (18) [OPh⁺], 77 (27) [C₆H₅⁺].

194: IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹ (m, arom. CH), 2956 (m, CH), 2936 (m, CH), 2912 (m, CH), 2840 (m, CH), 1680 (s, CO), 1600 (s, arom. C=C), 1576 (m, arom. C=C), 1508 (s, arom. C=C), 1464 (m), 1420 (m), 1308 (m), 1256 (s), 1172 (s, C-O), 1104 (s, C-O), 1032 (s, C-O), 936 (w), 872 (w), 836 (m), 636 (w), 608 (w).

Diast. **A:** ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.38 [s, 6H, 9(10)-H], 3.85 (s, 6H, 7'-H), 5.14 [s, 2H, 7(7)], 5.40 [s, 2H, 2(5)-H], 5.58 [s, 2H, 7(8)-H], 6.81 + 7.91 [AA'BB'-System, 2 x 2H + 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 55.41 [CH₃, C-9(10)], 57.6 (CH₃, C-7'), 85.9 [CH, C-2(5)], 113.5 [CH, C-3'(5')], 119.5 [CH₂, C-7(8)], 128.1 (C_q, C-1'), 131.31 [CH, C-2'(6')], 142.2 [C_q, C-3(4)], 163.49 (C_q, C-4'), 195.2 [C_q, C-1(6)].

Diast. **B:** ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.45 (s, 6H, 9-H + 10-H), 3.85 (s, 6H, 7'-H), 5.17 [s, 2H, 7(8)-H], 5.40 (s, 2H, 2-H + 5-H), 5.53 [s, 2H, 7(8)-H], 6.78 + 7.88 [AA'BB'-System, 2 x 2H + 2 x 2H, 3'(5')-H + 2'(6')-H].- ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 55.40 [CH₃, C-9(10)], 57.7 (CH₃, C-7'), 85.4 [CH, C-2(5)], 113.5 [CH, C-3'(5')], 119.3 [CH₂, C-7(8)], 127.9 (C_q, C-1'), 131.26 [CH, C-2'(6')], 142.1 [C_q, C-3(4)], 163.52 (C_q, C-4'), 195.1 [C_q, C-1(6)].

18. Pinakolkupplung von *trans*-Zimtaldehyd (**201**)



5.0 ml (5.25 g, 39.7 mmol) *trans*-Zimtaldehyd (**201**) werden in 20 ml THF gelöst. Zu der Lösung wird portionsweise 1.0 g (43.5 mmol) Natrium in kleinen Stücken gegeben, die

sich durch eine exotherme Reaktion auflösen. Nach Beendigung der Reaktion wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und mit 25 ml wäßriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Es wird bis zur Farblosigkeit mit Diethylether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (16 cm, Ø 4.0 cm, Petrolether/Diethylether 5:1). 1.84 g (6.9 mmol, 35 %) *meso*-1,6-Diphenylhexa-1,5-dien-3,4-diol (**202**)^[130] identifiziert durch Spektrenvergleich.

E Literaturangaben

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781-853.
- [2] K. Fukai, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 852-861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 801-809.
- [3] a) H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1564-1565; b) M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 859-875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 761-775.
- [4] J. M. Brown, B. T. Golding, J. J. Stofko, Jun., *Chem. Commun.* **1973**, 319-320.
- [5] a) O. Diels, K. Alder, *Ann.* **1931**, *190*, 257-266; b) E. J. Corey, W. L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 685-686; c) J. K. Groves, N. E. Cundasawmy, H. J. Anderson, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 1089-1098.
- [6] a) H. Kwart, K. King, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 415-447; b) M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, *Synthesis* **1985**, 121-143; c) A. Ichihara, *Synthesis*, **1987**, 207-222.
- [7] B. K. Carpenter, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1877-1884.
- [8] A. Oku, T. Kakihana, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4554.
- [9] O. Papies, W. Grimme, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2799-2802.
- [10] M. E. Bunnage, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1178-1180; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1110-1112.
- [11] R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25-31.

