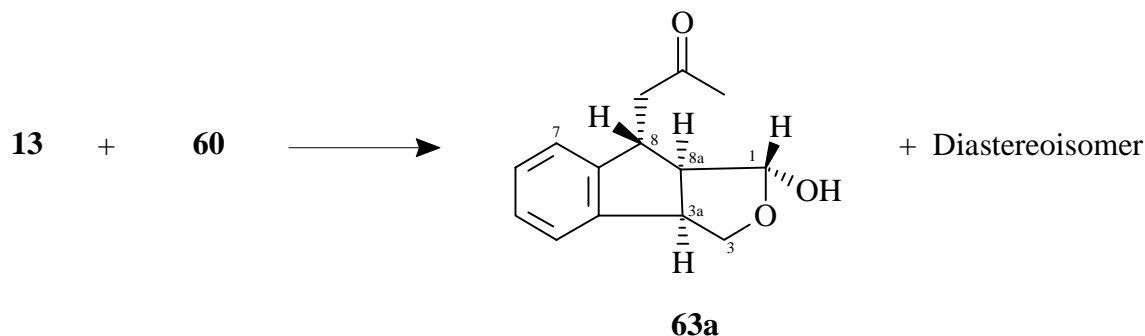


6. Reaktion von *E*-4-(2-Bromphenyl)-3-buten-2-on (13**)
mit *Z*-Buten-1,4-diol (**60**)**



Ein Gemisch aus 225 mg (1.00 mmol) Keton **13**, 110 mg (1.25 mmol) Butendiol **60**, 1.0 g (8.0 g) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 10 ml wasserfreiem DMF wird unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 3 d bei 100 °C umgesetzt und entsprechend der Arbeitsvorschrift 3. aufgearbeitet. DC (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester 1:2): R_f = 0.92, 0.88 (**13**), 0.84, 0.68, 0.44 (**63**), 0.40, 0.21, 0.12, 0.00. Der nach dem Konzentrieren im Kugelrohrföfen verbleibende Rückstand wird durch Flash-Chromatographie (Petrolether/Essigsäureethylester 2:3) aufgetrennt. Isoliert werden die Fraktionen mit R_f = 0.88 (54 mg, 24 % **13**) und R_f = 0.44; Ausb.: 37 mg (16 % bezogen auf den Hauptbestandteil **63**) Halbacetal **63** als braunes Öl, das sich als Gemisch zweier Diastereoisomere A/B im Verhältnis 6:1 erweist. Der Versuch wird wiederholt. Durch mehrfache Flash-Chromatographie kann eine Probe des im Überschuß vorliegenden Diastereoisomers A als braunes Öl isomerenrein isoliert und spektroskopisch als 1-((1*R**,3*aR**,8*R**,8*aR**)-3,3*a*,8,8*a*-Tetrahydro-1-hydroxy-1*H*-2-oxa-ylopenta[*a*]inden-8-yl)-propan-2-on (**63a**) identifiziert werden. Eine vollständige Reinigung gelingt nicht.

C₁₄H₁₆O₃ (232.28 g/mol)

Diastereoisomer A: **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ = 3405 cm⁻¹ (m, br., OH), 3069 (w), 3022 (w), 2953 (m), 2885 (m), 1706 (s, CO), 1669 (m), 1636 (w), 1481 (w), 1457 (w), 1419 (w), 1363 (m), 1261 (w), 1213 (w), 1162 (m), 1024 (s), 950 (w), 921 (w), 825 (w), 755 (m), 669 (w).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.17 (s, 3H, CH₃), 2.62 ("dd", "J" = 8.3, 3.8 Hz, 1H, 8a-H), 2.71 (dd, *J* = 17.8, 9.3 Hz, 1H, CH₂COCH₃), 2.91 (dd, *J* = 17.8, 4.8 Hz, 1H, CH₂COCH₃), 3.33 (s, br. OH), 3.62 ("dd", "J" = 9.3, 4.3 Hz, 1H, 8-H), 3.91 (dd, *J* = 8.3, 1.8 Hz, 1H, 3-H_A), 3.95 ("t", "J" = 7.7 Hz, 1H, 3a-H), 4.37 (dd, *J* = 8.3, 7.1 Hz, 1H, 3-H_B), 5.60 (s, 1H, 1-H), 7.09 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.17-7.23 (m, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 30.39 (q, CH₃), 44.04 (d, C-8), 48.64 (d, C-3a), 51.14 (t, CH₂COCH₃), 58.01 (d, C-8a), 72.59 (t, C-3), 104.68 (d, C-1), 123.60 (d, C-7), 124.41 (d), 127.38 (d), 127.66 (d), 144.73 (s), 144.99 (s), 207.70 (s, CO).

MS (70 eV; 70 °C); *m/z* (%): 232 (0.78) [M⁺], 231 (0.74), 215 (11), 214 (57) [M⁺-H₂O], 185 (15), 184 (22), 183 (13), 167 (11), 157 (20), 156 (64), 155 (11), 145 (11), 144 (34), 143 (48), 142 (18), 141 (62), 129 (60), 128 (100), 127 (18), 116 (30), 115 (38), 43 (58) [CH₃CO⁺].

Diastereoisomer B: **¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃):** Ausgewählte Signale: δ = 2.26 (s, 3H, CH₃), 3.85 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H), 4.05 (dd, *J* = 8.7, 1.5 Hz, 1H), 5.15 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H), 7.03 (dd, *J* = 6.8, 1.1 Hz, 1H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): Ausgewählte Signale: δ = 30.28 (q, CH₃), 39.91 (d), 44.88 (t, CH₂COCH₃), 48.99 (d), 53.73 (d), 72.09 (t, C-3), 100.06 (d, C-1), 123.08 (d), 123.99 (d), 127.40 (d), 144.26 (s), 144.85 (s), 207.87 (s, CO).