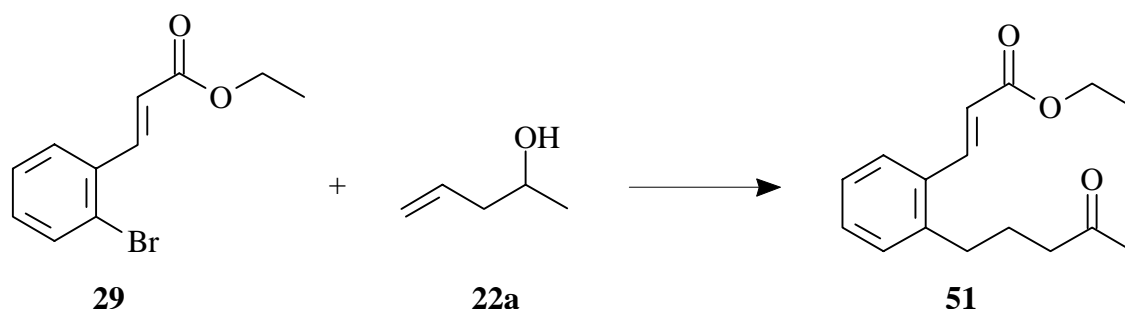


5. Sequentielle Transformationen mit α,β -ungesättigten Estern

5.1. Palladiumkatalysierte Reaktionen mit 4-Penten-2-ol (**22a**)

5.1.1. Reaktion mit *E*-3-(2-Bromphenyl)-acrylsäureethylester (**29**)



Ein Gemisch aus 255 mg (1.00 mmol) Ester **29**, 215 mg (2.50 mmol) Pentenol **22a**, 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 25 ml wasserfreiem DMF wird unter N_2 in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 d bei 80 °C gemäß der Arbeitsvorschrift 4. umgesetzt. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 1:1): $R_f = 0.50$ (**51**), 0.20, 0.00. Durch Flash-Chromatographie (Petrolether/MTBE 3:1) erhält man 218 mg (84 %) *E*-3-[(2-(4-Oxo-1-pentyl)-phenyl]-acrylsäureethylester (**51**) als farbloses Öl.

$C_{16}H_{20}O_3$ (260.33 g/mol): Ber.: C 73.82 H 7.74
 Gef.: C 73.58 H 7.80

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3065\text{ cm}^{-1}$ (w), 2961 (m), 1706 (m, $COCH_3$, $CO_2CH_2CH_3$), 1628 (m), 1599 (w), 1481 (w), 1363 (m), 1261 (s), 1158 (s), 1097 (s), 1030 (s), 866 (w), 766 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 221 nm (4.17), 228 (4.06, sh), 276 (4.28).

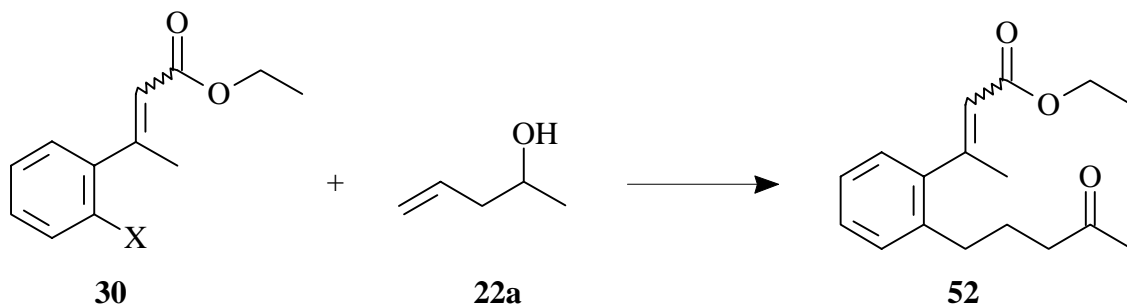
1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.35$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, $CO_2CH_2CH_3$), 1.85 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.12 (s, 3H, $COCH_3$), 2.47 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CO), 2.76 ("t", "J"

= 7.7 Hz, 2H, ArCH₂CH₂), 4.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, CO₂CH₂CH₃), 6.37 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H, ArCH=CH), 7.17-7.33 (m, 3H), 7.56 ("dd", "*J*" = 7.7, 0.9 Hz, 1H), 8.01 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H, ArCH=CH).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.26 (q, CO₂CH₂CH₃), 25.17 (t, ArCH₂CH₂), 29.80 (q, COCH₃), 32.24 (t, ArCH₂CH₂), 42.69 (t, CH₂CO), 60.41 (t, CO₂CH₂CH₃), 119.70 (d, ArCH=CH), 126.58 (d), 126.61 (d), 129.98 (d), 130.01 (d), 133.02 (s), 141.22 (s), 141.79 (d, ArCH=CH), 166.85 (s, CO₂CH₂CH₃), 208.08 (s, COCH₃)

MS (70 eV; 45 °C); *m/z* (%): 260 (16) [M⁺], 214 (28) [M⁺-C₂H₆O], 203 (23), 157 (27), 144 (26), 131 (20), 130 (22), 129 (100) [C₉H₅O⁺], 128 (40), 116 (13), 115 (24), 43 (38) [CH₃CO⁺].