- [12] R. L. Danheiser, C. Martinez-Davila, J. M. Morin, Jr., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1340-1341.
- [13] a) J. M. Simpson, H. G. Richey, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1973**, *27*, 2545-2548;
b) B. M. Trost, P. H. Scudder, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 506-509.
- [14] J. A. Berson, G. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5503-5504.
- [15] S. R. Wilson, D. T. Mao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 479-480.
- [16] J. J. Bronson, R. L. Danheiser in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 5* (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 999-1035.
- [17] B. B. Snider, M. Niwa, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3175-3178.
- [18] a) J. L. Charlton, M. M. Alauddin, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2873-2889;
b) H. N.C. Wong, K.-L. Lau, K.-F. Tam, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *133*, 83-157.
- [19] W. Choy, H. Yang, *J. Org. Chem.* **1998**, *53*, 5796-5798.
- [20] a) H. G. Wey, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 871-873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 880-881; b) M. Brands, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1993**; c) H. Ziehe, Dissertation, Universität Hannover, **1998**.
- [21] a) R. E. Ireland, R. H. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5897-5898;
b) R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *ibid.* **1976**, *98*, 2868-2877.
- [22] a) L. Claisen, *Ber.* **1912**, *45*, 3157-3166; b) F. E. Ziegler, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1423-1452.
- [23] D. A. Evans, A. M. Golob, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4765-4766.

- [24] a) L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 642-660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 609-626; b) R. K. Hill in *Comprehensive Organic Transformation, Vol. 5* (Hrsg. B. M. Trost), Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 785-827; c) S. R. Wilson, *Org. React.* **1993**, *43*, 93-250; d) L. A. Paquette, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13971-14020.
- [25] a) C. J. Persoons, P. E. J. Verwiël, F. J. Ritter, F. E. Talman, P. J. F. Nooijen, W. J. Nooijen, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2055-2058; b) E. Talman, J. Verwiël, F. J. Ritter, C. J. Persoons, *Isr. J. Chem.* **1978**, *17*, 227-235; c) C. J. Persoons, P. E. J. Verwiël, E. Talman, F. J. Ritter, *J. Chem. Ecol.* **1979**, *5*, 219-236.
- [26] L. M. Roth, E. R. Willis, *Am. Midl. Nat.* **1952**, *47*, 65.
- [27] a) W. C. Still; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2493-2495; b) K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 211-220.
- [28] J. P. Schaefer, J. J. Bloomfield, *Org. React.* **1967**, *15*, 1-203.
- [29] K. Rühlmann, *Synthesis* **1971**, 236-253.
- [30] G. M. Rubottom, J. M. Gruber, H. D. Juve, Jr., *Org. Synth.* **1985**, *64*, 118-125.
- [31] P. Geetha, C. A. M. A. Huq, K. Rajagopalan, S. Swaminathan, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 569-570.
- [32] S. Saito, T. Yamamoto, M. Matsuoka, T. Moriwake, *Synlett* **1992**, 239-240.
- [33] a) W. v. E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 67-74; b) W. v. E. Doering, W. R. Roth, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 27-35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 115-122.
- [34] R. Noyori, I. Nishida, J. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2106-2108.

- [35] a) I. Gamboa, C. Palomo, *Synthesis* **1986**, 52-54; b) F. Effenberger, G. König, H. Klenk, *ibid.* **1981**, 70-72.
- [36] R. W. Alder, D. Colclough, F. Grams, A. G. Orpen, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7933-7940.
- [37] a) R. H. Shapiro, M. F. Lipton, K. J. Kolonko, R. L. Boswell, L. A. Capuano, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1811-1814; b) J. E. Stemke, F. T. Bond, *ibid.* **1975**, 1815-1818; c) R. H. Shapiro, *Org. React.* **1976**, *23*, 405-407; d) A. R. Chamberlin, J. E. Stemke, F. T. Bond, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 147-154; e) F. T. Bond, R. A. DiPietro; *ibid.* **1981**, *46*, 1315-1318.
- [38] a) S. F. Nelsen, J. P. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6237-6238; b) S. F. Nelsen, J. P. Gillespie, *ibid.* **1972**, *94*, 6238-6240; c) S. F. Nelsen, J. P. Gillespie, *ibid.* **1973**, *95*, 2940-2946.
- [39] J. J. Gajewski, K. R. Gee, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 967-971.
- [40] a) D. A. Evans, D. J. Baillargeon, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *36*, 3319-3322; b) S. M. Patington, C. I. F. Watt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 983-992.
- [41] a) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1992**, *105*, 137-170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *32*, 131-163; b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115-136; c) L. F. Tietze, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, *45*, 1181-1187.
- [42] a) A. T. Nielsen, W. J. Houlihan, *Org. React.* **1968**, *16*, 1-438; b) R. L. Reeves in *The Chemistry of the Carbonyl Group* (Hrsg. S. Patai), John Wiley & Sons, London, **1966**, S. 580-593.
- [43] a) M. Brands, R. Goddard, H. G. Wey, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 285-287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 267-270; b) M. Brands,

- Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1993**; c) M. Brands, H. G. Wey, J. Bruckmann, C. Krüger, H. Butenschön, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 182-190.
- [44] J. P. Barnier, J. Ollivier, J. Salaun, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2525-2528.
- [45] B. Voigt, Dissertation, Universität Hannover, **1997**.
- [46] M. Brands, J. Bruckmann, C. Krüger, H. Butenschön, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 999-1000.
- [47] a) J. T. Negri, T. Morwick, J. Doyon, P. D. Wilson, E. R. Hickey, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12189-12190; b) L. A. Paquette, T. M. Morwick, *ibid.* **1995**, *117*, 1451-1452; c) L. A. Paquette, T. M. Morwick, *ibid.* **1997**, *119*, 1230-1241; d) L. A. Paquette, T. M. Morwick, *Org. Synth.* **1997**, *74*, 169-177.
- [48] a) L. A. Paquette, J. Doyon, L. H. Kuo, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *19*, 3299-3302; b) L. A. Paquette, A. T. Hamme, II, L. H. Kuo, J. Doyon, R. Kreuzholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1242-1253; c) L. A. Paquette, L. H. Kuo, J. Tae, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2010-2021; d) L. A. Paquette, J. Tae, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2022-2030.
- [49] a) R. Huisgen, A. Dahmen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7130-7130; b) R. Huisgen, A. Dahmen, H. Huber, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1461-1464; c) A. Dahmen, R. Huisgen, *ibid.* **1969**, 1465-1469; d) B. E. Thomas, IV, J. D. Evanseck, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4165-4169; e) H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 407-410.
- [50] a) L. A. Paquette, T. M. Morwick, J. T. Negri, R. D. Rogers, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 3075-3094; b) T. M. Morwick, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 146-152; c) T. M. Morwick, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 627-635.

- [51] T. Morwick, J. Doyon, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2369-2372.
- [52] a) L. A. Paquette, J. Doyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6799-6800;
b) P. D. Wilson, D. Friedrich, L. A. Paquette, *J. Chem. Soc.* **1995**, 1351-1352;
c) L. A. Paquette, L. H. Kuo, J. Doyon, *Tetrahedron* **1996**, 52, 11625-11636;
d) L. A. Paquette, J. Doyon, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1723-1729; e) L. A. Paquette, L. H. Kuo, A. T. Hamme, II, R. Kreuzholz, J. Doyon, *ibid.* **1997**, 62, 1730-1736.
- [53] L. A. Paquette, J. Tae, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3151-3154.
- [54] L. A. Paquette, L. H. Kuo, J. Doyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3038-3047.
- [55] W. S. Ide, J. S. Buck, *Org. React.* **1948**, 4, 269-304.
- [56] a) A. Lapworth, *J. Chem. Soc.* **1903**, 83, 995-1005; b) A. Lapworth, *ibid.* **1904**, 85, 1206-1214; c) J. P. Kuebrich, R. L. Schowen, M. Wang, M. E. Lupes, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1214-1220.
- [57] a) T. Ugai, S. Tanaka, S. Dokawa, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **1943**, 63, 269;
b) T. Ugai, S. Dokawa, S. Tsubokawa, *ibid.* **1944**, 64, 7A, 3.
- [58] H. Stetter, R. Y. Rämisch, H. Kuhlmann, *Synthesis* **1976**, 733-735.
- [59] G. H. Hakimelahi, C. B. Boyce, H. S. Kasmai, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 342-347.
- [60] H. Biltz, C. Stellbaum, *Liebigs Ann. Chem.* **1905**, 339, 294-296.
- [61] B. Hahn, B. Köpke, J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 10-19.

