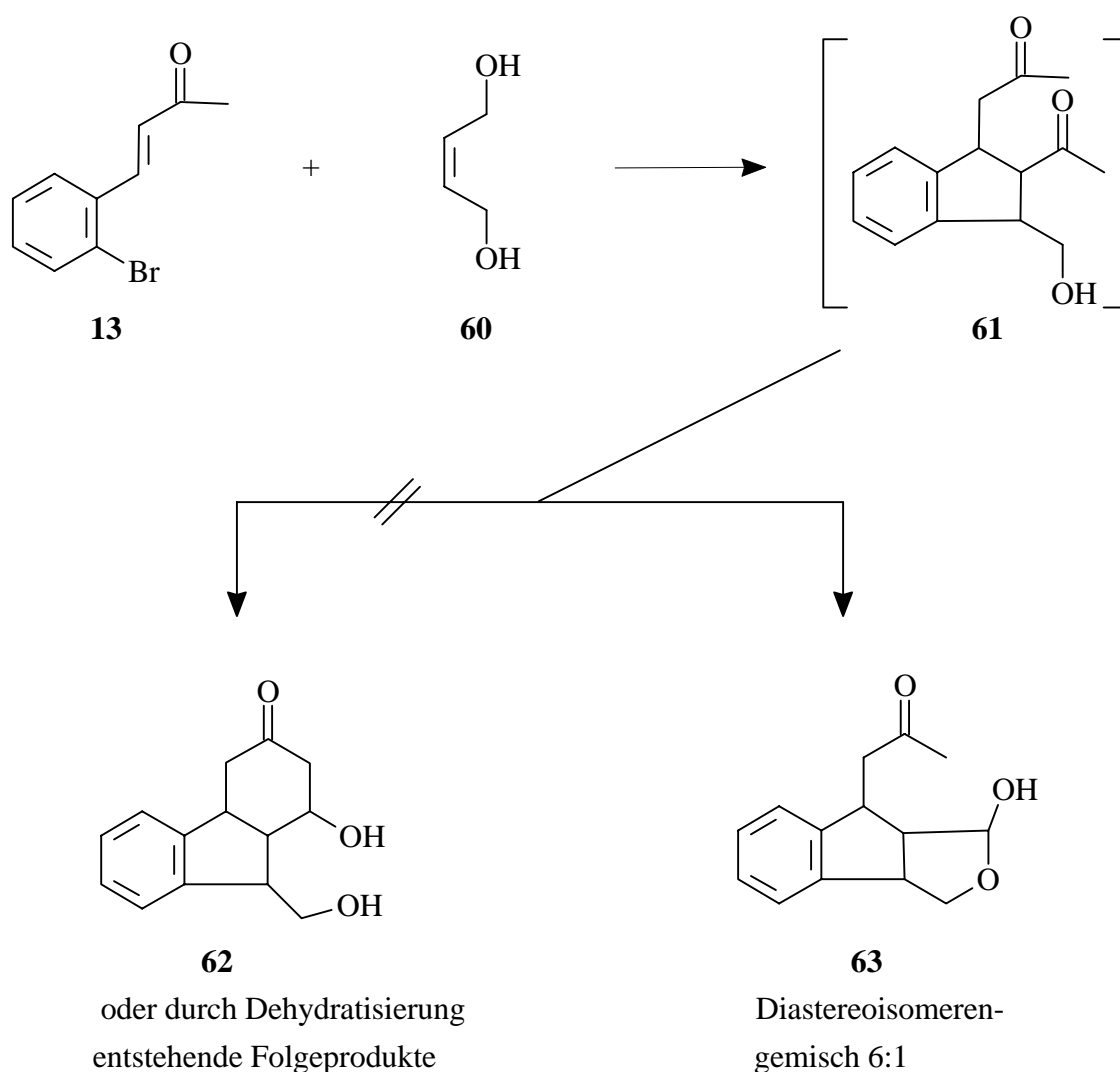


## 6. Untersuchungen zu einem Domino-Prozeß mit Z-Buten-1,4-diol (**60**) als Olefinkomponente

Der Einsatz des difunktionalisierten, ungesättigten Allylalkohols Z-Buten-1,4-diol (**60**) ist bezüglich der Reaktivität der Heck-Reaktion und Regioselektivität der nachfolgenden Carbonylreaktionen besonders interessant. Zur Sondierung der Reaktivität wird **60** exemplarisch mit dem Keton **13** als  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Kupplungskomponente umgesetzt.

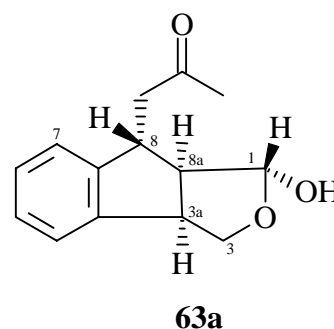


**Abb. 6-1:** Palladiumkatalysierte Umsetzung von Enon **13** mit Butendiol **60**;

a: 1.25 Äquiv. **60**, Hünig-Basis, LiCl, 5 Mol-% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 10 ml DMF, N<sub>2</sub>, 100 °C, 3 d

Bei der palladiumkatalysierten Umsetzung des Ketons **13** mit dem Butendiol **60** ist wie erwartet, eine Michael-Addition zum substituierten Indan **61** eingetreten, doch die konsekutive Reaktion ist keine Aldol-Reaktion, sondern eine intramolekulare Halbace-talbildung; es wird bei unvollständigem Umsatz (24 % des eingesetzten Ketons **13** werden zurückgewonnen) in 16 % Ausbeute ein Gemisch aus zwei diastereoisomeren, trizyklischen Halbacetalen **63** im Verhältnis 6:1 isoliert. Durch mehrfache Flash-Chro-matographie kann das im Überschuß vorliegende Isomer diastereoisomerenrein als braunes Öl isoliert und spektroskopisch untersucht werden. Versuche zur vollständigen Reinigung, etwa durch Destillation, Kristallisation oder HPLC, gelingen nicht.