5.1.2. Reaktionen mit 3-(2-Bromphenyl)-but-2-ensäureethylester (30a) und 3-(2-Iodphenyl)-but-2-ensäureethylester (30b)



Die Umsetzung eines Gemisches aus 1.00 mmol Ester **30** mit 2.50 mmol (215 mg) Pentenol **22a** erfolgt in Gegenwart von 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl und 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat in 25 ml wasserfreiem DMF erfolgt unter den in der Tab. 5-1 angegebenen Reaktionsbedingungen.

Isomer	Halogen	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktions- zeit [d]	Ausbeute <i>E-52/Z-52</i> [%]	zurückgewonnenes Edukt 30 [%]
<i>E</i>	Br	80	3	54/8	20
<i>E</i>	Br	120	3	23/14	51
<i>E</i>	Br	80	10	58/11	9
<i>Z</i>	Br	80	3	Spur	84
<i>E</i>	I	80	3	55/7	19
<i>E</i>	I	80	10	63/14	-
<i>Z</i>	I	80	3	8/2	<i>E/Z</i> 12/62

Tab. 5-1: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Umsetzung von Ester **30** mit Pentenol **22a**

Beispielhafte Umsetzung

Ein Gemisch von 316 mg (1.00 mmol) Ester *E-30b*, 215 mg (2.50 mmol) Pentenol **22a**, 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 25 ml wasserfreiem DMF wird unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 10 d bei 80 °C umgesetzt und gemäß der Arbeitsvorschrift 4. aufgearbeitet. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1): *R_f* = 0.70, 0.35 (*E-52*), 0.28 (*Z-52*), 0.10, 0.00. Das Produktgemisch wird durch Flash-Chromatographie (Petrolether/MTBE 4:1) aufgetrennt.

1. Fraktion: 173 mg (63 %) 3-[2-(4-Oxo-1-pentyl)-phenyl]-but-2-ensäureethylester (*E-52*), farbloses Öl.

C₁₇H₂₂O₃ (274.36 g/mol): Ber.: C 74.42 H 8.08
 Gef.: C 74.40 H 8.02

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3058 cm⁻¹ (w), 2980 (w), 2938 (w), 1711 (s, COCH₃, CO₂CH₂CH₃), 1640 (m), 1599 (m), 1482 (w), 1443 (m), 1366 (m), 1337 (m), 1274 (m), 1174 (s), 1115 (w), 1095 (w), 1073 (w), 1042 (m), 946 (w), 878 (w), 765 (m), 704 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 211 nm (4.39), 245 (3.92).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CO₂CH₂CH₃), 1.85 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 2.12 (s, 3H, COCH₃), 2.43 ("t", " J " = 7.3 Hz, 2H), 2.45 (d, J = 1.4 Hz, 3H, CCH₃), 2.59 (m, 2H), 4.21 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CO₂CH₂CH₃), 5.76 (q, J = 1.4 Hz, 1H, CCH), 7.05 ("d", J = 8.0 Hz, 1H), 7.10-7.27 (m, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 14.31 (q, CO₂CH₂CH₃), 21.49 (q, CCH₃), 25.14 (t, ArCH₂CH₂), 29.83 (q, COCH₃), 32.06 (t, ArCH₂CH₂), 43.17 (t, CH₂CO), 59.85 (t, CO₂CH₂CH₃), 119.69 (d, CHCO₂), 126.01 (d), 127.34 (d), 127.82 (d), 129.28 (d), 137.82 (s), 143.79 (s), 157.93 (s), 166.48 (s, CO₂CH₂CH₃), 208.34 (s, COCH₃).

MS (70 eV; 120 °C); m/z (%): 274 (3) [M⁺], 229 (19) [M⁺-C₂H₅O], 228 (38) [M⁺-C₂H₆O], 200 (11), 171 (35), 158 (35), 145 (12), 144 (19), 143 (100) [C₁₀H₇O⁺], 142 (42), 141 (14), 129 (27), 128 (36), 115 (15), 43 (40) [CH₃CO⁺].