- [62] N. V. Harris, C. Smith, M. J. Ashton, A. W. Bridge, R. C. Bush, E. C. J. Coffee, D. I. Dron, M. F. Harper, D. J. Lythgoe, C. G. Newton, D. Riddell, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 4384-4392.
- [63] R. E. Lutz, R. S. Murphey, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 478-481.
- [64] J. D. Fulton, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1939**, 200-201.
- [65] W. W. Hartmann, J. B. Dickey, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1228-1229.
- [66] K. Karimian, F. Mohanazadeh, S. Rezai, *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, *20*, 1119-1121.
- [67] S. Z. Cardon, H. P. Lankelma, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 4248-4249.
- [68] C. K. Lee, M. S. Kim, J. S. Gong, I.-S. H. Lee, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 149-153.
- [69] a) S. Davidson, Trevor J. Grinter, D. Leaver, J. H. Steven, *J. Chem. Res. Miniprint* **1980**, *7*, 3172-3182; b) U. Behrendt, Dissertation, Universität Hannover, **1998**.
- [70] M. Weiss, M. Appel, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3666-3667.
- [71] a) P. Girard, R. Couffignal, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3959-3960; b) J. Soupe, J.-L. Namy, H. B. Kagan, *ibid.* **1984**, *25*, 2869-2872; c) J. Collin, J.-L. Namy, F. Dallemer, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3118-3122; d) F. Machrouhi, B. Hamann, J.-L. Namy, H. B. Kagan, *Synlett* **1996**, 633-634.
- [72] J. L. Namy, P. Girard, H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 5-7.

- [73] a) H. B. Kagan, J.-L. Namy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6573-6614;
b) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29-68; c) G. A. Molander,
C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307-338.
- [74] a) R. E. Ireland, L. Liu, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2899; b) D. B. Dess,
J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4156-4158; c) D. B. Dess, J. C. Martin,
J. Am. Chem. Soc. **1991**, *113*, 7277-7287.
- [75] P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693-2698.
- [76] J. Collin, F. Dallemer, J. L. Namy, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*,
7407-7410.
- [77] S. H. Brown, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2935-2946.
- [78] a) T. Hase, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 2409-2413; b) G. Boche, K. Buckl,
D. Martens, D. R. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1135-1171;
c) G. Ferguson, J. F. Gallagher, C. Glidewll, C. M. Zakaria, *J. Organomet.
Chem.* **1994**, *464*, 95-101.
- [79] a) L. Lunazzi, K. U. Ingold, J. C. Salerno, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 529-530;
b) N. J. Turro, I. R. Gold, B. H. Baretz, *ibid.* **1983**, *87*, 531-532.
- [80] a) J. D. Donaldson in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A 7
(Hrsg.: W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn,
J. F. Rounsaville), 5th compl. revised Ed., VCH, Weinheim, **1986**, S. 297-298;
b) W. Ervens in *ibid.*, A 16 (Hrsg.: W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, H. Wilmes-
meier, B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz), 5th Ed., VCH, Weinheim, **1990**,
S. 18-23; c) H. Knopf, H. Köller in *Winnacker, Küchler: Thermische
Technologie Band 2* (Hrsg.: H. Harnisch, R. Steiner, K. Winnacker), 4. Aufl.,
Carl Hansen Verlag, M&uumnchen, **1982**, S. 703-705; d) R. Oberacker, F. Th&uummmler