Für das im Überschuß vorliegende Diastereoisomer wird aufgrund der NMR-spekto-skopischen Daten die Struktur **63a** vorgeschlagen: Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird das vir-tuelle 1H-Singulett bei  $\delta = 5.60$  ppm dem Proton 1-H der Halbacetalgruppe zugeordnet. Für die Hydroxyl-gruppe ist das breite 1H-Singulett bei  $\delta = 3.33$  ppm kennzeichnend. Durch ein  $^1\text{H-}^1\text{H-NOESY}$ -Experiment kann die räumliche Nähe des Protons 1-H der Halbace-talgruppe und des benzylichen Methinprotons 8-H bei  $\delta = 3.62$  ppm (dd, " $J$ " = 9.3, 4.3 Hz) und damit eine Position dieser beiden Protonen auf der gleichen Seite des Ringsystems belegt werden. Die Aufspaltung der Signale im Aromatenbereich ist auffällig: Neben einem



3H-Multiplett zwischen  $\delta = 7.18$  ppm bis  $\delta = 7.23$  ppm wird ein deutlich zu höherem Feld verschobenes 1H-Dublett ( $J = 8.1$  Hz) bei  $\delta = 7.09$  ppm beobachtet. Dieses Signal wird dem Proton 7-H zugeordnet, da Kern-Overhauser-Effekte sowohl zu dem Proton 8-H als auch zu einem als 1H-Dublett von Dubletts ( $J = 17.8, 9.3$  Hz) bei  $\delta = 2.91$  ppm registrierten, diastereotopen Proton der zur Carbonylfunktion  $\alpha$ -ständigen Methylengruppe beobachtet werden. Durch einen NOE des zweiten als 1H-Dublett von Dubletts ( $J = 17.8, 4.8$  Hz) bei  $\delta = 2.71$  ppm beobachteten Protons dieser  $\alpha$ -ständigen Methylengruppe zum 1H-Dublett von Dubletts ( $J = 8.3$  Hz, 3.8 Hz) bei  $\delta = 2.62$  ppm des Brückenprotons 8a-H kann die *trans*-Stellung dieses Protons zu den Protonen 8-H und 1-H belegt werden. Das als virtuelles 1H-Triplett (" $J$ " = 7.7 Hz) bei  $\delta = 3.95$  ppm beobachtete Brückenproton 3a-H nimmt vermutlich eine Position *cis* zum Brückenproton 8a-H ein, da keine Kern-Overhauser-Effekte zwischen diesem Proton und den Protonen 8-H bzw. 1-H nachgewiesen werden können. Die Methylene protonen 3-H sind diastereotop und werden als 1H-Dublett von Dubletts bei  $\delta = 3.91$  ppm und als 1H-Du-

blett von Dubletts bei  $\delta = 4.37$  ppm mit der geminalen Kopplungskonstante  $J = 8.3$  Hz und den vicinalen Kopplungskonstanten  $J = 1.8$  Hz und  $J = 7.8$  Hz beobachtet.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist das Singulett bei  $\delta = 207.70$  ppm durch seine Tieffeldlage für ein gesättigtes Keton charakteristisch. Das Triplett der Methylgruppe bei  $\delta = 30.39$  ppm ist für ein Methylketon kennzeichnend. Das Dublett bei  $\delta = 104.68$  ppm ist für den Kohlenstoff C-1 der Halbacetalgruppe bezeichnend. Das Triplett bei  $\delta = 72.59$  ppm wird dem Kohlenstoff C-3 der Methylengruppe zugeordnet.

Das IR-Spektrum wird geprägt von der breiten Bande bei  $\tilde{\nu} = 3405\text{ cm}^{-1}$  der Hydroxylfunktion und der starken Absorption der Carbonylgruppe bei  $\tilde{\nu} = 1706\text{ cm}^{-1}$ . Das Massenspektrum bestätigt die NMR-spektroskopischen Befunde durch einen, wenn auch sehr schwachen, Molekülpeak bei  $m/z = 232$  (rel. Intensität 1.4 %). Die Fragmentierung beginnt mit der Abspaltung von Wasser. Das Fragmentation  $m/z = 43$  mit einer rel. Intensität von 59 % ist für Methylketone charakteristisch.

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei der palladiumkatalysierten Umsetzung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons **13** mit dem Butendiol **60** eine Reaktionssequenz von Heck-Reaktion und Michael-Addition abläuft. Eine intramolekulare Halbacetal-Bildung an der Aldehydgruppe terminiert den Domino-Prozeß und verhindert, daß eine konsekutive Aldol-Reaktion als Folgereaktion ablaufen kann.