2. Fraktion: 39 mg (14 %) 3-[2-(4-Oxo-1-pentyl)-phenyl]-but-2-ensäureethyl-ester (**Z-52**), gelbliches Öl.

C₁₇H₂₂O₃ (274.36 g/mol):	Ber.:	C 74.42	H 8.08
	Gef.:	C 74.42	H 8.05

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2981 cm⁻¹ (m), 1714 (s, COCH₃, CO₂CH₂CH₃), 1642 (m), 1486 (w), 1442 (m), 1372 (m), 1278 (m), 1231 (m), 1158 (s), 1115 (w), 1046 (m), 947 (w), 870 (w), 756 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 208 nm (4.34, sh).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.02 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CO₂CH₂CH₃), 1.84 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 2.10 (s, 3H, COCH₃), 2.14 (d, J = 1.5 Hz, 3H, CCH₃), 2.44-2.53 (m, 4H, CH₂CO, ArCH₂CH₂), 3.95 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CO₂CH₂CH₃), 5.97 (q, J = 1.5 Hz, 1H, CCH), 6.96 ("dd", " J " = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 7.17-7.26 (m, 3H).

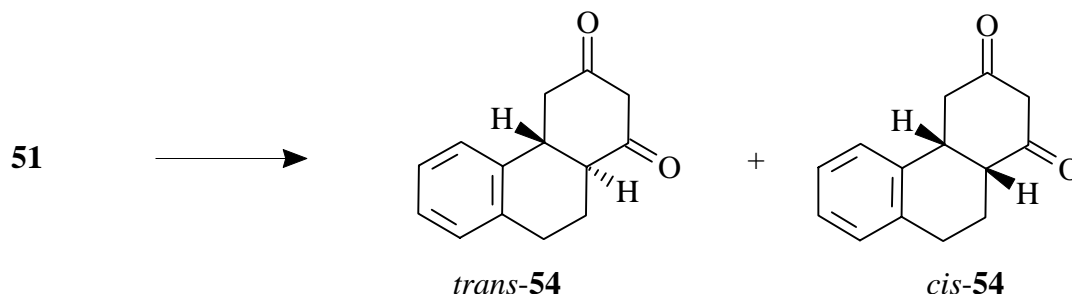
¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 13.92 (q, CO₂CH₂CH₃), 24.50 (t, ArCH₂CH₂), 27.63 (q, CCH₃), 29.81 (q, COCH₃), 31.91 (t, ArCH₂CH₂), 43.18 (t, CH₂CO), 59.61 (t, CO₂CH₂CH₃), 119.11 (d, CHCO₂), 125.83 (d), 126.38 (d), 127.30 (d), 128.59 (d), 136.90 (s), 141.09 (s), 156.14 (s), 165.38 (s, CO₂CH₂CH₃), 208.63 (s, COCH₃).

MS (70 eV; 130 °C); *m/z* (%): 274 (5) [M⁺], 229 (23) [M⁺-C₂H₅O], 228 (38) [M⁺-C₂H₆O], 217 (23), 171 (30), 161 (11), 158 (20), 145 (14), 144 (18), 143 (100) [C₁₀H₇O⁺], 142 (31), 141 (11), 129 (23), 128 (28), 115 (13), 43 (32) [CH₃CO⁺].

5.2. Synthese substituierter Phenanthren-1,3-dione

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Suspension von 150 mg (3.75 mmol, 60 % in Mineralöl) NaH in 10 ml wasserfreiem THF wird bei 0 °C mit einer Lösung von 0.75 mmol Ester in einem Gemisch aus 1 ml wasserfreiem THF und 5 µl wasserfreiem Ethanol versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Den Reaktionsansatz hydrolysiert man tropfenweise mit 10 ml 1 M Salzsäure, und extrahiert dreimal mit 20 ml Essigsäureethylester und filtriert über Kieselgel. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt.

5.2.1. Zyklisierung von *E*-3-[(2-(4-Oxo-1-pentyl)-phenyl]-acrylsäureethylester (**51**)



195 mg (750 µmol) Ester **51** werden gemäß der Arbeitsvorschrift 5.2. 16 h bei Raumtemperatur umgesetzt. DC (Petrolether/Essigsäureethylester 1:2): $R_f = 0.78, 0.34, 0.21$ (**54**), 0.00. Durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester 1:2) erhält man 94 mg (59 %) **54** im *cis/trans*-Verhältnis 1:8 (¹H-NMR (DMSO-d₆))* als farbloser Feststoff mit Schmp. 197 °C. Das im Überschuß vorliegende (4*aR**,10*aS**)-4*a*,9,10,10*a*-Tetrahydro-phenanthren-1,3(4*H*)-dion (*trans*-**54**) kann durch

*) *cis*-**54** wird durch das 1H-Singulett bei $\delta = 5.26$ ppm (DMSO-d₆) des Protons 2-H identifiziert.

fraktionierende Kristallisation (Chloroform bzw. MTBE/Petrolether-Mischungen) nicht vollständig vom *cis*-Diastereoisomer abgetrennt werden.