- in *ibid. Band 4* (Hrsg.: H. Harnisch, R. Steiner, K. Winnacker), 4. Aufl., Carl Hansen Verlag, München, **1986**, S. 604-606.
- [81] H. Imamura, Y. Kato, K. Ayama, S. Tsuchiya, *New Front. Rare Earth Sci. Appl., Proc. Int. Conf. Rare Earth Dev. Appl.* **1985**, *1*, 618-621.
- [82] Y. Yu, Y. Zhang, R. Ling, *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 1973-1977.
- [83] A. Oku, T. Harada, K. Kita, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 681-684.
- [84] Y. Wu, P. Ahlberg, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 364-374.
- [85] M. Edeling, Elektro-Thermit GmbH, persönliche Mitteilung.
- [86] B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551-556.
- [87] H. G. Wey, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1990**.
- [88] D. Leinweber, Dissertation, Universität Hannover, **1998**.
- [89] a) U. T. Mueller-Westerhoff, M. Zhou, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4988-4992;
b) U. T. Mueller-Westerhoff, M. Zhou, *Synlett* **1994**, 975-984.
- [90] U. T. Mueller-Westerhoff, persönliche Mitteilung.
- [91] P. Leriverend, J.-M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1040-1050.
- [92] E. P. Ivakhnenko, O. Y. Okhlobystin, *J. Org. Chem. USSR* **1978**, *14*, 34-36; *Zh. Org. Khim.* **1978**, *14*, 39-42.

- [93] a) C. Blomberg, H. H. Grootveld, T. H. Gerner, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 549-553; b) D. Wege, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 1531-1535; c) K. F. West, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2809-2812.
- [94] a) J. Toullec, M. El-Alaoui, R. Bertrand, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1517-1522; b) A. J. Kresge, Y. Yin, *J. Phys. Org. Chem.* **1989**, *2*, 43-50.
- [95] K. B. Sukumaran, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2740-2745.
- [96] a) P. Leriverend, J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2681-2684; b) E. Brown, J.-M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1050-1060; c) P. Leriverend, J.-M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1060-1066.
- [97] J. L. Ihrig, R. G. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2097-2101.
- [98] a) L. Michaelis, E. S. Fetcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1246-1249; b) J. E. LuValle, A. Weissberger, *ibid.* **1947**, *69*, 1567-1575.
- [99] a) L. Zhu, R. M. Wehmeyer, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1445-1453; b) P. J. Wagner, H. W. Frerking, Jr., *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2047-2061.
- [100] D. R. Mueller, B. Domon, W. Blum, W. J. Richter, H. Reiner, R. Keller, P. Fischer, *Org. Mass. Spectrom.* **1989**, *24*, 157-163.
- [101] a) D. McIntyre, G. R. Proctor, L. Rees, *J. Chem. Soc.* **1966**, 985-989; b) K. R. Kopecky, J. E. Filby, C. Mumford, P. A. Lockwood, J.-Y. Ding, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1103-1122.
- [102] B. M. Trost, E. Keinan, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2743-2746.
- [103] a) M. S. Singer, R. M. Salinger, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3821-3826; b) J. D. Morrison, J. E. Tomaszewski, H. S. Mosher, J. Dale,

- D. Miller, R. L. Elsenbaumer, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3167-3168;
c) K. Okuhara, *ibid.* **1980**, *102*, 244-252.
- [104] I. Ryu, K. Matsumoto, Y. Kameyama, M. Ando, N. Kusumoto, A. Ogawa, N. Kambe, S. Murai, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12330-12339.
- [105] S. Yogi, K. Hokama, K. Ueno, O. Tsuge, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 1087-1094.
- [106] R. G. Cooke, R. A. H. Fletcher, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 873-880.
- [107] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**, S. 306.
- [108] Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**, S. 496.
- [109] a) W. Kreiser, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *745*, 164-168; b) A. R. Katritzky, B. Rachwal, T. P. Smith, *Pol. J. Chem.* **1994**, *68*, 2153-2166.
- [110] D. Seyferth, M. A. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3583-3586.
- [111] H. Neumann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2785-2812.
- [112] a) J. H. Stocker, P. Sidisunthorn, B. M. Benjamin, C. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3913-3918; b) R. E. Balsells, A. R. Frasca, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2525-2538; c) A. Clerici, O. Porta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 76-81;
c) A. Fuerstner, R. Csuk, C. Rohrer, H. Weidmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1988**, 1729-1734.
- [113] a) K. Itoh, S. Nakanishi, Y. Otsuji, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 215-224;
b) J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 714-722.