C₁₄H₁₄O₂ (214.26 g/mol): Ber.: C 78.48 H 6.59
 Gef.: C 78.48 H 6.61

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 cm⁻¹ (w), 2923 (m), 2892 (m), 2541 (m), 1615 (s), 1524 (s), 1482 (s), 1367 (s), 1309 (s), 1224 (s), 1176 (m), 1131 (m), 1110 (w), 1074 (w), 1040 (w), 1006 (w), 972 (m), 953 (m), 923 (m), 826 (w), 761 (w), 748 (m), 433 (w).

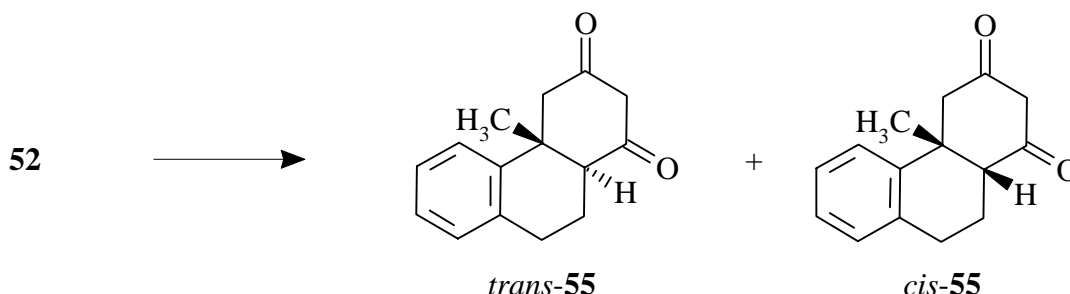
¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): Keto/Enol-Verhältnis 6:1. Signale der Keto-Form: δ = 1.76 (m, 1H, 10-H_{ax}), 2.43 ("ddt", "J" = 13.8, 5.2, 3.3 Hz, 1H, 10-H_{eq}), 2.60 ("dd", "J" = 12.1, 3.0 Hz, 1H, 10a-H), 2.67 (dd, J = 15.9, 13.2 Hz, 1H, 4-H_{ax}), 2.93 (m, 2H, 9-H), 3.07 ("td", "J" = 12.9, 4.0 Hz, 1H, 4a-H), 3.44 (ddd, J = 16.1, 4.3, 1.5 Hz, 1H, 4-H_{eq}), 3.52 (dd, J = 17.5, 1.5 Hz, 1H, 2-H_{eq}), 3.58 (d, J = 17.5 Hz, 1H, 2-H_{ax}), 7.16-7.25 (m, 4H). Ausgewähltes Signal der Enol-Form: δ = 5.61 (s, 1H, 2-H).

¹H-NMR (500.1 MHz, DMSO-d₆): Keto-Form nicht nachweisbar. Signale der Enol-Form: δ = 1.37 (m, 1H, 10-H_{ax}), 2.19 ("t", "J" = 11.3 Hz, 1H, 10a-H), 2.34-2.43 (m, 2H, 4-H_{ax}, 10-H_{eq}), 2.82 (m, 2H, 9-H), 3.00 ("td", "J" = 12.0, 4.1 Hz, 1H, 4a-H), 3.07 (dd, J = 16.8, 4.5 Hz, 1H, 4-H_{eq}), 5.32 ("s", 1H, 2-H), 7.09-7.17 (m, 3H), 7.30 (d, J = 7.5 Hz, 1H, 5-H), 11.16 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): Signale der Keto-Form: δ = 21.82 (t, C-10), 28.87 (t, C-9), 35.80 (d, C-4a), 46.43 (t, C-4), 51.74 (d, C-10a), 57.59 (t, C-2), 126.13 (d), 126.52 (d), 127.02 (d), 129.48 (d), 136.00 (s), 136.82 (s), 203.31 (s), 203.59 (s).

MS (70 eV; 115 °C); m/z (%): 214 (14) [M⁺], 186 (12), 185 (13), 157 (79), 144 (37), 143 (20), 141 (11), 130 (60), 129 (100), 128 (69), 116 (14), 115 (44), 91 (12), 77 (10), 71 (10), 64 (10), 63 (11), 51 (14), 40 (15).

5.2.2. Zyklisierung von 3-[2-(4-Oxo-1-pentyl)-phenyl]-but-2-ensäure ethylester (**52**)



187 mg (682 μmol) Ester **52** werden gemäß der Arbeitsvorschrift 5.2. umgesetzt. DC (Petrolether/Essigsäureethylester 1:2): $R_f = 0.92, 0.75, 0.30$ (*trans-55*), 0.21 (*cis-55*), 0.00 . Das Produktgemisch wird durch Flash-Chromatographie (Petrolether/Essigsäureethylester 1:2) gereinigt. Die Fraktionen mit $R_f = 0.30$ und 0.22 werden isoliert: 84 mg (54 %) **55** im *cis/trans*-Verhältnis 3:1. Eine vollständige Diastereoisomerentrennung durch Flash-Chromatographie gelingt nicht, jedoch kann dadurch (*4aR^*,10aS^**)-4a,9,10,10a-Tetrahydro-4a-methyl-phenanthren-1,3(4*H*)-dion (*trans-55*) aufgrund des größeren R_f -Wertes aufkonzentriert werden. So wird durch fraktionierende Kristallisation (Petrolether/Essigsäureethylester 4:1) eine Probe von *trans-55* als gelblicher Feststoff mit Schmp. $78\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

C₁₅H₁₆O₂ (228.29 g/mol): Ber.: C 78.92 H 7.06
 Gef.: C 78.92 H 7.06

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3406\text{ cm}^{-1}$ (m), 3060 (m), 3018 (m), 2964 (s), 1702 (w), 1605 (s), 1490 (m), 1445 (m), 1409 (m), 1374 (m), 1338 (m), 1255 (s), 1222 (s), 1175 (s), 1145 (w), 1126 (w), 1089 (w), 1067 (w), 1043 (w), 995 (w), 942 (w), 851 (w), 831 (w), 796 (w), 761 (s), 724 (w), 685 (w), 649 (w), 565 (w), 451 (w).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): Keto/Enol Verhältnis 12:1: Signale der Keto-Form: $\delta = 1.05$ ("s", 3H, CH₃), 1.87 (m, 1H, 10-H_{ax}), 2.27 (ddt, $J = 14.1, 6.2, 1.4$ Hz, 1H, 10-H_{eq}), 2.83 (d, $J = 15.1$ Hz, 1H, 4-H_{ax}), 2.87-3.02 (m, 3H, 9-H, 10a-H), 3.32 (dd, $J = 15.0, 2.1$ Hz, 1H, 4-H_{eq}), 3.42 (dd, $J = 17.6, 2.1$ Hz, 1H, 2-H_{eq}), 3.54 (d, $J = 17.6$ Hz, 1H, 2-H_{ax}), 7.13-7.25 (m, 4H). Ausgewählte Signale der Enol-Form: $\delta = 1.20$ (s, 3H, CH₃), 5.61 (s, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): Signale der Keto-Form: δ = 17.80 (t, C-10), 25.02 (q, CH₃), 28.84 (t, C-9), 36.91 (s, C-4a), 54.48 (t, C-4), 55.09 (d, C-10a), 57.62 (t, C-2), 125.54 (d), 126.60 (d), 126.77 (d), 129.72 (d), 135.15 (s), 142.01 (s), 203.57 (s), 203.84 (s).

MS (70 eV; 25 °C); m/z (%): 228 (64) [M⁺], 213 (34) [M⁺-CH₃], 171 (61), 158 (23), 144 (34), 143 (100), 142 (28), 141 (18), 130 (21), 129 (54), 128 (54), 115 (26).

(4aR*,10aR*)-4a,9,10,10a-Tetrahydro-4a-methyl-phenanthren-1,3(4H)-dion (*cis*-**55**):

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃)*: Ausgewählte Signale der Keto-Form: δ = 1.38 (s, 3H, CH₃), 2.68 ("d", "J" = 15.8 Hz, 1H, 4-H_A), 3.19 (d, J = 15.5 Hz, 1H, 4-H_B). Ausgewählte Signale der Enol-Form: δ = 1.45 (s, 3H, CH₃), 2.48 (d, J = 17.6 Hz, 1H, 4-H_A), 2.73 (d, J = 17.6 Hz, 1H, 4-H_B), 5.54 (s, 1H, 2-H), 7.95 (s, br., 1H, OH).