- [114] a) P. Karlson, D. Doenecke, J. Koolman, *Biochemie*, 14. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1994**, S. 112; b) L. Stryer, *Biochemie*, 4. Aufl., Spektrum, Heidelberg, **1990**, S. 678.
- [115] a) A. Nishinaga, K. Rindo, T. Matsuura, *Synthesis* **1986**, 1038-1041; b) J. E. Gurst, E. M. Schubert, S. E. Boiadjiev, D. A. Lightner, *Tetrahedron* **1993**, 49, 9191-9196.
- [116] V. Vesa, G. Kupetis, *Liet. TSR Mokslu Akad. Darb. Ser. B* **1965**, 43, 41-46; *Chem. Abstr.* **1966**, 64, 12562b.
- [117] J. Kom Mogto, J. Wiemann, J. Kossanyi, *Ann. Chim.* **1970**, 471-480.
- [118] J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 722-732.
- [119] a) M. Bartok, A. Molnar in *The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues, Supplement E, Part 2* (Ed.: S. Patai), Wiley, New York, **1980**, S. 722-732 u. 752-760; b) G. Schneider in *The Chemistry of Hydroxyl, Ether and Peroxide Groups, Supplement E2*, (Ed.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1993**, S. 825-828 u. 836-841.
- [120] a) J. Wiemann, Sa-L. Thuan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 1537-1539; b) J.-P. Barnier, J.-M. Conia, *ibid.* **1970**, 285-290; c) P. Martinet, G. Mousset, *ibid.* **1970**, 1071-1076; d) J. M. Conia, J. P. Barnier, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4981-4984.
- [121] M. P. Cava, R. J. Pohl, M. J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2080-2084.
- [122] a) K. Alder, H. Wirtz, H. Koppelberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1956**, 601, 138-154; b) Y. F. Shealy, J. D. Clayton, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3075-3083; c) W. R. Adams, D. J. Trecker, *Tetrahedron* **1972**, 28, 2361-2367; d) W. L. Brown, A. G. Fallis, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 607-610.

- [123] R. F. Franck, R. B. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4632-4635.
- [124] a) E. Polak, G. Ribiere, *Ser. Rouge Anal. Numer.* **1969**, *3*, 35-43; b) Autorenkollektiv, *Optimierung und Optimale Steuerung*, Akademie-Verlag, Berlin, **1986**, S. 106-107; c) R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization*, 2nd Ed., Wiley, Chichester, **1987**, S.80-87.
- [125] a) C. Agami, N. Platzter, H. Sevestre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 358-360; b) C. Agami, *ibid.* **1988**, 499-507.
- [126] D. R. Dodds, *Pr. Roy. Soc. B* **1953**, *140*, 470-488.
- [127] L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, C. Schade, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 260-261.
- [128] a) R. Uma, K. Rajagopalan, S. Swaminathan, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2757-2769; b) S. P. G. Raj, S. Janardhanam, N. Raju, K. Rajagopalan, *Indian J. Chem. Sect. B* **1992**, *31*, 653-658; c) T.-H. Lee, C.-C. Liao, W.-C. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5897-5900; d) T. Uyehara, T. Inayama, M. Ueno, T. Sato, **1996**, 389-390.
- [129] a) J. B. Conant, H. B. Cutter, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 1019-1030; b) T.-L. Ho, *Synthesis* **1979**, 1-20; c) J.-M. Pons, J.-P. Zahra, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3965-3968.
- [130] J. Chucho, J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 1497-1503.
- [131] Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**, S. 647.
- [132] H.-D. Scharf, W. Küsters, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 564-574.