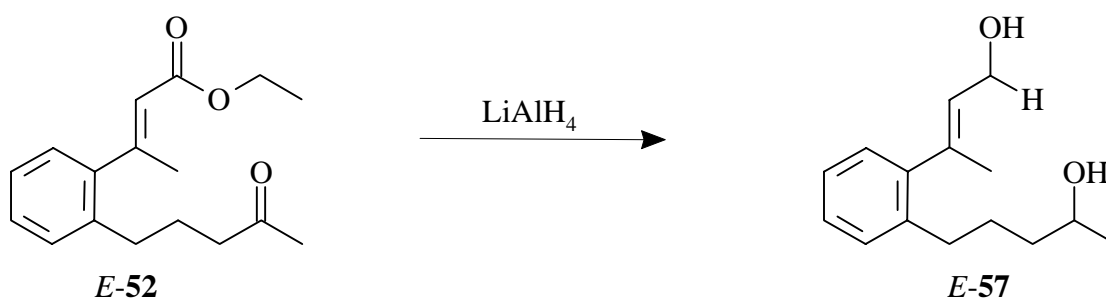
¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃)*: Signale der Keto-Form: δ = 21.96 (t), 27.64 (t), 29.66 (q, CH₃), 36.53 (s, C-4a), 52.64 (t), 55.96 (t), 56.07 (d, C-10a), 126.02 (d), 126.84 (d), 126.92 (d), 129.67 (d), 134.75 (s), 140.16 (s), 202.61 (s), 207.08 (s). Signale der Enol-Form: δ = 23.69 (t), 27.77 (q, CH₃), 29.57 (t), 37.99 (s, C-4a), 45.17 (t, C-4), 49.51 (d, C-10a), 102.80 (d, C-2), 126.10 (d), 126.24 (d), 126.55 (d), 129.32 (d), 134.97 (s), 142.40 (s), 191.16 (s), 192.49 (s).

*⁾ Keto/Enol-Verhältnis 3:4 (¹H-NMR, CDCl₃); Messung erfolgt im Gemisch mit *trans*-**55**.

5.3. 3-[2-(4-Oxo-1-pentyl)-phenyl]-2-butenal (44d) - Herstellung und säureinduzierte Zyklisierung

5.3.1. Herstellung von 3-[2-(4-Oxo-1-pentyl)-phenyl]-2-butenal (44d)

5.3.1.1. *E*-3-[2-(4-Hydroxy-1-pentyl)-phenyl]-2-buten-1-ol (*E*-57)



Eine Lösung von 846 mg (3.08 mmol) Ester *E*-52 in 5 ml wasserfreiem Diethylether wird bei 0 °C tropfenweise zu einer Suspension aus 96 mg (2.5 mmol) LiAlH_4 in 25 ml wasserfreiem Diethylether gegeben und die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß (Badtemperatur 50 °C) erhitzt. Den erkalteten Reaktionsansatz versetzt man tropfenweise nacheinander mit 300 μl Wasser, 100 μl 15 Gew-% wäßrige NaOH-Lösung und schließlich 300 μl Wasser^[59] und rührt 5 min bei Raumtemperatur. Der ausgefallene, farblose Feststoff wird durch Filtration über Kieselgel abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. DC (Petrolether/MTBE 2:1): $R_f = 0.34$ (*E*-57), 0.00. Das Produkt wird durch Flash-Chromatographie (Petrolether/MTBE 2:1) gereinigt. Ausb.: 633 mg (88 %) *E*-57, farbloses Öl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (234.34 g/mol):	Ber.: C 76.88	H 9.46
	Gef.: C 76.79	H 9.47

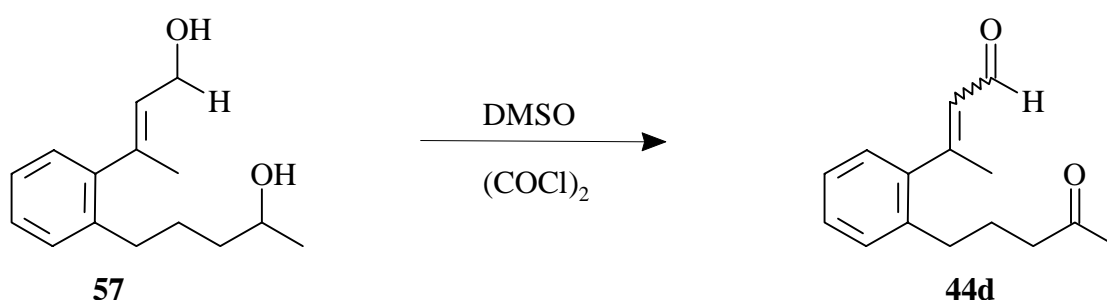
IR (Film): $\tilde{\nu} = 3316 \text{ cm}^{-1}$ (s, br., OH), 3059 (m), 3014 (m), 2931 (s), 2864 (s), 1658 (w), 1599 (w), 1483 (s), 1443 (s), 1374, 1333 (w), 1212 (w), 1170 (w), 1129 (m), 1068 (m), 1008 (s), 942 (m), 860 (w), 808 (w), 759 (s), 704 (m).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H, CHOHC₃), 1.44 (m, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.96 ("t", *J* = 0.6 Hz, 3H, CCH₃), 2.51 (m, 1H), 2.67 (m, 1H), 2.75-3.45 (br., 2H, OH), 3.79 ("q", "*J*" = 6.2 Hz, 1H, CHOHC₃), 4.26 (m, 2H, CH₂OH), 5.51 (m, 1H, CCH), 7.03 ("d", "*J*" = 7.1 Hz, 1H), 7.07-7.25 (m, 3H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 18.93 (q), 23.68 (q), 27.71 (t), 32.97 (t), 38.93 (t), 59.13 (t), 67.27 (d, CH₂CHOHC₃), 125.64 (d), 126.86 (d), 128.18 (d), 128.24 (d), 129.25 (d), 138.90 (s), 139.19 (s), 144.43 (s).

MS (70 eV; 25 °C); *m/z* (%): 234 (0.33) [M⁺], 183 (14), 159 (13), 158 (34), 157 (15), 156 (25), 155 (25), 147 (13), 146 (11), 145 (38), 144 (19), 143 (100), 142 (26), 141 (26), 131 (32), 130 (18), 129 (51), 128 (42), 117 (26), 115 (22), 91 (26), 45 (11), 43 (11).

5.3.1.2. 3-[2-(4-Oxo-1-pentyl)-phenyl]-2-butenal (44d)



Eine Lösung von 713 mg (5.63 mmol) Oxalsäuredichlorid in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan wird bei -60 °C unter N₂ mit einer Lösung von 881 mg (11.3 mmol) wasserfreiem DMSO in 1 ml wasserfreiem Dichlormethan versetzt. Nach 30 min wird eine Lösung von 601 mg (2.56 mmol) Diol **57** in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan zugegeben und 1 h bei -60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird bei -60 °C mit 1.0 ml (8.0 mmol) Triethylamin versetzt und bei Raumtemperatur mit 10 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wäscht man mit 10 ml 1M Salzsäure und mit 10 ml ges. NaHCO₃-Lösung und filtriert über Kieselgel. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1): *R_f* = 0.81, 0.72, 0.32, 0.29 (**44d**), 0.11, 0.00. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1) werden 433 mg (73 %) 3-[2-(4-Oxo-1-pentyl)-phenyl]-2-butenal **44d** im Isomerenverhältnis *E/Z* 3:1 als

gelbliches, sich an der Luft rasch dunkelbraun verfärbendes Öl in > 80 % Reinheit erhalten.

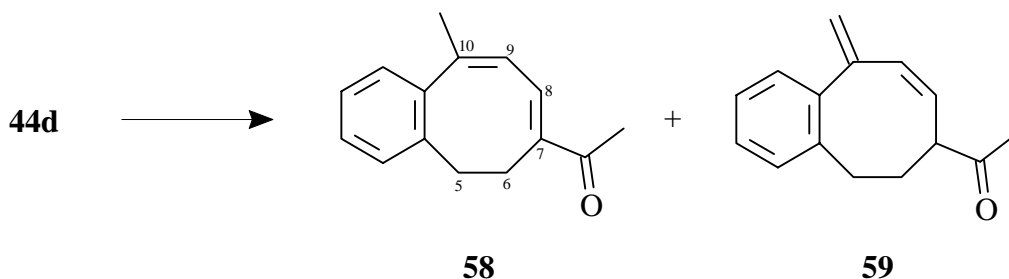
C₁₅H₁₈O₂ (230.31 g/mol)

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): *E*-**44d**: δ = 1.85 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 2.12 (d, *J* = 0.7 Hz, 3H, COCH₃), 2.45 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.48 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H, CCH₃), 2.59 (m, 2H), 5.94 ("dd", "*J*" = 8.0, 1.4 Hz, 1H, CCH), 7.07 ("d", "*J*" = 7.5 Hz, 1H), 7.19-7.29 (m, 3H), 10.16 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, CHO). *Z*-**44d**: Ausgewählte Signale: δ = 2.26 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H, CCH₃), 6.16 (dq, *J* = 8.4, 1.4 Hz, 1H, CCH), 9.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, CHO).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): *E*-**44d**: δ = 20.00 (q, CCH₃), 25.11 (t, ArCH₂CH₂), 29.96 (q, COCH₃), 32.08 (t, ArCH₂CH₂), 42.93 (t, CH₂CO), 126.16 (d), 126.86 (d), 128.36 (d), 129.52 (d), 130.20 (d), 137.36 (s), 142.53 (s), 160.98 (s, CCH₃), 193.31 (d, CHO), 208.25 (s, COCH₃). *Z*-**44d**: δ = 24.77 (t, ArCH₂CH₂), 27.39 (q, CCH₃), 29.94 (q, COCH₃), 32.01 (t, ArCH₂CH₂), 42.98 (t, CH₂CO), 126.13 (d), 128.02 (d), 128.47 (d), 129.23 (d), 129.93 (d), 138.07 (s), 138.16 (s), 163.25 (s, CCH₃), 190.97 (d, CHO), 208.14 (s, COCH₃).