- [133] H. Erdtman, *Liebigs Ann. Chem.* **1933**, 505, 195-202.
- [134] C. Tüzün, M. Ogliaruso, E. I. Becker, *Org. Synth.* **1961**, 41, 1-4.; *Org. Synth. Collect. Vol. 5* **1973**, 111-114.
- [135] H. G. Kuivila, T. McComb, *Organomet. Synth.* **1986**, 3, 597-599.
- [136] M. W. Wright, M. E. Welker, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 133-141.
- [137] J. Böseken, F. Tellegen, *Rec. Trav. Chim. Bays-Pays* **1938**, 57, 133-143.
- [138] S. K. Gupta, S. A. Marathe, *J. Pharm. Sci.* **1976**, 65, 134-135.
- [139] a) G. G. A. Balavoine, G. Doisneau, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 412, 381-382; b) U. T. Mueller-Westerhoff, Z. Yang, G. Ingram, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 163-167; c) M. A. Carroll, D. A. Widdowson, D. J. Williams, *Synlett* **1994**, 1025-1026.
- [140] L. Brandsma, H. Verkruijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 1*, Sprinige, Heidelberg, **1986**, S. 47-48.
- [141] B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, London, **1988**, S.24.
- [142] F. J. Weiberth, S. S. Hall, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5308-5314.
- [143] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Chem. Soc.* **1978**, 43, 2923-2925.
- [144] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413-447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 385-415.
- [145] a) A. R. Katritzky, W. Kuzmierkiewicz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 819-823; b) R. Popielarz, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112,

- 3068-3082; c) W. R. Dolbier, Jr., M. A. Asghar, H.-Q. Pan, L. Celewicz, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1827-1830.
- [146] G. Y. Han, P. F. Han, J. Perkins, H. C. McBay, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4695-4700.
- [147] P. Karrer, F. Foster, *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30*, 1160-1162.
- [148] M. P. Sibi, M. Marvin, R. Sharma, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5016-5023.
- [149] I. Deschamps, W. J. King, F. F. Nord, *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 184-187.
- [150] W. J. Middleton, E. M. Bingham, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2883-2887.
- [151] E. A. W. Bruce, P. H. Gore, S. D. Gupta, I. G. John, G. L. D. Ritchie, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 2663-2666.
- [152] a) S. Kashimura, Y. Murai, M. Ishifune, H. Masuda, H. Murase, T. Shono, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4805-4808; b) L. A. Sarphatie, P. L. Verheijdt, H. Cerfontain, *Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc.* **1983**, *102*, 9-13.
- [153] J. M. Sprague, L. J. Beckham, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 2665-2668.
- [154] D. Seyferth, R. M. Weinstein, R. C. Hui, W.-L. Wang, C. M. Archer, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5620-5629.
- [155] H. Stetter, E. Rauscher, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1161-1166.
- [156] N. Jones, E. J. Rudd, H. T. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2254-2257.
- [157] Union Carbide Corp., US 3053880, **1960** [*Chem. Abstr.* **1963**, *58*, 6747c].

- [158] S.-D. Cho, J.-W. Chung, W.-Y. Choi, S.-K. Kim, Y.-J. Yoon, *J. Heterocyclic Chem.* **1994**, *31*, 1199-1208.
- [159] H. Köttelwesch, U. Krüerke in Gmelin's *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 41, Eisen-Organische Verbindungen, Part A6, 8. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **1977**, S. 93-101.
- [160] R. E. Koenigkramer, H. Zimmer, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3994-3998.

Lebenslauf

Geburtsdatum/-ort: 09.12.1969 in Bremen
Familienstand: ledig
Eltern: Ursula Clausen, geb. Woitzyk, Kinderkrankenschwester
Dr. med. vet. Hartwig Clausen, Tierarzt

Schulbildung

1976 - 1980 Grundschole Barrien
1980 - 1982 Orientierungsstufe Syke
1982 - 1989 Gymnasium Syke

Hochschulausbildung

Okt. 1989 - Jan. 1995 Chemiestudium (Diplom) an der Universität Hannover
Oktober 1991 mündliche Prüfungen zum Vordiplom
Juni 1994 mündliche Diplomprüfungen in den Fächern Anorganische, Organische und Physikalische Chemie sowie Biochemie
Juni 1994 - Jan. 1995 Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H. Butenschön im Institut für Organische Chemie der Universität Hannover; Thema: Dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen
März 1995 - Juli 1998 Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H. Butenschön