MS (70 eV; 25 °C); *m/z* (%): 229 (1.7) [M⁺], 211 (13), 203 (12), 158 (12), 157 (11), 156 (25), 146 (41), 145 (16), 144 (100), 142 (10), 141 (20), 130 (28), 129 (11), 128 (40), 127 (31), 126 (10), 118 (11), 116 (18), 114 (28), 90 (23), 76 (12), 70 (11), 42 (72).

5.3.2. Säureinduzierte Zyklisierung von 3-[2-(4-Oxo-1-pentyl)-phenyl]-2-butenal (**44d**)



Eine Lösung aus 117 mg (0.500 mmol) Aldehyd **44d** in 25 ml THF wird unter Zusatz von 1.0 ml (12 mmol) konz. Salzsäure 5 d bei 80 °C erhitzt. Nach Neutralisation mit 0.5 g NaHCO₃ und Filtration über Kieselgel wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. DC (Petrolether/MTBE 2:1): $R_f = 0.93, 0.85, 0.67$ (**59**), 0.52 (**58**), 0.19, 0.11, 0.00. Das Produktgemisch wird durch Flash-Chromatographie (Petrolether/MTBE 4:1) aufgetrennt:

1. Fraktion: 8.2 mg (4 %) 1-(5,6,7,10-Tetrahydro-10-methylen-benzocycloocten-7-yl)-ethanon (**59**), braunes Öl.

C₁₅H₁₆O (212.19 g/mol)

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.71$ (tdd, $J = 12.7, 5.6, 2.1$ Hz, 1H), 1.87 (tdd, $J = 12.7, 5.3, 4.2$ Hz, 1H), 2.01 ("s", 3H, CH₃), 2.74 (ddd, $J = 13.0, 5.3, 2.0$ Hz, 1H), 2.93 (td, $J = 12.8, 5.6$ Hz, 1H), 3.13 ("dddd", " J " = 12.6, 8.2, 4.2, 1.5 Hz, 1H), 5.15 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 5.37 ("d", $J = 2.0$ Hz, 1H), 5.67 (ddt, $J = 12.0, 6.1, 0.9$ Hz, 1H), 6.51 (ddd, $J = 12.0, 1.6, 0.7$ Hz, 1H), 7.08 (dd, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 1H), 7.22 ("td", $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H), 7.30 ("td", $J = 7.5, 1.6$ Hz, 1H), 7.33 (dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H).

2. Fraktion: 39 mg (37 %) 1-(5,6-Dihydro-10-methyl-benzocycloocten-7-yl)-ethanon (**58**), farbloser Feststoff mit Schmp. 48 °C.

C₁₅H₁₆O (212.29 g/mol):

Ber.: 212.12012

Gef.: 212.1202

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2965 cm^{-1} (m), 2934 (m), 1662 (s, CO), 1628 (m), 1569 (w), 1491 (w), 1430 (m), 1375 (m), 1355 (m), 1246 (s), 1218 (w), 1195 (w), 1143 (w), 1125 (w), 1030 (w), 947 (w), 876 (w), 841 (w), 797 (w), 765 (m), 754 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206 nm (4.13, sh), 229 (3.86), 288 (3.70).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 2.18 ("t", " J " = 1.6 Hz, 3H, ArCCH_3), 2.20 ("s", 3H, COCH_3), 2.73 ("tt", " J " = 6.5, 1.6 Hz, 2H, 6-H), 3.00 (s, br., 2H, 5-H), 6.07 ("dsext.", " J " = 5.6, 1.5 Hz, 1H, 9-H), 6.78 ("dsext.", " J " = 5.2, 1.8 Hz, 1H, 8-H), 7.18-7.25 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 25.93 (q, COCH_3), 26.11 (q, ArCCH_3), 30.14 (t, C-5), 31.39 (t, C-6), 122.98 (d, C-9), 125.77 (d), 126.68 (d), 127.92 (d), 128.94 (d), 136.76 (d, C-8), 139.23 (s), 140.05 (s), 140.09 (s), 201.13 (s, COCH_3).

MS (70 eV; 25 °C); m/z (%): 212 (31) [M^+], 197 (19), 184 (14), 170 (15), 169 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$], 155 (26), 155 (26), 154 (42), 153 (27), 152 (18), 145(19), 141 (30), 129 (19), 128 (25), 115 (21), 43 (42) [CH_3CO^+].